

**SINTESIS DE LA CERAMICA SUPERCONDUCTORA $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ POR EL
PROCESO SOL GEL**

**ANDREA CONSTANZA MONTENEGRO
MAGDA CECILIA NARVÁEZ CASTILLO**

**UNIVERSIDAD DE NARIÑO
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMATICAS
DEPARTAMENTO DE QUIMICA
SAN JUAN DE PASTO**

2002

SINTESIS DE LA CERAMICA SUPERCONDUCTORA $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ POR EL
PROCESO SOL GEL

ANDREA CONSTANZA MONTENEGRO
MAGDA CECILIA NARVÁEZ CASTILLO

Trabajo de grado realizado para optar el titulo de Químico(a)

Msc. CARLOS CORDOBA BARAHONA
Director

UNIVERSIDAD DE NARIÑO
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMATICAS
DEPARTAMENTO DE QUIMICA
SAN JUAN DE PASTO
2002

Gracias a ustedes,
Gladis Montenegro y Nevil Montenegro
"He dado un gran paso
al comienzo de un largo camino"

ANDREA

DIOS creo la naturaleza y al ser humano,
Para que convivan en estado de equilibrio.
De su mano depende el destino de todos,
Y de nosotros el encontrarlo.

MAGDA

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan sus agradecimientos:

A Dios porque anima y guía todas las actividades de nuestra vida.

A la Universidad de Nariño por su programa de Química y sus profesores que permitieron enriquecer nuestros conocimientos, con exigencia y mucha paciencia.

A nuestro asesor de trabajo Msc. Carlos Cordoba por brindarnos su asesoría, dirección y amistad.

A los mejores amigos quienes nos apoyaron constantemente y no permitieron que desfalleciéramos en este largo camino Omar Paredes y Javier Benavides.

Al grupo de investigación de materiales y cerámicos por permitirnos desarrollar en su laboratorio el trabajo de grado.

Al profesor Luis Portilla, Steffen Tebbe y a todos los amigos que de manera directa o indirecta nos colaboraron para el desarrollo de este trabajo.

.....

.....

.....

.....

Director

.....

Jurado

.....

Jurado

San Juan de Pasto, Noviembre del 2002

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	16
1. CONSIDERACIONES TEORICAS	18
1.1 FORMACION DEL GEL HUMEDO	18
1.2 HIDRÓLISIS Y CONDENSACIÓN	20
1.2.1 Hidrólisis	20
1.2.1.1 Formación de ligandos Hidroxo	21
1.2.1.2 Formación de ligandos Oxo	23
1.2.2 Condensación	24
1.2.2.1 Vía Olación	24
1.2.2.2 Vía Oxolación	25
1.2.2.2.1 Catálisis Básica	25
1.2.2.2.2 Catálisis Ácida	26
1.3 SECADO DE GELES	28
1.4 APLICACIONES	29
1.5 VENTAJAS Y DESVENTAJAS	30
1.6 SUPERCONDUCTIVIDAD	32
1.7 QUIMICA DEL YBCO	36
1.8 PARES DE COOPER	42

1.9 APLICACIONES	45
1.10 VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE LA SUPERCONDUCTIVIDAD	47
1.11 YODOMETRIA	48
1.11.1 Determinación de agentes reductores	50
1.11.2 Determinación de agentes valorantes	50
1.11.3 Yodometría en superconductores	50
1.11.4 Explicaciones teóricas de la Yodometría	51
2. MATERIALES Y METODOLOGIA	54
2.1 PRE-TRATAMIENTO DE LOS PRECURSORES	54
2.2 SINTESIS DEL SUPERCONDUCTOR $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x(1-2-3)$	55
2.3 MEDIDAS FÍSICAS	57
2.3.1 Efecto Meissner	57
2.3.2 Medida de las Cuatro Puntas	57
2.4 MEDIDAS QUÍMICAS	59
2.4.1 Yodometría	60
2.4.1.1 Experimento A	60
2.4.1.2 Experimento B	62
3. ANALISIS DE RESULTADOS	64
CONCLUSIONES	78
RECOMENDACIONES	81
CITAS BIBLIOGRÁFICAS	82

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Calculo Del Porcentaje De Error	69
Tabla 2. Valores Obtenidos De Yodometria	73
Tabla 3. Variables Estadísticas	74

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. (a) Estado normal del material, (b) Estado superconductor del material	34
Figura 2. Diamagnetismo	35
Figura 3. Efecto Meissner	36
Figura 4. Formación de la estructura de YBCO apartir de subceldas	39
Figura 5. YBCO en tres dimensiones	40
Figura 6.(a) Estructura hipotética y real del YBCO (b) Formación de planos Cu-O	42
Figura 7. (a) Estado normal de los átomos.(b) Estado superconductor, (c)Formación de los pares de Cooper	45
Figura 8. Esquema de las cuatro puntas	58
Figura 9. Difractograma reportado por la Literatura	65
Figura 10. Difractograma experimental de una de las primeras síntesis	66
Figura 11. DRX del YBCO obtenido experimentalmente	67
Figura 12. Constantes de Red	70
Figura 13. Efecto Meissner	71
Figura 14. Curva de resistividad para el YBCO	72

GLOSARIO

AEROGEL: son aquellos geles que se han obtenido por medio de un secado supercrítico, o también considerados el sobrante de un alcogel cuando se le extrae la parte líquida sin dañar la parte sólida (esto se consigue normalmente mediante la extracción supercrítica). Si se hace correctamente, el aerogel conserva la forma original del alcogel y como mínimo un 50% (normalmente >85%) del volumen del alcogel.

ALCOXIDO: compuestos que están formados por un catión metálico seguido de un grupo alcohol.

ALCOGEL (GEL HÚMEDO): Cuando se alcanza el punto de gel, la mezcla forma una sustancia rígida denominada alcogel. El alcogel puede extraerse del contenedor original donde se encuentra, y mantenerse fuera de éste. Un alcogel consta de dos partes, una sólida y otra líquida. La parte sólida es la red tridimensional de partículas de óxido unidas. La parte líquida (el solvente original del sol) rellena el espacio libre que queda alrededor de la parte sólida. Aparentemente ambas partes de un alcogel ocupan el mismo volumen.

CAMPO MAGNETICO: campo que se da a partir de un material que posee propiedades de este tipo.

CATALISIS: ciencia donde se utiliza los materiales obtenidos como membranas, para obtener diferentes compuestos orgánicos a partir de material orgánico de menor costo.

CAPAS FUNCIONALES: son aquellas que se crean en el interior del gel, a las cuales se les puede introducir dopantes para así variar las propiedades de los mismos.

CERAMICO :Cualquier producto hecho de tierra derivado de materiales como arcillas, silicatos, o en arena y que normalmente requiere la aplicación de altas temperaturas en un horno para obtenerlo.

CERO ABSOLUTO :La temperatura más baja teóricamente posible o también denominada temperatura a que la energía termal de movimiento del azar de las partículas de un sistema termal en equilibrio es cero. $0\text{ K} = -273.15^{\circ}\text{C} = -459.69^{\circ}\text{F}$

COLOIDAL: estado natural donde las partículas que lo conforman se encuentran en forma de precipitado.

CONDUCTOR PERFECTO: es un tipo de material que puede conducir la electricidad, pero presenta cierto tipo de resistencia.

CELDA UNITARIA: estructura cristalina que se origina a partir de la geometría y números de coordinación de los elementos que la conforman.

COORDINACION: capacidad que poseen los elementos para combinarse con otros elementos dentro de una estructura cristalina.

DENSIFICACION: proceso por medio del cual el sol se va volviendo mas rígido y solidificado.

DESPROTONACION: es la perdida de grupos H^+ por parte de las moléculas de agua.

DIAMAGNETISMO: es la capacidad que poseen los electrones a permanecer en un mismo estado de energía.

DOPANTES: aquellos materiales que se introducen en los geles para mejorar sus propiedades.

ESPEJO MAGNETICO: es el nombre con el cual se denomina a la levitación que sufren los superconductores.

ESTADOS DE OXIDACIÓN: son los números con los cuales trabajan los diversos compuestos para la realización del enlace.

ESTEQUIOMETRICAS: cantidad de moles apropiados con los que se debe trabajar una reacción.

FASE NORMAL: es la fase donde el material esta muy por encima del valor de su T_c .

FLUIDO SUPERCRÍTICO: Sustancia que se encuentra por encima de su presión y temperatura críticas. Un fluido supercrítico cuenta con algunas propiedades en común con los líquidos (densidad y conductividad térmica) y otras con los gases (abarca el volumen del contenedor donde se encuentra y no tiene tensión superficial).

FONON: paquetes de baja energía en forma de vibración que se presenta en la red.

GEL: es una estructura sólida tridimensional interconectada, la cual se expande através de un medio líquido y que esta limitado por el tamaño de partícula.

HÍBRIDOS ORGANO-INORGANICOS: son compuestos que como su nombre lo indica están formados por una parte orgánica y una parte inorgánica.

HIDROLISIS: etapa inicial del proceso sol-gel donde se da la Solvatación y desprotonación de los precursores. Reacción de un alcoxido metálico (M-OR) con el agua, formándose un hidróxido metálico (M-OH).

INESTABILIDAD TÉRMICA Y/O QUIMICA: es una propiedad que define a los materiales que no tienen estabilidad a diferentes temperaturas.

MATERIALES SUPERCONDUCTORES: son aquellos materiales que tiene la capacidad de conducir la corriente eléctrica sin presentar resistencia alguna y sin pérdida de la misma.

MATRIZ DE SILICE: estructura definida que se forma a partir de materiales que contienen la sílice.

PEROVSKITAS: es una de las familias de las cerámicas cuya estructura es ABO_3 , donde A y B son los cationes metálicos.

PRECURSORES: son compuestos que se utilizan inicialmente y se someten a las diversas reacciones para obtener el material deseado.

PRE-TRATAMIENTO: es un tratamiento inicial que se realiza con el fin de mejorar la calidad de los precursores utilizados.

POLIMERIZACION Ó CONDENSACION): es la segunda etapa en la cual se someten los productos de la hidrólisis a un proceso de condensación para obtener la red estructural. Una reacción de condensación tiene lugar cuando dos hidróxidos metálicos (M-OH + HO-M) se combinan para producir una especie de óxido metálico (M-O-M). Esta reacción forma una molécula de agua.

PUNTO DE GEL: Momento en que la red de partículas de óxido unidas abarca el contenedor donde se encuentra el sol. Cuando se alcanza el punto de gel, el sol se convierte en Alcolgel

REACCION DEL ESTADO SOLIDO: reacción de óxidos metálicos a altas temperaturas. Técnica muy utilizada para la síntesis de materiales inorgánicos.

REACCION VÍA LIQUIDA: es un tipo de reacción que se realiza en un medio líquido apropiado, para la síntesis de diversos materiales.

RESISTENCIA: capacidad de oposición que presentan a los materiales a conducir la electricidad.

SALES METÁLICAS: son consideradas un tipo de precursores donde la molécula orgánica se encuentra directamente unida al catión metálico.

SECADO SUPERCRITICO: hace referencia al secado que se le realiza al sol estable para la obtención del gel.

SINTERIZACION: eliminación por calentamiento de las impurezas (agua y residuos de tipo orgánico) para alcanzar la estructura cristalina del material.

SOL: suspensión coloidal de partículas sólidas en un medio líquido. Solución de varios reactivos que sufren reacciones de hidrólisis y de condensación. El peso molecular del tipo de óxido que se produce no deja de aumentar. A medida que crecen, estas especies suelen empezar a unirse unas a otras formando una red tridimensional.

SOL-GEL: técnica muy nueva que se utiliza para la síntesis de diversos materiales y que se trabaja en un medio líquido.

SOLVATACION: proceso en el cual los precursores se rodean de moléculas de agua.

TEORIA BCS: teoría que se utiliza para explicar como sucede el fenómeno de superconductividad.

YOMOMETRIA: técnica analítica que se utiliza para determinar los estados de oxidación del cobre e indirectamente la cantidad de oxígenos no estequiométricos presentes en una muestra.

XEROGEL: gel que se obtiene cuando el secado se realiza a temperatura ambiente. Remanente cuando se extrae la parte líquida de un alcogel mediante evaporación o mediante métodos similares. Los xerogeles pueden conservar su forma original, aunque a menudo se agrietan. Normalmente, en el caso de los xerogeles, la reducción de tamaño que se produce durante el secado es extrema (-90%).

RESUMEN

Se preparó la cerámica superconductora $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.7}$ por la técnica sol-gel, modificando su tratamiento respecto al reportado por la literatura.

Los precursores se sometieron a un proceso de purificación por recristalización para asegurar mejor homogeneidad y calidad del material. Se optimizaron tiempos de agitación en la preparación del gel.

Por DRX se identificó la fase superconductora y con la prueba de las cuatro puntas reportada por Van Der Paw, se alcanzó la resistencia cero a 84K, comprobando además la superconductividad con el Efecto Meissner.

Se realizó Yodometría para caracterizar los estados de oxidación del cobre (Cu^{+2} y Cu^{+3}) en la muestra, así como la determinación del oxígeno no estequiométrico.

Finalmente se demostró en el trabajo que la ruta sol-gel es una vía válida para preparar este tipo de cerámicas superconductoras.

ABSTRACT

A superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.7}$ was prepared by a sol gel technique modifying the treatment as reported in the literature. Precursors were purified by recrystallization assuring homogeneity and quality of the material and agitation times were optimized in sol gel preparation. Using DRX and four points techniques, the superconductor phase was identified and the zero resistance was obtained around 84K. Also the Meissner effect was observed using liquid nitrogen for cooling down the sample. Iodometric measurements were made on the sample to characterize the oxidation states (Cu^{+2} y Cu^{+3}) and the determination of non stoichiometric oxygen amount. Finally this work shows the sol gel technique is a valid way to get this kind of superconductor material.

INTRODUCCIÓN

La producción de materiales cerámicos tradicionalmente se realizaba por reacción del estado sólido, ahora surge una técnica alternativa de síntesis que es sol-gel, esta prepara estos materiales y similares a partir de precursores organometálicos.

Este trabajo consiste en dos fases generales del proceso sol-gel como son la formación del gel húmedo y el secado del mismo.

La formación del gel húmedo implica dos etapas principales las cuales son la hidrólisis donde se pueden formar puentes oxo e hidroxilo y la condensación que se da por vía solación y oxolación, esta última puede originarse por una catálisis de tipo ácido o básico.

En la siguiente parte se lleva a cabo el secado del gel para la consolidación final del material cerámico deseado.

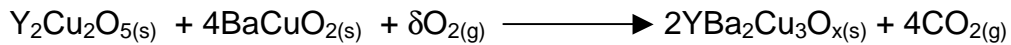
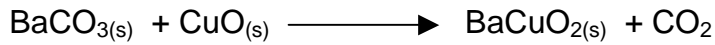
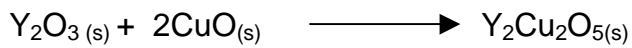
También se estudia las propiedades características de este material como son la superconductividad, la resistividad, la química del YBCO y la cantidad de oxígenos no estequiométricos presentes en la muestra.

Finalmente nuestro trabajo comprobó con ayuda de las propiedades tanto físicas (Efecto Meissner, Medida de las cuatro puntas y DR-X) como químicas

(Yodometría) del material que la técnica sol-gel es valida para la obtención de cerámicas superconductoras.

1. CONSIDERACIONES TEORICAS

El superconductor YBCO se lo ha obtenido tradicionalmente por reacción del estado sólido a partir de sus respectivos óxidos, originándose la siguiente reacción general:



La técnica sol-gel es considerada como una ruta coloidal que utiliza un estado intermedio incluyendo un sol y un estado gel; El estado sol hace referencia a una suspensión estable de partículas sólidas coloidales dentro de un líquido, el gel se define como una red sólida porosa interconectada que se extiende de manera estable a lo largo de un medio líquido según Pierre^[45].

De acuerdo con el autor la técnica sol-gel comprende dos etapas principales: la formación del gel húmedo y el secado para la obtención de la estructura.

1.1 FORMACIÓN DEL GEL HÚMEDO

Para la formación del gel se deben de tener en cuenta los siguientes parámetros como, pH (ácido ó básico), concentración agentes, control de la adición, velocidad

45 PIERRE, Alain. Introduction to sol-gel Processing. Kluwer Academic Publishers. Boston. Dor drecht. London .1998.

de agitación, temperatura y composición química de los precursores organometálicos en estado líquido.

Del pH como de la cantidad de agua dependen la cinética de la reacción de polimerización y estructura del gel; todos estos procesos son controlados por difusión^[22].

La síntesis de geles se pueden realizar a partir de reacciones de compuestos organometálicos que son los reactantes químicos que contienen el cation M presente en el gel y en la estructura final; pueden ser de tipo alcóxidos MOR ó sales metálicas M_nX_m , también denominados compuestos híbridos organo-inorgánicos.

El proceso sol-gel se enmarca en una técnica reportada por Pierre^[45]. El primer paso es la adecuada selección de los precursores organometálicos que se van a necesitar para dicha síntesis^[43,47].

En este proceso se realizan dos tipos de reacciones fundamentales las cuales son: la hidrólisis y la policondensación.

22 ERNEST ORLANDO LAWRENCE. BERKELEY NATIONAL LABORATORY Química de los aerogeles. Tomado de:
<http://www.eande.lbl.gov/ECS/saschem.htm>

45 PIERRE, Alain. Introduction to sol-gel Processing. Kluwer Academic Publishers. Boston. Dor drecht. London .1998.

43 PHALIPPOU, Jean SOL-GEL GATEWAY. Sol-gel aplicaciones. Tomado de: <http://www.sol-gel.com/articles/Nov00/menning.htm>

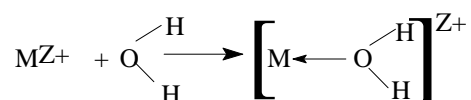
47 SANCHES, Clemente. SOL-GEL GATEWAY. Sol-gel. Tomado de: <http://www.solgel.com/hybrids/hyb.htm>, <http://www.solgel.com/hybrids/hybrids.htm>

1.2 HIDRÓLISIS Y CONDENSACIÓN

Según Díaz y Livage ^[18,31] el proceso sol-gel empieza por la hidrólisis y condensación de los precursores en la solución, usando un catalizador ácido o básico.

1.2.1 Hidrólisis. Es la desprotonación del cation metálico solvatado; así cuando se pierde un protón por una o más moléculas de agua que rodean al metal, se sufre una transformación y formación de un ligando hidroxilo, cuando se quita dos protones se da la formación de un ligando oxo según la reacción ^[20,31].

Uno de los primeros pasos de la hidrólisis de los cationes metálicos es la formación de precursores inorgánicos, ya que cuando se disuelve un cation M^{Z+} en agua pura, comienzan a solvatare por las moléculas de agua, de acuerdo a:



Donde Z es la carga del metal

Para que se lleve a cabo la hidrólisis se necesitan tres etapas:

18 DIAZ, Luis. Química del estado sol-gel. Una alternativa a la modificación química de superficies de silicio. Buenos Aires.1999.

31 LIVAGE,J. ANDOS, Henry. SANCHES, C.Sol-gel Chemistry of transition metal oxidez. Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée (NRS CUA

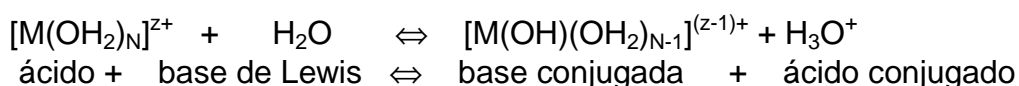
20 ERNEST ORLANDO LAWRENCE. BERKELEY NATIONAL LABORATORY. Aerogels de sílice. Tomado

31 LIVAGE,J. ANDOS, Henry. SANCHES, C.Sol-gel Chemistry of transition metal oxidez. Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée (NRS CUA

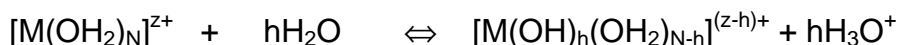
302) Université Pierre et Marie Curie. 4 place Jussieu

1. **Ataque nucleofílico**, este se da al átomo metálico a través del oxígeno de una molécula de agua (Solvatación)
2. **La transferencia del protón del agua al grupo OR**
3. **Liberación de una molécula de agua**, ésta se da por parte de los cationes metálicos solvatados

1.2.1.1 Formación de ligandos Hidroxo. La formación de ligando hidroxo se da cuando el metal solvatado en medio ácido pierde un protón. Correspondiente a la siguiente reacción:

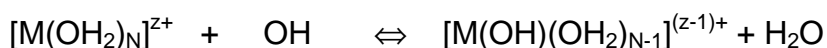


Este complejo puede sufrir varias desprotonaciones, una reacción general para la consecutiva pérdida de protones ,según la reacción:

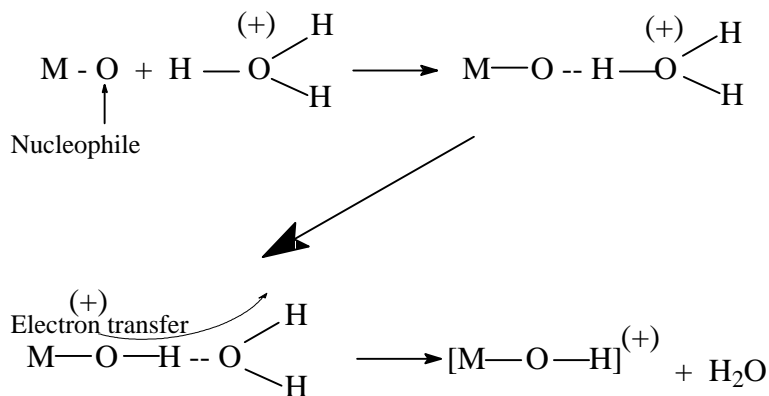


donde: z es la carga y N número de coordinación y h es el radio molar de hidrólisis(veces que se realiza la desprotonación).

En $[M(OH_2)_N]^{z+}$ todos los ligandos son moléculas de agua mostrando así la forma más ácida del complejo metálico. De lo contrario el $[M(OH)_h(OH_2)_{N-h}]^{(z-h)+}$ es la forma más básica de M, este es un complejo aqua-hidroxo el cual contiene ambos ligandos aquo (H_2O) y hidroxo(OH)

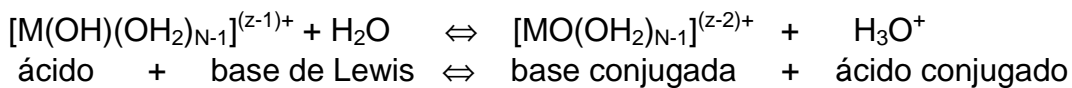


El mecanismo de reacción es:



Como podemos observar existen tres tipos de ligandos que pueden formarse en los complejos: aquo, hidroxilo y oxo.

1.2.1.2 Formación de ligandos oxo. La formación de un ligando oxo se da cuando el metal es solvatado en un medio básico, este se forma por la desprotonación del ligando hidroxilo de acuerdo a la siguiente reacción de ácido-base:



El producto obtenido $[\text{MO}(\text{OH}_2)_{\text{N}-1}]^{(z-2)+}$ es un complejo aquo-oxo y está formado por un ligando oxo y un aquo.

Livage ^[31] indica que otro aspecto fundamental para la hidrólisis es tener en cuenta el pH, ya que este influye en la estabilidad de los estados de oxidación de los precursores.

1.2.2 Condensación. Esta es el segundo tipo de reacción del proceso sol-gel, la cual es responsable de la formación de puentes entre dos átomos metálicos.

Existen dos tipos de condensación vía olación y vía oxolación.

1.2.2.1 Vía Olación. Esta reacción incluye dos tipos de mecanismos SN1 y AN; la reacción que incluye la formación de puentes hidroxilo u "ol", se da entre dos átomos metálicos por el mecanismo disociativo SN1 (sustitución nucleofílica de primer orden), este indica que la coordinación de los precursores moleculares está satisfecha, en este caso el grupo OX entra y sale el grupo OY como se muestra en la siguiente reacción:



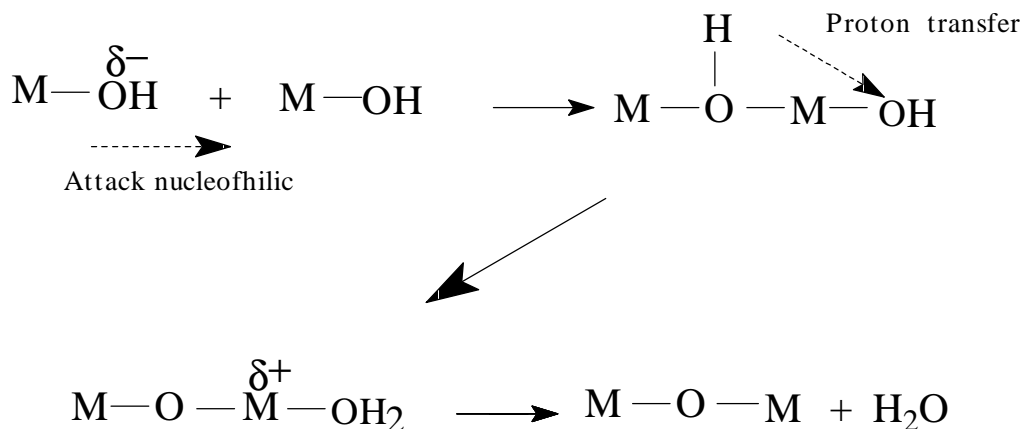
El segundo mecanismo es de adición nucleofílica (AN), que solo es posible cuando el número de coordinación del metal es incrementado, por lo tanto no está satisfecho. En este caso:



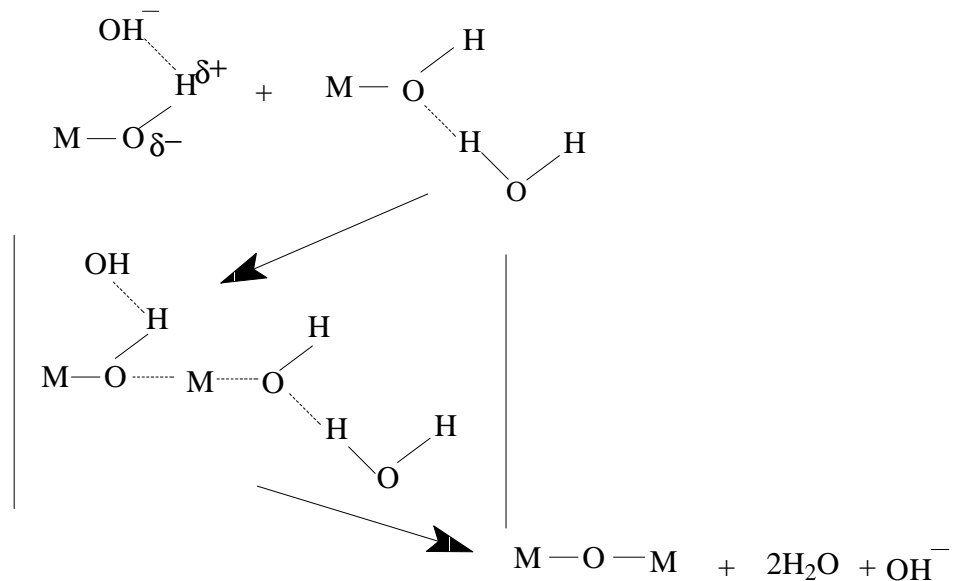
31 LIVAGE, J. ANDOS, Henry. SANCHES, C. Sol-gel Chemistry of transition metal oxides. Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée (NRS CUA)

Un incremento en el número de coordinación ocurre cuando los grupos OH no pueden ser eliminados.

1.2.2.2 Vía Oxolación. Para este tipo de condensación primero se necesita que se dé la formación de un puente OH, con el fin de estabilizar los dos átomos metálicos que serán transformados a un puente oxo por un mecanismo de sustitución nucleofílica; en el complejo intermedio el mecanismo depende de si el número de coordinación es completo, además los ácidos o bases pueden catalizar la reacción. Según el mecanismo.

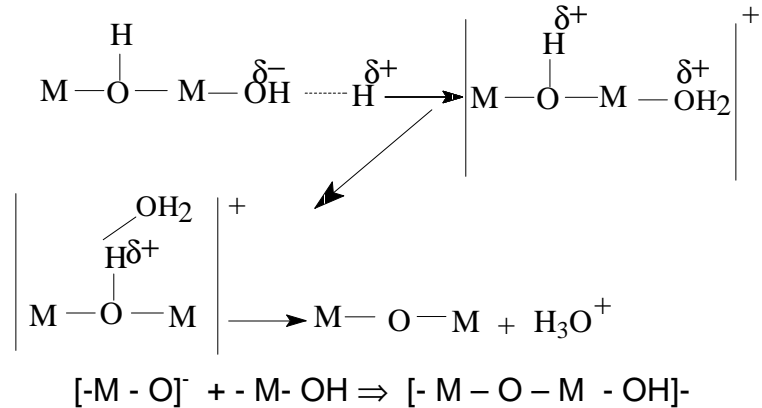


1.2.2.2.1 Catálisis Básica. Durante la catálisis básica la formación de puentes oxo presenta la reacción:



Como se observa en la reacción el anión OH^- ataca la carga parcial de átomo de hidrógeno para un ligando hidroxilo dentro del complejo metálico, entonces se produce un incremento de la carga parcial del átomo de oxígeno en el ligando, además dos moléculas de agua junto con un anión OH^- salen del complejo originándose así los puentes oxo.

1.2.2.2.2 Catálisis Ácida. Durante la catálisis ácida el cation H^+ ataca al átomo de oxígeno del ligando hidroxilo en el complejo metálico correspondiendo a la formación de un ligando aquo en un complejo intermediario. El ión H_3O^+ es el producto de la formación de un puente oxo, siendo una adición nucleofílica directa que solamente es posible cuando el número de coordinación del metal es incrementado, el mecanismo de reacción es:



Algunos autores ^[20,31] señalan que las condiciones para una condensación son: adición de una base o un oxidante para un precursor acuoso, adición de un ácido o un agente reductor para la formación de precursores oxo ó por vía de termo hidrólisis para un precursor acuoso.

Generalmente en medios muy ácidos la reacción de hidrólisis transcurre mas rápidamente, se obtienen superficies específicas más elevadas, mayor volumen de poros y menor densidad que cuando se trabaja en condiciones próximas a las de neutralidad; la causa de ello es que las grandes moléculas formadas inicialmente atrapan grupos organometálicos antes de que hayan tenido tiempo de reaccionar y estos se descomponen durante calentamiento posterior dando lugar a geles más porosos. Por eso, cuando se desea obtener geles de estructura monolítica, la

20 ERNEST ORLANDO LAWRENCE. BERKELEY NATIONAL LABORATORY. Aerogeles de sílice. Tomado de:

<http://www.eande.lbl.gov/ECS/aerogeles/satoc.htm>

31 LIVAGE, J. ANDOS, Henry. SANCHES, C. Sol-gel Chemistry of transition metal oxide. Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée (NRS CUA 302) Université Pierre et Marie Curie. 4 place Jussieu.

hidrólisis y la policondensación deben conducirse lentamente o sea realizarse en medios básicos.

1.3 SECADO DE GELES

El secado del gel se hace para extraer el líquido localizado dentro de los poros, este depende de la temperatura a la que se realice, si es a temperatura ambiente se denomina “Xerogel”, por otra parte si el secado es supercrítico (a temperaturas mayores a la temperatura ambiente) se denomina “Aerogel” según algunos autores ^[19,43]

La transformación final de un material cerámico se logra sometiendo el gel ya densificado a un calentamiento, a temperaturas superiores a la de transformación pero inferior a la de fusión, por lo general superiores a 800°C. A lo largo de este tratamiento térmico se va a ir eliminando el agua que contiene el gel en elevada proporción y se va a generar una progresiva densificación del mismo. La mayor parte del agua libre retenida entre sus poros se desprende a temperaturas inferiores a 110°C; la que se halla adsorbida superficialmente requiere un calentamiento por encima de los 150°C, y finalmente el agua reticular fijada a la estructura en forma de grupos OH⁻ no se llega a perder totalmente ni a temperaturas muy elevadas; además en la deshidratación escalonada se va a

19 ERNEST ORLANDO LAWRENCE. BERKELEY NATIONAL LABORATORY. Aerogeles. Tomado de:<http://www.eande.lbl.gov/ECS/Aerogeles>
43 PHALIPPOU, Jean SOL-GEL GATEWAY. Sol-gel aplicaciones. Tomado de: <http://www.sol-gel.com/articles/Nov00/menning.htm>

producir una etapa de eliminación de otros componentes de mediana volatilidad, resultantes de la descomposición de alguno de los precursores incorporados a la mezcla. La pérdida de estos componentes va acompañada de una disminución de la porosidad y por lo tanto de la superficie específica ya que parte de los poros más pequeños se cierran y parte se rompen formando otros de mayor tamaño.

Por lo tanto si se da una rápida elevación térmica, se produciría una brusca volatilización de estos componentes y un cierre de los poros más próximos a la superficie lo que provocaría el agrietamiento o la ruptura del material. Por otra parte, podrían llegar a producirse una carbonización de las sustancias orgánicas con oclusión de partículas carbonosas

1.4 APLICACIONES

Generalmente se lo utiliza para la elaboración de capas funcionales, La composición de capas puede modificarse con especies químicas convenientes, según Phalippou ^[43] esto se puede realizar para:

- Desarrollar colores
- Preparar planos que guían estructuras
- Proporcionar funciones ópticas (cambiando amplificación, entre otras)
- Fortalecer la superficie del substrato mecánicamente y químicamente
- Mejorar resistencia a la abrasión

43 PHALIPPOU, Jean SOL-GEL GATEWAY. Sol-gel aplicaciones. Tomado de: <http://www.sol-gel.com/articles/Nov00/menning.htm>

Además las aplicaciones aeroespaciales de tecnologías de gel involucran fibras y matrices, actualmente, materiales sintéticos, alúmina y otros son reemplazados por fibras de C y matrices de $(\text{MgOAl}_2\text{O}_3\text{SiO}_2)$, $(\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiO}_2)$ y $(\text{MgOAl}_2\text{O}_3\text{SiO}_2\text{Li}_2\text{O})$ con las cuales se preparan geles. La ayuda de presión se exige a menudo lograr materiales totalmente densos que pueden sujetarse a un proceso de nucleación (tratamiento de calor de cristalización que produce un perfeccionamiento de propiedades mecánicas) ^[57].

Los geles resistentes de compuestos orgánicos cargados también han sido investigados, un ejemplo muy importante son los geles secos que por medio de pirolisis se pueden llevar a ultraporos de la estructura inorgánica, ofreciendo una variedad de aplicaciones industriales. Entre ellos tenemos al aislador termal y los electrodos de carbono de condensador que generalmente sufren un secado supercrítico en atmósfera de CO_2 ^[43].

1.5 VENTAJAS Y DESVENTAJAS

Este procedimiento permite preparar a temperaturas relativamente bajas, materiales muy puros de un alto grado de homogeneidad (hablamos de partículas micrométricas), que no siempre se pueden conseguir por métodos tradicionales,

57 Aplicaciones sol-gel. Tomado de http://www.sciperio.com/competencies/materials_research/materials_research.shtml#background

43 PHALIPPOU, Jean SOL-GEL GATEWAY. Sol-gel aplicaciones. Tomado de: <http://www.sol-gel.com/articles/Nov00/menning.htm>

porque requieren temperaturas de fusión difícilmente alcanzables ó porque cristalicen y presenten fenómenos de inmiscibilidad.

Muchos de los productos pueden ser obtenidos por la simple purificación de los precursores por técnicas sencillas como destilación, cristalización, o electrólisis.

Por comparación con la síntesis clásica a alta temperatura de cerámicas, el proceso sol-gel minimiza considerablemente las interacciones entre el material y los crisoles de reacción.

Otra de las ventajas fundamentales del proceso sol-gel son las cinéticas de reacción de varios precursores químicos que pueden ser fácilmente controladas debido a que el proceso involucra tratamientos a bajas temperaturas y se emplean precursores a concentraciones igualmente bajas.

La distribución de los poros y de las fases amorfas y cristalinas es otra ventaja ya que estas pueden también a través de diversas técnicas obtener un alto grado de homogeneidad, lo cual permite un buen control de las sustancias que deben ser eliminadas en el proceso y de esta manera facilita la obtención de composiciones como óxidos cerámicos simples y complejos.

Una de las desventajas más críticas que presenta el método para muchas aplicaciones es la obtención de cerámicas altamente quebradizas, debido a las temperaturas de procesamiento y a la estructura misma de las cerámicas. Aunque

la estructura de las cerámicas sol-gel pueden ser fácilmente controlada así como el tamaño de las partículas.

La gran limitación de esta técnica en la síntesis de cerámicas por el proceso sol-gel, es en algunos casos el elevado costo de los precursores, y especialmente de los compuestos de los alcóxidos que son los que generalmente se usan, sin embargo los compuestos organometálicos son una buena alternativa ya que en estos un grupo orgánico esta directamente unido al metal sin necesidad de un enlace intermedio de oxígeno. La química de los órgano-metálicos esencialmente concierne a la síntesis de polímeros complejos.

1.6 SUPERCONDUCTIVIDAD

Para entender el fenómeno de superconductividad según Ladislao, Martínez y Pérez ^[32,30, 42] es necesario observar el comportamiento de la corriente en metales como cobre y el aluminio, donde la electricidad dirige la energía con la cual los electrones de la capa exterior de los átomos emigran, estos átomos forman una red que vibra dentro del material conductor y cuando los electrones empiezan a moverse a través de los laberintos, chocan entre ellos y contra las diminutas impurezas o imperfecciones en la celda al chocar contra estos obstáculos ellos

32 LADISLAO, Ulises. Hacia la fuente de la energía eterna. Información científica y tecnológica. Volumen 9. Numero 128. Mayo. 1987

30 MARTINEZ, Lorenzo. Los nuevos superconductores. Instituto de Física UNAM Ciencia y Desarrollo. Numero 79. Abril. 1988

42 PEREZ, Cristóbal Superconductividad la resistencia inútil. Tomado de: <http://www.arrakis.es/~cris/supercon.htm>

salen volando en todas las direcciones y pierden energía en forma de calor. Sin embargo todavía no está muy claro el porqué son superconductores estos materiales, aunque la opinión más generalizada es que este fenómeno está muy relacionado con el magnetismo.

Dentro de un superconductor la conducta de los electrones es inmensamente diferente debido a que las impurezas en la celda no son un obstáculo, y estos pasan sin obstrucción a través de la celda, porque no tropiezan contra nada ni crean fricción razón por la cual pueden transmitir la electricidad sin pérdida apreciable de corriente ^[40] Sin embargo este tipo de materiales tiene un máximo de corriente que pueden cargar, si esta se excede perderá el estado superconductor.

Razón por la que los autores Camargo y Crespo ^[4,15] enfatizan en el hecho de que los estudios de los materiales superconductores se deben realizar para dos fases:

- Fase normal (por encima de la temperatura crítica), en la que se intenta saber si estos nuevos óxidos metálicos pueden clasificarse como metales tradicionales.
- Fase superconductor (por debajo de T_c), en la que se intenta determinar si las propiedades de estos nuevos compuestos que pueden ser o no descritos por la teoría clásica BCS (Bardeen, Cooper y Schrieffer)

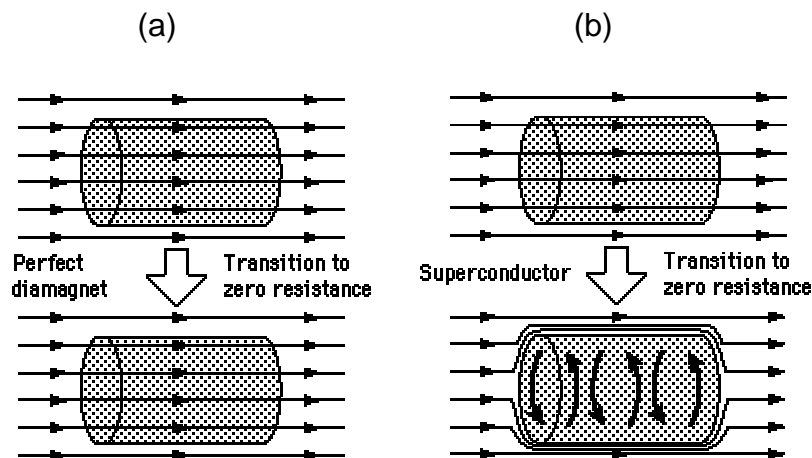
40 OAK RIDGE NATIONAL LABORATORY (ORNL). Superconductores. Tomado de: <http://www.ornl.gov/reports/m/ornlm3063r1/pt3.html>

4 CAMARGO, Mariño. Superconductores de alta T_c , Diez años después Universidad Nacional de Colombia. Santa fe de Bogota. Colombia. Tomado de: <http://www.icfes.gov.co/revistas/momento/momento13/superco10a.html>

15 CRESPO, Mario J. Superconductividad. Tomado de: <http://es.geocities.com/allcircuits5/superconductividad.htm>

Otros autores ^[40,41,51] afirman que las aleaciones de metales superconductores tienen una temperatura característica de transición al igual que los conductores normales la cual se denomina Temperatura Crítica (T_c), todo los materiales cerámicos superconductores presentan diferentes valores de T_c , para el YBaCuO la T_c es aproximadamente 90K. Debajo de la temperatura de transición del superconductor la resistividad del material es exactamente cero, pero si se da un aumento del campo magnético alrededor del superconductor éste ira a un estado normal de resistividad. El valor del máximo para el campo magnético a una temperatura dada es conocido como campo magnético crítico. Cuando la temperatura es crítica los superconductores expulsan al campo magnético creando corrientes de superficie en sí mismos capaces de repeler un campo magnético externo, que recibe el nombre de “espejo magnético”. Esto se puede apreciar mejor en las siguientes figuras:

Figura 1. (a) estado normal del material, (b) estado superconductor del material



40 OAK RIDGE NATIONAL LABORATORY (ORNL). Superconductores. Tomado de: <http://www.ornl.gov/reports/m/ornlm3063r1/pt3.html>

41 OAK RIDGE NATIONAL LABORATORY (ORNL). Temperatura critica. Tomado de: <http://www.ornl.gov/reports/m/ornlm3063r1/demo1.html>

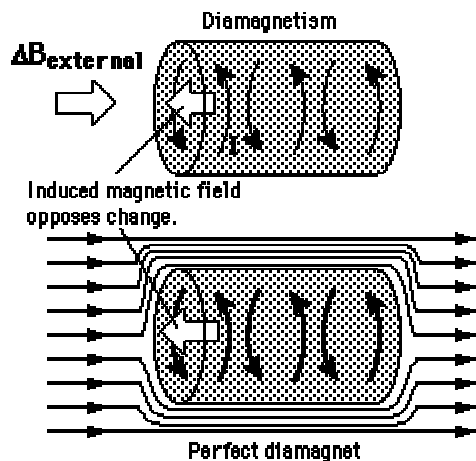
51 University of British Columbia. Superconductivity DC Resistivity. Vancouver. BC. Canada. Tomado de:

http://www.physics.ubc.ca/~outreach/p420_97/bruce/brucemain.html

En esta parte el superconductor se vuelve perfecto diamagnético y cancela todo el flujo magnético en su interior. Como se indica en la figura 2.

El diamagnetismo: se explica que cuando el imán levita es debido a unas fuerzas equilibradas que permite que este flote en las superficies de las láminas de campo expelidas. Algunas de las líneas del campo del imán han penetrado la muestra y se chocan con los defectos produciendo el llamado flujo de fijación ^[49]

Figura 2. Diamagnetismo



Varios autores ^[5, 40,49 50] denominan a este con el nombre de efecto Meissner, este se puede observar fácilmente cuando se enfría el material y encima se coloca un imán, el cual empezará a flotar, ver figura.

49 UBC PHYSICS AND ASTRONOMY OUTREACH. Efecto Meissner. Tomado de: http://www.physics.ubc.ca/~outreach/p420_97/bruce/copper.html
 50 CARL, R. UNIVERSIDAD DE GEORGIA. Atlanta. National Science Teachers Association. Agosto. 2001. Tomado de: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/hframe.html>
 40 OAK RIDGE NATIONAL LABORATORY (ORNL). Superconductores. Tomado de: <http://www.ornl.gov/reports/m/ornlm3063r1/pt3.html>
 49 UBC PHYSICS AND ASTRONOMY OUTREACH. Efecto Meissner. Tomado de: http://www.physics.ubc.ca/~outreach/p420_97/bruce/copper.html

Figura 3. Efecto Meissner



Cuando no se enfría el material el campo magnético inicial del imán descansa en el superconductor y penetrará el campo en el material produciendo una región de no superconducción.

1.7 QUÍMICA DEL YBCO

Los superconductores de alta-temperatura conocidos como Perovskitas son una mezcla de óxidos metálicos de los cuales se obtienen cerámicas que tienen propiedades mecánicas y físicas. La estructura ideal de Perovskitas tiene una ecuación general ABX_3 ; Siendo A y B los cationes metálicos, mientras el tercer elemento, X, es un ión no-metálico ^[30] En el caso general, los cristales de este tipo de compuestos crecen en estructuras cúbicas o series octaédricas. Es importante decir que las propiedades eléctricas de éstos materiales cambian de acuerdo con al tamaño de los iones que se involucraron en la estructura; ellos inducen

50 UNIVERSIDAD NACIONAL. Tomado de: <http://biblioteca.unet.edu.ve/hpinedo/LEVITACION.html#1>

30 JIMÉNEZ, B. VICENTE, J.M. Propiedades de materiales cerámicos con estructura tipo perovskita. 498, 502.1999.

desviaciones en la forma del octaedro. Un aspecto importante es que sus estructuras cristalográficas se caracterizan por poseer planos que contienen átomos de cobre y de oxígenos químicamente unidos formando núcleos(cupratos) y dando origen a estructuras de octaedros que contienen en su centro un átomo metálico, el cobre, con átomos de oxígeno en los vértices y otro átomo metálico ocupando los espacios entre los octaedros, los átomos contribuyen al balance de carga y a la estabilidad de la estructura ^[9] Los estados electrónicos están formados por orbitales Cu-3d y O-2p, los cuales dan lugar a bandas híbridas con un carácter marcadamente cuasibidimensional^[36,25], en fin los átomos se disponen en forma de capas alternas dentro del material y la naturaleza especial del comportamiento del enlace químico del cobre-oxígeno permite que los materiales dirijan la electricidad sin resistencia alguna; estos son responsables de las propiedades electrónicas de los superconductores de alta temperatura crítica, los cuales exhiben un comportamiento muy interesante y complejo con relación entre su química, estructura de cristal y propiedades físicas (HTS) ^[51, 39]

El compuesto YBCO, también conocido como 1-2-3, es muy sensible en su volumen de oxígeno. sí este no es el adecuado el material es un aislador eléctrico. Él cambia de estado semiconductor con estequiometría $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ a superconductor con estequiometría $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ sin perder su estructura cristalina.

9 CORDOBA, Carlos. Cristalografía Básica. Ed. Universidad de Nariño. San Juan de Pasto.1992

36 OAK RIDGE NATIONAL LABORATORY(ORNL). Aplicaciones de superconductores. Tomado de: <http://www.ornl.gov/reports/m/ornlm3063r1/pt4.html>

25 GOMEZ, Pedro.1998-2002.Superconductores alta temperatura. Tomado de: <http://www.cienciateca.com/ctscoolmat.html>

51 University of British Columbia. Superconductivity DC Resistivy. Vancouver. BC. Canada. Tomado de:

http://www.physics.ubc.ca/~outreach/p420_97/bruce/brucemain.html

39 OAK RIDGE NATIONAL LABORATORY (ORNL). Química de los superconductores de alta temperatura. Julio 2002 Tomado de:

<http://www.ornl.gov/reports/m/ornlm3063r1/pt5.html>

Según Ellis y Camargo^[23,4], definen que las propiedades eléctricas y estructurales de estos compuestos, dependen fuertemente de la cantidad de oxígeno que contienen; muestras muy desoxigenadas, presentan más de una fase cristalina, la alta sensibilidad del volumen de oxígeno en estos es debido a la facilidad de movimiento que tienen dentro de la estructura molecular. Usando el balance normal de cobre por los elementos metálicos, uno esperaría una fórmula de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$. Sin embargo, se ha encontrado que estos superconductores normalmente tienen más átomos de oxígenos de los predecidos. Según la fórmula, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ los metales están en una proporción de 1-2-3^[39], entonces para el YBCO totalmente oxigenado, las cadenas están completas, y no forman centros de resonancia.

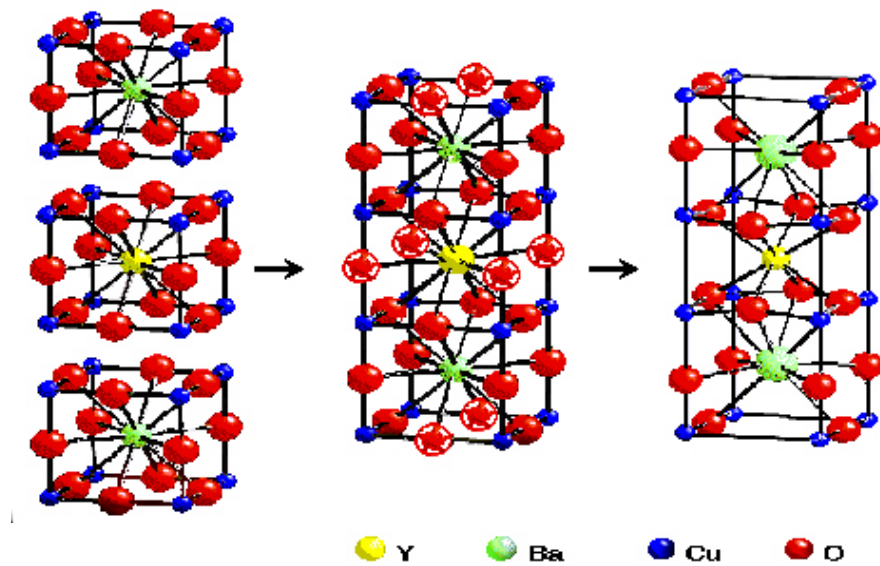
En el caso de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$, la estructura ideal de tipo del perovskita sufre varias transformaciones debido a la presencia de iones itrio(Y), las posiciones donde se localiza el bario(Ba), entonces, en este tipo de compuestos, la celda unitaria se vuelve de tres subceldas como se muestra en la figura la ocupación capas de CuO y cadenas de CuO. Los planos continúan formando la estructura octahédrica cuando los átomos de oxígeno son apicales.

23 ELLIS, Arthur B. Superconductors. Better levitation through chemistry. University of Wisconsin_ Madison. Journal of Chemical Education. Volume 64. Number 10. October. 1987

4 CAMARGO, Mariño. Superconductores de alta Tc, Diez años después Universidad Nacional de Colombia. Santa fe de Bogota. Colombia. Tomado de: <http://www.icfes.gov.co/revistas/momento/momento13/superco10a.html>

39 OAK RIDGE NATIONAL LABORATORY (ORNL). Química de los superconductores de alta temperatura. Julio 2002 Tomado de: <http://www.ornl.gov/reports/m/ornlm3063r1/pt5.html>

Figura 4. Formación de la estructura del YBCO a partir de subceldas.



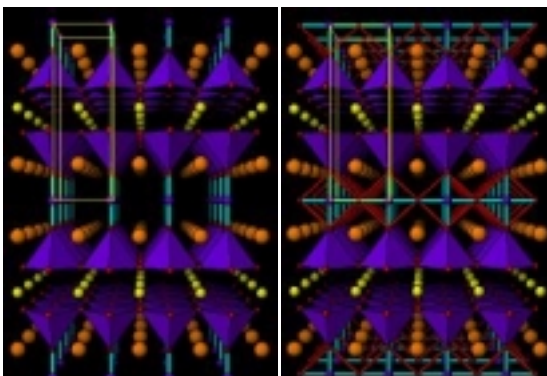
Si se dan pequeñas modificaciones a la estructura causan severos cambios en las propiedades eléctricas, ópticas y elásticas de estos materiales, se vuelve evidente que una manera de medir las desviaciones que se forman en esta estructura es evaluando el cambio de la estructura en la perovskita ^[65].

Dibujos en perspectiva de las estructuras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ (aislante) y $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (superconductor), se observan en la figura 6. Las pequeñas esferas amarillas son iones Y^{3+} , las esferas naranjas más grandes son iones Ba^{2+} . Las esferas azules pequeñas átomos del cobre y las esferas rojas pequeñas, iones de oxígeno O^{2-} . La celda unitaria se muestra en amarillo. Las pirámides azules representan los iones

65 Tomado de: <http://www.iitap.19state.edu/htcu/backissues/95JUNE15EM.Txt.html>

activos de cobre rodeados por cinco átomos de O^{2-} . Las barritas azules representan los enlaces entre el cobre y el O^{2-} [2].

Figura 5. YBCO en tres dimensiones



Entonces para poder entender el comportamiento en la estructura del YBCO se hace necesario considerar una fórmula $YBa_2Cu_3O_9$ hipotética donde se genera un promedio de estados de oxidación del cobre de +3.7 lo cual implica que las contribuciones de los estados de oxidación son +3 y +4. Experimentalmente se observó por difracción de rayos X que la estructura idealizada del 1-2-3 es de la forma $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, lo cual sugiere contribuciones de los iones de cobre anotados, para un promedio de estados de oxidación del Cu de 2.33 sí $x=0$.

Al disminuir de 9 a 7 los oxígenos en la estructura, se produce en la celda unitaria, vacancias de oxígeno. Como el sólido debe de ser eléctricamente neutro, cada ion

2 ASPINALL, Helen. Universidad Nacional Experimental Del Táchira. Tomado de: http://www.liv.ac.uk/chemistry/Events/YAC01/YBCO_structures.html
<http://www.liv.ac.uk/chemistry/Events/YAC01/YAC01.html>

O^{2-} que es removido debe ser compensado con dos unidades de carga positiva. Las vacancias de oxígeno ocasionan que el número de coordinación del cation se reduzca así:

Y: 12 a 8, Ba: 12 a 10, Cu(1): 6 a 5 Cu(2): 6 a 4

La coordinación de la fórmula hipotética química con la celda unitaria se establece así: 1 átomo de itrio en la subcelda central, no compartido; 2 átomos de bario en la subcelda superior e inferior, no compartidos; 1 átomo de cobre por subcelda compartido ($8 \cdot \frac{1}{8} = 1$), para un total de 3; y tres átomos de oxígeno por subcelda compartidos ($12 \cdot \frac{1}{4} = 3$), para un total de 9, de esta se obtiene la celda unitaria hipotética $YBa_2Cu_3O_9$.^[11]

Los planos de Cu O son de Cu(1) Con número de coordinación 5 formando las pirámides, así como los de Cu(2) con número de coordinación 4, mostrado en los planos verticales.

Las bases de las pirámides CuO quedan frente a frente separadas por un plano de átomos de Y. Estas constituyen los planos de CuO necesarios para la superconductividad, formando verdaderas pistas por donde se ha sugerido transitan los electrones denominados capas de conducción^[28,1]

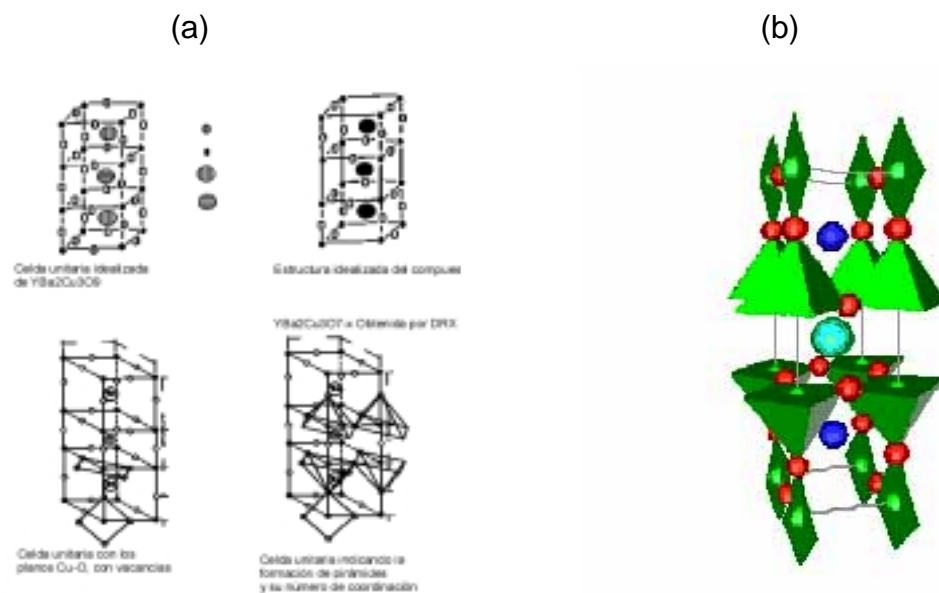
11 CORDOBA, Carlos. Química de los materiales, una introducción. Universidad de Nariño. San Juan de Pasto,. UNED, Editorial Universitaria. 2001

28 JORGENSEN, JD. "Defects and Superconductivity in the Koper oxides", Phys T. 34 June 1991.

1 ALLENDE. R. CAVA. Superconductores. Investigación y Ciencia, 169, 18. 1990

Entre dos capas consecutivas de Ba, los átomos de Cu se coordinan a cuatro átomos de O formando una configuración plana tipo diamante, que se conectan entre sí para formar cadenas de planos CuO constituyendo nuevos caminos de conducción ^[11, 60].

Figura 6. (a) Estructura hipotética y real del YBCO. (b) Formación de planos Cu-O



1.8 PARES DE COOPER

La superconductividad en el estado tetragonal se basa en cuestiones de simetría, lo cual es acoplado en la **Teoría de BCS** para explicar el compuesto YBCO ya que cualquier interacción entre las capas altera la temperatura crítica.

11 CORDOBA, Carlos. Química de los materiales, una introducción. Universidad de Nariño. San Juan de Pasto,. UNED, Editorial Universitaria. 2001
60 Structure of YBCO. Yttrium, Barium, Copper oxide. Tomado de: <http://www.ch.ic.ac.uk/otway/YBCO.html>

Una de las teorías que explica cómo se produce el fenómeno de superconductividad es la denominada teoría BCS (John Bardeen, Leon Cooper y Robert Schrieffer) Entonces la pregunta clave es: **¿Los electrones se atraen?** Cooper observó las vibraciones de éstos en la celda atómica, siendo éstas las directamente responsables de la unificación de la corriente entera. Esto obliga a que los electrones se pueden aparear sin los obstáculos que causaron la resistencia en el conductor, esto se conocen como pares de Cooper.

Los electrones normalmente se repelen pero en un superconductor los electrones se atraen. La explicación de este fenómeno se da por los llamados fonones, que son paquetes de baja energía en forma de vibración que se presentan en la red y producen ondas, las cuales son indispensables para la unión de éstos. Entonces los electrones interactúan según la teoría BCS. Cuando los electrones se deforman en las redes cristalinas presentan a su alrededor cargas positivas, los electrones se unen entre sí debido a las fuerzas ejercidas por los fonones las cuales superan a la de los electrones, dándose la repulsión natural. Los electrones se encuentran protegidos por los fonones y separados por una poca distancia; Cuando los electrones que constituyen los pares de Cooper se acercan a los iones en la red cristalina las atracciones del electrón negativo entra y causa una atracción a los iones positivos, originando una vibración que para pasar de ión a ión hasta el otro electrón absorbe una vibración equivalente. El efecto que se presenta es que el electrón ha emitido un fonón y el otro electrón ha absorbido el fonón, en este intercambio se guarda el apareamiento de los pares de Cooper.

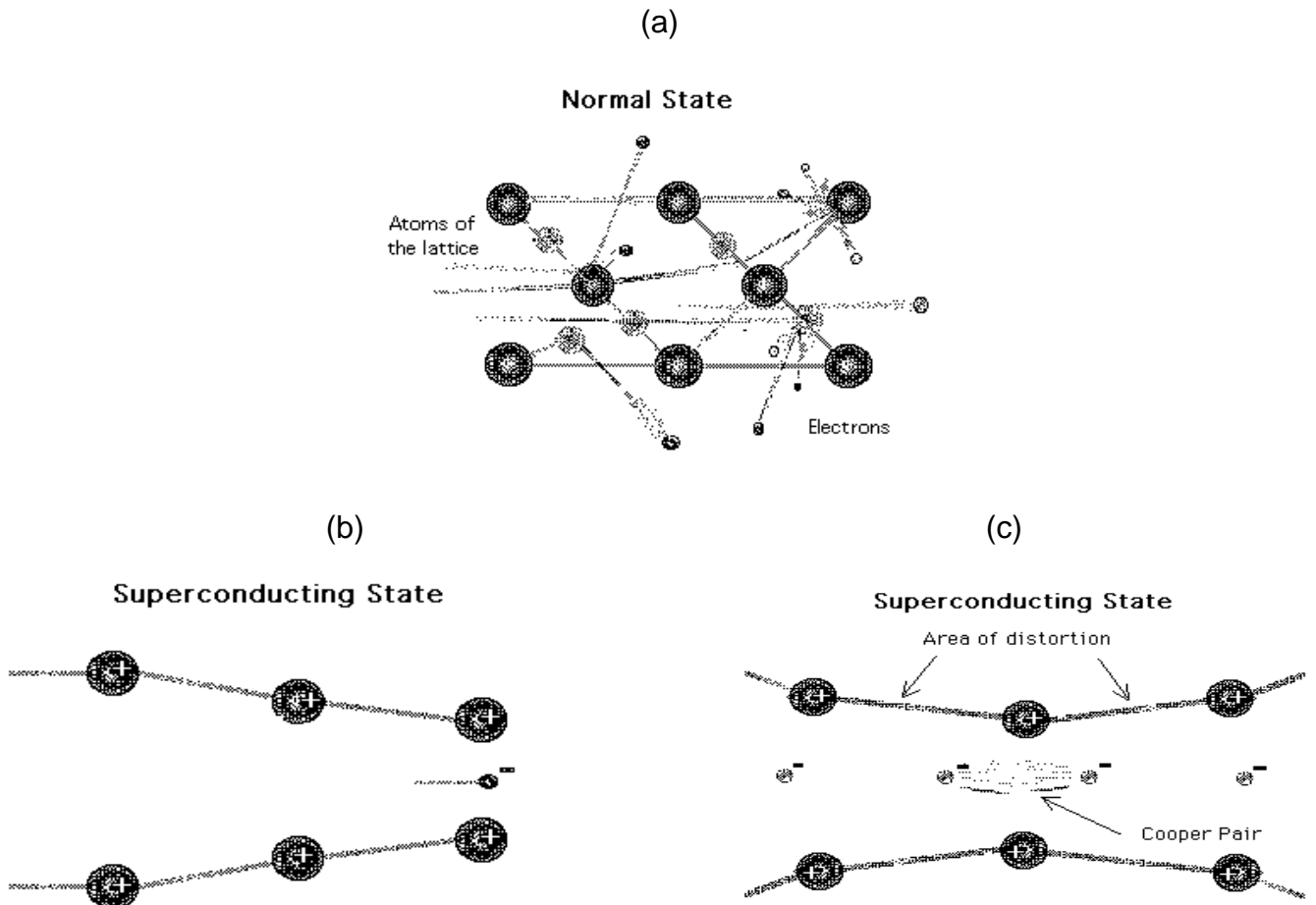
Estos pares constantemente se están rompiendo y reformando, ya que los electrones son partículas indistinguibles, entonces es más fácil que ellos no presenten apareamiento constante, los electrones apareados atraviesan más fácilmente el superconductor, los oxígenos se pegan cuando pasan los electrones con carga negativa a través de la red cristalina y atraen a los iones positivos fuera del material ^[40]

En si los pares de Cooper son electrones que están en la matriz del superconductor, se mueven juntos no tropiezan con otros y no se esparcen fuera de las imperfecciones del superconductor (como lo hacen los electrones en conductores normales) Además, los electrones de un par pueden actuar recíprocamente intercambiando fonones

El electrón apareado tiene el efecto favorable de poner al material con un estado de más baja energía y sí los electrones se unen se mueven a través del superconductor de forma ordenada. Si el superconductor es llevado a bajas temperaturas los pares de Cooper se aparean de forma intacta, debido al reducido movimiento molecular y sí se lo calienta el superconductor gana energía y vibra la red, se muestra más violento y se rompen los enlaces disminuyendo la superconductividad del material. Una explicación grafica de los pares de Cooper se puede observar en las siguientes figuras:

40 OAK RIDGE NATIONAL LABORATORY (ORNL). Superconductores. Tomado de: <http://www.ornl.gov/reports/m/ornlm3063r1/pt3.html>

Figura 7. (a) Estado normal de los átomos (b) Estado superconductor
(c) Formación de los pares de Cooper



1.9 APLICACIONES

Los superconductores son usados en diversas aplicaciones relacionadas con la energía. En algunos casos como la generación de grandes campos magnéticos los cuales requieren de refrigeración forzada para extraer el calor generado, toda

esta energía se pierde. Un ejemplo de esto son los solenoides de tomografía computarizada por resonancia nuclear^[50]

Otra aplicación relacionada con el manejo de la energía son los limitadores de corriente de falla, que son dispositivos que usan a los superconductores porque tienen una corriente crítica a partir de la cual el material se hace resistivo y se comporta como un fusible reversible. Permitiendo así su uso en líneas de distribución y evitando desequilibrios por sobrecarga ^[50]

Para la generación y uso motriz de la energía eléctrica se están estudiando prototipos de generadores y motores superconductores que permiten la transformación de energía eléctrica a mecánica y viceversa con más eficiencia que los convencionales. ^[50]

En la transmisión de energía eléctrica se están ensayando cables y cintas superconductoras refrigeradas por nitrógeno líquido^[66]

Los trenes de alta velocidad levitados requieren de poderosos imanes superconductores para la atracción y la suspensión.

Los materiales superconductores también se usan en forma de bloque, tal es el caso de las suspensiones magnéticas donde se aprovecha el fenómeno de

50 UNIVERSIDAD NACIONAL. Tomado de: <http://biblioteca.unet.edu.ve/hpinedo/LEVITACION.html#1>

66 Tomado de: <http://www.phys.kent.edu/pages/cep.htm>

repulsión estable entre una pieza superconductoras y un imán. Este tipo de dispositivo puede usarse para almacenar energía en volantes de inercia que rotan en vacío levitados por suspensiones superconductoras.

Con tecnología de películas delgadas se están fabricando sensores tipo SQUID para la detección de campos magnéticos débiles.

1.10 VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE LA SUPERCONDUCTIVIDAD

Los nuevos materiales superconductores son ante todo cerámicos, es decir, la fragilidad es una de sus características, lo que hace especialmente difícil su utilización en la fabricación de alambres y circuitos eléctricos. Adicionalmente, ellos son de naturaleza granular, lo que da lugar al fenómeno denominado de uniones débiles entre planos superconductores que dificulta el paso de corriente de un plano a otro por no estar éstos siempre acoplados de manera apropiada; es así como cualquier defecto de alineación, aún de unos pocos grados, inhibe el flujo de corriente sin resistencia reduciendo la cantidad de corriente transportada en dos o más órdenes de magnitud^[28]

Según diversos autores ^[46,28] a los superconductores convencionales se les puede introducir defectos de manera controlada(dopantes), pues cuanto más

28 JORGENSEN, JD. "Defects and Superconductivity in the Koper oxides", Phys T. 34 June 1991.

46 PIRELLI COMPANY .Superconductividad. Tomado de:

http://www.pirelli.com.ar/esAR/cables_systems/energy/innovation/superconductivity/superconductividad.jhtml

28 JORGENSEN, JD. "Defects and Superconductivity in the Koper oxides", Phys T. 34 June 1991.

“sucio” sea un superconductor más corriente puede transportar. Tales impurezas permiten que haya mejores capas superconductoras.

Si bien es cierto que los superconductores pueden conducir corriente sin pérdida alguna se ve limitado por el hecho de que tienen que estar a temperaturas bajo cero para que se dé el fenómeno de superconductividad y se presente en el material.

1.11 YODOMETRIA

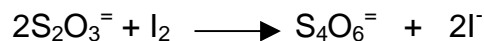
La Yodometria es una técnica de análisis volumétrico, el cual consiste en la determinación del volumen de una disolución de concentración conocida, que necesita para reaccionar con la disolución de una cantidad de sustancia pesada o medida volumétricamente.

Para una determinación volumétrica la reacción debe cumplir los siguientes requisitos :

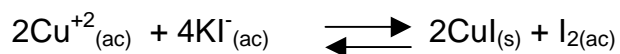
1. Verificarse rápidamente, en un determinado tiempo.
2. Detección del punto de equilibrio
3. Ser completa

La operación mediante la cual se agrega la solución estándar a la muestra en el análisis se llama Titulación.

Hay valoraciones de tipo directo e indirecto; para las de tipo directo el yodo de una solución se titula con tiosulfato de sodio, conocida como yodimetría:



para reacciones de tipo indirecto se valora un producto de la primera reacción, como en el caso del cobre que primero debe de realizar una reducción yodométrica de Cu(II) a Cu(I) así:



Y luego se titula el yodo liberado:



Esto se conoce como yodometría.

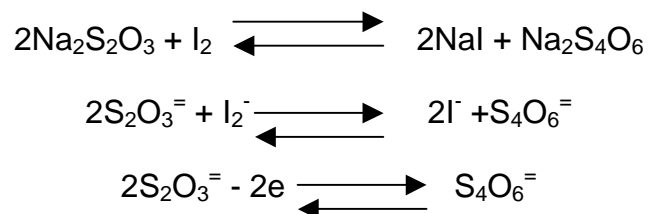
Lo anterior es posible es decir que el ión yoduro se comporta como agente reductor frente al cobre y el I_2 como agente oxidante frente al tiosulfato.

La Yodometría se define como reacciones de oxidación reducción en las cuales interviene el yodo. Por medio de estas se puede determinar agentes oxidantes y reductores. Para determinar los oxidantes se tratan con un exceso de KI liberando una cantidad equivalente de yodo que se valora con tiosulfato de sodio. Para determinar reductores se valora con solución tipo yodo^[13,14]

13 CORDOBA, Carlos. ERAZO, Byron. GUERRERO, Daria. SILVA, Rubiela. Yodometria aplicable a cerámicas superconductoras. Ed Universidad de Nariño San Juan de Pasto. No 1 volumen VI 1993.

14 CORDOBA, Carlos. ERAZO, Byron. Yodometría aplicable a cerámicas superconductoras. Ed. Universidad de Nariño. No 6 y volumen IV 1992

1.11.1 Determinación de agentes reductores. La reacción de yodo libre con tiosulfato de sodio es como sigue:

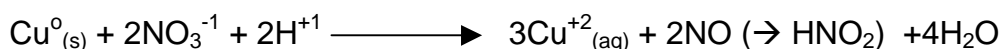


Cuando una solución de yodo es titulada con tiosulfato, el indicador (solución de almidón) debe ser adicionado cerca del punto final, sí este es adicionado cuando todavía hay mucho yodo en solución, la gran mayoría del compuesto yodo-almidón formado reacciona lentamente con el tiosulfato, de modo que es fácil añadir mucho tiosulfato.

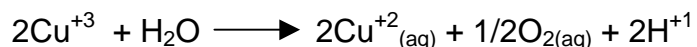
1.11.2 Determinación De Agentes Valorantes. Las soluciones de yodo se pueden valorar con varios agentes. Como óxido arsenioso pero es muy tóxico; otro agente valorante, es el tiosulfato de sodio.

1.11.3 Yodometria en Superconductores. Para este caso el cobre presenta dos estados de oxidación (+2 y +3) entonces se cuantifica el exceso o deficiencia de cada uno de ellos. Una vez encontrado el cobre presente en la muestra y sus estados de oxidación es posible calcular la cantidad de oxígenos no estequiométricos en el compuesto para estos se utilizan dos etapas experimentales (Ay B) explicadas en metodología.

1.11.4 Explicaciones Teóricas. En la primera parte, se procede como en todo mineral de cobre sometido a análisis químico. Se disuelve la muestra del material cerámico en ácido, generalmente ácido nítrico, pero este además de solubilizar, forma óxidos de nitrógeno y posteriormente ácido nitroso, el cual altera el gasto real del tiosulfato en la titulación ya que oxida el ión yodo a yoduro compitiendo con el cobre. La reacción es la siguiente:



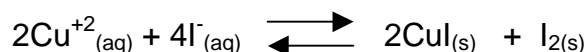
Por ello se emplea ácido clorhídrico diluido que a temperatura ambiente también realiza la disolución de la muestra, y que calentando suavemente, cataliza la hidrólisis ácida del compuesto, causando una reducción del estado del Cu(III) y dejando todo el cobre existente en la muestra, como Cu(II), lo que facilita el cálculo del cobre total contenido en la muestra:



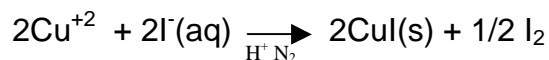
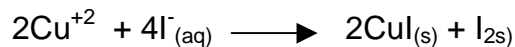
La anterior reacción permite observar la hidrólisis ácida, y reportar la reducción del estado del cobre y la liberación del oxígeno, catalizado por un medio ácido caliente.



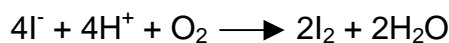
después de la hidrólisis ácida, la solución se enfría y se titula en presencia de un gas inerte, al agregar el ión I^- a la solución de Cu(II), se produce la reducción yodométrica hasta yoduro de cobre (I)



La anterior reacción se desplaza de izquierda a derecha debido a la escasa solubilidad del CuI en éstas condiciones^[54]

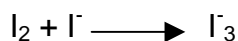


La adición de yoduro de potasio se realiza en presencia de un gas inerte; el medio ácido favorece la velocidad de reacciones lentas de ciertos oxidantes débiles. En este caso se incrementa la velocidad de reacción entre el ión yoduro y el oxígeno del aire del recipiente de titulación por ello se realiza con otro gas que no interfiera, para evitar la formación de:



La reacción anterior es lenta, en medio neutro, pero aumenta su actividad por concentraciones de H_3O^{+} en la solución, por la luz solar y por catalizadores como son cobre remanentes^[48] De presentarse esta interferencia el valor de yodo liberado es alterado y como consecuencia se observa un gasto mayor de tiosulfato.

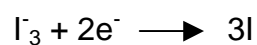
El yodo se libera al reaccionar el Cu(II) con el I^{-} , reacción conocida como yodo-yoduro ó ión triyoduro, que en realidad forma el ión complejo KI_3^{-} a partir del yodo elemental. El yodo es ligeramente soluble en agua pero esta aumenta en presencia de KI, la cual es ocasionada por la formación del complejo triyoduro de potasio, que evita que el yodo liberado en la reacción se escape como gas:



54 VOGEL, A.J. Química Analítica Cuantitativa. Tomo1. Ed. Kapelux. 1969
48 TIKODI, R, J.J. Chem. Ed. Volumen 67. 1991

Para evitar el anterior problema es conveniente agregar exceso de yoduro y favorecer así la formación del ión triyoduro, porque cuanto mayor es la concentración del yoduro mayor es la solubilidad.

El ión triyoduro es un agente oxidante débil:



Haciendo este proceso más ventajoso porque las soluciones de I_3^- son más selectivas.

2. MATERIALES Y METODOLOGÍA

2.1 PRE-TRATAMIENTO DE LOS PRECURSORES

Este trabajo de investigación contrario a lo reportado por Baelaa^[53] realizó un pre-tratamiento de los precursores organometálicos, los cuales consistieron en procesos de purificación y homogenización.

Para el caso del acetato de cobre se realizó una solución concentrada de ácido acético y agua en proporción 1:1 al 50%, luego se hizo una recristalización, los cristales obtenidos se secaron, una vez secos se sometieron a un proceso de maceración en un mortero de ágata, seguido por un tamizado a malla 200, obteniéndose un polvo fino y homogéneo.

Para el acetato de bario se preparó una solución concentrada en agua al 30% y se le agregó carbón activado, posteriormente se filtro con el fin de separar el carbón activado de la solución, finalmente se sometió a un proceso de recristalización a una temperatura de 90°C se filtro nuevamente, los cristales obtenidos se secaron a 100°C, se maceraron y tamizaron.

53 VAN BAELAA, M.K. KAREIVAB, A.NOUWENA, R. HILDERMASA, I. VANHOYLANDA, G. D'HAENC. D'OLIESLAEGERC. Sol-gel síntesis and properties of (YBa₂Cu_{1-x}M_x)₄₀ y (M=Co, Ni)

2.2 SINTESIS DEL SUPERCONDUCTOR $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (1-2-3)

Con base en lo reportado por Baelaa^[53] se tomaron cantidades apropiadas de compuestos de Y_2O_3 (SIGMA Chemical Company), $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (MERCK) y $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (CARLO ERBA) y se realizó una mezcla, tomándose cantidades estequiométricas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ en una proporción de 1-2-3. El proceso se inició tomando cantidades de Y_2O_3 disueltas en ácido acético (CARLO ERBA) 2M (concentración que se determinó en la investigación) a una temperatura de 55 a 65°C, seguidamente se agregó el $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ y el $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, disueltos en una cantidad mínima de agua destilada que se encontraba a la misma temperatura (aproximadamente de 1ml para el bario y de 50ml para el cobre, cantidades determinadas en este trabajo); durante todo este proceso se mantuvo una continua agitación (esta investigación permitió prever que el tiempo de agitación para el óxido de ytrio fuera de 3 horas, para el acetato de bario 6 horas y para el acetato de cobre de 8 horas, necesarios para poder proceder a la calibración del pH) .

Contrario a lo reportado por Baelaa que trabajó con el pH = 5,6 nuestra investigación encontró que el pH se pueden ajustar con ayuda tanto de una base

53 VAN BAELAA, M.K. KAREIVAB, A.NOUWENA, R. HILDERMASA, I. VANHOYLANDA, G. D'HAENC. D'OLIESLAEGERC. Sol-gel síntesis and properties of $(\text{YBa}_2\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x)\text{O}_4$ y (M=Co, Ni)

(hidróxido de bario, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ al 10% Bakers) como de un ácido (ácido tartárico, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ al 50% MERCK), originándose así dos caminos de síntesis, a pH 5.6 y pH 4 respectivamente.

Nuestro proceso obtuvo la solución concentrada en 40 horas a una temperatura de 65°C en un beaker y bajo agitación constante. Esta nueva metodología permitió observar que a pH 4 se da una baja concentración de agua obteniéndose directamente los polvos policristalinos de color azul; a pH 5.6 se obtiene un gel transparente, el cual al igual que lo sugerido por Baeela se somete a secado a una temperatura de 80°C , hasta obtener un polvo azul de grano fino.

Los polvos policristalinos obtenidos por estas dos rutas se calcinaron por 12 horas a 900°C , posteriormente se pulverizaron y se llevaron a 900°C por 12 horas (temperaturas tomadas de la reacción del estado sólido), esto se realizó para eliminar los solventes, compuestos orgánicos y porosidad permitiendo así la obtención del polvo homogéneo. Para la realización del pellet, se colocaron los polvos en un pastillero el cual se sometió a presión de 3000Kg F en un gato hidráulico, hasta lograr una buena compactación, esta pastilla se sinterizó en la mufla a 900°C durante 12 horas y las condiciones de enfriamiento se realizaron a temperatura ambiente con corriente de aire facilitando así la oxigenación completa de la muestra, contrario al templado y pelletizado sugerido por Baelaa. El material que se obtuvo inicialmente fue de carácter frágil y untuoso, por lo que se requirió someterlo a un nuevo proceso de maceración, templado y pelletizado a 20°C por encima de la temperatura anteriormente mencionada, proceso que se realizó

hasta que el material adquirió un brillo característico con rigidez permanente, que se evidenció en las pastillas y posteriormente se pudo observar en la determinación de sus propiedades físicas y químicas.

La síntesis se realizó 30 veces de las cuales 23 dieron negativas y 7 fueron positivas en todas ellas se utilizó como indicador primario las caracterizaciones de tipo físico (Efecto Meissner) y que finalmente se comprobó la composición del material por difracción de rayos X (DR-X) en una de ellas.

Una vez asegurada la calidad de la muestra se procedió a la realización de las caracterizaciones tanto físicas como químicas.

2.3 MEDIDAS FÍSICAS

2.3.1 Efecto Meissner. Para comprobar este efecto se tomó la pastilla, se introdujo en baño de nitrógeno líquido, posteriormente se le aplicó la acción de un campo magnético (imán), y se observó la levitación del imán^[49] Esta medida cualitativa se realizó siempre que se terminaba el proceso de síntesis.

2.3.2 Medida De Las Cuatro Puntas. Con el fin de determinar las características eléctricas de las pastillas como función de temperatura, en un

49 UBC PHYSICS AND ASTRONOMY OUTREACH. Efecto Meissner. Tomado de: http://www.physics.ubc.ca/~outreach/p420_97/bruce/copper.html

intervalo de temperatura de 77 a 300K, se utilizó un termo refrigerante con nitrógeno líquido.

Un controlador de temperatura programable que permitió bajar controladamente y con sensibilidad en la variación y medición de temperaturas de décimas de grados kelvin desde la temperatura ambiente a 77K.

La figura 8 muestra el esquema para esta medida y se observan cuatro puntos, por dos de ellos circula una corriente constante y a través de los otros dos se lee la caída de potencial.

Figura 8. Esquema de las cuatro puntas



Por medio de una fuente de corriente programable (TEKTRONIX PS2520G) se le aplicó a la muestra una corriente de $50\text{m}\oplus$ que permaneció constante, y la caída

de potencial se leyó en un voltímetro digital FLUKE con salida para IEEE 488 cuya entrada esta conectada a los contactos de la muestra. Por medio de una interfase lógica programada en LabVIEW, se realizo la toma automática de las medidas de resistencia basada en la expresión ley de Ohm $R = V/I$ para diferentes valores de temperatura. El programa mencionado obtuvo la información de temperatura a través del puerto serial de un multímetro PROTEK 560.

Este instrumento midió la resistencia del termómetro de temperatura PT- 100 ubicado en la sonda y el programa transformó estos datos de resistencia (Ω) en temperatura (kelvin) utilizando la fórmula de calibración obtenida para el PT – 100. En este trabajo se utilizó una sonda provista de contactos eléctricos y sensor de temperatura calibrado. El método de medición utilizado es una versión del estándar de las cuatro puntas. Para los contactos eléctricos se fijaron cuatro soldaduras de punto de Indio, se determinó continuidad y resistencia en las cuatro puntas y se la montó en la sonda la cual está sujeta a la fuente y al nanovoltímetro que registra las corrientes eléctricas.^[10]

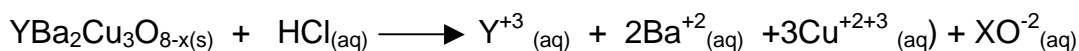
2.4 MEDIDAS QUÍMICAS

¹⁰ CORDOBA, C. PAREDES, O. BENAVIDES. Sinterizacion, sustitución de Calcio por Ytrio y caracterizacion de películas gruesas en el sistema Bi(Pb)SrCa₂-xYxCuO_y. Proyecto Inv. J Grupo de investigación en propiedades de materiales. Universidad de Nariño. Pasto . 1997

2.4.1 Yodometría. En el método reportado por Cordoba y Harris^[13,27] se utilizaron dos tipos de experimentos A y B. Que se replicarán 7 veces (3 con indicador y 4 sin indicador) a todas las muestras.

2.4.1.1 Experimento A

Disolución. Se agregó 0.175g de 1-2-3 y se los disolvió en ácido clorhídrico(MALLINCKRODT) 1M originándose la siguiente reacción:



En este proceso solamente se liberan en solución acuosa los iones que componen la muestra.

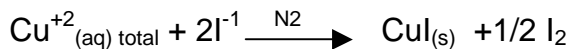
Reducción. En el paso siguiente se calentó suavemente por diez minutos para lograr una hidrólisis ácida en la cual el Cu^{+3} es rápidamente reducido a Cu^{+2} , catalizada por el calor, y da origen a un color verde claro, dándose la siguiente reacción:



Medición Del Cobre. El total de cobre contenido ahora en forma de Cu(II), pudo ser medido con tratamiento de yoduro, una vez enfriada la solución a temperatura

13 CORDOBA, Carlos. ERAZO, Byron. Yodometría aplicable a cerámicas superconductoras. Rev. Inv. Universidad de Nariño. No y volumen 1993
27 HARRIS, DC. HILLS, M.E. Preparation Iodometric Análisis, and Classroom demonstration of superconductivity in YBa2Cu3O8-x. J Chem. Edu.64,847.Howston.1987

ambiente, se adicionó 1.25g de KI(MERK) contenidos en 10ml de H₂O destilada bajo atmósfera inerte, donde se da la siguiente reacción:



La solución adquirió un color amarillo característico de las soluciones que poseen yodo libre(I₂), en forma de triioduro(I⁻³)

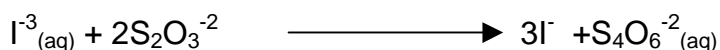
Titulación. Se procedió a valoración rápida del yodo liberado en una atmósfera inerte, esta se logro mediante una bomba al vacío de 10mmHg y con agitación magnética, por medio de tiosulfato standard. Cabe resaltar el hecho de que esta caracterización química se realizó con presencia y sin presencia de indicadores, el indicador utilizado fue almidón(MERCK).

La solución de tiosulfato se preparó con 3.7g de Na₂S₂O₃·5H₂O(CARLO ERBA) mas 0.05g de Na₂CO₃(MERCK) y tres gotas de CHCl₃ (MALLINCKRODT), los cuales actúan como agentes preservativos en 500ml de H₂O destilada (el agua se sometió a un proceso de ebullición previo). Solución que se debió estandarizar y guardar en una botella de ámbar. La concentración es aproximadamente 0.03M y su reacción con el yodo en la titulación es como sigue:

Tradicionalmente:



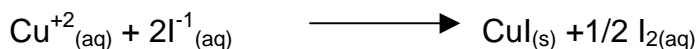
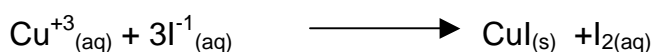
Hoy:



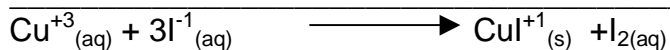
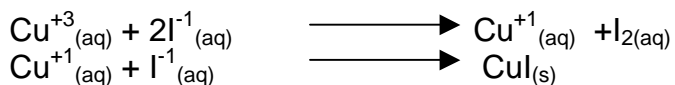
Cálculo. Al conocer en el experimento A la reducción del Cu(III) hasta Cu(II), todo el cobre existente, ahora en estado de oxidación +2, se cálculo teniendo en cuenta que cada mol de Cu en 1-2-3, es equivalente a un mol de $S_2O_3^{2-}$ por lo tanto esto corresponde a los moles de cobre(II) presentes en la muestra.

2.4.1.2 Experimento B. En la fase B del mismo experimento se tomó 0.175g de 1-2-3 y se agregó una solución que contiene simultáneamente 10ml de HCl 1M/10ml de KI 0.3M, con la cual se produjo el proceso de disolución de la muestra y directamente el paso de medición del cobre sin la etapa de reducción.

El yoduro actúa entonces, bajo dos estequiometrias diferentes al reaccionar con el Cu(II) y Cu(III), ahora sin reducir así:



En el caso del Cu (III), selectivamente oxida dos moles de I^{-1} y precipita con una tercera.



El color de la solución con 1-2-3 es el característico del yodo liberado en la solución en el paso “medición de cobre” de la parte A (amarillo quemado).

Esta metodología fue escogida porque es la única se adapta a nuestras condiciones de laboratorio, además nos permite cuantificar la cantidad de cobre presente en cualquiera de sus estados de oxidación otras técnicas analíticas convencionales no son capaces de evaluar este aspecto.

3. RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS

Este proceso para su buen funcionamiento depende de factores externos críticos como son: orden de adición de los precursores, tiempos de agitación , pH y la temperatura.

Las reacciones que se presenta entre los precursores son complejas por tanto el adecuado orden de su adición garantiza que los complejos intermedios que se forman posean las características adecuadas como número de coordinación y carga que son la base para obtener el complejo final.

Los tiempos de agitación complementan al orden de adición ya que garantizan la homogenización y la cinética constante de la reacción.

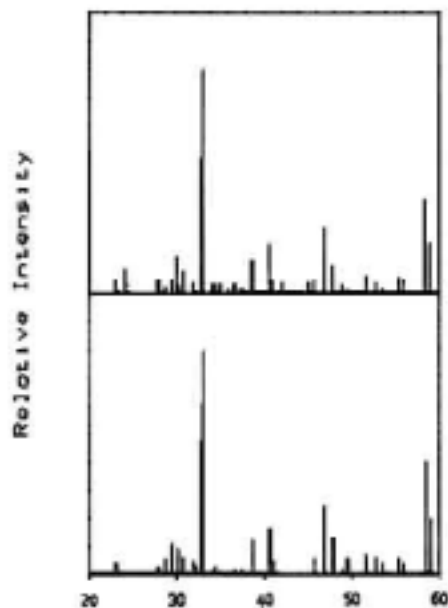
El pH influye en la velocidad de reacción de la hidrólisis y la condensación ya que a menor pH se puede pasar de la hidrólisis a una rápida condensación. En este trabajo se pudo apreciar a pH 4. Además este influye en que no se produzca precipitación de ninguno de los precursores, tal es el caso del acetato de cobre que a pH muy ácidos precipita; con el control estricto de esta variable garantizamos la ausencia de impurezas.

La temperatura influye directamente en el tipo de gel que se puede obtener; nuestras condiciones de trabajo permitieron obtener un Aerogel por medio de un secado supercrítico a 60 - 65°C, que por debajo de este rango no se forma la estructura evidenciada en la no densificación del gel; por encima de este rango se ocasiona la descomposición de los precursores y se evidencia con un cambio de color en el sol.

Para comprobar que la efectividad del proceso sol gel y teniendo en cuenta las variaciones en metodología, se procedió a comparar los difractogramas reportados en la literatura y los obtenidos experimentalmente.

Los difractogramas reportados por la literatura son:

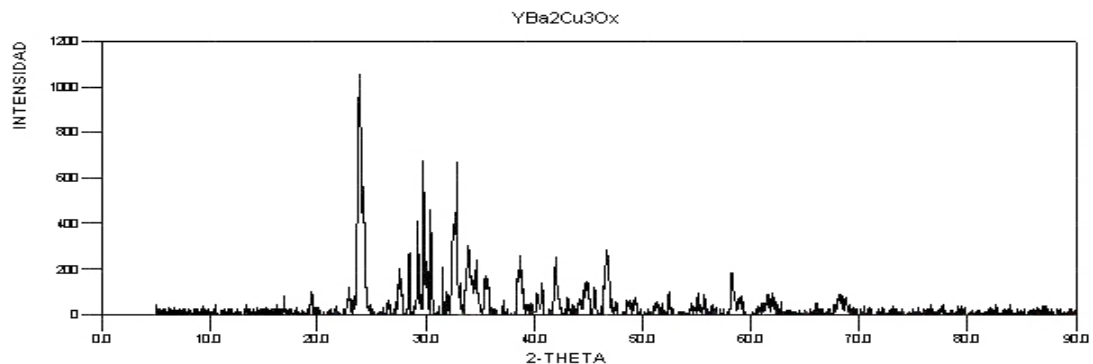
Figura 9. Difractograma reportado en la literatura



Estos difractogramas corresponden a la síntesis del YBCO por reacción del estado sólido a partir de una mezcla de BaCO_3 , Y_2O_3 y CuO obtenidos durante 12 y 24 horas.

El difractograma de la figura 10 corresponde a los experimentos iniciales según lo descrito por Baeela, cuyo camino permite detectar impurezas debido posiblemente a las variaciones de alguna variable de nuestro trabajo, la anomalía del difractograma impide obtener la estequiometría correcta del superconductor.

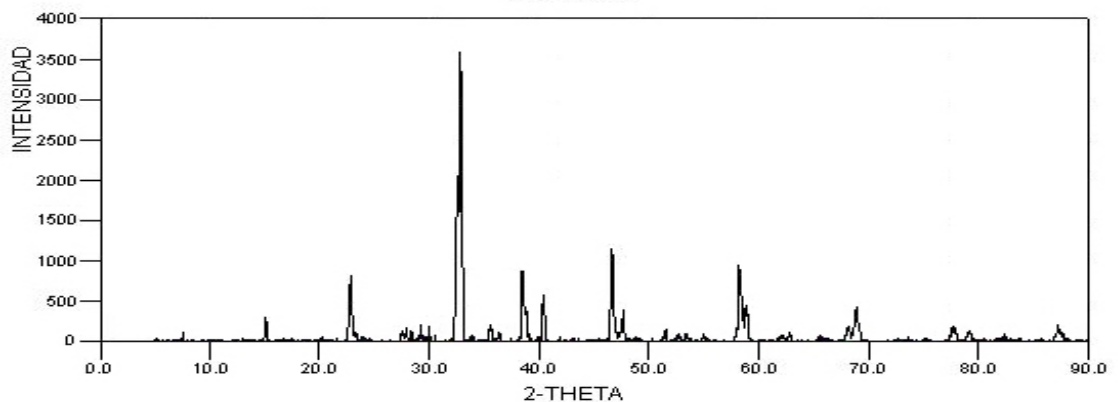
Figura 10. Difractograma experimental de una de las primeras síntesis.



Este DR-X de las primeras síntesis por sol-gel del YBCO realizadas en el laboratorio, se observa que hay presencia de varias fases reflejadas en la cantidad de intensidades (picos) y la producción de una gran cantidad de ruido, correspondientes al material e impurezas originadas a partir de la descomposición de los precursores que no alcanzaron a reaccionar en el proceso de síntesis y

también a la presencia de sustancias remanentes producto del proceso de sinterización. Apartir de estos resultados se modificó la metodología descrita por Baelaa y los resultados se observan en el siguiente difractograma.

Figura 11. DRX de YBCO Obtenido Experimentalmente



Este DR-X muestra la presencia de una sola fase correspondiente al YBCO, además hay una disminución sustancial del ruido debido a la ausencia de impurezas durante el proceso. Lo que asegura que los cambios realizados a la metodología fueron acertados.

Comparando el difractograma que reporta la presencia de una sola fase del YBCO de tipo experimental (obtenido por sol-gel) con los reportados por la literatura (obtenidos por reacción del estado sólido) se observa que ambos presentan la misma fase es decir que los resultados obtenidos son los mismos,

pero la diferencia radica en el hecho de que la técnica sol-gel es muy versátil a cualquier tipo de cambio sin que se afecte su composición pero si mejorando la ruta de síntesis del material asegurando así la calidad del mismo y sus propiedades.

Los difractogramas se corrieron en un difractómetro RIGAKU D/MAXIIB con geometría tipo Bragg-Brentano y con radiación de cobre $\kappa\alpha$, con $\alpha=1.5406$ a 20kv y 10mA. El barrido de 2θ se realizó a $0,02^\circ$. El rango de medida fue de $2-90^\circ$. La determinación de la fase se realizó mediante búsqueda por comparación con los patrones de difracción que se encuentran en la base de datos PDF-2 de la ICDD(PDF-2,1973). Para el indexado de los máximos de difracción en cada fase, se emplearon las 20 líneas y se utilizó el programa DICVOL91 con el fin de determinar las constantes de red de esta estructura.

Teóricamente se encontró que las constantes de red según ^[37, 9,7] son:

$$C = 11.675 \quad B = 3.822 \quad A=3.884$$

Donde $A = B \neq C$

Experimentalmente se encontró las siguientes constantes de red:

$$C = 11.677 \quad B= 3.817 \quad A=3.880$$

37 OAK RIDGE NATIONAL LABORATORY (ORNL).Constantes de red. Tomado de: <http://www.ornl.gov/reports/m/ornlm3063r1/fig15.gif>

9 CORDOBA, Carlos. Cristalografía Básica. Ed. Universidad de Nariño. San Juan de Pasto.1992

7 CORDOBA, Carlos. Análisis Cristaloquímico de cerámicas superconductoras tipo perovskitas. INCYM Rev. Universidad de Nariño.. No 1. Noviembre.1987

De acuerdo con los anteriores datos se calculó el porcentaje de error así:

Porcentaje de error

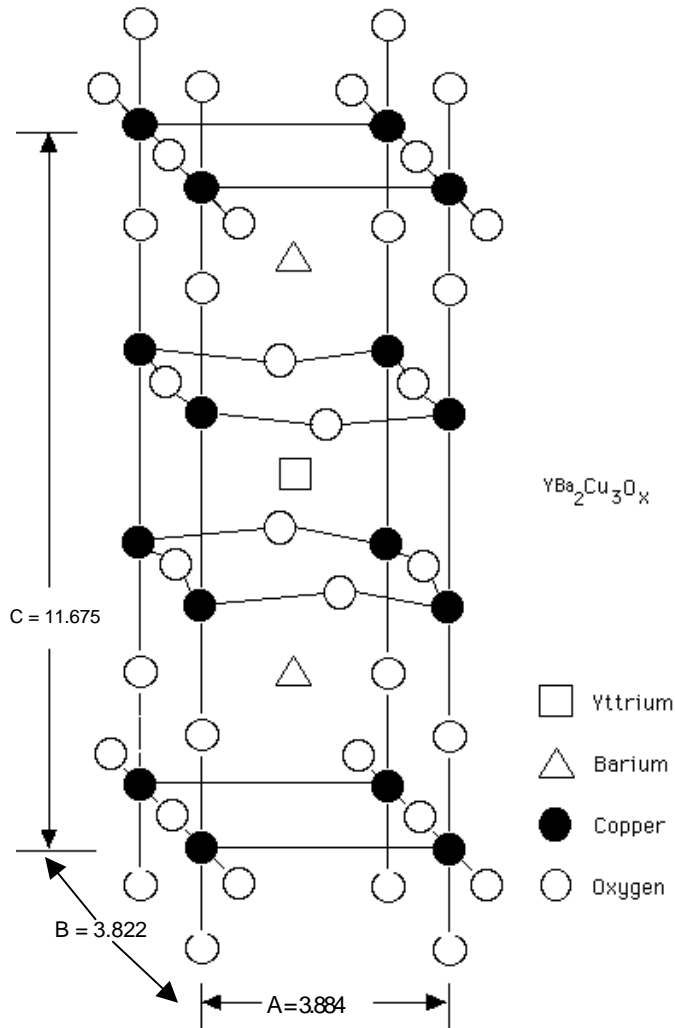
Tabla 1. Cálculo de porcentaje de error

Valor teórico	Valor experimental	Porcentaje de error
11.675	11.677	0.017%
3.884	3.88051	0.089%
3.822	3.81795	0.1059%

Se verifica que las diferencias obtenidas son mínimas, y por tanto el compuesto que se sintetizó en el laboratorio corresponde a la estructura del 123.

Las constantes de red nos determinan el tamaño y la forma de la celda unitaria, esta se especifica por los ángulos entre las caras y la longitud relativa de las aristas como se indica en la siguiente figura para el YBCO:

Figura 12. Constantes de red para el YBCO

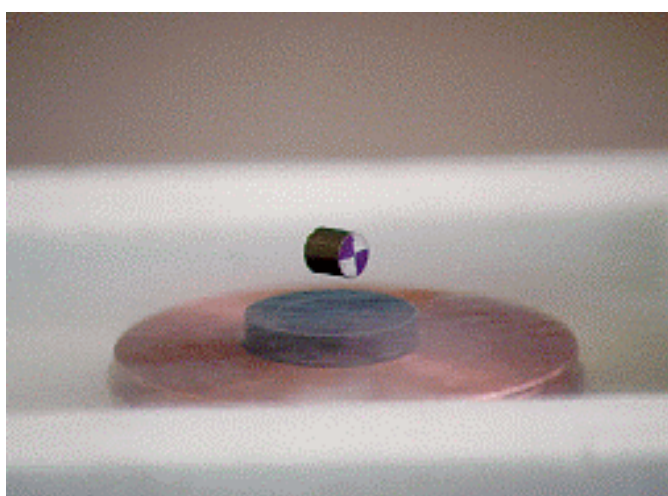


En el efecto Meissner se da un fenómeno de levitación, el cual se origina debido a que cuando se sometió el superconductor al baño de nitrógeno líquido, el material es capaz de originar su propio campo, entonces si se le aplica un campo magnético (imán), este no será capaz de penetrar el material porque habrá

fuerzas que se opondrán y originaran el fenómeno de levitación magnética.

A la pastilla enfriada con nitrógeno líquido, se le aplicó un imán de samario-praseodimio y se logró el efecto Meissner .

Figura 13. Efecto Meissner

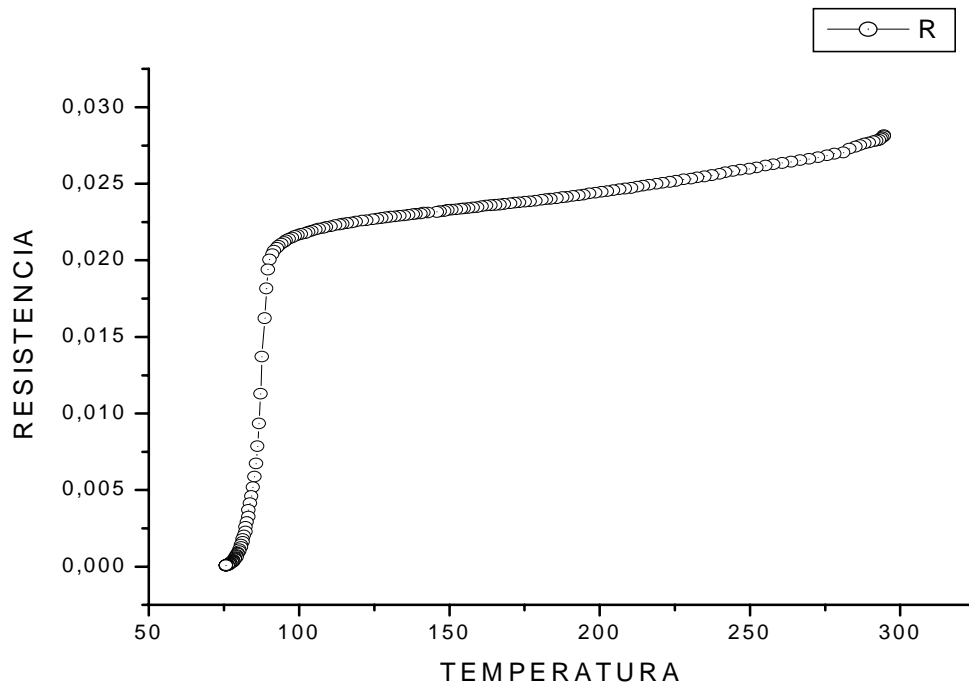


Al aplicar medida de las cuatro puntas, muestra que el compuesto posee una resistencia igual a cero a una temperatura de 84K, y significa que a una determinada temperatura el material no presenta ninguna resistencia a conducir electricidad. La gráfica obtenida, permite observar dos partes:

La metálica que corresponde a la zona con temperatura $> 100\text{K}$ y la parte superconductora, cuando la resistencia se vuelve cero a 84K.

Esta respuesta es una clara manifestación de haber alcanzado la superconductividad en un material sintetizado por Sol-Gel.

Figura 14. Curva de resistividad para el YBCO



De otra manera este compuesto se caracteriza por tener la siguiente estequiometría $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8-x}$; para que sea superconductor la cantidad de oxígenos no debe ser mayor 7 ni menor de 6.5, donde $1 < x \leq 1.5$. La determinación de los oxígenos no estequiométricos presentes en la estructura gracias a los estados de oxidación del cobre(2,3), se realizó mediante Yodometría. Las siguientes tablas indican los valores promedio de las réplicas para cada titulación según la metodología reportada por Harris ^[27]

27 HARRIS, DC. HILLS, M.E. Preparation Iodometric Análisis, and Classroom demonstration of superconductivity in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8-x}$. J Chem. Edu. 64,847. Howston. 1987

Experimento A = corresponde a los moles de Cu^{++}

Experimento B = corresponde a una contribución de moles de Cu^{++} y Cu^{+++}

Experimento B – Experimento A = moles de Cu^{+++}

Moles de oxígeno = (moles de Cu^{+++})/2

Tabla 2. Valores obtenidos de Yodometría

	Experimento B	Experimento A	Moles de Cu^{+++}	Moles de oxígeno(x)	O_{8-x}
SIN INDICADOR	11.7	8.5	3.2	1.6	6.4
	11.7	9.3	2.4	1.2	6.8
	12.2	10.1	2.1	1.05	6.95
CON INDICADOR	20.2	17.6	2.6	1.3	6.7
	20.2	17.4	2.8	1.4	6.6
	20.2	22.7	2.5	1.25	6.75
	20.2	17.8	2.4	1.2	6.8

En las determinaciones de yodometría se tomaron solo 3 y 4 mediciones con y sin indicador, que según Harris son consideradas buenas (confiables), ya que en las determinaciones analíticas se generan interferencias estadísticas débiles causadas por la diferencia entre el punto de equivalencia estequiométrico y el punto final.

Por ello es necesario hacer un tratamiento estadístico de los resultados obtenidos teniendo en cuenta la sensibilidad, la confiabilidad, precisión y exactitud.

Tabla 3. Variables estadísticas

	O_{g-x}	O_x real	\bar{X}	S	S^2	% Error	Confiabilidad
SIN INDICADOR	6.4	6.7	6.72	0.28	0.08	0.29%	99.7%
	6.8						
	6.95						
CON INDICADOR	6.7	6.7	6.71	0.08	0.064	0.14%	99.86%
	6.6						
	6.75						
	6.8						

La sensibilidad depende de los equipos utilizados para la realización de la medida, en nuestro caso la bureta tiene una sensibilidad de 0.1ml lo que permite obtener datos con una sola cifra decimal.

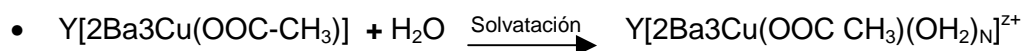
La confiabilidad nos determina el porcentaje de error que se maneja en el proceso, según los datos obtenidos en la tabla 3, si utilizamos indicador podemos asegurar que hay mayor confiabilidad por este método.

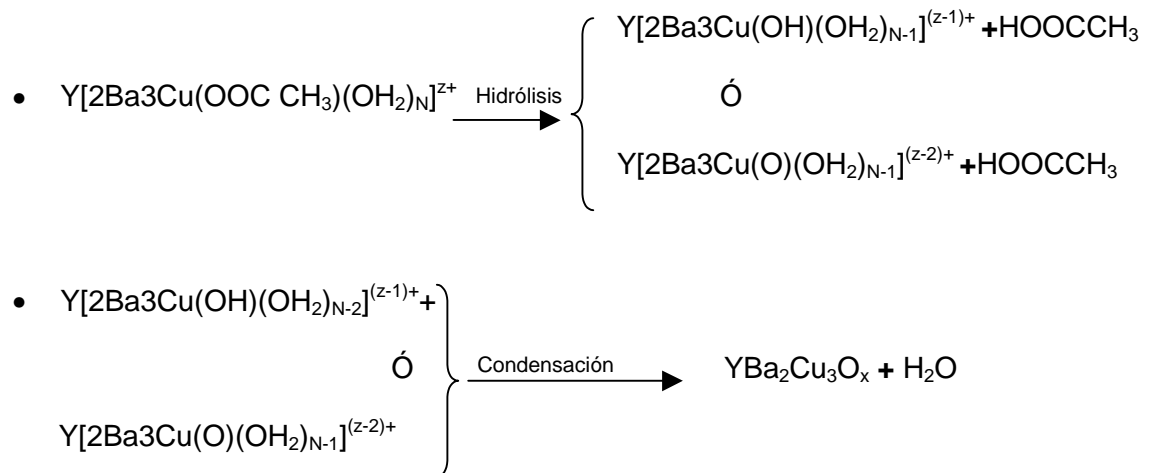
En método sin indicador no es preciso pero sí exacto por lo que es más conveniente trabajar con indicador ya que este es un método preciso y exacto porque no hay mucha variabilidad de los datos lo que se puede apreciar en la varianza además estas mediciones concuerdan con lo reportado en la literatura.

Todas las variables analizadas permiten afirmar que el método sin indicador es bueno ya que los datos concuerdan con la literatura pero es mucho más recomendable trabajar con indicador este es más efectivo para la determinación no estequiométrica de oxígenos en la muestra.

La desventaja fundamental de este método radica en el hecho que la medida depende de la persona que realice la titulación. Sin embargo como se observa en la tabla 3 la varianza no es significativa.

De acuerdo al planteamiento teórico y teniendo en cuenta el número de coordinación y carga de los precursores, las reacciones más probables para el proceso sol-gel se enuncian así:





Lo anterior permite predecir tres etapas para la síntesis del YBaCuO

- 1) Solvatación de los precursores; esta es la primera etapa en la cual tanto el catión metálico como el anión del grupo orgánico se rodean de moléculas de agua; el catión se rodea de las moléculas de agua por los oxígenos debido a que este es más electronegativo y el anión se rodea por los hidrógenos (que poseen un potencial de ionización mas alto, por tanto su electronegatividad es menor). En esta síntesis, se asume que el oxido de ytrio, el acetato de bario y el acetato de cobre se unen en un solo complejo organometálico el cual sufre la solvatación de acuerdo a los aportes de cada uno de los números de coordinación de los precursores razón por la cual la cantidad de aguas que van a ingresar a la estructura dependen de éste, por ello fue necesario que los precursores sean disueltos en una cantidad mínima de agua determinada de acuerdo a la estequiometría del compuesto que se sintetizó. Esta etapa define adecuadamente las reacciones siguientes.

- 2) Hidrólisis es la segunda etapa de este proceso y como se observa en las reacciones anteriormente planteadas, una de las moléculas de agua que están rodeando al complejo organometálico puede perder un protón (H^+) formándose un ligando hidroxilo (OH^-) así $Y[2Ba_3Cu(OH)(OH_2)_{N-1}]^{(z-1)+}$ y si continúa la desprotonación el ligando que se forma es de tipo oxo(O^-) así $Y[2Ba_3Cu(O)(OH_2)_{N-1}]^{(z-2)+}$, esto muestra que se pueden presentar dos caminos de síntesis.
- 3) Condensación; esta es la última etapa que constituye el proceso y que consiste en la unión de los metales que dependen de la formación de los ligandos anteriormente mencionados, permitiendo obtener el óxido compuesto.

Finalmente podemos decir que el hecho de que el compuesto sintetizado YBCO levite, presente resistividad cero a 84K y posea una cantidad de oxígenos de 6.7, verifica que el material es superconductor y que la técnica por la cual se lo obtuvo sí da los resultados esperados.

CONCLUSIONES

- Se preparó por la ruta sol-gel, una cerámica superconductora $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, la cual se identificó con DRX, su resistencia cero a 84K y el Efecto Meissner, lo cual cumplió a cabalidad con los objetivos propuestos.
- Se confirmó los estados de oxidación del cobre (Cu^{++} y Cu^{+++}) y el oxígeno no estequiométrico, empleando la Yodometria, con titulación en pre-vacío (10mmHg).
- Se identificó que variando las condiciones de pH se puede catalizar las reacciones de hidrólisis que permitieron generar dos tipos de catálisis ácida a $\text{pH} = 4$ y $\text{pH} = 5.6$ para obtener una mayor velocidad de reacción. Lo anterior determinó un tiempo de síntesis de 40 horas, resultado optimizado en esta investigación.
- Se realizó un pretratamiento de purificación, recristalización y homogenización de los precursores tratamientos no contemplados en la literatura y se logró optimizar los tiempos de agitación, para ese efecto, se encontraron 3 horas para el Y_2O_3 , 6 para el $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ba}$ y 8 horas para el $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$

- Se identificaron las principales dificultades en el proceso, que permitieron prever el control estricto de las siguientes variables; cuya alteración es causa de precipitaciones que impiden que se cumpla síntesis:
 - ✓ Tiempos de agitación controlados en forma continua sin intervalos de reposo.
 - ✓ Control bajo temperaturas moderadas de 55-65°C cuya modificación de este rango altera el proceso de hidrólisis .
 - ✓ Determinación cuidadosa de un pH estable a 4 y 5.6 cuya modificación afecta el proceso.
 - ✓ La consolidación de la cerámica requiere temperaturas fijas de 900°C en intervalos de 12 horas si al cabo de este proceso no se obtiene el material se debe subir la temperatura 20° C por encima de la inicial.

- Se comprobó que la realización de la yodometría en atmósfera al vacío confirma la validez del método respecto al original que utiliza atmósfera de nitrógeno

- Los resultados de la curva de resistencia cero a 84K, como en la Yodometria, obtenidos en la síntesis por sol-gel, ponen de manifiesto que este camino es una buena alternativa, respecto a la convencional reportada por la literatura, como es el de la reacción en el estado sólido, porque la homogeneidad y pureza del producto en el sol-gel, es superior, y garantiza una mejor consolidación al producir pastillas lo que permite que el contacto óhmico sea mejorado sustancialmente.
- El presente trabajo genera un camino alternativo para la preparación de compuestos superconductores y materiales cerámicos similares que validan la Investigación en Síntesis de Compuestos Inorgánicos, enriqueciendo el desarrollo investigativo en el DEPARTAMENTO DE QUÍMICA y a su vez iniciando la línea de estudios en nuevos materiales que se verán reflejadas en las futuras necesidades de la sociedad y darán una interdisciplinariedad en el desarrollo de nuevos trabajos entre los programas que posee la Universidad.

RECOMENDACIONES

- Establecer la cinética del proceso acompañados de IR(Infrarrojo) con el fin de identificar compuestos intermedios y de coordinación que facilite la correcta interpretación de las reacciones químicas en el sol-gel.
- Estudiar la elaboración de películas a partir del compuesto obtenido sobre diferentes tipos de sustratos.
- La técnica de Yodometría es muy buena pero se puede mejorar realizando ajuste al método utilizado como en la titulación utilizando una bureta ESKELBAC la cual tiene una sensibilidad de dos cifras decimales, además se puede realizar un vació casi total que garantice la ausencia de trazas de oxígeno que interfieran la medida. También el autor sugiere trabajar en atmósfera de nitrógeno que es una alternativa para este método, sin embargo esta condición trae inconvenientes económicos y tipo metodológico dificultando así la manipulación de esta técnica.

CITAS BIBLIOGRAFICAS

[1] ALLENDE. R. CAVA. Superconductores. Investigación y Ciencia, 169, 18. 1990

[2] ASPINALL, Helen. Universidad Nacional Experimental Del Táchira. Tomado de:
http://www.liv.ac.uk/chemistry/Events/YAC01/YBCO_structures.html
<http://www.liv.ac.uk/chemistry/Events/YAC01/YAC01.html>

[3] BATLOGG, Bertram. Physical properties of high - Tc Superconductors. Physics Today. June.1991

[4] CAMARGO, Mariño. Superconductores de alta Tc, Diez años después Universidad Nacional de Colombia. Santa fe de Bogota. Colombia. Tomado de:
<http://www.icfes.gov.co/revistas/momento/momento13/superco10a.html>

[5] CARL, R. UNIVERSIDAD DE GEORGIA. Atlanta. National Science Teachers Association. Agosto. 2001. Tomado de:
<http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/hframe.html>

[6] CHU P. Superconductores de alta temperatura. Investigación y Ciencia. Noviembre.1995.

[7] CORDOBA, Carlos. Análisis Cristalquímico de cerámicas superconductoras tipo perovskitas. INCYM Rev. Universidad de Nariño.. No 1. Noviembre.1987

[8] CORDOBA, Carlos. BACCA, Eval. Caracterización de películas gruesas en sistemas. Informe comité de Investigaciones Universidad de Nariño, 1992

[9] CORDOBA, Carlos. Cristalografía Básica. Ed. Universidad de Nariño. San Juan de Pasto.1992

[10] CORDOBA, C. PAREDES, O. BENAVIDES. Sinterización, sustitución de Calcio por Ytrio y caracterización de películas gruesas en el sistema $\text{Bi(Pb)SrCa}_2\text{-}_x\text{Y}_x\text{CuO}_y$. Proyecto Inv. J Grupo de investigación en propiedades de materiales. Universidad de Nariño. Pasto. 1997

[11] CORDOBA, Carlos. Química de los materiales, una introducción. Universidad de Nariño. San Juan de Pasto. UNED, Editorial Universitaria. 2001

- [12] CORDOBA, Carlos. GOMEZ, Jairo. MONTENEGRO, Andrea. NARVAEZ, Magda. Síntesis vía sol gel de un vidrio en el sistema SiO_2 B_2O_3 . Trabajo presentado en el XII Congreso Nacional de Química. Bogota, Colombia.2001.
- [13] CORDOBA, Carlos. ERAZO, Byron. Yodometría aplicable a cerámicas superconductoras. Ed. Universidad de Nariño. No 1 y volumen IV 1993
- [14] CORDOBA, Carlos. ERAZO, Byron. GUERRERO, Daría. SILVA, Rubiela. Yodometría aplicable a cerámicas superconductoras. Ed. Universidad de Nariño San Juan de Pasto. No 6 volumen IV 1992.
- [15] CRESPO, Mario J. Superconductividad. Tomado de:
<http://es.geocities.com/allcircuits5/superconductividad.htm>
- [16] CRESPO, Mario. Superconductividad. Tomado de:
<http://personales.com/espana/oviedo/careaga/Superco.html>
- [17] CRESPO, Mario. Superconductividad. Tomado por:
<http://www.cienciasmisticas.com.ar/electronica/comunicaciones/sconductores>
- [18] DIAZ, Luis. Química del estado sol-gel. Una alternativa a la modificación química de superficies de silicio. Buenos Aires.1999.
- [19] ERNEST ORLANDO LAWRENCE. BERKELEY NATIONAL LABORATORY. Aerogeles. Tomado de: <http://www.eande.lbl.gov/ECS/Aerogeles>
- [20] ERNEST ORLANDO LAWRENCE. BERKELEY NATIONAL LABORATORY. Aerogeles de sílice. Tomado de:
<http://www.eande.lbl.gov/ECS/aerogeles/satoc.htm>
- [21] ERNEST ORLANDO LAWRENCE. BERKELEY NATIONAL LABORATORY. Historia de los aerogeles de sílice. Tomado de:
<http://www.eande.lbl.gov/ECS/sahist.htm>
- [22] ERNEST ORLANDO LAWRENCE. BERKELEY NATIONAL LABORATORY Química de los aerogeles. Tomado de:
<http://www.eande.lbl.gov/ECS/saschem.htm>
- [23] ELLIS, Arthur B. Superconductors. Better levitation through chemistry. University of Wisconsin_ Madison. Journal of Chemical Education. Volume 64. Number 10.October.1987.

- [24] FRITZ, Chenk. Química Analítica Cuantitativa. Ed. Limusa. 1979
- [25] GOMEZ, Pedro. 1998-2002. Superconductores alta temperatura. Tomado de: <http://www.cienciateca.com/ctscoolmat.html>
- [26] GOMEZ, Jairo. MONTENEGRO, Andrea. NARVAEZ, Magda. Síntesis por reacción del estado sólido y sol gel de la perovskita tipo PZT. Trabajo presentado en el XII Congreso Nacional de Química. Bogotá, Colombia. 2001.
- [27] HARRIS, DC. HILLS, M.E. Preparation Iodometric Análisis, and Classroom demonstration of superconductivity in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8-x}$. J Chem. Edu. 64, 847. Howston. 1987
- [28] JORGENSEN, JD. "Defects and Superconductivity in the Koper oxides", Phys T. 34 June 1991.
- [29] JOHNSTON, DC. JACOBSON, A.J. NEWSAN, J.M. Variacion in the Structural Magnetic and superconducting properties of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ with oxygen content. Missouri University. Culombia. 1987. Chapter 14. American Chemical Society.
- [30] JIMÉNEZ, B. VICENTE, J.M. Propiedades de materiales cerámicos con estructura tipo perovskita. 498, 502. 1999.
- [31] LIVAGE, J. ANDOS, Henry. SANCHES, C. Sol-gel Chemistry of transition metal oxide. Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée (NRS CUA 302) Université Pierre et Marie Curie. 4 place Jussieu.
- [32] LADISLAO, Ulises. Hacia la fuente de la energía eterna. Información científica y tecnológica. Volumen 9. Numero 128. Mayo. 1987
- [33] MARTINEZ, Lorenzo. Los nuevos superconductores. Instituto de Física UNAM Ciencia y Desarrollo. Numero 79. Abril. 1988
- [34] MATIJEVIC, E. "Monodisperse colloids (Preparation properties and applications), and interactions in mixed colloidal systems (heterocoagulation, adhesión y microflotation) Conference presented at de Bordeaux I, France 9-10. June. 1987.
- [35] MATSEN; F.A. Three theories of superconductivity. Departments of Chemistry and physics. The University of Texas. Journal of Chemical Education. Volumen 64. Number 10. October. 1987

- [36] OAK RIDGE NATIONAL LABORATORY(ORNL). Aplicaciones de superconductores. Tomado de:
<http://www.ornl.gov/reports/m/ornlm3063r1/pt4.html>
- [37] OAK RIDGE NATIONAL LABORATORY (ORNL).Constantes de red. Tomado de: <http://www.ornl.gov/reports/m/ornlm3063r1/fig15.gif>
- [38] OAK RIDGE NATIONAL LABORATORY (ORNL). Problemas químicos de superconductividad. Tomado de:
<http://www.ornl.gov/reports/m/ornlm3063r1/exp1.html>
- [39] OAK RIDGE NATIONAL LABORATORY (ORNL). Química de los superconductores de alta temperatura. Julio 2002 Tomado de:
<http://www.ornl.gov/reports/m/ornlm3063r1/pt5.html>
- [40] OAK RIDGE NATIONAL LABORATORY (ORNL). Superconductores. Tomado de: <http://www.ornl.gov/reports/m/ornlm3063r1/pt3.html>
- [41] OAK RIDGE NATIONAL LABORATORY (ORNL).Temperatura critica. Tomado de: <http://www.ornl.gov/reports/m/ornlm3063r1/demo1.html>
- [42] PEREZ, Cristóbal. SANCHEZ, David. Superconductividad la resistencia inútil. Tomado de: <http://www.arrakis.es/~cris/supercon.htm>
- [43] PHALIPPOU, Jean SOL-GEL GATEWAY. Sol-gel aplicaciones. Tomado de: <http://www.sol-gel.com/ articles/Nov00/menning.htm>
- [44] PHALIPPOU, Jean. SOL-GEL GATEWAY. Sol-gel proceso de baja temperatura para el nuevo milenio. Mayo 2002.Tomado de:<http://www.sol-gel.com/ articles/June00/phalip/introsolgel.htm#AUTHOR>
- [45] PIERRE, Alain. Introduction to sol-gel Processing. Kluwer Academic Publishers. Boston. Dor drecht. London .1998.
- [46] PIRELLI COMPANY .Superconductividad. Tomado de:http://www.pirelli.com.ar/esAR/cables_systems/energy/innovation/superconductivity/superconductividad.jhtml
- [47] SANCHES, Clemente. SOL-GEL GATEWAY. Sol-gel. Tomado de:
<http://www.solgel.com/hybrids/hyb.htm>
<http://www.solgel.com/hybrids/hybrids.htm>

- [48] TIKODI, R, J.J. Chem. Ed. Volumen 67. 1991
- [49] UBC PHYSICS AND ASTRONOMY OUTREACH. Efecto Meissner. Tomado de: http://www.physics.ubc.ca/~outreach/p420_97/bruce/copper.html
- [50] UNIVERSIDAD NACIONAL. Tomado de: <http://biblioteca.unet.edu.ve/hpinedo/LEVITACION.html#1>
- [51] University of British Columbia. Superconductivity DC Resistivity. Vancouver. BC. Canada. Tomado de: http://www.physics.ubc.ca/~outreach/p420_97/bruce/brucemain.html
- [52] Van Der Pauw metodo de las cuatro puntas
- [53] VAN BAELAA, M.K. KAREIVAB, A.NOUWENA, R. HILDERMASA, I. VANHOYLANDA, G. D'HAENC. D'OLIESLAEGERC. Sol-gel síntesis and properties of $(YBa_2Cu_{1-x}M_x)O_{7-\delta}$ y (M=Co, Ni) and effects of additional replacement of Yttrium by Calcium Footnote. The International Journal of Inorganic Materials. 1999. 1:3-4:259-268. Laboratory of Inorganic and Physical Chemistry. IMO. Limburgs Universitair Centrum.
- [54] VOGEL, A.J. Química Analítica Cuantitativa. Tomo 1. Ed. Kapelux. 1969.
- [55] WOLD, A. y colaboradores. Chemical problems associated with the preparation and characterization of superconducting oxides containing copper. Via nitratos. Chemistry Department, Brown University, Providence, RI 02912. 1987. American Chemical Society. Chapter 7.
- [56] ZANDBERGEN HW y colaboradores. Interplay of síntesis, structure, microstructure, and Superconducting Properties of $YBa_2Cu_3O_7$ Department of Chemistry, University of California. 1987. American Chemical Society. Chapter 11.
- [57] Aplicaciones sol-gel. Tomado de: http://www.sciperio.com/competencies/materials_research/materials_research.shtml#background
- [58] Pasillas de YBCO. Tomado de: <http://www.ornl.gov/reports/m/ornlm3063r1/pt7.html>
- [59] La Superconductividad. Tomado de: <http://www.salonhogar.com/ciencias/fisica/superconductividad/lateoria.htm>

[60] Structure of YBCO. Ytrium, Barium, Copper oxide. Tomado de:
<http://www.ch.ic.ac.uk/otway/YBCO.html>

[62] Superconductividad. Transiciones termodinámicas y columnar de fase en superconductores de alta temperatura. Tomado de:
<http://www.um.es/eutsum/escuela/ApuntesInformatica/Divulgacion/Fisica/supercond.html>

[63] The Physics of Superconductivity. Tomado de:
<http://www.physics.uoguelph.ca/nicol/supercond/resources.html#basics>

[64] Síntesis de sol-gel de Sólidos Magneto resistentes. Universidad Nacional de Colombia. Medellín. Póster presentado en el XI Congreso Nacional de Química UIS, Bucaramanga septiembre de 1998 Tomado de: <http://www.unalmed.edu.co>

[65] Tomado de:
<http://www.iitap.19state.edu/htcu/backissues/95JUNE15EM.Txf.html>

[66] Tomado de: <http://www.phys.kent.edu/pages/cep.htm>