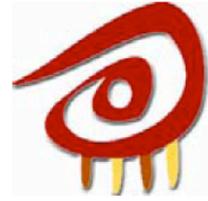




**ESCUELA UNIVERSITARIA DE
INGENIERÍA TÉCNICA INDUSTRIAL
DE ZARAGOZA**



PROYECTO FINAL DE CARRERA

**Efecto de la temperatura de recocido en las propiedades
eléctricas del $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$**

**ALUMNO: Rocío Lázaro Orea
ESPECIALIDAD: Mecánica
DIRECTOR: Andrés Sotelo Mieg
CONVOCATORIA: Septiembre - 2010**



INDICE

1. Objetivo del proyecto.	5
2. Introducción.	6
3. Historia de los superconductores.	7
3.1 Búsqueda de bajas temperaturas.	7
3.2 Comienzo de la superconductividad.	11
3.2.1 Teoría de la resistividad eléctrica (antes de 1911).	12
3.3 Efecto Meissner.	15
3.4 Del efecto Meissner a la teoría BCS.	16
3.5 Teoría BCS.	17
3.6 Tipos de superconductores.	17
3.7 Efecto Josephson.	18
3.8 Primeros superconductores cerámicos.	19
3.9 Superconductividad en el MgB_2	21
4. Propiedades de los superconductores.	24
4.1 Propiedades físicas.	24
4.1.1 El efecto Meissner.	24
4.1.2 La densidad de corriente.	25
4.1.3 El efecto Josephson.	25
4.2 Propiedades mecánicas.	26
4.2.1 Ensayos de dureza.	26
4.2.1.1 Ensayo de dureza Brinell.	26
4.2.1.2 Ensayo de dureza Vickers.	27
4.2.2 Microdureza.	28
4.2.3 Rotura.	29
4.2.3.1 Fallos mecánicos en los materiales cerámicos.	29
4.2.3.2 Fractura frágil.	29
4.2.3.3 Tratamiento estadístico de la fractura frágil.	30
4.2.3.4 Métodos para mejorar la tenacidad.	30
4.2.3.5 Deformación de los cerámicos a altas temperaturas.	31
4.2.3.6 Termofluencia en los cerámicos.	31
4.3 Propiedades eléctricas.	32
5. Tipos de superconductores.	39
5.1 Sus diferencias.	39
5.2 Los superconductores ideales. El campo magnético crítico.	42
5.2.1 El estado intermedio.	43
5.3 Los superconductores duros. El estado mixto.	45
5.3.1 Superconductores de “alta” temperatura.	48
5.3.1.1 Tipos de superconductores de alta temperatura.	54
5.4 Los nuevos materiales superconductores.	56
5.5 Otros tipos de superconductores.	58
5.5.1 Superconductores orgánicos.	58
5.5.2 Fullerenos.	60
5.5.3 Borocarburos.	60
5.5.4 Wolframio-Bronce.	61
5.5.5 Fluoroargentatos.	62
5.5.6 Polímeros.	62
5.5.7 Azufre comprimido.	63



6. Superconductores cerámicos de la familia del Bismuto.....	65
6.1 Introducción.....	65
6.2 Sistema Bi-Sr-Cu-O.....	66
6.3 Sistema Bi-Ca-Sr-Cu-O.....	66
6.4 Adición de plomo.....	67
6.4.1 Adición de Pb al $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$	68
6.4.2 Bi(Pb)2212 Y Bi(Pb)2223.....	68
6.5 Anisotropía en las propiedades eléctricas de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$	69
7. Materiales cerámicos.....	70
7.1 Materiales cerámicos.....	70
7.1.1 Clasificación.....	70
7.1.1.1 Atendiendo a su composición química.....	70
7.1.1.2 Atendiendo a su microestructura.....	70
7.1.2 Propiedades.....	71
7.1.2.1 Propiedades térmicas.....	71
7.1.2.2 Propiedades Eléctricas y Magnéticas.....	71
7.1.2.3 Propiedades Mecánicas.....	72
8. El láser.....	74
8.1 Cómo funciona un equipo láser.....	74
8.1.1 Radiación Electromagnética.....	74
8.1.2 El espectro electromagnético.....	75
8.2 Propiedades de la Radiación Láser.....	75
8.3 El sistema Láser.....	76
8.3.1 El medio activo láser.....	76
8.3.2 El mecanismo de excitación.....	77
8.3.3 Mecanismo de Retroalimentación.....	77
8.3.4 Acoplador de Salida.....	77
8.4 Láser de Nd YAG y láser de Nd Vidrio.....	78
9. Tratamientos con láser.....	80
9.1 Texturados por fusión zonal inducida por láser.....	80
9.2 Métodos de texturado por zona fundida flotante (FZ).....	80
9.3 Método de zona flotante inducida por láser (ZFL).....	82
9.4 Sistemas de texturado por láser existentes en el ICMA.....	82
10. Aplicaciones de los superconductores.....	84
10.1 Aplicaciones de los electroimanes superconductores.....	86
10.1.1 Sistemas inductivos de almacenamiento de energía.....	88
10.1.2 Cables superconductores.....	88
10.2 Aplicaciones en la electrónica.....	91
10.3 En sistemas de potencia.....	93
10.4 En ciencia y medicina.....	94
10.5 En los medios de transporte.....	94
10.6 En defensa.....	95
10.7 Panorama internacional actual.....	96
10.8 Líneas de investigación.....	97
11. Equipos.....	98
12. Tratamientos térmicos.....	104
12.1 Introducción.....	104
12.1.2 Recocido.....	105
13. TRABAJO EN EL LABORATORIO.....	106
13.1. Obtención del compuesto.....	106



13.1. Ensayos realizados.....	115
13.2.1 Ensayos eléctricos.....	115
13.2.2 Ensayo de Flexión.....	120
14. Conclusiones.....	127
15. Bibliografía.....	128



1. Objetivo del proyecto.

El objeto de esta investigación, es determinar la existencia de superconductividad en unas muestras del sistema $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$, conocido como fase: Bi-2212. El tratamiento térmico a realizar en las muestras es el mismo, lo que las diferencia es el periodo de tiempo expuestas a ésta temperatura.

A lo largo del estudio experimental, se verá cómo los diversos tratamientos térmicos efectuados a las muestras afectan a las propiedades del material estudiado.

Mediante los ensayos eléctricos se obtendrán las magnitudes de I_C (intensidad crítica) y T_C (temperatura crítica), y para determinar sus propiedades mecánicas se realizarán ensayos de flexión.

A lo largo de la realización de la fase experimental del proyecto, es importante conocer la estructura que adquiere el material después del tratamiento al que ha sido sometido, para este fin, se realizará sobre las diferentes muestras microscopía óptica.



2. Introducción.

La superconductividad es un fenómeno que denota el estado en el cual la resistencia eléctrica de ciertos materiales de forma repentina llega hasta cero, la temperatura por debajo de la cual la resistividad es prácticamente nula se denomina temperatura crítica (T_C) y es próxima al cero absoluto. Por encima de esta temperatura, al material se le conoce como normal y por debajo como superconductor.

Además de la temperatura el estado superconductor depende de otras variables como son el campo magnético y la densidad de corriente, las cuales tampoco deberán ser superadas para mantener el estado superconductor.

La pérdida de resistencia eléctrica es sólo uno de los varios cambios que tienen lugar cuando se enfría un superconductor por debajo de su temperatura crítica. Se presentan también efectos magnéticos notables: la permeabilidad del material disminuye hasta cero y el flujo magnético en el material desaparece; la conductividad térmica aumenta rápidamente.



3. Historia de los superconductores.

3.1 Búsqueda de bajas temperaturas.

El descubrimiento de la superconductividad es uno de los más sorprendentes de la historia de la ciencia moderna. Es un descubrimiento que está muy relacionado con el interés de los físicos del siglo XIX en licuar todos los gases conocidos en aquella época. Era ya bien sabido que la inmensa mayoría de los gases sólo podrían licuarse a temperaturas muy por debajo de cero grados centígrados (273.16 K). La obtención de gases licuados permitiría estudiar los fenómenos que se presentan en los materiales a temperaturas muy bajas.

La historia nos lleva a 1845, Michael Faraday de la Royal Institution de Londres pudo, finalmente, perfeccionar una técnica para licuar gases. Bien es cierto que esta técnica la había obtenido 23 años antes, de forma accidental, y no había sabido llevarla a la práctica con resultados satisfactorios hasta entonces. Sin embargo, esta técnica no resultaba fácil para la licuefacción del helio (He), del hidrógeno (H_2), del oxígeno (O_2), del nitrógeno (N_2), del metano (CH_4), del monóxido de carbono (CO), ni del óxido nítrico (NO), que eran los únicos gases que faltaban por licuar de todos los que se conocían en aquella época y, como consecuencia de esta incapacidad tecnológica, tampoco el aire había sido licuado.

A finales del siglo XVIII y principios del XIX la investigación más importante en el campo de la fisicoquímica giraba en torno a las siguientes cuestiones:

- ¿Será verdad, como supusieron Turgot y Lavoisier, que toda sustancia pura, al igual que el agua, puede existir en estado sólido líquido y gaseoso, dependiendo de la cantidad de calor que se la añade o se le sustraiga? Aún se mantenía la idea de que una sustancia elemental estaría definida no sólo por sus propiedades químicas, sino también por sus propiedades físicas. Así el elemento oxígeno, ¿era necesariamente gaseoso?, ¿existen los gases permanentes?
- Ante el hecho sorprendente de que todos los gases conocidos se reducen en un 0.0037 (=1/273) de su volumen a cero grados centígrados por cada grado que descienda su temperatura, era inevitable preguntarse que ocurría con la sustancia a -273°C ; si es que se pudiera alcanzar una temperatura tan baja.

Faraday ya sabía desde que era joven que se podían licuar los siguientes gases: el NH_3 , ya fuera por “compresión” o por “enfriamiento”, desde 1799; el SO_2 , por “enfriamiento” y el Cl_2 por “compresión”, desde 1800. Estos términos fueron los que emplearon los investigadores que realizaron las licuefacciones, pero en realidad, cuando decían haber procedido, por ejemplo, por enfriamiento de vapores desprendidos en reacciones químicas, sus experimentos se realizaban en recipientes cerrados y rígidos, por lo que implicaba un cierto grado de compresión y cuando comprimían no siempre rodeaban el recipiente con una camisa que garantizara una temperatura constante. Era



tema de debate el papel que tenían la presión y la temperatura en la posible licuefacción de los gases. Ya desde 1681, Denis Papin había demostrado que el agua en un recipiente cerrado permanecía líquida aunque su temperatura hubiera rebasado su punto de ebullición normal, 100°C .

El tema incidía sobre las hipótesis atómicas de la época. Por ejemplo, en el caso del agua se argumentaba que la densidad del líquido era mucho mayor que la del gas; por lo tanto era concebible que comprimiendo el gas, se consiguiera apretar los átomos uno contra otros mientras se “exprimía” el calor y así se licuara. También, en vista de que si se calentaba suficientemente un líquido éste se evaporaba, se reflexionaba sobre la hipótesis de que si se bajaba suficientemente la temperatura en un gas, este se licuaría. Se preguntaban si sería posible prescindir del enfriamiento y bastaría sólo con comprimir.

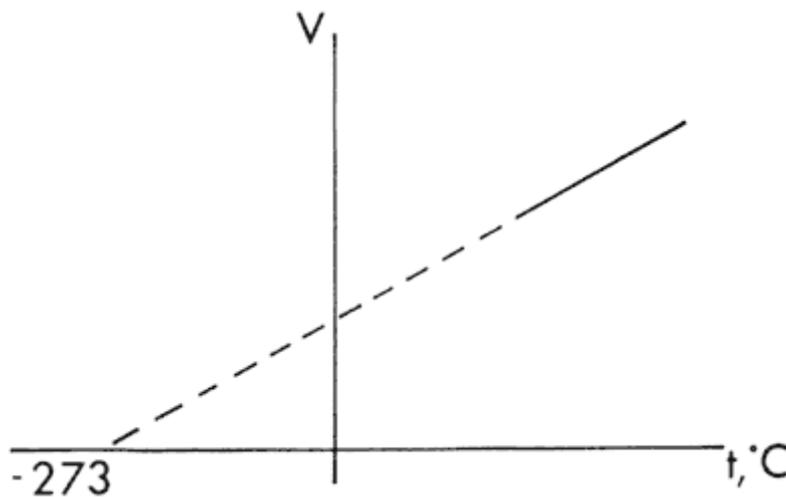


Fig. 3.1 Gráfica de extrapolación de temperaturas.

A esta situación, prometedora pero aún confusa, se sumaban los experimentos más antiguos (1761) de J. Black, quien había descubierto que el agua, en su punto de ebullición, requería una cantidad importante de calor para ser convertida en vapor a la misma temperatura. De hecho, fue el mismo Black quien acuñó los nombres de calor latente de vaporización para el calor mencionado y calor latente de fusión para el requerido en la conversión de un sólido en un líquido a la temperatura de fusión. En 1783 J. Watt, el creador de la máquina de vapor, descubrió que el calor latente de vaporización cambiaba con la presión. Al aumentar la presión y subir el punto de ebullición del agua, observó que el calor latente disminuía y parecía anularse, a una presión más alta, al tiempo que las densidades del líquido y del vapor se hacían más cercanas.

Ya en 1822 Caignard de la Tour, después de hacer el vacío en una ampolla de vidrio, la relleno de alcohol etílico hasta que el líquido ocupó dos quintos de su volumen, y mostró que al calentarla, el líquido se expandía hasta que llegaba un momento en el que desaparecía. Según Caignard de la Tour el líquido se había convertido totalmente en vapor, pero se podría haber argumentado que todo el alcohol se había licuado por el aumento de la presión. Caignard de la Tour investigó también el



éter sulfúrico y el agua, y concluyó que “para toda sustancia existen, una temperatura, una presión y un volumen llamados punto crítico, tales que, si el líquido se somete a ellos, se transforma en gas”. Con las palabras “se transforma en gas”, Caignard de la Tour expresaba el hecho que realmente observaba, la desaparición de la superficie de separación entre el líquido y el vapor.

Respecto a la cuestión de compresibilidad de los gases mencionada antes, sólo diremos que en el transcurso del siglo XIX y la primera mitad del XX, se llegó a predecir que todas las sustancias se solidificarían o al menos se licuarían antes de alcanzar la temperatura de -273°C , que tal temperatura sólo se puede alcanzar con un número infinito de sucesivos enfriamientos y que la extrapolación señalada en la figura anterior sirve para establecer la escala de temperatura Kelvin (T), universalmente empleada hasta nuestros días, y definida como

$$T = \text{temperatura Celsius} + 273.16$$

En 1823, Michael Faraday se interesó en la posibilidad de licuefacción de los gases, asunto que estaba lejos de ser claro, emprendió una serie de experimentos que constituyen el primer intento sistemático de investigar esta cuestión. Faraday licuó los siguientes gases: CO_2 , SO_2 , N_2O , C_2H_4 , NO , NH_3 , HCl , Cl_2 , H_2S y HCN . En la figura siguiente se muestra el esquema de la forma de licuefacción del óxido nítrico. Sin embargo, no pudo licuar ni el H_2 ni el O_2 ni el N_2 ni el CO , los cuales resistieron todos sus intentos. En 1845 volvió a repetir sus experimentos, y llegó a la conclusión de que "a la temperatura de Caignard de la Tour o un poco más alta, no es probable que ningún aumento de presión, excepto quizá uno extraordinariamente grande, convierta el gas en líquido". También consideró la posibilidad de que los gases que no pudo licuar fuesen permanentes.

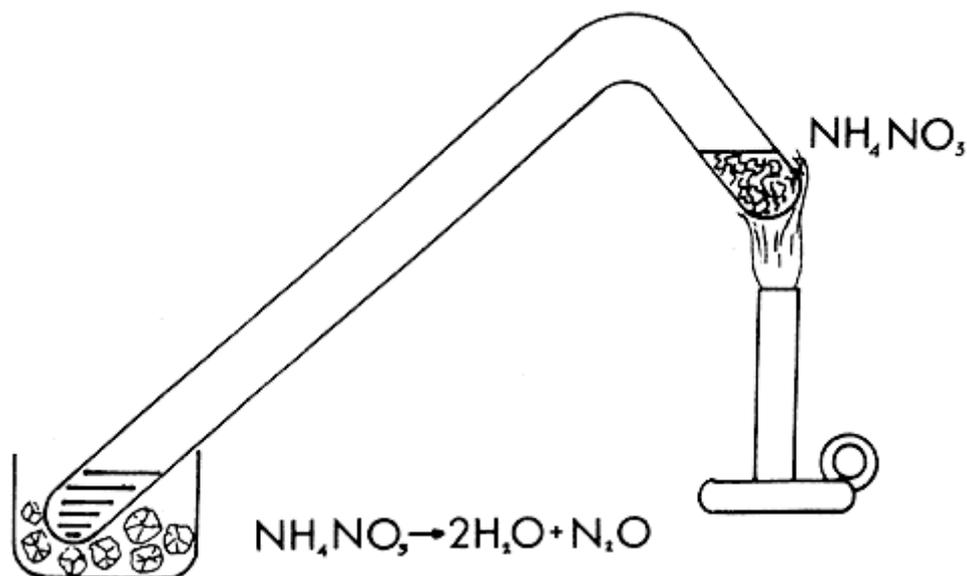


Fig. 3.2 Método de licuefacción del óxido nítrico (métodos similares eran empleados para otros gases).



Hubieron de pasar veinticuatro años antes de que Thomas Andrews publicara sus investigaciones sobre la licuefacción y solidificación del CO_2 . Fue a partir de éstas cuando se entendió la utilidad de construir diagramas de las distintas fases de las sustancias, con los cuales se pueden saber las condiciones de presión y temperatura a las cuales una sustancia dada estará en equilibrio en una o más fases. Andrews mostró que si el gas se mantenía a una temperatura constante arriba de su temperatura crítica, era imposible licuarlo por la sola acción de la compresión (trayectoria A de la figura 3.3), y si se mantenía por abajo, el gas se licuaría por la sola acción de una presión suficiente (trayectoria B de la figura 3.3). Al hablar de licuefacción en este contexto, Andrews se refería específicamente a la aparición de una frontera, esto es, de una superficie entre el líquido y el vapor. Andrews también mostró que es posible licuar el gas de una manera continua, esto es, sin que se presentara en ningún instante la formación de una superficie de separación entre las fases líquida y gaseosa. Para ello bastaba con llevar al gas a través de un proceso que le diera la vuelta al punto crítico, como se indica en la trayectoria C de la figura 3.3.

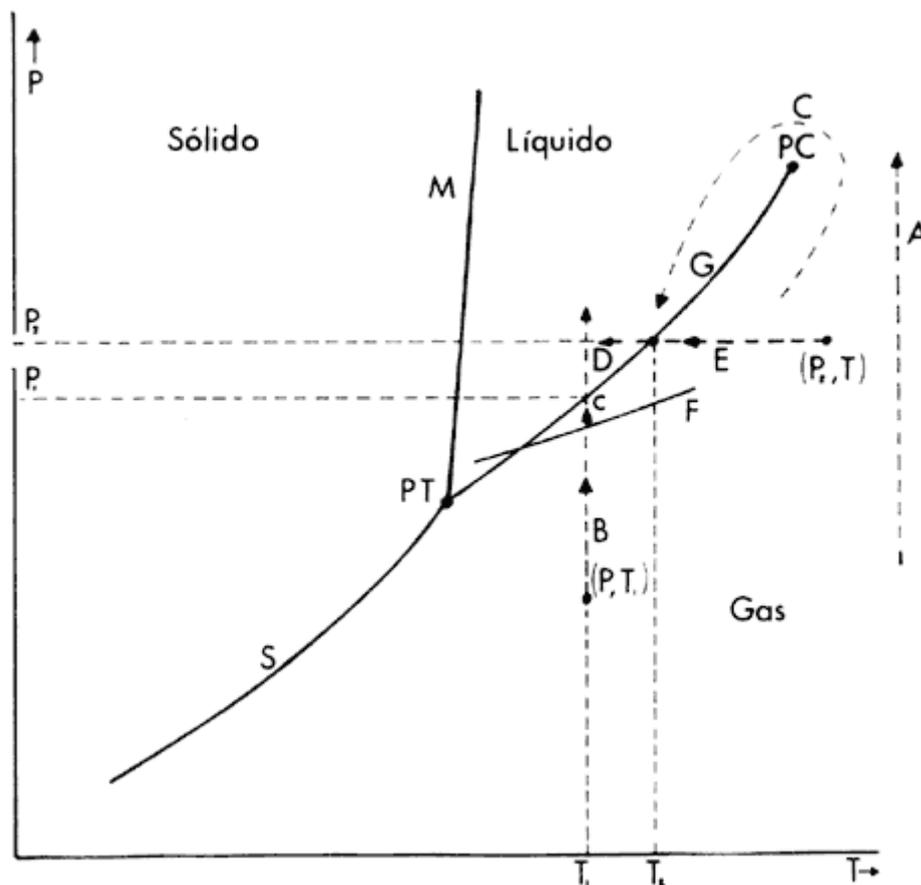


Fig. 3.3 Diagrama de fases CO_2 .

Regresando al descubrimiento del punto crítico por Caignard de la Tour, al comentario de Faraday y al trabajo cuantitativo de Andrews, se ve en dónde está el secreto para licuar los gases que se pensaban permanentes, a saber, aquellos cuyas temperaturas críticas son relativamente bajas. El asunto, entonces, es colocarlos a una temperatura menor que su temperatura crítica. L. Cailletet, por un lado, y R. Pictet, por otro, descubrieron procedimientos para conseguirlo casi simultáneamente, en 1877,



cuando notaron la formación de las primeras gotas de oxígeno y de nitrógeno que hayan sido observadas. El procedimiento de Cailletet fue, esquemáticamente, el siguiente: Primero, enfriar el gas por contacto térmico con una fuente fría. Segundo, aislarlo, para que no reciba energía del exterior. Tercero, permitir que el gas se expanda, con lo que realiza trabajo de expansión, esto es, con lo que pierde energía, disminuyendo así su temperatura.

Con este descubrimiento se pudieron llegar a conseguir temperaturas para el estudio de materiales de hasta -182.96°C (90.2K). Esto permitió realizar adelantos tecnológicos que mostraron la posibilidad de licuar el aire, lo que a la postre dio origen al método que permitió licuar de manera sencilla y adecuada el gas helio.

Unos años más tarde, allá por el 1898, Jame Dejar de la Royal Institution de Londres pudo licuar hidrógeno, que tiene una temperatura de ebullición de 20.8K (-252.36°C).

Es en estos momentos, adelantándonos diez años más en la historia, cuando nos encontramos con una persona clave y ligada estrechamente a la superconductividad: Heike Kamerlingh Onnes. Fue en el año 1908 cuando este científico holandés pudo, por primera vez en el mundo, obtener helio líquido. El helio líquido tiene una temperatura de ebullición de 4.22K. Este logro lo realizó en la universidad de Leyden (Holanda) y fue el primer paso en la obtención de un descubrimiento que no esperaba: la superconductividad.

3.2 Comienzo de la superconductividad.

Con el helio líquido Kamerlingh Onnes pudo ya disponer de un baño térmico a muy bajas temperaturas y se dispuso a investigar las propiedades de la materia a esas temperaturas. Seleccionó, como uno de los temas de sus investigaciones a bajas temperaturas, el comportamiento de la resistividad eléctrica de los metales. Esto se debió a que la medición de esta propiedad se puede realizar con relativa facilidad a cualquier temperatura y, también, a que el tema de la resistividad eléctrica de los metales era, ya en aquel tiempo, de considerable importancia.



Fig. 3.4 Heike Kamerlingh Onnes, descubridor del comportamiento superconductor.



Resulta curioso ahondar en los conocimientos que, por aquella época, se tenían sobre la resistividad eléctrica de los metales. Estos conocimientos, que se van a explicar resumidamente a continuación, eran bastante rudimentarios. Incluso se puede hacer difícil comprender que unas mentes tan brillantes defendiesen esas ideas y teorías tan poco avanzadas, comparándolas con los conocimientos que sobre estas teorías se tienen hoy en día. Si bien esto señalado es cierto, no deja de ser menos cierto que en el pasado, hoy en día y previsiblemente en el futuro, el hombre se ha equivocado y se equivocará en la comprensión de las leyes que rigen el funcionamiento del universo, por lo menos hasta que se halle una teoría perfecta y unificada de las leyes que nos gobiernan (si es que es posible encontrarla).

Pasaremos ahora a describir la teoría existente en aquellos tiempos sobre la resistividad en los metales.

3.2.1 Teoría de la resistividad eléctrica (antes de 1911).

Las teorías existentes en esos tiempos sobre la resistividad eléctrica de los metales se encontraban en un estado bastante rudimentario. Se pensaba que eran probables cualquiera de las tres posibilidades mostradas en la figura 5 para el comportamiento de la resistividad al disminuir la temperatura.

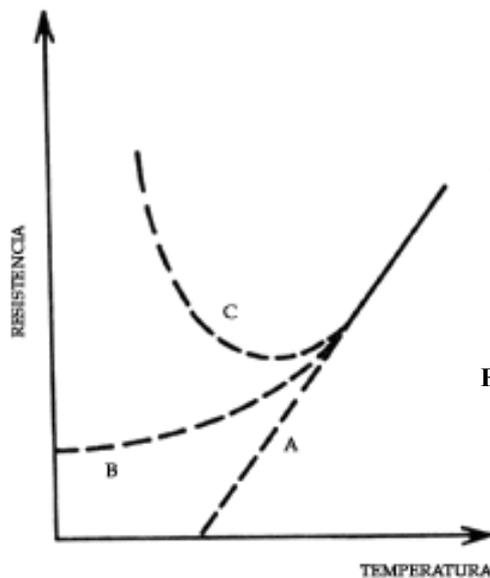


Fig. 3.5 Comportamientos posibles del valor de la resistividad eléctrica de un metal al disminuir su temperatura, de acuerdo con las ideas prevalecientes alrededor de 1908.

Se decía que la curva A de la figura 3.5 ocurriría si la resistividad eléctrica se debía completamente a la dispersión que los electrones sufrían por las vibraciones de la red atómica. Se esperaba que la curva B pudiera ocurrir si las dispersiones de los electrones por las impurezas que estuvieran presentes fuesen importantes. La curva C se produciría si los electrones de conducción, esto es, los electrones libres de moverse por el metal, disminuyeran rápidamente al disminuir la temperatura. Esto último sería posible, se pensaba, si al disminuir la temperatura, y con ella la energía de movimiento de los electrones, éstos pudieran ir quedando atrapados alrededor de los iones en el metal.



Kamerlingh Onnes se dispuso a averiguar, por medio de la experimentación, cuál era la verdadera variación de la resistividad con la temperatura. Para comenzar, decidió examinar la primera hipótesis. Para esto seleccionó el mercurio para estudiarlo, porque era el metal más puro que podía obtenerse en esa época. Cuando observó que la resistividad eléctrica del mercurio a una temperatura inferior a 4.22K era menor, por un factor de 10^{-11} , que su valor correspondiente a una temperatura un poco arriba de 4.22 K, pensó que había verificado la validez de la hipótesis A de la figura 5.

Investigaciones posteriores le mostraron a Onnes que la resistividad no disminuía de manera continua, como se indica en la curva A de la figura 3.5, sino que desaparecía muy abruptamente a una temperatura de 4.15K. Por otro lado, también observó que este comportamiento no se alteraba al introducir impurezas en la muestra de mercurio. Bien pronto se dio cuenta de la existencia de un nuevo estado del mercurio, en el cual no había resistividad eléctrica. A este nuevo estado lo llamó estado superconductor, y a esta temperatura de transición de un estado al otro se denominó temperatura crítica (T_C). Así nació el estudio de los superconductores.

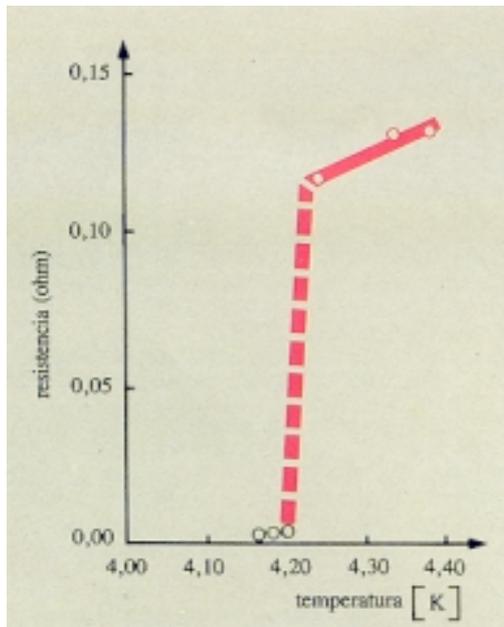


Fig. 3.6 El fenómeno de la superconductividad, para el caso del mercurio, descubierto por Kamerlingh Onnes en 1911. Por debajo de una temperatura crítica la resistencia del conductor es nula.

Kamerlingh Onnes ideó enseguida una amplia serie de posibles aplicaciones de la superconductividad, pero las bajas temperaturas a las cuales podía ocurrir, presentaba enormes dificultades técnicas. Además, se percató de que el paso de una corriente eléctrica a través del material superconductor genera un campo magnético lo suficientemente intenso que, por encima de cierto valor crítico y característico del material, destruye la superconductividad. Valga como ejemplo que los campos magnéticos críticos para elementos superconductores tales como plomo o estaño son tan bajos como unos cuantos gauss. Este fenómeno fue descubierto por H. K. Onnes en 1913 cuando intentó construir un electroimán de alto campo cuya bobina estaba fabricada con plomo, si bien la bobina era superconductor a bajas corrientes de excitación, cuando el campo magnético excedía de una intensidad moderada el plomo pasaba siempre al estado resistivo.

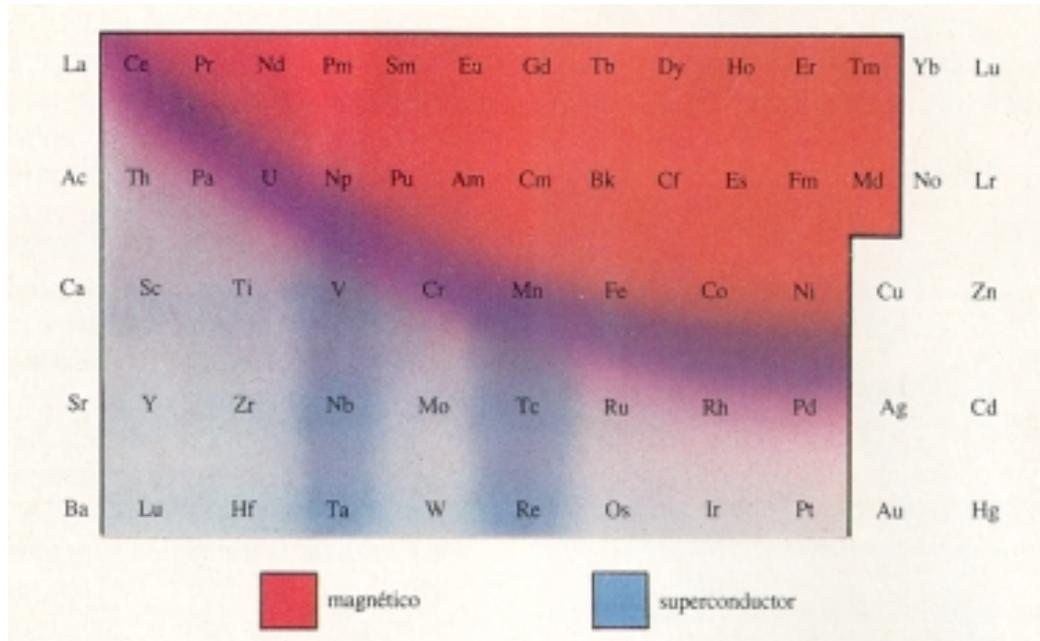


Fig. 3.7 Tabla diseñada para sugerir la relación entre magnetismo y superconductividad. Si bien la superconductividad tiende a no presentarse en sustancias magnéticas, la tabla indica que, dada la cercanía entre los elementos magnéticos y superconductores, no debe descartarse la posibilidad de que en el futuro pueda desarrollarse una teoría que explique a la vez el comportamiento magnético y el superconductor.

H. K. Onnes fue el descubridor y primer estudioso de la superconductividad. Este trabajo le valió el ser galardonado con el premio Nobel de Física en el año 1913.

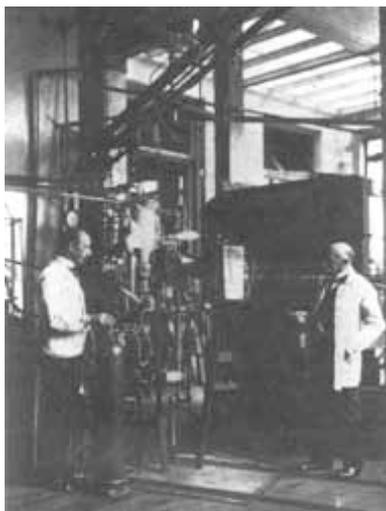


Fig. 3.8 H. K. Onnes en su laboratorio junto a su licuefactor de helio.



3.3 Efecto Meissner.

Durante muchos años, la superconductividad permaneció como un oscuro e intrincado efecto. Desde que la descubriera H. K. Onnes en 1911, no había existido ningún avance significativo hasta 1933.



Fig. 3.9 W. Meissner, descubridor junto a R. Oschenfeld del efecto Meissner

En 1933 Walter Meissner y Robert Oschenfeld en Berlín, hicieron otro descubrimiento de fundamental importancia en este campo. En su honor este fenómeno se conoce hoy en día como efecto Meissner y es el responsable de la imagen típica que todos asociamos con la de la superconductividad, la de un pequeño disco de material refrigerado flotando libremente en el aire por encima de un imán. Observaron que cuando un material superconductor es enfriado en presencia de un campo magnético, por debajo de su temperatura crítica, el flujo magnético es expelido de su interior. El campo magnético en el interior de un superconductor vale siempre cero. Sin embargo, si el campo magnético es demasiado intenso, el superconductor vuelve a su estado normal, incluso estando a una temperatura inferior a su temperatura crítica.



Fig. 3.10 En esta figura se muestra la "levitación" de un imán por la presencia de un superconductor.



Este efecto, conocido como efecto Meissner, indica que un superconductor presenta un comportamiento diamagnético perfecto. El diamagnetismo perfecto (efecto Meissner) junto con la resistividad cero son las propiedades fundamentales del estado superconductor.

El descubrimiento probablemente desorientó en un primer momento a los investigadores, pero sirvió para establecer dos puntos importantes. En primer lugar, quedó demostrado que un superconductor no es simplemente un metal con resistencia cero, pues la resistencia nula no implica diamagnetismo perfecto. La superconductividad debió ser concebida como un nuevo estado de la materia con propiedades muy particulares. En segundo lugar, el efecto Meissner permitió establecer que la transición del estado normal al estado superconductor es una transición termodinámica reversible.

Una consecuencia de este efecto es que el estado de magnetización del material que pasa por la transición superconductor no depende de los pasos que se hayan seguido al establecer el campo magnético. Se halla aquí una diferencia fundamental entre lo que es un conductor perfecto y un superconductor, que explicaremos más adelante.

3.4 Del efecto Meissner a la teoría BCS.

En 1935 los hermanos Fritz y Heinz London formularon una teoría sobre las propiedades electrodinámicas de los superconductores y predijeron la existencia de una longitud de penetración del campo magnético. La expulsión de campo en superconductores se debe a la inducción de corrientes superficiales que apantallan el campo externo. A distancias muy pequeñas de la superficie del material, dentro de la zona por la que circula la corriente de apantallamiento, el campo no puede ser completamente expelido. Esto define una longitud de penetración de campo que fue confirmada experimentalmente en 1939.

En la década de los 50 se hacen enormes progresos en la búsqueda de materiales superconductores con temperaturas críticas mayores y campos críticos más intensos, dando lugar a la aparición de superconductores tipo II caracterizados por una expulsión parcial del flujo magnético conservándose la resistividad cero. Este tipo de materiales normalmente son aleaciones intermetálicas que poseen temperaturas críticas más altas y campos magnéticos críticos más intensos que los correspondientes a superconductores tipo I. Los superconductores más usados en la generación de campos magnéticos de varias Teslas son compuestos de Nb-Ti y Nb-Sn.

El primer intento de explicación de lo que ocurría en las entrañas de un superconductor se debe a Frölich en 1950, el cual se basó en unos experimentos de la época que pusieron de manifiesto que la temperatura de transición tenía mucho que ver con la masa de los iones del material. Gracias a estos trabajos, fue abriéndose paso la idea de que la superconductividad era una fase distinta de la materia.

Ese mismo año, los experimentos realizados por B. Serin mostraron que una buena teoría debe tener en cuenta que los electrones en condiciones de transportar corriente están influidos por las vibraciones de los átomos que conforman el cristal.



3.5 Teoría BCS.

En un experimento realizado en Gran Bretaña por Collins, se mantuvo una corriente en un anillo superconductor guante dos años y medio y se interrumpió a causa de una huelga de camioneros que impidió la llegada del helio líquido necesario para mantener el metal en estado superconductor. La corriente, en todo ese tiempo, no había tenido pérdida apreciable de energía. Al comienzo de este experimento, todavía no existía ninguna teoría aceptada por la mayoría de la comunidad científica que explicase este efecto.



Fig. 3.11 Bardeen, Cooper y Schrieffer.

La primera teoría ampliamente aceptada por la comunidad científica sobre la superconductividad a bajas temperaturas fue formulada en 1957 por los físicos americanos John Bardeen, Leon Cooper y John Schrieffer (de ahí el nombre BCS) en un célebre artículo publicado por la revista *Physical Review*. Esta teoría dio cuenta de todos los efectos observados hasta ese momento, permitió entender el origen del fenómeno, fundamentó las teorías de London, Landau y Ginzburg y es una de las teorías más elegantes de la física de la materia condensada. Los físicos estadounidenses ganaron por este trabajo el premio Nobel de física en 1972.

3.6 Tipos de superconductores.

Fue A. Abrikosov en 1957 quien, por primera vez, publicó un estudio teórico en el que señalaba que podía haber otra clase de superconductores con propiedades diferentes de los que se habían estudiado experimentalmente hasta entonces. La característica esencial que estos nuevos materiales tendrían eran que presentaban una energía superficial negativa para fronteras que separan la parte que se encuentra en estado normal de la parte que se encuentra en estado superconductor. Recordemos que la energía superficial es la energía mínima que se necesita para crear una superficie en un material. La inmensa mayoría de los materiales conocidos en la naturaleza tienen una energía superficial positiva, lo que significa que para formar una superficie en el material, es necesario el gasto de una energía. El hecho de que estos superconductores tengan una energía superficial negativa, significa que la transición del estado normal al superconductor no ocurre igual que en los del tipo I.

En las décadas posteriores se siguió en la búsqueda de mayores T_C con todo tipo de materiales metálicos, descubriéndose importantes compuestos de Nb (Nb, Tc y V son los tres únicos superconductores elementales del tipo II). Se llegaron a alcanzar temperaturas de 18.1K (Nb_3Sn), 19K (Nb_3Si) y la máxima de estos compuestos 23.2K (Nb_3Ge). A pesar de los esfuerzos realizados en estos materiales, no se lograba un aumento de T_C , lo cual dio pie a que se investigasen nuevos compuestos que, en



principio, no se esperaba que fueran superconductores, ya que alguno de los analizados, ni siquiera eran conductores.

En 1964 Bill Little de la Universidad de Stanford sugirió la posibilidad de que existiesen superconductores orgánicos (basados en el carbono). El primero de estos superconductores teóricos fue sintetizado con éxito en 1980 por el investigador danés Klaus Bechgaard de la Universidad de Copenhague y tres miembros franceses de su equipo. Este compuesto era el $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ y tenía que ser enfriado a una temperatura de 1.2K y sometido a una alta presión para que tuviese lugar su transición al estado superconductor. Parecía que el camino a seguir para la obtención de altas temperaturas críticas no discurría por el camino de los superconductores orgánicos.

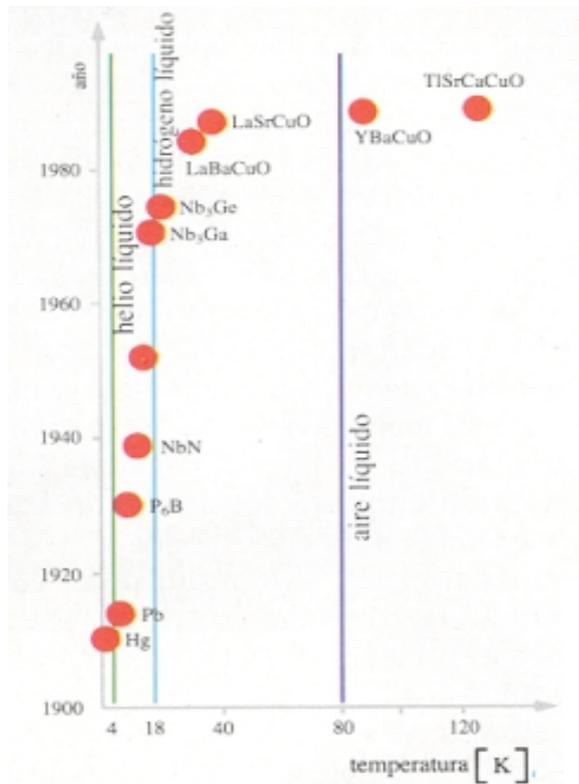


Fig. 3.12 Temperaturas críticas de diversos superconductores en función del año en que fueron determinadas. Como referencia, se indican las temperaturas de ebullición de diferentes líquidos criogénicos.

3.7 Efecto Josephson.

En 1962 el físico inglés B.D. Josephson, que apenas superaba los 20 años de edad, predijo, basándose en la teoría BCS, que dos materiales superconductores en contacto (lo que se conoce con el nombre de juntura) debían mostrar propiedades muy particulares. Debían observarse fenómenos nuevos asociados al paso de corriente eléctrica a través de la juntura. Estos fenómenos, llamados efectos Josephson, fueron comprobados más tarde en el laboratorio y permitieron mostrar consecuencias de la física cuántica a escala macroscópica. Josephson recibió el premio Nobel en 1973: otro Nobel otorgado por trabajos sobre superconductividad.



3.8 Primeros superconductores cerámicos.

No fue hasta el año 1986 cuando, realmente, la superconductividad sufrió uno de sus mayores adelantos. Algo que la hizo estar más en boca de todos y la imaginación empezó a volar pensando en las posibilidades prácticas que, en ese momento, se empezaban a brindar. Lo dicho, fue en este año cuando Alex Müller y George Bednorz, científicos del laboratorio de investigación de IBM en Rüschlikon (Suiza), crearon un compuesto frágil de cerámica que se volvía superconductor a la temperatura más alta conocida hasta la fecha: 35K. Lo que hizo que este descubrimiento fuera tan sonado es que las cerámicas son aislantes. Este hecho era suficiente para que los investigadores de todo el mundo no se hubiesen fijado en este tipo de compuestos. El compuesto descubierto fue el $\text{La}_{1.85}\text{Ba}_{0.15}\text{CuO}_4$, y su comportamiento no se parecía al de los compuestos de tipo I. El descubrimiento de este primer superconductor basado en óxidos de cobre (cupratos), les valió el premio Nobel de Física del año siguiente, 1987.

El trabajo de Müller y Bednorz y el hecho de que se les concediera el premio Nobel en este campo, desencadenó una revolución en la búsqueda de nuevos materiales superconductores con altas T_C . En los años siguientes se produjo un aumento espectacular en la T_C máxima obtenida ya que todos los investigadores dentro del campo de la superconductividad se dedicaron a sintetizar todas combinaciones imaginables de compuestos cerámicos.

En enero de 1987, físicos de la Universidad de Texas encontraron otro material similar al anterior que mostraba signos inequívocos de superconductividad a más de 90K.

Ese mismo año 1987, Robert J. Cava y sus colaboradores, reemplazaban el Ba por Sr y otros metales alcalinos y consiguieron elevar la T_C hasta 36K. Sin embargo, el grupo más exitoso en llevar a cabo la ardua empresa de elevar la T_C fue el grupo del doctor Ching-Wu (Paul) Chu, de la Universidad de Huston, quienes supieron recoger espléndidamente el testigo dejado por Bednorz y Müller en este tipo de materiales. Pronto encontraron que la T_C podía ser aumentada a 57K solamente aplicando presión al material. Tanto la magnitud del cambio en la T_C como el hecho de que aumentara con la presión aplicada eran normales si se comparan con los superconductores conocidos con anterioridad a estos nuevos materiales. Teniendo en cuenta estos nuevos y reveladores descubrimientos que tenían sobre la mesa, Chu y sus colaboradores empezaron a buscar maneras de simular una “presión interna” en estos materiales reemplazando el lantano (La) con iones parecidos, como el itrio (Y). A finales de febrero de 1987, Chu anunció que había encontrado un compuesto que tenía una temperatura de transición al estado superconductor mayor de 90K. Ahí es nada el salto dado en apenas unos meses. La composición de este material está dada por $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ conocido como YBCO o compuesto tipo 123 por su estequiometría. Este compuesto podía ser perfectamente enfriado por nitrógeno líquido (77K).

Una de las razones mayores por las cuales se prefiere utilizar el nitrógeno líquido frente al helio líquido, es que es mucho más fácil su manejo y además, es más barato. El calor latente del nitrógeno líquido es 70 veces mayor que el del helio líquido,



lo cual significa que un dispositivo enfriado con nitrógeno líquido permanece frío por más tiempo que el enfriado en el mismo volumen de helio.

Hay que señalar que la rapidez con la que se avanzó con las perovskitas de cobre y oxígeno después del descubrimiento de Bednorz y Müller se debió, no a su fácil composición y tratamiento, sino al trabajo que se había realizado en su estudio durante la última década, especialmente por el trabajo de Raveau, Michel y colaboradores. Gran parte de su trabajo sentó las bases para alcanzar un rápido progreso inmediatamente después del descubrimiento de la primera cerámica superconductora. El interés que, inicialmente, tenían estos materiales debido a la alta movilidad del oxígeno a temperaturas elevadas, lo que altera su comportamiento eléctrico, de manera tal que se había sugerido, como una de sus posibles aplicaciones, la de sensor de oxígeno. Muchos estudios han dejado bien claro ahora que las propiedades superconductoras del compuesto YBCO tipo 1-2-3 dependen críticamente de la cantidad y el ordenamiento del oxígeno.

El descubrimiento de materiales superconductores a temperaturas por encima de la del nitrógeno líquido marcó el inicio de una revolución tecnológica basada en las propiedades de la superconductividad. En marzo de 1987 se celebró una reunión del American Institute of Physics, conocida como el “Woodstock of Physics”, donde se dieron a conocer los nuevos hallazgos que mostraban el inicio de una nueva era tecnológica.

Un año después del descubrimiento de Chu y su grupo, se habían realizado gran cantidad de experimentos con materiales cerámicos y se habían obtenido gran cantidad de compuestos con diferentes estequiometrías. Muchos de estos eran superconductores y muchos, también, tenían temperaturas críticas altas, con lo que el interés por este tipo de compuestos se centró en los que superaban la temperatura crítica de 100K. El grupo japonés de H. Maeda e Y. Tanaka reportó por primera vez una temperatura crítica de 105K en un compuesto de Bi-Sr-Ca-Cu-O, conocido como BSCCO. Unos meses después del descubrimiento de H. Maeda, los investigadores Z. Z. Sheng y A. M. Hermann encontraron en el compuesto $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-x}$ una T_C de 125K, que constituyó el récord por varios años a pesar de los intentos que se realizaron. No fue hasta el año 1993 cuando Hans Ott y su grupo superaron la temperatura crítica de 130K en compuestos basados en Hg-Ba-Ca-Cu-O. En trabajos posteriores realizados por Chu ese mismo año en Texas en compuestos de mercurio, sometidos a presiones mayores de 150 kbar, obtuvo un máxima temperatura crítica de 150K.

Estas temperaturas no habrían sido posibles sin el inestimable trabajo del profesor Ulker Onbasli en la Universidad de Colorado en el año 1993, que fue el primero en conseguir la síntesis de estos compuestos dopados con Hg. Los compuestos que, hoy en día, poseen las mayores temperaturas críticas para su transformación al estado superconductor son los cupratos dopados con mercurio, entre otros componentes. En 1994 se consiguió un record en la máxima temperatura crítica con 138K del compuesto $\text{Hg}_{0.8}\text{Tl}_{10.2}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8.33}$. Esta temperatura crítica puede aumentar entre 25 y 30 grados cuando el compuesto es sometido a una presión de 300.000 atmósferas.

Los compuestos que han originado los sorprendentes adelantos en materia de superconductividad son todos cupratos de la familia de las perovskitas de cobre, es decir, cristales constituidos por el apilamiento, en todas las direcciones del espacio, de



octaedros que contienen en su centro un átomo metálico, el cobre, con átomos de oxígeno en los vértices; los espacios entre los octaedros están ocupados por otro átomo metálico.

Por otra parte, a partir del descubrimiento de los fulerenos, una nueva forma cristalina del carbono, diversos grupos se interesaron en las propiedades de transporte del denominado C_{60} , llegando a encontrar que ciertas sales de C_{60} eran superconductoras; así el C_{60} dopado con potasio con una estequiometría K_3C_{60} tiene una T_C de 18 K y el dopaje con rubidio conduce a T_C del orden de 28 K. A pesar de muchos esfuerzos en la búsqueda de otros tipos de materiales son los cupratos los materiales que, a la fecha, muestran T_C por encima de los 100 K.

Por todo el mundo, los científicos se convirtieron en alfareros: ya se han descubierto centenares de cerámicas con temperaturas de transición cada vez más y más altas. Hoy en día disponemos de superconductores con una temperatura crítica de -109° centígrados, que puede conseguirse con refrigeradores de aire industriales.

El sueño, ahora, implica descubrir o desarrollar nuevos materiales que presenten el fenómeno de la superconductividad a temperatura ambiente (293,15 K).

3.9 Superconductividad en el MgB_2

El MgB_2 es el culpable de haber causado el mayor revuelo dentro de la comunidad científica dedicada a la superconductividad desde el descubrimiento de los superconductores de alta temperatura en 1986 por Bednorz y Müller. Durante quince años, los investigadores han estado ahondando dentro de los misterios que esconden los superconductores de alta temperatura, ignorando otros compuestos tan simples como los metálicos que, sin embargo, se creían bien estudiados.

El anuncio de la superconductividad en este compuesto se dio el 10 de enero de 2001 por el profesor Jun Akimitsu, de la Aoyama Gaukin University. El anuncio se llevó a cabo en una conferencia sobre los óxidos de los metales de transición que se celebró en Sendai (Japón). En líneas generales se dijo que el MgB_2 era un compuesto binario superconductor con una T_C de 39K, y que el patrón de difracción de rayos X de la muestra mostraba que era un compuesto de, prácticamente, una sola fase. Este anuncio causó un gran revuelo dentro de la comunidad científica y, rápidamente, gran parte de los laboratorios de todo el mundo dedicados a la superconductividad realizaron experimentos para comprobar la certeza de los resultados recientemente hechos públicos. Para muchos de los que se enteraron de esta noticia a través del boca a boca, se trataba, quizás, de algo parecido a “una historia demasiado fantástica para ser real y, al mismo tiempo, demasiado fantástica para ser totalmente falsa”, parafraseando a Robert J. Cava.

Jun Akimitsu y sus colaboradores presentaron su descubrimiento en un documento remitido a la revista Nature titulado “Superconductivity at 39K in MgB_2 ”, siendo éste uno de los documentos más cortos publicados en esta revista desde hace años, siendo también uno de los que más revuelo ha levantado.

La historia de este descubrimiento parece ser la siguiente: Jun Akimitsu y su grupo estaban intentando hacer un compuesto similar al CaB_6 , que es un material semiconductor que sorprendentemente se vuelve ferromagnético cuando se dopa con



una pequeña cantidad de electrones. Estaban intentando reemplazar el calcio por el magnesio, que está justo encima de la tabla periódica. Uno de los materiales con los que tenían que comenzar era el sencillo MgB_2 , que se conoce desde 1953 y que está disponible en tiendas especializadas dentro de botellas de kilogramo. Cual fue la sorpresa de estos cuando se analizaron los datos y descubrieron que, el sencillo compuesto que acababan de sacar de la botella comercial, se volvía superconductor a la temperatura de 39K, una temperatura 16K mayor a la de cualquier otro compuesto binario intermetálico simple.

Jun Akimitsu y su grupo expusieron su descubrimiento, por segunda vez ante una audiencia más especializada en la superconductividad, en una sesión especial que se celebró en la tarde del 12 de marzo de 2001 en el Congreso de Seattle de la American Physical Society, llamado informalmente “Woodstock Oeste” por aquellos científicos veteranos que vivieron el congreso de 1987 en Nueva Cork, donde se trataron los superconductores de alta temperatura, entonces recientemente descubiertos. El revuelo levantado con este congreso tenía muchas similitudes con el que se levantó en 1987 con el anuncio de las cerámicas superconductoras.

No es extraño preguntarse por qué se organizó tanto revuelo, después de todo, con los SAT (superconductores de alta temperatura) se ha llegado a conseguir la temperatura crítica de 138K (a presión ambiental), 99K mayor que la obtenida con el MgB_2 . Una de las principales razones de tanto revuelo es que este material parece volverse superconductor bajo las reglas establecidas por la teoría que en su día formularon Bardeen, Cooper y Schrieffer (BCS). Por lo tanto, a diferencia de los HTS basados en óxidos de cobre, el MgB_2 se rige por las reglas básicas que rigen el comportamiento de los superconductores tradicionales. El MgB_2 tiene la mayor T_C conocida para un compuesto estable de este tipo.

Otra de las principales razones que aúpan la importancia del descubrimiento de los superconductores de este compuesto es que se trata de un compuesto metálico, con todas las mayores facilidades de manejo con respecto a las cerámicas. Existen gran número de obstáculos a la hora de intentar la fabricación de cables superconductores partiendo de los óxidos de cobre, debido a su carácter anisotrópico, la debilidad e los enlaces entre granos, su fragilidad, su muy escasa ductilidad, etc. Las ventajas del MgB_2 es que es capaz de transportar mayor densidad de corriente (aunque soporta menor campo magnético), es fácil de manufacturar, es más barato, tiene temperatura crítica intermedia y no posee uniones débiles. Su T_C de 39K también permite que la refrigeración de los cables se lleve a cabo con criorefrigeradores, no necesitando ser refrigerados por helio líquido.

Es posible que si el descubrimiento de la superconductividad en el MgB_2 se hubiese llevado a cabo en los años 60, la cultura y el entendimiento de la superconductividad serían hoy día diferentes. Algunos de los estudiosos de la superconductividad en esos días, trabajaron con diboruros metálicos, pero nunca estudiaron el MgB_2 . Esto fue debido a que a principios de los años 50, antes del anuncio de la teoría BCS, Bert Matthias y John Hulm (de la Universidad de Chicago) dependían de reglas empíricas para que les guiasen a través del trabajo pionero en la búsqueda de nuevos superconductores. Tenían delante de ellos, por ejemplo, un amplio rango e compuestos binarios formados con metales y no metales. Para llevar a cabo la formulación de estas reglas se fijaron, por ejemplo, en compuestos como el nitruro de



niobio, el carburo de niobio, el boruro de niobio y el diboruro de molibdeno, que tienen unas temperaturas de transición al estado superconductor entre 4.74K y 14.7K y tienen entre sus componentes algún metal de transición.

Era también conocido por esa época que incrementando la cantidad de boro en compuestos intermetálicos se conseguía que la estructura de la red tuviese un enlace más fuertemente covalente, con lo que, se suponía, se obtendrían compuestos con menor carácter conductor. Por lo tanto, siguiendo estas premisas que ellos mismos establecieron para enfocar mejor su búsqueda de nuevos superconductores, Matthias y Hule estaban destinados a no conseguir descubrir la superconductividad de ninguno de los diboruros formados con metales de transición que estudiaron. O sea, supusieron que si los diboruros formados con metales de transición no pasaban de una temperatura de 14.7K, sería imposible que ningún otro diboruro formado con otros elementos no pertenecientes a los metales de transición (menos conductores a temperatura ambiente) tuviese una temperatura crítica mayor.

Durante mucho tiempo, hasta el descubrimiento de los superconductores de alta temperatura en 1986, se creía que la superconductividad no podría nunca darse por encima de los 30K. También se creía, hasta el descubrimiento del MgB_2 , que no era posible la existencia de ningún compuesto químico simple que se rigiese por la teoría BCS y que superase los 30K de temperatura crítica. Después de este descubrimiento, cabe la posibilidad de preguntarse si es posible la existencia de otros compuestos formados por dos o tres compuestos metálicos y no-metálicos. Muchos científicos han vuelto a sacar compuestos simples y olvidados del armario para comprobar que no han tenido al alcance de la mano, durante mucho tiempo, un superconductor de relativa alta temperatura y, lo que también es importante, barato.



4. Propiedades de los superconductores.

4.1 Propiedades físicas.

Los superconductores ofrecen cuatro grandes ventajas sobre los conductores normales que podrían ser explotadas en muchas aplicaciones, ellas son:

- Conducen la electricidad sin pérdida de energía, y por tanto, podrían utilizarse en lugar de los conductores para ahorrar energía.
- No tienen resistencia, y por consiguiente no generan calor cuando se hace pasar corriente eléctrica por ellos. En un conductor ordinario, la pérdida de energía debida a su resistencia se disipa en forma de calor. Este calor impone un límite al número de componentes electrónicos que pueden ser empaquetados juntos. Utilizando superconductores se podrían empaquetar herméticamente un gran número de componentes electrónicos, sin preocuparse por la disipación de calor.
- Tienen capacidad para crear campos magnéticos intensos. Estos campos pueden ser generados por imanes superconductores relativamente pequeños.
- Pueden utilizarse para formar uniones Josephson, que son conmutadores superconductores. Su funcionamiento es similar al de un transistor, pero la unión Josephson es capaz de conmutar a una velocidad 100 veces superior. Conectando dos uniones Josephson de una forma especial, pueden detectarse campos magnéticos extremadamente débiles. Estos detectores tan sensibles de campos magnéticos reciben el nombre de SQUID's (Super-conducting Quantum Interference Devices- Dispositivos superconductores de interferencia cuántica).

Las principales propiedades de los superconductores son las siguientes:

4.1.1 El efecto Meissner

Según las leyes de Maxwell, un conductor perfecto no permitiría ningún cambio en el flujo magnético. Si un imán permanente se pusiera cerca de un superconductor, el flujo magnético dentro del superconductor permanecería cero; el campo magnético de las corrientes inducidas se opondría al campo magnético del imán permanente, si el imán permanente tiene un campo magnético lo suficientemente fuerte para sostener su propio peso, este imán podría levitar sobre el superconductor.

Ahora considere una materia en una temperatura encima de su temperatura crítica. Tiene una resistividad más que cero, así que cuando un imán permanente se atrae cerca, el flujo magnético puede penetrar la materia. Si la materia entonces fue enfriada a una temperatura debajo de su temperatura crítica, y llegó a ser perfectamente un conductor, el flujo magnético se atraparía dentro. Ningún campo magnético frente al



campo magnético del imán permanente estaría presente, y no sería posible la levitación del imán.

En Berlín en 1933, un experimento fue hecho por Walther Meißner y Robert Ochsenfeld para probar si los superconductores se comportan según las leyes de Maxwell las cuales decían de que manera un conductor perfecto puede comportarse. Un conductor perfecto resistiría un cambio en el flujo, mientras un superconductor expulsa cualquier flujo en todo. La explicación para esto es que un superconductor no es un conductor perfecto teórico como descrito por leyes de Maxwell.

Un superconductor es un diamagnético perfecto, una materia que resiste flujo interno. Este fenómeno ahora se sabe como el efecto de Meißner Ochsenfeld, más se refiere comúnmente a como el efecto de Meissner.

4.1.2 La densidad de corriente

Aplicar un campo magnético intenso no es la única manera de destruir la superconductividad, una vez que el material ha sido refrigerado por debajo de su temperatura crítica. El paso de una corriente intensa a través de un superconductor también puede hacer que éste pierda sus propiedades. La cantidad de corriente que un superconductor puede soportar manteniendo nula su resistencia se denomina densidad de corriente, la cual se mide en amperios por unidad de área. Un valor típico de la densidad de corriente en un hilo superconductor es de 100.000 amperios por centímetro cuadrado. Si pasara una corriente más densa por el hilo, éste ofrecería resistencia.

La mayor parte de los conductores normales, como el cobre, son isótropos, es decir, conducen la corriente con igual facilidad en todas las direcciones. Con un hilo conductor ó superconductor que se isotropo no importa cuál de los extremos del hilo se conecta al terminal positivo de la fuente eléctrica y cuál al negativo. Sin embargo, muchos de los superconductores de alta temperatura son anisótropos, es decir, conducen mejor en unas direcciones que en otras. Algunos de estos materiales son capaces de conducir la corriente en una dirección a una velocidad 30 veces superior que en otra.

4.1.3 El efecto Josephson

Otra propiedad interesante de los superconductores es el efecto Josephson, que está basado en otro fenómeno que recibe el nombre de efecto túnel. En una unión formada por una delgada barrera de óxido colocada entre dos superconductores, se puede producir efecto túnel. Las caras externas de los dos superconductores se unen entre sí y se mide la corriente que pasa a través de la unión. Cuando la unión se expone a campos magnéticos o radiación, el flujo de corriente debido a que algunos electrones atraviesan la barrera de óxido (efecto túnel). Este efecto puede emplearse en circuitos de computadores, y para detectar campos magnéticos muy débiles. Estudios muy recientes han demostrado que el efecto Josephson puede producirse a temperaturas muy superiores a las temperaturas críticas del material superconductor.

Todas estas propiedades de los superconductores abren muchas puertas al desarrollo tecnológico, pues muchos dispositivos actuales pueden ser mejorados en



eficiencia, sensibilidad y rapidez. De otra parte, aplicaciones antes irrealizables son ahora factibles gracias a la superconductividad.

4.2 Propiedades mecánicas.

Capacidad que tienen los materiales para resistir fuerzas o cargas. Se clasifican en dos grupos:

- Las que tienen que ver con la resistencia miden la aptitud de los materiales para resistir cargas estáticas o cargas aplicadas a baja velocidad. Son **dureza** y **resistencia**.
- Las que tienen que ver con la deformabilidad del material miden la capacidad para resistir cargas dinámicas sin llegar a romperse ni a deformarse. Son **tenacidad** y **ductilidad**.

4.2.1 Ensayos de dureza.

La **dureza**, desde un punto de vista físico, se puede definir como la resistencia que oponen los cuerpos a la deformación. De esta definición general se derivan tres tipos de medida de durezas:

- Resistencia al rayado (Mineralogía): Clasifica a los minerales por la resistencia a rayarse unos a otros (Escala de Mohs).
- Existe otro concepto de dureza y es el que se refiere a la capacidad de devolución de energía elástica que tienen los cuerpos. Es conocido que de forma relativa para un determinado material, la capacidad de devolución de energía elástica, dE_e , está correlacionada directamente con el grado de endurecimiento, gH , es decir:
$$dE_e = f(gH)$$

Existen ensayos de dureza basados en este principio (devolución de energía), que recoge la información aportada por el ensayo de tracción, sólo en su zona elástica (ENSAYO SHORE).

- La Ciencia de Materiales restringe algo más el concepto de dureza para definirlo como la resistencia, cuantificada, que opone un cuerpo a la deformación permanente en su superficie. La dureza de un metal se mide por su resistencia a la penetración superficial por otro cuerpo más duro. Bajo esta definición la cuantificación de la dureza se realiza sobre la base de la medición de los parámetros de una huella, de tal modo que dureza, H , y dimensión de huella, h , estarán correlacionadas inversamente; es decir:
$$H = f(1/h)$$

4.2.1.1 Ensayo de dureza Brinell.

En función de la norma, la forma de expresar la dureza va cambiando:



X HBW d(mm)/P(kg)/t(s)

X es el valor de la dureza del material (escala Brinell)

HBW indica ensayo Brinell con indentador de carburo de tungsteno.

d es el diámetro de la esfera (indentador) en mm.

P es la carga aplicada en kg.

t es el tiempo de aplicación de la carga en segundos.

Ejemplo: 70 HBW 10/3000/20

Nota: Si realizamos el ensayo con la carga en Newtons, es necesario multiplicar por una constante de conversión para tener el valor en kg/(mm²). La constante vale 0,102 (=1/9,806 Inversa de la Aceleración de la Gravedad).

El área que genera la esfera no es un concepto que exprese perfectamente una presión media por unidad de superficie. MEYER demostró que para tener una presión media idéntica en dos huellas hechas por esferas de diferente tamaño debemos tener el mismo ángulo en las esferas. Buscamos huellas que sean geoméricamente semejantes.

También existen condiciones imponibles a las muestras, que deben estar limpias, libres de cualquier resto de grasa u óxido. Estamos midiendo la diagonal (diámetro) del casquete esférico (huella), y a partir de esto calculamos el valor de la dureza. Otra de las exigencias es el espesor mínimo de la muestra, que se debe consultar en una tabla normalizada, que relaciona la profundidad de la huella con el diámetro de la misma y con la carga aplicada.

4.2.1.2 Ensayo de dureza Vickers.

La huella que deja el indentador en la muestra tiene forma de pirámide recta, y se eligió de esta forma debido a lo siguiente:

- Se deforma poco el material.
- Se simplifican los cálculos del área de la huella.
- Da una correlación entre los valores de dureza Vickers y Brinell que son iguales hasta 250, y casi iguales hasta 300.

El concepto de dureza en este ensayo es igual que en el ensayo Brinell (Relación entre carga aplicada y área de la huella). Sólo necesitamos determinar la diagonal del cuadrado (que es la superficie de la huella) para calcular el área de la huella. Para ello es necesario conocer además que el ángulo entre caras opuestas es de 136°.

La dureza Vickers viene dada por la expresión:

$$HV=P/A$$

NORMATIVA: Expresión de la dureza Vickers.



X HV P(kg)/t(s)

- X es el valor de la dureza en el ensayo Vickers.
- HV indica el tipo de ensayo (ensayo de dureza Vickers)
- P es la carga aplicada en kg.
- t es el tiempo de aplicación de la carga en segundos.

Ejemplo: 100 HV 50/25

El factor de conversión para obtener las unidades deseadas si el ensayo se realiza en Newtons es $C=0,1891$.

La superficie debe estar limpia (al igual que en el ensayo Brinell) y además el acabado superficial debe ser mayor (PULIDO) debido a que la huella producida por el indentador es muy pequeña. También es necesario un espesor mínimo de la muestra y una cierta distancia entre los centros de las huellas, que será mayor cuanto más blandos sean los materiales.

Si aplicamos el método a una superficie curva, para determinar el valor de la dureza hay que aplicar una serie de factores de corrección.

Debido a la geometría del indentador en el ensayo Vickers, las huellas son siempre geoméricamente semejantes, por lo que el valor de la dureza es independiente de la fuerza aplicada. Esto se verifica para valores altos de la carga (hasta 5kg). Por debajo de este valor las huellas ya **no** son geoméricamente semejantes.

4.2.2 Microdureza.

Este ensayo consiste en generar una huella muy pequeña para medir la dureza de zonas de pequeño tamaño. Esto se hace aplicando cargas muy pequeñas. Son ensayos de precisión. Se utilizan por ejemplo en metalurgia para evaluar la dureza entre fases diferentes o para analizar la dureza de un recubrimiento (como son los galvanizados). También se utiliza para testear materiales cerámicos, que son muy frágiles.

El principal inconveniente es que necesitan una gran preparación superficial, llegando al PULIDO metalográfico, también denominado “acabado especular”.

Tenemos dos clases de ensayos de microdureza. El Vickers utiliza un indentador piramidal de base cuadrada. Las últimas normas limitan el campo de aplicación a cargas de un valor situado entre 10 y 200 gramos.

ASTM-> Norma americana (entre 1 y 1000 gramos)

El otro ensayo es el ensayo knoop. Utiliza como indentador una pirámide de diamante con ángulos entre aristas de $172^{\circ}30'$ y 130° . En este ensayo se calcula la superficie a partir de la diagonal principal.



En ninguno de estos ensayos son comparables los valores a no ser que se haya realizado con la misma carga, es decir; las huellas **no** son geoméricamente semejantes.

4.2.3 Rotura.

La fractura es una forma de rotura que ocurre para cargas estáticas aplicadas y a temperaturas relativamente bajas. Las fracturas pueden ser dúctiles o frágiles; ambos tipos de fractura implican la formación y propagación de grietas. En el caso de la fractura dúctil, existe evidencia de amplia deformación plástica en la superficie de fractura. A tracción, los metales muy dúctiles forman una estricción hasta formar un punto en el momento de la fractura; cuando la ductilidad es moderada se forman superficies de fractura copa-cono que encajan una en la otra. Microscópicamente, se producen hoyuelos (esféricos y parabólicos). Las grietas en los materiales dúctiles se dice que son estables (o sea, resisten la extensión si no se aumenta la tensión); Puesto que la fractura no es catastrófica, este tipo de fractura siempre es preferible.

En materiales frágiles, las grietas son inestables, y la superficie de fractura es relativamente plana y perpendicular a la dirección de la carga aplicada. Se pueden encontrar marcas en forma de V invertida y surcos, los cuales indican la dirección de propagación de la grieta. Las fracturas en los materiales frágiles policristalinos pueden ser transgranulares (a través de los granos) e intergranulares (entre granos).

El estudio de la mecánica de la fractura proporciona un mejor conocimiento del proceso de fractura y permite diseñar estructuras con una probabilidad de fallo mínima. La discrepancia entre la resistencia a la fractura experimental y la teórica de los materiales frágiles se explica por la existencia de pequeños defectos que son capaces de amplificar una tensión aplicada en su vecindad, resultando la formación de una grieta. La concentración de la tensión es mayor en grietas largas con un radio de curvatura pequeño en su punta. La fractura tiene lugar cuando se excede la resistencia teórica en la punta de una de estas grietas.

4.2.3.1 Fallos mecánicos en los materiales cerámicos.

Los materiales cerámicos tanto cristalinos como no cristalinos son muy frágiles, particularmente a temperaturas bajas. El problema con la fractura frágil de los materiales cerámicos se intensifica por la presencia de imperfecciones como pequeñas grietas, porosidad, inclusiones extrañas, fases cristalinas o un tamaño grande, que típicamente se introduce en el proceso de manufactura.

4.2.3.2 Fractura frágil.

Cualquier grieta o imperfección limita la capacidad de un producto cerámico para resistir un esfuerzo a tensión. Esto es debido a que una grieta concentra y amplifica el esfuerzo aplicado (defecto de griffith).

Cuando se aplica un esfuerzo a tensión σ ; el esfuerzo real en el extremo de la grieta es:



$$\sigma_{REAL} \cong 2\sigma\sqrt{a/r}$$

Para grietas muy delgadas (r pequeña) o para grietas largas (a grande) la relación σ_{real}/σ se hace grande y el esfuerzo se amplifica. Si el esfuerzo amplificado excede el límite elástico, la grieta crece y finalmente causa la fractura, aún cuando el esfuerzo real aplicado sea pequeño.

Un esfuerzo aplicado genera una deformación elástica, relacionada con el módulo de elasticidad del material. Cuando se propaga una grieta se libera ésta energía de deformación, reduciendo la energía general.

Los defectos resultan de máxima importancia cuando actúan esfuerzos de tensión sobre el material. Los esfuerzos a la compresión tienden a cerrar las grietas en vez de abrirlas: en consecuencia, a menudo los cerámicos tienen excelente resistencia a la compresión.

4.2.3.3 Tratamiento estadístico de la fractura frágil.

Debido a que las propiedades de los materiales cerámicos dependen en forma crítica del tamaño y geometría de los defectos siempre existentes, hay una dispersión considerable de los valores de resistencia, determinados a partir de ensayos de tensión, de flexión o a fatiga. Los componentes cerámicos producidos a partir de materiales idénticos, con métodos de producción idénticos, fallan con distintas cargas aplicadas. A fin de diseñar componentes estructurales utilizando cerámicos, debe tomarse en cuenta la probabilidad de que exista un defecto que pueda causar ruptura bajo cualquier esfuerzo. La distribución de weibull y el módulo de weibull proporcionan un tratamiento estadístico para diseñar piezas de materiales cerámicos.

La **distribución de weibull** describe la fracción de las muestras que fallan a distintos esfuerzos aplicados. Una pequeña fracción de éstas contiene defectos lo suficientemente grandes para causar fractura a esfuerzos bajos; la mayor parte de las muestras fallan con un esfuerzo intermedio y unas cuantas contienen sólo defectos pequeños y no fallan hasta que se les aplican grandes esfuerzos.

Cuando el esfuerzo aplicado es alto, existe alta probabilidad de que cualquier muestra falle. Conforme se reduce el esfuerzo, también se reduce la probabilidad de que las muestras fallen.

4.2.3.4 Métodos para mejorar la tenacidad.

Un método tradicional para mejorar la tenacidad consiste en rodear las partículas frágiles del cerámico con un material matriz más suave y tenaz.

Otra alternativa es crear compuestos de matriz cerámica (cmc) introduciendo fibras o aglomerados cerámicos en dicha matriz. Cuando una grieta intenta propagarse en la matriz, encuentra la interfase entre matriz y fibra cerámica; la interfase ayuda a bloquear la propagación de la grieta.

Ciertos materiales cerámicos se pueden **endurecer por transformación**. En la circonia, por ejemplo, se puede absorber la energía de una grieta mediante una fase



metaestable presente en la estructura original. Esta absorción de la energía de la grieta, por la cual efectivamente se reduce su crecimiento, permitiendo que la fase metaestable se transforme en una forma más estable y al mismo tiempo ayuda a cerrar la grieta.

El procesamiento del producto cerámico debe ser también crítico para poder mejorar la tenacidad. Las técnicas de procesamiento que producen cerámicos con un grano excepcionalmente fino, de alta pureza y completamente densos, mejoran la resistencia y la tenacidad.

4.2.3.5 Deformación de los cerámicos a altas temperaturas.

En los cerámicos las dislocaciones no se mueven a bajas temperaturas y no se observa deformación plástica significativa. A temperaturas más altas, el **flujo viscoso** y el deslizamiento de bordes de grano se convierten en mecanismos importantes de deformación. El flujo viscoso ocurre en los vidrios y en los cerámicos que contienen una mezcla de fases vítrea y cristalina: el deslizamiento de bordes de grano ocurre en cerámicos que principalmente son cristalinos.

4.2.3.6 Termofluencia en los cerámicos.

Los cerámicos cristalinos tienen buena resistencia a la termofluencia, por sus altos puntos de fusión y su elevada energía de activación para la difusión.

La termofluencia en los cerámicos cristalinos frecuentemente ocurre como resultado del deslizamiento de los bordes de grano. Conforme los granos se deslizan uno sobre otro, se pueden iniciar las grietas y finalmente causar la falla.

Varios factores facilitan el deslizamiento de los bordes de grano y, en consecuencia, reducen la resistencia a la termofluencia:

1. Tamaño de grano: los tamaños de grano más pequeños incrementan la tasa de termofluencia.
2. Porosidad: al incrementar la porosidad en el cerámico, se reduce su sección transversal y aumenta el esfuerzo que actúa sobre el producto cerámico para una carga dada; los poros también facilitan el deslizamiento de los bordes de grano. En consecuencia la tasa de termofluencia se incrementa.
3. Impurezas: diversas impurezas pueden provocar la formación de fases en los bordes de grano, permitiendo termofluencia debido al flujo viscoso.
4. Temperatura: las altas temperaturas reducen la resistencia de los bordes de grano, incrementan la velocidad de difusión y promueven la formación de fases vítreas.

Al calentarse el cerámico, el flujo viscoso de la fase vítrea promueve el deslizamiento de bordes de grano y reduce la resistencia a la termofluencia y a la temperatura. Si se permite que una fase cristalina precipite dentro de una fase vítrea, la viscosidad de la fase vítrea se incrementa mejorando la resistencia a la termofluencia.



4.3 Propiedades eléctricas.

La conductividad eléctrica de un material, y específicamente de un metal, es una propiedad de la materia que palpamos cotidianamente. En efecto, cuando conectamos cualquier aparato eléctrico, un radio, un tostador, la plancha o encendemos la luz, permitimos que la corriente eléctrica fluya a través de los cables que tiene el aparato. Los cables se fabrican por lo común de un metal rojizo que en realidad es una aleación con un alto contenido de cobre. Se usa cobre porque es buen conductor de la corriente eléctrica. También el oro y la plata son buenos conductores, pero demasiado costosos para utilizarlos comercialmente. Pero tomemos al cobre como ejemplo de buen conductor. ¿Cuál es la característica de este metal que le permite conducir fácilmente la corriente eléctrica? Recordemos que la estructura de elementos metálicos como el cobre, la plata, el aluminio, etc., permite la existencia de electrones que no están firmemente ligados a los núcleos de los átomos metálicos. Estos electrones pueden visualizarse como si estuvieran brincando o inmigrando de un átomo a otro del metal y, por lo tanto, ocupan un volumen mayor que el de los electrones firmemente ligados a los núcleos. Así pues, cuando un trozo de metal se somete a una diferencia de potencial eléctrico los electrones que entran al metal por la terminal negativa producen un desplazamiento o corriente de los electrones no localizados, de manera que por cada carga que entra al conductor una cantidad equivalente sale por la terminal positiva. Esto produce la imagen de que existe un flujo de carga eléctrica a través del metal y eso es lo que comúnmente denominamos corriente eléctrica. Sin embargo, este desplazamiento de cargas no ocurre libremente. Los electrones no localizados encuentran obstáculos en su camino que son los propios núcleos del metal, junto con los electrones fuertemente ligados a ellos. La resistencia que oponen los núcleos al paso de los electrones no localizados se manifiesta en el hecho de que, al fluir los primeros, el metal se calienta. Si quisiéramos visualizar este fenómeno de una manera más simple, podríamos imaginar a los núcleos metálicos, mucho más masivos que los electrones, como un conjunto de obstáculos rígidos dispuestos de manera regular en el espacio. Los electrones no localizados, al ser impulsados por la diferencia de potencial externo, tratan de pasar a través de ellos sufriendo infinidad de choques.

En cada choque, el electrón cede parte de su energía cinética al núcleo que vibra como un resorte alrededor de su posición. Estas vibraciones reflejan la energía perdida por las colisiones de los electrones con los núcleos y se manifiestan en forma de calor. Nosotros los percibimos al notar que al paso de la corriente el metal se calienta.

Esta descripción sugiere entonces que, si enfriamos los conductores metálicos, el paso de los electrones no localizados entre los núcleos encontrará menos resistencia y por consiguiente fluirán con mayor agilidad. Y en efecto, esta propiedad se corrobora en el laboratorio. La conductividad de un metal aumenta si disminuimos la temperatura. También nos podemos preguntar si esta disminución tiene un límite, esto es, si debajo de una cierta temperatura la resistencia que opone el metal al paso de la corriente, o sea de los electrones no localizados, ya no disminuye.



H. Kamerlingh Onnes encontró que la resistencia eléctrica del mercurio medida en ohmios caía prácticamente a un valor igual a cero por debajo de una temperatura aproximadamente igual a 4.2 K.

Este descubrimiento sorprendente marcó el inicio de toda una rama de la física de bajas temperaturas conocida ahora como superconductividad.

La propiedad que encontró Onnes en el mercurio se ha logrado verificar hasta hoy en día en más de la mitad de los metales conocidos. Estos incluyen los llamados metales simples, aluminio, galio, indio y talio, estaño, plomo y, también, un grupo grande de los llamados metales de transición, que incluyen al titanio, vanadio, zirconio, niobio, molibdeno y otros conocidos como tierras raras. Curiosamente, no existen metales superconductores monovalentes ni tampoco hexavalentes. Para cada uno de los metales señalados existe una temperatura característica a la cual el valor residual de la resistencia eléctrica se hace cero. Para el mercurio es de 4.26 K. El niobio exhibe la más alta entre los metales puros, 9.2 K. A esta temperatura característica de cada metal se le conoce como temperatura de transición. La transición superconductiva ocurre dentro de un intervalo de 0.001 K alrededor de la temperatura de transición, razón por la cual se puede medir con mucha precisión.

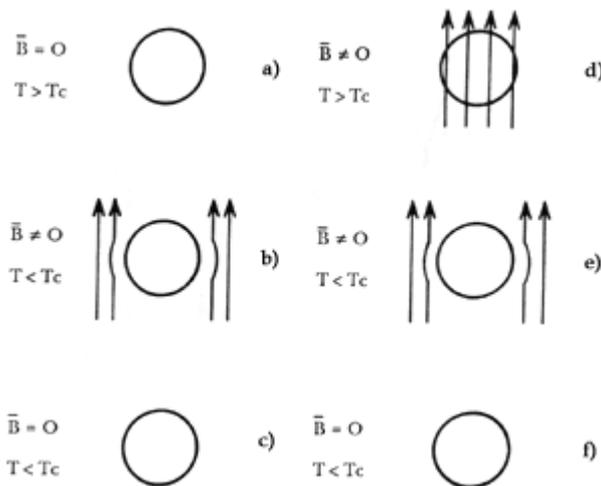


Fig.4.1 Penetración del campo magnético, B , en el interior de un material que es un superconductor (es decir, que presenta resistencia eléctrica igual a cero y además el efecto Meissner), al pasar la temperatura de transición.

El resultado implica que la transición superconductiva sí puede concebirse como un proceso reversible y ser estudiada en el contexto de la termostática. Aun y cuando el campo magnético no es completamente expelido del interior del superconductor, pues penetra en un espesor que puede llegar a ser hasta del orden de 500 a 1 000 milimicras, el hecho de que la conductividad sea infinita y el campo magnético en el interior casi nulo, no fue suficiente para poder dar una explicación del fenómeno en base a las leyes de la física clásica.

Además de la importancia que tiene la influencia del campo magnético en las propiedades de los superconductores a través del efecto Meissner-Ochsenfeld, existen



otras propiedades magnéticas que conviene mencionar. Si un superconductor que se encuentra a una temperatura menor que su temperatura de transición se somete a la acción de un campo magnético, existe un valor de dicho campo para el cual la propiedad superconductor desaparece. Al valor del campo en el cual esto ocurre se le conoce como el valor crítico del campo o simplemente campo crítico. Se ha encontrado experimental y teóricamente que dicho campo crítico sólo depende de la temperatura. Cuando ésta tiende a ser cada vez más baja, el valor del campo tiende a un valor máximo.

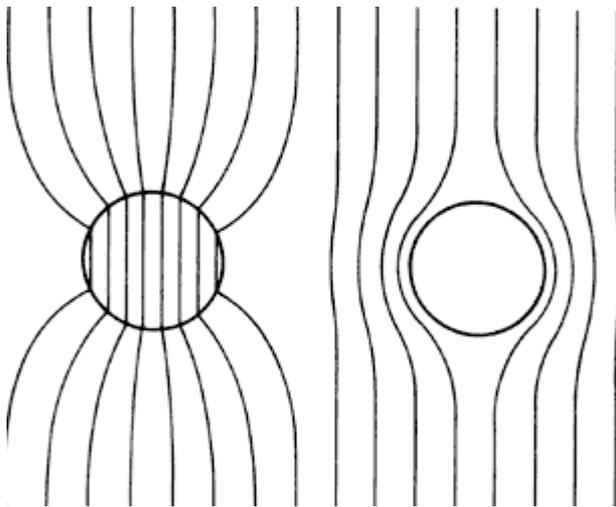


Fig.4.2 Se muestra el efecto de la superconductividad en un campo magnético. Una esfera de material ferromagnético (círculo izquierdo) concentra las líneas de fuerza del campo, mientras que una de material superconductor (círculo derecho) repele el campo.

En 1956 el físico norteamericano H. W. Lewis descubrió que, para un conjunto de sustancias, algunas de ellas siendo metales con bajo punto de fusión y otras que tengan propiedades electrónicas semejantes a dichos metales, existe una relación común que vincula el campo crítico a la temperatura cero, con la temperatura de transición. En general, estos superconductores, llamados suaves, y todos los demás metales de transición que son superconductores, tienen otras propiedades en común, por ejemplo la misma longitud de penetración del campo magnético. Y aunque sólo los primeros, esto es los suaves, muestran la relación empírica entre el campo crítico y la temperatura de transición por la similitud de otras propiedades se les conoce como superconductores de tipo I.

Pero existen otros tipos de superconductores cuyas características y propiedades son muy técnicas o bien son aún desconocidas para listar aquí. Y, curiosamente, estos superconductores son los que tienen la mayor aplicación en la práctica. Entre ellos están los llamados superconductores del tipo II que pueden formarse haciendo aleaciones de películas delgadas, formando compuestos con estos superconductores y de otras maneras diferentes.

La característica esencial de este tipo de superconductores puede entenderse si recurrimos de nuevo al modelo simple de la conductividad metálica que hemos expresado con base en el movimiento de los electrones no localizados por la malla metálica. Cuando un electrón no localizado viaja por dicha matriz, choca con los núcleos metálicos fijos en los sitios de la malla. Si medimos cuál es la distancia



promedio que recorre el electrón entre dos colisiones sucesivas, después de numerosas colisiones, se obtiene lo que se conoce como la trayectoria libre media. Claramente, esta cantidad tiene dimensiones de longitud, al igual que la longitud por la cual penetra el campo magnético en el experimento de Meissner-Ochsenfeld. Una característica común a todos los superconductores del tipo I es que la longitud de penetración del campo magnético (que es del orden de 10^{-6} cm) es mucho menor que la trayectoria libre media (que es del orden de 10^{-4} cm). En los superconductores del tipo II ocurre lo contrario y esto tiene como consecuencia que la forma en que ocurre la transición superconductiva, cuando un campo magnético está presente, difiere radicalmente del comportamiento que obedecen los superconductores del tipo I.

Si volvemos por un momento a la figura 4.3 veremos que la transición de un metal de su fase normal no superconductor a la fase superconductor, a una temperatura dada, ocurre para uno y sólo un valor del campo magnético crítico. La transición de fase es una transición súbita. En un superconductor del tipo II existe toda una gama de valores del campo magnético para los cuales el material es simultáneamente superconductor y metal normal (figura 4.4). En esta región, llamada fase mixta, el material puede ser portador de una corriente eléctrica sin resistencia y, además, permanecer como tal aun si se trata de campos magnéticos grandes. Así se han construido superconductores que, una vez que se establece en ellos una corriente de 20 a 30 amperios, pueden generar campos magnéticos enormes sin requerir para ello de energía alguna.

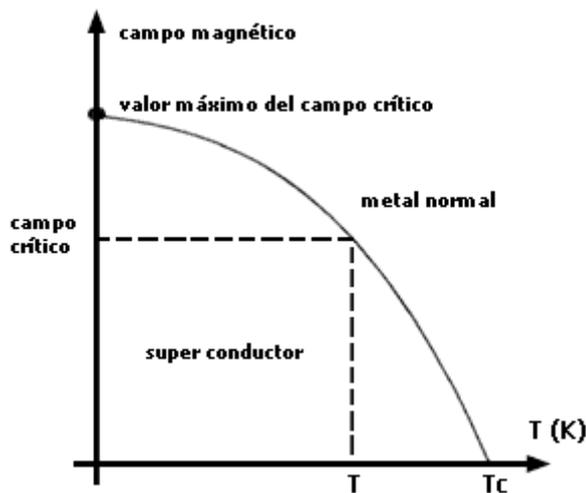


Fig.4.3 El comportamiento del campo magnético crítico para un superconductor I como función de la temperatura.

Pero retrocedamos un poco para preguntarnos la causa del fenómeno de la superconductividad. La idea básica al respecto fue propuesta en 1950 por H. Fröhlich en Inglaterra y John Bardeen en EEUU. De acuerdo con nuestro modelo de un conductor metálico, los electrones que no están firmemente ligados a los átomos encuentran una resistencia proveniente de estos últimos en su desplazamiento a través del metal. La razón es que, en realidad, estos átomos no están completamente en reposo. Viben a lo largo de tres direcciones perpendiculares entre sí, alrededor de sus posiciones de equilibrio, como si fuesen resortes. Este movimiento es producido por la resultante de todas las fuerzas que sobre cada átomo individual ejerce el resto de los átomos que componen el metal. Y son precisamente estas vibraciones las que impiden el paso libre



de los electrones. Sin embargo, Fröhlich y Bardeen argumentaron que, a medida que la temperatura disminuye, las vibraciones dejan de obstruir el flujo de electrones conduciéndolos como lo hace con un bote un oleaje regular. En otras palabras, las mismas vibraciones de los átomos se convierten en el agente que hace que un metal sea superconductor. Y, de acuerdo al principio de incertidumbre de Heisenberg, esta vibración jamás puede desvanecerse aun en el cero absoluto. Así pues, a temperaturas muy bajas las vibraciones de los átomos y el movimiento de los electrones se sincronizan. Al hacerlo, los electrones viajan suaves y alegremente junto con las vibraciones como un buen surfer lo hace con la cresta de una ola (Figura 4.5).

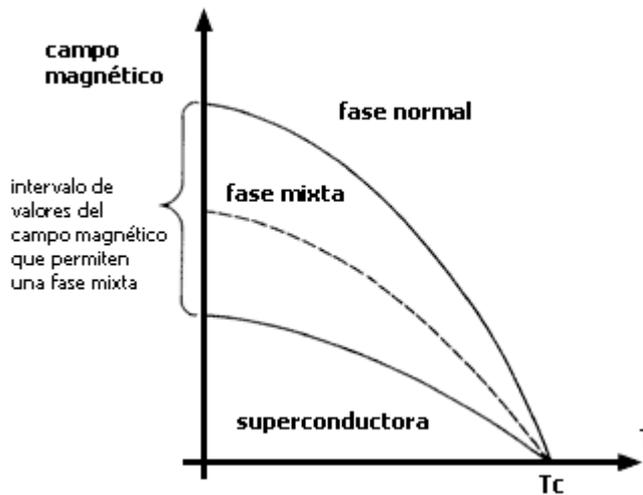


Fig.4.4 El comportamiento del campo magnético crítico para un superconductor del tipo II como función de la temperatura.

¿Por qué entonces, puede uno preguntar, los metales que son comparativamente malos conductores a temperaturas normales son los más aptos para ser buenos superconductores? El argumento de Fröhlich y Bardeen se basa en que dichos metales tienen un fuerte efecto dispersor sobre los electrones a temperaturas altas. Así que al enfriarlos deben tener un fuerte efecto sobre los electrones a bajas temperaturas cuando las vibraciones de los átomos y el movimiento de los electrones se coordinan entre sí. Por lo tanto, entre más pesado sea un elemento, menor es su posibilidad de convertirse en un superconductor pues las vibraciones de sus átomos a bajas temperaturas serán comparativamente más lentas que para un metal ligero. Así pues, los isótopos más ligeros de un elemento dado serán superconductores a temperaturas más elevadas que los pesados. Este efecto fue previsto por Fröhlich y comprobado experimentalmente.

Aun cuando la hipótesis del efecto fuera puesta dentro de un modelo más riguroso en 1957 por Bardeen, Cooper y Schrieffer en EEUU y por N. N. Bogoliubov en la URSS, las correspondientes teorías no ofrecían entonces una forma confiable de predecir qué sustancias son candidatos viables a convertirse en superconductores ni la temperatura en que se daría el fenómeno. La solución al problema fue encontrada, también en 1950, por B. T. Matthias y John K. Hulm, en EEUU, quienes con gran paciencia probaron un compuesto tras otro hasta que, paulatinamente, fue emergiendo la regla deseada. El factor decisivo para determinar qué tan fácilmente un compuesto se convertía en superconductor a bajas temperaturas es el número de electrones de valencia. Éstos son los que se encuentran menos ligados al núcleo atómico y determinan la afinidad química del compuesto. Los únicos compuestos o elementos que se



transforman en superconductores son aquellos que, en promedio, tienen entre dos y ocho electrones de valencia por átomo. Y en este intervalo, los materiales con número impar de electrones de valencia por átomo, tres, cinco o siete, son los que se convierten en superconductores con mayor facilidad.

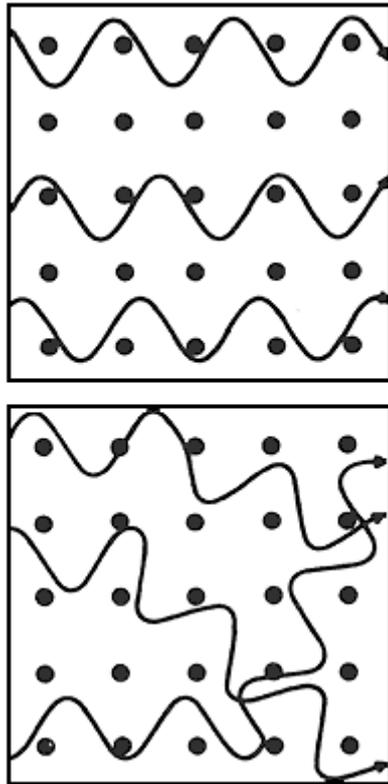


Fig.4.5 Electrones superconductores (líneas onduladas en la parte superior de la figura) interactúan en forma ordenada con los átomos de un cristal (círculos negros). Los electrones ordinarios son desviados por los átomos (parte inferior de la figura).

Así que hoy en día se cuenta con una guía muy específica para sintetizar superconductores. Desde luego esta condición no es única, existen otros factores que también son determinantes. Por ejemplo, se sabe que la superconductividad es favorecida por ciertas estructuras cristalinas, por el espacio del cristal no ocupado por átomos, etc. Esto ha dado lugar a innumerables compuestos formados por elementos que por sí mismos no son superconductores pero cuya combinación sí lo es. El silicio y el cobalto constituyen un caso típico. El silicio no es metal, ni siquiera es un buen conductor de la electricidad. El cobalto tiene dos peculiaridades que lo descalifican completamente como superconductor: nueve electrones de valencia y es fuertemente magnético, como el hierro. Sin embargo, si ambos se combinan para formar una estructura cúbica simple se convierten en un superconductor, pues el silicio neutraliza el poder magnético del cobalto y reduce el número promedio de electrones de valencia por átomo hasta caer en el intervalo apropiado.

Hasta hace poco, digamos los últimos cinco años, la tendencia en la investigación científica en este campo se ha polarizado fuertemente hacia la búsqueda de materiales superconductores que sean interesantes desde el punto de vista científico y tecnológico. Y el descubrimiento más interesante a lo largo de estas líneas lo constituyen los llamados superconductores exóticos, esto es, superconductores que



muestran propiedades inesperadas y que hasta hoy exhiben un comportamiento que no ha sido posible interpretar teóricamente. Así, los investigadores intentan sintetizar este tipo de compuestos pues cada nuevo miembro de esta clase de materiales arroja nueva evidencia sobre el comportamiento de tales materiales a bajas temperaturas. De entre todas estas clases de materiales, quizás lo más impactante sean los superconductores orgánicos, descubiertos por investigadores de la compañía Dupont a principios de la década de los años sesenta, con los que el vasto campo de la química orgánica se abrió al campo de la física de los metales. La temperatura de transición más alta reportada hasta 1984 en los superconductores orgánicos es de 2.3 K, así que la búsqueda de este tipo de compuestos con temperaturas de transición mayores continúa.



5. Tipos de superconductores.

5.1 Sus diferencias .

Existen diferencias importantes entre los superconductores que permiten clasificarlos en dos grandes grupos.

Superconductores tipo I: También conocidos como superconductores ideales, o suaves. La categoría de superconductores tipo I está comprendida principalmente por metales puros los cuales presentan algún tipo de conductividad a temperatura ambiente son mecánicamente suaves y de fácil obtención en un alto grado de pureza y libres de esfuerzos mecánicos internos, exhiben semejanzas en su comportamiento en el estado superconductor; estos materiales requieren increíbles temperaturas de enfriamiento. Esta categoría de materiales fue descubierta primero.

A continuación tenemos una lista de estos materiales con su respectiva temperatura de transición.

ELEMENTO	TEMPERATURA DE TRANSICIÓN (T_c) K
PLOMO	7.2K
LANTANO	4.9K
TANTALIO	4.47K
MERCURIO (PRIMER ELEMENTO SUPERCONDUCTOR DESCUBIERTO EN 1911)	4.15K
ESTAÑO	3.72K
INDIO	3.40K
TALIO	1.70K
RENIO	1.697K
PROTACTINIO	1.4K
TORIO	1.38K
ALUMINIO	1.175K
GALIO	1.10K
GADOLINIO	1.083K
MOLIBDENO	0.915K
ZINC	0.85K
OSMIO	0.66K
ZIRCONIO	0.61K
AMERICIO	0.6K
CADMIO	0.517K
RUTENIO	0.49K
TITANIO	0.40K
URANIO	0.20K
HAFNIO	0.128K
BERILIO	0.1K
TUNGSTENO	0.026K
PLATINO	0.0019K
RODIO	0.000325K



Fig.5.1 Elementos superconductores tipo I

Otros elementos pueden ser llevados a estado de superconductividad por medio de la aplicación de alta presión cuyo valor puede ser de miles de atmósferas. En la tabla periódica vemos una lista de estos materiales así como los mencionados anteriormente.

KNOWN SUPERCONDUCTIVE ELEMENTS

■ BLUE = AT AMBIENT PRESSURE
■ GREEN = ONLY UNDER HIGH PRESSURE

1	2											10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
1	H	IIA																		0	He																	
2	3	4											5	6	7	8	9	10																				
2	Li	Be																		B	C	N	O	F	Ne													
3	11	12	IIIB	IVB	VB	VIB	VIB	VII	IB	IIB	13	14	15	16	17	18																						
3	Na	Mg																		Al	Si	P	S	Cl	Ar													
4	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36																				
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr																				
5	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54																				
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe																				
6	55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86																				
6	Cs	Ba	*La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn																				
7	87	88	89	104	105	106	107	108	109	110	111	112																										
7	Fr	Ra	+Ac	Rf	Ha	106	107	108	109	110	111	112																										

* Lanthanide Series	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
+ Actinide Series	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Fig.5.2 Elementos superconductores conocidos.

Los superconductores tipo I son llamados “superconductores ideales”.

En estos materiales a cualquier temperatura T , tal que $T < T_c$, el estado superconductor podía ser destruido por la aplicación de un campo magnético de intensidad mayor que cierto campo magnético crítico.

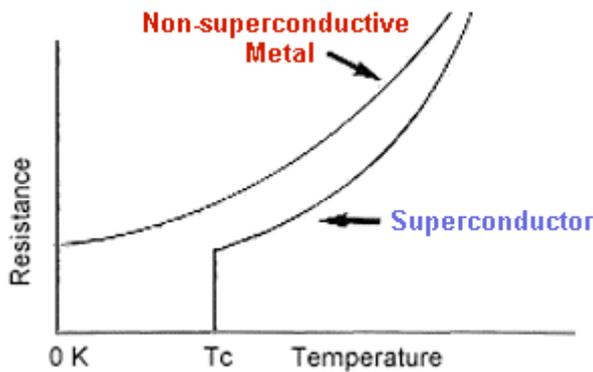


Fig.5.3 Gráfica de T_c -R de un material superconductor tipo I

Superconductores tipo II. El comportamiento de muchas aleaciones y de algunos de los metales superconductores más refractarios es complejo e individual, particularmente con respecto a la forma como resultan afectados en el estado



superconductor en presencia de un campo magnético. A estos superconductores se les ha dado el nombre de superconductores tipo II.

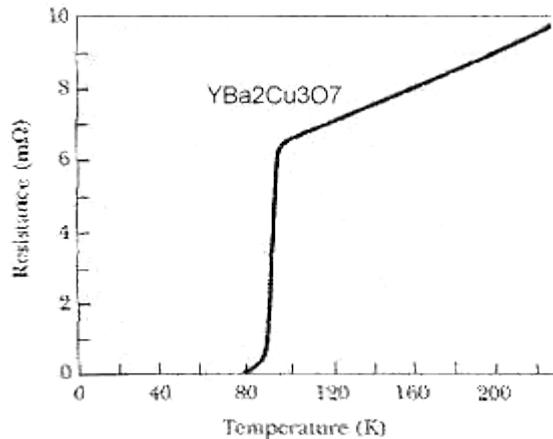


Fig.5.4 Curva de respuesta T vs R de un material superconductor tipo II

En 1957 por primera vez, el científico soviético Abrikosov publicó un estudio teórico en el que señalaba que podía haber otra clase de superconductores con propiedades diferentes de los estudiados hasta entonces. Daba como característica esencial de estos materiales el hecho de que presentan una energía superficial negativa para fronteras que separan la parte que se encuentra en estado normal de la parte que se encuentra en estado superconductor del material.

Hay que tener en cuenta que si la superconductividad se conserva aun bajo la influencia de campos magnéticos intensos, se les conoce también a estos superconductores de tipo II con el nombre de superconductores duros o de campo intenso.

Es muy importante distinguir entre lo que es el estado mixto y lo que es el estado intermedio. Recuérdese que el estado intermedio aparece en los superconductores tipo I que lleva a asignarle un valor de factor de desmagnetización diferente de cero; el estado mixto por otra parte, es una característica intrínseca de los superconductores tipo II y que aparece aún si la forma de la muestra es tal que lleve a asignarle un valor de factor de desmagnetización diferente de cero.

ALEACIÓN	TEMPERATURA DE TRANSICIÓN (T_c) K
$\text{Hg}_{0.8}\text{Tl}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8.33}$	138K
$\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$	133K-135K
$\text{HgBa}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_2\text{O}_6$	123K-124K
$\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$	94K-98K
$\text{Tl}_{1.6}\text{Hg}_{0.4}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$	130K
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$	127K
$\text{TlBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$	123K
$\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.6}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Sb}_{0.1}\text{Cu}_3\text{O}_x$	130K
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$	110K
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$	80K

Fig.5.5 Algunos superconductores tipo II



- Para entender mejor estas diferencias, veamos cómo un campo magnético aplicado afecta a cada uno de los tipos de superconductores que hemos mencionado. Para ello describiremos brevemente lo que es el efecto Meissner-Oschenfeld. En 1933,

W. Meissner y R. Oschenfeld encontraron experimentalmente que un superconductor se comporta de manera tal que nunca permite que exista un campo de inducción magnética en su interior. En otras palabras, no permite que un campo magnético penetre en su interior. El campo magnético en el interior de un superconductor no sólo está congelado, sino que vale siempre cero.

Es decir, el estado de magnetización del material que pasa por la transición superconductor no depende de los pasos que se hayan seguido al establecer el campo magnético. Esta consecuencia marca también la diferencia fundamental entre lo que es un conductor perfecto y lo que es un superconductor. Por conductor perfecto entendemos un material cuya resistencia eléctrica es igual a cero. Por lo tanto un superconductor, además de presentar resistencia cero, presenta también este mencionado efecto Meissner-Oschenfeld. Se puede demostrar fácilmente que, en un conductor perfecto, el campo magnético tiene un valor constante, esto es, está congelado en su interior, pero no necesariamente vale cero, y esto trae como consecuencia que su estado de magnetización dependa necesariamente de los pasos, que se hayan seguido para magnetizarlo.

Debido al efecto Meissner-Oschenfeld, el estado de magnetización de la muestra no depende de la manera en que se llegue al estado final. Es claro que un superconductor es, además de un conductor perfecto, una sustancia en un estado en el que se presenta el efecto Meissner-Oschenfeld.

Es necesario señalar que, si bien existe una clara diferencia entre lo que es un superconductor y un conductor perfecto, los únicos conductores perfectos que se han encontrado hasta ahora en la naturaleza son, precisamente, los superconductores. Aún no se descubren conductores perfectos solamente, es decir, materiales con resistencia cero y sin que presenten el efecto Meissner-Oschenfeld.

5.2 Los superconductores ideales. El campo magnético crítico .

También correspondió a Heike Kamerlingh Onnes observar que a cualquier temperatura T , tal que $T < T_C$ el estado superconductor podía ser destruido por la aplicación de un campo magnético con intensidad mayor que cierto campo magnético crítico. Por otro lado, también notó que a cualquier temperatura $T < T_C$ en ausencia de un campo magnético, el estado superconductor podía destruirse aumentando la corriente por arriba de un valor crítico y, asimismo, que la temperatura de transición superconductor, T_C disminuía cuando la corriente que pasaba por el superconductor crecía. Los efectos de las corrientes eléctricas y de los campos magnéticos sobre el estado superconductor no son ajenos entre sí, ya que la disminución del valor de T_C , con el aumento de la corriente, se debe al campo magnético que la corriente produce. Experimentalmente se encuentra que el valor del campo crítico depende de la



temperatura, cayendo de un valor H_0 , a temperaturas muy bajas, hasta un valor de cero para la temperatura de transición T_C . Los datos experimentales revelan que la variación del campo crítico con la temperatura queda bastante bien descrita (dentro de 2% o 3%) por una parábola de la forma:

$$H_c = H_0 \left[1.0 - \left(\frac{T}{T_C} \right)^2 \right],$$

donde H_C es el campo magnético crítico y H_0 es el campo crítico extrapolado al cero absoluto. Cada material puede ser caracterizado por sus valores de T_C y de H_0 y, conociendo éstos, se puede utilizar la ecuación anterior para encontrar el campo crítico a cualquier temperatura. Es de hacer notar que las curvas experimentales de la variación del campo crítico con la temperatura no son exactamente parábolas y para describirlas de una manera más precisa de la ya señalada se requeriría un polinomio en potencias de la temperatura, que en general es de grado diferente de 2. Para la mayoría de los cálculos es suficiente con utilizar la ecuación anterior.

5.2.1 El estado intermedio .

En electromagnetismo es conocido el fenómeno de la desmagnetización, debido al cual la intensidad de campo magnético, H , en el interior de un cuerpo es un campo desmagnetizante. La forma en que este campo magnético se distribuye depende, en general, de la geometría de la muestra. Para una muestra que es un elipsoide de revolución, con un campo magnético aplicado, H_a , paralelo al eje de revolución de la muestra (figura siguiente), es posible demostrar que el campo interno es uniforme y paralelo al campo aplicado y que está dado por: $H_{\text{int}} = H_a - nM$, donde M es la magnetización y n es un factor conocido como factor de desmagnetización y que depende de la geometría del cuerpo.

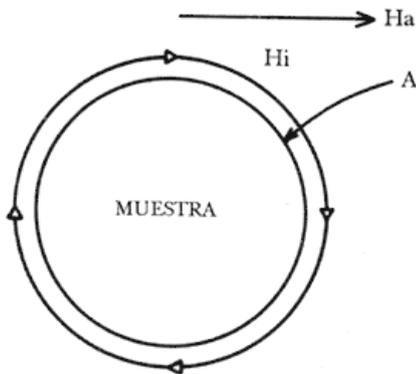


Fig.5.6 Muestra cilíndrica en el seno de un campo magnético perpendicular al eje del cilindro. En el interior del cilindro el campo magnético es mayor que fuera de él, por el factor de desmagnetización

Para un elipsoide alargado, $n = (1/e - 1)[(1/2e)\ln((1 + e)/(1 - e)) - 1]$, donde e es la excentricidad del elipsoide. Para una esfera, $n = 1/3$; para un cilindro circular recto con su eje perpendicular al campo magnético aplicado $n = 1/2$ y para el mismo cilindro, pero con su eje paralelo al campo aplicado, $n = 0$. Para el caso de un superconductor: $M = -H_{\text{int}}$ y así:



$$H_{\text{int}} = \frac{Ha}{1 - n}.$$

De este modo tendremos que el campo magnético en el interior de la muestra va a ser más intenso que en su superficie exterior y así, antes de que el campo aplicado externamente llegue al valor del campo crítico de la muestra tendremos que, en su interior, el valor del campo crítico ya ha sido alcanzado. Al imponer las condiciones de frontera que debe satisfacer el campo H (condiciones de frontera entre las regiones en estado normal y las regiones en el estado superconductor), se deduce que no existe una superficie con fronteras simples para la que se puedan satisfacer las condiciones para el campo H .

El problema puede resolverse notando que las fases normal y superconductoras pueden existir una al lado de la otra en equilibrio, de la misma manera que un líquido puede coexistir con su vapor si la presión es igual a la presión del vapor de saturación. Una posible configuración podría constar, por ejemplo, de zonas cilíndricas, delgadas, en estado normal, coexistiendo con la región superconductoras. Algunas líneas del campo magnético podrían penetrar la muestra por las regiones en estado normal. Es posible demostrar que la energía libre del sistema, para una configuración como la mencionada, es menor que la correspondiente cuando toda la muestra se encuentre en el estado normal. También es posible demostrar que es menor que si toda la muestra se encuentra en el estado superconductor.

Al estado de una muestra en el que coexisten fases normales con fases superconductoras, por efectos estrictamente de la geometría de la muestra, se le denomina estado intermedio. Existe evidencia experimental de la existencia del estado intermedio gracias al trabajo de muchos investigadores. Dos de los primeros que informaron sobre la existencia del estado intermedio fueron Shalnikov y Meskovsky, quienes, en 1945, 1947 y 1949, realizaron experimentos muy interesantes al respecto. Lo que hicieron esencialmente en sus experimentos fue explorar la presencia del campo magnético en una pequeña separación entre dos hemisferios de estaño superconductor de un diámetro de unos **4 cm**. La exploración del campo magnético entre los dos hemisferios se hizo utilizando un alambre de bismuto muy pequeño.

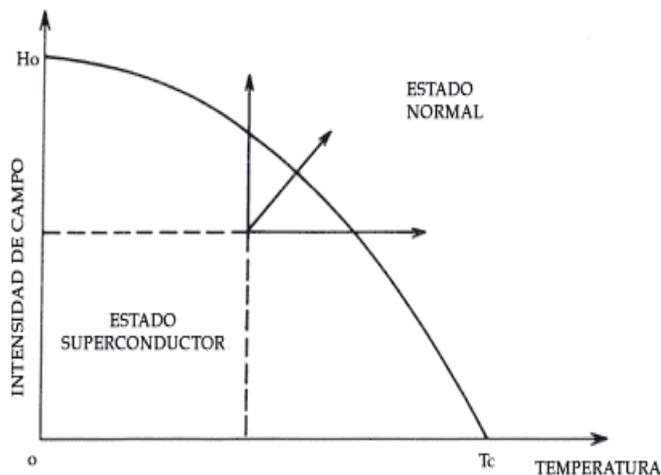


Fig.5.7 Diagrama de fases de un material superconductor Tipo I, en términos del campo magnético aplicado y la temperatura. Las regiones que quedan fuera del cuadro que



corresponde al estado superconductor, pero que quedan fuera de la zona del estado normal, corresponden al estado intermedio.

Se utilizó bismuto para aprovechar su resistividad, que es muy sensible a la presencia de un campo magnético. Por medio de la sonda de bismuto, se midió el valor del campo magnético adyacente a ella, el cual resultaba cero en la vecindad de regiones superconductoras y era igual, a H_c , en las regiones normales. Desde luego que la distribución de regiones normales y superconductoras resultó mucho más complicada que la estructura que aquí se ha sugerido, pero lo más importante es que se demostró muy claramente la coexistencia de fases normales y superconductoras, esto es, la existencia del estado intermedio (figura siguiente).

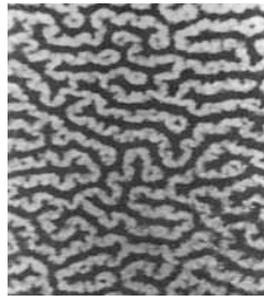


Fig.5.8 Fotografía que muestra la existencia del estado intermedio en un superconductor Tipo I. Las partes oscuras son las superconductoras y las claras son las que se encuentran ya en estado normal.

Otros métodos para la observación del estado intermedio se basan en la tendencia de las partículas de material ferromagnético a acumularse en regiones de alta intensidad de campo magnético y de partículas de material superconductor (que es un diamagneto perfecto) a acumularse en regiones de baja intensidad de campo magnético.

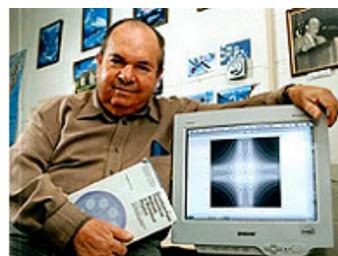
5.3 Los superconductores duros. El estado mixto.

El fenómeno físico de la superconductividad, descubierto experimentalmente, permaneció décadas sin que una teoría pudiera explicarlo, hasta que finalmente se formuló la teoría BCS que explicaba la superconductividad en los superconductores de tipo I. Esta teoría aclaraba que en estos materiales algunos electrones eran capaces de formar pares y fluir a través de canales formados por los átomos positivos del metal.

Sin embargo esta teoría seguía sin explicar satisfactoriamente la superconductividad de los superconductores de tipo II. Precisamente este tipo de superconductividad es la que han podido explicar dos de los galardonados con el Nobel de física de este año: Alexei Abrisokov del Instituto Kapitsa de Moscú, basándose en los trabajos previos del otro galardonado, el también ruso Vitali L. Ginzburg, pudo por fin formular una teoría que explicara el fenómeno de la superconductividad en los materiales de tipo II.



Vitali L. Ginzburg



Alexei Abrisokov



Su teoría tiene en cuenta la densidad del condensado superconductor y describe matemáticamente la existencia de vórtices a través de los cuales el campo magnético puede penetrar. Su teoría es capaz de predecir con detalle cómo aumenta el número de estos vórtices al aumentar la intensidad del campo magnético, explicándose así como estos materiales conservan su superconductividad con campos magnéticos muy elevados.

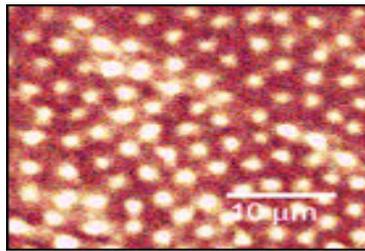


Fig.5.9 Imagen microscópica de un vórtice.

Como ya se mencionó, los superconductores Tipo II o superconductores duros presentan propiedades magnéticas muy diferentes a los del Tipo I que ya se han analizado. En 1957, por vez primera, el científico soviético Abrikosov publicó un estudio teórico en el que señalaba que podía haber otra clase de superconductores con propiedades diferentes de los estudiados experimentalmente hasta entonces. Daba como característica esencial de estos materiales el hecho de que presentan una energía superficial negativa para fronteras que separan la parte que se encuentra en estado normal de la parte que se encuentra en estado superconductor en el material.

Recordemos que la energía superficial es la energía mínima que se necesita para crear una superficie en un material. De esta manera, la inmensa mayoría de los materiales conocidos en la naturaleza tienen una energía superficial positiva, lo que significa que es necesario invertir cierta cantidad de energía para formar una superficie en un material. Por ejemplo, si tenemos un trozo de metal, para crear una nueva superficie en él (por ejemplo, partiéndolo) tendremos que invertir cierta cantidad de energía. De este modo queda claro el significado de tener una energía superficial negativa entre una parte en el estado normal y una parte en el estado superconductor. Para un superconductor duro (o Tipo II) será más conveniente, porque disminuirá su energía total, tener la frontera más grande posible entre su parte en estado normal y su parte en el estado superconductor. Esta circunstancia explica la existencia del llamado estado mixto en los superconductores Tipo II.

Visto de una manera un poco distinta, se puede decir que, como un material toma siempre la configuración de energía libre total mínima, tendremos que para un valor de la energía superficial negativa suficientemente grande entre una parte normal y una parte superconductora del material, podrían formarse un gran número de regiones normales en él cuando se aplicara un campo magnético. La configuración que tomaría el material sería tal que el área entre la parte normal y la parte conductora sería lo más



grande posible, lo que podría lograrse si el material superconductor se dividiera en una mezcla, a muy fina escala, de regiones normales y superconductoras cuyas fronteras fueran paralelas al campo magnético aplicado. De hecho, esta configuración existe y se le denomina estado mixto. Es muy importante distinguir entre lo que es el estado mixto y lo que es el estado intermedio. Recuérdese que el estado intermedio aparece en los superconductores Tipo I en virtud de la forma geométrica de la muestra; que lleva a asignarle un valor del factor de desmagnetización diferente de cero. El estado mixto, por otra parte, es una característica intrínseca de los superconductores Tipo II y que aparece aun si la forma de la muestra es tal que lleve a asignarle un valor del factor de desmagnetización igual a cero. Además, la estructura del estado intermedio es relativamente gruesa y puede verse a simple vista. El estado mixto, en cambio, presenta una estructura mucho más fina, con una periodicidad de menos de 10^{-5} cm.

El superconductor en el estado mixto está atravesado por finos cilindros de material en estado normal que son paralelos al campo magnético aplicado. Estos cilindros reciben el nombre de núcleos normales, los cuales quedan distribuidos en un arreglo periódico triangular. Al estudiar con detalle la energía libre del estado mixto del superconductor Tipo II, se obtiene que la estructura del estado mixto es como la que se muestra en la figura 5.10. También se encuentra que las propiedades del superconductor en el estado mixto varían de una manera periódica con la posición.

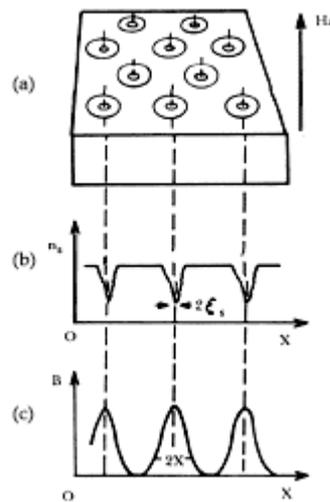


Fig.5.10 Estructura del estado mixto. Éste sólo se presenta en los superconductores Tipo II y es muy diferente en su origen al estado intermedio.

Hacia el centro de cada núcleo normal, el número de electrones en el estado superconductor tiende a cero. El material, como un todo, es diamagnético. El campo magnético aplicado recibe la oposición de un campo magnético generado por corrientes superficiales que circulan alrededor del perímetro de la muestra. Dentro de cada núcleo normal que atraviesa al material hay un flujo magnético que tiene la misma dirección que el flujo del campo aplicado. El flujo, dentro de cada núcleo normal, es generado por un vórtice de corriente persistente que circula alrededor de él, con un sentido de rotación opuesto al de la corriente en el perímetro de la muestra. El flujo total generado



en cada núcleo por la corriente que contiene es igual a un fluxón, que es un cuanto de flujo magnético. El fluxón tiene un valor de $h/2e = 2.07 \times 10^{-15}$ Weber.

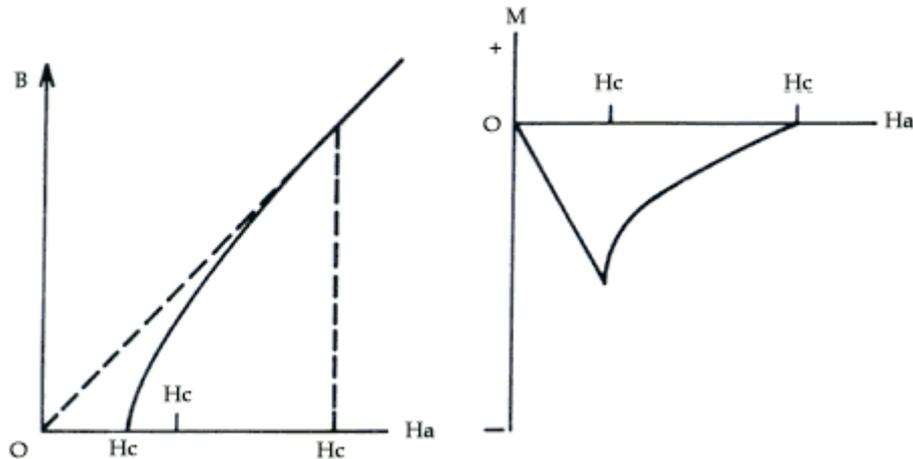


Fig.5.11 Magnetización de un superconductor Tipo II al aplicar un campo magnético.

5.3.1 Superconductores de “alta” temperatura .

Desde que la superconductividad fue descubierta en 1911 hasta 1986 no se había conseguido encontrar materiales con T_C “altas” (la mayor era de 23 K), lo que exigía que los materiales fueran enfriados a la temperatura del helio líquido (4,2 K), lo cual era muy caro y necesitaba de una tecnología muy sofisticada.

Pero en 1986 se descubrió un compuesto a base de óxidos de cobre, lantano y bario (conocida abreviadamente como BaLaCuO) que se vuelve superconductor a 35 K. Esto provocó una fiebre de estudios en tres direcciones preferentemente.

La primera fue la búsqueda de nuevos compuestos a fin de obtener una T_C cada vez mas elevada. En 1987 se superó la temperatura del nitrógeno líquido (77 K) con un compuesto a base de itrio, bario y cobre que sigue siendo el más estudiado ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$). Fue un paso importante porque ya se comienza a pensar en sus aplicaciones a gran escala, ya que el nitrógeno líquido es diez veces mas barato que el helio líquido.

La segunda dirección es la mejora de los métodos para sintetizar estos materiales.

La tercera es la comprensión de sus propiedades físicas (eléctricas, magnéticas y ópticas).

Este estudio se realiza para dos fases: A) Fase normal (por encima de la temperatura crítica), en la que se intenta saber si estos nuevos óxidos metálicos pueden clasificarse como metales tradicionales. B) Fase superconductor (por debajo de T_C), en la que se intenta determinar si las propiedades de estos nuevos compuestos pueden ser o no descritos por la teoría clásica BCS.



La síntesis de estos materiales y su estudio sigue siendo un campo importante de investigaciones.

Las observaciones de planos atómicos sucesivos en microscopios electrónicos han relevado a menudo, la existencia de nuevas fases y se especula con la posibilidad de sintetizarlos. También se correlaciona cada vez mejor los defectos en sentido amplio (diferencias estequiométricas, impurezas) con el desorden y las propiedades de los distintos compuestos.

Las estructuras cristalográficas de estas familias de óxidos de cobre han resultado ser bastante próximas y se caracterizan por la presencia de planos cobre-oxígeno llamados planos CuO_2 .

Debemos hacer constar que también se han sintetizado óxidos de estructuras cúbicas sin cobre o compuestos a base de carbono, cuya estructura tridimensional y composición química no se asemejan a las de los óxidos a base de cobre, es decir, hay varias clases de superconductores de alta temperatura crítica.

Los nuevos compuestos más prometedores vienen en forma de películas delgadas, debido a que en los cristales usuales se pueden observar numerosos defectos de todo tipo y a todas las escalas susceptibles de influir fuertemente en las propiedades físicas y en cambio en las capas delgadas se pueden aislar un defecto específico, estudiarlo e incluso en ciertos casos sacarle provecho.

Es también en las capas delgadas donde hoy se registran las mayores densidades de corriente (intensidad por sección transversal). Las altas densidades de corriente son un requisito indispensable para las aplicaciones que necesitan corrientes importantes o campos magnéticos intensos.

Hay un límite absoluto para la densidad de corriente que puede recorrer un superconductor sin disipación de energía. Según la teoría BCS, esta limitación viene dada por la energía cinética que adquieren los pares de Cooper, cuando esta energía supera la de desacoplamiento, destruye los pares y con ellos la superconductividad y restaura el efecto Joule.

También hay otras causas, como impurezas o defectos cristalinos, que hacen que la densidad de corriente crítica medida sea inferior al límite teórico, estimado en 10^{14} A/m².

Pero es muy frecuente que la corriente crítica medida disminuya en presencia de un campo magnético, por razones que tienen que ver con la naturaleza de los defectos, que limitan su valor y con la aparición en un campo magnético de nuevas fuentes de disipación todavía mal conocidas.

Los físicos tratan de comprender mejor las propiedades de estos compuestos, que son muchos más complejas que las de los elementos superconductores a baja temperatura (clásicos).

Para el estudio en la fase normal, se concibió el nivel de Fermi, este nivel aparece por el principio de exclusión de Pauli, que prohíbe que dos electrones se



encuentren en el mismo estado; ello obliga a ocupar niveles de energía cada vez mayor, hasta uno de energía máxima, denominado nivel de Fermi.

La detección del nivel de Fermi en fase normal de los óxidos superconductores se realiza mediante el efecto fotoeléctrico o fotoemisión, es decir, la emisión de electrones arrancados al metal cuando este es irradiado por una onda electromagnética de alta energía. La medida de la energía electrónica de que ocupan inicialmente en el compuesto. Pero este método no es muy fiable o muy complicado, porque es un método muy sensible a cualquier deterioro fisicoquímico de la superficie del material.

Los resultados actuales, en el estado normal, concuerdan en establecer la existencia de una energía máxima para los fotoelectrones lo cual es compatible con la existencia con un nivel de Fermi. Los experimentos ópticos en el infrarrojo ayudan.

Si el metal es conductor perfecto, toda la luz se refleja a causa de la completa libertad de movimiento de los electrones, cosa que no ocurre en un metal ordinario. Es decir, hay una relación directa entre la conductividad de un metal y su capacidad de reflejar la luz.

Para comprender la fase normal, se siguen dos caminos:

El primero es mejorar la descripción en términos de líquidos de Fermi y el segundo considera que hay que renunciar totalmente a ella.

Este último punto de vista es el que ha adoptado hace ya varios años el teórico P.W. Anderson, de la Universidad de Princeton. Según él, contrariamente al caso del líquido de Fermi, en el que los electrones son portadores de una carga eléctrica y de un "spin" (momento cinético intrínseco), estas dos magnitudes están dissociadas en el estado normal de los nuevos compuestos. El transporte de carga correría a cargo de los "holones" (partículas sin carga pero con spin) que transportarían el spin. Por ahora este modelo tiene una sola dimensión espacial. Se supone que estos conceptos son extensibles a la geometría bidimensional de los planos cobre-oxígeno de los óxidos superconductores.

La caracterización de la fase superconductor ha progresado en gran parte gracias a la mejora de la calidad de las muestras. En lo tocante, a estudios fundamentales, el mejor terreno, pese a su reducido tamaño, es el de los monocristales, pues se puede acceder a todas las orientaciones cristalográficas y estudiar como las propiedades del compuesto dependen de la dirección espacial considerada. Uno de los progresos más recientes ha consistido en hacer crecer monocristales carentes de ciertos defectos inherentes a la estructura metálica de dichos materiales.

Los resultados más notables de reflectividad en fase superconductor se obtuvieron en 1990 con un cristal desprovisto de defectos. El equipo IBM observó en el infrarrojo lejano un coeficiente de reflexión estrictamente igual a la unidad, característico de un conductor perfecto, pero únicamente en la dirección X.

A partir de una cierta frecuencia, la reflectividad deja de ser total. Es importante poder localizar dicha frecuencia, pues de ella se deduce el valor de la banda prohibida, que corresponde a la energía necesaria para romper un par de Cooper. Pero una



predicción fundamental de la teoría BCS es que la banda prohibida expresada en Kelvin, es igual a 3,5 veces la temperatura crítica. El valor 3,5 es importante porque esta ligado a la intensidad de reacción de los electrones, una interacción que esta en el origen de los pares de Cooper, 3,5 significa un acoplamiento débil entre la red cristalina y los pares de electrones.

La medida del equipo IBM sitúa la banda prohibida cerca de 700 K, valor muy superior a la temperatura crítica de 90 K. El factor de 3,5 queda pues ampliamente rebasado. Las medidas por efecto fotoeléctrico por debajo de T_C confirman la presencia de un umbral de energía, aquí también dos veces mayor que el valor previsto por la teoría BCS.

Actualmente se dispone de muchos experimentos que concuerdan en asignar al cociente entre la banda prohibida y la temperatura crítica un valor muy superior al que prevé la teoría BCS para un acoplamiento débil. Estos resultados sugieren que la teoría clásica ha de tener en cuenta un acoplamiento fuerte, tal vez con los fonones, es decir, con las vibraciones de la red cristalina. Pero se consideran también otras interacciones, por ejemplo con las fluctuaciones colectivas de los momentos magnéticos de los iones de cobre.

La estructura cristalina natural de los superconductores de alta temperatura, comparada con la de la mayoría de superconductores clásicos que son generalmente metales puros o aleaciones metálicas, es compleja. Esta formada por un apilamiento de capas de átomos de distinta naturaleza.

Para comprender mejor el papel de estas capas, los investigadores empezaron a manipular dichos óxidos y a fabricar unas estructuras artificiales, las superredes superconductoras. Estas superredes están formadas por capas delgadas del superconductor a estudiar, alternando con capas de otros materiales, cuya composición y cuyo espesor se hacen variar a voluntad.

Para comprender mejor los nuevos materiales que han ido apareciendo en los últimos años hay que dilucidar la relación entre su estructura cristalina y su superconductividad. Ahí es donde ha resultado muy útil la fabricación "a medida" de apilamientos de finas capas de tales superconductores : las superredes.

¿Que son las superredes? Partiendo de la idea de que los óxidos superconductores de alta temperatura cristalina tienen por si mismos una estructura en capas, era tentador para el experimentador invertir en la formación de dichas capas, modificar su apilamiento natural y su composición química, a fin de construir toda una panoplia de materiales, las superredes, auténticos híbridos que ayudarían a forjar los conceptos importantes.

Estas estructuras artificiales están formadas por superposición de capas ultradelgadas de uno o más compuestos, superconductores o no. Cada capa consta de un número variable de planos atómicos, que puede estar comprendido entre uno y varias decenas. Cuando una capa es lo bastante gruesa, los planos atómicos se disponen por si mismos como en el material masivo, y se esta en presencia de una doble periodicidad en la dirección perpendicular a las capas. La periodicidad creada artificialmente, de ahí el nombre de superred.



Las superredes de óxidos superconductores fueron realizadas por primera vez en la Universidad de Ginebra en 1989 y luego muy rápidamente al año siguiente en Estados Unidos.

La temperatura crítica disminuye rápidamente al aumentar la distancia entre capas superconductoras sucesivas. Esta explosión de actividades está ligada a las sorprendentes posibilidades que ofrecen las técnicas de punta de posición de capas delgadas, con la epitaxis por pulverización catódica o por chorros moleculares. Esta última técnica debe sus rápidos progresos a las exigencias de la fabricación de las superredes semiconductoras.

¿De qué se trata? Es un recinto al vacío, se dirigen uno o varios chorros de átomos o de moléculas sobre un sustrato en el que se depositan. A medida que los átomos van llegando, se va construyendo el cristal, que puede formarse sin ningún defecto si el proceso se lleva cabo cuidadosamente. Para formar las superredes de óxidos superconductores, los chorros contienen una mezcla de los átomos necesarios en proporciones calculadas de antemano. El amontonamiento de los átomos puede detenerse en todo momento tras el depósito de un cierto número de planos atómicos, para proceder luego al depósito de otra capa de distinta composición. Aplicando tales técnicas a los óxidos superconductores, cabe pensar en fabricar estructuras dentro de las cuales se ha modificado el número de planos CuO_2 de una malla elemental (en los materiales masivos, la temperatura crítica depende del número de planos de CuO_2 por malla elemental). También se puede cambiar la secuencia de apilamiento entre los grupos de planos de CuO_2 y luego observar como estos cambios estructurales modifican la temperatura crítica.

Los primeros resultados de los experimentos, en la Universidad de Ginebra 1989, superaron las previsiones más optimistas. El examen por rayos X demostró que las superredes preparadas por pulverización catódica tienen una calidad cristalina superior a la de las capas simples. Se llega incluso a depositar las capas malla elemental por malla elemental, lo cual corresponde a espesores extremadamente débiles, del orden de 12 Angströms, el compuesto más utilizado en estos experimentos ha sido, YBaCuO .

Por medio de estas superredes, en las que alternan capas de YBaCuO y de PrBaCuO se ha estudiado la evolución de las propiedades superconductoras con el espesor de las capas. En 1990 se demuestra que la temperatura crítica decrece rápidamente cuando aumenta la distancia entre los grupos de planos de CuO_2 .

La superconductividad aparece pues a una temperatura mucho más baja en una capa formada por una malla aislada de YBaCuO que en una capa gruesa cuya temperatura es de 90 K. Para obtener una elevada temperatura crítica parece importante apilar las mallas lo cual sugiere que las mallas no se comportan independientemente unas de otras.

Se produce un nuevo fenómeno que es un "ensanchamiento" de la transición, el material no pasa bruscamente el estado superconductor a una temperatura dada sino que va perdiendo paulatinamente su resistencia al disminuir la temperatura.



La interpretación de estos resultados es objeto todavía de muchas investigaciones. El cambio de la temperatura de transición superconductor al separarse los planos de CuO_2 indica que el acoplamiento entre planos contribuye a aumentar esta temperatura. No obstante, todavía no se ha descubierto la manera de como el acoplamiento modifica la temperatura crítica. El ensanchamiento de la transición esta vinculado a la aparición espontánea de "vórtices" de corriente en los superconductores de dos dimensiones.

En los superconductores convencionales, los vórtices sólo aparecen en presencia de campo magnético y pueden visualizarse como largos torbellinos de corriente que atraviesen el material.

En los óxidos superconductores, sin embargo, la situación es distinta. Ante todo, en las capas cuasidimensionales como las que aquí nos interesan, los vórtices pueden aparecer espontáneamente en ausencia de campo magnético.

Los vórtices nacen por pares y cada vórtice esta ligado a un antivortice en el que la corriente circula en sentido contrario. Como la energía de un vórtice es proporcional a su longitud, cuanto mas delgadas son las capas, mas fácil es crear estos pares vórtice/antivortice. A baja temperatura, ambos están ligados. Al aumentar la temperatura es de esperar que estos pares se disocien a una cierta temperatura característica. El punto crucial es que estos vórtices se volverán independientes, unos de otros, por encima de esta temperatura. Dicho movimiento consume energía y todo ocurre como si en el material apreciase una resistencia eléctrica. La temperatura a la que se disocian los vórtices es pues la temperatura de transición del sistema ya que, por encima de ella, la resistencia deja de ser nula. Lo esencial es que esa temperatura de transición es mas baja que la temperatura crítica del material grueso. Cuanto más delgada es la capa, mas se reduce la temperatura crítica. Así, el intervalo de temperatura en el que se encuentran los vórtices libres aumenta: es el "ensanchamiento" observado por los investigadores. Esta transición, llamada BKT, encierra todavía muchos misterios. Las superredes claro esta, son los instrumentos idóneos para resolver la controversia, ya que permiten relacionar de un modo continuo la malla única y el superconductor masivo.

En los superconductores de alta temperatura, al aplicarles un campo de unos 10 Tesla, la resistencia del material podía hacerse hasta cien veces superior a la del cobre. La razón se descubrió pronto: los vórtices en las cerámicas superconductoras no permanecen fijos en una estructura triangular rígida, sino que se van desplazando caóticamente. Puesto que cada vórtice esta constituido por una corriente eléctrica que circula alrededor de un núcleo de materia normal no superconductor, al aplicar una corriente eléctrica adicional a la muestra esta se suma a la corriente que circula a un lado del vórtice y se resta a la del otro. Como resultado se produce una fuerza que actúa sobre la línea de vórtice semejante a la que aparece en el ala de un avión. Si las líneas de vórtices se mueven debido a esta fuerza gastaran energía de la corriente y aparecerá una resistencia eléctrica. Hoy en día se trabaja intensamente para solucionar este problema.

Una de las estrategias que más éxito ha tenido ha sido la de fijar los vórtices mediante impurezas estratégicamente colocadas (dopaje): de esta forma consigue equipararse su comportamiento al de un superconductor clásico, al impedir el



desplazamiento de los vórtices y el que este movimiento extraiga energía de la corriente suministrada.

5.3.1.1 Tipos de superconductores de alta temperatura.

Tanto los superconductores de alta temperatura, llamados en alguna ocasión de primera generación, como el BaLaCuO , como los de segunda generación YBaCuO , poseen estructuras que derivan de la perovskita.

El primero es una solución sólida, de fórmula general: $\text{Ba}_x\text{La}_{2-x}\text{CuO}_{4-y}$, mientras que el segundo tiene como fórmula general: $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-\delta}$, es una fase única.

Ambos son no estequiométricos en cuanto al contenido de oxígeno, lo que afecta de manera importante a sus propiedades superconductoras, y en concreto a su T_C .

BaLaCuO

Existe una familia de fases cristalinas denominadas frecuentemente “ Fases de Ruddlesden y Popper” , cuyas estructuras y composiciones derivan formalmente de la perovskita, por combinación de bloques de ésta, $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}\text{O}_3$ y capas $\text{A}^{\text{II}}\text{O}$ de metal oxígeno, donde A^{II} es a menudo un metal alcalinotérreo. La fórmula general de esta primera fase corresponde a: $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$.

La segunda de las fases corresponde a la fórmula general K_2NiF_4 . Si en lugar de Titanio (tetavalente) tenemos cobre (divalente), y en vez de estroncio (divalente) tenemos lantano (trivalente) la composición sería La_2CuO_4 .

Si en La_2CuO_4 sustituimos parte del lantano por bario, ya tenemos $\text{Ba}_x\text{La}_{2-x}\text{CuO}_{4-y}$ y la disminución de carga iónica que supone la introducción del bario ha de verse compensada por la eliminación parcial de oxígeno, por la oxidación, también parcial, del cobre o por ambas cosas a la vez.

En los dos casos se introduce, formalmente al menos Cu^{3+} en la estructura, lo que si bien desde un punto de vista químico es aceptable, no implica necesariamente la pérdida de tres electrones por algunos átomos de cobre.

Los datos de densidades electrónicas en el espacio internuclear de los sólidos iónicos puede obtenerse a partir de medidas muy precisas de las intensidades de difracción de rayos X tras los pioneros trabajos de Schoknecht, y Wolfe. Dichos estudios demuestran que ni siquiera en el NaCl esta totalmente ionizado como Na^+ sino que la densidad electrónica esta desigualmente compartida entre cada átomo y los que le rodean.

Por otra parte, al ser estos superconductores muy a menudo metálicos por encima de la T_C y poseer consecuentemente electrones colectivos, la idea de iones bien definidos es quizás menos evidente aún. Por lo demás el hueco electrónico parece estar situado en las proximidades del oxígeno.

Tanto Shapligin, Kaskhan y Lazarov, como Michael, ErRahko y Raveau, estudiaron dicha solución sólida, observando que poseía excelentes propiedades metálicas , y que su resistividad eléctrica disminuía de manera muy marcada con la temperatura.

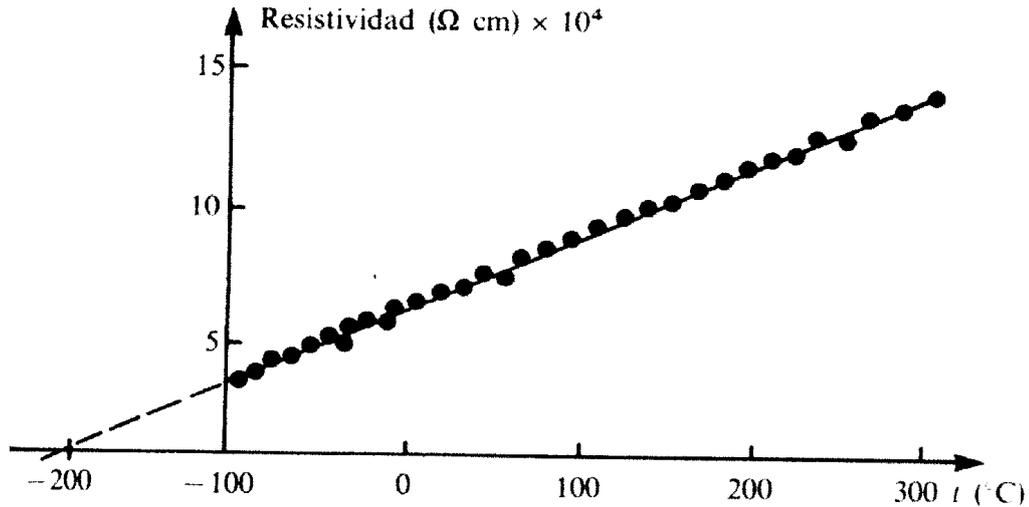


Fig.5.12 Resistividad de $\text{BaLa}_4\text{Cu}_5\text{O}_{13.4}$ en función de la temperatura.

Sin embargo, ninguno de estos autores continuo la medida de la conductividad por debajo de -100°C , a pesar de que una simple extrapolación lineal de los datos de resistividad sugieren que ésta se haría cero en torno a -200°C . En la práctica, sin embargo, ρ no se hace 0 a -200°C sino bastante más abajo, en torno a los -233°C . A.K.Muller y G.Bednorz si que continuaron la medida hasta la temperatura del helio líquido, y ello además de permitirles obtener el Premio Nóbel de Física en 1987, puso en marcha una de las revoluciones más impresionantes de la historia de la ciencia. Conviene precisar que las muestras preparadas inicialmente por Bednorz y Muller no alcanzaron $\rho=0$ hasta unos 10K, si bien la resistividad comenzaba a disminuir, lo que a veces se denomina T_c en torno a los 30K.

Otro aspecto destacado del trabajo de Bednorz y Muller es que demostraron la importancia de las condiciones de preparación, y en particular temperatura y presión de oxígeno utilizadas en la síntesis, en las propiedades superconductoras, y, sobre todo, en T_c y ρ .

También demostraron ambos, en una publicación posterior la influencia de la naturaleza del catión divalente en la estructura: bario (Ba) o sus homólogos alcalinotérreos, Sr y Ca, observándose que era el de tamaño intermedio, el estroncio, el que daba lugar a las temperaturas de transición más altas.

Quizás inducido por estos datos, y por su trayectoria anterior en el estudio de la influencia de la presión en las propiedades superconductoras, Paul Chu, demostró la marcada influencia de dicha magnitud en T_c .

A la vista de dicho efecto y otras consideraciones Chu junto con Wu, y otros, se dedicó a sustituir el lantano por diferentes cationes de las tierras raras, lo que en cierta medida equivale a modificar la estructura aplicando una presión interna.



YbaCuO.

En marzo de 1987 Chu y Wu consiguieron superconductividad a 93K en una fase mixta y mal caracterizada del sistema múltiple Y-Ba-Cu-O. La superconductividad se hacia accesible a cualquier laboratorio que tuviera nitrógeno líquido, sin embargo la muestra de Wu y Chu no era fase única, sino una mezcla de fases. De hecho, el polvo microcristalino estaba constituido por granos verdes y otros negros y daba un diagrama de difracción diferente, aunque no mucho, del observado con el BaLaCuO.

5.4 Los nuevos materiales superconductores.

En 1986 se anunció el descubrimiento de unos nuevos materiales superconductores que eran cerámicos y que presentaban una temperatura de transición superior a cualquiera de los materiales existentes en esas fechas. Al escribir estas líneas la temperatura crítica de transición superconductor más alta reportada es de alrededor de 135K, bastante arriba de la temperatura de ebullición del nitrógeno líquido, que es un refrigerante de precio muy económico y fácil de obtener. También hay indicios muy prometedores de que se podrán lograr temperaturas de transición quizá por arriba de 200K.

El descubrimiento de este nuevo tipo de superconductores fue realizado por J. C. Bednorz y K. A. Müller. Por vez primera, después de más de 12 años fue posible encontrar una sustancia con una temperatura de transición superior a 23.3 Kelvin. En su investigación leyeron un artículo científico que resulta pieza clave en su trabajo. Se debía a los científicos franceses C. Michel, L. Er-Rakho y B. Raveau, y en él se presentaba un nuevo material cuyas características de ser un óxido metálico nuevo de cobre de valencia mixta lo convertían en candidato ideal para presentar superconductividad, de acuerdo con las hipótesis de trabajo de Bednorz y Müller. La composición de este material es: $\text{BaLa}_4\text{Cu}_5\text{O}_{13.4}$. Bednorz y Müller empezaron a explorar sus propiedades, variando la concentración de Ba. En la primavera de 1986 publicaron su artículo anunciando la superconductividad a una temperatura de 35 Kelvin en esta clase de compuestos. En éstos, el arreglo de los iones corresponde a una geometría típicamente conocida como perovskita y que es muy común entre los materiales llamados ferroeléctricos.

El rápido progreso que se ha alcanzado para encontrar materiales de este tipo, con temperaturas de transición superconductor cada vez más altas, ha sido realmente sorprendente. Muy pocos avances científicos, si es que ha habido alguno, han generado tal flujo de actividad científica casi frenética en todo el mundo y, al mismo tiempo, un interés inmediato y muy grande entre el público en general. Lo que la inmensa mayoría pensaba ya como algo imposible es ahora algo real y palpable: tener superconductividad a temperaturas mayores que las del nitrógeno líquido.

Casi inmediatamente después del anuncio del descubrimiento de Bednorz y Müller, muchos grupos de científicos en el mundo se lanzaron a tratar de obtener temperaturas de transición más altas. Uno de los grupos más exitosos ha sido el del doctor Paul Chu, de la Universidad de Houston, uno de los primeros en darse cuenta de la importancia del descubrimiento de Bednorz y Müller, quien se dedicó de lleno a la investigación de este tipo de materiales. Pronto encontraron que la temperatura crítica podía ser aumentada a 57 Kelvin aplicando presión al material. Tanto la magnitud del



cambio en T_C , como el hecho de que aumentara con la presión aplicada eran anormales si se comparan con los superconductores conocidos con anterioridad a estos nuevos materiales. Con esto en mente, Chu y sus colaboradores empezaron a buscar maneras de simular una "presión interna" en estos materiales reemplazando el lantano (La) con iones parecidos, como el de itrio (Y). A fines de febrero de 1987, Chu anunció que había encontrado un compuesto que tenía una temperatura de transición al estado superconductor mayor de 90 Kelvin. La composición de este material está dada por $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. Casi simultáneamente se anunció la obtención de un material de composición semejante y propiedades similares en China. En unos pocos días, con composiciones que eran variantes de la reportada por Chu y sus colaboradores, una docena de grupos alrededor del mundo informaron sobre la obtención de materiales superconductores cerámicos con temperaturas de transición arriba de los 90 Kelvin, siendo a su vez, de una manera de sintetizarlos es muy sencilla.

Es muy claro que disponer de materiales superconductores de temperatura crítica por arriba del nitrógeno líquido es una realidad. También comienza a ser muy claro que con ellos el mundo no volverá a ser el mismo. Es muy probable que, una vez más, la física cambiará nuestra manera de vivir como ocurrió con el advenimiento del motor eléctrico, del transistor, etcétera.

Vale la pena señalar que las perovskitas de cobre y oxígeno, los nuevos materiales superconductores, habían sido muy estudiadas en la última década, especialmente por Raveau, Michel y colaboradores. Gran parte de su trabajo sentó las bases para alcanzar un rápido progreso inmediatamente después del descubrimiento de Bednorz y Müller. El interés inicial por estos materiales radicó en la alta movilidad del oxígeno a temperaturas elevadas, lo que altera su comportamiento eléctrico, de manera tal que se había sugerido, como una de sus posibles aplicaciones, la de sensor de oxígeno. Muchos estudios han dejado bien claro ahora que las propiedades superconductoras del compuesto de itrio (Y), bario (Ba) y cobre (Cu) (muy ampliamente conocido como el 1-2-3, por su composición: $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$) dependen críticamente en la cantidad y en el ordenamiento de oxígeno, que a su vez depende de los detalles del proceso para su obtención.

Por otro lado, se ha reportado ya la manera en que el calor específico de estos materiales varía con la temperatura. Se produce de manera muy diferente de como sucede en el caso de los superconductores convencionales. En los superconductores cerámicos el calor específico varía linealmente con la temperatura. En tanto que en el caso de los superconductores convencionales, como ya hemos visto, se da una variación exponencial con la temperatura.

La estructura de estos materiales corresponde a la estructura conocida como perovskita, que es una estructura típica de los materiales ferroeléctricos. Además, el contenido, de oxígeno parece ser sumamente importante para las propiedades superconductoras.

Uno de los problemas más importantes a resolver en estos materiales y que se ha estudiado poco hasta el momento, es el que se refiere al deterioro del material, pues al transferir un cierto tiempo el material deja de presentar propiedades superconductoras. El tiempo para que esto ocurra es de semanas y depende mucho del tipo de atmósfera en que se conserven las muestras. La complejidad química de los materiales



superconductores de alta temperatura crítica implica una estabilidad limitada. De los sistemas de alta T_C , el 1-2-3 es el más susceptible de deterioro, y los de lantano, bario, cobre y oxígeno son de los más estables. El deterioro se puede evitar dando a los materiales un recubierta de protección de un material que no reaccione con la atmósfera circundante.

Como ya se ha mencionado, existe en todo el mundo un enorme interés por estos nuevos materiales.

5.5 Otros tipos de superconductores.

Si a la hora de hablar de la superconductividad ya nos han podido parecer bastante raros los superconductores cerámicos, ahora es el momento en el que, después de conocer los “extraños” compuestos que se nombran a continuación, todo parece posible dentro de la superconductividad. Parece como si un halo de misterio envolviese todo lo relacionado con este fenómeno y que, de vez en cuando, a lo largo del tiempo, algo mágico ocurriese.

5.5.1 Superconductores orgánicos.

Los conductores orgánicos son materiales formados de moléculas orgánicas relativamente grandes (de unos veinte átomos cada una). La historia de los superconductores orgánicos comenzó en 1964 cuando Bill Little de la Universidad de Stanford sugirió la posibilidad de ampliar la temperatura crítica de los superconductores y él aplicó su teoría a una cadena de polímeros.



Fig.5.13 Klaus Bechgaard, autor (junto con su equipo) de la sintetización del primer superconductor orgánico: $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$.

Los superconductores orgánicos son parte de la familia de los conductores orgánicos que incluye a las sales moleculares, polímeros y sistemas de carbono (nanotubos de carbono y compuestos de la forma C_{60}). Las sales moleculares dentro de esta familia son grandes moléculas orgánicas que manifiestan propiedades superconductoras a muy bajas temperaturas. Por esta razón son llamadas superconductores moleculares. La teoría que preveía su existencia fue formulada en 1964 por Bill Little de la Universidad de Stanford, pero el primer superconductor orgánico $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ no fue sintetizado hasta 1980 por el investigador danés Klaus Bechgaard de la Universidad de Copenhague y los miembros franceses de su equipo D. Jerome, A. Mazaud y M. Ribault. Alrededor de 50 superconductores orgánicos han sido



descubiertos desde entonces, con unas temperaturas críticas que van desde los 0,4 K hasta los 12 K (a temperatura ambiente). Los compuestos cuyas temperaturas críticas se aproximan a las poseídas por los superconductores de tipo I son muy estudiados para aplicaciones prácticas debido a sus curiosas propiedades. Estas propiedades van desde una gigantesca resistencia a los campos magnéticos aplicados, pasando por sus rápidas oscilaciones y hasta su efecto de apantallamiento.

A principios de 1997, el compuesto $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ fue sometido a un campo magnético de más de 6 teslas por un grupo de investigadores en SUNY (EE.UU.). En un superconductor normal, la superconductividad habría desaparecido con un campo magnético aplicado mucho menor al que pudo soportar este compuesto orgánico.

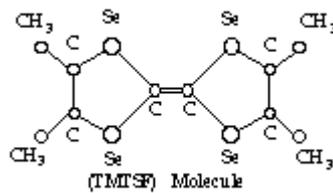


Fig.5.14 Estructura de una molécula del tipo (TMTSF).

Algunos otros ejemplos de superconductores orgánicos son los siguientes compuestos: $(\text{BETS})_2\text{GaCl}_4$ ó $(\text{BEDO-TTF})_2\text{ReO}_4\text{H}_2\text{O}$.

Desde 1980, unos 400 compuestos orgánicos han sido sintetizados y alrededor de unos 50 de estos compuestos eran superconductores. Durante todo este tiempo, la temperatura de transición crítica hasta el estado superconductor ha aumentado desde 1,2 K hasta 12,6 K. Otros efectos observados normalmente en metales, también han sido observados en este tipo de compuestos.

Las moléculas orgánicas tienen muchos parámetros libres que pueden ser ajustados cuidadosamente variando mínimamente la composición química, de tal forma que se pueden ajustar muy bien las propiedades deseadas por un tipo de material. Su estructura electrónica es única porque tienen una baja energía de Fermi y son electrónicamente muy limpios, haciendo fácil el estudio de las superficies de Fermi a través de la observación de las oscilaciones cuánticas. La baja energía de Fermi hace que los experimentos con altos campos magnéticos sean muy interesantes, debido al impacto de la energía magnética en las estructuras de la superficie de Fermi. Estas propiedades los hacen ideales para una gran cantidad de estudios sobre el estado físico de la materia.

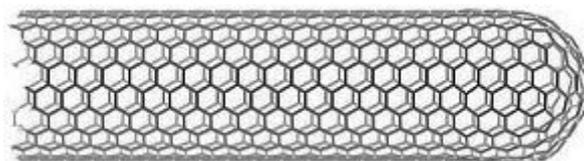


Fig.5.15 Estructura de un nanotubo.



Dentro de este grupo existe una estructura de unión de moléculas de carbono que resulta significativa. Un grupo de investigadores de la Universidad de Ciencia y Tecnología de Hong Kong ha desarrollado unos nanotubos formados por moléculas individuales de carbono, altamente alineadas y de una sola capa (el tubo es hueco) y han demostrado su comportamiento superconductor por debajo de la temperatura crítica de 15 K, una temperatura mucho mayor que la obtenida en nanotubos rellenos (no huecos).

Unos recientes estudios realizados en la Universidad de Pennsylvania (EE.UU.) indican que los nanotubos de carbono podrían ser, además, los mejores materiales conductores de calor que se hayan descubierto hasta la fecha.

5.5.2 *Fulerenos.*



Fig.5.16 Bertram Batlogg, director del equipo perteneciente a los laboratorios Bell que ha obtenido la mayor T_c de este tipo de compuestos.

Este tipo de compuestos, al igual que los compuestos cerámicos, son de reciente descubrimiento. En 1985, los profesores Robert F. Curl y Richard E. Smalley de la Universidad Rice en Houston y el profesor Sir Harold W. Kroto de la Universidad de Sussex en Brighton (Inglaterra) toparon accidentalmente con ellos. El descubrimiento de la superconductividad en fulerenos dopados con metales alcalinos ocurrió poco después del año 1991 cuando Robert Haddon y los Laboratorios Bell anunciaron que se había encontrado superconductividad en el compuesto K_3C_{60} con una T_c de 18 K.

Un primer borrador de A. Bill y V. Z. Kresin predice que el compuesto $\text{C}_{60}/\text{CHI}_3$ podría tener una temperatura crítica de unos 140 K, lo que podría ser una temperatura crítica récord para este tipo de compuestos.

5.5.3 *Borocarbuuros.*

Fueron descubiertos en 1993 por el profesor Bob Cava (actualmente investigando en la Universidad de Princeton) y los Laboratorios Bell. Son los superconductores menos entendidos de todos los conocidos hasta la fecha. Siempre ha sido asumido por parte de los investigadores de todo el mundo que los superconductores no podían ser fabricados con metales de transición ferromagnéticos (hierro, cobalto, níquel...). Sin embargo, los átomos de boro y carbono unidos en una misma molécula parecen actuar como mitigadores de esta cuestión y permiten tal “barbaridad”. Además, cuando son combinados con elementos que poseen unas inusuales propiedades magnéticas (como el holmio), algunos borocarbuuros exhiben los que es conocido como



comportamiento re-entrante. Este comportamiento viene a decir que, por debajo de T_C , donde estos superconductores deberían permanecer en estado superconductor en todo momento, hay una temperatura a la cual estos compuestos regresan, por un pequeño instante de tiempo, a su estado normal y luego vuelven a su estado superconductor. Veamos algunos ejemplos de este tipo de compuestos (nótese que algunos de ellos tienen un elemento de los denominados “tierras raras” en la posición del primer metal) con sus temperaturas críticas:

Compuesto	Temperatura crítica (K)
$\text{YPd}_2\text{B}_2\text{C}$	23
$\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$	16,6
$\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$	15,5
$\text{TmNi}_2\text{B}_2\text{C}$	11
$\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$	10,5
$\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$	7,5
$\text{La}_9(\text{CBC})_3\text{Br}_5$	6

Fig.5.17 Algunos tipos de borocarburos superconductores

5.5.4 Wolframio-Bronce.

En julio de 1999 los investigadores Y. Tsabba y S. Reich del Instituto Weizmann de Israel reportaron nuevos avances dentro del campo de los sistemas de wolframio-bronce. Encontraron una temperatura crítica de 91 K en un sistema de wolframio-bronce dopado con sodio: $\text{Na}_{0,05}\text{WO}_3$. Este podría ser el primer superconductor de alta temperatura conocido que no es un cuprato. La mayoría de compuestos de wolframio-bronce conocidos hasta la fecha tenían temperaturas de transición al estado superconductor por debajo de 4 K.

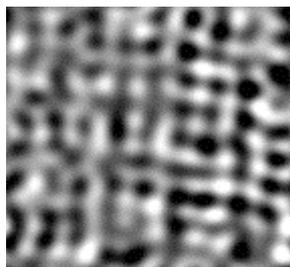


Fig.5.18 Imagen del compuesto NaWO_3 , compuesto del tipo wolframio-bronce y superconductor de alta temperatura.

Poco después se unieron al grupo A. Shengelaya y K. A. Mueller (Zurich) para conseguir medir ESR (electron-spin-resonance) en las muestras de WO_3 dopadas con Na. De acuerdo con una nueva pre-publicación en la que los autores analizan estas señales, encuentran que el WO_3 no es magnético, indicando que cuando el WO_3 es dopado con Na, el antiferromagnetismo podría no ser el responsable ni de la histéresis en la magnetización ni de la alta T_C .

En una nota hecha pública en octubre del 2000, Simon Reich informa de que la temperatura crítica de 91 K ha sido confirmada, pero que se localiza en pequeñas islas de unos 100 nm de larga y 10 nm de alta en la superficie del material. También se



confirma que no se han encontrado, todavía, ningún otro compuesto de wolframio-bronce que exhiba este tipo de alta temperatura crítica en superconductores de 2D. La superficie de WO_3 dopada con Rb y Cs solamente presenta una temperatura crítica de unos 6 K. El Dr. Reich está actualmente colaborando con el Dr. Millo del Instituto de Racah en Jerusalén continuando con esta línea de investigación.

5.5.5 Fluoroargentatos.

Otro campo en el cual se han producido avances últimamente es dentro de los fluoroargentatos. Los fluoroargentatos tienen una gran similitud con los oxocupratos, compuestos que actualmente tienen las mayores temperaturas críticas de todos los superconductores.

Dos investigadores e la Universidad de Cornell (EE.UU.), Roald Hoffmann (premio Nobel compartido en Química en 1981) y su colaborador postdoctoral Wojciech Grochala, predijeron que podría existir superconductividad a altas temperaturas en una clase de exóticos materiales que contienen plata y flúor (3 de agosto del 2001, *Angewandte Chemie*). Se basaron sólo en argumentos teóricos, sin tener ningún indicio experimental. Aunque se conocen muchos fluoruros de plata y muchos fluoruros complejos (fluoroargentatos), ninguno se había conseguido llevar al estado superconductor. Un gran problema con estos compuestos es que los fluoroargentatos contienen plata en un inusual estado de oxidación (lo que significa que es muy deficiente en electrones) y, por lo tanto, pierden fácilmente el flúor cuando se calienta la muestra. Además, debido a que el flúor es el elemento más oxidante de la Tabla Periódica, requiere ser tratado en contenedores de teflón ó oro, ya que no puede ser tratado en recipientes de cristal ó cerámicos debido a esta corrosión. Esto hace más caro cualquier intento de obtener superconductores por este camino.

Un comportamiento magnético en un sistema AgF ha sido observado por investigadores de la Universidad de California-Berkley, liderados por Neil Bartlett, que es válido, con la presencia de una fase superconductora. Desafortunadamente no han podido hallar la composición ó estructura del material que produce este efecto.

5.5.6 Polímeros.

También se ha avanzado dentro del campo de los polímeros superconductores. La temperatura máxima de este tipo de compuestos es de 2,35 K. Sin embargo, otros polímeros orgánicos exhiben resistencia eléctrica muchos órdenes de magnitud menos que el mejor conductor metálico. Estos “ultraconductores” (OAPP, oxidiced atactic polypropylene) no tienen resistencia cero, pero su gran conductividad a temperatura y presión ambientales puede permitirles el dominio de ciertas aplicaciones fuera del alcance de los superconductores. El efecto Meissner no ha podido ser observado en ellos, ya que su temperatura de transición parece estar por encima del punto en el cual el polímero se rompe (>700 K). También puede ser observado en ellos un gran diamagnetismo (mucho mayor que en superconductores normales). Si están fabricados correctamente, el campo magnético producido por grandes corrientes fluyendo a través de ellos, no degrada su estructura interna.

Los autores de este descubrimiento son los científicos de los Laboratorios Bell Zhenan Bao, Ananth Dodabalapur, Hendrik Schon, Christian Klock y Bertram Batlogg.



También ha colaborado en este descubrimiento Ortwin Schenker, un investigador de la Universidad de Konstanz (Alemania).



Fig.5.19 Parte del equipo descubridor de la superconductividad en los polímeros.

El reto de intentar crear un plástico superconductor estaba en la estructura interna del polímero, en la cual no existe una estructura cristalina, sino que los átomos están orientados al azar, lo que dificulta enormemente las interacciones eléctricas necesarias para que se dé la superconductividad (con esta estructura no cristalina, según la teoría BCS, no se podrían formar los pares de Cooper y no podría darse superconductividad). Sin embargo, estos científicos idearon una solución para evitar este desorden en la estructura, ayudados por el polytiopreno. Depositaron pequeñas películas de este compuesto en capas de tal manera que las moléculas del polímero se fueran apilando una encima de la otra. Además de añadir pequeñas cantidades de impurezas para cambiar las propiedades eléctricas del material, como suele hacerse, usaron una novedosa técnica con la que pudieron remover los electrones del polytiopreno. La temperatura que obtuvieron por debajo de la cual el polytiopreno se vuelve superconductor, como ya hemos mencionado, es de 2,35 K.

El material descubierto y, sobre todo, el camino abierto a la investigación en esta dirección, podría llegar a ser de gran importancia si se consiguiesen aumentar las temperaturas críticas a las cuales se produce la transformación al estado superconductor, ya que el coste de este material es escaso y es más fácil de dar formas especiales que los materiales cerámicos.

5.5.7 Azufre comprimido.

Un grupo de científicos de la Institución Carnegie y de la Academia Rusa de Ciencias (Viktor Struzhkin, Russell Hemley, Ho-kwang Mao del Laboratorio Geofísico de Carnegie y del NSF Centro para la Investigación de Altas Presiones, y Yuri Timofeev del Instituto de Física de Altas Presiones de la Academia Rusa de Ciencias) informaron que habían observado un comportamiento superconductor en el azufre cuando este es sometido a grandes presiones (se vuelve superconductor a presiones de 93 GPa ó, lo que es lo mismo, 930.000 atmósferas). A esta presión, el azufre en estado puro, se transforma en superconductor con una T_C de 10 K. Conforme se aumenta la presión va aumentando la T_C , de tal manera que se da una relación de 0,6 K por cada GPa aumentado (hasta algo más de 14 K). A una presión de 160 GPa (la máxima obtenida en los actuales experimentos), la T_C aumenta hasta los 17 K.



El grupo de investigadores usaron las cámaras de alta presión del Laboratorio Geofísico. Estos aparatos y la novedosa técnica utilizada les permitió determinar la temperatura de transición sin la necesidad de colocar ningún cable eléctrico en la muestra. Además, pudieron realizar sus medidas en muestras extremadamente pequeñas (por debajo de 0,04 milímetros de diámetro).

La transición de aislante a superconductor a 93 GPa no se esperaba. Unos años atrás a este descubrimiento, algunos científicos observaron cambios en las propiedades ópticas del azufre, lo que sugirió que el azufre se transforma en un metal alrededor de 90 GPa (a temperatura ambiente), con el consiguiente cambio en su estructura cristalina, y que se transforma en otra estructura con una presión de 160 GPa. Las teorías que existían antes de este descubrimiento predecían que el azufre se podría volver superconductor si era sometido a una presión de 550 GPa. Estos nuevos resultados abren camino en las posibilidades de otros muchos elementos que, sometidos a presión, puedan volverse superconductores.

En el artículo que los autores escriben, publicado por la revista Nature, hablan sobre la notoriedad de su artículo debido a que las fases metálicas del azufre tienen la mayor T_C de todos los sólidos elementales medidos hasta la fecha. El azufre se une a los calcógenos (Te y Se) como elemento superconductor.



Fig.5.20 Imagen de un bloque de azufre. En algunos casos existe la superconductividad en algunos de los elementos que más se utilizan en la vida cotidiana (si bien, en unas condiciones no tan cotidianas).



6. Superconductores cerámicos de la familia del Bismuto.

6.1 Introducción.

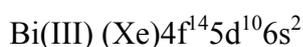
El camino más frecuente en la búsqueda de nuevos materiales superconductores está siendo, el de preparar óxidos mixtos de cobre con otros metales. Dentro de esto, la sustitución de los elementos de las tierras raras, ha sido, hasta ahora el más fructífero, al menos en lo que a temperaturas críticas se refiere y se han alcanzado así los registros más altos con $T_C = 125 \text{ K}$.

O	446.000	Y	28
Si	272.000	Nd	24
Al	81.300	La	18
Te	50.000	Th	12
Ca	36.300	Sm	6,5
Na	28.300	Gd	6,4
Cu	70	Pr	5,5
Ce	46	Dy	4,5

Fig.6.1 Abundancia relativa de algunos elementos químicos incluyendo los de las tierras raras en partes por millón (gramos por tonelada) en la corteza terrestre.

Los intentos efectuados en esta dirección han utilizado cationes, a priori, trivalentes, como el bismuto, pero los estados de oxidación no son en este caso sino artificios formales y fruto de un acuerdo más útil que riguroso. Se ha utilizado además el concepto de par inerte característico del bismuto.

Como ejemplo de esta idea de par inerte, podemos considerar la configuración electrónica externa del bismuto en sus dos estados de oxidación más frecuentes:



Cabe precisar, sin embargo, que la existencia de especies químicas en las que el bismuto se encuentra en estado de oxidación formal V, indica que dicho par electrónico no es inerte, aunque sí es cierto que el bismuto presentan relativamente poca tendencia a utilizar dicho par electrónico en el enlace.

El Bi ha permitido obtener nuevos superconductores o estabilizarlos. Estos nuevos materiales dan lugar a superconductores con temperaturas de transición más altas que “BaLaCuO” e “YBaCuO” y poseen suficientes peculiaridades como para tratarlos separadamente.



6.2 Sistema Bi-Sr-Cu-O.

A finales de 1987 se descubrió la existencia de una fase superconductora en el sistema Bi-Sr-Cu-O pero con temperaturas de transición muy bajas, para los estándares de la época. La T_C estaba entre 7 y 22 K para una fase ortorrómbica. La transición a 7 K aparecía en todas las muestras mientras que la de 22 K coexiste con esta en solo algunas.

Posteriormente, se encontró en una mezcla de fases en el mismo sistema con composición media $\text{Bi}_4\text{Sr}_6\text{Cu}_4\text{O}_x$ y una transición a una T_C de 36 K, pero hasta ahora no se ha identificado la fase responsable.

Más recientemente, se estudió la fase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ con T_C de 9 K que resultó ser ortorrómbica. En el mismo sistema se encontraron tres fases con distintas proporciones catiónicas, de las cuales sólo una era superconductora, precisamente aquella que posee un átomo de cobre por fórmula.

El que este sistema se conozca de manera tan imperfecta se debe probablemente a haberse observado que la adición de calcio eleva de manera manifiesta la temperatura crítica, por lo que la mayoría de los trabajos se han dedicado a las fases con calcio.

6.3 Sistema Bi-Ca-Sr-Cu-O.

Se dio un paso importante en la búsqueda de superconductores de alta temperatura al introducir Ca en el sistema anterior. Se prepararon muestras que presentan dos transiciones: una, incompleta, que comienza a 105 K, y otra, en torno a 80 K, que aparece siempre: bien como fase aislada, bien coexistiendo con la anterior. El interés de esto es importante por varios motivos:

- Suponían los primeros superconductores con $T_C > 77\text{K}$ sin tierras raras.
- Constituyen una nueva familia con estructura diferente, aunque todavía relacionada con la perovskita.
- Las fases obtenidas son mucho más estables en la atmósfera, e incluso en agua.
- La facilidad de crecimiento de cristales.

Sin embargo, estas fases presentan también inconvenientes:

- Su extremado carácter laminar, con lo que es relativamente fácil que crezcan láminas grandes pero difícil que sean gruesas.
- La complejidad de sus estructuras: modulación e incluso inconmensurabilidad.
- Las dificultades habituales de la química de los óxidos de Bismuto.

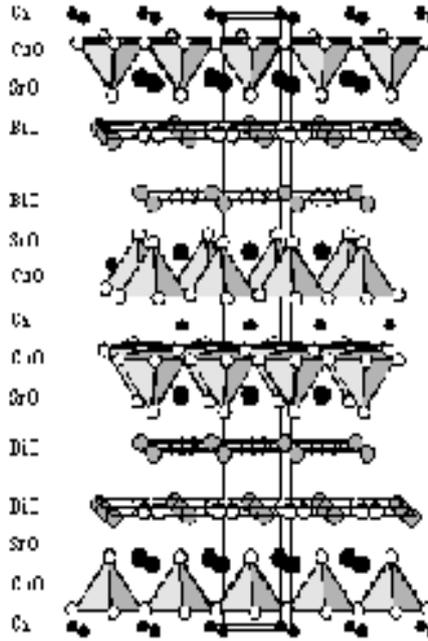


Fig.6.2 Modelo estructural básico para la composición $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$.

En esta figura se observan las analogías y diferencias con la estructura de “YBaCuO”.

Entre aquellas destaca la presencia de las pirámides $[\text{Cu}-\text{O}_5]$ cuyas bases forman los planos cobre-oxígeno y que hasta ahora, son comunes a todos los superconductores con $T_c > 77 \text{ K}$.

En la mencionada estructura, se observa que cada átomo de bismuto está aparentemente rodeado de un octaedro de iones oxígeno, sin embargo, un detallado estudio de esta estructura por difracción de neutrones, ha permitido establecer el grupo espacial y las distancias interatómicas.

Esta estructura es muy exfoliable, por lo que se podría descartar la utilización de este material en forma volúmica (cables, etc.), pero no su utilización en forma de láminas.

6.4 Adición de plomo.

Algunos investigadores, han conseguido estabilizar la fase de alta temperatura crítica por adición de plomo en sustitución de parte del bismuto.

Observando la variación con la temperatura de la resistencia de una muestra de composición nominal $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{CaSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_{11}$, puede verse que sólo aparece una transición y que la resistencia se hace despreciable a $T_c = 110.7 \text{ K}$. La composición media de la muestra es, no obstante, algo más compleja: $\text{Bi}_{1.75}\text{Pb}_{0.5}\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{1.7}\text{Cu}_3\text{O}_y$ y un detallado estudio microanalítico indica que existen impurezas de fase no superconductoras.



La composición global puede, no obstante, estimarse como 2:2:2:3, y se atribuye a la presencia de tres átomos de cobre por fórmula el incremento en T_C .

Si bien algunos autores indican que la introducción del plomo en la fase 2212 incrementa T_C sin realmente estabilizar la 2223, trabajos recientes han demostrado que, en presencia de plomo, se obtiene la fase con tres planos de cobre. A pesar de ello no está claro el papel que juega el plomo en dicha estabilización ni, tampoco el lugar o lugares cristalográficos en que se encuentra.

A continuación, y para comprender mejor su comportamiento, se describen una serie de propiedades o características de los superconductores cerámicos de bismuto, en particular de la fase 2212 dopada con plomo. Se corresponde con estudios hechos anteriormente y que han sido publicados en los últimos años.

6.4.1 Adición de Pb al $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$.

El superconductor Bi 2212, tiene como característica la alta calidad de cristalización, alta J_C e intrínseca unión Josephson. Debido a estas características el Bi 2212 debería poder usarse no solo para funciones físicas básicas, sino que también para aplicaciones y conexiones de cables. Es necesario aclarar el mecanismo de crecimiento para que se puedan obtener cristales superconductores con el tamaño y la superconductividad deseada. Se añadieron aditivos de plomo y se estudió su crecimiento.

La morfología del Bi 2212 fue observada con un microscopio metalográfico y un microscopio de escáner de electrones (SEM).

Se observó, que una alta temperatura de sinterización lleva a un incremento de la relación de crecimiento. La temperatura óptima de sinterización de Bi 2212 con Pb a la fase vítrea fue 870 °C.

También se pudo observar que en el rango de temperaturas por debajo de los puntos de fusión, CuO y CaO crecieron. Entonces, para el crecimiento de Bi 2212, es necesario sintetizar a una temperatura entre 5-40 K más baja que la temperatura de fusión.

Por lo tanto, se llegó a las siguientes conclusiones: los cristales de Bi 2212 crecieron por sinterización a temperaturas por debajo de la temperatura de los cristales de CuO y CaO. Los cristales más largos con la adición de plomo se obtuvieron a 870 °C.

6.4.2 Bi(Pb)2212 Y Bi(Pb)2223 .

El proceso de fusión magnética (MMP), crecimiento de cristal orientado en campos de alto magnetismo, es uno de los métodos más importantes para introducir textura en superconductores de alta temperatura.

Es bien conocido que el Bi(Pb)2212 es usado como precursor para la síntesis de Bi(Pb)2223 . Algunas investigaciones llevaron a estudiar la relación entre la alineación de grano de Bi(Pb)2212 y Bi(Pb)2223 .



Las conclusiones de estas investigaciones fueron las siguientes: hay una correlación entre el alineamiento de grano de Bi(Pb)2223 y su precursor Bi(Pb)2212 . La textura de la fase 2212 introducida mediante MMP, puede resultar en una textura en la fase 2223 después de un largo tiempo de sinterización. El control de la atmósfera en procesos de fundido es de gran importancia para que a partir del fundido se obtenga un alto contenido de la fase 2223.

6.5 Anisotropía en las propiedades eléctricas de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$.

El marcado carácter laminar de estos superconductores de bismuto-cobre los hace particularmente anisotrópicos y, dado que en este sistema es relativamente fácil crecer monocristales, la anisotropía se ha determinado tanto en la resistividad como en los campos críticos.

Por lo que se refiere a esta, H_{C2} paralelo y perpendicular es aproximadamente 20.

Por su parte, H_{C1} tanto paralelo como perpendicular tiene valores muy bajos (≤ 100 g) en la orientación favorable y que presentan una anisotropía del orden de 25.

Esta anisotropía es una característica habitual, esencial, de todos los materiales superconductores de alta temperatura basados en planos cobre-oxígeno.



7. Materiales cerámicos.

7.1 Materiales cerámicos

Cuando se habla de materiales cerámicos, se habla posiblemente del material técnico más antiguo que se conoce, ya que alrededor del año 10.000 a.C. se desarrolló la primera alfarería definitiva y desde el año 4.000 a.C. existen ladrillos para construir.

“Cerámica” proviene del griego “keramikos”, que significa “cosa quemada”, indicando de esta manera que las propiedades deseables de estos materiales generalmente se alcanzan después de un tratamiento térmico a alta temperatura que se denomina cocción.

La acepción de material cerámico (según la Academia Nacional de Ciencias de Estados Unidos) es definido como: materiales inorgánicos, no metálicos, que son fabricados o procesados a elevadas temperaturas.

Esta definición abarca los materiales cerámicos tradicionales, (ladrillos, alfarería, refractarios, es decir con capacidad de soportar elevadas temperaturas sin deteriorarse y mantener las propiedades mecánicas y químicas a esas temperaturas), abrasivos (utilizados por su dureza y resistencia al desgaste para lijar, desgastar o pulir) y vidrios, así como la nueva generación de **cerámicos avanzados**, entre los que se encuentran los que a nosotros nos interesan, **los cerámicos superconductores** caracterizados por su gran estabilidad dimensional, resistencia mecánica, térmica, a la corrosión, y sobre todo sus propiedades eléctricas, como la resistencia eléctrica al paso de corriente nula, etc.

Son compuestos químicos o soluciones complejas, que contienen elementos metálicos y no metálicos. Por ejemplo la alúmina (Al_2O_3) es un cerámico que tiene átomos metálicos (aluminio) y no metálico (oxígeno).

7.1.1 Clasificación.

Las cerámicas pueden clasificarse atendiendo a varios criterios como composición química, aplicaciones, uso final, etc.

7.1.1.1 Atendiendo a su composición química.

- Cerámica tradicional.
- Cerámicas avanzadas.

7.1.1.2 Atendiendo a su microestructura.

- Cerámicas cristalinas.
- Cerámicas no cristalinas
- Vitrocerámica.



7.1.2 Propiedades.

Los materiales cerámicos pueden ser cristales simples (monocristales) o estar compuestos por multitud de pequeños granos cristalinos.

Podemos diferenciar tres tipos de propiedades en los materiales cerámicos:

- Propiedades térmicas.
- Propiedades eléctricas y magnéticas.
- Propiedades mecánicas.

7.1.2.1 Propiedades térmicas

El termino “Cerámicas” es casi sinónimo de materiales con elevadas temperaturas de fusión, de ahí su aplicación en fabricación de ladrillos refractarios, recubrimiento de hornos, aislantes térmicos y recubrimientos resistentes al calor.

- Capacidad calorífica. Aumenta desde valores bajos a temperatura ambiente, hasta valores cercanos a 6cal/g atm. °C a temperaturas próximas a 1000°C, para la mayoría de óxidos y carburos.
- Resistencia al choque térmico. Las cerámicas tienen una escasa resistencia a los cambios de temperatura, es decir tienen mal comportamiento frente al choque térmico.
- Conductividad térmica. En general, los cerámicos tienen una baja conductividad térmica debido a sus fuertes enlaces iónico-covalentes. Esta baja conductividad hace que las cerámicas se utilicen como aislantes térmicos, para protección contra elevadas temperaturas.

7.1.2.2 Propiedades Eléctricas y Magnéticas.

Los materiales cerámicos tienen propiedades eléctricas que los hacen especialmente idóneos para muchas aplicaciones como aislantes, tanto en instalaciones de alto como de bajo voltaje.

Debido a la gran cantidad de compuestos y estructuras que aparecen dentro de los materiales cerámicos, además de los que presentan propiedades aislantes es posible encontrar dentro del campo de las cerámicas avanzadas, materiales con las siguientes propiedades eléctricas y magnéticas:

- Cerámicas semiconductoras. Son materiales que exhiben propiedades intermedias a los conductores y aislantes. Los cerámicos semiconductores suelen ser óxidos (Fe_3O_4 , NiO, ZnO), telururos y siluros, también el titanato de bario. Algunas de las aplicaciones más importantes son:



- Termistores. Se utilizan para el control de sistemas de calor y detección de radiación.
- Varistores. Como protectores automáticos contra cortocircuitos en montajes eléctricos, detectores de gases, detectores de humedad, fotoconductores conductividad eléctrica puede variar en función de la luz.
- Cerámicas superconductoras. De alto nivel técnico, pero todavía con muchas barreras tecnológicas a la hora de su aplicación industrial, debido sobre todo a las bajas temperaturas del fenómeno superconductor. La mayor aplicación esta en los imanes superconductores.
- Cerámicas piezoeléctricas.
- Cerámicas ferroeléctricas.
- Cerámicas ferromagnéticas.
- Cerámicas piroeléctricas.
- Cerámicos electroópticos. (PLZT).

7.1.2.3 Propiedades Mecánicas.

Los materiales cerámicos tienden a ser Duros y Frágiles. Ello es consecuencia directa de su estructura. Los enlaces atómicos fuertes y el ordenamiento de su red cristalina.

Aunque la resistencia a la tracción en los materiales cerámicos varia mucho entre las cerámicas tradicionales y las fibras monocristalinas mas avanzadas (Whiskers), normalmente tienen resistencia entre media y poco elevadas, exhibiendo grandes diferencias entre las resistencias a la tracción y a la compresión, siendo esta, en la mayoría de los casos, alrededor de 5 y 10 veces mas alta que las resistencias a la tracción.

La razón por la que soportan mejor este tipo de cargas es porque bajo cargas de compresión las grietas que comienzan a aparecer tienden a cerrarse, mientras que bajo cargas de tracción los vértices de la grieta tienden a separarse y favorecer así la fractura.

La causa principal de fractura en los materiales cerámicos se tiene que buscar en las grietas superficiales producidas durante los procesos de acabado, poros, inclusiones o granos excesivamente grandes producidos durante la fabricación.

Estos poros y grietas, defectos en general, son regiones donde se concentran los esfuerzos, y cuando la tensión en ellos alcanza un valor crítico se forma una grieta que se propaga rápidamente, al no haber en estos materiales procesos que absorban energía debido al falta de plasticidad. Al contrario de lo que sucede en la deformación de los metales, que son capaces de deformar, romper y volver a formar la estructura cristalina debido a su comportamiento dúctil (Figura 7.1).

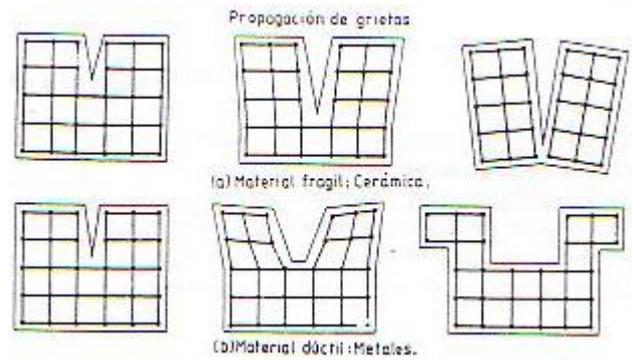


Fig.7.1 Propagación de grietas en cerámicos (a), y en metales (b).

En las cerámicas una vez que las grietas comienzan a propagarse, continúan creciendo hasta que ocurre la fractura, debido a lo cual presentan fractura frágil.

Los poros también disminuyen la resistencia de los materiales cerámicos porque disminuyen el área de la sección transversal sobre la que se aplica la carga y por lo tanto rebajan la tensión que un material puede soportar. Así el tamaño y la fracción en volumen de poros son factores importantes que afectan a su resistencia.

Actualmente se están obteniendo cerámicas cada vez más tenaces mediante procesos de fabricación que mejoran esta característica, como la compresión en caliente, usando diversos aditivos y aglutinantes y con materias primas de tamaño de grano cada vez más fino.



8. El láser.

La tecnología láser es una de las áreas de las modernas tecnologías que mayor desarrollo ha tenido en los últimos años.

Cuando se inventó el láser, en 1960, se consideró que era *una solución en busca de un problema*, y hoy la tecnología láser se aplica en áreas muy diferentes, tales como: medicina, comunicación, dispositivos de uso cotidiano, militar y en la industria.

El término *láser* se utiliza para definir los dispositivos que generan un tipo determinado de radiación electromagnética, la *luz láser*. También, por extensión, se denomina así a la propia radiación electromagnética. En realidad un acrónimo. Significa amplificación de la luz por emisión estimulada de radiación (en inglés *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*).

Éste es un fenómeno físico que puede resumirse de la siguiente forma: algunas sustancias especialmente sensibles, como el CO_2 o el Holmio (es decir las llamadas "*sustancias láser*") cuando son excitadas por alguna fuente de energía (en general por corriente eléctrica) liberan a su vez parte de la energía adquirida en forma de fotones (*emisión espontánea*). Los fotones liberados pueden repetir el proceso al interactuar con otros electrones de la misma sustancia que, a su vez, son excitados y liberan más fotones (*emisión estimulada*). La intensidad de la energía resultante se puede *amplificar* al reflejarse los fotones repetidamente en dos espejos paralelos colocados en el dispositivo. El efecto final es la producción de un haz de fotones, de la misma intensidad y características físicas, y equivalente a una cantidad de energía superior a la utilizada para estimular la emisión inicial.

8.1 Cómo funciona un equipo láser.

Los equipos láser constan de una cavidad, generalmente en forma de cilindro, que contiene *la sustancia láser*, una fuente de energía (una lámpara de flash en general), algún refrigerante, un modulador para controlar la intensidad del rayo emitido y una serie de espejos que reflejan el haz de luz y lo modulan. Uno de estos espejos suele ser completamente reflectante para la longitud de onda del láser y el otro parcialmente transmisor. Una vez formada la luz láser, parte de ésta escapa de la cavidad a través del espejo parcialmente transmisor en forma de haz, o de rayo láser.

Generalmente se utilizan fibroscopios para conducir la luz y dirigirla al lugar de interés. Los láseres invisibles al ojo humano (la mayoría de láseres quirúrgicos) suelen incorporar además un haz de luz visible a modo de guía (generalmente un láser diodo o un láser de Helio-Neón).

8.1.1 Radiación Electromagnética.

La radiación electromagnética que produce el láser, puede situarse en cualquier región del espectro, como por ejemplo el espectro visible, el espectro ultravioleta (UV), el espectro Infrarrojo (IR), y más allá.



8.1.2 El espectro electromagnético.

Cada región del espectro tiene un nombre particular, al igual que su rango de longitudes de onda, frecuencia y energía. Los límites entre las regiones no son nítidos y precisos, sino que se definen, de acuerdo con las aplicaciones de la radiación en esa región del espectro.

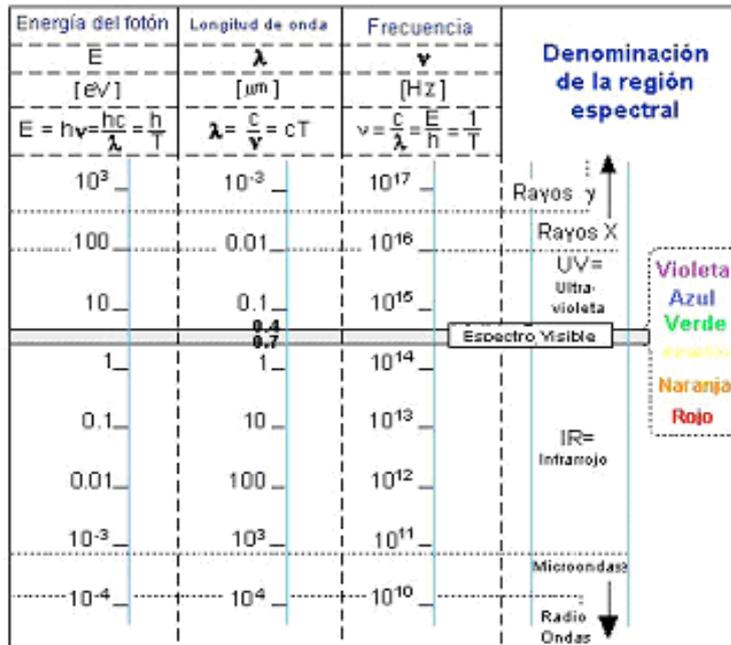


Fig.8.1 El espectro electromagnético.

Las ideas más importantes de la figura son:

- Las ondas electromagnéticas abarcan muchos órdenes de magnitud en longitud de onda o frecuencia.
- La frecuencia de la radiación electromagnética es inversamente proporcional a la longitud de onda.
- El espectro visible es una región muy pequeña del espectro electromagnético.
- La energía del fotón aumenta cuando la longitud de onda disminuye. Cuanto más corta es la longitud de onda, mayor es la energía de los fotones.

8.2 Propiedades de la Radiación Láser.

La " luz Ordinaria " (del sol o de las lámparas) está compuesta por muchas longitudes de onda diferentes, emitidas en todas las direcciones, y no hay ninguna relación entre las fases de las diferentes ondas emitidas por la fuente.

La Radiación Láser está caracterizada por ciertas propiedades que no están presentes en otro tipo de radiación electromagnética. En resumen:



- Divergencia del haz muy pequeña. El haz es casi un haz paralelo y se mueve en una dirección del espacio - Direccionalidad.
- Alto grado de monocromaticidad. La radiación es casi de una longitud de onda, como puede medirse por una anchura espectral muy estrecha.
- Coherencia.

La combinación de estas propiedades proporciona a la radiación láser muchas ventajas, como lograr densidades de energía muy elevadas, que no es posible conseguir con otras fuentes.

8.3 El sistema Láser.

El láser puede describirse como compuesto de cuatro unidades estructurales:

- Medio activo que actúa como un amplificador óptico.
- Mecanismo de excitación.
- Retroalimentación óptica.
- Acoplador de salida, para permitir la salida de la radiación electromagnética del sistema láser.

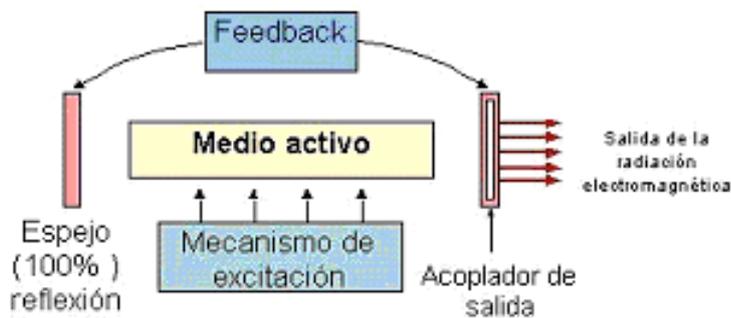


Fig.8.2 El Sistema Láser Básico.

8.3.1 El medio activo láser.

El medio activo es un conjunto de átomos o moléculas, que pueden excitarse de manera que se crea una situación de inversión de población, y puede obtenerse radiación electromagnética mediante emisión estimulada. Puede encontrarse en cualquier estado de la materia: sólido, líquido, gas o plasma.

Determina las posibles longitudes de onda que puede emitir el láser que están determinadas por las transiciones específicas entre los niveles de energía del láser en el material. La lista de materiales que pueden producir acción láser bajo ciertas



condiciones de laboratorio, incluye a cientos de sustancias, y el número de éstas aumenta con el tiempo.

Puede estar compuesto por átomos moléculas, iones o semiconductores, de acuerdo con el tipo de láser que se trate.

8.3.2 El mecanismo de excitación.

Es la fuente de energía que conduce a los átomos del medio activo a su estado excitado, provocando una inversión de población.

De acuerdo con la ley de conservación de la energía, la radiación electromagnética que sale del láser será siempre menor que la energía que suministra el mecanismo de excitación. Hay láseres de rendimiento mucho menor del 1%, mientras que otros tienen rendimientos de casi el 100%.

8.3.3 Mecanismo de Retroalimentación.

El mecanismo de retroalimentación devuelve parte de la radiación coherente del láser que se crea dentro del medio activo.

Normalmente la retroalimentación se consigue colocando espejos en ambos extremos del medio activo. Estos espejos están alineados de forma que la radiación se mueve yendo y volviendo entre ellos. De esta forma se crea una cavidad óptica.

Habitualmente un espejo tiene una reflectividad del 100%, de manera que la radiación que llega al espejo se refleja al medio activo. El otro espejo tiene una reflectividad parcial (10%-90%), dependiendo del tipo de láser.

La parte de la radiación que no es reflejada dentro de la cavidad óptica, se transmite fuera, constituyendo la salida del láser.

La retroalimentación obliga a cada fotón a pasar varias veces a través del medio activo, lo que producirá suficiente amplificación.

Debido al mecanismo de retroalimentación, sólo permanecerán en el medio activo los fotones que se muevan entre los espejos, lo que provoca la direccionalidad del haz de salida.

8.3.4 Acoplador de Salida.

El acoplador de salida es la forma de transmitir la radiación electromagnética fuera del láser.

El acoplador de salida estándar utiliza un espejo de reflectividad parcial. La parte del haz que no se refleja dentro del medio activo, se transmite fuera.

En un láser de onda continua (en el cuál la radiación se emite continuamente), gran parte de la radiación se refleja dentro de la cavidad, y sólo un pequeño porcentaje se transmite fuera.



En ciertos láseres pulsados, la mayor parte de la radiación de la cavidad se transmite fuera como un pulso, en un momento específico.

8.4 Láser de Nd YAG y láser de Nd Vidrio.

En el láser de Nd, los iones Nd^{+3} (como impurezas en un pequeño porcentaje en peso) están reemplazando los átomos de la matriz sólida en el medio activo.

Hay tres matrices sólidas conocidas que se usan en el láser de Nd, donde los iones de Nd^{+3} se añaden como impurezas:

- Vidrio.
- YAG (Yttrium Aluminum Garnet) (granate de Itrio (Y) y Aluminio (Al)).
- YLF cristal de (LiYF_4).

La elección entre las tres posibles matrices, se hace de acuerdo con el uso que se pretenda para el láser.

El vidrio se usa como material huésped cuando se pretende un láser de pulsos, con pulsos de alta potencia y cuando la velocidad de repetición del pulso es lenta.

El medio activo de un Láser de Nd-Vidrio puede fabricarse en forma de disco o de barra, con un diámetro de hasta 0.5 metros y una longitud de hasta varios metros. Estas dimensiones son posibles ya que el vidrio es un material isótropo, barato, y puede conformarse fácilmente en la forma deseada.

Puede añadirse al vidrio un alto porcentaje de iones Nd (alrededor del 6%) como impureza.

El problema del vidrio como matriz es su baja conductividad térmica. Por ello es difícil enfriar el láser cuando éste opera de forma continua o con una alta velocidad de repetición.

El cristal YAG se utiliza para pulsos con alta velocidad de repetición (más de un pulso por segundo). En este caso ha de disiparse una gran cantidad de calor, y la conductividad térmica del cristal YAG es mucho mayor que la del vidrio.

El cristal YAG ha de ser de alta calidad para ser usado en un láser, y puede tener un diámetro de 2-15 [mm] y una longitud de 2-30 [cm].

El precio de una barra láser YAG es elevado, ya que el proceso de crecimiento de los cristales es lento y complicado.

El porcentaje de iones de Nd en el cristal YAG es del 1-4% en peso.

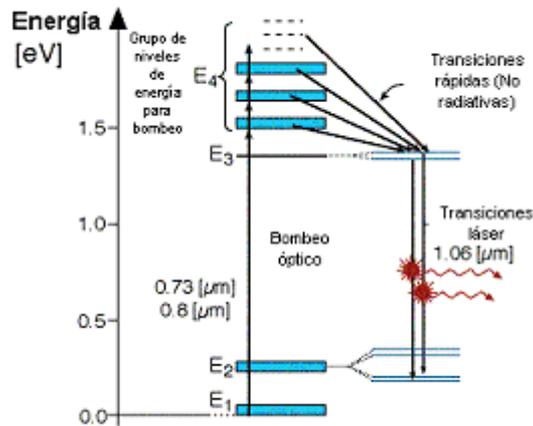


Fig.8.3 Diagrama de niveles de energía de un láser de Nd-YAG.

Como puede verse, los láseres de Nd son láser de cuatro niveles.

Los iones de Nd tienen dos bandas de absorción, y la excitación se realiza mediante bombeo óptico, con lámparas de flash para láser pulsado, o con lámparas de arco para láser de onda continua.

Desde estos niveles de energía excitados, los iones de Nd pasan al nivel láser superior mediante una transición no radiativa.

La emisión estimulada se produce desde el nivel láser superior hasta el nivel láser inferior, y las longitudes de onda de los fotones emitidos están en torno a 1,06 $[\mu\text{m}]$.

Desde el nivel láser inferior, se pasa al nivel fundamental mediante una transición no radiativa.



9. Tratamientos con láser.

9.1 Texturados por fusión zonal inducida por láser.

La anisotropía bidimensional encontrada en los SAT sugiere utilizar técnicas de fabricación que permitan la preparación de materiales con granos altamente orientados. Una apropiada orientación y una buena conectividad entre granos son los prerrequisitos para obtener SAT con altas densidades de corriente J_c . Los métodos de procesado cerámico tradicionales, tales los utilizados en la fabricación de piezas y objetos mecánicamente estables, no son adecuados para los SAT, ya que no permiten conseguir simultáneamente las características de transporte eléctrico deseable. Primeramente se utilizaron métodos convencionales para la fabricación de cristal, pero se obtenían uniones muy pobres y una orientación inconsistente. Por ello se ha desarrollado la investigación del texturado de los materiales SAT, utilizando para ello todas las posibles técnicas termomecánicas de procesado para obtener materiales con granos paralelos entre sí, con uniones fuertes y dispuestas de manera que las corrientes superconductoras fluyan preferentemente por los planos a-b de los granos.

Un grupo importante de los métodos de texturado utilizan hornos con perfiles de temperatura controlados que hacen que los planos a-b crezcan paralelos a la dirección de máximo gradiente térmico con una velocidad que depende de su valor. Grandes gradientes térmicos y un control total sobre los parámetros del procesado (atmósfera, movimientos, estequiometría, semillas) se necesitan para mejorar la textura en los materiales policristalinos SAT.

Los métodos de procesado que inducen la formación y movimiento de una zona fundida a lo largo de un precursor alargado (Fusión Zonal, FZ) pertenecen a esta clase basada en los efectos de los gradientes térmicos y permiten un eficiente control de los parámetros.

Los mejores resultados obtenidos con SAT Texturados de Bi-2212 se han obtenido aplicando el método de zona fundida inducida con láser (ZFL). Se basa en la inducción de la zona fundida flotante por la acción de radiación láser. Este método se beneficia de las mejores características de las técnicas de zona flotante y combina las ventajas de la radiación focalizada con precisión en un área mínima con los recientes avances en las tecnologías de los láseres de potencia de CO_2 y Nd:YAG.

9.2 Métodos de texturado por zona fundida flotante (FZ).

Los métodos de Fusión Zonal Flotante, son un caso particular de los procesos de FZ de gran utilidad ya que evitan el uso de crisoles o contenedores. De esta forma se elimina una de las fuentes más importantes de contaminación en el procesado a altas temperaturas como es la reacción o difusión de elementos en la muestra. Un esquema de un procesado puede verse en la siguiente figura, donde una semilla se mueve verticalmente hacia abajo a una velocidad R y con una velocidad de rotación ω_T . Un material precursor alimenta la zona fundida con movimientos independientes y similares, mientras que la energía necesaria para mantener el volumen fundido es suministrada por una fuente externa.

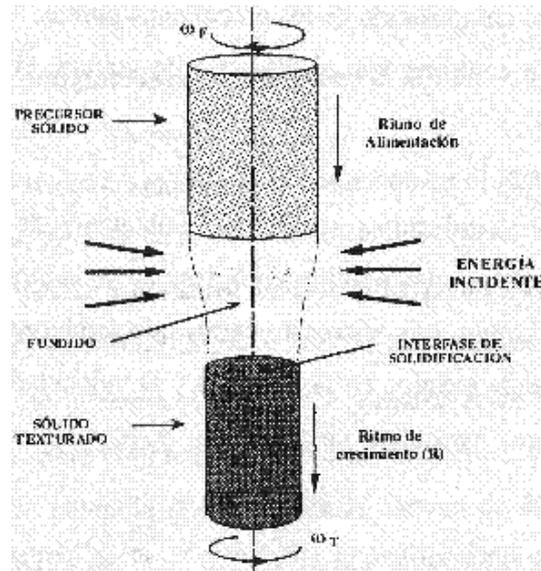


Fig.9.1 Esquema que representa un procesado de crecimiento por Fusión Zonal.

La zona fundida se genera sobre un material sólido precursor, por aporte externo de energía y se mantiene gracias a las fuerzas de tensión superficial entre el líquido y las interfaces sólidas del precursor y la semilla. En el pasado se utilizaron calentamientos por radio frecuencia o por chorro de electrones. Sin embargo, hoy en día se están utilizando dispositivos de calentamiento basados en la incidencia de luz (ya sea proveniente de lámparas halógenas o dispositivos láser), ya que su uso es más económico e industrialmente estandarizado. Además de la simplificación de su manejo, que facilita su diseño y operación, el método FZ aumenta los gradientes de temperatura, reduce el volumen de fundido y no plantea limitaciones por la atmósfera del procesado.

Los parámetros más importantes del procesado FZ son:

- La velocidad de crecimiento, R , ritmo al que se desplaza la zona fundida a través del precursor.
- Las velocidades de rotación del precursor, ω_F , y del material crecido, ω_T , aunque lo que importa es la velocidad relativa.
- El gradiente térmico que existe en la interfase de crecimiento.
- La atmósfera y la composición del precursor.
- Diámetro de textura, el tamaño del fundido y la semilla utilizada.

Las técnicas FZ se han utilizado con éxito en la obtención de materiales policristalinos SAT texturados de muchas de las familias entre las que se incluyen los basados en YBCO y en compuestos de Bismuto. Las microestructuras que producen dependen fuertemente del cociente entre el gradiente térmico en la interfase y la velocidad de crecimiento de forma que gradientes mayores permiten crecimientos y texturas adecuadas a velocidades superiores.



9.3 Método de zona flotante inducida por láser (ZFL).

La incidencia de radiación láser para generar la zona fundida permite la máxima focalización de la energía suministrada, un mínimo volumen de zona fundida y la obtención de grandes gradientes térmicos (1000 K/mm). Por otra parte el control de la potencia suministrada y la duración del calentamiento son mucho más precisos que los producidos por los hornos eléctricos o de inducción convencionales. Estas ventajas de la utilización del láser, se reflejan en la posibilidad de aplicar velocidades de crecimiento un orden de magnitud superiores a las de otros sistemas FZ, que son atractivas para su uso industrial. La gran focalización de la energía puede conducir, en los puntos de incidencia, a temperaturas muy superiores respecto de la media de la zona fundida y por consiguiente a evaporaciones sustanciales. Sin embargo, esta dificultad se minimiza en los compuestos de la familia de BSCCO que es mucho más adecuada para el procesado FZ o ZFL que el YBCO, debido a la mayor estabilidad del fundido y a la menor evaporación de los componentes.

9.4 Sistemas de texturado por láser existentes en el ICMA.

Uno de los sistemas polivalentes existentes actualmente en el ICMA para la fabricación de materiales texturados de SAT esta representado en el esquema de la siguiente figura, Como característica más notable esta la posibilidad de poder utilizar 3 tipos de láseres, uno de Nd:YAG con longitudes de onda entre 1 y 11 μm y 120W y otros de CO_2 (uno con $\lambda=10.6 \mu\text{m}$ fija y 300 W de potencia y otro con λ variable entre 9-11 μm y 50 W), nosotros hemos utilizado el láser de Nd:YAG a una λ de 1.06 μm . La focalización de los láseres sobre el precursor se realiza mediante distintos sistemas ópticos que conducen los haces de potencia al interior de la cámara de crecimiento a través de ventanas de sílice (Nd:YAG) y de ZnSe (CO_2). En el interior de la cámara cuya atmósfera puede controlarse, hay distintos sistemas de división del haz (espejos a 45° y superficies semiespejadas), de expansión del haz (reflexiconos) y de focalización (lentes y espejos parabólicos) que conducen la radiación láser sobre una estrecha zona superficial del precursor.

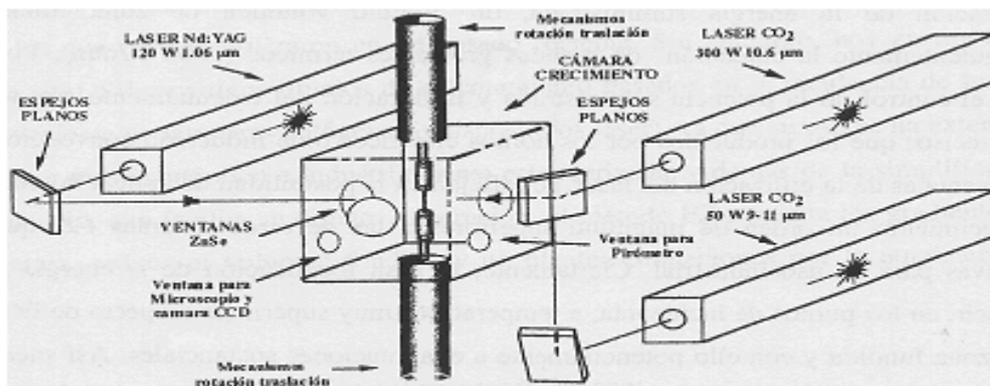


Fig.9.2 Diagrama del sistema ZFL para la producción de materiales texturados con geometría cilíndrica.



La cámara de crecimiento es una estructura rígida con dos extensiones cilíndricas en las que se alojan los sistemas de transmisión formados por mecanismos que permiten movimientos reproducibles e independientes de translación y de rotación tanto del precursor como del material ya texturado. Un microscopio óptico con una cámara CCD permite obtener imágenes del interior de la cámara a través de una ventana que para el mejor seguimiento del proceso, se visualizan en un monitor de TV. Todo el sistema de movimientos puede hacerse manualmente o por ordenador. En otra de las ventanas hay un pirómetro para medir la temperatura de la zona fundida.

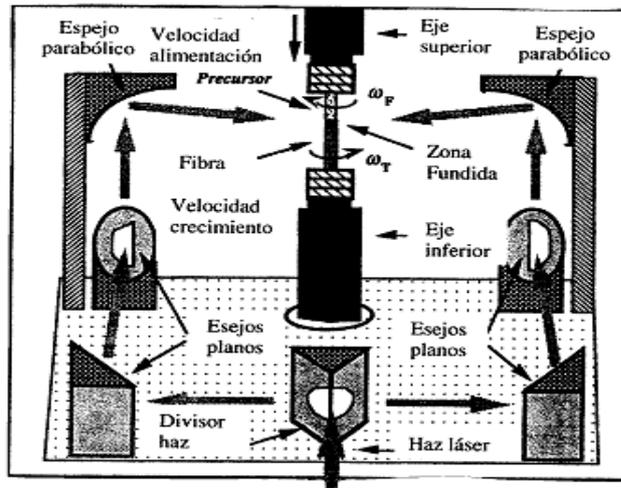


Fig.9.3 Ejemplo de un posible sistema de focalización.



10. Aplicaciones de los superconductores.

La superconductividad ha beneficiado las ciencias y la medicina, proporcionando una tecnología innovadora que ofrece numerosas ventajas sobre métodos clásicos de investigación.

Dentro de la ciencia los superconductores no sólo han revolucionado la física, sino también otros campos en los cuales se utiliza para realizar investigaciones teóricas y experimentales en los laboratorios.

En medicina se ha aplicado la superconductividad en el desarrollo de exploraciones médicas, diagnósticos y tratamientos novedosos, más fiables y más prácticos.

Pero no sólo en estos ámbitos ha sido beneficioso el descubrimiento de la superconductividad, otras actividades (industria, transporte, exploración espacial, etc.) han visto cómo el fenómeno descubierto por K. Onnes ofrecía nuevas líneas de investigación y aplicaciones.

Puede decirse que existen tres tipos de aplicaciones de la superconductividad:

– **La producción de grandes campos magnéticos.**

Al decir grandes nos referimos tanto a una gran intensidad del campo magnético como al espacio en el cual se crea el campo.

– **La fabricación de cables de transmisión de energía.**

Aunque éstos ya se manufacturan a partir de los superconductores convencionales (no de los nuevos superconductores cerámicos), actualmente no son competitivos comercialmente con respecto a los cables aéreos normales, a menos de que cubran una gran distancia (de cientos de kilómetros). En los casos en que las líneas de transmisión deben ser subterráneas, habría cierta ventaja económica con la utilización de los cables superconductores.

– **La fabricación de componentes circuitos electrónicos.**

Estos dispositivos electrónicos fueron ideados originalmente con la intención de utilizar la transición de estado normal a estado superconductor como un interruptor, pero resultaron decepcionantes con respecto a los logros alcanzados por los transistores de películas delgadas y se abandonó su uso en este aspecto. Este panorama puede cambiar con el descubrimiento de los nuevos materiales superconductores cerámicos.

Cabe mencionar que son de gran interés los dispositivos basados en la utilización del llamado efecto Josephson. Resultan superiores a otras tecnologías y tienen un gran campo de aplicación que va desde la detección de señales del



infrarrojo lejano que provienen del espacio exterior, hasta pequeñísimos campos magnéticos que se producen en el cerebro humano.

También la corriente Josephson a voltaje cero depende fuertemente de un campo magnético aplicado, lo que lleva a la posibilidad de tener un interesante interruptor para circuitos lógicos en las computadoras.

La aplicación más importante, en cuanto a la cantidad de material empleado, es y será por mucho tiempo la producción de campos magnéticos, que se emplean, principalmente, en los laboratorios de física con fines de investigación, y es común ver pequeños electroimanes superconductores que sirven para producir campos magnéticos con intensidades del orden de 10^3 Oersted.

Dentro de la investigación en el campo de la física, también se utilizan electroimanes superconductores para generar campos magnéticos altamente estables, útiles en los estudios de la resonancia magnética nuclear y la microscopía electrónica de alta resolución.

Son muy utilizados en las cámaras de burbujas que sirven para la detección de partículas y que requieren campos magnéticos muy intensos.

Por otro lado, se espera que los motores y generadores superconductores tengan enormes consecuencias en lo social y económico, en unos años más, pues para su elaboración se utilizan campos magnéticos intensos.

También se desea utilizar electroimanes superconductores para la levitación de trenes de transporte de pasajeros o de carga

Es conveniente señalar las propiedades que se requieren en los superconductores comerciales:

- La mayor temperatura crítica posible. Esto se debe a que, cuanto mayor sea, más elevada podrá ser la temperatura de operación del dispositivo fabricado, reduciéndose de esta manera los costos por refrigeración requeridos para alcanzar el estado superconductor en operación.
- El mayor campo magnético crítico posible. Como se pretende utilizar el superconductor para generar campos magnéticos intensos, mientras mayor sea el campo magnético que se quiere generar, mayor tendría que ser el campo crítico del material superconductor.
- La mayor densidad de corriente crítica posible. A mayor densidad de corriente crítica que la muestra pueda soportar antes de pasar al estado normal, más pequeño podrá hacerse el dispositivo, reduciéndose, de esta manera, la cantidad requerida de material superconductor y también la cantidad de material que debe refrigerarse.
- La mayor estabilidad posible. Es muy común que los superconductores sean inestables bajo cambios repentinos de corriente, de campos magnéticos, o de temperatura, o bien ante choques mecánicos e incluso por degradación del



material al transcurrir el tiempo (como ocurre en muchos de los nuevos materiales superconductores cerámicos). Así que, si ocurre algún cambio súbito cuando el superconductor está en operación, éste podría perder su estado superconductor. Por eso es conveniente disponer de la mayor estabilidad posible.

- Facilidad de fabricación. Un material superconductor será completamente inútil para aplicaciones en gran escala si no puede fabricarse fácilmente en grandes cantidades.
- Costo mínimo. Como siempre, el costo es el factor más importante para considerar cualquier material utilizado en ingeniería y deberá mantenerse tan bajo como sea posible.

10.1 Aplicaciones de los electroimanes superconductores.

Se han propuesto muchas aplicaciones industriales a gran escala de los imanes superconductores.

En la actualidad existen algunos métodos alternativos que emplean campos magnéticos pero, si se aplica la superconductividad en estas áreas, se espera obtener un ahorro considerable en costos de operación.

En algunas otras áreas el uso de electroimanes superconductores ha hecho la idea técnica y económicamente posible.

Algunas de las aplicaciones más importantes de los electroimanes superconductores, es la siguiente:

Aplicaciones biológicas.

Se sabe desde hace mucho tiempo que los campos magnéticos intensos afectan el crecimiento de plantas y animales. Así, se han utilizado electroimanes superconductores para generar campos magnéticos intensos y estudiar sus efectos en el crecimiento de plantas y animales y, además, analizar su efecto en el comportamiento de estos últimos.

Aplicaciones químicas.

Es un hecho conocido que los campos magnéticos pueden cambiar las reacciones químicas y ser utilizados en la catálisis.

Aplicaciones médicas.

Se han aplicado campos magnéticos para arreglar arterias, sacar tumores y para sanar aneurismas sin cirugía. También se estudia la influencia de los campos magnéticos en las funciones vitales del cuerpo humano.



Levitación.

Una aplicación muy importante es en el transporte masivo, rápido y económico.

Se basa fundamentalmente en la combinación de imanes superconductores para conseguir que los vehículos se desplacen a velocidades mayores a las conseguidas por medios de transporte usuales, ya que por medio de la levitación se evitan los efectos producidos por el rozamiento de las ruedas contra el suelo.

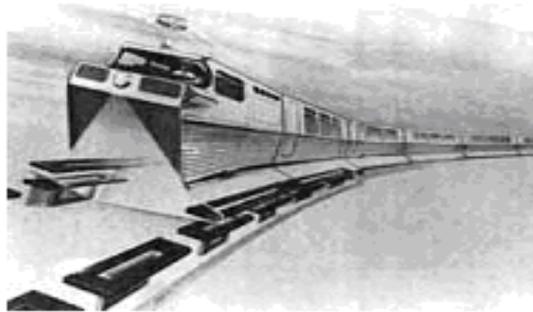


Fig.10.1 Dibujo que muestra un tren levitado por campos magnéticos producidos por corrientes superconductoras.

Generación de energía.

Utilización de imanes superconductores para lograr "botellas magnéticas" que sirvan para la generación de energía nuclear por fusión que no presenta problemas de desechos radiactivos, como sucede con los actuales generadores de energía nuclear por fusión.

Separación magnética.

Ésta se aplica comercialmente para separar materiales paramagnéticos y materiales ferromagnéticos: en la industria del caolín, para separar sustancias magnéticas de la arcilla; para la limpieza magnética selectiva del carbón, o sea, separar sustancias minerales de sustancias orgánicas.

Limpieza de aguas contaminadas.

Por medio de campos magnéticos se pueden separar las impurezas que al estar disueltas en agua quedan ionizadas y al fluir a través de un campo magnético pueden ser desviadas por éste y ser apartadas del agua.

Blindaje y modelaje de campos magnéticos.

Puede lograrse por medio de planos superconductores que ya han sido utilizados para este fin en sistemas de producción de energía.



Aceleradores de mucha energía.

Se han podido desarrollar electroimanes dipolares y cuadrupolares oscilantes de materiales superconductores, capaces de generar los campos magnéticos más intensos de la historia para su utilización en aceleradores de partículas de energía muy grandes.

10.1.1 Sistemas inductivos de almacenamiento de energía.

Un ejemplo de aplicación a gran escala de los electroimanes superconductores es el almacenamiento de energía, sistema que podría servir para una gran variedad de propósitos importantes. Para valores adecuados del campo magnético se pueden almacenar densidades de energía muy altas comparadas con otros sistemas de almacenamiento de energía.

En esencia, en una bobina hecha de un material superconductor se deja circulando una corriente. Como no hay disipación de energía al no existir resistencia eléctrica, la corriente permanecerá circulando por mucho tiempo. Al momento de necesitarse la energía almacenada en la bobina, se toma.

El principal atractivo de la aplicación de estos sistemas sería su utilización en las redes comerciales de distribución de energía eléctrica, sobre todo para el consumo en las llamadas "horas pico".

La lista puede extenderse para incluir muchos otros usos, pero la fiabilidad, la facilidad en la operación de los electroimanes y las consideraciones económicas constituirán los factores más importantes en el diseño de sistemas electromagnéticos que utilicen superconductores.

Para la mayoría de las aplicaciones técnicas, la operación de los electroimanes debe ser totalmente automática y esto requiere sistemas complicados de control y retroalimentación, así como sistemas de refrigeración de circuito cerrado interconectados con el sistema de alimentación de energía.

10.1.2 Cables superconductores.

Actualmente, un cable superconductor necesita de una cubierta refrigerante a su alrededor para mantenerlo a una temperatura inferior a la temperatura crítica del material que lo forma.

Es evidente que si se dispusiera de un superconductor que trabajara a la temperatura ambiente (o mayor) el sistema de refrigeración no sería necesario. Claro que si se tuviera un elemento conductor fabricado con los nuevos materiales cerámicos, el sistema de refrigeración se simplificaría muchísimo en su diseño y disminuiría mucho su costo de fabricación.

Esto se refiere a los actuales cables superconductores convencionales. Aunque la filosofía del diseño permanecerá con los nuevos materiales cerámicos superconductores.



Puede hacerse, a grandes rasgos, una distinción entre las características de los cables superconductores a partir de sus componentes: el aislamiento térmico y el sistema conductor eléctrico.

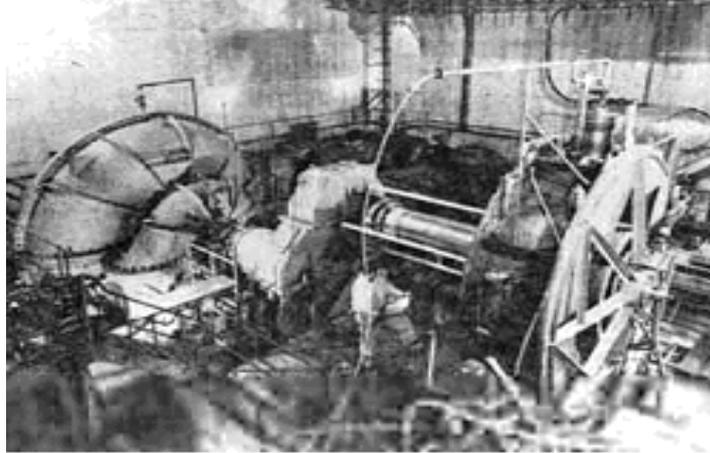


Fig.10.2 El motor eléctrico Fawley. Un motor hecho con alambres superconductores. Se fabricó en la década de los setenta en Fawley, Inglaterra. Actualmente se utiliza como generador de energía.

Por otro lado, con respecto a la construcción mecánica, se tienen tres tipos de cables superconductores:

Rígidos.

El aislamiento y el conductor se fabrican con tubos rígidos. Una de las dificultades principales de este diseño es que la longitud máxima de manufactura transportable es de 20 metros aproximadamente, de lo que resulta un gran número de uniones. Se requieren, además, componentes corrugados para compensar las contracciones térmicas.

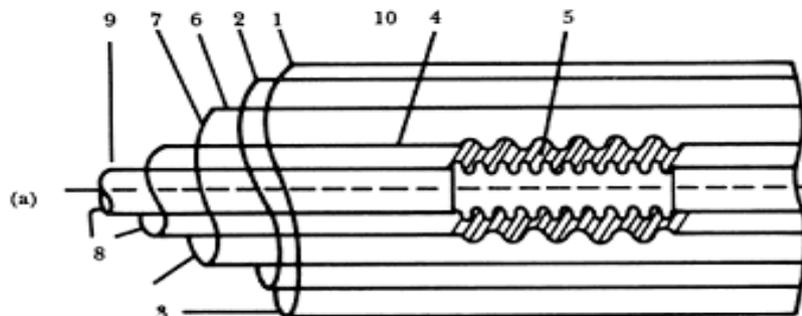


Fig.10.3 Tipo de cable superconductor llamado rígido. Sus componentes son los mismos que los mostrados en las figuras 10.4 y 10.5: 1) tubo de protección, 2) aislamiento, 3) vacío, 4) espaciadores, 5) fuelles, 6) nitrógeno líquido, 7) aislamiento térmico, 8) helio líquido, 9) superconductor, 10) aislamiento eléctrico, 11) aislamiento térmico, 12) retorno de helio, 13) tubo de helio y 14) soporte.



Semiflexibles.

En este caso también el sistema de aislamiento térmico consta de tubos rígidos con componentes corrugados para compensar las contracciones térmicas. Sin embargo, el conductor es flexible y puede consistir de un tubo corrugado, o de alambres doblados en forma helicoidal sobre un soporte cilíndrico hueco. Estos cables superconductores pueden fabricarse en longitudes de 200 a 500 metros y ser transportados en tambores.

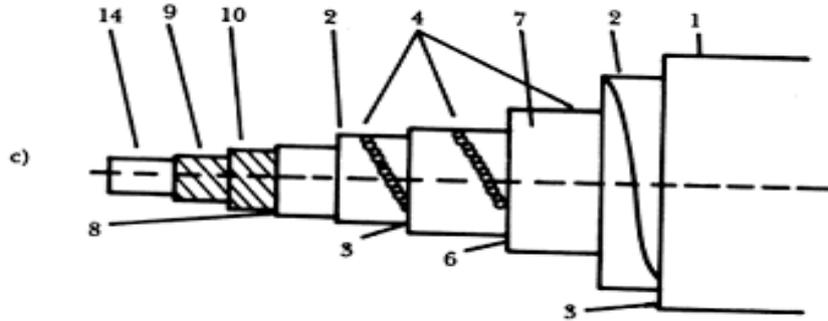


Fig.10.4 Cable superconductor del tipo semiflexible. Los componentes a que se refieren los números son los mismos que los de la figura 10.3.

Completamente flexibles.

En este tipo de cable el aislamiento térmico también es flexible. El cable está construido con tubos corrugados, de manera que no hay problemas con respecto al transporte o a las contracciones térmicas. El conductor puede ser, otra vez, un tubo corrugado o alambre doblado en forma helicoidal.

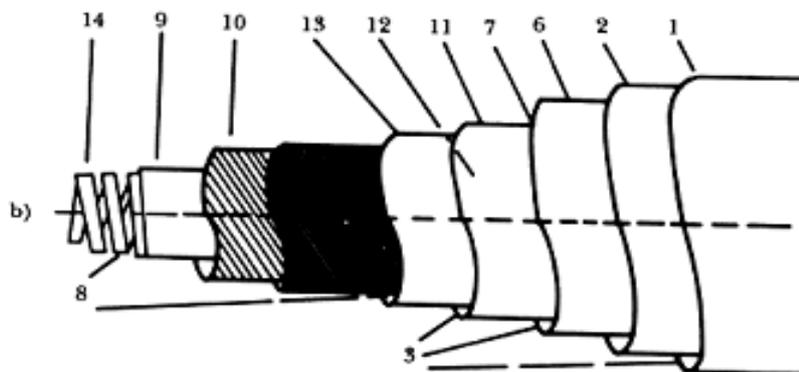


Fig.10.5 Cable superconductor del tipo completamente flexible. Sus componentes son los mismos que los de la figura 10.3.

En los tipos de cable rígido y semiflexible todos los conductores pueden acomodarse en una envoltura térmica rígida común, lo que tiene un efecto para evitar pérdidas térmicas.



Estos cables han sido utilizados hasta ahora, principalmente, para la construcción de electroimanes de gran intensidad de campo y en pocos casos para líneas de transmisión.

Ya se están comercializando algunas pequeñas bobinas para diferentes usos, especialmente en las fábricas de componentes electrónicos muy pequeños (de los llamados microchips).

En mayo del 2001 unos 150.000 residentes de Copenhague (Dinamarca) comenzaron a recibir electricidad por medio de un cable fabricado con materiales superconductores de alta temperatura. Este cable tenía solo 30 metros de largo, pero era adecuado para hacer un test con todos los problemas y beneficios que podían obtenerse con la utilización de este tipo de tecnología. En el verano del 2001 la compañía Pirelli, en EE.UU., completó la instalación de tres cables superconductores de “gran longitud” para la compañía Edison en Detroit (EE.UU.), capaces de soportar una potencia de más de 100 millones de vatios.

10.2 Aplicaciones en la electrónica.

La primera sugerencia para utilizar la transición del estado normal al estado superconductor en la electrónica fue hecha en 1956. El dispositivo que se propuso recibió el nombre de criotrón. A continuación haremos una pequeña descripción de este dispositivo.

Consiste en un par de alambres superconductores, uno enrollado alrededor de otro. Usualmente un alambre de niobio se coloca alrededor de un alambre de tantalio, aislados eléctricamente entre sí.

El campo magnético crítico del niobio es bastante mayor que el del tantalio. Ambos alambres se encuentran inicialmente en un estado superconductor. Supongamos ahora que una corriente, I , pasa por el alambre de tantalio que, al ser superconductor, no ofrece resistencia al paso de la corriente. Si hacemos pasar una corriente I_C , a través del alambre Nb, se genera un campo magnético dentro del cual el alambre de tantalio (Ta) queda inmerso.

Si la corriente es suficientemente intensa se puede generar un campo magnético que lleve al tantalio a su estado normal. Si esto ocurre, aparece una resistencia eléctrica en el tantalio al paso de la corriente, reduciéndose así el valor de esa corriente. Sin embargo, el alambre de Nb puede permanecer en el estado superconductor ya que el campo magnético crítico del Nb es mayor que el del Ta para la misma temperatura. Por tanto, el valor de la corriente en el alambre del tantalio puede controlarse con una corriente menor.

El alambre de tantalio recibe el nombre de alambre de paso o paso. El alambre de niobio recibe el nombre de alambre de control, o control.

Por lo general el calibre del alambre de paso se toma lo más grande posible para así tener en él la mayor cantidad de corriente.



Al principio se utilizaron criotrones como interruptores rápidos para su posible uso en computadoras. Incluso, existen criotrones de películas delgadas. En general, hubo bastante esfuerzo dedicado al desarrollo de circuitos superconductores de criotrones. Sin embargo, a mediados de los años sesenta, estos dispositivos habían perdido ya terreno respecto a los dispositivos de transistores que funcionan a la temperatura ambiente.

La razón más importante, quizá, es que el criotrón no fue tan eficiente comparado con las versiones mejoradas del transistor. Sin embargo, con los nuevos materiales superconductores cerámicos los criotrones podrían ser de nuevo competitivos, ya que en ellos las temperaturas de refrigeración son mucho más grandes.

Por otro lado, el criotrón se ha utilizado y se utiliza para controlar corrientes en circuitos de imanes superconductores.

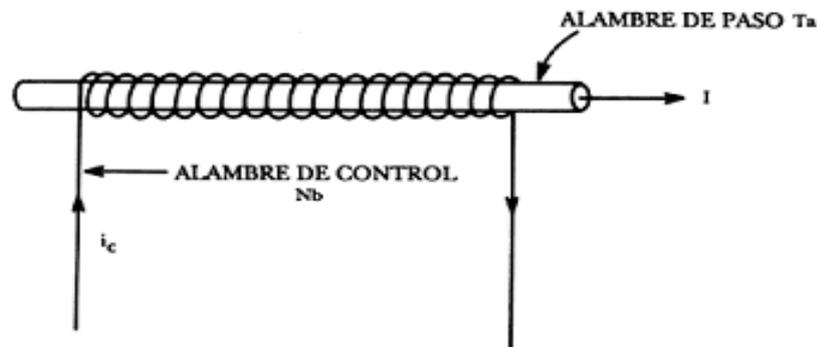


Fig.10.6 Esquema que muestra al criotrón o relevador superconductor.

También ocurrió que el descubrimiento del llamado efecto Josephson y el desarrollo alcanzado en el campo de los circuitos integrados trajeron como consecuencia una perspectiva espléndida de aplicaciones de la superconductividad en la electrónica.

Estas características permiten disponer de un interesante interruptor para circuitos lógicos. Este efecto también se observa, desde luego, en los nuevos materiales superconductores cerámicos.

Es evidente que si tenemos pequeñas espiras de material superconductor por las que circula una corriente, se contará con información almacenada, pues la corriente permanecerá circulando en la espira sin pérdida y, como sabemos, toda corriente que circula genera un momento magnético. Si la corriente circulara en sentido contrario, el momento magnético generado sería opuesto al inicial. Estos dos sentidos de circulación pueden constituir dos estados de una célula de memoria.

Para las computadoras, el uso de dispositivos de efecto Josephson lleva a tiempos de transferencia de corriente extremadamente breves. Los tiempos de respuesta de un interruptor de efecto Josephson son de 5 a 10 picosegundos (un picosegundo es igual a 10^{-12} segundos).



La dificultad de la aplicación del efecto Josephson radica en la elaboración de la unión en donde se da este efecto. Dicha unión ha de construirse con capas de óxido de unos 30 Ångstrom y, además, las características han de ser estables ante ciclajes térmicos y almacenamiento. Sin embargo, su utilización parece muy ventajosa y polifacética.

El SQUID (dispositivo superconductor de interferencia cuántica, por sus siglas en inglés) es uno de los dispositivos superconductores más utilizados. Existen dos tipos de este dispositivo: el SQUID de corriente continua (cd) y el SQUID de radio frecuencia (rf).

Son los instrumentos más sensibles que existen para medir una gran variedad de cantidades físicas: campos magnéticos, cambios espaciales de campos magnéticos, susceptibilidades magnéticas, voltajes muy pequeños y desplazamientos microscópicos.

10.3 En sistemas de potencia.

Los sistemas eléctricos de potencia podrían ser grandes beneficiarios de la superconductividad.

Los sistemas de potencia abarcan todos los sistemas utilizados para producir y distribuir electricidad. Desde los generadores en las centrales eléctricas hasta los consumidores individuales, pasando por la red de distribución, los materiales superconductores podrían ahorrar mucha energía y dinero frente a los sistemas convencionales.

Unos generadores que tuvieran bobinados de hilos superconductores en lugar de hilos convencionales de cobre podrían generar la misma cantidad de electricidad con menor trabajo y equipamiento más pequeño. Una vez generada la electricidad, podría distribuirse a través de una red de líneas de alta tensión superconductoras.

Los sistemas actuales de distribución gastan hasta el 20% de la energía que reciben a causa de su resistencia. El problema que existe actualmente en la distribución de electricidad es la fabricación de los cables superconductores que puedan sustituir a la actual red eléctrica existente, además del inconveniente de la temperatura crítica.

Durante la distribución de la energía también aparecen los transformadores, que serían mucho más eficientes si estuvieran fabricados con superconductores.

La energía que llega al consumidor podría ser utilizada más eficientemente si los electrodomésticos tuvieran motores con bobinados superconductores y circuitos electrónicos con materiales del mismo tipo.

No existen en la actualidad muchas formas de almacenar grandes cantidades de energía. Las baterías no son adecuadas en muchos casos, debido a su costo, tamaño, volatilidad y gastos de mantenimiento.

El sistema SMES (almacenamiento de energía magnética por superconducción) podría llegar algún día a proporcionar una forma práctica y eficiente de almacenar grandes cantidades de electricidad. Unos anillos superconductores gigantes, que se



podrían situar bajo tierra, serían capaces de almacenar grandes cantidades de energía eléctrica en prolongados períodos de tiempo.

10.4 En ciencia y medicina.

La mayoría de las aplicaciones actuales de la superconductividad se encuentran en los campos de la ciencia y la medicina.

La superconductividad ha entrado en el mundo de la medicina, proporcionando nuevos métodos y más fiables en exploraciones médicas, diagnósticos y tratamiento de pacientes.

Un uso de los electroimanes superconductores en el laboratorio sería para la construcción de "botellas magnéticas" capaces de contener una reacción de fusión. En una reacción de fusión se combinan átomos entre sí, liberándose energía (el mismo método que emplean las estrellas). Los reactores de fisión nuclear utilizados en la actualidad descomponen los átomos para generar energía, dejando residuos radiactivos. Los reactores de fusión no son residuales, sin embargo, las reacciones de fusión son tan violentas y desprenden tanto calor que aún no se conoce ningún material capaz de contenerla.

Los físicos confían en que los futuros imanes superconductores podrán generar campos magnéticos capaces de confinar estas reacciones.

En medicina la superconductividad sería útil para la mejora en la construcción de equipos de generación de imágenes a partir de resonancia magnética.

Sin duda la aplicación más importante es la obtención de imágenes por resonancia magnética cuyas siglas en inglés son (MRI). Los médicos emplean esta expresión para designar una técnica científica llamada Espectroscopia por resonancia magnética nuclear (NMR). MRI es, en esencia, un método no invasivo que permite observar el interior del cuerpo humano.

10.5 En los medios de transporte.

La superconductividad puede afectar a los medios de transporte de muchas formas.

Como se ha comentado con anterioridad se podrían emplear compactos electroimanes superconductores para hacer levitar a los trenes por encima de sus raíles. Estos trenes MagLev (levitados magnéticamente) podrían flotar en un campo magnético mientras son impulsados a velocidades dos veces superiores a las de cualquier tren existente en la actualidad.

Los trenes convencionales llevan ruedas y se mueven sobre rieles, por tanto la velocidad máxima posible de los trenes tradicionales está limitada por la fricción generada por las ruedas sobre los rieles; en cambio los Maglev son más rápidos que cualquier otro tren porque flotan sobre un colchón magnético a unos 10 cm del riel.



Eliminando las ruedas y haciendo levitar el tren, la velocidad ya no está limitada por la fricción de los rieles.

El principio de funcionamiento de los trenes Maglev se basa en una ley del magnetismo bien sencilla: los polos magnéticos iguales se repelen, mientras que los opuestos se atraen. Un sistema de electroimanes que varía según el tipo de diseño es colocado sobre los rieles y en los coches de los trenes.

Unos imanes se emplean para elevar el tren, y otros para impulsarlo hacia delante. Actualmente existen trenes Maglev en Japón y Alemania. Los diseños Japoneses incorporan electroimanes superconductores. En 1979 los alemanes abandonaron los electroimanes superconductores para sustituirlos por otros convencionales. Los electroimanes Japoneses son capaces de proporcionar potentes campos magnéticos con un consumo de electricidad mínimo. Los costes que los Japoneses se ahorran en electricidad los Alemanes se lo ahorran en equipos de refrigeración criogénicos.

Otro modo de utilizar los superconductores para favorecer el transporte es mediante la construcción de motores y baterías acumuladoras con estos tipos de materiales, pudiéndose construir vehículos eléctricos mucho más eficientes que los vehículos eléctricos contruidos con los medios actuales.

10.6 En defensa.

Los militares orientan sus investigaciones hacia distintos aspectos de la superconductividad.

Lanzaderas de misiles con guías superconductoras podrían sustituir a los proyectiles explosivos, y motores superconductores permitirían a los submarinos operar mucho más silenciosamente, haciendo mas difícil su detección.

Se está probando el uso de cintas superconductoras para tratar de reducir la longitud de las antenas de muy baja frecuencia utilizadas en los submarinos.

Otra aplicación está en los láseres, que requieren una gran cantidad de energía en un periodo de tiempo muy pequeño, la cual puede ser suministrada por sistemas de almacenamiento de energía con grandes bobinas superconductoras.

También podrían mejorarse las prestaciones de todo tipo de detectores, haciéndolos más sensibles en rangos de operación más amplios.

Un gran avance para la industria armamentística, pero una amenaza para la sociedad, es la utilización de los superconductores para la fabricación de bombas electromagnéticas (bomba-E).



10.7 Panorama internacional actual.

La competición entre países está estimulada por las ventajas económicas que promete la industria de superconductores de alta temperatura y se plantea en especial una fuerte rivalidad entre Estados Unidos y Japón por la supremacía en el desarrollo de este campo.

Japón tiene un extenso plan de investigación y desarrollo para la explotación de la tecnología de superconductores, gracias al esfuerzo del gobierno, la industria e investigadores universitarios. Las medidas tomadas se asemejan a las tomadas en electrónica de circuitos integrados y que los llevó a ocupar el primer lugar a nivel mundial.

Entre los proyectos se pueden mencionar los de magnetohidrodinámica y trenes MagLev (trenes de levitación magnética). Diferentes empresas están desarrollando computadores basados en uniones Josephson, mientras otras fabrican hilos y cables superconductores.

En Estados Unidos se encuentran también empresas que llevan algún tiempo desarrollando hilos, cables, dispositivos y electroimanes superconductores, además de múltiples estudios de nuevas aplicaciones en el área de la electrónica.

Como en el caso de los semiconductores, ahora, los superconductores pueden convertirse en un factor discordante entre Estados Unidos y Japón que son los países que llevan la delantera en esta tecnología, por lo que algunos científicos plantean la necesidad de tratarla como un bien para toda la humanidad y teniendo en cuenta que el mundo económico se encuentra estrechamente interconectado buscar la resolución de las dificultades que se plantean de manera conjunta.

Algunos científicos y legisladores estadounidenses piensan que los adelantos conseguidos en superconductividad se pueden perder en beneficio de los japoneses y ven en los superconductores una oportunidad de recuperar el terreno perdido en la industria de circuitos integrados, por lo que intentan desarrollar estrategias que les permitan competir con mas eficiencia, para conseguir la supremacía tecnológica del próximo siglo. El plan para fomentar el desarrollo de aplicaciones de la superconductividad incluye los siguientes puntos:

- Aumentar los presupuestos para investigación del departamento de Defensa.
- Ofrecer subvenciones para aplicaciones comerciales.
- Suavizar las leyes anticréditos para facilitar los acuerdos de investigación.
- Establecer leyes de patentes estrictas.
- Retrasar la publicación de información científica de interés.



En segundo lugar a nivel mundial en este área se encuentra la Comunidad Europea, en cuyos países (Inglaterra, Francia y Alemania en especial) también se invierten cifras significativas en investigación. Sin embargo, presentan cierto rezago con respecto a Japón y Estados Unidos.

Los países antes citados no son los únicos interesados en la investigación de superconductores. El National Physics Laboratory de Nueva Delhi ha sintetizado un material parcialmente superconductor a 299 K, temperatura ambiente. En Pekín se han conseguido algunos avances de interés. Tokyo ha sido el origen de muchos descubrimientos importantes en superconductividad.

10.8 Líneas de investigación.

Las principales líneas de investigación actuales se centran en aumentar la temperatura crítica de los diferentes materiales.

Algunos laboratorios, que han anunciado superconductores a temperatura ambiente en zonas muy localizadas de los materiales, intentan aislar y caracterizar las zonas superconductoras de estos con la intención de crear un material uniforme.

Se intenta aumentar la densidad de corriente crítica con la intención de emplearlos en aplicaciones de alta potencia.

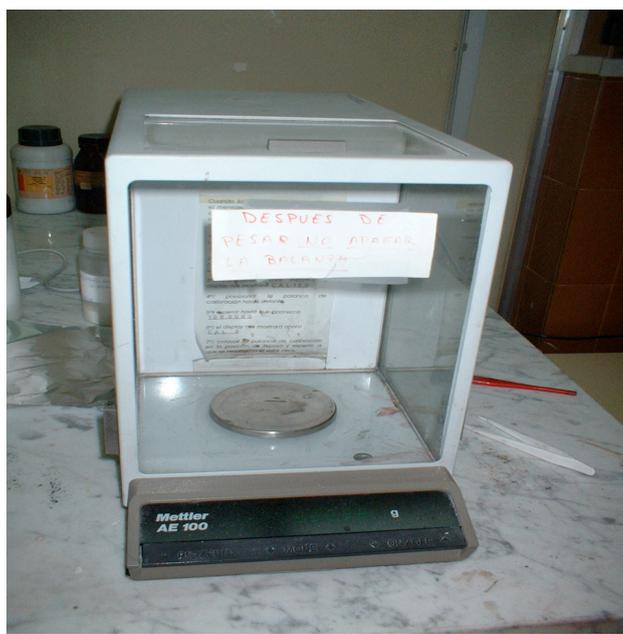
Se está investigando para superar las limitaciones que presentan los actuales superconductores de alta temperatura por sus propiedades mecánicas, ya que se trata de compuestos cerámicos bastante duros y frágiles, lo que dificulta su manufacturación de maneras útiles, como hilos, cintas, y películas delgadas.



11. Equipos

Los equipos que han sido utilizados en este proyecto son los siguientes:

Balanza



Se trata de una balanza analítica electrónica. Instrumento utilizado para pesar las cantidades exactas de cada sustancia.

Molino de bolas



En el molino de bolas se introdujo la mezcla de las diferentes sustancias en polvo, para realizar una mezcla compacta. El recipiente que se usó para introducir la mezcla en la moledora es de ágata con bolas del mismo material.



Horno



En el horno se realizaron los primeros tratamientos térmicos para el conformado de las muestras, antes de tratarlas en el láser.

Prensa isostática.





Esta prensa isostática se utiliza para la obtención de las barras del material de la mezcla usando el método de prensado isostático, utilizando la presión homogénea que ejerce el agua de la prensa sobre el material que hay dentro del tubo de látex.

Láser.

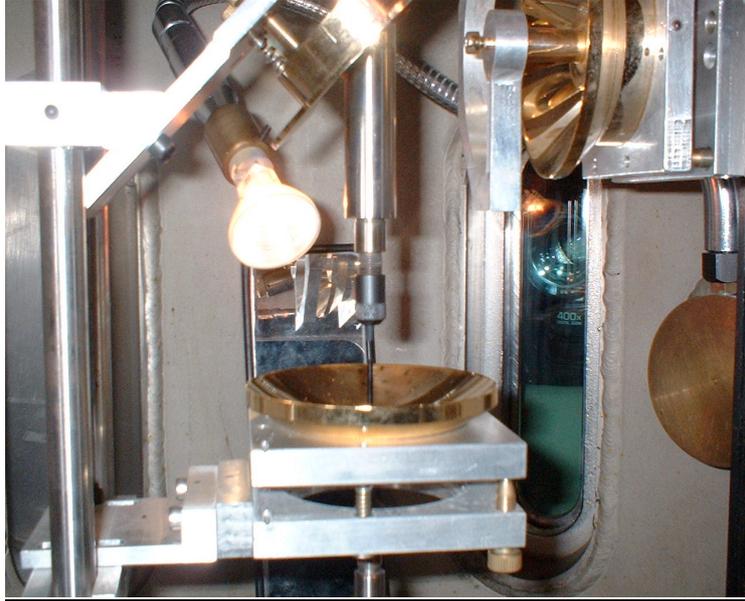


Imagen del láser realizando el procesamiento de una fibra del material.

Horno



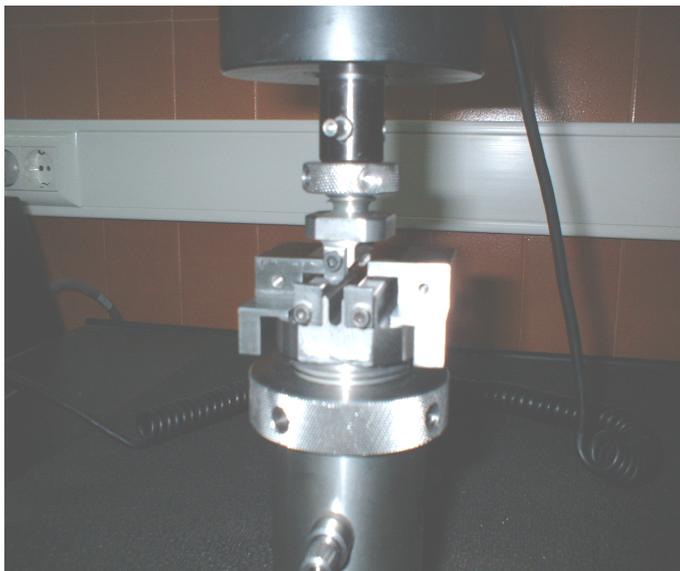
Este horno se utilizó para realizar los tratamientos térmicos. Tiene un dispositivo que permite programar la temperatura máxima a alcanzar, así como el tiempo que queremos emplear en alcanzar dicha temperatura.



Máquina INSTRON para el ensayo de flexión y accesorio.



Esta máquina dispone de varios accesorios. Dependiendo del tipo de ensayo que se quiera realizar, se utilizará un accesorio u otro. De este modo, se pueden realizar, entre otros, ensayos de flexión, de tracción y de compresión.



Accesorio a instalar en la máquina INSTRON para realizar el ensayo de flexión. Consta de un soporte inferior donde se apoya la probeta, y un dispositivo superior que aplica una fuerza hacia abajo en el punto medio de la probeta.



Lijadora y pulidora.



La lijadora se ha utilizado para desbastar las barras y así poder obtener un superficie longitudinal de las muestras para observarlas en el microscopio óptico.

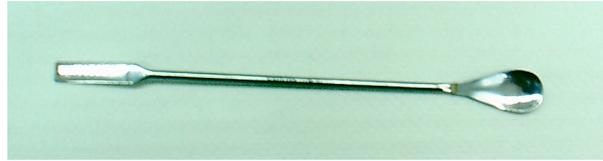
Con la pulidora obtenemos una superficie más homogénea de las muestras que la obtenida sólo con la lijadora. Esto lo realizamos aplicando una pequeña cantidad de alúmina sobre la superficie de la pulidora.

Microscopio óptico





Utensilios y materiales.



Esta espátula se utilizó para seleccionar la cantidad exacta de cada sustancia de la mezcla.



Se trata de una navecilla de alúmina. Se utilizó para colocar las muestras de fibras en el interior del horno para realizar los tratamientos térmicos. Esta fabricado de un material cerámico que aguanta elevadas temperaturas. Pero es poco resistente al choque térmico.



Tubo de látex en el que se introduce la mezcla para meterla en la prensa isostática. Se utilizó el tubo de agujeros para poder introducir el tubo de látex en la prensa y que el prensado fuera homogéneo. Los tapones se colocan en lo extremos del tubo de látex para cerrarlo mediante bridas de plástico y teflón, con el fin de impedir que penetre el agua de la prensa en el interior del tubo durante el prensado.



12. Tratamientos térmicos.

12.1 Introducción.

Los tratamientos térmicos tienen por objeto mejorar las propiedades y características de los materiales, éstos consisten en calentar y mantener las piezas a temperaturas adecuadas, durante un cierto tiempo y enfriarlas posteriormente en las condiciones adecuadas.

Los factores a tener en cuenta en un tratamiento térmico son principalmente:

- Temperatura de calentamiento.
- Tiempo de permanencia a la temperatura de calentamiento.
- Velocidad de enfriamiento.

Éstos hay que fijarlos siempre de forma previa, teniendo en cuenta: la composición del material, la forma y tamaño de la pieza y las características que se desean obtener.

Un tratamiento térmico se define como la sucesión de operaciones durante las cuales un producto sólido se somete, total o parcialmente, a ciclos térmicos para obtener un cambio de sus propiedades, de su estructura, o de ambas.

Se entiende por ciclo térmico a la evolución, durante un tratamiento térmico, de la temperatura en función del tiempo.

En un ciclo térmico pueden distinguirse, principalmente cuatro fases:

1. Pre calentamiento. No es siempre necesaria esta fase. Consiste en un calentamiento previo de la pieza, a una temperatura inferior a la del tratamiento térmico. Se realiza, sobre todo, en piezas gruesas para obtener una temperatura homogénea en toda la sección que prepare o facilite el calentamiento del tratamiento posterior y así evitar que se formen tensiones internas, debido a una desigual dilatación o contracción, que puedan dar lugar a grietas o roturas.
2. Calentamiento. Es la fase mediante la cual se eleva la temperatura de la pieza desde la temperatura inicial (la temperatura ambiente o la del pre calentamiento, según se realice éste o no) hasta la temperatura adecuada para el tratamiento. La duración del calentamiento corresponde al tiempo necesario para que el núcleo de la pieza alcance la temperatura deseada.
3. Tiempo de mantenimiento. Para que toda la masa de la pieza tenga la estructura del tratamiento hace falta que el material permanezca a la temperatura del tratamiento un cierto tiempo. La duración del calentamiento depende: de la masa



de la pieza, de la temperatura, de la velocidad de calentamiento, de la composición de la pieza y del estado inicial y final del material. Por ejemplo cuanto más alta sea la temperatura del tratamiento, se necesita menos tiempo para homogeneizar la microestructura.

4. Enfriamiento. La velocidad de enfriamiento es, en muchos casos, lo que caracteriza y diferencia unos tratamiento de otros. Se puede definir como la disminución de temperatura en un intervalo de tiempo definido. El proceso de enfriamiento se puede realizar en una o varias etapas y se debe precisar el medio en el que se realiza, por ejemplo: aire, agua, aceite, horno, etc.

12.1.2 Recocido.

El recocido es un tratamiento térmico que consiste en un calentamiento a temperatura variable, dependiendo del tipo de recocido, un adecuado mantenimiento a la temperatura dada y un enfriamiento realizado en unas condiciones tales que, cuando se alcanza la temperatura ambiente, el material está en un estado estructura muy próximo al estado de equilibrio estable.

Los factores que influyen en el recocido son:

2. Temperatura de calentamiento. Es variable dependiendo del tipo de recocido que se vaya a realizar. El tipo de recocido que se realice va a depender de las características finales que se quieran obtener.
3. Tiempo de calentamiento. Es función del espesor, por regla general. Este tiempo comenzará a contar una vez que se haya homogeneizado la temperatura en toda la pieza.
4. Velocidad de enfriamiento. También dependerá de los productos que se quieran obtener; en general, un enfriamiento lento proporcionará productos más estables que uno rápido. Este enfriamiento puede ser conseguido de varias maneras:
 - Dejando enfriar las piezas en el interior del horno, bien apagándolo y dejando enfriar hasta la temperatura ambiente o programando automáticamente la disminución de temperatura.
 - Sacando las piezas del horno e introduciéndolas en baños de sales, donde se regula el enfriamiento.
 - Enfriando al aire. Melt-quenching.



13. TRABAJO EN EL LABORATORIO

En esta parte del proyecto, se describen cada uno de los procesos llevados a cabo, para la obtención de nuestro material y los resultados de los ensayos aplicados en el.

13.1. Obtención del compuesto

El compuesto, que en el trabajo de laboratorio se quiere obtener es $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$. Y la cantidad con la que se va a trabajar es de 40 gr.

Para la obtención de dicho compuesto, se requieren unos cálculos previos los cuales nos dará la cantidad de cada compuesto que debemos mezclar.

Se parte de una serie de óxidos y carbonatos, que vamos pesando, y son los siguientes:

- . Bi_2O_3
- . PbO
- . SrCO_3
- . CaCO_3
- . CuO

La cantidad de cada uno de estos elementos de la mezcla, la calculamos de la siguiente forma:



$\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$



Calculamos el peso molecular del compuesto. Para ello debemos conocer los pesos atómicos de cada uno de los elementos que lo componen:

<i>Pesos atómicos</i>	
<i>Peso atómico del Bismuto</i>	208,98
<i>Peso atómico del Plomo</i>	207,19
<i>Peso atómico del estroncio</i>	87,62
<i>Peso atómico del Calcio</i>	40,08
<i>Peso atómico del Cobre</i>	63,54



Fig13.2.. Molino de Bolas

Entonces el peso molecular es el siguiente

$$PM = 1.8(Pm Bi) + 0.2(Pm Pb) + 2(Pm Sr) + 1(Pm Ca) + 2(Pm Cu) =$$

$$PM = 1.8(208,98) + 0.2(207,19) + 2(87,62) + 1(40,08) + 2(63,54) =$$

$$PM = 376,16 + 41,44 + 175,24 + 40,08 + 127,08 = \underline{760 \text{ gramos/mol}}$$

$$\text{Moles de } \text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O} = \frac{\text{masa}}{\text{pmolecular}} = \frac{40\text{gr}}{760 \text{ gr/mol}} = 0,0526 \text{ mol}$$

Ahora, vamos a calcular los pesos moleculares de cada uno del óxidos o carbonatos:

- Peso Molecular (Bi_2O_3) = $208,98 \times 2 + 16 \times 3 = 465,962$ gramos/mol
- Peso Molecular (PbO) = $207,19 + 16 = 223,19$ gramos/mol
- Peso Molecular (SrCO_3) = $87,62 + 12 + 16 \times 3 = 147,631$ gramos/mol
- Peso Molecular (CaCO_3) = $40,08 + 12 + 16 \times 3 = 100,091$ gramos/mol
- Peso Molecular (CuO) = $63,54 + 16 = 79,546$ gramos/mol

Entonces con estos datos, ya podemos calcular los gramos necesarios de cada uno de los elementos que forman nuestro compuesto. Para calcularlos se debe multiplicar el numero de moles x el peso molecular y el coef. Estequiométrico

Bismuto

$$\cdot \text{ gr de } \text{Bi}_2\text{O}_3 = (0.0526 \times 1.8) \text{ mol} \times 465,962 / 2 \text{ gr/mol} = 22.059 \text{ gr de } \text{Bi}_2\text{O}_3$$

Plomo

$$\cdot \text{ gr de } \text{PbO} = (0.0526 \times 0.2) \text{ mol} \times 223,19 \text{ gr/mol} = 2.348 \text{ gr de } \text{PbO}$$

Estroncio

$$\cdot \text{ gr de } \text{SrCO}_3 = (0.0526 \times 2) \text{ mol} \times 147,63 \text{ gr/mol} = 15,530 \text{ gr de } \text{SrCO}_3$$



Calcio

. gr de $\text{CaCO}_3 = (0.0526 \times 1) \text{ mol} \times 100,09 \text{ gr/mol} = 5.2647 \text{ gr de CaCO}_3$

Cobre

. gr de $\text{Bi}_2\text{O}_3 = (0.0526 \times 2) \text{ mol} \times 79,546 \text{ gr/mol} = 8.3682 \text{ gr de Bi}_2\text{O}_3$

13.1.1 .Tratamiento del compuesto

En el momento que se conoce ya la cantidad de cada compuesto que hay que mezclar, se introduce todo junto al molino de bolas, y se tiene que proceder a mantenerlo allí durante media hora.

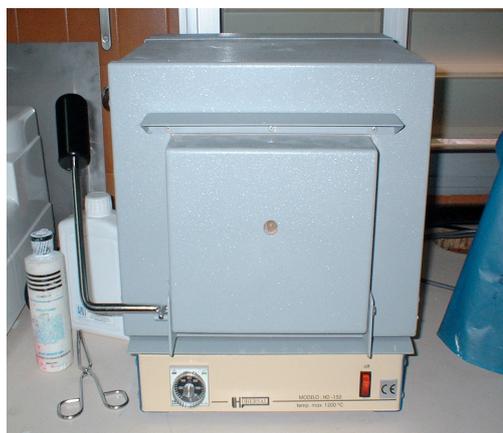


Fig. 13.1 Horno donde introducimos nuestro compuesto

El molino de bolas es una máquina para moler, triturar y pulverizar materiales. Utiliza bolas de acero o de porcelana como agente de molienda.

Una vez, que acaba este tiempo, se ha obtenido un producto homogéneo de color oscuro, que posteriormente se introduce, en un crisol, en el horno a 700°C durante 24 horas. En este proceso se descomponen los carbonatos y se aumenta la densidad del material.

Se observa una reducción en su tamaño, casi a la mitad del volumen inicial.



Fig. 13.2 Mortero de ágata

Pasado este tiempo y el de su posterior enfriamiento, el material obtenido se muele, primero manualmente, con un mortero de ágata, y luego se vuelve a introducir al molino de bolas durante media hora. Es necesario que el mortero sea de ágata (al igual que las bolas y el recipiente del molino), ya que este mineral es más duro que el



compuesto y de no ser así existiría el peligro de que se contaminase el compuesto con este mineral.

Se procede a la recuperación del material, extrayendo las bolas y volviendo a introducir el polvo obtenido al crisol.

Esta vez se lleva a cabo un proceso a 780°C , durante 24 horas, en el cual se producirá una nueva reducción de volumen, pero menos que la anterior.



Fig. 13.3 Bolas introducidas en el molino

Una vez, transcurrido este tiempo y otras 24 horas para su enfriamiento, se vuelve a convertir en polvo el material en el mortero y se introduce una última vez en el molino de bolas para obtener un polvo mucho más fino.

Como en procesos anteriores, se vuelve a recuperar el material, extrayendo las bolitas, y se guarda el material obtenido, para proceder a los siguientes procesos.

13.1.2. Obtención de las barritas

Mediante un embudo, introducimos los polvos del compuesto obtenido anteriormente, en un tubito de látex, cuya longitud es de 15-20 cm. y con un diámetro interior entre 2-4 mm.

Este tubo de látex, lo metemos en un tubo agujereado metálico, cerrando uno de los extremos del tubo, con un tapón metálico y teflón, atado con un par de bridas de cremallera, que sujete bien este extremo del tubito. (Es muy importante, que esté bien cerrado, de ello depende que al realizar nuestro prensado isostático, obtengamos las fibras correctamente o que se moje y no podamos obtener barritas suficientemente largas para poder seguir experimentando con ellas)



Fig. 13.4. Herramientas usadas para la obtención de barras

El tubo metálico nos ayudará a compactar los polvos con más facilidad, ya que nos permite dar pequeños golpecitos y que el polvo se vaya desplazando hacia la parte inferior del tubo y así poder conseguir un cilindro más uniforme, evitando los posibles huecos, ya que de esto depende que luego consigamos barras más largas para nuestro experimento.

Una vez, rellenos los tubitos se cierran de la misma manera que en el otro extremo.

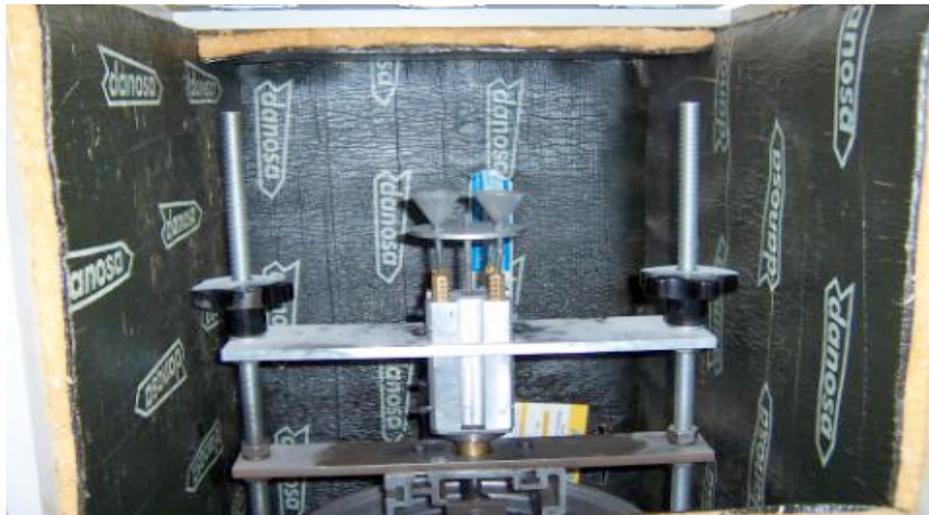


Fig. 13.5. Imagen para visualizar el proceso

Con nuestros tubitos de látex rellenos y dentro de otros tubos metálicos, lo metemos en la prensa isostática a 200 Kg./cm^2 . En la prensa, mediante la presión de agua y un alcohol que se encuentra en su interior, conseguiremos las propiedades mecánicas que queremos de nuestras muestras, (otras propiedades las obtendremos mediante los tratamientos térmicos que les aplicaremos más tarde)

Mantenemos nuestras muestras durante aproximadamente minuto y medio. Para extraer nuestros tubos bajamos la presión muy despacio, y entonces ya podemos sacar las barras metálicas de la prensa.



Fig. 13.6. Prensa isobática.

Una vez fuera, cortamos los extremos donde estaban los tapes y con una varilla y muy despacio, empujamos el polvo hacia el exterior del tubo de látex. Observamos que obtenemos barras de polvo compactado, pero con unas características mecánicas, que permiten coger la barra, con cuidado pero sin que se deshaga en polvo otra vez.

Las barras deben, tener una medida mínima de unos 3 cm, para que podamos seguir trabajando con ellas, por lo cual, varios de estos tubitos al ser penetrados por el agua en la prensa isostática, no pueden ser aprovechados.

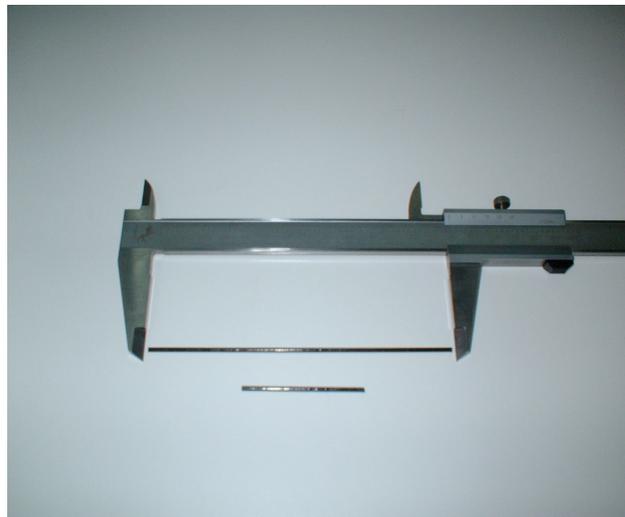


Fig. 13.7 Muestras obtenidas del compuesto

Así que hacemos una selección de nuestras barras y podemos seguir con nuestro proceso.



13.1.3. Obtención de las fibras

Una vez que todo el material lo tenemos en forma de cilindro, con barras más o menos largas, es introducido en el láser de ND-YAG, para transformar su estructura interna y que sus cristales estén orientados correctamente.

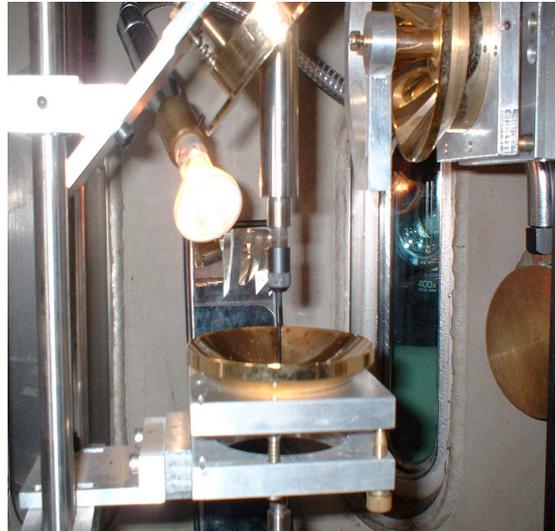


Fig. 13.8. Herramienta para el láser

Esto se consigue colocando dos cilindros alineados, uno con una longitud pequeña, situado en la parte superior (este se denomina semilla), y otro más largo en la parte inferior (que este lo denominaremos alimentación).

Cada una de las barras girará sobre su eje longitudinal y en sentidos inversos, la semilla girará a 3 r.p.m. y la alimentación a 15 r.p.m. pero en sentido opuesto.

Ambas avanzan verticalmente y hacia arriba con velocidades de 35 mm/hora la parte de abajo y 40 mm/hora la parte de arriba.

Las barras se encuentran separadas antes de que inicien su movimiento de rotación y desplazamiento. En ese momento comienza a actuar el láser, en el espacio existente entre ambas, de manera que al acercarse la semilla aparecerá una gota de material fundido en la punta, entonces se acerca la parte de abajo (alimentación) hasta que su extremo entre en contacto con dicha gota. Cuando ocurra conectaremos el dispositivo automático de giro y el del desplazamiento de los ejes.

Con la rotación obtendremos una homogeneización del fundido y la diferencia de velocidades nos permite obtener una fibra más larga que la del principio.

El proceso concluye cuando la alimentación se consume completamente, por lo que hay que vigilarlo.

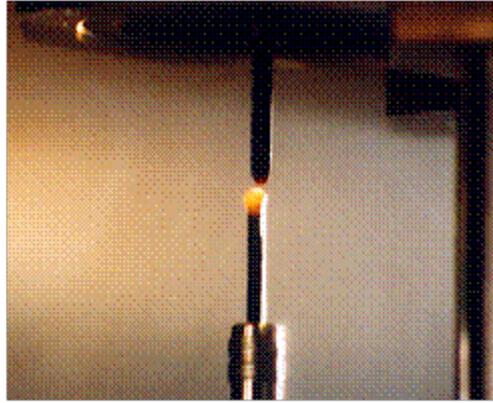


Fig. 13.9. Imagen tomada en el proceso

Tras este proceso, se seccionan las barras en trozos de aproximadamente 3 cm. de longitud, y con las cuales se podrá realizar los diferentes trabajos en el laboratorio (tratamientos térmicos, diferentes ensayos: flexión, eléctricos.....)

13.1.4. Preparación de nuestras fibras para los diferentes tratamientos

Ahora que ya hemos extraído nuestras fibras del láser y las hemos dividido en barritas de 3 cm., debemos preparar nuestras muestras.

Finalmente hemos obtenido seis barritas a las cuales les vamos a aplicar una suspensión de plata, para más tarde hacerles unos ensayos eléctricos y así facilitar el paso de la corriente eléctrica. También así de esta forma, podremos soldar cables con estaño. Sin esta suspensión de plata, no podríamos ya que el material de nuestras barras no nos permitiría soldar los cables.

Pintaremos dos líneas finas en el centro de la probeta separadas entre sí una distancia de 1 cm. y una banda en los extremos con una anchura de unos 0,5 cm aproximadamente. (esto lo deberemos dejar secar durante 24 horas).

13.1.5. Tratamientos térmicos

Los materiales con los que trabajamos son cristalinos, por lo cual sabemos que están dispuestos regular y repetitivamente.

Al introducir las barras en el láser, se transforma esta estructura cristalina, en cristales más grandes y con una orientación en dirección del crecimiento, es decir en la longitud de la barra.

Por ello, como las barras no se encuentran en la fase deseada, se someten a una serie de tratamientos para obtener las características buscadas.



Fig. 13.10. Horno donde introducimos nuestro compuesto para su tratamiento térmico

Para ello, a nuestras 6 barras se llevan a cabo los siguientes procesos.: (lo único que varía entre los tres tratamientos es la temperatura máxima alcanzada, variando entre 825, 835 y 845°C)

- Proceso de incremento de temperatura desde la temperatura ambiente hasta 800 °C en 6 horas.
- A partir de los 800°C alcanzados, se incrementa la temperatura hasta la temperatura máx que queremos obtener (825, 835 y 845°C)
- Se mantiene esta temperatura fijada durante 36 horas
- La temperatura se enfría hasta 800°C en unos minutos
- Y luego enfriamos la muestra al aire.

Entonces, si representamos los tratamientos termicos de las diferentes temperaturas máximas no queda de la siguiente manera.

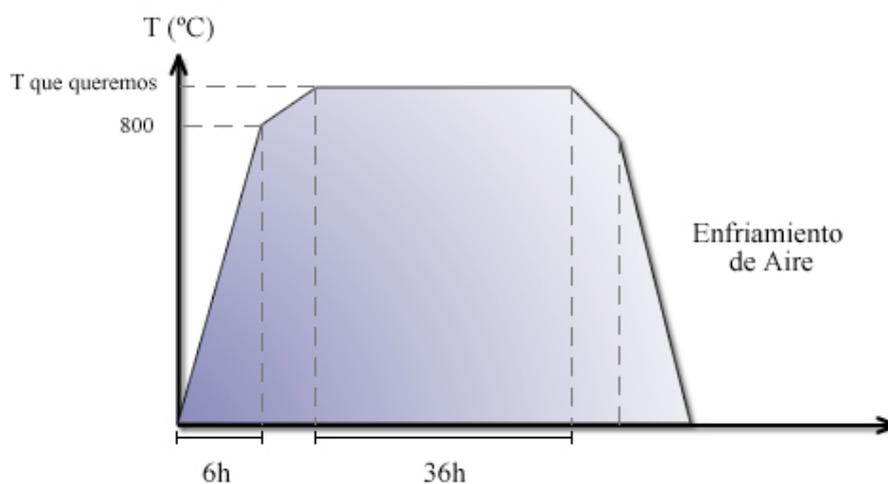


Fig. 13.11. Gráfica ilustrativa del tratamiento térmico.



13.2. Ensayos realizados.

Los ensayos a los que vamos a someter a las barras, los vamos a clasificar brevemente para su mejor comprensión.

- Ensayos no destructivos
 - o Medidas eléctricas
- Ensayos destructivos
 - o Ensayo mecánico de rotura por flexión
 - o Microscopía

13.2.1 Ensayos eléctricos

Lo que vamos a intentar hacer con nuestras fibras tratadas ya térmicamente es obtener algunas propiedades eléctricas de los superconductores

13.2.1.a T_c (temperatura crítica),

- Vamos a hallar la T_c (temperatura crítica), la cual es aquella temperatura mediante la cual, el material deja de ser superconductor, y la I_c (corriente crítica), la cual es la máxima corriente que soporta un superconductor.

Para hallar la T_c , unimos tres barras en serie (cada una con el tratamiento térmico a diferente temperatura) dejando libre un extremo a la derecha de las barras y otro de ellos a la izquierda. En el proceso, se sumerge la fibra en nitrógeno líquido (77 K) y llega hasta la temperatura ambiente mientras es atravesada por una intensidad constante y de valor conocido.

Si le hago pasar una corriente fija de 1 mA y mido la caída de voltaje, entonces por la ley de Ohm, calculo la resistencia (R) $V = R.I$, entonces puedo hallar la resistividad con la siguiente ecuación $\rho = R (A/L)$



Fig. 13.12. Imagen de nuestra muestra

En la ecuación, A es el área transversal de las barras y L es la distancia entre las tomas de voltaje.



Las medidas de las tensiones en cada una de las muestras se tomarán de los hilos que hemos soldado en la zona central de cada barra, a través de una serie de amplificadores y transductores que centralizan la información en el ordenador para poder ser tratadas luego con los programas correspondientes.

Los datos de nuestras barritas son los siguientes:

$$\dot{O}_{(225)} = 2.67 \text{ mm} \rightarrow A_{(225)} = 5.6 \text{ mm}^2 \quad L = 8.96 \text{ mm}$$

$$\dot{O}_{(235)} = 2.80 \text{ mm} \rightarrow A_{(235)} = 6.16 \text{ mm}^2 \quad L = 9.42 \text{ mm}$$

$$\dot{O}_{(245)} = 2.54 \text{ mm} \rightarrow A_{(245)} = 5.07 \text{ mm}^2 \quad L = 12.00 \text{ mm}$$

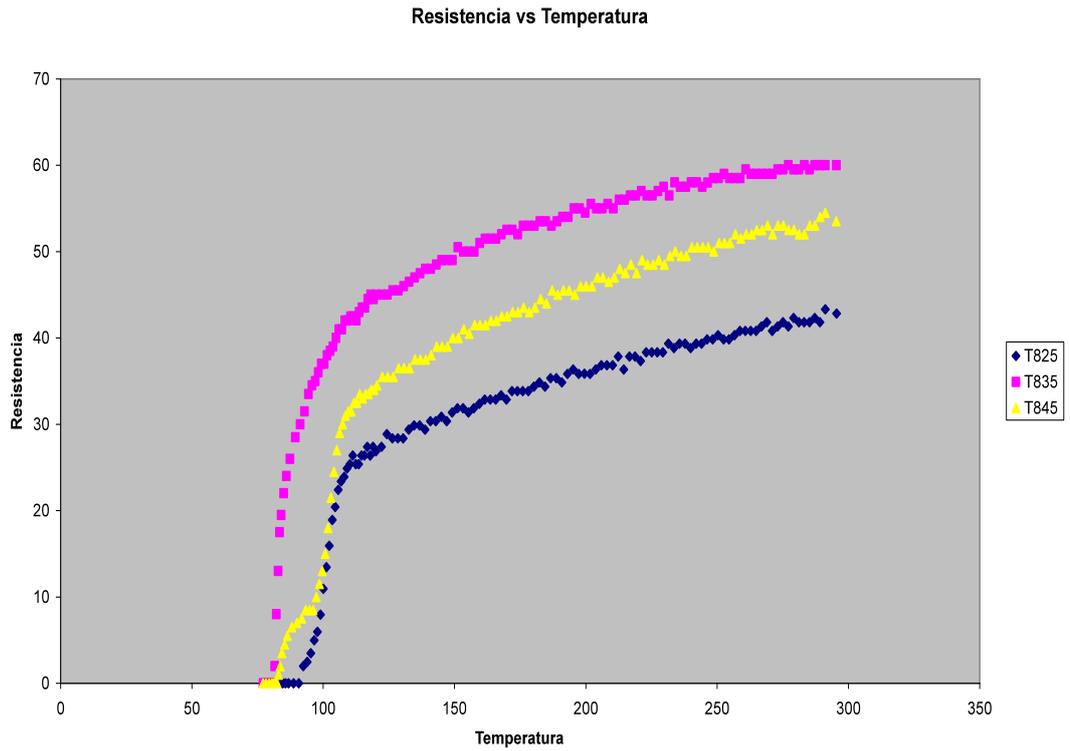
Entonces, con estos datos ya podemos hallar la resistividad, y así hacer una curva de la resistividad típica de un superconductor.



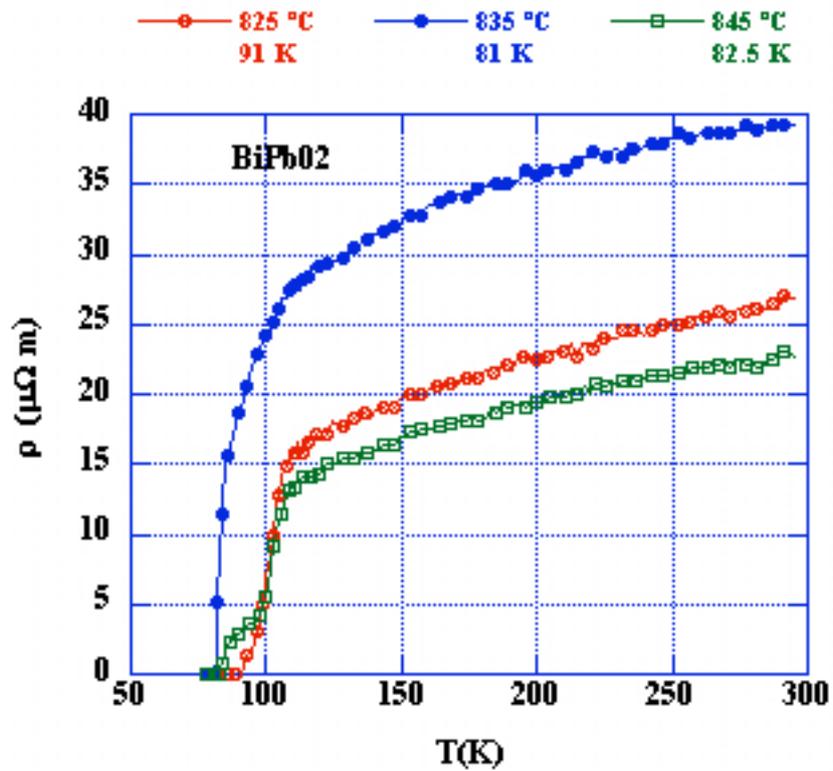
Fig. 13.13. Instrumentación para medir Propiedades eléctricas

El ordenador registra las medidas de tensión, corriente y temperatura mientras va aumentando esta última, según aumente la temperatura del nitrógeno.

Podemos observar en la gráfica, que a una temperatura determinada llamada temperatura crítica (T_c), en el cual la resistividad cae instantáneamente hasta cero. Por debajo de T_c , el material pasa al estado superconductor y la corriente puede pasar a través de él sin ofrecer resistencia.



Según los datos, dibujamos la siguiente gráfica de la resistividad frente a la temperatura



Las temperaturas críticas obtenidas para las muestras mediante este ensayo son las siguientes:



- Muestra con tratamiento a $825\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow 91\text{ K}$
- Muestra con tratamiento a $835\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow 81\text{ K}$
- Muestra con tratamiento a $845\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow 82,5\text{ K}$

En esta gráfica podemos observar cómo varía la resistividad de las siguientes muestras frente a la temperatura. Vemos que la mayor T_c la tiene la muestra tratada a 825°C , observándose también que conforme aumenta la temperatura por encima de la T_c la resistividad aumenta en esta muestra en mayor medida que la de 845°C .

13.2.1.b. Ensayo de corriente crítica

A continuación vamos a describir el ensayo de corriente eléctrica.

Pretendemos determinar la corriente eléctrica (I_c) de las diferentes muestras que varía en función de la estructura. Además una vez hallada la corriente crítica, calcularemos la densidad de corriente crítica

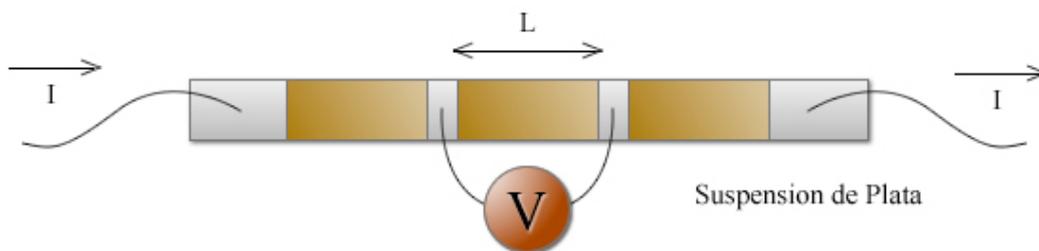
$$J_c = \frac{I_c}{\pi R^2} = \frac{A}{\text{cm}^2}$$

Usamos el método de las cuatro puntas, en la que soldamos con estaño cuatro cables a las zonas anteriormente pintadas con la suspensión de plata.

Dos cables irán a los extremos por los cuales les haremos circular una intensidad variable, en el interior de nitrógeno líquido a temperaturas por debajo de la T_c del material.

En el centro ponemos en contacto otros dos cables para medir la cantidad de potencial que produce, siendo esta cero en el estado superconductor.

Con esta caída de potencial se puede calcular el campo eléctrico:



Para cada valor de intensidad que aplicamos, obtenemos un valor de voltaje. Para cada dato de voltaje que medimos obtenemos un dato de campo eléctrico. Estos datos quedan registrados en un ordenador el cual los utiliza para representar una gráfica de campo eléctrico ($\mu\text{V}/\text{cm}$) frente a intensidad (A). La corriente que circula por las muestras es medida mediante un shunt de $6\mu\Omega$, el cual mide la tensión y se calcula la corriente mediante la ley de Ohm

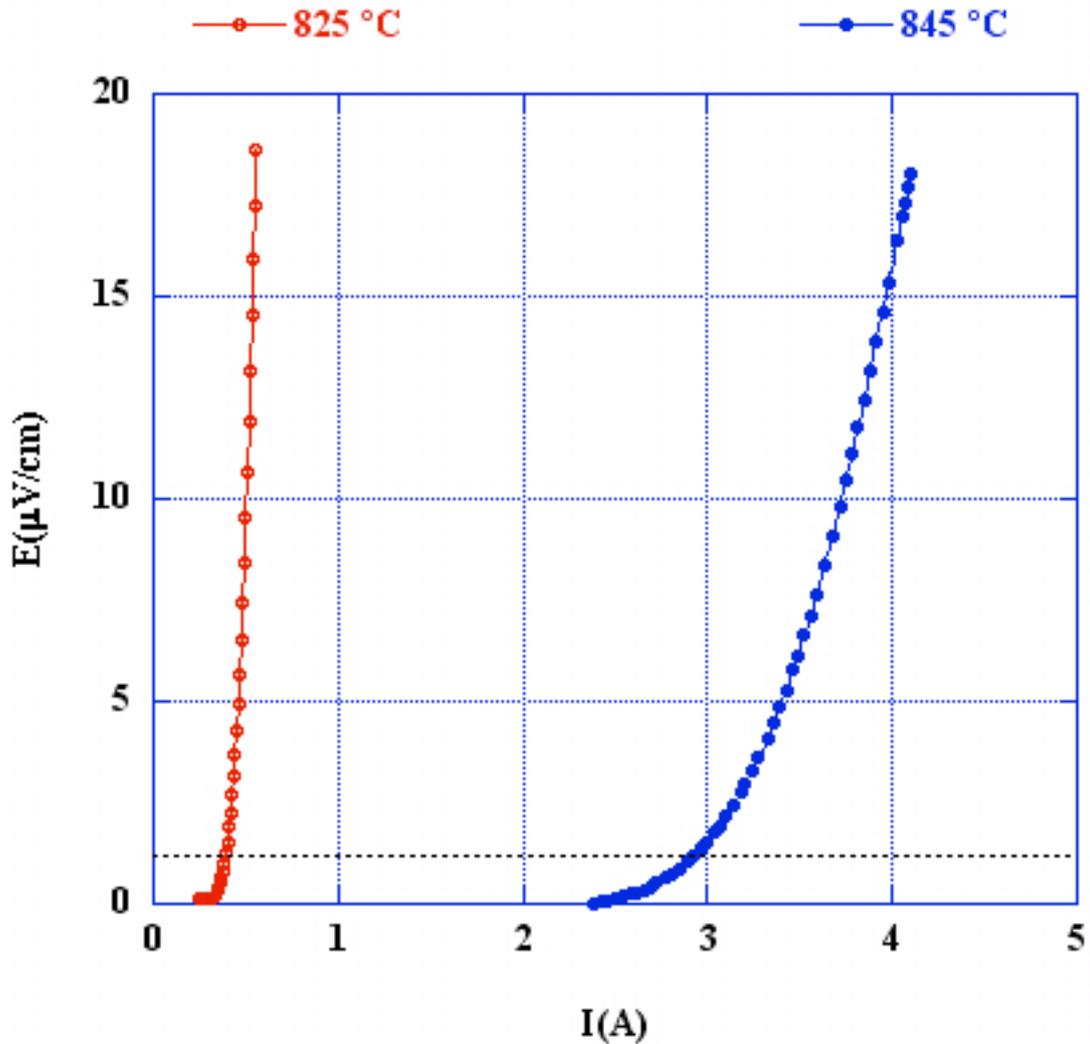


En lugar de considerar la caída de voltaje, se ha considerado la variación de campo eléctrico para eliminar así la dependencia que supone la longitud entre los contactos que miden la diferencia de potencial, viniendo esta relación dada por la fórmula:

$$E = \frac{V}{L} = \left[\frac{\mu\text{V}}{\text{cm}} \right]$$

Sabemos que para un campo eléctrico de $1\mu\text{V}/\text{cm}$ la corriente aplicada es igual a la corriente crítica, que es lo que el ordenador nos devuelve. Con lo que obtendremos la siguiente gráfica de corriente eléctrica:

Los datos obtenidos en relación a el experimento que asocia la intensidad con el campo son los siguientes





Si representamos esta gráfica en función logarítmica podríamos hallar el valor de la pendiente en cada una de nuestras probetas (en nuestro caso dos, ya que la correspondiente a la T^a de 835°C no pudimos extraer datos ya que tiene poca suspensión de plata)

Se aprecia el valor de n que nos muestra el paso del material del estado normal al superconductor, es decir, cuanto mayor es este valor de n mejor, ya que es más rápida la transición del estado superconductor al normal, pudiéndose fijar con mayor exactitud la corriente eléctrica del material.

Si aplicamos esta ecuación $K=(I/I_0)^n$ en cada una de las probetas podemos obtener los siguientes datos.

- Para la muestra $845^\circ\text{C} \rightarrow I_c = m^2 = 2,6096 \quad n = 8,1059$
- Para la muestra $825^\circ\text{C} \rightarrow I_c = m^2 = 0,1 \quad n = 8,3$

Con la corriente eléctrica de cada muestra y los diámetros medidos con un calibre electrónico, podemos calcular la densidad de corriente crítica con la expresión de densidad de corriente, descrita al comienzo del apartado.

<i>Muestras</i>	<i>Area(cm²)</i>	<i>Corriente Critica</i>	<i>Jc=(A/cm²)</i>
<i>825°C</i>	<i>0,0560</i>	<i>0,1</i>	<i>1,96</i>
<i>845°C</i>	<i>0,0507</i>	<i>2,6096</i>	<i>46,6</i>

Se observa que la mejor muestra es la que se realiza el tratamiento térmico a una temperatura de 845°C ya que la densidad de corriente crítica es la mayor de todas.

13.2.2 Ensayo de Flexión.

Una vez que hemos estudiado los parámetros de temperatura y corriente crítica, mediante los ensayos eléctricos se va a someter a nuestras fibras a un ensayo mecánico de flexión.



Fig. 13.13. Instrumentación para realizar ensayo de flexion



Las mediciones mecánicas son llevadas a cabo en la máquina universal de ensayos INSTRON, en la cual se instalará un utillaje en el cabezal móvil (punzón) y otro en la parte inferior del bastidor (soporte).

El ensayo se realiza colocando una probeta en posición horizontal, apoyada sobre dos puntas y aplicando una carga en dirección vertical y hacia abajo en un punto que equidista de los dos puntos de apoyo (esta prueba se llama “ensayo de flexión a tres puntos”).

El punzón desciende a cierta velocidad, hasta provocar la fractura de la fibra. Un equipo informático conectado a la máquina INSTRON permite captar y almacenar con gran precisión los datos recibidos durante el ensayo para su posterior análisis.

Los datos que obtenemos de la máquina son la carga máxima aplicada sobre la probeta hasta que ésta se rompe y la deformación que se produce. Se someten a este ensayo todas las probetas tratadas térmicamente.

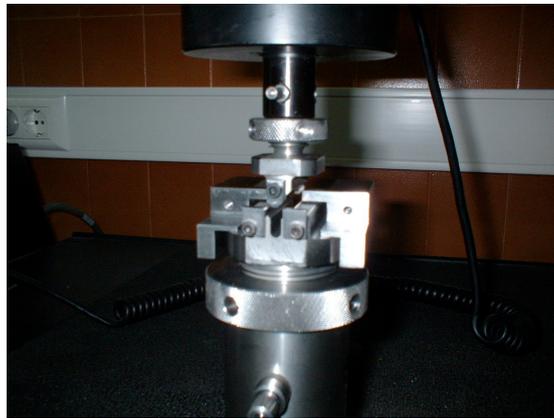


Fig. 13.15. Ampliación de husillos para ensayo flexión

El desplazamiento máximo de la pieza es la distancia vertical que existe entre la posición original de la probeta (cuando ésta se encuentra recta y horizontal) y la posición de la probeta flexionada y deformada por acción de la carga aplicada.

Tras cada ensayo se obtienen dos mitades de cada una de las fibras, que son sometidas posteriormente al mismo procedimiento.

En un diagrama se representa la carga frente a la extensión. Se hace el ajuste lineal y se obtiene una ecuación del tipo $y=ax+b$, y lo que se obtiene es el desplazamiento de la pieza cuando la carga vale $y=0$ y obtenemos el valor de la x .

Los parámetros que se buscan en este apartado son el módulo de Young (E) y la tensión máxima de rotura (σ_m).

Estas características del material vienen dadas por las siguientes expresiones.

$$E = \frac{64PL^3}{48\pi \text{ flecha } \text{Ø}^4 \text{rotura} \cdot 1000} \text{ (GPa)}$$



$$\sigma_{\max} = \frac{8PL}{M\emptyset^3 \text{rotura}}$$

Donde

$P \equiv$ Carga Máxima (N)

$L \equiv$ Distancia entre apoyos = 10mm

Flecha (f) \equiv extensión máxima – extensión mínima

$\emptyset_{\text{rotura}} \equiv$ Diámetro de la fibra en el punto de fractura

$\sigma_{\max} \equiv$ Tensión de flexión (MPa)

Los resultados obtenidos a partir de los ensayos, tomando de referencia estas probetas, son los siguientes:

Existen dos probetas tratadas a cada una de las temperaturas: a 825°C, 835°C y 845°C

PROBETAS A 825°C							
Muestra	Carga MAX	Ext MAX	Ecuación	Ext. MIN (x,y=0)	flecha *	σ_{\max}	E_{\max}
825-1	78,091	0,34909	$y = -398,33 - 1363,3x$	0,2921	0,05699	117,10	13,326
825-2	81,886	0,35133	$y = -349,29 + 1236,4x$	0,2825	0,06883	124,26	11,753
825-3	81,681	0,31899	$y = -385,54 + 1467x$	0,2628	0,05619	111,77	12,510
825-4	87,051	0,31934	$y = -309,46 + 1247x$	0,2482	0,07114	104,30	8,808
825-5	91,163	0,34744	$y = -399,37 + 1413,5x$	0,2825	0,06494	109,22	10,120
825-6	96,029	0,35983	$y = -304,03 + 1107,6x$	0,2744	0,08543	111,40	7,761

Entonces, si calculamos la tensión de fractura y el módulo de Young medio, en nuestras muestras a 825 °C, obtenemos:

$$\sigma_{\max} = 113,01 \text{ MPA}$$

$$E_{\max} = 10.713 \text{ GPa}$$

PROBETAS A 835°C							
Muestra	Carga MAX	Ext MAX	Ecuación	Ext MIN (x,y=0)	Flecha*	σ_{\max}	E_{\max}
835-1	78,079	0,30329	$y = -307,82 + 1274,2x$	0,24157	0,06172	103,29	10,396
835-2	62,882	0,31238	$y = -382,98 + 1435,5x$	0,2667	0,04568	82,27	11,159
835-3	83,097	0,32772	$y = -236,22 + 975,33x$	0,2424	0,08532	105,14	7,524
835-4	54,313	0,31911	$y = -365,56 + 1318,5x$	0,2772	0,04191	82,44	12,806
835-5	61,052	0,34579	$y = -352,69 + 1194,5x$	0,2952	0,05059	92,67	11,925
835-6	68,781	0,32406	$y = -442,44 + 1577,6x$	0,2804	0,04366	104,40	15,567

Entonces, si calculamos la tensión de fractura y el módulo de Young medio, en nuestras muestras a 835 °C, obtenemos:



$$\sigma_{max} = 95,034 \text{ MPA}$$

$$E_{max} = 11.563 \text{ GPa}$$

PROBETAS A 845°C							
Muestra	Carga MAX	Ext MAX	Ecuación	Ext MIN (x,y=0)	Flecha*	σ_{max}	E_{max}
845-1	90,914	0,34531	$y=-476,16+1640,1x$	0,2903	0,05501	123,01	14,013
845-2	88,549	0,32595	$y=-453,23+1664x$	0,2753	0,05065	118,46	14,600
845-3	95,396	0,35334	$y=-323,45+1184,3x$	0,2731	0,08024	135,07	10,708
845-4	75,424	0,37672	$y=-292,47+976,51x$	0,2995	0,07722	93,37	7,355
845-5	68,050	0,31025	$y=-284,12+1133,7x$	0,2506	0,05965	87,07	8,977
845-6	74,096	0,32796	$y=-277,06+1073,4x$	0,2581	0,06986	95,86	8,470

Entonces, si calculamos la tensión de fractura y el módulo de Young medio, en nuestras muestras a 845 °C, obtenemos:

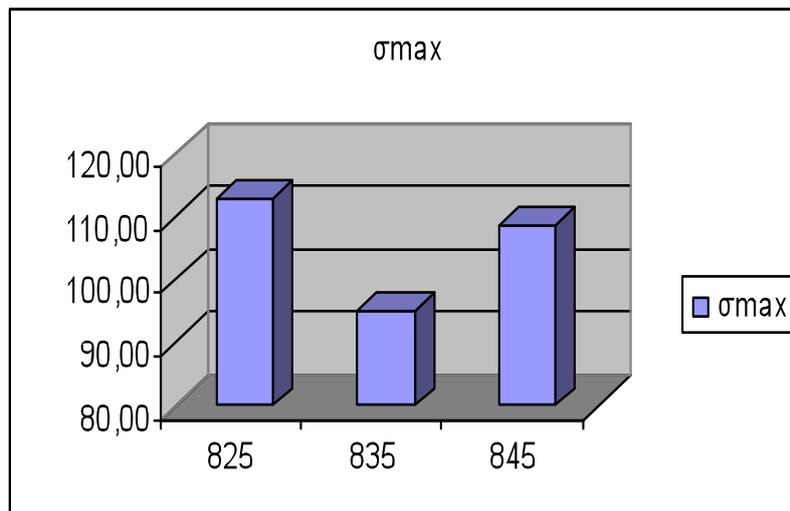
$$\sigma_{max} = 108,81 \text{ MPA}$$

$$E_{max} = 10,687 \text{ GPa}$$

*f ≡ flecha → Extensión máxima – Extensión mínima

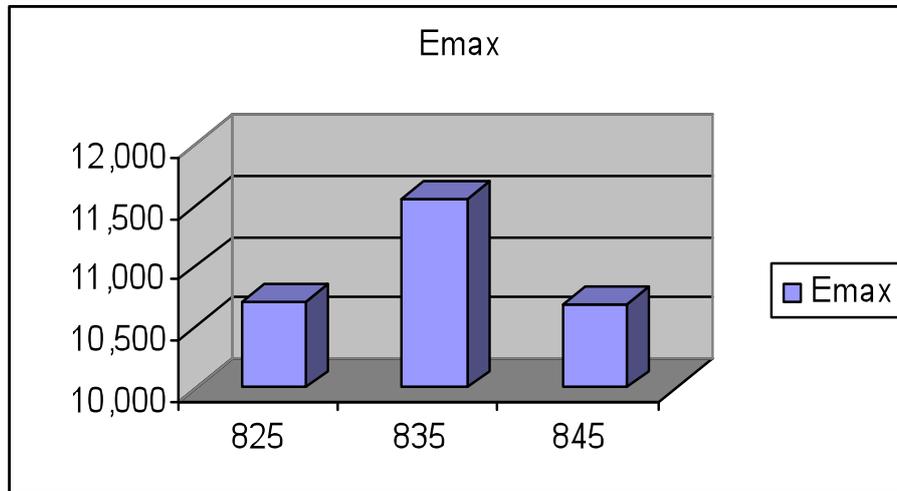
Si hacemos una comparación de los siguientes datos obtenidos, de una forma un poco más visual, logramos las siguientes gráficas.

Esta es la comparación de tensión máxima de fractura entre las probetas a las diferentes temperaturas máximas de ensayo.





Esta es la comparación entre el módulo de Young de cada una de las probetas tratadas a diferentes temperaturas.



En el ensayo de flexión se observa que la tensión máxima de fractura difiere mucho entre las probetas sometidas a 825 y 845°C, con la probeta sometida a 835°C. Y si comparamos las dos primeras podemos observar que la de 825°C tiene la tensión de fractura máxima un poco mayor que la de 845°C. El módulo de Young, E, es muy similar en las probetas sometidas a 825°C y 845°C y bastante inferiores a la de 835°C.

Si comparamos los resultados, vemos que la probeta con mejores características mecánicas es la de 825°C, porque la tensión de rotura es mayor.

13.2.3. Observación con microscopio metalográfico

Para observar las probetas tras los ensayos de flexión, estas han de ser preparadas previamente mediante un proceso que se explica a continuación:

- Calentamiento del soporte el cual se realizan las pruebas, para fundir lacera, retirar las probetas del ensayo anterior y colocar las del actual en su lugar.
- Una vez colocadas las probetas a estudiar, dejar enfriar.
- Tras haber colocado una lija de grano fino en la pulidora, se procede al lijado de las fibras para obtener una superficie plana lo suficientemente amplia para el estudio metalográfico.
- Después se pule en el siguiente disco, el cual está impregnado de agua con una suspensión de alúmina, hasta alcanzar una superficie especular.
- Tras esto, las probetas tratadas térmicamente están listas para su observación.

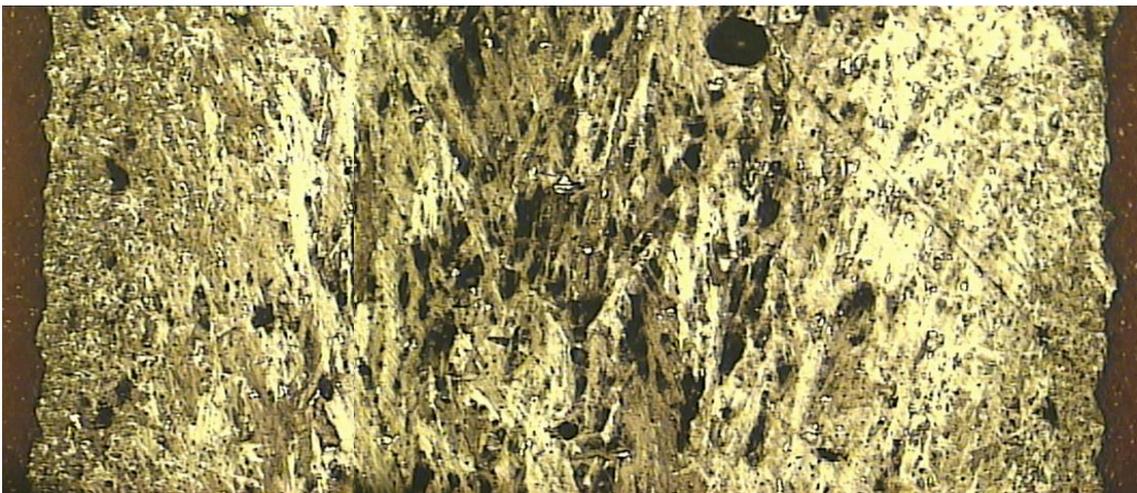


Los datos de la observación han sido los siguientes:

Muestras de 825 °C



Muestra de 835°C



Muestras de 845°C





Si comparamos las fotografías a 100 aumentos lateral, podemos observar que las probetas tratadas a 835°C tienen más poros que en las otras, la placa va a difundir.

Esta era una de las razones por la que no pudimos hacer la medida eléctrica anteriormente.

Si comparamos la probeta de 825°C y 845°C , vemos que tiene mejor propiedad eléctrica la de 845°C que la de 825°C . Esto lo pudimos comprobar en los ensayos eléctricos realizados anteriormente.

En el análisis de las fotografías se llega a la conclusión de que existe un elevado número de poros en la probeta de 825°C y su tamaño es mayor al de los poros que aparecen en las barras sometidas al tratamiento térmico de 845°C , con lo cual existe mayor riesgo de fractura como también se aprecia en los ensayos de rotura.



14. Conclusiones

Después de realizar los ensayos a las diversas muestras fabricadas y posteriormente analizadas, se puede observar analizando los resultados, a pesar de que presentan propiedades superconductoras, no alcanzan unos valores de intensidad y temperatura lo suficientemente buenos como para poder considerar los experimentos como un éxito.

Se puede ver que la muestra tratada térmicamente a 845°C es la mejor eléctricamente ya que su densidad de corriente crítica mayor.

Mecánicamente la muestra que mejores propiedades presenta es la tratada a 825°C , aunque mediante el análisis microscópico se puede ver que es la que peor estructura tiene, así que se puede pensar como hemos comentado con anterioridad, que las medidas de flexión realizadas en la muestra de 825°C fueron realizadas en la zona más favorable de dicha muestra.

De todos modos, como en un superconductor las propiedades que debemos tener en cuenta principalmente son las propiedades eléctricas, consideramos que las probetas de las cuales hemos obtenido mejores resultados en los ensayos son las que han sido tratadas térmicamente a 845°C .



15. Bibliografía

- <http://www.monografias.com/trabajos/supercond/supercond.shtml>
- <http://es.geocities.com/allcircuits5/superconductividad.htm>
- http://superconductores.webcindario.com/archivos/los_superconductores-v.1.01.html
- <http://www.geocities.com/joravigo/SUPERCONDUCTORES>
- <http://es.geocities.com/allcircuits5/superconductividad.htm>
- <http://homepages.mty.itesm.mx/al911330/>
- <http://www.superconductors.org/>
- <http://www.tae.edu.mx/superconductores/index.html>
- http://www1.ceit.es/Asignaturas/transportes/Trabajos_pdf_00_01/MAGLEV.pdf
- <http://biblioteca.unet.edu.ve/hpinedo/INDEXSPA.htm>
- <http://www.paginadigital.com.ar/articulos/2002rest/2002terc/tecnologia/sica73.html>
- <http://www.icfes.gov.co/revistas/momento/momento13/superco10a.html>
- http://www.uni-mainz.de/FB/Chemie/AK-Tremel/1_sem/ACIII-6.pdf
- http://www.roma1.infn.it/strips/ResGroups/superstripes/Publication2000_02.html
- <http://www.ee.ic.ac.uk/eee2proj/msg101/theory/theory.htm>
- <http://www.ciencia-hoy.retina.ar/hoy01/historia.htm>
- <http://www.ciencia-hoy.retina.ar/hoy01/superconductividad1.htm>
- http://www.tdx.cesca.es/TESIS_UPC/AVAILABLE/TDX-0109103-180241/07CAPITOL3.pdf
- http://www.divulcat.com/divulgacion/canales_celulares_superconductores_y_resonancias_magneticas_un_vistazo_a_los_nobel_2003_348.html



- <http://www.paginadigital.com.ar/articulos/2002rest/2002terc/tecnologia/sica73.html>
- <http://www.angelfire.com/ma/marcoriente/Super2.html>
- <http://www.sercobe.es/espejo/TutorialesGenericos/Materiales/materiales.htm>
- <http://www.energuia.com/es/marco.aspx?URL=http://www.monografias.com/trabajos/supercond/supercond.shtml>
- <http://html.rincondelvago.com/ingenieria-de-materiales.html>
- http://omega.ilce.edu.mx:3000/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/064/htm/sec_10.htm
- http://i3a.unizar.es/doc/data_optic_laser_ES.pdf
- <http://www.unizar.es/actm/Investigacion-BarraNav.htm>
- <http://www.quimica.ull.es/eventos/proyectopiloto/IQ/Estructuras%20cristalinas.pdf>
- http://webuz.unizar.es/icma/depart/L7_fmsat.htm

Libros consultados:

Eisberg, Robert. *Física. Fundamentos y aplicaciones*. Madrid: McGraw-Hill - Interamericana de España, 1981. Obra general en la que se puede encontrar un buen tratamiento de la superconductividad.

Rosenberg, H. M. *El estado sólido*. Madrid: Alianza Editorial, 1991. Estudio del estado sólido y sus aplicaciones en la ciencia de los materiales.

Serway, Raymond. *Física*. Madrid: McGraw-Hill - Interamericana de España, 1994. Texto de física general en el que se trata la superconductividad.

Eisberg, Robert. *Física. Fundamentos y aplicaciones*. Madrid: McGraw-Hill - Interamericana de España, 1981.

Sosa Rivadeneyra, Martha. *Síntesis y caracterización del óxido mixto superconductor, Superconductividad. Ingeniería Química. BUAP.*

"Superconductividad", Enciclopedia Microsoft Encarta 2001 Microsoft Corporation.

"Superconductividad" Miguel Ángel Alario, José Luis Vicent. (Eudema 1991)

"Superconductividad, el umbral de una nueva tecnología" Jonathan L. Mayo (Ed. McGraw-Hill 1991)

Biblioteca de proyectos de la E.U.I.T.I.Z.