

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y EDUCACIÓN
SUPERIOR DE ENSENADA**

DIVISIÓN DE FÍSICA APLICADA

**EFFECTO DE LA IRRADIACIÓN DE RAYOS GAMMA SOBRE LA
MICROESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE TRANSPORTE DEL
SISTEMA Y-Ba-Cu-O, IMPURIFICADO CON PLATA**

TESIS:

**QUE PARA CUBRIR PARCIALMENTE LOS REQUISITOS NECESARIOS PARA
OBTENER EL GRADO DE**

DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA :

JOSÉ RICARDO RANGEL SEGURA

ENSENADA BAJA CALIFORNIA, MÉXICO, MAYO DE 1999.

BIBLIOTECA

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y EDUCACIÓN
SUPERIOR DE ENSENADA**

DIVISIÓN DE FÍSICA APLICADA

**EFFECTO DE LA IRRADIACIÓN DE RAYOS GAMMA SOBRE LA
MICROESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE TRANSPORTE DEL
SISTEMA Y-Ba-Cu-O, IMPURIFICADO CON PLATA**

TESIS:

**QUE PARA CUBRIR PARCIALMENTE LOS REQUISITOS NECESARIOS PARA
OBTENER EL GRADO DE**

DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA :

JOSÉ RICARDO RANGEL SEGURA

ENSENADA BAJA CALIFORNIA, MÉXICO, MAYO DE 1999.

Resumen de la tesis de **José Ricardo Rangel Segura**, que se presenta como requisito parcial para la obtención del grado de **DOCTOR EN CIENCIAS** en **FÍSICA APLICADA**. Ensenada, Baja California, México. Mayo de 1999.

EFFECTO DE LA IRRADIACIÓN DE RAYOS GAMMA SOBRE LA MICROESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE TRANSPORTE DEL SISTEMA Y-Ba-Cu-O, IMPURIFICADO CON PLATA

Resumen aprobado por:

Dr. Dona Homero Galván Martínez
Director de Tesis

La presente tesis resume los resultados acerca del estudio de superconductores $Y_1Ba_2Cu_3O_{(7-x)}$, impurificados con plata, Ag_2O_2 , en proporciones de 0-6.5% en peso irradiados con rayos gamma. Las dosis de irradiación empleadas fueron 0, 500 y 1500 kGy con una razón de dosis de 8.2 kGy/hr. El objetivo del estudio es el de mostrar los efectos que trae consigo la irradiación gamma sobre la microestructura y las propiedades de transporte en el sistema en estudio. Para su caracterización se emplearon las técnicas de microscopía de barrido (SEM), microscopía óptica, difracción de rayos X, análisis dispersivo de energía, EDS, espectroscopía de electrones Auger y análisis termogravimétricos (TGA). La temperatura crítica (T_c) y la temperatura correspondiente a una resistencia cero (T_0) se determinaron mediante curvas de resistividad como función de la temperatura. El valor de la densidad de corriente crítica (J_c), se determinó indirectamente a partir de ciclos de magnetización. Los resultados obtenidos mediante microscopía de barrido y microscopía óptica demuestran que hubo una disminución gradual en el tamaño de cristal en función de la irradiación. Los patrones de difracción obtenidos para los superconductores demuestran cambios en la intensidad de algunas reflexiones resultando más evidente éste cambio en las muestras que contienen plata. Tal cambio puede atribuirse a variaciones en el factor de ocupación de algunos de los elementos del sistema en estudio por efecto de la irradiación. El estudio realizado mediante ciclos de magnetización mostró que el efecto de agregar plata o irradiar los superconductores trae consigo un aumento en los ciclos de magnetización lo cual es representativo de un aumento en la capacidad del superconductor para anclar los vórtices. Los resultados de los análisis termogravimétricos revelan que existe un mayor desprendimiento de oxígeno en las muestras que contiene plata lo cual sugiere un aumento en la capacidad del superconductor para aceptar oxígeno por efecto de la adición de plata.

Palabras clave: superconductor, YBCO, irradiación con gamma, anclaje de vórtices, vórtice.

ABSTRACT of the thesis of **José Ricardo Rangel Segura**, presented in partial fulfillment of the requirements for the Degree of **DOCTOR IN SCIENCE** in **PHYSICS OF MATERIALS**. Ensenada, Baja California, México. May, 1999.

EXPERIMENTAL STUDY OF MICROSTRUCTURE AND TRANSPORT PROPERTIES OF THE Y-Ba-Cu-O SYSTEM UNDER SILVER ADDITION AND GAMMA IRRADIATION.

$\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{(7-x)}$ polycrystalline superconductor samples added with silver were prepared to study the flux pinning behavior induced by gamma irradiation. The superconductors were prepared through chemical dissolution with nitric acid, HNO_3 , and added with silver, Ag_2O_2 , in amounts of 0, 6.5-wt. %. Afterwards the samples were irradiated by high-energy gamma irradiation (γ) at doses of 0, 500 and 1500 kGy at the dosage rate of 8.2 kGy/hr. The roles of silver and irradiation dosage are discussed in terms of their effects on microstructure, crystallinity, critical temperature (T_c) zero resistance temperature (T_0), oxygen losses and also in terms of increasing or decreasing of critical current density (J_c). After irradiation, T_c decreased while the room temperature electrical resistance increased by a factor of eight for some of the samples. The difference in T_0 between YBCO irradiated and non-irradiated samples was of the order of 10 K. We have found that the difference is bigger in case of silver added samples. We have also observed several changes in diffraction patterns of YBCO and YBCO-silver samples. We performed magnetization loops to study the flux pinning of vortex in YBCO/Ag superconductors. We have found that silver addition and irradiation on superconductors may increase the width in magnetization loops, which is related to the enhancement in the critical current density, J_c . We establish that already exist an interaction between silver addition and irradiation that results in higher values in J_c for YBCO/Ag irradiated samples. On comparing the TGA analysis for both YBCO and YBCO/Ag samples we have found higher weight oxygen losses in YBCO silver samples which suggests that silver increases the saturation oxygen content. The higher oxygen content found on irradiated specimens may indicate of oxygen losses from Cu-O chains or CuO_2 planes reached by γ -irradiation. SEM images, EDS and XPS analysis showed that silver resided inside the grains as single atoms and as metallic clusters.

Keywords: Superconductor, YBCO, gamma irradiation, flux pinning, vortex.

A

Ann.

Todo lo que se puede amar lo amé contigo,
en tu sangre lo arraigué, lo moriré contigo.
(*Retorno de Electra*, E. O.)

A mis bebés:

Andrée y Nadine. Con amor y con gratitud eterna.

Dedicatoria

A mi esposa : Ana por su cariño, su apoyo y su comprensión total durante mis estudios de maestría y doctorado.

A mis padres: Ismael Rangel y Esthela Segura.

A mis hermanos: Yolanda, Kent y Alex.

A mi abuela: Dolores Diaz

A mis compañeros-maestros: Jorge Villavicencio y Felipe Ramírez.

A mis amigos-profesores: Ernesto Cota, Mario Farías, Gustavo Hirata.

A Mufei Xiao por su amistad y sus enseñanzas.

A Cuauhtémoc Arteaga: por la amistad de siempre.

A los compañeros apreciados de esta etapa de mi vida: Rafael García, Manuel García, Oscar Contreras y Lamberto Castro.

Reconocimientos

Al Dr. Donald Homero Galván Martínez, asesor de tesis agradezco profundamente su plena disposición y su interés constante en las diversas etapas que llevaron a la culminación del presente proyecto.

A los doctores Jesús Ma. Siqueiros Beltrones, Miguel Ávalos Borja y Juan Cruz Reyes agradezco el que hayan formado parte de mi comité de tesis. A través de sus recomendaciones y sugerencias se vieron ampliados los objetivos iniciales de la presente tesis.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por otorgarme una beca para realizar estudios de doctorado durante el periodo mayo de 1995-abril de 1998.

Al proyecto CONACYT No.3027P-E9608 por la beca otorgada en la etapa final de mis estudios.

A la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo por otorgarme el permiso para separarme de mis labores académicas y poder así realizar mis estudios de doctorado.

A los técnicos del Centro de Ciencias de la Materia Condensada: Francisco Ruiz (TEM), Gumesindo Vilchis (fotografía), Israel Gradilla (SEM), Alejandro Tiznado (taller mecánico), Eloisa Aparicio (Rayos-X) y Jesús Nieto deseo agradecer su excelente disposición al trabajo. A Miguel Farfán técnico del Departamento de Óptica del CICESE por su colaboración en la obtención de las imágenes de microscopía óptica.

A los Doctores Brian Maple y Marcio de Andrade por permitirme hacer uso de las instalaciones del Departamento de Física de la Universidad de California en San Diego. Así mismo deseo agradecer al Dr. Roberto Escudero investigador del Departamento de Estado Sólido y Criogenia de la UNAM el haberme permitido hacer uso de sus magnetómetros.

De la misma manera agradezco al grupo de investigadores que tuvieron a bien participar conmigo en los artículos generados durante mis estudios de doctorado: Esbaide Adem, del Instituto de Física de la UNAM; Francisco Morales del Departamento de Estado Sólido y Criogenia de la UNAM; Pascual Bartolo del CINVESTAV-IPN, unidad Mérida, Gabriel Alonso del Departamento de Catálisis del CIMAV, unidad Chihuahua.

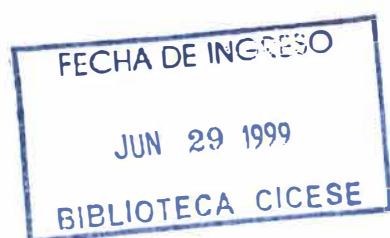
Al personal administrativo en general y a los miembros del departamento de contabilidad del CCMC-UNAM de quienes recibí las mejores atenciones. De igual manera a las autoridades del CCMC-UNAM quienes propician las excelentes condiciones de trabajo que ahí prevalecen.

Al personal del Departamento Escolar del CICESE.

CONTENIDO

	Pág.
I INTRODUCCIÓN.	1
I.1 Organización y objetivos generales.	8
I.1.1 Organización.	8
I.1.2 Objetivos.	9
I. 2 Generalidades.	11
I.2.1 El sistema Y-Ba-Cu-O.	11
I.2.2. Densidad de corriente crítica (J_c) en los superconductores.	16
I.2.3 Adición de plata.	18
I.2.4. Irradiación.	20
I.2.5. Anclaje de líneas de campo magnético.	21
I.2.6. El modelo de Bean.	23
II MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES.	28
II.1 Preparación de los superconductores.	28
II.2 Método de medición de la resistencia eléctrica.	30
II.3 Medición de la densidad de corriente mediante ciclos de magnetización (ciclo de histéresis de Bean).	31
II. 4 microscopía de barrido (SEM) y microscopía óptica.	32
II. 5 Difracción de rayos-x.	33
II.6 Análisis termogravimétricos (TGA).	33
II.7. Espectroscopía de electrones Auger (AES) y espectroscopía de fotoelectrones de rayos-x (XPS).	34
III RESULTADOS.	35
III.1 Mediciones de resistividad en función de la temperatura.	36
III.2 Resultados de microscopía óptica y microscopía de barrido (SEM).	42
III.2.1 Microscopía óptica	42
III.2.2 Microscopía de barrido.	45

III.3 Mediciones de densidad de corriente crítica a través de ciclos de magnetización.	48
III.4 Estudios por difracción de rayos X.	54
III.4.1 Cálculo de las dimensiones de la celda por el método Rietveld.	60
III.4.2 Cálculo del tamaño de cristal a través de la medición del ancho de los picos de difracción.	66
III.4.3 Estudios sobre el factor de ocupación	68
III.5 Resultados del análisis mediante las espectroscopías de Auger y XPS.	74
III.6. Análisis termogravimétrico (TGA).	77
IV CONCLUSIONES	82
LITERATURA CITADA.	86
Apéndice A. Artículos publicados durante el transcurso de los estudios de doctorado.	
Apéndice B. Tarjetas de difracción de los compuestos $Y_1Ba_2Cu_3O_7$, Y_2O_3 , $BaCO_3$, $BaCuO_2$, $BaCuY_2O_5$, Ag, Ag_2O , Ag_2O_2 , BaO, CuO.	
Apéndice C. Impresión del cálculo teórico del patrón de difracción de la estructura $Y_1Ba_2Cu_3O_7$ efectuada mediante el programa POWDER [Powder program, 1991].	



LISTA DE FIGURAS.

Fig.		Pág.
1	Dibujo esquemático de las estructuras (a) $Y_1Ba_2Cu_3O_6$, aislante y (b) $Y_1Ba_2Cu_3O_7$, superconductor.	12
2	Variación de T_c con el contenido de oxígeno, δ , de acuerdo al método de oxigenación empleado. Mediante templado (quenching) a altas temperaturas (+) o mediante la técnica Zr gettering (●) [tomado de Greene and Bagley, 1990].	15
3	Contenidos de oxígeno en el superconductor $Y_1Ba_2Cu_3O_{(7-x)}$ comparados con datos experimentales, mostrando además las regiones correspondientes a las estructuras tetragonal y ortorrómbica [Lindemer et al., 1989].	15
4	Imagen de un arreglo triangular de vórtices en una película delgada de Nb a $T=7.5K$ y $B=75$ G. Nótese la manera en la cual los vórtices se anclan alrededor de los defectos presentes los cuales fueron generados por irradiación con iones de Ga [Tonomura, 1997].	22
5	Distribución del campo magnético dentro de una rebanada de un superconductor de espesor $2a$ considerando que el campo se aplica de manera paralela a la superficie.	25
6	Curva de histéresis para una película gruesa de YBCO/Ag irradiada con electrones a 1000 kGy, medida a 5 K.	26
7	Diagrama esquemático del arreglo empleado para la medición de la resistividad por medio del método de las cuatro puntas.	31
8	Dibujo esquemático del magnetómetro PPMS empleado para realizar las mediciones de magnetización.	32
9	Determinación de T_c y T_0 en muestras YBCO/Ag sometidas a dosis de irradiación gamma de 0, 500 y 1500 kGy.	38

LISTA DE FIGURAS (CONTINUACIÓN)

Fig.		Pág.
10	Dependencia de la resistividad en función de la temperatura de los superconductores YBCO e YBCO/Ag para las muestras no irradiadas (1,2) y las subsecuentes irradiadas a 500 kGy (3, 4), 1000 kGy (5, 6) y 1500 kGy (7, 8). En general, se observa un incremento de la resistividad en función de la dosis de irradiación. Los valores de resistividad fueron siempre más bajos para los especímenes con adición de plata.	39
11	Gráfica representativa de la amplitud de la transición superconductora en función de la dosis de irradiación para muestras YBCO e YBCO/Ag.	40
12	Fotomicrografías de las muestras YBCO, figuras 12 (a-c) e YBCO/Ag. Los especímenes mostrados en las figuras 12 (d-f) fueron atacados con nital al 2% para efecto de revelar los cristales presentes. Las imágenes muestran una disminución gradual del tamaño de los cristales bajo la influencia de la irradiación. Los cristales logrados inicialmente de YBCO/Ag son más grandes y definidos que aquellos sin adición de plata.	44
13	Fotomicrografías SEM de las muestras YBCO e YBCO/Ag obtenidas a partir de una fractura fresca. La figura 13 (a) es una imagen de YBCO sinterizado. Las imágenes subsecuentes muestran la aparición de regiones modificadas microestructuralmente 13 (b) y en 13(c) una zona altamente deformada bajo una dosis de 1500 kGy. La figura 13 (d) muestra con flechas regiones con pequeños cúmulos de plata del orden de $1.5\mu\text{m}$ detectados a través de EDS.	47
14	Ciclos de histéresis de magnetización para superconductores YBCO irradiados a 0, 500 y 1500 kGy.	49
15	Ciclos de histéresis de magnetización para superconductores YBCO/Ag irradiados a 0, 500 y 1500 kGy.	50
16	Curvas de densidad de corriente crítica para las muestras superconductoras YBCO e YBCO/Ag calculadas a partir de los datos de M vs B .	51

Fig.	LISTA DE FIGURAS (CONTINUACIÓN)	Pág.
17	Gráfica normalizada de la densidad de corriente crítica para las muestras de YBCO e YBCO/Ag.	53
18	Patrones de difracción de rayos-X de los superconductores YBCO irradiados a 0, 500, 1000 y 1500 kGy, respectivamente. Los planos se han indexado de acuerdo a la fase $Y_1Ba_2Cu_3O_7$.	57
19	Patrones de difracción de polvos de los superconductores YBCO/Ag. Las muestras fueron irradiadas a 0, 500, 1000 y 1500 kGy, figuras a), b), c) y d) respectivamente.	58
20	Patrones de difracción de polvos de una muestra de $BaCuO_2$ sometida a irradiación con rayos- γ a dosis de 0, 500 y 1500 kGy, respectivamente.	59
21	Resultados del refinamiento de estructura para el sistema YBCO. Con círculos se representa el espectro teórico y con una línea continua el difractograma correspondiente al superconductor. Al fondo se muestra la diferencia entre ambos espectros.	63
22	Resultados del refinamiento de estructura para el sistema YBCO/Ag. Con círculos se representa el espectro teórico y con una línea continua el difractograma correspondiente a la muestra superconductora. La línea al fondo muestra la diferencia entre ambos espectros.	64
23	Variación de las dimensiones a , b , c de la estructura YBCO por el efecto de la adición de plata.	65
24	Cambio en las dimensiones a , b , c de la estructura YBCO por el efecto de la irradiación con rayos gamma.	65
25	Cambio en las dimensiones a , b , c de la estructura YBCO/Ag por el efecto de la irradiación con rayos gamma.	66
26	Resultados del refinamiento de estructura para el sistema YBCO/Ag irradiado con rayos gamma a la dosis de 1500 kGy. Con círculos se ha representado el espectro teórico y con una línea continua el difractograma correspondiente a la muestra superconductora.	70

Fig.	LISTA DE FIGURAS (CONTINUACIÓN)	Pág.
27	Resultados del refinamiento de estructura para el sistema YBCO/Ag irradiado con rayos gamma a la dosis de 1500 kGy. En este caso el factor de ocupación para el Cu1 se ha fijado en 0.95.	71
28	Resultados del refinamiento de estructura para el sistema YBCO/Ag irradiado con rayos gamma a la dosis de 1500 kGy. En este caso el factor de ocupación para el Cu1 se ha fijado en 0.8.	72
29	Análisis XPS del superconductor YBCO/Ag sin irradiación. Las energías asociadas muestran que la plata se encuentra en estado metálico.	77
30	Análisis termogravimétrico de muestras YBCO. La barra representa una desviación de (+/-) 0.3%.	78
31	Curvas del análisis termogravimétrico de las muestras de YBCO e YBCO/Ag irradiadas a 0, 500, y 1500 kGy.	80
32	Análisis termogravimétrico de muestras YBCO e YBCO/Ag [Chen et al., 1998]	81

LISTA DE TABLAS

Tabla		Pág.
I	Coordenadas atómicas y factores de temperatura para $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$, grupo espacial Pmmm, $a=3.8231 \text{ \AA}$, $b=3.8864 \text{ \AA}$ y $c=11.6807 \text{ \AA}$. [Beno et al, 1987]	13
II	Resultados de la resistividad como función de la temperatura para los especímenes de YBCO e YBCO/Ag sometidos a diferentes dosis de irradiación gamma. T_c :temperatura critica, T_0 :temperatura correspondiente a una resistencia cero, ρ : resistividad de las muestras medida a temperatura ambiente. ΔT_c representa la amplitud de la transición superconductora.	41
III	Cálculo de las dimensiones de la celda para los sistemas YBCO e YBCO/Ag por el método Rietveld.	62
IV	Cálculo del tamaño del cristal para los sistemas YBCO e YBCO/Ag a partir de los datos de difracción de rayos X.	67
V	Efecto de la variación del factor de ocupación (SOF) en el sistema YBCO	73
VI	Esta tabla resume los resultados obtenidos a través de la técnica de Auger (AES) para la determinación de los elementos Y, Ba, Cu, O y Ag. En el segundo renglón se muestran los factores de sensibilidad (S_x) calculados para cada elemento. Posteriormente se muestran los resultados de concentración atómica obtenidos para los superconductores $Y_1Ba_2Cu_3O_{(7-x)}$ e $Y_1Ba_2Cu_3O_{(7-x)}/Ag$.	76
VII	Resultados del análisis termogravimétrico practicado a los superconductores YBCO e YBCO/Ag dentro del intervalo de temperatura de 100-930°C.	81

EFFECTO DE LA IRRADIACIÓN DE RAYOS GAMMA SOBRE LA MICROESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE TRANSPORTE DEL SISTEMA Y-Ba-Cu-O, IMPURIFICADO CON PLATA

I. INTRODUCCIÓN

A muy bajas temperaturas, el movimiento de átomos, iones y moléculas se ve reducido de forma considerable. A medida que disminuye la temperatura de las sustancias los estados de la materia pueden pasar de gas a líquido, y posteriormente a un sólido o a un estado condensado. Un gran logro técnico logrado a principios de 1900 fue la licuefacción de los gases entonces conocidos, lo cual abrió la posibilidad del estudio del comportamiento de la materia a muy bajas temperaturas. Ello permitió al físico danés K. Onnes en 1908 ser el primero en obtener el helio líquido a 4.2 K, el cual muestra varias propiedades interesantes, entre ellas la superfluidez, cuando se enfría a 2.7 K. La superconductividad en el mercurio fué observada por K. Onnes y su grupo [K. Onnes, 1911] en la universidad de Leiden en 1911. Ellos observaron, tras repetidos experimentos, una aguda discontinuidad a ~ 4.3 K en la medición de la resistencia relativa del mercurio, la cual fue inferior a $3\mu\Omega$. A esta repentina y completa desaparición de la resistencia eléctrica K. Onnes la denominó *superconductividad*. Siguiendo el descubrimiento logrado por el profesor K. Onnes, la comunidad científica dedicada al estudio de las bajas temperaturas, comenzó una búsqueda de tal fenómeno en todos los elementos metálicos de la tabla periódica. Tal búsqueda continuó y a la fecha se conocen 26 elementos que presentan la

superconductividad a presión ambiente y cuatro más, bajo fuertes condiciones de presión. De ellos, el Nb es elemento que posee la temperatura de transición más elevada $T_c = 9.2 \text{ K}$. De la misma manera se estudiaron posibles combinaciones de elementos y aleaciones que presentaran tal propiedad y actualmente se conoce que las aleaciones Nb_3Ge y Nb_3Sn poseen las temperaturas críticas más elevadas de 23 y 18 K, respectivamente. Además, es posible obtener a través de ellos densidades de corriente de hasta 10^4 A/cm^2 a una temperatura de 4 K, en presencia de campos magnéticos cercanos a 10 T. A la fecha, se ha reportado el descubrimiento de más de 6000 compuestos y aleaciones que presentan superconductividad. A medida que ha habido nuevos descubrimientos, también prosperaron algunas teorías notables que trataban de dar explicación al fenómeno, entre ellas la desarrollada por London en 1935 (teoría fenomenológica elemental), la de Ginzburg y Landau en (teoría macroscópica) y finalmente la desarrollada por Bardeen, Cooper y Schrieffer (teoría microscópica), conocida como teoría BCS [Bardeen *et al.*, 1957], tan solo por mencionar a algunas.

Los estudios sobre superconductores y su teoría parecieron no tener avances significativos hasta que en enero de 1986, Bednörz y Müller [Bednorz y Müller, 1986] realizando estudios de substituciones en el sistema $\text{Ba}_x\text{La}_{5-x}\text{Cu}_5\text{O}_{(3-y)}$ descubrieron que éste mostraba la superconductividad *en bulto* a 35 K. Su aportación fue muy importante no solamente por el hecho de haber introducido una nueva clase de superconductores sino que además explicaron que el proceso empleado para sinterizar su material proporcionaba uno de naturaleza granular. Esta observación debería de considerarse en el futuro al tratar de

explicar las propiedades magnéticas y eléctricas de los superconductores de alta temperatura. El descubrimiento de superconductividad en el sistema La-Ba-Cu-O (referido como la fase de “40 K” o la fase “214”) despertó un interés mundial en la comprensión del mecanismo que promueve la superconductividad de alta temperatura y en la búsqueda de materiales con temperaturas de transición T_c aún más elevadas. Esta búsqueda tuvo su recompensa cuando Wu y su grupo [Wu *et al.*, 1987] lograron observar el fenómeno de la superconductividad por encima de la temperatura del nitrógeno líquido en el sistema Y-Ba-Cu-O, mejor conocido como la fase “123”. Posteriormente Michel *et al.* [Michel *et al.*, 1987] encontraron superconductividad cercana a 20 K en el sistema Bi-Sr-Cu-O. La adición de Ca a este sistema por Maeda y su grupo [Maeda *et al.*, 1988] permitió la obtención de las fases de 85 K, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_1\text{O}_x$ y 110 K en $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$. La superconductividad en el sistema Tl-Ba-Ca-Cu-O, el cual posee una estructura análoga a los compuestos BSCCO fue reportada, en primera instancia, por Sheng y Hermann [Sheng y Hermann, 1988] y por algún tiempo poseyó el récord de temperatura crítica de 125 K [Parkin *et al.*, 1988]. El posterior descubrimiento en 1993 de compuestos basados en el mercurio, exhibiendo T_c aún más elevadas, renovó el interés por la búsqueda de nuevos compuestos [Putilin *et al.*, 1993]. Estos tienen en forma general la composición $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+X}$. A presión atmosférica se tienen tres compuestos con $T_c = 94, 128$ y 134 K para $n=1, 2$, y 3 , respectivamente. El récord actual de temperatura crítica $T_c = 164$ K se ha logrado en estos compuestos para $n=3$ ($\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+X}$), bajo condiciones extremas de presión [Núñez-Regueiro *et al.*, 1993]. Este descubrimiento marca una importancia práctica, debido a que en la actualidad es posible obtener una temperatura por debajo de

143 K por enfriamiento con un refrigerante ordinario, el Freon-13. La síntesis de estos compuestos basados en el mercurio resulta difícil en forma práctica debido a la alta toxicidad del mercurio, así como por las explosiones que se suscitan frecuentemente. Para complicar más aún las cosas, el mercurio es proclive a abandonar el compuesto cuando éste es calentado a las temperaturas empleadas actualmente para producir los cupratos superconductores. Por tal razón, a la fecha no ha sido posible producir monocristales o películas de estos compuestos. Solamente se han logrado muestras monofásicas en forma policristalina para el compuesto con $n=1$. La inclusión de pequeñas proporciones de algunos elementos como impurificantes y la introducción de métodos novedosos para medir la presión parcial de los constituyentes del sistema ha permitido sintetizar fases puras del compuesto $\text{Hg}_x\text{Re}_{(1-x)}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+x}$ [A. Sin *et al.*, 1998, A. Sin *et al.*, 1998]. Resulta claro que aún se requerirá de un esfuerzo considerable para lograr avances en este sentido.

Otra vertiente de investigación se ha abocado al estudio de materiales superconductores denominados como *impurificados con electrones* de fórmula general $\text{Ln}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{(4-y)}$, donde $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Pr}, \text{Sm}$ y $\text{M} = \text{Ce}, \text{Th}$. Estos materiales se encuentran emparentados a la fase 214 del sistema La-Ba-Cu-O aunque su estructura y propiedades físicas son diferentes. Este sistema fue reportado por vez primera en 1989 [Tokura *et al.*, 1989; Takagi *et al.*, 1989]. La importancia de estos compuestos estriba en el hecho de que mientras que todos los superconductores con alta T_c son tipo p (conducen a través de huecos) estos son de tipo n (conducen a través de electrones) tal como ocurre en los

metales. Dicho de otra manera, en los cupratos superconductores se requiere tener una deficiencia de electrones para que se suscite la superconductividad mientras que en los superconductores impurificados con electrones se debe tener un exceso estos para que sean superconductores. Como es de suponerse esto tiene algunas implicaciones en cuanto a las explicaciones teóricas que se tienen sobre el fenómeno de la superconductividad. De manera paralela a la preparación de cupratos, la búsqueda por nuevos sistemas que no contengan cobre en su estructura ha permitido sintetizar compuestos tales como $(\text{Ba,K})\text{BiO}_3$ para el cual $T_c=30$ K, $\text{LuPt}_2\text{B}_2\text{C}$ con una $T_c=23$ K y HfNCl , impurificado con Li, para el cual $T_c=26$ K. También recientemente se estudian compuestos basados en la molécula C_{60} (fulerenos) impurificados con metales alcalinos, para los cuales la T_c máxima alcanzada es de 33 K.

Dentro de este contexto, dado que cada desarrollo inherentemente lleva aparejado el deseo de una probable aplicación tecnológica, desde un principio se ha buscado un uso de estos materiales, siendo los sistemas $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{(7-x)}$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_8$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ los que han despertado mayor interés. Ello es debido su facilidad de fabricación y manejo, así como a su estabilidad química.

Estos superconductores permanecen como un tópico de interés científico aún después de que algunos de ellos se han investigado intensivamente durante 10 años. Tal interés se encuentra encaminado a mejorar sus propiedades físicas por medio de la modificación de su estructura o bien tratando de implementar métodos adecuados de

obtención de fases puras. Todo ello con el fin último de que posean una elevada densidad de corriente crítica, J_c , para propósitos de aplicación práctica. Por otro lado, se encuentra siempre presente el interés natural por conocer las características que hacen especiales a este tipo de superconductores. La superconductividad, se manifiesta estructuralmente a niveles electrónicos y del arreglo atómico interno y se caracteriza por una T_c dada. Mientras que J_c se manifiesta a nivel macroscópico y puede ser modificada al mejorar la microestructura. Desde el punto de vista microestructural las dislocaciones, las fallas de apilamiento, y la presencia de fases extrañas son sitios efectivos de anclaje de vórtices. Lo cual reditúa en un aumento de J_c en esta clase de materiales altamente anisotrópicos. Uno de los métodos adecuados para producir defectos microestructurales de manera controlada son las técnicas de irradiación. Las fuentes de irradiación comúnmente reportadas incluyen electrones, protones, neutrones, implantación de iones y rayos gamma.

De las técnicas mencionadas anteriormente los rayos gamma, generados mediante radiación de ^{60}Co , han probado ser una fuente adecuada para proveer defectos microestructurales y a diferencia de otras, poseen la característica de que este tipo de irradiación penetra por completo al material, generando con ello una cantidad de defectos distribuidos homogéneamente. Por otra parte, a través de estudios es posible llegar a conocer cual es la cantidad óptima de irradiación para cada superconductor que a su vez le permita presentar las mejores características, en cuanto a su aplicación.

Otro foco de interés dentro de la comunidad científica ha sido el estudio de la adición y/o sustitución de diversos elementos en el sistema $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{(7-x)}$. Los objetivos comúnmente son dirigidos hacia el propósito de aumentar su temperatura crítica, su densidad de corriente crítica o bien tratando de modificar su estructura electrónica. Un elemento recurrente citado en los estudios de adición y/o sustitución ha sido la plata. Uno de los tópicos de investigación ha sido el tratar de sustituir al Cu por plata dentro de la celda, con lo cual diversos autores declaran que ésta sufre una expansión. Tal aseveración se encuentra aún en discusión entre la comunidad científica así como también el límite de solubilidad de la plata dentro de la celda, $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_{3-z}\text{Ag}_z\text{O}_{(7-x)}$, la cual parece ser inferior a $z=0.05$ [Weinberger et., 1989; Zhang *et al.*, 1995]. En otros estudios se ha adicionado plata al YBCO en cantidades superiores a este límite de solubilidad, regularmente $>1\%$ en peso, y se ha observado una microestructura con granos más grandes [Miller *et al.*, 1989], mejor orientados [Zhou *et al.*, 1991] y que presentan una conectividad incrementada entre ellos. También se atribuye a la plata la capacidad de atrapar las impurezas presentes y de reducir la porosidad inherente en el YBCO y consecuentemente disminuyendo la resistencia en estado normal. La evidente bondad de la inclusión de plata en el sistema Y-BaCu-O hasta aquí expuesta, ha generado una cantidad considerable de artículos. Esto se discutirá en detalle en secciones subsecuentes, pero a *grosso modo*, es posible resumir que la adición de plata a este sistema, provista en dosis adecuadas, resulta benéfica en cuanto se refiere a mejorar su microestructura y propiedades físicas.

De lo expuesto anteriormente es posible concluir que la irradiación por medios diversos mejora sustancialmente las propiedades de transporte de los superconductores y en particular del superconductor YBCO. Por otro lado, el hecho de agregar plata a este sistema permite obtener una mejora substancial en su microestructura y propiedades mecánicas, lo cual lo hace más adecuado para fines de aplicación. Ambos efectos, el de la irradiación y la adición de plata, provistos en las dosis óptimas podrían de manera conjunta mejorar la calidad de un superconductor. Tal problema es el que se plantea como objeto de estudio de la presente tesis.

I.1- ORGANIZACIÓN Y OBJETIVOS GENERALES.

I.1.1 ORGANIZACIÓN.

Una vez que hemos mostrado la situación que guarda actualmente la superconductividad, en la sección I.2 se exponen los antecedentes referentes al estudio de materiales superconductores impurificados con plata así como de aquellos sometidos a diversos ambientes de irradiación o bombardeados con iones. En el mismo capítulo, dado que es importante su comprensión para el desarrollo del presente proyecto, se discute el mecanismo que explica el fenómeno del anclaje de vórtices, así como los métodos empleados para producirlo.

En el capítulo II se expone el método experimental empleado para producir los materiales superconductores que han sido objeto de estudio de la presente tesis así como los métodos seleccionados para su caracterización. En el capítulo III se presentan los resultados obtenidos al caracterizar los superconductores y se presenta una discusión de los resultados correlacionándolos con respecto a las diversas técnicas empleadas tomando en cuenta los resultados reportados en la literatura. En el capítulo IV se presentan las conclusiones generales del presente trabajo. En el capítulo V se presenta la bibliografía consultada. En el apéndice A se encuentran enunciados los artículos científicos derivados de la presente tesis. En el apéndice B se han anexado las tarjetas de difracción de los compuestos involucrados en la preparación del superconductor que es motivo de la presente tesis. El apéndice C muestra el cálculo de un patrón de difracción simulado mediante el programa POWDER [Powder program., 1991] para el superconductor YBCO el cual muestra las contribuciones de cada uno de los elementos a cada una de las reflexiones.

I.1.2 OBJETIVOS.

Como objeto de estudio para el desarrollo de la tesis doctoral, se propuso el estudio del sistema $Y_1Ba_2Cu_3O_{(7-x)}$ impurificado con plata en forma de Ag_2O_2 e irradiándolo con diversas dosis de radiación gamma. Los objetivos particulares del presente estudio fueron:

- 1) Preparar pastillas superconductoras del sistema $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{(7-x)}$ impurificándolas con plata como Ag_2O_2 en proporción de 0 y 6.5% en peso.
- 2) Someter a las pastillas a diferentes dosis de irradiación gama (0, 500, 1000 y 1500 kGy) en presencia de aire.
- 3) Caracterizar los superconductores para observar los efectos que la irradiación gamma ha causado, empleando para ello las técnicas de microscopía óptica, microscopía de barrido (SEM), espectroscopía Auger (AES), espectroscopía de fotoelectrones de rayos-X (XPS), análisis termogravimétrico (TGA). Evaluar su resistencia y temperatura crítica (T_c) y realizar estudios de difracción de rayos-X.
- 4) Efectuar ciclos de magnetización (B vs M) a fin comparar cualitativamente el anclaje de vórtices entre muestras YBCO, YBCO/Ag así como de ambos sistemas una vez que fueron expuestos a diferentes dosis de irradiación gamma.
- 5) Determinar la densidad de corriente crítica de los superconductores a partir de la amplitud de los ciclos de magnetización y empleando el modelo desarrollado por Bean [Bean, 1962 y Bean, 1964].

1.2- GENERALIDADES

1.2.1 EL SISTEMA Y-Ba-Cu-O.

Estudios posteriores al descubrimiento de superconductividad en el sistema Y-Ba-Cu-O mostraron que la impurificación del mismo, de manera parcial, substituyendo al Cu en la estructura $Y_1Ba_2M_xCu_{(3-x)}O_{(7-x)}$ permitía modificar algunas de sus propiedades. La investigación sobre la estructura atómica de los superconductores de alta temperatura ha jugado un papel preponderante en la caracterización de estos materiales. Los estudios cristalográficos son determinantes al tratar de entender los mecanismos de la superconductividad así como para establecer y sintetizar, sobre la base de estos, variantes químicas de algún compuesto. Quizá con cierta ingenuidad en muchos reportes iniciales, se trataron de establecer relaciones simples entre el arreglo atómico y la temperatura crítica de estos compuestos. Sin embargo, tal vez de manera frustrante, se descubrió que no solo una, sino varias características estructurales tales como el desequilibrio en cuanto al oxígeno estequiométrico, el desordenamiento catiónico, la aparición de maclas y otros fenómenos, contribuían en conjunto a una variación en la temperatura crítica.

Desde el inicio de la caracterización del sistema YBCO se conoció que su estructura era tipo perovskita y que consistía de una celda unitaria, compuesta por tres cubos. Los estudios iniciales sugerían una estructura con dimensiones $\approx 1 \times 1 \times 3$ ($3.9 \times 3.9 \times 11.7 \text{ \AA}$). Una celda ideal tipo perovskita posee nueve oxígenos por celda unitaria,

pero la estructura Y123 solamente posee entre 6 y 7 oxígenos, ver figura 1. La deficiencia en cuanto al método adecuado de preparación de la fase superconductora, en épocas recientes a su descubrimiento, permitió la ocurrencia simultánea de las fases ortorrómbica y tetragonal creando confusión en cuanto a la determinación precisa de las posiciones del oxígeno dentro de la estructura y no fue hasta que se realizaron estudios de difracción de neutrones que fue posible realizarlo, ver tabla I.

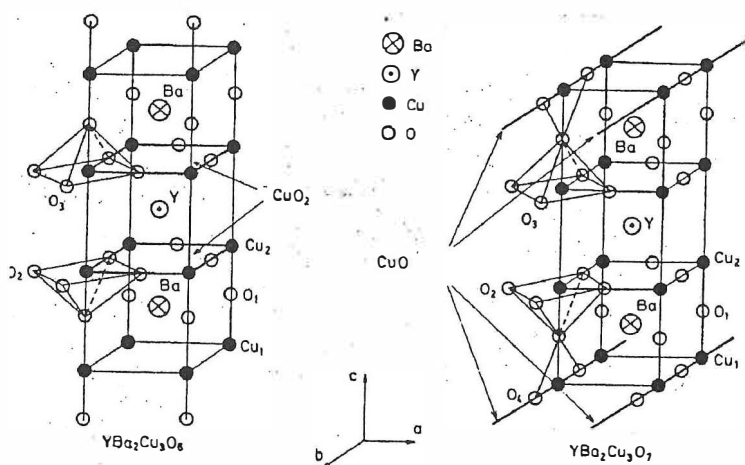


Figura 1. Dibujo esquemático de las estructuras (a) $Y_1Ba_2Cu_3O_6$, aislante y (b) $Y_1Ba_2Cu_3O_7$, superconductor. Ambos esquemas enfatizan la manera en la cual se distribuye el cobre dentro de la estructura creando cadenas Cu-O o planos Cu-O₂.

Al observar la estructura $Y_1Ba_2Cu_3O_6$ vemos que es altamente anisotrópica. La estructura tetragonal está conformada por tres cubos a lo largo de su eje c y consiste de una secuencia de capas Cu-O. Las dimensiones de esta estructura son aproximadamente $12\text{\AA}$ en el eje c y de $4\text{\AA}$ en las direcciones a - b . En el caso del superconductor $Y_1Ba_2Cu_3O_7$ las dimensiones son de $11.68\text{\AA}$ en la dirección c y de $3.82\text{\AA}$ y $3.88\text{\AA}$ en a y b , respectivamente. Un átomo de itrio ubicado en el centro de la estructura y dos átomos de

bario ubicados uno encima y otro debajo de los planos Cu-O proveen la espina dorsal de ambas estructuras.

Tabla I. Coordenadas atómicas y factores de temperatura para $Y_1Ba_2Cu_3O_{(7-x)}$, grupo espacial Pmmm, $a=3.8231 \text{ \AA}$, $b=3.8864 \text{ \AA}$ y $c=11.6807 \text{ \AA}$ [Benó et al, 1987].

Atomo	X	Y	Z	$B_{(iso)} (\text{\AA}^2)$	Ocupación
Y	0.5	0.5	0.5	0.46	1
Ba	0.5	0.5	0.1843	0.54	2
Cu1	0	0	0	0.50	1
Cu2	0	0	0.3556	0.29	2
O1	0	0.5	0	1.35	0.92
O2	0.5	0	0.3773	0.56	1.89
O3	0	0.5	0.3789	0.37	2
O4	0	0	0.1584	0.67	2

La figura 1 (a) representa un material aislante el cual puede transformarse en un conductor metálico y posteriormente un superconductor si se oxigena adecuadamente. La adición de oxígeno (doping) forma *cadenas* con el cobre presente en el eje b de acuerdo al dibujo anterior. Los iones de oxígeno atraen electrones de los planos Cu-O₂ quedando en su lugar huecos móviles los cuales dan al material un comportamiento metálico. Generalmente se considera la estructura $Y_1Ba_2Cu_3O_{(6+x)}$ como un aislante para $0 < x < 0.4$ y como un superconductor para contenidos de oxígeno $0.4 > x > 1.0$. El contenido de oxígeno se regula mediante un procedimiento de oxigenación convencional, el cual se efectúa a temperaturas entre 400-500 °C. Estos límites de temperatura no se encuentran bien definidos tal como fue demostrado por Cava y sus colaboradores [Cava *et al.*, 1987] los cuales pudieron preparar muestras monofásicas YBCO por medio de la técnica Zr-gettering con temperaturas de 60 y 90 K. En sus estudios encontraron que removiendo oxígeno a

temperaturas entre 360 y 520°C la transición ortorrómbica a tetragonal (O-T), no ocurría a $\delta=6.4$ sino a $\delta=6.2$, con superconductividad evidente por debajo de $\delta=6.4$, ver figura 2. Lo relevante de este estudio es que nos muestra que la temperatura a la cual ocurre la transición de fase O-T depende de la técnica utilizada para remover el oxígeno presente. Actualmente se conoce muy bien el efecto de la adición/remoción de oxígeno con respecto a la transición O-T a través de estudios teóricos [de Fontaine et al, 1987, Lindemer et al. y 1989, Ceder, *et al.*, 1991] y experimentales [Lindemer *et al.*, 1989], figura 3. Cabe mencionar que durante la transición O-T, tiene lugar la formación de una gran cantidad de maclas. Estas se generan espontáneamente durante la transformación estructural a fin de reducir la tensión resultante del cambio de forma y volumen [Zhu *et al.*, 1991]. Estos defectos pueden ser removidos en una gran cantidad mediante una adecuada oxigenación así como un tratamiento térmico prolongado. Los superconductores con estructura densa y grandes dominios requieren de mayor tiempo de oxigenación que las películas delgadas y los cerámicos porosos.

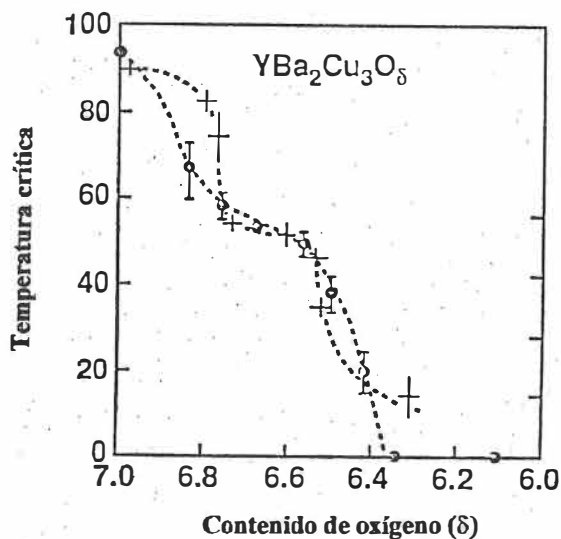


Figura 2. Variación de T_c con el contenido de oxígeno, δ , de acuerdo al método de oxigenación empleado. Mediante templado (quenching) (+) o mediante la técnica Zr gettering (•) [tomado de Greene y Bagley, 1990].

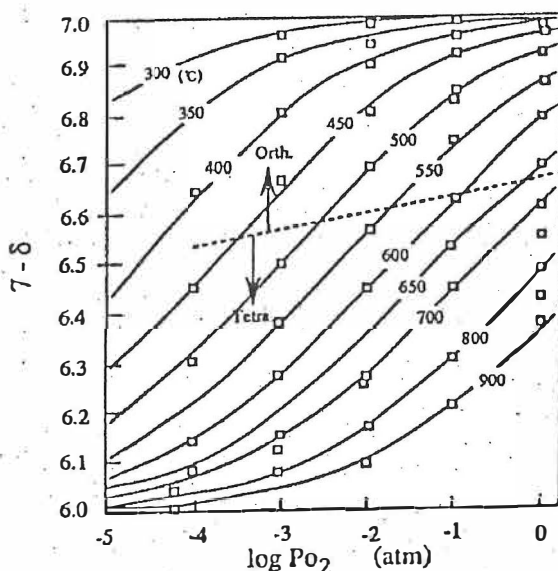


Figura 3. Contenidos de oxígeno en el superconductor $Y_1Ba_2Cu_3O_{(7-x)}$ comparados con datos experimentales, mostrando además las regiones correspondientes a las estructuras tetragonal y ortorrómbica [Lindemer *et al.*, 1989].

Existen características comunes a los Superconductores de alta Temperatura Crítica, HTSC entre ellas el que estos compuestos consten a su vez de varios elementos y que posean estructuras Cu-O₂ en forma de capas. Otra característica es que su anisotropía bidimensional es grande. Por ejemplo, su longitud de coherencia, ξ , que es una propiedad determinante en las propiedades superconductoras, es extremadamente corta, del orden de $\xi_{a-b}=20 \text{ \AA}$ y $\xi_c=2-6 \text{ \AA}$, (los subíndices $a-b$ y c representan direcciones cristalográficas). Este valor es muy pequeño si se compara con la longitud de coherencia de superconductores convencionales como el Al cuya longitud de coherencia es del orden de $16000 \text{ \AA}$.

1.2.2. DENSIDAD DE CORRIENTE CRÍTICA (J_c) EN LOS SUPERCONDUCTORES.

Una condición necesaria para la aplicación tecnológica de estos materiales es que puedan transportar densidades de corriente eléctrica elevadas. Sin embargo, existe una limitante para ello denominada corriente crítica del material. En términos de la densidad de corriente, se requiere tener un mínimo de $1 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ para que el material pueda ser aplicable desde el punto de vista tecnológico. Sin embargo, en un superconductor cerámico Y-Ba-Cu-O preparado por el método convencional de sinterización en estado sólido se puede lograr una densidad de corriente en una pastilla del orden de 2000 A/cm^2 , en el mejor de los casos. Este valor se encuentra aún alejado del requerido para aplicaciones tales como la conducción de la corriente eléctrica, la generación de campos magnéticos elevados o bien la aplicación de superconductores en equipos cuyo principio de operación

se basa en fenómenos cuánticos (ejemplo: el tunelamiento Josephson) para los cuales se requieren densidades de corriente del orden de $1 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ o más. Existen dos razones fundamentales que limitan el valor de la densidad de corriente en los superconductores de alta temperatura. La primera está relacionada a la pobre conectividad que normalmente hay entre los granos de un material cerámico. Mientras que la densidad de corriente crítica dentro del interior de un grano puede llegar a un valor de $1 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$, la corriente en la muestra completa puede ser entre dos o más órdenes de magnitud inferior por la debilidad de los enlaces, con los demás granos. Esto aunado a la gran cantidad de fronteras de grano existentes. La segunda razón es que los vórtices, al paso de la corriente J a través del material, sufren una fuerza de Lorentz por unidad de volumen ($J \times H$) y tienden a desplazarse a través de la muestra. Esto finalmente redundaría en la pérdida de energía ya que esta fuerza destruye el estado superconductor; por tanto, es necesario evitar que los vórtices se desplacen. Lo anterior se logra a través del anclaje de vórtices, el cual se efectúa a través de la creación de sitios dentro de los cuales se sitúan los vórtices y que estos no puedan abandonar sino a expensas de una gran cantidad de energía. En general, los centros de anclaje suelen ser pequeñas imperfecciones dentro del material tales como fallas cristalográficas, impurezas, vacancias de oxígeno, etc. Estos sitios descritos son logrados por diversos medios. Como ejemplo, es conocido que la inclusión de partículas extremadamente pequeñas, del orden de 10μ , de Y_2BaCuO_5 en muestras texturizadas (melt texturing) de $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{(7-x)}$ permite incrementar la densidad de corriente [Sengupta *et al.*, 1997]. De manera similar, con la adición de Pt (0.15%) en películas gruesas se reporta una

densidad de corriente en volumen de 7×10^3 A/cm² a 77 K y 30 mT [Langhorn y Abel, 1998].

1.2.3 ADICIÓN DE PLATA.

Un medio para aumentar la densidad de corriente en los superconductores ha sido la adición de plata. Su inclusión como fase impurificante ha producido una gran cantidad de reportes de investigación. En estos se describen los efectos que trae consigo su introducción en las propiedades de transporte y mecánicas de los superconductores YBCO, tales como la plasticidad, la resistencia a la tensión y a la fractura [Yeh y White, 1991]. Se ha reportado que la plata modifica el valor de la densidad de corriente, la temperatura crítica y la resistencia de las muestras. También se considera que la plata posee una influencia marcada en el tamaño de grano, la densidad y la microestructura. Además la adición de plata mejora la ductilidad de los superconductores lo cual resulta crucial para posibles aplicaciones en cables de conducción. La gran cantidad de artículos publicados da evidencia de que la plata mejora propiedades de importancia práctica, sin embargo, muchos detalles continúan sin resolverse. Entre estos, determinar el procedimiento óptimo para adicionar la plata [Behera *et al.*, 1997], es decir si un método físico, químico o electroquímico nos proveera la mejor distribución de plata. Otro problema es establecer de manera clara cual forma inicial de la plata, es decir, como óxido, nitrato o aún la plata metálica, presenta una mejor afinidad hacia el superconductor YBCO. Además, preguntas concernientes a la cantidad máxima que debe de adicionarse a los superconductores, si la

plata logra entrar en la estructura y de ser así cual posición cristalográfica ocupa, permanecen sin respuesta. Estudios estructurales dan evidencia de que la plata parcialmente substituye al Cu dentro de las cadenas Cu-O [Weinberger *et al.*, 1989 y Mogiko, *et al.*, 1997]. Weinberger reporta una expansión de la celda en 0.83% debido a tal substitución. Behera y sus colaboradores [Behera *et al.*, 1997] reportan expansión en la celda sobre el plano *a-b*, mientras que Cohen [Cohen *et al.*, 1991] demuestra que solamente hay expansión en el eje *c*. Otros autores sostienen la posibilidad de que la expansión ocurre sobre los ejes *a* y *c* mientras que el parámetro *b* permanece sin cambio [Zhang *et al.*, 1995]. El estudio mediante difracción de neutrones realizado por Taylor y Graves [Taylor y Greaves, 1994] demostró un decremento en las dimensiones del eje *c*. Por mucho, se observa que no existe un consenso general en cuanto a los cambios estructurales que promueve la adición de plata. Lo cual parece estar muy relacionado con el procedimiento empleado para incorporarla dentro del superconductor. También controversial ha resultado el conocer la máxima cantidad de plata que puede ser introducida dentro de la celda la cual fluctúa entre 0.05 y 0.023 de acuerdo a los artículos reportados por Weinberger, Zhang y Behera [Weinberger *et al.*, 1989; Zhang *et al.*, 1995 y Behera *et al.*, 1997] considerando la estequiometría $Y_1Ba_2Cu_{3-x}Ag_xO_{(7-\delta)}$. De acuerdo a los reportes citados cuando el contenido de plata sobrepasa estos valores tiende a irse hacia las fronteras de grano y ocupando huecos y porosidades en las muestras.

1.2.4. IRRADIACIÓN.

Una cantidad considerable de investigación tanto teórica como experimental ha sido acumulada con referencia a los efectos por radiación en los superconductores de alta temperatura. En una primera etapa, los estudios reportados se ocupaban de establecer una relación entre la radiación y la temperatura crítica. Sin embargo, los estudios recientes se abocan más frecuentemente al aumento de la J_c , debido a sus posibles aplicaciones y en parte al reto que representan para la física la interpretación de los resultados de estos estudios. Las técnicas citadas recurrentemente como fuentes de irradiación consideran electrones [Sirashi, 1996, Rangel *et al.*, 1999], protones [Mezzetti *et al.*, 1996], rayos gamma [Kato *et al.*, 1988, Ibragimova *et al.*, 1994, Rangel *et al.*, 1998 y Polyak *et al.*, 1990], neutrones [Pells, 1997] y iones [Gerhäuser *et al.*, 1992]. De las fuentes empleadas, la radiación gamma ha probado ser uno de los métodos más eficientes para crear defectos homogéneamente distribuidos. Ello debido a la gran capacidad de penetración que poseen los rayos gamma, creando defectos localizados que funcionan como centros de anclaje de vórtices. Por otro lado, el hecho de que la dosis de irradiación pueda ser controlada eficientemente nos asegura que podremos manipular la cantidad de defectos que resulte adecuada para nuestra aplicación.

1.2.5. ANCLAJE DE LÍNEAS DE CAMPO MAGNÉTICO.

En ausencia de sitios de anclaje los vórtices se distribuyen en un superconductor del tipo II en un arreglo periódico triangular, como resultado de las fuerzas de repulsión entre los mismos vórtices (figura 4). Lo anterior fue predicho por Abrikosov y demostrado experimentalmente por Essmann y Träuble, en una aleación de Pb-In [Essman y Träuble, 1967]. La observación experimental en el superconductor Y123 fue realizada por Gammel et al. [Gammel et al, 1987] bajo un campo aplicado de 51 G y a 4.2 K. Ellos confirmaron que en el Y123 se presenta una estructura de vórtices cuantizados y con una tendencia a formar un arreglo periódico. También concluyen de sus experimentos que al igual que para la mayoría de los superconductores de alta T_c el arreglo periódico para muestras que contienen centros de anclaje no es muy grande y que su ordenamiento parece ser aleatorio ya que los vórtices se anclan de una manera espacialmente amorfa. Este patrón también es conocido como *vidrio de vórtices*. La palabra vidrio dentro de este contexto se refiere a la manera espacialmente amorfa en que se distribuyen los vórtices. En la figura 4 se muestra una imagen de una película de Nb, la cual fue tomada mediante microscopía Lorentz a 7.5 K y 75 G. El desarrollo de esta técnica ha permitido adentrarse más en el conocimiento del mecanismo del anclaje y en la dinámica de vórtices, es decir; el movimiento de vórtices bajo la influencia de un campo magnético variable. Esto fue reportado por vez primera en 1996 por Tonomura [Tonomura, 1997], figura 4. Recientemente Horiuchi y colaboradores [Horiuchi *et al.*, 1998] reportaron la observación directa de la interacción entre una red de vórtices y las dislocaciones presentes en una película de Nb a 200 G y 5 K. Después de

estos logros, se espera en un futuro cercano poder obtener este tipo de imágenes en superconductores de alta temperatura.

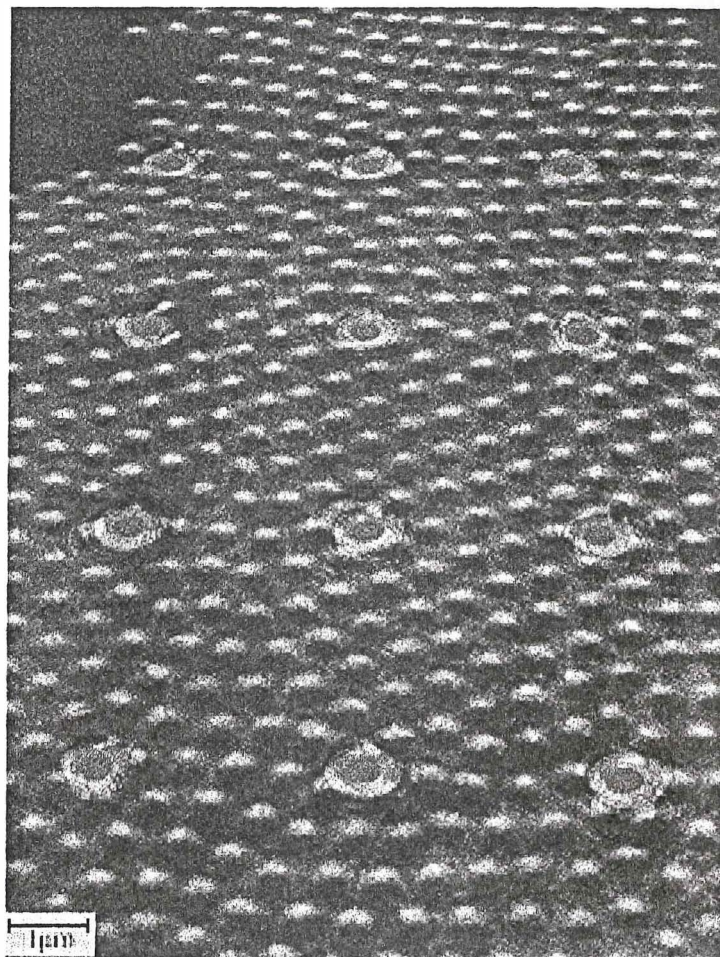


Figura 4. Imagen de un arreglo triangular de vórtices en una película delgada de Nb a $T=7.5\text{K}$ y $B=75\text{ G}$. Nótese la manera en la cual los vórtices se anclan alrededor de los defectos presentes los cuales fueron generados por irradiación con iones de Ga [Tonomura, 1997].

1.2.6. EL MODELO DE BEAN.

Como se estableció en la sección 1.2.2 un parámetro de importancia práctica en el estudio de los superconductores convencionales o bien de alta temperatura (HTSC) es la densidad de corriente crítica, J_c , debido a que este parámetro determina el posible uso del superconductor, por ejemplo, en la construcción de magnetos superconductores de alta capacidad. La medición de la densidad de corriente crítica usualmente se realiza por medio del método de las cuatro puntas. Esta es una medición directa. Consiste en someter al superconductor a la temperatura deseada para la medición y como acto seguido hacer pasar una corriente a través de las terminales externas (alambres). Esta corriente se va incrementando y en el momento que aparece el primer registro de voltaje, y por ende se registra alguna resistencia en el superconductor, se dice entonces que se tiene el valor de la corriente crítica. El valor de I_c varía ligeramente de acuerdo al criterio de voltaje utilizado [ver por ejemplo Martini, 1996]. La inconveniencia del empleo de esta técnica es que usualmente no es fácil lograr que los alambres pegados al superconductor tengan un contacto homogéneo además de que generan calentamiento con lo cual se puede llegar a tener un valor erróneo de la densidad de corriente crítica. Un método alternativo para hacer esta determinación es a través de ciclos de magnetización. Este método tiene la ventaja de que es una técnica en la cual no se requiere de algún contacto especial con la muestra. Para realizar tales mediciones se hace empleo de un modelo válido para el *estado crítico*. Tal es el caso del modelo desarrollado inicialmente por Bean [Bean, 1962, Bean, 1964] y modificado subsecuentemente por Kim [Kim y Anderson, 1963]. Este modelo describe la

respuesta electromagnética de un *superconductor duro* “ tipo II ” en el estado mezclado donde, las regiones microscópicas llamadas vórtices se encuentran intermezcladas con regiones superconductoras. El modelo proporciona expresiones analíticas para la magnetización, M , como función del campo aplicado, H . Para conceptualizar esto consideremos un superconductor del tipo II conteniendo fuertes centros de anclaje, y por ende, una significativa densidad de corriente crítica. Para ello, nos auxiliaremos de la figura 5. Para un campo magnético aplicado H menor al campo magnético crítico H_{c1} , la magnetización de la muestra se incrementará como $-H$, ignorando efectos de demagnetización, el cual es el comportamiento típico de un perfecto diamagneto. En esta primera etapa de magnetización las corrientes fluyen de manera superficial a una profundidad necesaria para reducir el campo local a cero. Si se aplica un campo magnético más intenso, digamos H_p , las corrientes fluyen a través del volumen completo del material. En esta etapa el campo logra una penetración completa del material y se dice entonces que se encuentra el superconductor en estado mezclado. Una corriente protectora de densidad de corriente igual a la densidad de corriente crítica fluye uniformemente a través del superconductor. El perfil del campo en el interior del material es una función lineal decreciente con referencia a un extremo y en dirigida hacia el interior de la muestra. Este proceso se muestra en la figura siguiente para una geometría en forma de rebanada plana considerando que se aplica un campo paralelo a su superficie.

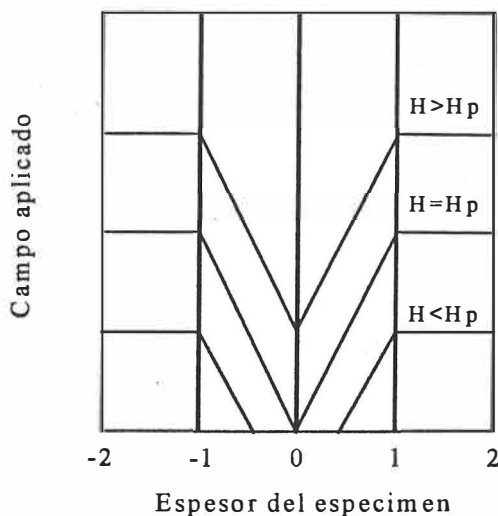


Figura 5. Distribución del campo magnético dentro de una rebanada de un superconductor de espesor $2a$ considerando que el campo se aplica de manera paralela a la superficie.

Cuando se incrementa el campo magnético más allá de H_p la magnetización decrece a medida que las regiones normales conteniendo los vórtices crecen a expensas de las regiones superconductoras. Eventualmente, si incrementamos el valor del campo magnético podremos alcanzar el valor del campo magnético crítico superior H_{c2} con lo cual el campo permeará por completo la muestra y la magnetización se hará cero. Cuando el campo decrece, la corriente fluye en la dirección opuesta y la magnetización se hace positiva. Esta descripción cualitativa puede ser visualizada adecuadamente con la ayuda de la figura 6 donde se muestra la curva de magnetización, $M(H)$, de una película gruesa irradiada con electrones en la cual se ha aplicado un campo magnético DC. En este caso se muestra el ciclo completo. Este se efectúa en tres etapas: primero el campo se incrementa hasta $+10$ KOe y posteriormente se lleva de 10 KOe hasta -10 KOe y finalmente el ciclo se cierra incrementando el campo hasta cero para completar el ciclo.

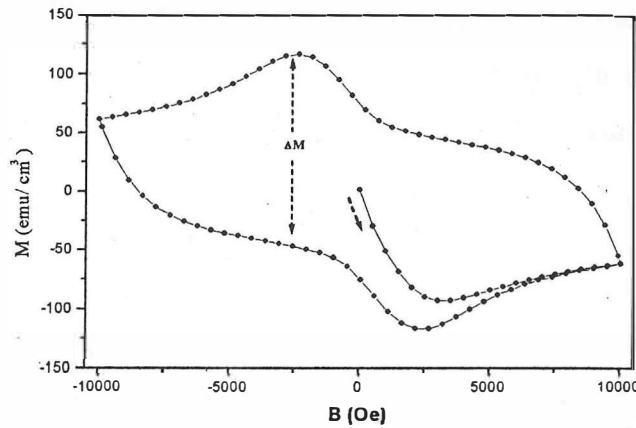


Figura 6. Curva de histéresis de magnetización para una película gruesa (30 μ m de espesor) de YBCO/Ag irradiada con electrones a 1000 kGy y medida a 5 K [Rangel *et al.*, 1999].

Las suposiciones que contiene el modelo de Bean son:

- 1) El campo H_{c1} usualmente se considera 0.
- 2) Las corrientes generadas en la superficie (supercorrientes) fluyen con una densidad igual a la densidad de corriente crítica J_c .
- 3) No existen pérdidas energéticas debido al movimiento de vórtices (flux creep).

De acuerdo a ello la curva de magnetización inicial $M(H)^-$ puede ser descrita por:

$$M(H)^- = -J_c (a/2) \quad , \text{expresada en unidades SI,} \quad (1)$$

y para el caso de la parte reversible:

$$M(H)^+ = J_c (a/2) \quad (2)$$

La diferencia en magnetización ΔM entre ambas partes del campo en forma creciente y decreciente pueden relacionarse al espesor de la muestra, a , y a la densidad de corriente en la forma:

$$\Delta M = M(H)^+ - M(H)^- = J_c \times a \quad (3)$$

de acuerdo a ello J_c puede ser calculada midiendo la amplitud del ciclo de magnetización a un campo dado. Como se aprecia en la correlación anterior, la densidad de corriente dependerá de manera inversa de la geometría del espécimen considerado. De manera general se tiene:

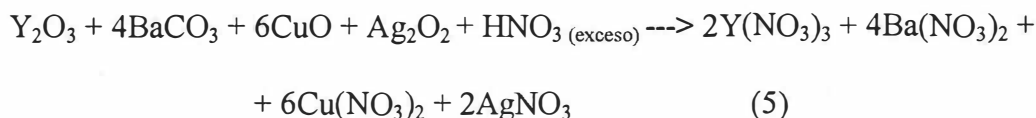
$$J_c \propto \frac{\Delta M}{[a]} \quad (4)$$

donde J_c se encuentra dada en A/cm^2 , M es la magnetización en emu/cm^3 (emu: unidades electromagnéticas, sistema CGS) y a se encuentra dada en cm.

II. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

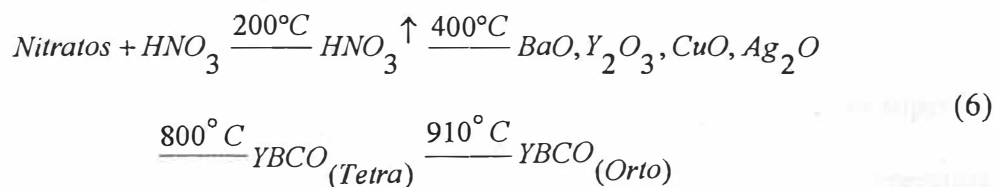
II.1 PREPARACIÓN DE LOS SUPERCONDUCTORES.

Los superconductores fueron preparados a partir de los óxidos Y_2O_3 , $BaCO_3$, CuO (99.99% de pureza) agregando plata como impureza en forma de Ag_2O_2 en proporción de 0-6.5% en peso [Galván et al., 1994]. Estos precursores fueron secados previamente a una temperatura de $400^\circ C$ por dos horas. A continuación fueron pesados y mezclados en las cantidades estequiométricamente adecuadas para preparar el superconductor $Y_1Ba_2Cu_3O_{(7-x)}$ disolviendo la mezcla en HNO_3 diluido (50% en volumen). La ruta de reacción propuesta es la siguiente:



Una vez disuelto el material se llevó a sequedad, a continuación se depositó dentro de un crisol de alúmina y se sometió a calentamiento en un horno de temperatura controlada a un ritmo de $3^\circ C/min$ hasta alcanzar $900^\circ C$ manteniendo esta temperatura por espacio de 24 horas, al término de las cuales, se permitió al material enfriar dentro a un ritmo de $3^\circ C/min$. A continuación, se sacó el material, se mezcló homogéneamente y se fabricaron pastillas de 1.5cm. de diámetro y 2mm. de espesor utilizando un troquel y prensando el material a 5 ton/cm^2 y se sometieron a un nuevo ciclo de calentamiento/enfriamiento a $910^\circ C$ a las condiciones mencionadas previamente.

El tratamiento térmico puede ser descrito en la forma siguiente:



Una vez fabricadas las pastillas se procedió a practicarles el efecto Meissner y algunas de ellas fueron seleccionadas para ser irradiadas a diferente grado de irradiación (0, 500, 1000 y 1500 kGy) mediante una fuente de radiación gamma (modelo gamma beam 651-PT) instalada en el Instituto de Física de la UNAM empleando radiación de ^{60}Co y con una dosis de 8.2 kGy/Hr ($1\text{Gy}=6.24\times 10^{15}$ eV/gr). Las muestras fueron irradiadas en presencia de aire.

Una vez irradiados los superconductores se midió su resistencia por medio del método estándar de cuatro puntas con lo cual se conoció su temperatura de transición superconductora (T_c) y la temperatura que corresponde a una resistencia cero (T_0). La densidad de corriente crítica para cada espécimen fue evaluada mediante ciclos de magnetización (M vs. B). Posteriormente se caracterizaron por microscopía óptica, difracción de rayos-X, Microscopía de barrido (SEM), Espectroscopía de electrones Auger (AES) y espectroscopía de fotoelectrones de rayos-X (XPS).

II.2 MÉTODO DE MEDICIÓN DE LA RESISTENCIA ELÉCTRICA.

A fin de determinar la temperatura a la cual ocurre la transición superconductora (T_c) se realizaron medidas de la resistencia eléctrica R en función de la temperatura T . Para tal efecto se cortaron fracciones, de dimensiones $2 \times 2 \times 5 \text{ mm}^3$ aproximadamente, de todas las muestras (ver figura 7). A continuación, se les depositó una delgada capa de pintura de oro y se hornearon por dos minutos a una temperatura de 200°C . Posteriormente, mediante un adhesivo de buena conductancia a base de plata, se fijaron cuatro contactos eléctricos hechos de alambre de Pt, marca AESAR de 99.999% de pureza y 0.0762 mm de diámetro y se hornearon a 200°C nuevamente, a fin de acelerar el proceso de endurecimiento del contacto. La pintura de oro aplicada previamente permite mejorar de manera sustancial el contacto entre los alambres y el superconductor. El diámetro de los alambres fue escogido de tal manera que sus efectos por calentamiento no afectaran las mediciones. La resolución de las mediciones de resistencia eléctrica fue del orden de $10^{-7} \Omega$. La medición se realiza haciendo pasar una corriente eléctrica a través de los dos alambres externos, mientras que por los dos interiores se mide la diferencia de potencial. El equipo empleado para estas mediciones fue un puente marca Linear Research A.C. operando a una frecuencia de 16 Hz .

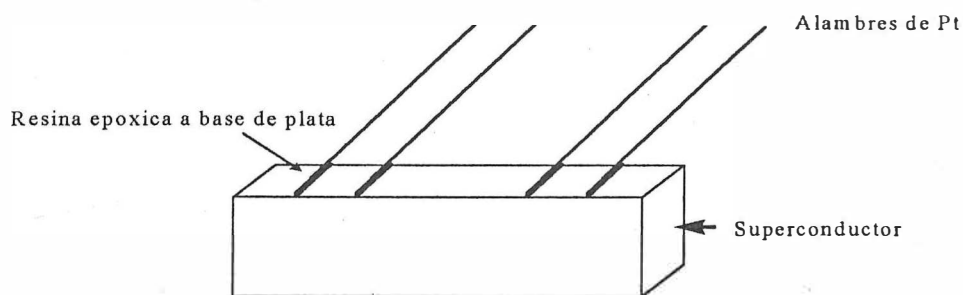


Figura 7. Diagrama esquemático del arreglo empleado para la medición de la resistividad por medio del método de las cuatro puntas.

II.3 MEDICIÓN DE LA DENSIDAD DE CORRIENTE MEDIANTE CICLOS DE MAGNETIZACIÓN (CICLO DE HISTÉRESIS DE BEAN).

Para efectuar estos análisis se cortaron muestras de forma cilíndrica aproximadamente tetragonal. Una vez cortadas se colocaron dentro de un pequeño contenedor hueco cilíndrico acoplado a una lanza y se introdujeron al magnetómetro (ver figura 8). Las mediciones fueron realizadas variando el campo aplicado entre 0 y 10,000 Oersted (0-1 Tesla) a una temperatura de 5 K, efectuando ciclos de magnetización lo cual permitió estudiar cualitativamente el anclaje de vórtices. En todos los casos el campo magnético fue aplicado en forma paralela ($H \parallel c$) a la mayor longitud de los especímenes. El equipo utilizado para este caso fue un magnetómetro Quantum Design, modelo PPMS, implementado con un SQUID (superconducting quantum interference device), operando a una frecuencia de 1000 Hz y una amplitud de campo DC de 10 Oersted.

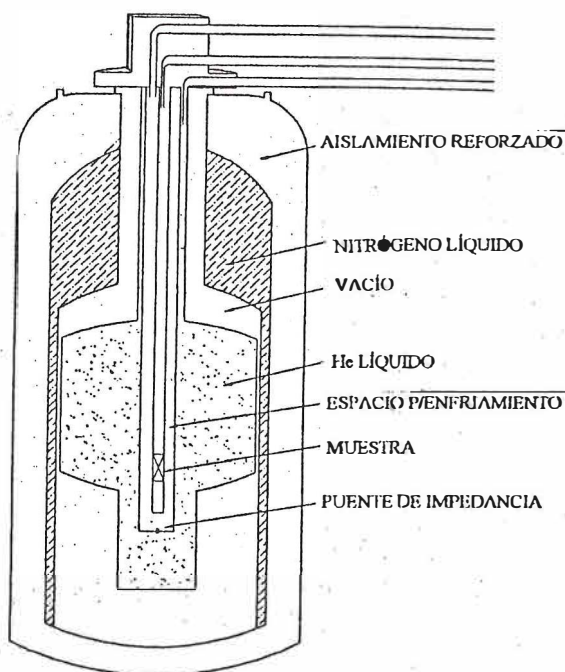


Figura 8. Dibujo esquemático del magnetómetro PPMS empleado para realizar las mediciones de magnetización.

II. 4 MICROSCOPIA DE BARRIDO (SEM) Y MICROSCOPIA ÓPTICA.

Para la observación de las muestras mediante microscopía de barrido, se tomaron fracciones de material provistos de una fractura fresca y se observaron bajo el microscopio a un voltaje de aceleración de los electrones de 10 keV. Para el caso de la microscopía óptica, se tomó una pequeña fracción de cada muestra y se embebió en resina para facilitar su manejo. Cada una de ellas se pulió de manera secuencial con lijas de tamaño de grano 600, 1000 mallas por in² y finalmente mediante lijas a base de *carburo de tungsteno* con tamaño de grano de 40 y 15 μm , respectivamente. El acabado final se dio mediante pasta de diamante de 6 y 3 μm . Una vez que el pulido fue el adecuado, las muestras se atacaron con una solución alcohólica de HNO_3 al 2% en volumen con el propósito de revelar las

fronteras de grano existentes entre cristales de YBCO. Los análisis de microscopía de barrido (SEM) fueron llevados a cabo en un microscopio JEOL JSM-5300, el cual se encuentra provisto de un sistema Kevex para realizar microanálisis.

II. 5 DIFRACCIÓN DE RAYOS-X

Para observación de las muestras se empleó el método por difracción de polvos convencional. Las muestras se prepararon de la siguiente manera. Cada una de ellas fue triturada en un mortero de ágata y se procuró que el 100% de la muestra analizada tuviera un tamaño de -200 mallas. Para ello se emplearon tamices estandarizados marca Tyler. A continuación, el material fue colocado en un portamuestras y fue analizado mediante difracción de rayos-X empleando un equipo de difracción Philips modelo XRD/X'PERT, utilizando radiación $k-\alpha$ de cobre, operando a una un voltaje de 40 kV y una corriente de 45 mA.

II.6 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICOS (TGA).

Se efectuaron análisis termogravimétricos en las muestras utilizando un equipo Stanton Redcroft DTA-TGA, modelo STA-80, empleando un flujo de nitrógeno seco. Previo al análisis las muestras se mantuvieron en flujo de nitrógeno a 100°C por una hora. El rango seleccionado para efectuar el análisis fue de 100-930°C con una velocidad de calentamiento de 20°C/min. Una vez que las muestras alcanzaron la temperatura de 930°C

se mantuvieron ahí por espacio de una hora y posteriormente se enfriaron a la misma velocidad hasta los 20°C. El rango de error de las mediciones se calculó realizando tres corridas en la muestra YBCO y resultó ser de $\pm(0.3\%)$, ver figura 22.

II.7. ESPECTROSCOPIA DE ELECTRONES AUGER (AES) Y ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES DE RAYOS-X (XPS)

Para efecto de analizar las muestras se cortó una fracción de las mismas y se colocó en un portamuestras introduciéndose al equipo estableciendo un vacío en la cámara de 1×10^{-9} Torr. A continuación, las muestras se erosionaron por un espacio de 10 minutos mediante un haz de argón a 4 KeV para eliminar posibles contaminantes, principalmente CO_2 adquirido de la atmósfera. Acto seguido, el material fue sometido a análisis. Para la espectroscopía de electrones Auger (AES) y la espectroscopía de fotoelectrones de rayos-X (XPS) se contó con un equipo ESCA/SAM modelo 560. Para estos análisis la presión base del sistema fue mantenida en 4×10^{-9} Torr. Para realizar los análisis AES la energía del haz incidente fue de 3KeV a una corriente de $0.2\mu\text{A}$, mientras que los análisis por XPS fueron llevados a cabo excitando una fuente monocromática de rayos-X provista de un ánodo de aluminio el cual fue mantenido a un voltaje de 1486.6 eV.

III. - RESULTADOS

III.1 MEDICIONES DE RESISTIVIDAD EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA.

Las mediciones de resistividad fueron realizadas por el método estándar de cuatro puntas y empleando corriente DC como se explicó previamente. A fin de evaluar el posible error en la determinación de la temperatura crítica (T_c) y de la temperatura correspondiente a una resistencia cero (T_0), se realizó una serie de mediciones en tres diferentes muestras de $Y_1Ba_2Cu_3O_{(7-x)}$ impurificadas con plata y sometidas a dosis de irradiación gamma de 0, 500 y 1500 kGy, respectivamente. De cada una de ellas se realizaron dos mediciones. Los resultados de la evaluación de T_c y T_0 se muestran en la figura 9. La barra de error que representa un (+/-) 0.3% de desviación en las mediciones demuestra que el método empleado es muy confiable y los resultados reproducibles.

Continuando con la figura 10, los resultados ahí vertidos muestran una gráfica de la resistividad de las muestras en función de la temperatura, tanto para el superconductor $Y_1Ba_2Cu_3O_{(7-x)}$ como para el $Y_1Ba_2Cu_3O_{(7-x)}$ impurificado con Ag_2O_2 . Para efecto de brevedad el superconductor $Y_1Ba_2Cu_3O_{(7-x)}$ se nombrará de aquí en adelante como YBCO y el superconductor $Y_1Ba_2Cu_3O_{(7-x)}$ impurificado con plata como YBCO/Ag. El superconductor YBCO inicialmente tuvo una temperatura de transición al estado superconductor de 92.2K mientras que el compuesto YBCO/Ag tuvo una T_c de 91.6K. Curvas (2) y (1), respectivamente. La temperatura para una resistencia cero, T_0 , alcanzada

para ambas muestras fue de 88.4K para el YBCO y de 89.2K para el YBCO/Ag. Estos resultados dan una amplitud de la transición superconductora (ΔT_c) de 3.8 K para el superconductor YBCO mientras que la muestra YBCO/Ag presenta una amplitud de 2.4K. Como es sabido, la modificación en el valor en T_c para un superconductor dado está directamente relacionada con el contenido de oxígeno, mientras que T_0 se encuentra relacionada con el arreglo microestructural alcanzado. Por lo que estos resultados demuestran que la plata posee un efecto directo sobre la amplitud de la transición superconductora. Resultados previos obtenidos por Weinberger [Weinberger *et al.*, 1989], Chopra [Chopra *et al.*, 1996], Cohen [Cohen *et al.*, 1991] soportan tal aseveración. Las muestras sin contenido de plata, de manera general, aumentaron su valor de resistividad a temperatura ambiente (295K) en forma proporcional al nivel de irradiación. Alcanzándose una resistividad de hasta ocho veces su valor inicial de $\rho=0.0422 \Omega\text{-cm}$ para la dosis de irradiación de 1500 kGy según se aprecia en la tabla II. En cuanto a las muestras YBCO/Ag estas también aumentaron su valor de resistividad con la dosis de irradiación pero estos siempre resultaron inferiores a los obtenidos para el mismo nivel de irradiación en muestras de YBCO. Esto es comprensible dado que la plata, que es un buen conductor se sitúa en huecos, porosidades y fronteras de grano y por ende mejora la conducción eléctrica de las muestras. Como se observa en la figura 10 próxima las muestras irradiadas a altas dosis de 1500 kGy tienen al final de la transición superconductora una caída prolongada, la cual es característica de que ha ocurrido un rompimiento de enlaces débiles en las muestras. Tal aseveración se verá confirmada por los resultados obtenidos mediante medidas de magnetización, sección III.3. Una caída abrupta en el valor de la resistencia al

alcanzar la temperatura crítica es indicativa de una muestra bien lograda con buena conectividad entre granos. Lo cual da como consecuencia que la amplitud de la transición superconductora presente un valor bajo.

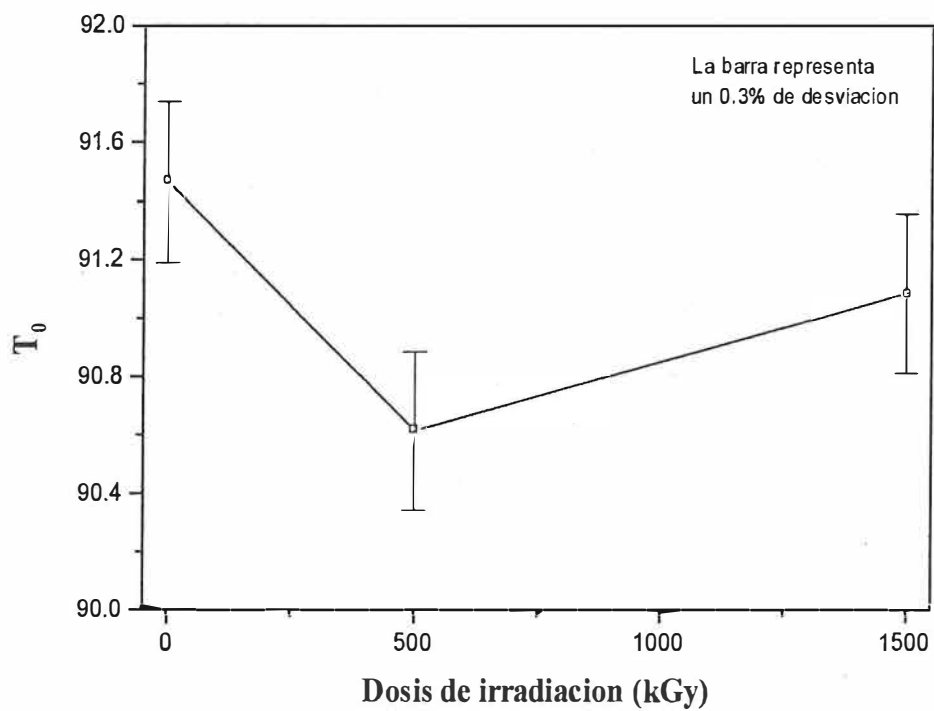
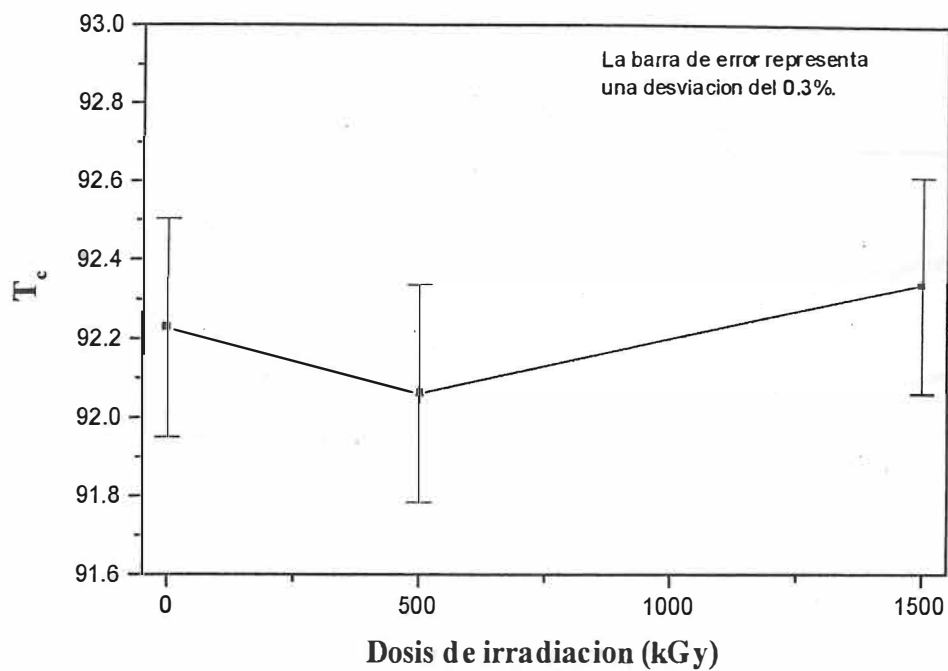


Figura 9. Determinación de T_c y T_0 en muestras YBCO/Ag sometidas a dosis de irradiación gamma de 0, 500 y 1500 kGy.

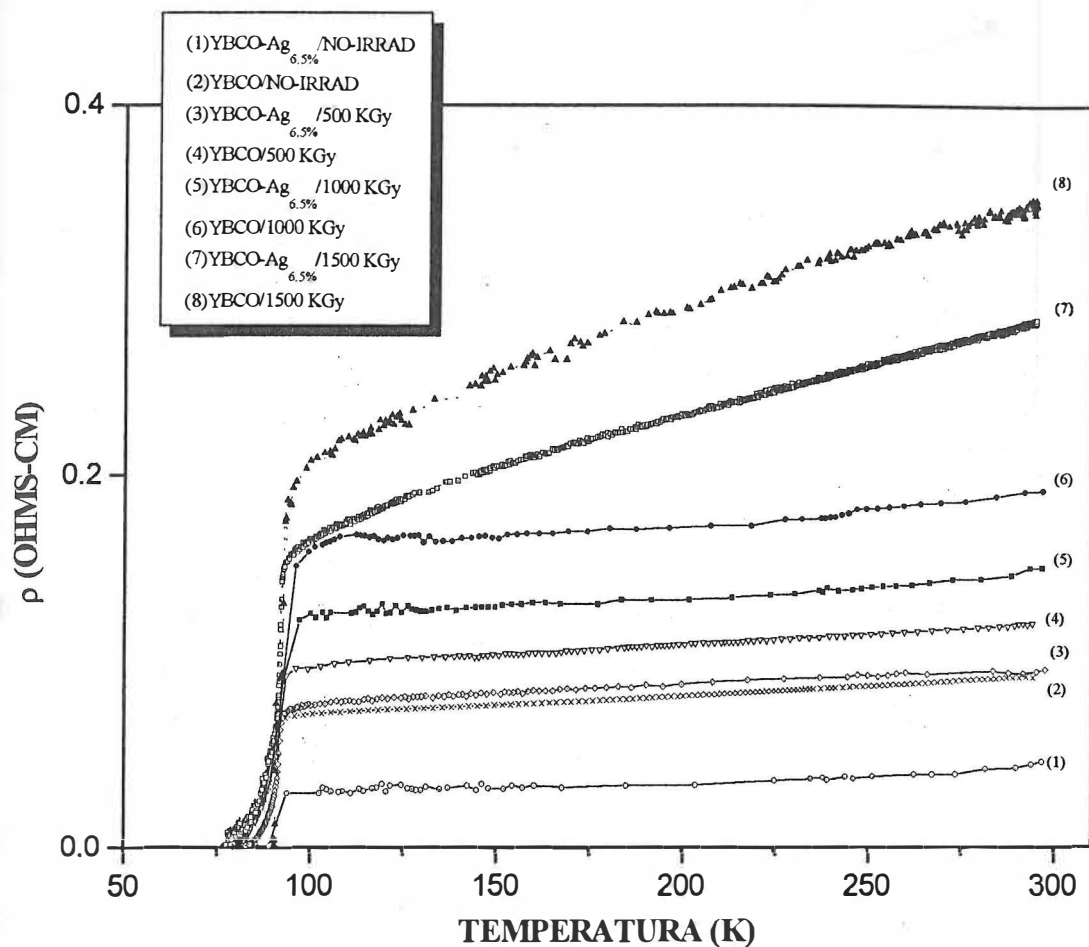


Figura 10. Dependencia de la resistividad en función de la temperatura de los superconductores YBCO e YBCO/Ag para las muestras no irradiadas (1,2) y las subsecuentes irradiadas a 500 kGy (3, 4), 1000 kGy (5, 6) y 1500 kGy (7, 8). En general, se observa un incremento de la resistividad en función de la dosis de irradiación. Los valores de resistividad fueron siempre más bajos para los especímenes con adición de plata.

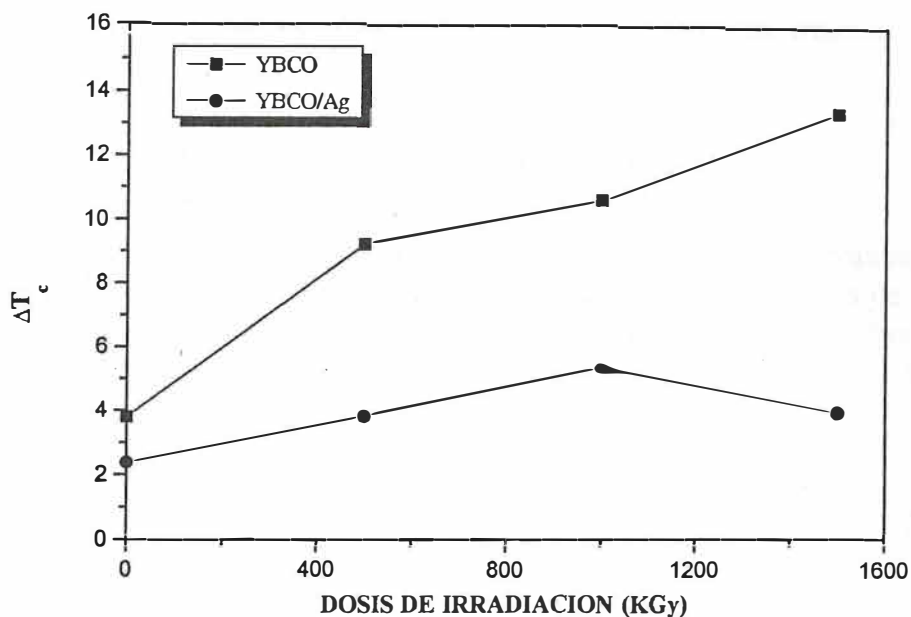


Figura 11. Gráfica representativa de la amplitud de la transición superconductora en función de la dosis de irradiación para muestras YBCO e YBCO/Ag.

En la tabla II se resumen datos obtenidos de las curvas de resistividad vs. Temperatura. La tabla contiene los datos de temperatura crítica (T_c), la temperatura correspondiente a una resistencia cero (T_0), la resistividad de cada una de las muestras evaluadas a un valor de temperatura de 295K y la amplitud de la transición superconductora (ΔT_c). Esta última se ha graficado en la figura 11 en función de la dosis de irradiación para cada una de las muestras y se observa una mayor variación en los superconductores sin contenido de plata. Según Polyak et al. [Polyak *et al.*, 1990] la diferencia en cuanto a la agudeza de la transición superconductora en muestras YBCO irradiadas está asociada con un ordenamiento inestable del oxígeno O4 dentro de la celda, ver figura 1. Por otro lado, las muestras de YBCO/Ag muestran un comportamiento casi lineal dentro de un gran intervalo de dosis de irradiación lo cual significa que los

parámetros T_c y T_0 han resultado menos sensibles a los efectos de irradiación en estas muestras.

Tabla II. Resultados de la resistividad como función de la temperatura para los especímenes de YBCO e YBCO/Ag sometidos a diferentes dosis de irradiación gamma. T_c : temperatura crítica, T_0 : temperatura correspondiente a una resistencia cero, ρ : resistividad de las muestras medida a temperatura ambiente. ΔT_c representa la amplitud de la transición superconductora.

ESPÉCIMEN	T_c	T_0	ρ (Ohms-cm)	ΔT_c
YBCO	92.20	88.40	0.0422	3.80
YBCO-500 kGy	92.21	83.00	0.1161	9.21
YBCO-1000 kGy	92.17	81.60	0.1911	10.57
YBCO-1500 kGy	92.09	78.75	0.3498	13.34
YBCO/ Ag _{6.5%}	91.60	89.20	0.0454	2.40
YBCO/ Ag _{6.5%} -500 kGy	91.94	88.11	0.0947	3.83
YBCO / Ag _{6.5%} -1000 kGy	92.27	86.92	0.1492	5.35
YBCO / Ag _{6.5%} -1500 kGy	92.50	88.56	0.2820	3.94

III.2 RESULTADOS DE MICROSCOPIA ÓPTICA Y MICROSCOPIA DE BARRIDO (SEM).

III.2.1 MICROSCOPIA ÓPTICA.

En la figura 12 (a-f) se muestran imágenes de microscopía óptica correspondientes a las muestras sometidas a diferentes dosis de irradiación. El objetivo de esta etapa fue llegar a conocer el efecto que ha tenido la irradiación sobre la microestructura de las muestras. Las imágenes 12 (a-c) corresponden al superconductor YBCO sometido a las dosis de 0, 500 y 1500 kGy, figuras 12 (a), 12 (b) y 12 (c), respectivamente. La figura 12 (a) muestra una estructura de cristales con tamaño y distribución al azar características de este compuesto. A *grosso modo*, es posible observar como los grandes cristales presentes en el material original, fig. 12 (a), van siendo fragmentados a medida que la dosis de irradiación se incrementa, llegando a obtenerse una estructura cristalina, ver fig. 12 (c), con regiones de material amorfo y pequeños cristales del orden de $11\mu\text{m}$ o aún menores. En cuanto a la estructura presentada por las muestras de YBCO/Ag, figuras 12 (d-f), inicialmente muestran una mejor estructura lograda por la inclusión de plata con cristales de hasta $20\mu\text{m}$, medida a través de su mayor longitud. Al igual que en el compuesto sin adición de plata es posible observar una gran cantidad de maclas, características de una estructura que no ha logrado relajarse completamente y que se encuentran siempre presentes en compuestos de YBCO sinterizados [Diko P., *et al.*, 1993]. Se ha reportado que la adición de plata en superconductores de YBCO obtenidos por las técnicas de texturizado (melt

texturing) suprime en gran medida la aparición de maclas y microfracturas [Meng L. *et al.*, 1991].

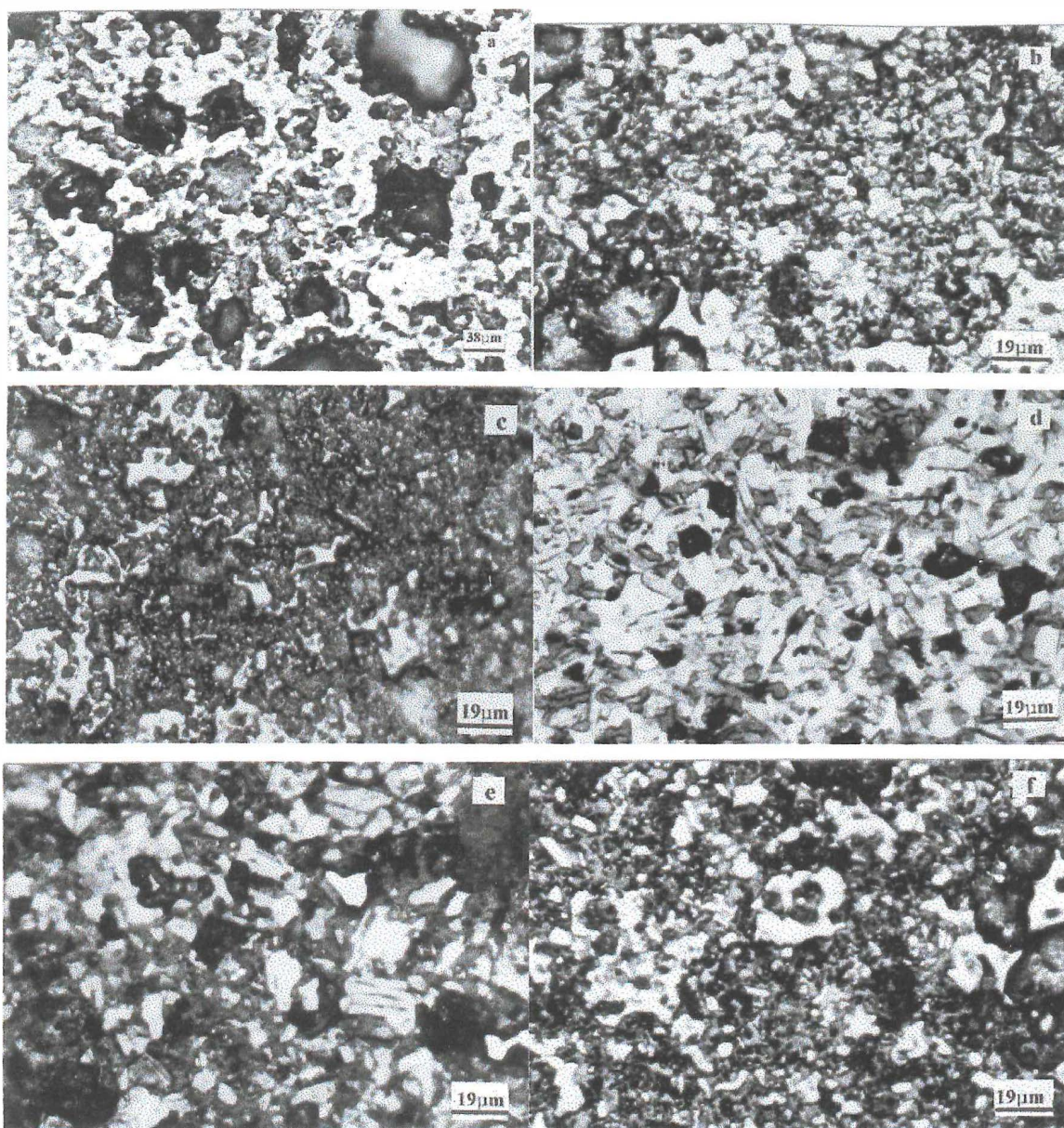


Figura 12. Fotomicrografías de las muestras YBCO, figuras 12 (a-c) e YBCO/Ag. Los especímenes mostrados en las figuras 12 (d-f) fueron atacados con nital al 2% para efecto de revelar los cristales presentes. Las imágenes muestran una disminución gradual del tamaño de los cristales bajo la influencia de la irradiación. Los cristales logrados inicialmente de YBCO/Ag son más grandes y definidos que aquellos sin adición de plata.

III.2.2 MICROSCOPIA DE BARRIDO

Los resultados obtenidos a través de la microscopía de barrido son mostrados en la figura 13. En todos los casos, las imágenes fueron tomadas de especímenes provistos de una fractura fresca. El objetivo que perseguíamos en esta etapa era mostrar las modificaciones alcanzadas dentro del volumen de las muestras por efecto de la irradiación y de ser posible, localizar la plata dentro de las muestras de YBCO/Ag para conocer su distribución, localización, o bien, la forma en que esta se presenta en las diferentes muestras. Las imágenes correspondientes a los especímenes de YBCO, figuras 13 (a-c) permiten ver inicialmente grandes cristales, los cuales bajo el efecto de irradiación, comienzan a mostrar regiones que han sufrido transformación, fig. 13 (b), coexistiendo con regiones cristalinas. Para dosis elevadas de irradiación, 1500 kGy, se presenta una estructura que consta de regiones totalmente amorfas. Esta morfología no es característica 13 (c) de todo el material, ya que como se observó previamente en las imágenes de microscopía óptica, para esta dosis particular de irradiación aún se tienen pequeños cristales de YBCO del orden de micras. En cuanto a las fotomicrografías correspondientes a las figuras 13 (d-f), estas muestran imágenes de superconductores YBCO/Ag con granos grandes y sobre algunos de ellos se encontró plata en forma globular. En este caso, se han señalado con flechas las regiones en las cuales a través de la técnica de EDS se detectó la presencia de plata. Como se demostrará posteriormente, la plata se encontró asociada al oxígeno como Ag_2O (donde Ag^{+1}). En las imágenes subsecuentes se observa la manera en la cual los grandes agregados cristalinos de YBCO han sido fracturados debido a la

irradiación. En la fotomicrografía correspondiente a la muestra de YBCO/Ag irradiada a 1500 kGy se revela la presencia de cristales de YBCO rodeados por material amorfo. Análisis realizados mediante difracción de rayos-X nos llevaron a concluir que es muy probable que este material que en primera instancia sufre transformación, pertenezca a especies que inicialmente no alcanzaron su transformación química o bien productos laterales de reacción, tales como el $\text{Y}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_1\text{O}_5$ o el BaCuO_2 . Estos compuestos llegan a formarse fácilmente ante ligeras desviaciones de las condiciones de presión, temperatura, o composición según trabajos teóricos realizados por Andersen, Fontaine y Ceder [Andersen, N. H., et al, 1990, Fontaine, D. *et al.*, 1987, Ceder, G. *et al.*, 1991], así como reportes experimentales por Lee y Lee [Lee, B. J. and Lee, D. N., 1991].

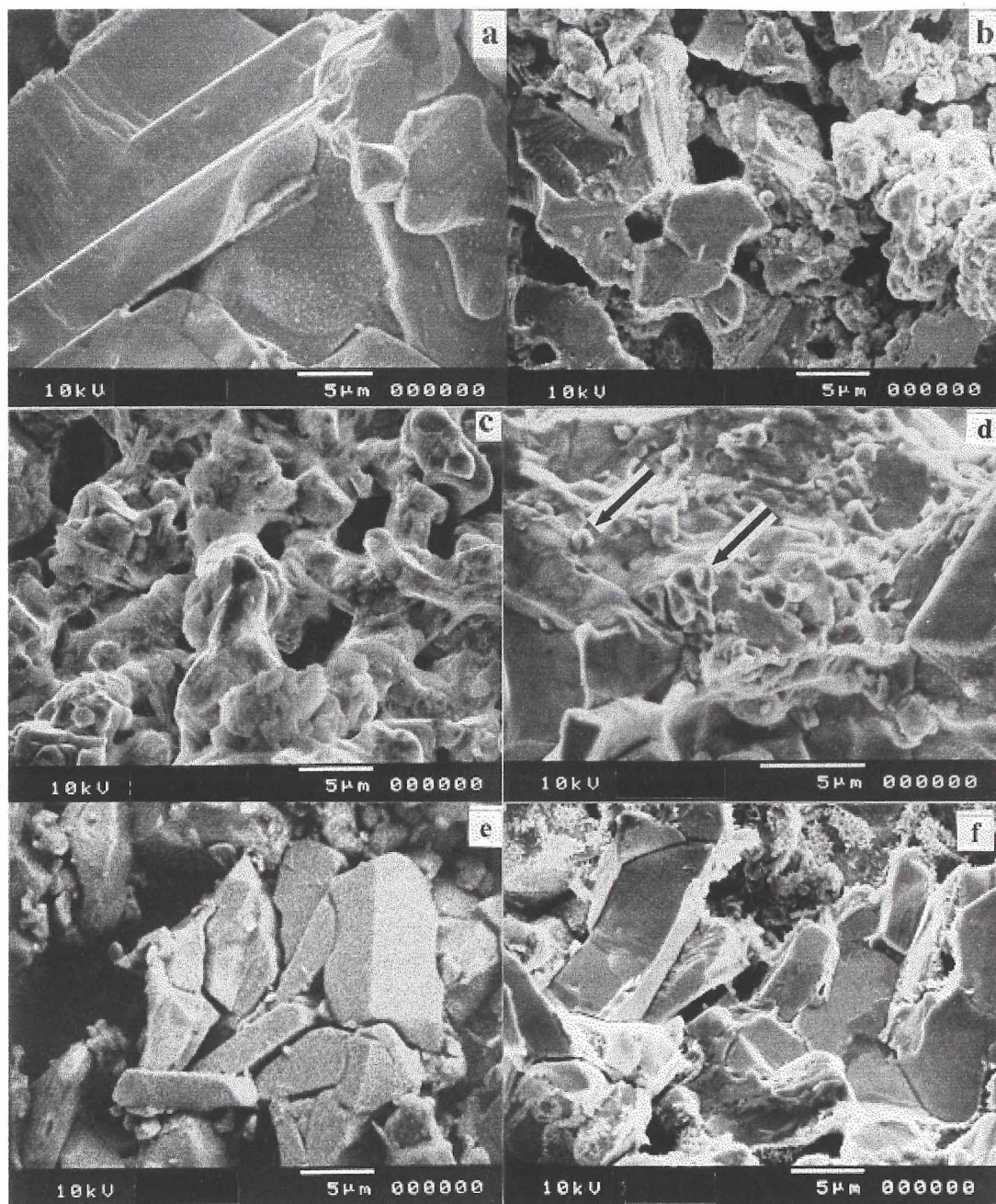


Figura 13. Fotomicrografías SEM de las muestras YBCO e YBCO/Ag obtenidas a partir de una fractura fresca. La figura 13 (a) es una imagen de YBCO sinterizado. La imagen subsecuente, 13 (b), muestra la aparición de regiones modificadas microestructuralmente y en 13(c) una zona altamente deformada bajo una dosis de 1500 kGy. La figura 13 (d) muestra con flechas regiones con pequeños cúmulos de plata del orden de $1.5\mu\text{m}$ detectados a través de EDS.

III.3 MEDICIONES DE DENSIDAD DE CORRIENTE CRÍTICA A TRAVÉS DE CICLOS DE MAGNETIZACIÓN.

El estudio del incremento de la densidad de corriente crítica intergranular ha resultado controversial [Mezzetti, E. *et al.*, 1996] debido a que la irradiación por diversos medios no siempre proporciona resultados satisfactorios. Lo anterior significa que si ha habido una deficiente preparación del superconductor, es decir, que este contenga una gran cantidad de huecos, granos desalineados y fases espurias presentes, entonces el hecho de irradiar traerá como consecuencia un incremento del desorden interno al romper los enlaces débiles presentes entre granos, restringiendo con ello posibles vías para la percolación de la corriente. En cambio, si el superconductor presenta una estructura altamente densa o con granos bien alineados, la irradiación resultará benéfica creando sitios de anclaje para los vórtices. Experimentalmente se ha encontrado que la densidad de corriente crítica es altamente dependiente del ángulo de desorientación entre granos y que las muestras que presentan tal característica son altamente sensibles a un campo magnético aplicado [Jagannadham J. y J. Narayan, 1994]. En forma aproximada se considera que un ángulo entre granos $\theta > 10-12^\circ$ es la causa de un valor bajo en J_c .

En el presente estudio, una vez que se irradiaron las muestras se realizaron ciclos de magnetización (M vs. B). La densidad de corriente fue calculada a partir de la amplitud (ΔM) del ciclo de magnetización empleando el modelo de Bean [Bean C.P., 1962, Bean C. P., 1964] expuesto anteriormente, sección I.2.6, por medio de la expresión:

$$J_c = \frac{10\Delta M}{\left[a - \frac{a^2}{3b}\right]} \quad (7)$$

Donde el campo $H \parallel c$. La dimensión c en nuestro caso es la mayor longitud de las muestras y a , b las dimensiones (expresadas en cm) perpendiculares al campo aplicado. La magnetización tienen unidades de emu/cm^3 (electro magnetic units por sus siglas en inglés) y la densidad de corriente en A/cm^2 . Estos ciclos se presentan en las figuras 14 y 15. Para superconductores YBCO e YBCO/Ag, respectivamente. Al comparar los ciclos de magnetización se observa una mayor amplitud en aquellos que han sido irradiados. Una mayor amplitud del ciclo será proporcional a la capacidad del superconductor para anclar los vórtices presentes.

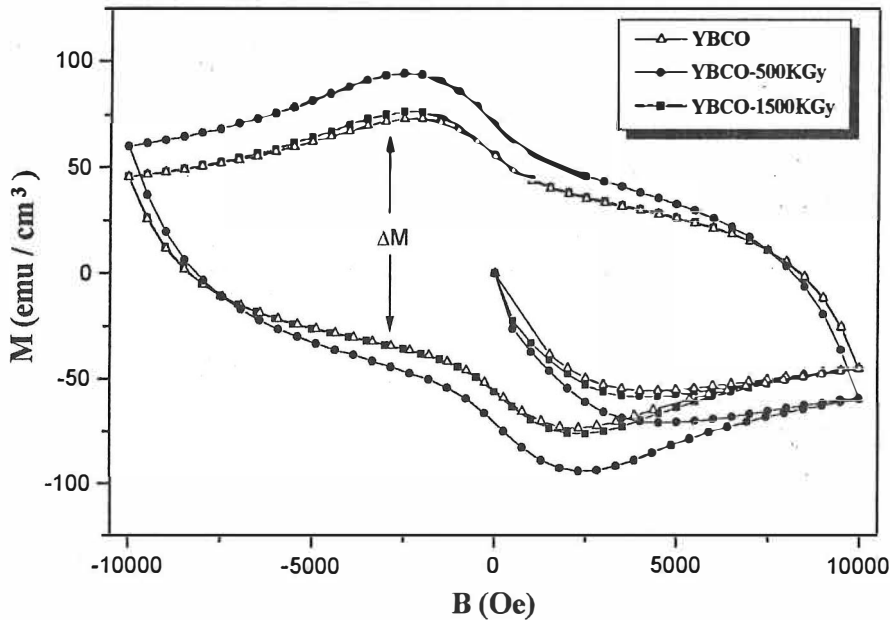


Figura 14. Ciclos de histéresis de magnetización para superconductores YBCO irradiados a 0, 500 y 1500 kGy.

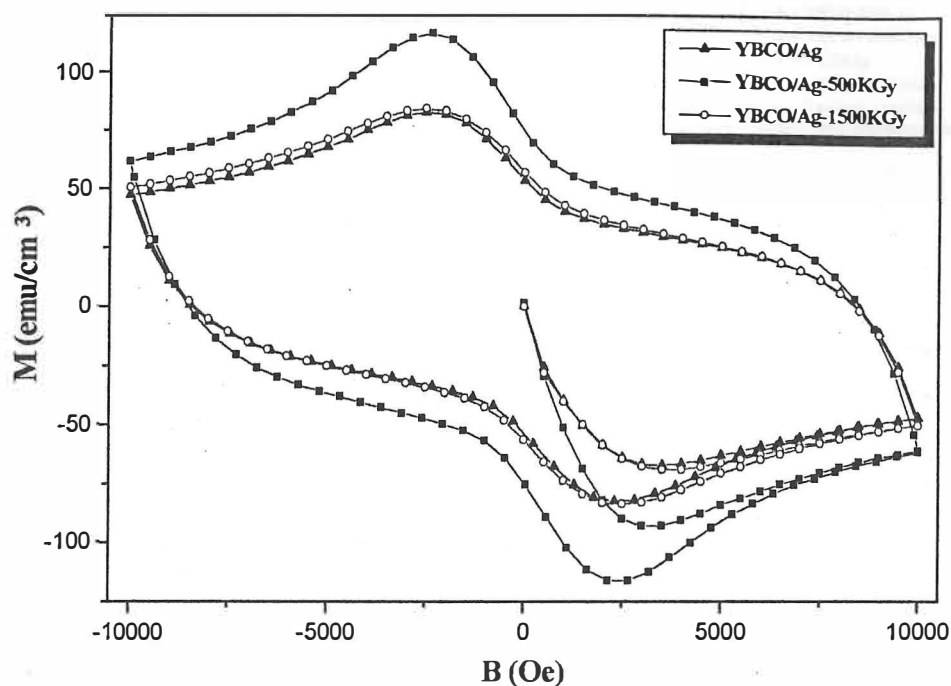


Figura 15. Ciclos de histéresis de magnetización para superconductores YBCO/Ag irradiados a 0, 500 y 1500 kGy.

A partir de la expresión para la ley de Bean presentada anteriormente es posible calcular la densidad de corriente para cada muestra en función del campo magnético aplicado. Los resultados se muestran en la figura 16.

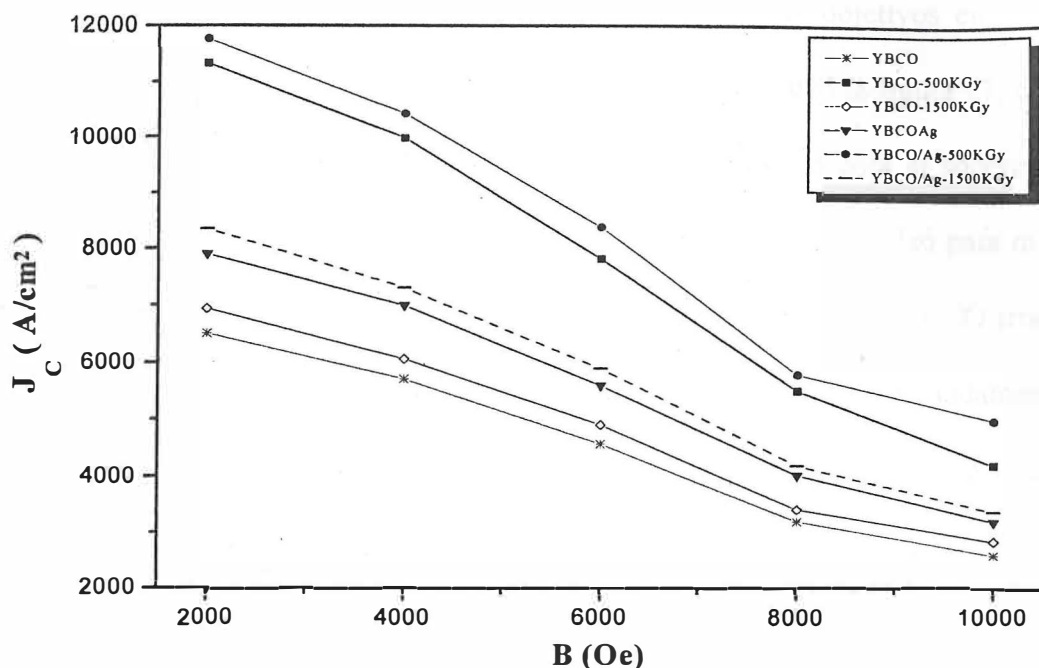


Figura 16. Curvas de densidad de corriente crítica para las muestras superconductoras YBCO e YBCO/Ag calculadas a partir de los datos de M vs B .

Las curvas contenidas en la figura 16 nos muestran que los especímenes YBCO poseen una densidad de corriente crítica que se incrementa con la dosis de irradiación hasta un valor crítico de dosis de irradiación de 500 kGy para luego decrecer. Los valores de densidad de corriente crítica de los superconductores YBCO/Ag son superiores y también muestran un incremento en función de la dosis de irradiación hasta 500 kGy y una disminución de J_c a dosis superiores. Los valores resumidos en la figura podrían considerarse exagerados en comparación de los 2000-3000 A/cm² obtenidos en muestras bien sinterizadas por el método estándar de compactación y molienda, si no tomamos en consideración que se encuentra mezclado el valor de la densidad de corriente intergranular con aquella que corresponde a la densidad de corriente que circula dentro de los granos, es

decir, la intragranular. Por tal razón y para efecto de ser más objetivos en cuanto a la influencia de la irradiación gamma sobre el valor de J_c se construyó la figura 17, en la cual se ha dividido el valor de J_c de cada muestra sobre la J_c obtenida para el superconductor YBCO estándar, es decir, sin irradiar y sin adición de plata. Esto se realizó para diferentes valores del campo magnético. De ella es posible inferir que la muestra YBCO irradiada a 500 kGy ha aumentado su densidad de corriente crítica en 1.75 aproximadamente para luego disminuir su valor hasta 1.1 veces la densidad de corriente del YBCO para un valor de radiación de 1500 kGy. Para el caso de las muestras con plata, el superconductor YBCO/Ag sin irradiar mostró una J_c de 1.2 veces el valor de YBCO nativo. Para la muestra YBCO/Ag sometida a 500 kGy de irradiación se aprecia un incremento de 1.59 mientras que la muestra YBCO/Ag irradiada con 1500 kGy decreció su valor de J_c hasta 1.1 veces el valor de YBCO/Ag. Este comportamiento es previsible debido a que la irradiación propicia que una gran cantidad de enlaces débiles, presentes en las fronteras de grano, sean suprimidos. De tal manera que a un nivel de irradiación dado la densidad de corriente crítica se verá disminuida y eventualmente tenderá hacia valores más bajos, a medida que el material se vea mayormente afectado en su microestructura. Este resultado concuerda con las observaciones de las imágenes obtenidas mediante las diferentes técnicas de microscopía utilizadas en las que se aprecia la manera en la que la irradiación propicia el aislamiento y la disminución del tamaño de los granos. De manera más notable para el YBCO y en segundo término para el YBCO/Ag

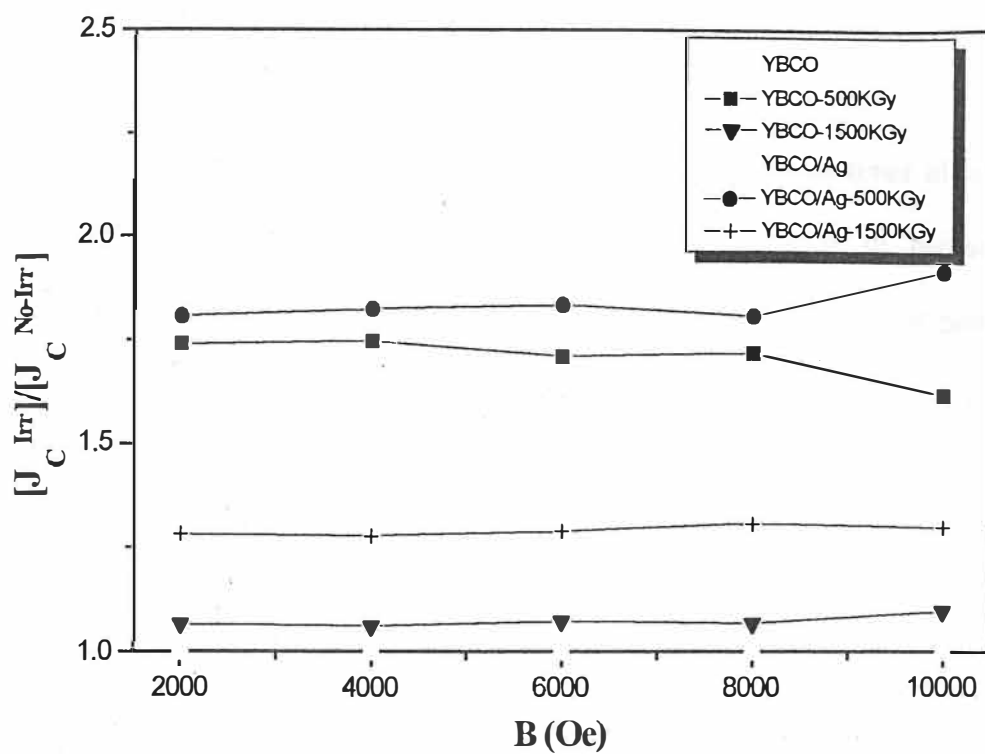


Figura 17. Gráfica normalizada de la densidad de corriente crítica para las muestras de YBCO e YBCO/Ag.

III.4 ESTUDIOS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Cuando se realizan estudios cerca de la influencia que pueda tener algún tipo de radiación sobre algún material en particular es muy común que se piense que la microestructura del material en estudio haya sufrido transformaciones. Ello es debido a las altas energías que usualmente emplean las fuentes empleadas para irradiación. Los cambios frecuentemente encontrados bajo esos estudios son la creación de algún tipo de defectos o cambios a nivel microestructural cuando la radiación ha sido capaz de afectar el arreglo atómico interno del material. Un método adecuado para estudiar tales cambios es la difracción de rayos X. A través de los resultados que arroja esta técnica y aplicando métodos indirectos es posible determinar cambios en las dimensiones de la celda o bien otras modificaciones tales como la disminución o aumento en el tamaño del cristal analizado. Bajo esta consideración, se realizaron estudios de difracción de rayos X tanto en las muestras de YBCO e YBCO/Ag como aquellas que fueron irradiadas. La figura 18 muestra los espectros de rayos X de muestras de YBCO sometidos a radiación de 0, 500, 1000 y 1500 kGy. En la estructura inicial 18 (a) se han indexado las principales reflexiones de acuerdo a la estructura $Y_1Ba_2Cu_3O_7$, la tarjeta de difracción correspondiente se encuentra localizada en el apéndice B. En primera instancia se aprecia a partir de la figura 18 (b) que existe una evidente transformación en los picos correspondientes a la fase $BaCuO_2$ que aparecían inicialmente entre $2\theta=28-31^\circ$. Estos han desaparecido como consecuencia de una amorfización debida a la radiación. Esta desaparición parece ser alcanzada de manera gradual ya que a radiaciones intermedias, menores a 1500 kGy, aún se

observan pequeñas trazas. A fin de corroborar esta teoría nos dimos a la tarea de preparar compuestos de CuO , BaO y BaCuO_2 a partir de los mismos óxidos con los cuales se habían preparado previamente los superconductores e irradiándolos con rayos gamma a dosis de 0, 500 y 1500 kGy. Aparentemente los óxidos de cobre y bario no fueron afectados significativamente mientras que el óxido compuesto de bario y cobre mostró un decremento en las reflexiones comprendidas entre $2\theta = 40-50^\circ$ y en su reflexión principal (600), ver figura 20. De forma contraria, la reflexión (422) mostró un incremento progresivo con la dosis de irradiación en su intensidad relativa. En cuanto al superconductor YBCO, las reflexiones (030), (050), (041) (060) parecen ser más agudas a consecuencia de la irradiación. Resultados similares han sido observados por nuestro grupo en películas gruesas superconductoras irradiadas con electrones [Rangel *et al.*, 1999] o bien en muestras en volumen [López *et al.*, 1998].

En la figura 19 se presentan los espectros de difracción correspondientes al YBCO/Ag. En el espectro inicial, 19 (a), se han indexado los picos de acuerdo al sistema $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. De nuestros estudios se desprende que la plata presente se encontraba asociada al oxígeno formando el compuesto Ag_2O (Ag^{+1}) o bien en estado metálico (Ag^0). A este respecto, existe una marcada controversia en cuanto al estado metálico que presenta la plata cuando se adiciona en estos compuestos. Algunos autores reportan haber encontrado plata en estado metálico [Behera *et al.*, 1997] o bien como Ag_2O [Galván *et al.*, 1994]. Una observación adicional fue encontrar que el pico correspondiente a la plata crecía con el nivel de irradiación, lo cual posee una explicación lógica. Inicialmente las

partículas de plata, sin considerarse a la plata que logra introducirse dentro de la celda, se encuentran dispersas en las fronteras de grano, relleno de huecos, o bien como partículas de forma esférica depositadas sobre los granos de YBCO. Estas partículas poseen tamaños aproximados de $0.5\mu\text{m}$, según se desprende del análisis de las fotomicrografías de SEM, sección III.2.2. Este tamaño inicial de las partículas no permite tener una señal intensa de la plata en el patrón de rayos X. Bajo intensa radiación las partículas de plata tienden a aglomerarse y como consecuencia observamos un crecimiento de la señal en los picos correspondientes a ella. Al igual que en las muestras sin contenido de plata en la región $2\theta=28-31^\circ$ se encuentran presentes óxidos en la muestra inicial. Estos sufren alguna transformación con la radiación y no fue posible detectarlos posteriormente tal como se aprecia en la figura 19.

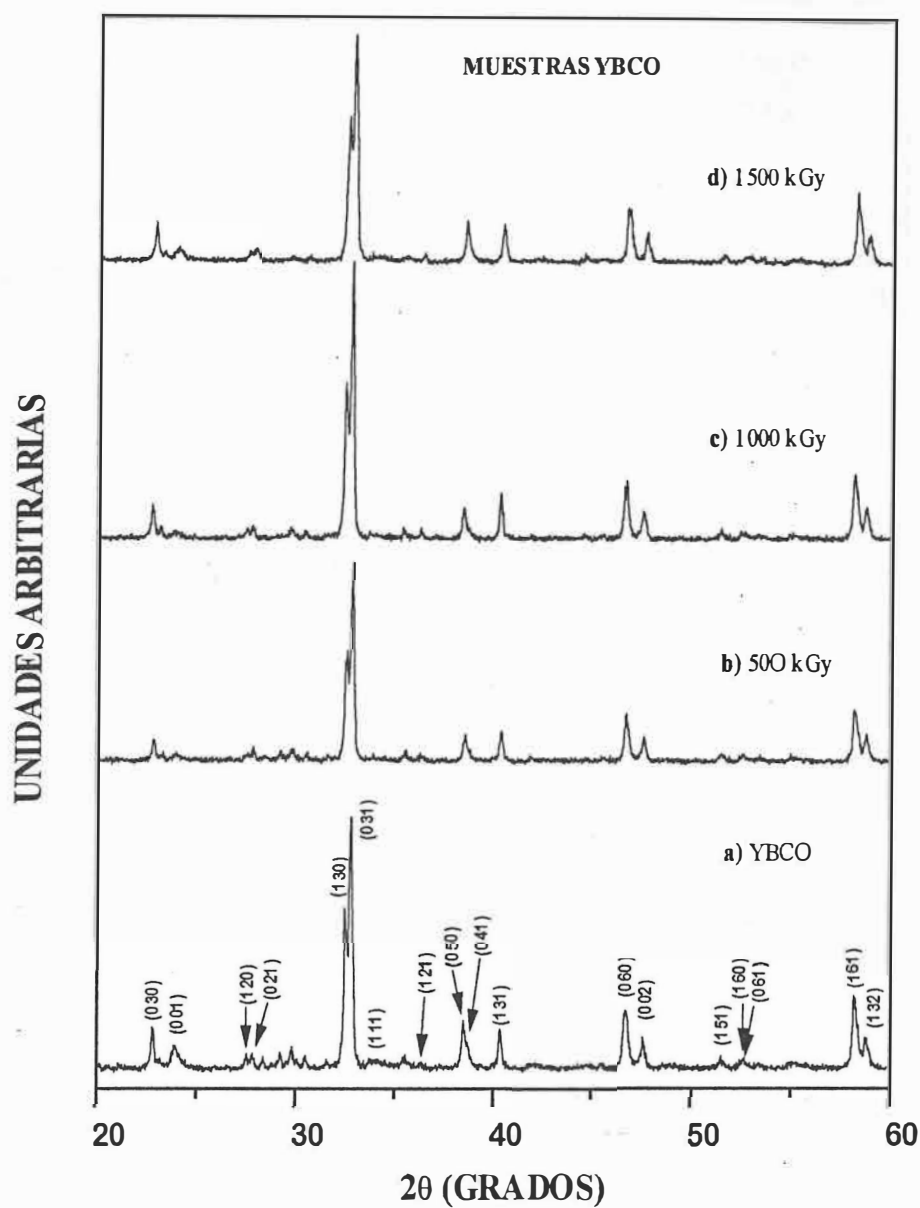


Figura 18. Patrones de difracción de rayos X de los superconductores YBCO irradiados a 0, 500, 1000 y 1500 kGy, respectivamente. Los planos se han indexado de acuerdo a la fase $Y_1Ba_2Cu_3O_7$.

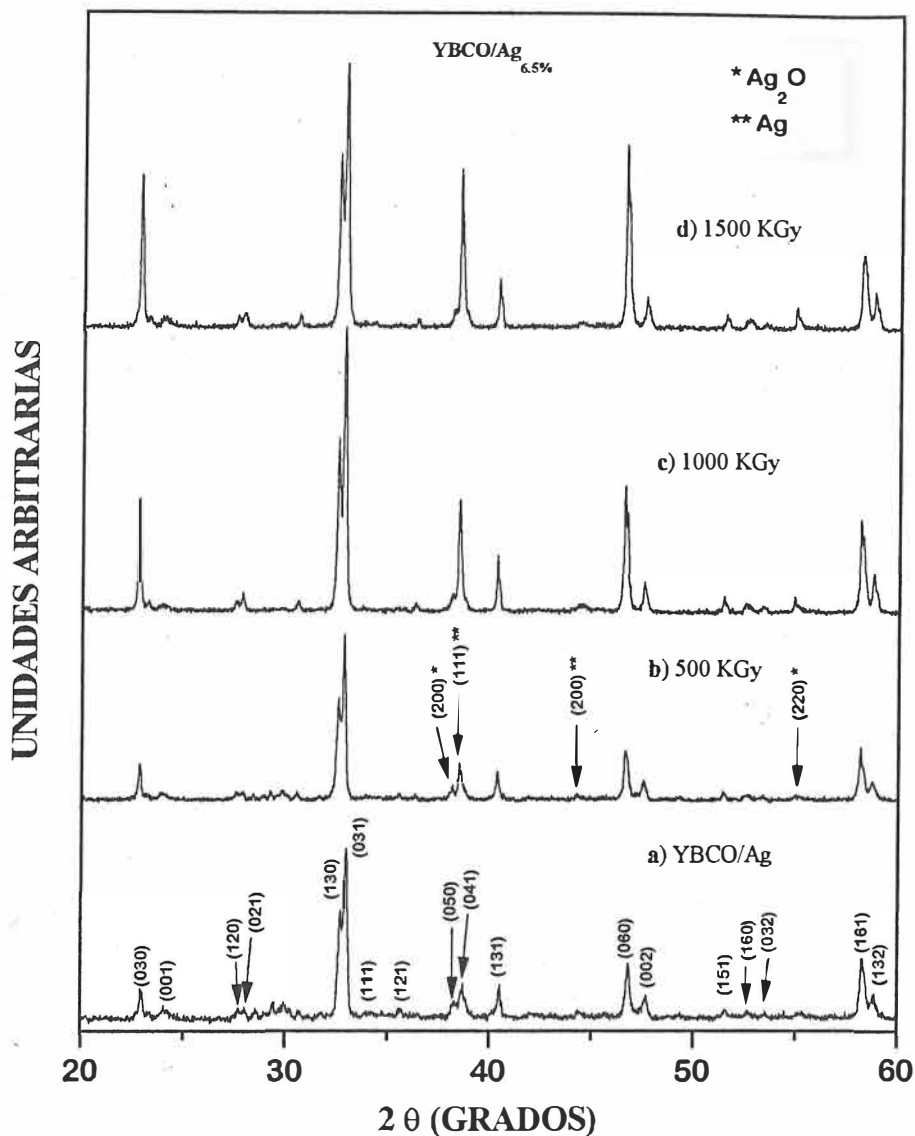


Figura 19. Patrones de difracción de polvos de los superconductores YBCO/Ag. Las muestras fueron irradiadas a 0, 500, 1000 y 1500 kGy, figuras a), b), c) y d) respectivamente. Al igual que en la figura 18 se observa un crecimiento de la señal correspondiente a algunas reflexiones siendo más notable que en las muestras YBCO. Los picos correspondientes a las especies Ag⁰ y Ag₂O también muestran un incremento en su señal.

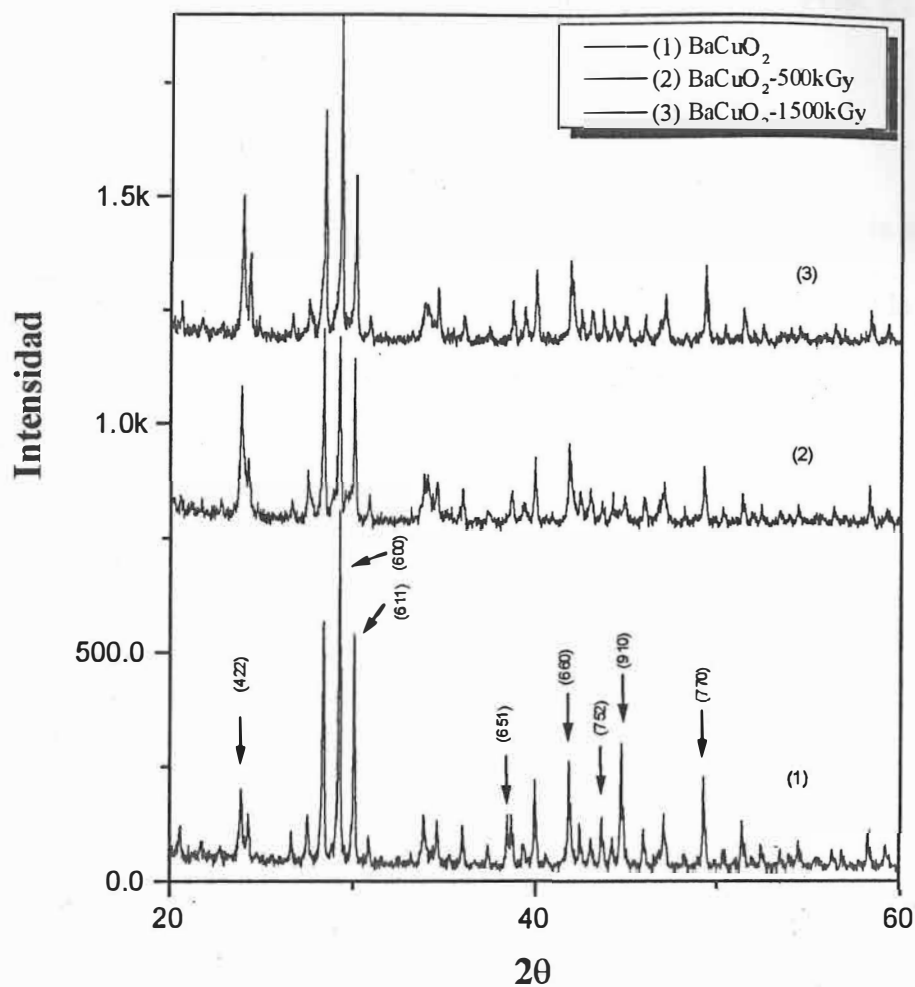


Figura 20. Patrones de difracción de polvos de una muestra de BaCuO_2 sometida a irradiación con rayos- γ a dosis de 0, 500 y 1500 kGy, respectivamente.

III.4.1 CÁLCULO DE LAS DIMENSIONES DE LA CELDA POR EL MÉTODO RIETVELD.

A fin de conocer si como un efecto de la adición de plata y/o de la irradiación, el sistema YBCO ha sufrido alguna modificación en las dimensiones de la celda se realizó un cálculo de las dimensiones a , b , c de la estructura por medio de la técnica de refinamiento de Rietveld. Para efectuar el cálculo se empleó el programa Powder Cell versión 2.0. La tabla III resume los resultados correspondientes y las figuras 21 y 22 son ejemplos gráficos de tales cálculos. A fin de mostrar de una manera más clara los resultados obtenidos, se elaboraron las gráficas 23 a 25. La gráfica 23 muestra una variación en las dimensiones de la celda por el efecto de la adición plata. La variación observada en cada uno de los ejes cristalinos indica que la mayor variación ocurrió en el eje a y la menor en el eje c , es decir; $a > b > c$. En cuanto al efecto que representa la irradiación en el sistema YBCO los resultados indican una expansión de la celda a dosis bajas de irradiación, 500 kGy. La variación resulta más acentuada en los ejes a y b (0.08%) mientras que el eje c revela una pequeña variación de 0.04%. Los resultados para el YBCO hasta aquí discutidos podrían estar muy cercanos al límite de validez de la técnica. Por lo que la variación observada en las dimensiones de la celda deben de considerarse de manera cualitativa. De manera global se observa un decrecimiento en el volumen de la celda del 0.09% para una dosis de irradiación de 1500 kGy. En cuanto a las muestras YBCO/Ag sometidas irradiación, figura 25, al comparar los resultados de manera cuantitativa estos demuestran una mayor variación en las dimensiones a , b y c con respecto a la irradiación. Inicialmente se aprecia

un aumento en las dimensiones a , b y c . El eje b es el que presenta un crecimiento del 0.45% mientras que los ejes b y c aumentan en 0.2 y 0.05%, respectivamente. La variación detectada en el eje c es muy pequeña y al parecer permanece constante a las diferentes dosis de irradiación empleadas. En la determinación de las dimensiones de las muestras no se empleó un estándar interno por lo que una variación de tal magnitud puede considerarse dentro del límite de detección de la técnica. Al observar la gráfica a dosis superiores de irradiación, 1000 kGy, se aprecia un decremento en ambos ejes a y b . Tal variación parece guardar alguna relación pues al decrecer muestran pendientes similares una respecto de la otra. A dosis de 1500 kGy solamente se aprecia una variación del 0.3% en el eje a , mientras que las dimensiones de los otros dos ejes permanecen prácticamente constantes. De manera resumida puede decirse que la adición de plata provoca una expansión en la celda. Por otro lado la irradiación parece causar una muy pequeña variación en las dimensiones de la estructura YBCO. Al comparar las muestras que contienen plata con aquellas que no las contienen se observa una mayor variación en las dimensiones a y b para muestras conteniendo plata.

Tabla III. Cálculo de las dimensiones de la celda para el sistema YBCO e YBCO/Ag por el método de Rietveld.

ESPECIMEN		DIMENSIONES DE LA CELDA (Å)		
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	Volum. (Å) ³
YBCO EXPER	3.8228	3.8856	11.6886	173.62
YBCO-500	3.8249	3.8895	11.6839	173.82
YBCO-1000	3.8218	3.8849	11.6865	173.51
YBCO-1500	3.8215	3.8864	11.6798	173.47
YBCO/Ag	3.8312	3.8906	11.6921	174.27
YBCO/Ag-500	3.8388	3.9076	11.6986	176.52
YBCO/Ag-1000	3.8220	3.8917	11.6866	173.83
YBCO/Ag-1500	3.8202	3.8920	11.6922	173.84

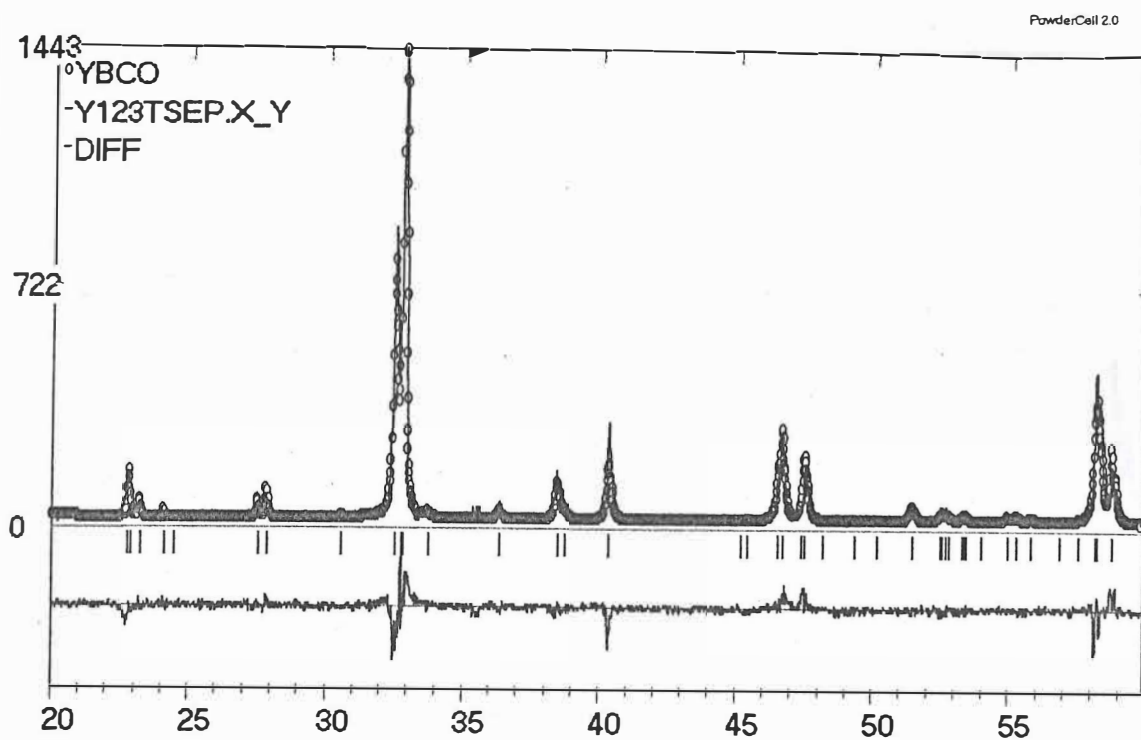


Figura 21. Resultados del refinamiento de estructura para el sistema YBCO. Con círculos se representa el espectro teórico y con una línea continua el difractograma correspondiente al superconductor. Al fondo se muestra la diferencia entre ambos espectros.

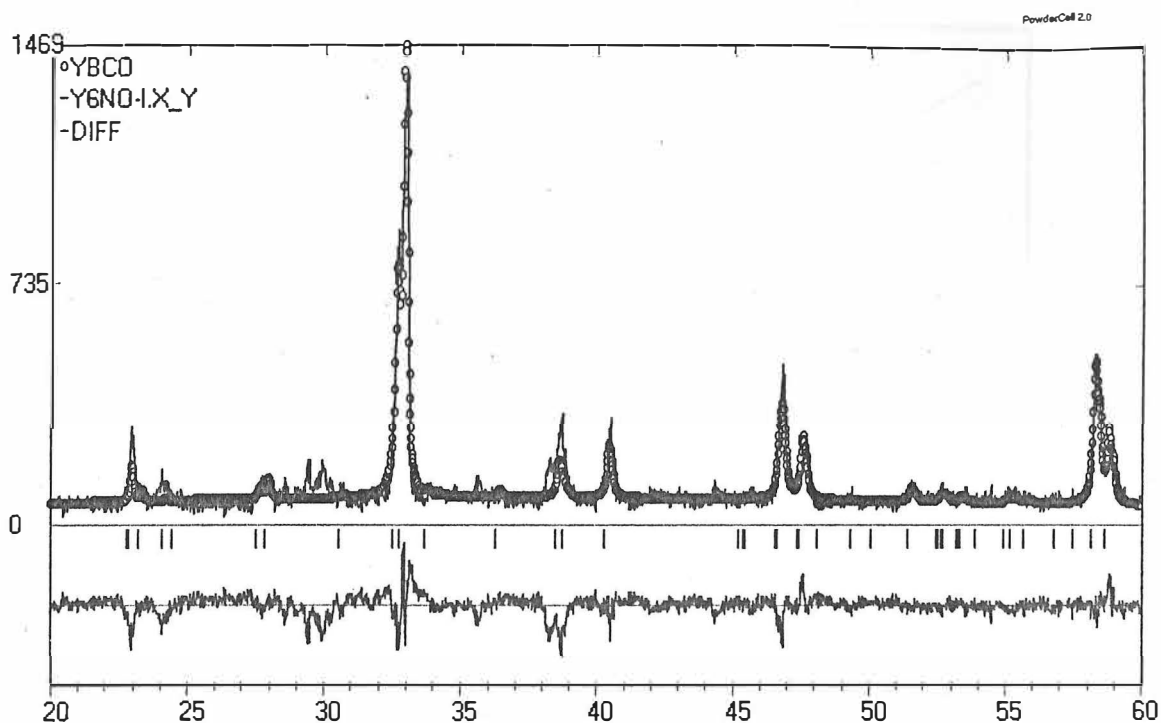


Figura 22. Resultados del refinamiento de estructura para el sistema YBCO/Ag. Con círculos se representa el espectro teórico y con una línea continua el difractograma correspondiente a la muestra superconductora. La línea al fondo muestra la diferencia entre ambos espectros.

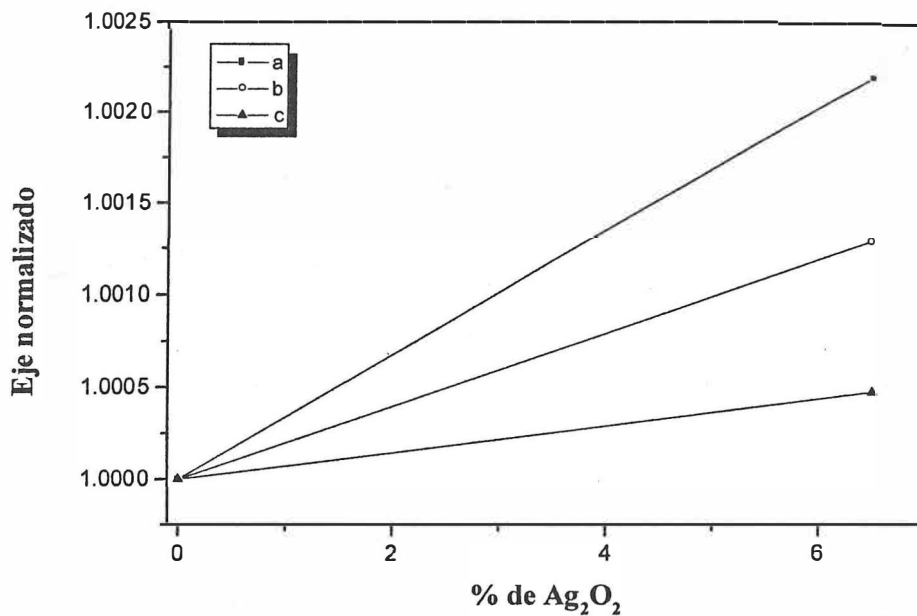


Figura 23. Variación de las dimensiones a , b , c de la estructura YBCO por el efecto de la adición de plata.

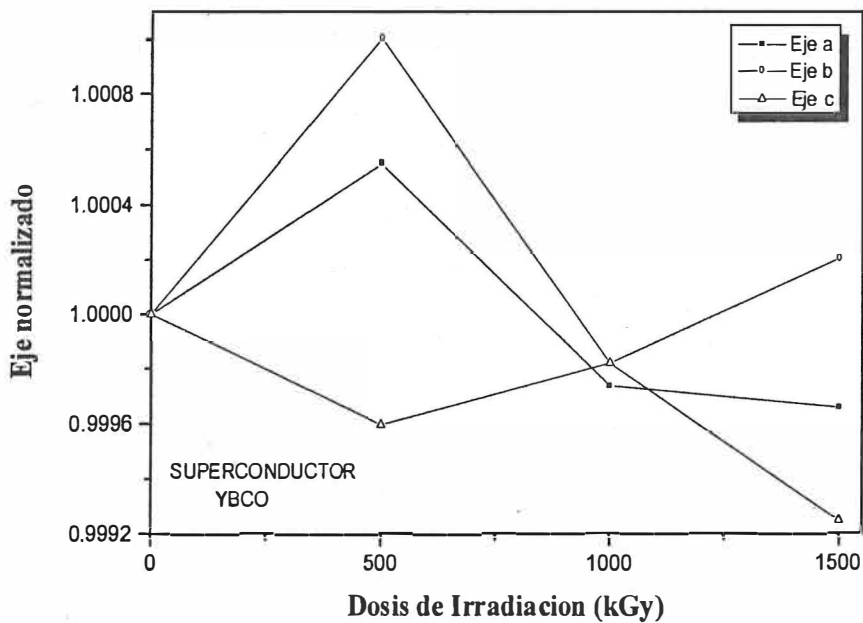


Figura 24. Cambio en las dimensiones a , b , c de la estructura YBCO por el efecto de la irradiación con rayos gamma.

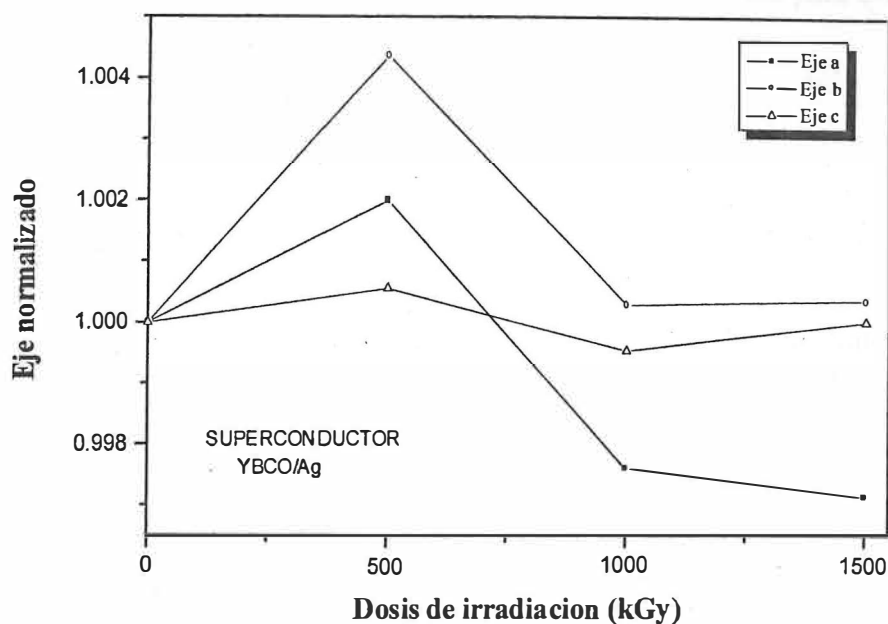


Figura 25. Cambio en las dimensiones a , b , c de la estructura YBCO/Ag por el efecto de la irradiación con rayos gamma.

III.4.2 CÁLCULO DEL TAMAÑO DEL CRISTAL A TRAVÉS DE LA MEDICIÓN DEL ANCHO DE LOS PICOS DE DIFRACCIÓN.

Como un método complementario al de la observación del cambio en las dimensiones del tamaño de grano por efecto de la irradiación mediante imágenes de SEM y microscopía óptica, sección III.2, se realizó el cálculo del tamaño de cristal (CZ) a través de la medición del ancho máximo a la altura promedio del pico de difracción (FWHM, full width at half maximum, por sus siglas en inglés), empleando para ello la reflexión (060). Este es un método comúnmente empleado para la determinación del tamaño de cristal a partir de datos de difracción de rayos X. El cálculo se realiza mediante una subrutina

incluida en el software del equipo de difracción. La fórmula empleada para éste objetivo es la siguiente:

$$CZ = \frac{k\lambda}{B \cos \theta} \quad (8)$$

B (tamaño) = $B_b - B_s$, donde B_b representa el FWHM de la reflexión considerada y B_s representa el FWHM de la reflexión del estándar, respectivamente.

k es el factor de forma, el cual varía entre 0.9 a 1.

λ es la longitud de onda de la radiación incidente, en el presente caso 1.54056 Å.

θ es el valor del ángulo de la reflexión considerada.

Tabla IV. Cálculo del tamaño de cristal para los sistemas YBCO e YBCO/Ag a partir de los datos de difracción de rayos X.

2 θ	REFLEX. (HKL)	TAMAÑO DEL CRISTAL (Å)			
		YBCO	YBCO- 500kGy	YBCO- 1000kGy	YBCO- 1500kGy
46.63	060	692	740	660	537
		YBCO/Ag	YBCO/Ag- 500kGy	YBCO/Ag- 1000kGy	YBCO/Ag- 1500kGy
46.63	060	740	840	809	824

Este cálculo, a diferencia de la apreciación por métodos ópticos, nos proporciona el tamaño de los pequeños cristales que conforman a su vez los agregados cristalinos que observamos de manera macroscópica mediante microscopía óptica y de barrido. De los resultados resumidos en la tabla IV observamos que inicialmente el tamaño promedio de cristal para el superconductor YBCO es inferior al del YBCO que contiene plata. Lo cual es de esperarse pues la adición de plata promueve el crecimiento de los cristales. A dosis de irradiación de 500 kGy se observa un crecimiento en el tamaño del cristal para ambos superconductores. Este efecto podría haber sido promovido por efectos térmicos locales inducidos por la irradiación. Yu y colaboradores [Yu *et al.*, 1997] han reportado que al irradiar con electrones de manera localizada, es decir en una región específica, a superconductores $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ y $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+x}$, se presentan fenómenos de fusión, recristalización y aún cambios estequiométricos como consecuencia del aumento local de temperatura. A dosis mayores de irradiación se observa un ligero decremento en el tamaño del cristal a consecuencia del excesivo calentamiento que trae por consecuencia un debilitamiento de las uniones entre cristales. Este efecto parece ser más acentuado en el superconductor que no contiene plata.

III.4.3 ESTUDIO SOBRE LA VARIACIÓN EN EL FACTOR DE OCUPACIÓN.

Los resultados que arrojan los estudios de difracción presentados anteriormente, sección III.4 demuestran el crecimiento de la intensidad relativa de algunas reflexiones después de que los superconductores se han irradiado. Tal crecimiento podría deberse a una

variación en el factor de ocupación de alguno de los elementos presentes en la estructura en estudio, es decir Y, Ba, Cu u O. Con el objeto de discernir si un cambio en el factor de ocupación (SOF) de alguno de estos elementos pudiera ser el causante de los cambios encontrados en los patrones de difracción correspondientes al YBCO e YBCO/Ag, figuras 18 y 19, nos dimos a la tarea de estudiar tal efecto. De acuerdo a la máxima dosis de rayos gamma empleada y considerando que las energías requeridas para desplazar a cada uno de los elementos Y, Ba, Cu, O son de 532, 730, 413 y 129 KeV, respectivamente [Giapintzankis *et al.*, 1992] los elementos más susceptibles a un desplazamiento podrían ser el oxígeno y/o el cobre. Según se reporta frecuentemente, los sitios más favorables para una substitución o rompimiento son las cadenas Cu-O. La suposición acerca de la probable remoción de oxígeno por efecto de la irradiación es debido a su gran movilidad, lo cual se encuentra documentado ampliamente [ver por ejemplo cava *et al.*, 1987]. Desde este punto de vista, el adjudicar un cambio en la intensidad de las reflexiones a la variación en el contenido de oxígeno parece lógica, sin embargo, al realizar un cálculo del patrón de difracción correspondiente al YBCO, por medio del programa POWDER [Powder program., 1991] encontramos que cada una de las reflexiones posee una contribución de varios elementos. Por ejemplo, al analizar la reflexión (030) se observa que existe contribución mayor del Bario, sin embargo, el Itrio, el cobre y el oxígeno también contribuyen a la intensidad observada en esta reflexión (ver lista completa en el apéndice C). Por este motivo se realizó una serie de simulaciones variando el factor de ocupación de los elementos que comprenden al sistema en estudio a fin de observar el efecto que trae consigo en la intensidad de las reflexiones. El objetivo final fue el tratar de encontrar una

posible explicación del crecimiento singular de algunas de las reflexiones. Como ejemplo de estos cálculos en la figura 26 se presentan de manera gráfica los resultados del refinamiento de estructura para el superconductor YBCO/Ag irradiado a 1500 kGy.

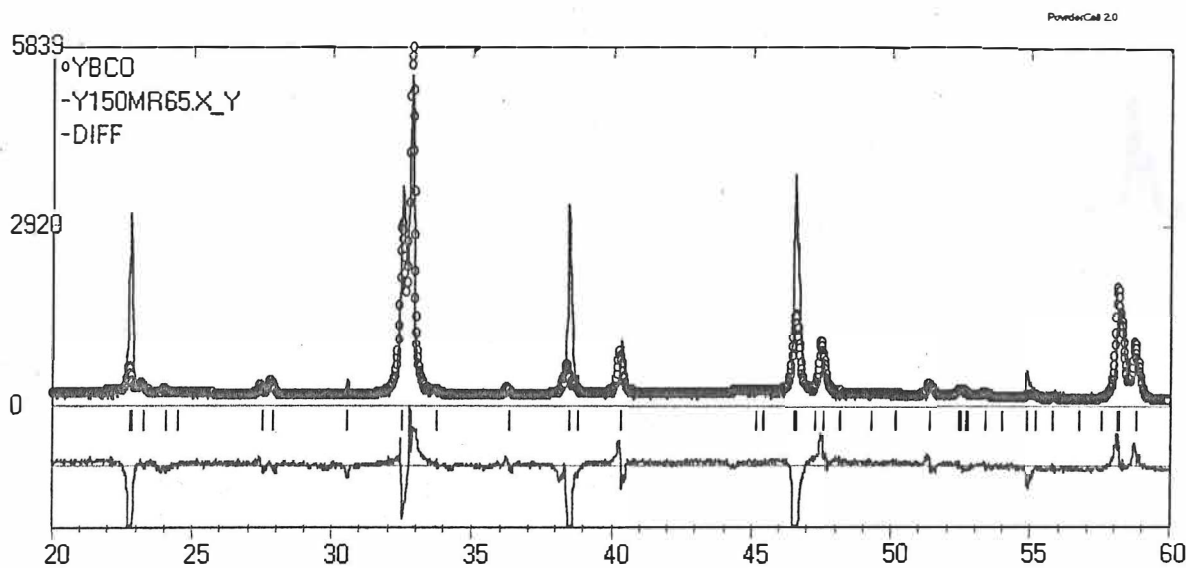


Figura 26. Resultados del refinamiento de estructura para el sistema YBCO/Ag irradiado con rayos gamma a la dosis de 1500 kGy. Con círculos se ha representado el espectro teórico y con una línea continua el difractograma correspondiente a la muestra superconductora. La línea al fondo muestra la diferencia entre ambos espectros.

En las figuras 27 y 28 se ha variado el factor de ocupación para el Cu1 en 0.95 y 0.8, respectivamente. Con el cambio en el factor de ocupación de 0.95 a 0.8, se observa de manera cualitativa un crecimiento en el patrón simulado tanto de la reflexión (030) como de la (060). De manera similar se realizaron las simulaciones mencionadas anteriormente para todos los elementos. Los resultados se resumen en la tabla VI.

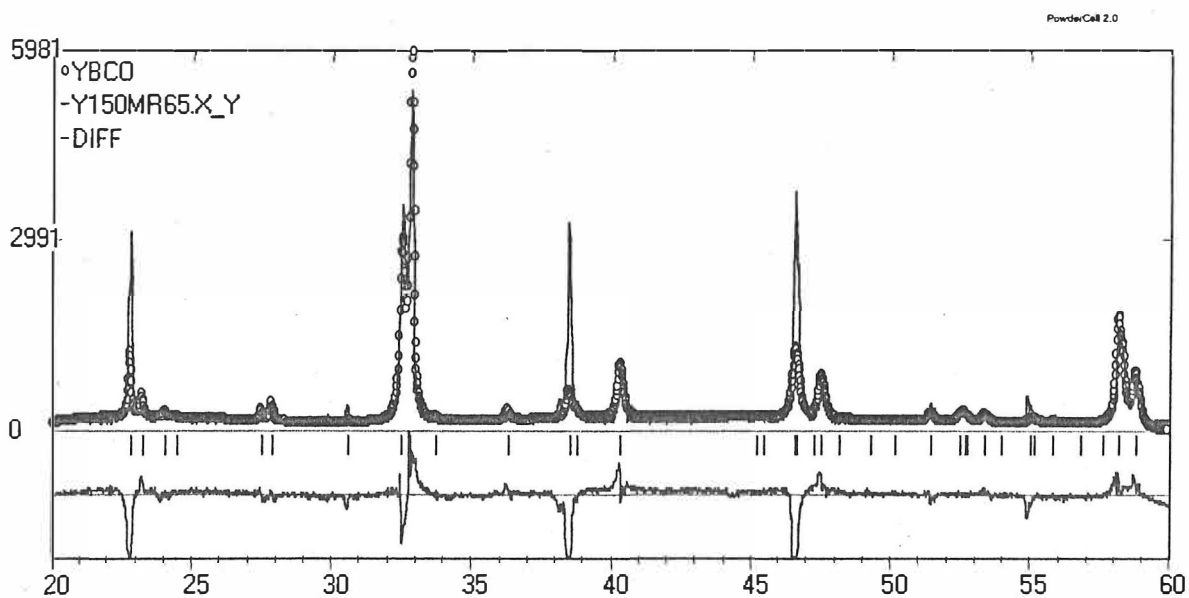


Figura 27. Resultados del refinamiento de estructura para el sistema YBCO/Ag irradiado con rayos gamma a la dosis de 1500 kGy. En este caso el factor de ocupación para el Cu1 se ha fijado en 0.95.

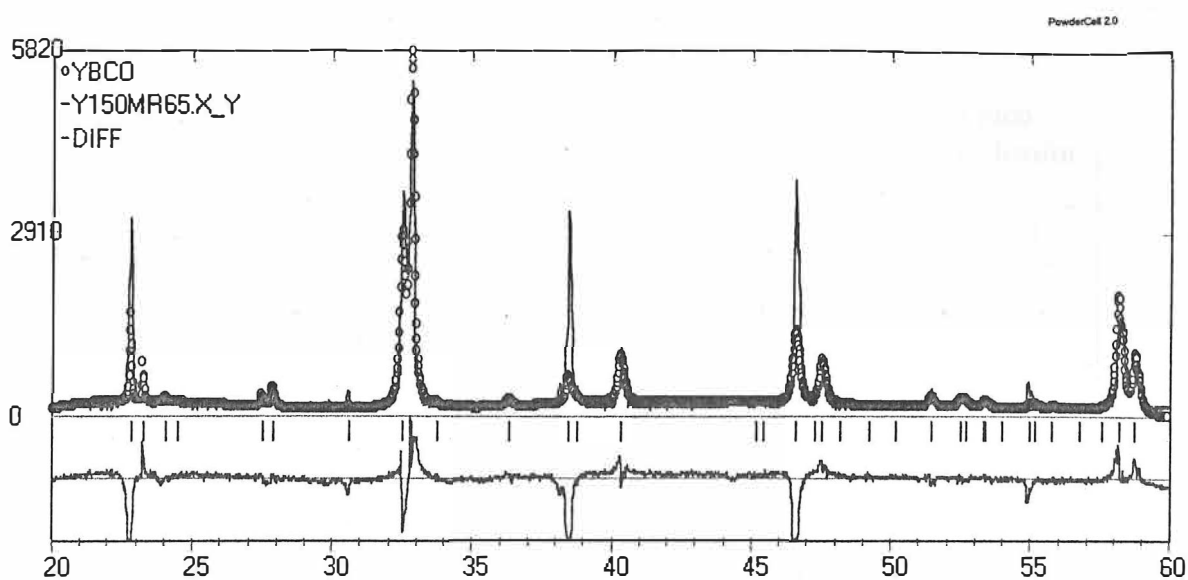


Figura 28. Resultados del refinamiento de estructura para el sistema YBCO/Ag irradiado con rayos gamma a la dosis de 1500 kGy. En este caso el factor de ocupación para el Cu1 se ha fijado en 0.8.

Tabla V. Resultados del estudio de la variación del factor de ocupación (SOF) en el sistema YBCO.

Elemento	Plano de reflexión afectado (El valor en por ciento indica la intensidad del pico simulado con respecto a la intensidad real de la reflexión considerada)				
	SOF	(030)	(041)	(131)	(060)
Y	0.9	10%	20%	100%	60%
	0.5	~ 0	30%	100%	70%
Ba	0.95	10%	15%	100%	60%
	0.5	15%	15%	100%	50%
Cu1	0.98	10%	15%	100%	60%
	0.95	20%	20%	100%	90%
	0.90	10%	20%	100%	50%
O1	0.95	10%	20%	100%	95%
	0.50	10%	20%	100%	80%
Ag-Cu1	0.995	10%	15%	100%	70%
	Ag				
Cu1-O	0.98	40%	10%	100%	30%
	0.95	40%	10%	100%	30%
	0.80	50%	10%	100%	30%
Cu1-O Cu2-O	0.98	10%	20%	100%	60%
	0.95				
Cu1-O Cu2-O	0.80	50%	10%	100%	20%
	0.95				
Cu1-O Cu2-O	0.50	70%	20%	100%	40%
	0.95				

Inicialmente se consideró la variación en el SOF para el oxígeno solamente. A partir de los resultados vertidos en la tabla V es posible observar que el cambio en SOF para este elemento trae consigo variaciones en la intensidad de la reflexión (060), principalmente. A continuación consideramos la posibilidad de variar SOF para el Cu1 considerando una substitución de hasta 0.005 de Ag por Cu1. El resultado mostró que las

reflexiones (060) y (041) eran las más influenciadas al efectuar esta substitución, ver tabla V. Posteriormente consideramos la posible substitución de oxígeno, tanto en las cadenas (Cu-O) así como en los planos (Cu-O₂). Los resultados de este análisis demostraron que al permitir una substitución de cobre por oxígeno del 0.5 en las cadenas y del 0.1 de cobre por oxígeno en los planos traía consigo una mejora en la intensidad de los picos simulados con respecto al teórico. En tal caso podríamos concluir esta sección diciendo que el cambio en la intensidad de algunas de las reflexiones del YBCO no puede ser atribuible únicamente a cambios en la concentración de oxígeno y que la causa más probable es una respuesta conjunta en el factor de ocupación de varios de los elementos.

III.5 RESULTADOS DEL ANÁLISIS MEDIANTE LAS ESPECTROSCOPIAS AUGER Y XPS.

La tabla VI resume los análisis obtenidos mediante la técnica de Auger (AES). Estos análisis fueron efectuados en muestras exponiendo una fractura fresca en una área de $7000\mu\text{m}^2$, bajo las condiciones especificadas en la sección de Materiales y Métodos. Los análisis aquí descritos corresponden a regiones estudiadas en bulto por lo que los resultados representan promedios de una región analizada. Las concentraciones atómicas respectivas de cada elemento deberán ser $C_Y = 7.7$, $C_{Ba} = 15.4$, $C_{Cu} = 23.1$ y $C_O = 53.8$ de acuerdo a la estequiometría deseada $Y_1Ba_2Cu_3O_7$. Nuestros resultados mostraron que las muestras preparadas inicialmente poseían una deficiencia en Y, mientras que el Ba y el Cu se encontraron próximos a la concentración requerida. En cuanto al oxígeno, tomando la

relación $[YBCO]/[YBCO \text{ ideal}]$ obtenemos un valor de .991 lo que representa un contenido de oxígeno de 6.93. Esto implica una ligera desviación del valor ideal. Los factores de sensibilidad (S_x) para cada elemento se resumen en la tabla VI y permitieron calcular las concentraciones mencionadas de acuerdo a la fórmula:

$$C_x = \frac{(I_x / S_x)}{\sum_i (I_i / S_i)} \quad (9)$$

donde I_x representa la amplitud pico a pico en el espectro Auger respectivo. Las muestras de YBCO mostraron una deficiencia en oxígeno para niveles de radiación elevados mientras que las muestras de YBCO/Ag irradiadas presentaron un contenido en oxígeno superior al estequiométrico lo cual supone que la plata ha servido como un portador de masivo de oxígeno. En cuanto a la concentración relativa de plata, esta fluctuó entre 1, para la muestra testigo, y 0.7 para la muestra con la dosis máxima de irradiación. Esto puede no ser muy representativo del contenido real debido a que como se ha señalado anteriormente, la radiación ha promovido el que la plata se aglomere en forma de pequeños cúmulos segregados al azar dentro de la estructura y de ello resultan las variaciones en cuanto al contenido de plata. En muestras analizadas mediante XPS en forma previa a la irradiación, se observó que la plata se encontraba en estado metálico, según consta en la figura 29.

Tabla VI. Esta tabla resume los resultados obtenidos a través de la técnica de Auger (AES) para la determinación de los elementos Y, Ba, Cu, O y Ag. En el segundo renglón se muestran los factores de sensibilidad (S_x) calculados para cada elemento. Posteriormente se muestran los resultados de concentración atómica obtenidos para los superconductores $Y_1Ba_2Cu_3O_{(7-x)}$ e $Y_1Ba_2Cu_3O_{(7-x)}/Ag$.

	Y	Ba	Cu	O	Ag
S_x	0.576	0.394	0.118	0.541	1
ESPÉCIMEN	Concentración Atómica %				
YBCO	5.4	15.1	26.2	53.3	
YBCO-500 kGy	2.5	15.8	26.2	55.5	
YBCO-1000 kGy	6.2	13.2	26.4	54.2	
YBCO-1500 kGy	4.8	20.4	25.2	49.6	
YBCO/ Ag _{6.5%}	4.6	15.2	25.4	53.7	1.0
YBCO/ Ag _{6.5%} -500 kGy	5.3	13.7	28.8	51.6	0.6
YBCO/ Ag _{6.5%} -1000 kGy	4.5	13.5	22.6	59.1	0.4
YBCO/ Ag _{6.5%} -1500 kGy	4.5	19.6	15.3	59.9	0.7

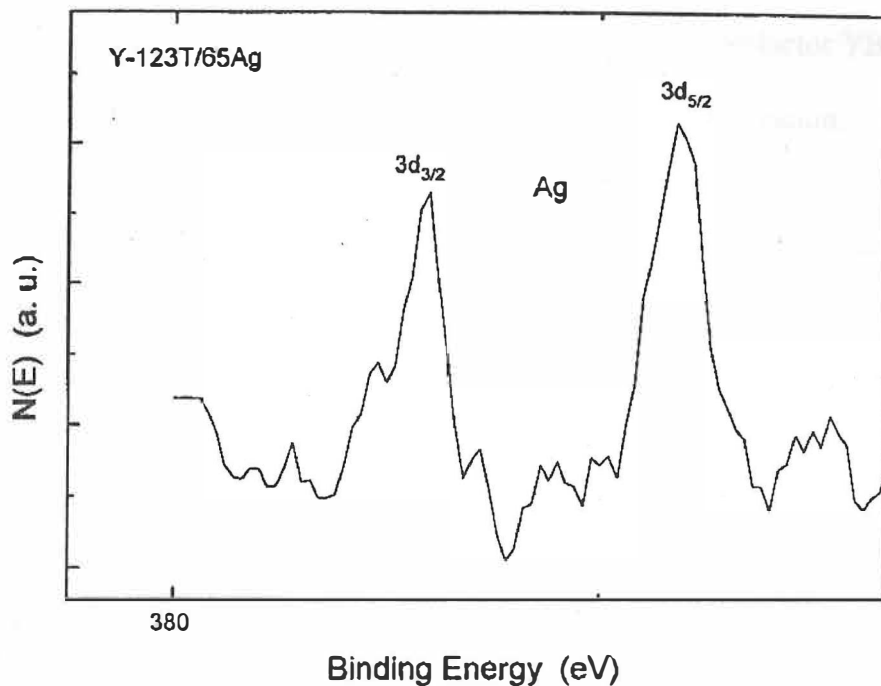


Figura 29. Análisis XPS del superconductor YBCO/Ag sin irradiación. Las energías asociadas muestran que la plata se encuentra en estado metálico.

III.6. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA).

Dado que los cambios detectados en el material pueden ser debidos a la influencia de las diversas variables involucradas en las diferentes fases del proceso tales como la síntesis, la adición de plata y/o la irradiación, es preciso emplear más de una técnica a fin de corroborar las observaciones hasta aquí vertidas. Es por eso que recurrimos al análisis termogravimétrico para determinar los cambios de peso ocurridos en los materiales de estudio ya sea por la adición de plata o por efecto de la irradiación. En la figura 30 se

muestran las curvas correspondientes a tres diferentes análisis practicados a una muestra de YBCO. Esto se hizo con el objeto de observar el error estándar que pueden tener nuestras mediciones dado que los cambios de peso esperados en el superconductor YBCO son muy pequeñas. La barra de error incluida representa un (+/-) 0.3% de desviación.

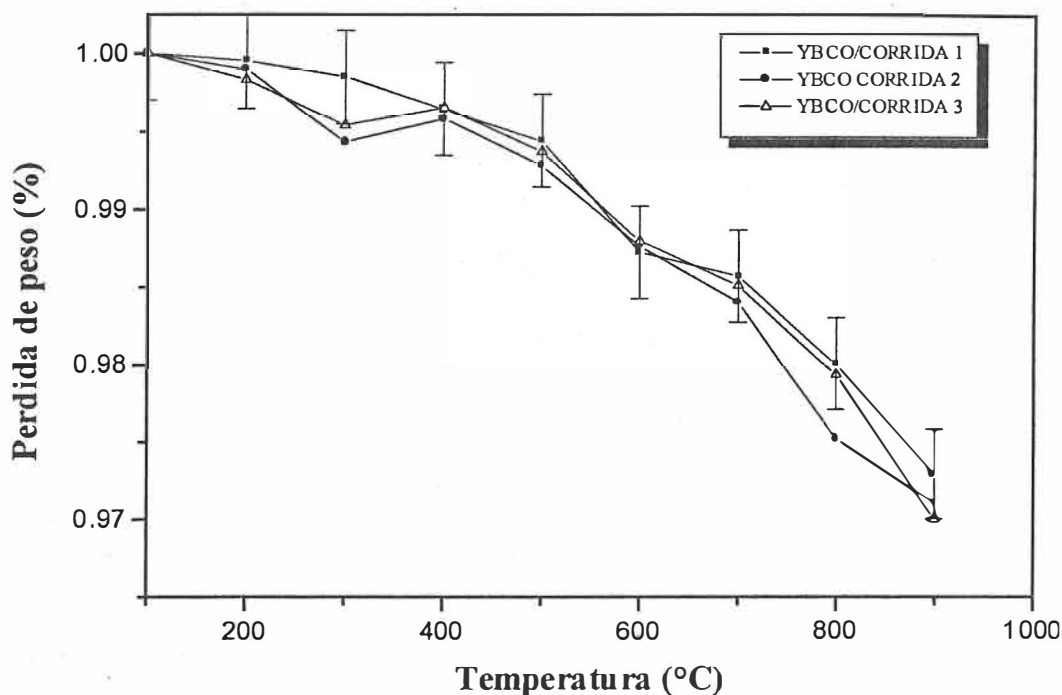


Figura 30. Análisis termogravimétrico de muestras YBCO. La barra representa una desviación de (+/-)0.3%.

En la figura 31 se muestran las curvas correspondientes al análisis térmico diferencial efectuado en las muestras YBCO e YBCO/Ag dentro del rango de 100-930°C a una velocidad de calentamiento de 20K/min. Previo al análisis las muestras se calentaron a 100°C por espacio de una hora. Del análisis de las curvas es posible diferenciar tres etapas de pérdida de peso. Entre 100-300°C todas las curvas muestran un comportamiento lineal

con una pérdida de peso casi constante. Hasta 600°C la pérdida de peso es debida a la eliminación del oxígeno contenido en las cadenas Cu-O del superconductor. Se tiene un consenso general a este respecto y se ha reportado en un número considerable de artículos [ver por ejem. Mogiko, E., Schlesinger, Y., 1997] que el oxígeno posee gran movilidad a esta temperatura. De hecho, el “ajuste” del oxígeno estequiométrico en superconductores YBCO es siempre realizado entre 400 y 500 grados una vez que se ha sinterizado adecuadamente el material. Como se observa en la figura 31 y en la tabla VII, a temperaturas superiores a los 600°C el material continuó perdiendo peso el cual podría deberse al oxígeno resultante de algún producto de descomposición, por ejemplo, al óxido de plata Ag_2O , detectado a través de difracción de rayos X. La otra explicación posible es el hecho de que la irradiación ha roto no solamente las cadenas sino que ha promovido algún estado metaestable en el material al romper enlaces con la irradiación en los planos Cu- O_2 y que hacen que el contenido en oxígeno resulte superior al que podría obtenerse al remover el oxígeno presente solamente en las cadenas Cu-O el cual es de 2.4% en peso. Los resultados comparativos entre muestras de YBCO revelan que las muestras irradiadas tienen una pérdida de oxígeno mayor. En cuanto a las muestras de YBCO/Ag los valores denotan una pérdida progresiva de oxígeno con respecto a la dosis de irradiación. Al comparar las distintas muestras de YBCO e YBCO/Ag observamos que la mayor pérdida de peso ocurre en las que contienen plata. El hecho de que las muestras YBCO, en general, pierdan peso en función de la irradiación nos demuestra que las cadenas de CuO_2 han sido probablemente rotas y que éste oxígeno no se desprende instantáneamente después de ocurrido el proceso de irradiación. Las muestras superconductoras YBCO/Ag revelan una

mayor pérdida de peso también debido en parte al rompimiento de las cadenas, pero además las muestras YBCO/Ag contenían inicialmente una cantidad de oxígeno superior al alcanzado por las muestras sin adición de plata. Es por ello que su pérdida en oxígeno es mayor. Nuestros resultados concuerdan con reportes recientes [Chen et al. y referencias ahí, 1998], figura 32, en los cuales se estudió la cinética de oxigenación de compuestos YBCO adicionados con plata en proporciones de 0-30% en peso. Ellos demuestran en su estudio que los superconductores YBCO sin adición de plata tienen un menor contenido de oxígeno que aquellos que fueron impurificados con plata. Así mismo demuestran que el tiempo necesario para alcanzar el nivel de saturación de oxígeno se incrementa con el contenido de plata.

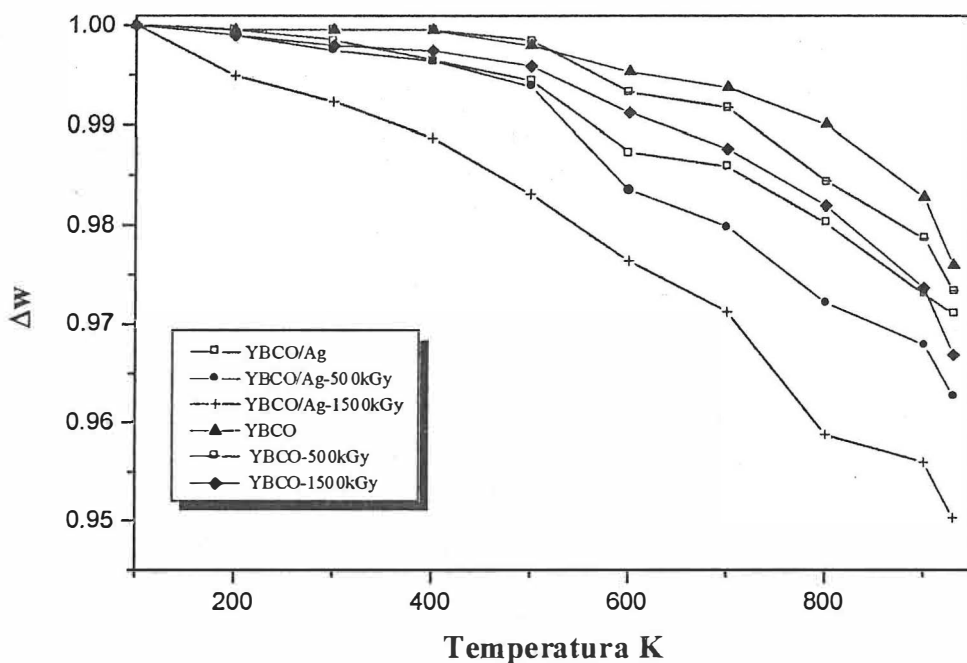


Figura 31. Curvas del análisis termogravimétrico de las muestras de YBCO e YBCO/Ag irradiadas a 0, 500, y 1500 kGy.

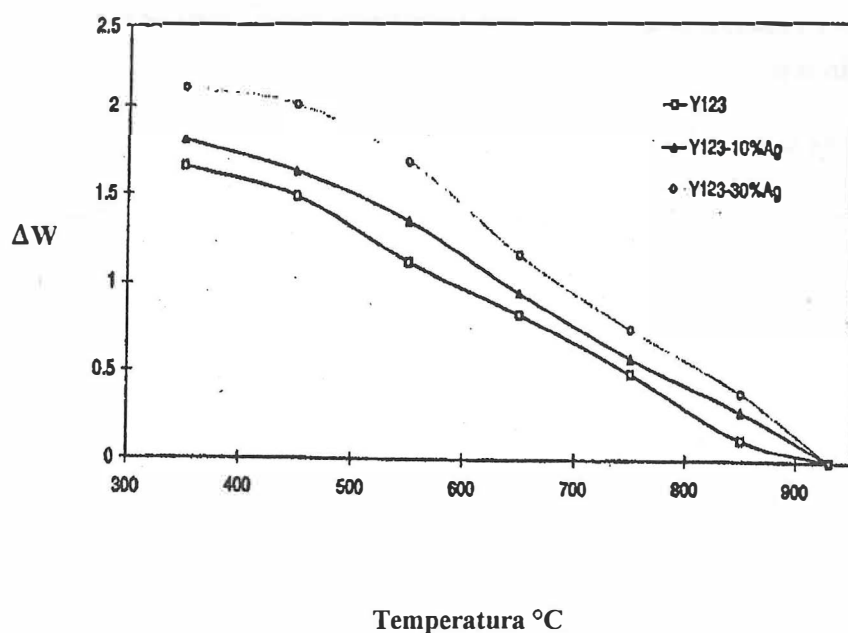


Figura 32.- Análisis termogravimétrico en muestras YBCO e YBCO/Ag [Chen *et al.*, 1998].

Tabla VII. Resultados del análisis termogravimétrico practicado a los superconductores YBCO e YBCO/Ag en el intervalo de temperatura de $100\text{-}930^{\circ}\text{C}$.

COMPUESTO	PÉRDIDA DE PESO (%)	PÉRDIDA DE PESO (%)
	(100-600 C)	(601-930 C)
YBCO/Ag	1.28	2.90
YBCO/Ag-500kGy	1.70	3.70
YBCO/Ag-1500kGy	2.40	5.00
YBCO	0.50	2.40
YBCO-500kGy	0.700	2.70
YBCO-1500kGy	0.90	3.30

IV. CONCLUSIONES

1. Los superconductores $Y_1Ba_2Cu_3O_{(7-x)}$ producidos por disolución química mostraron una microestructura con cristales grandes y pequeños orientados al azar. La adición de plata en forma de Ag_2O_2 a los superconductores trajo como consecuencia la formación de una estructura con grandes cristales en la que se observó plata distribuida con un tamaño promedio de partícula de $1\mu m$. También se observó la formación de una estructura más densa y uniforme.
2. La temperatura crítica de los superconductores YBCO decreció ligeramente en 0.1 grados con una irradiación de 1500 kGy. Caso contrario al de las muestras con plata donde se tuvo un aumento de 0.9 grados. Comparando las muestras YBCO e YBCO/Ag sin irradiación se observa que la adición de plata disminuye la temperatura crítica en 0.6 grados. Se concluye pues que la adición de plata posee un efecto menor sobre la T_c .
3. La resistividad de los superconductores medida a 298 K aumentó con la dosis de irradiación. Siendo este efecto menos notable para las muestras con adición de plata.
4. La forma final de las curvas ρ vs. T y el aumento en ΔT_c para dosis elevadas de irradiación, son indicativas del rompimiento de enlaces débiles entre granos del superconductor.
5. Es claro que la irradiación promueve un daño en la microestructura de las muestras. Siendo más evidente en aquellas sin adición de plata según se desprende del análisis de las fotomicrografías SEM y de microscopía óptica.

- i. Los análisis por difracción de rayos-X demuestran que ha habido una modificación en la microestructura por efecto de la irradiación. Mediante ésta técnica se detectó la presencia de plata en estado metálico y como Ag_2O . Cuando se efectuó el análisis por XPS en fracciones en volumen se detectó plata únicamente en estado metálico. Al observar que se modifica la temperatura crítica debido a la adición de plata es lógico considerar que en alguna proporción ésta se ha introducido dentro de la celda.
- j. Con respecto a las medidas de densidad de corriente crítica al comparar las muestras YBCO e YBCO/Ag se encontró que la adición de plata incrementa la J_c en 20%. Al comparar entre sí a los superconductores YBCO se obtuvo un incremento en la J_c para dosis bajas de irradiación, mientras que para dosis elevadas el valor de J_c disminuyó hasta 1.1 veces el valor de la densidad de corriente crítica del YBCO.
- k. Para superconductores impurificados con plata la densidad de corriente crítica aumentó en proporción de 1:1.73 al irradiarse a 500 kGy posteriormente se observó un decremento en J_c de 1:1.1 con la irradiación a 1500 kGy. En este caso se considera que la irradiación no solamente ha disminuido la cantidad de enlaces débiles presentes sino que probablemente ha removido parte de la plata posicionada en las fronteras de grano.
- l. Los estudios mediante refinamiento Rietveld acerca del efecto que trae consigo la adición de plata al sistema YBCO demuestran que existe una pequeña expansión en la celda. La expansión es del orden del 0.2% para el eje a , mientras que para el eje b es del 0.15%. La expansión en el eje c parece ser menos evidente ya que el valor obtenido, 0.05%, no resulta concluyente dado que no se empleó un estándar al realizarse el análisis mediante refinamiento Rietveld. Sin embargo puede decirse, a

partir de los resultados obtenidos para los otros ejes, que la plata se encuentra incluida dentro de la estructura del YBCO. De acuerdo a estos resultados debe decirse que a fin de aportar datos más concluyentes en este sentido, se requerirá de un estudio substitucional expresamente realizado para tal fin y de esta manera obtener resultados más precisos.

10. Los resultados acerca del efecto que trae consigo la irradiación sobre las dimensiones de la estructura indican que a dosis de 500 kGy existe una expansión en los ejes a y b, mientras que las dimensiones del eje c permanecen constantes tanto para el sistema YBCO como el YBCO/Ag.
11. Análisis termogravimétricos: estos indican que existe una pérdida continua de peso dentro del intervalo de temperaturas de 100 a 930 °C. Es pertinente considerar que el proceso se efectúa en dos etapas una de 100-600 C en la que se considera que la pérdida de peso es debida al oxígeno que tiene movilidad (el que situa en las cadenas Cu-O) y en segunda instancia, en el intervalo de 600-930 podría deberse a productos de descomposición (Ag_2O , BaCuO_2). La plata misma puede afectar el proceso de difusión y es por ello que el oxígeno no se pierde en una sola etapa.
12. Se aprecia que los compuestos YBCO presentan una menor pérdida de peso que aquellas conteniendo plata, lo cual es razonable si se piensa en la gran afinidad que presenta la plata por el oxígeno y que ésta ha funcionado como portadora del oxígeno trayéndolo las fronteras de grano o hacia los huecos que es donde comúnmente se encuentra localizada la plata.

Se concluye pues que la adición de plata y la irradiación provistas en dosis óptimas favorecen las propiedades de transporte y microestructurales del compuesto YBCO. A un tiempo, queda claro que la dosis óptima de irradiación dependerá en gran medida de la calidad inicial del superconductor, es decir, de parámetros tales como su densidad, orientación y tamaño de los cristales. Para el presente caso las condiciones óptimas se obtuvieron para una dosis de 500 kGy con una adición de plata de 6.5% como AgO.

IV. LITERATURA CITADA

- Andersen, N. H., B. Lebech and F. H. Poulsen. 1990. J. Less Common Metals. 124: 164-165.
- Bardeen, J., L. N. Cooper, J. R. Schrieffer. 1957. Theory of superconductivity. Phys. Rev. 108: 1175-1204.
- Bean, C. P. 1962. Magnetization of hard superconductors. Phys. Rev. Lett. 8:250-252.
- Bean, C. P. 1964. Magnetization of High-Field superconductors. Rev. Mod. Phys. 36: 31-39.
- Bednorz, G. and K. A. Müller. 1986. Possible high T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system. Z. Phys. B. 64: 189-193.
- Behera, D., N. C. Mishra, y K. Patnaik. 1997. Ag-Doping-Induced Coordination Incompatibility and its Effect on Superconductivity in YBCO. J. Supercond. 10: 27-32.
- Beno, M. A., L. Soderholm, D. W. Capone II, D. G. Hinks, J. D. Jorgensen, J. Grace, G. Ceder, G., M. Asta y D. de Fontaine. 1991. Computation of the OI-OII-OII phase diagram and local oxygen configurations for $Y_1Ba_2Cu_3O_z$ with z between 6.5 and 7. Physica C. 177: 106-114.
- Cava R. J., B. Batlogg, C. H. Chen, E. A. Rietman, S. M. Zahurak y D. Werder. 1987. Single-phase 60-K bulk superconductor in annealed $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-y}$

($0.3 < \gamma < 0.4$) with correlated oxygen vacancies in the Cu-O chains. Phys. Rev. B. 36: 5719-5722.

Chen, T. G., S. Li, W. Gao, Z. Xianyu, H. Liu and S. X. Dou. 1998. The oxygenation kinetics of $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ (0-30%) Ag superconductors. Supercond. Sci. and Technol. 1193-1199.

Chopra, M. S., W. Chan, R. L. Meng, C. W. Chu. 1996. Y_2BaCuO_5 addition and its effects on critical currents in large grains of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. J. Mater. Res. 11: 1616-1626.

Cohen, D., C. C. Sorrell, S. X. Dou, y M. Apperley. 1991. J. Am. Ceram. Soc. 74: 1541.

de Fontaine, D., Willie, L. T. and Moss, C. S. 1987. Phys. Rev. B, 36, p. 5709.

Essmann U. y H. Träuble. 1967. Phys. Lett. 24A: 527.

Galván, D. H., M. Avalos-Borja, M. H. Farías, L. Cota-Araiza, A. Reyes, J. Cruz-Reyes, E. A. Early, G. Nieva, G., M. C. de Andrade, y M. B. Maple. 1994. Effect of silver in $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$. J. Mater. Sci. 29: 2713-2718.

Gammel, P. L., D. J. Bishop, G. J. Dolan, J. R. Kwo, C. A. Murray, L. F. Schneemeyer y J. V. Waszczak. 1987. Observation of hexagonally correlated flux quanta in $Y_1Ba_2Cu_3O_7$. Phys. Rev. Lett. 59: 2592-2595.

Gerhäuser, W., G. Ries, H. N. Neumüller, W. Schmidt, O. Eibl, G. Saemann-Ischenko y S. Klaumünzer. Flux-line pinning in $Bi_2Sr_2Ca_1Cu_2O_x$ crystals:

Interplay of intrinsic 2D behavior and irradiation-induced columnar defects. 1992. Phys. rev. Lett. **68**: 879-882.

Giapintzakis, J., M. A. Kirk, W. C. Lee, J. P. Price, D. M. Ginsberg, I. M. Robertson y R. Wheeler. Flux pinning defects induced by electron irradiation in $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ single crystals. 1992. Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 373: 741-746.

Greene, L. H. and B. G. Bagley. 1990. Oxygen stoichiometric effects and related atomic substitutions in the High- T_c cuprates. En: Physical properties of HTSC II (D. M. Ginsberg, Editor). World Scientific. p. 509.

Hazen, R. M. 1990. Crystal Structures of HT $_c$ Superconductors. En: Physical properties of HTSC II (D. M. Ginsberg, Editor). World Scientific. p. 121-198.

Ibragimova, E. M., E. M. Gasanov. 1994. Non-equilibrium superconductivity in $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ at ionising ^{60}Co γ -irradiation. Physica C. **235**: 1969-1970.

Jagannadham, J. and J. Narayan. 1994. Properties of high temperature superconducting materials. Mater. Sci. Eng. B26: 75-102.

Kato T., M. Watanabe, Y. Kazumata, H. Naramoto, T. Iwata, Y. Ikeda, H. Maekawa y H. Nakamura. 1988. Radiation effect of $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-y}$ irradiated by γ -rays and 14 MeV neutrons. Jpn. J. Appl. Phys. **27**: L2097-L2099.

Kim, Y. B., C. F. Hempsted and A. R. Strnad. 1963. Magnetization and critical supercurrents. Phys. Rev. B. **129**: 528-535.

- Langhorn, J. B. and J. S. Abell. 1998. Supercond. Sci. Technol. 11: 751-756.
- Lee, B. J. y D. N. Lee. 1991. J. Am. Ceram. Soc. 74: 78.
- Lindemer, T. B., J. F. Hunley, J. E. Gates, Jr., A. L. Sutton, J. Brynestad, C. R. Hubbard, y P. K. Gallagher. 1989. J. Am. Ceram. Soc. 72: 1775.
- López, L., R. Rangel, D. H. Galván, E. Adem and M. B. Maple. 1998. Irradiation effects on $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}/\text{Ag}$ samples irradiated with electrons at different doses. Trabajo presentado en el MRS Boston Fall Meeting. No publicado.
- Maeda, H., Y. Tanaka, M. Fukutomi, y T. Asano. 1988. A new High T_c oxide without a rare earth element. Jpn. J. Appl. Phys. 27: L209-L210.
- Martini, L., 1996. High critical current densities in silver sheathed Bi-2223 tapes. En : Studies of High temperature superconductors, Volumen 21 (Narlikar A., Editor). Nova Sci. Pub. Inc. P. 224-242.
- Mezzetti, E., S. Colombo, R. Gerbaldo, G. Ghigo, L. Gozzelino, B. Minnetti, R. Cherubini. 1996. Pinning phenomena and critical current in proton-irradiated sintered $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$. Phys. Rev. B. **54**: 3633-3638.
- Michel, C., M. Hervieu, M. M. Borel, A. Grendin, F. Deslandes, J. Provost y B. Raveau. 1987. Z. Phys. B. 68: 421.
- Mogiko, E. y Y. Schlesinger. 1997. The AgNO_3 rute to the YBCO/Ag composite: structural and electrical properties. Supercond. Sci. Technol. **10**:134-141.

- Núñez-Regueiro M., J. L. Tholence, E. V. Antipov, J. J. Capponi, y M. Marezzio, 1993. Pressure-induced enhancement of T_c above 150 K in Hg-1223. *Science*. 262: 97-99.
- Onnes, H. 1911. *Leiden Commun.* 120b, 1222b, 124c.
- Parkin, S.S., V. Y. Lee, E. M. Engler, A. I., Nazzari, T. C. Huang, G. Gorman, R. Savoy y R. Beyer. 1988. *Phys. Rev. Lett.* 60: 2539.
- Pells, G. P. 1997. Radiation effects in ceramics. *MRS Bull.* 22-28.
- Polyak, Yu, O., R. Tikhvatulin, G. C. Kim, E. M. Gasanov, y E. M. Ibragimova. 1990. Effect of γ -irradiation on $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ ceramics and monocrystals in the superconducting state. *Phys. Stat. Sol. (a)*. **122**: k45.
- Powder: A program to calculate integrated x-ray diffraction intensities for polycrystalline materials from atomic structure information. User's manual. 1991. Philips.
- Putlin, S. N., E. V. Antipov, O. Chmaissem, M. Marezzio. 1993. *Nature*. 362: 226.
- Rangel R., D. H. Galván, E. Adem, P. Bartolo-Pérez y M. B. Maple. 1998. Microstructural study of $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}/Ag$ samples irradiated with ^{60}Co γ rays at high doses. *Supercond. Sci. Technol.* 11: 550-557.
- Rangel R., D. H. Galván, G. Hirata, E. Adem, F. Morales y M. B. Maple. 1999. Experimental study of microstructure and critical current density of YBCO/Ag thick films under silver addition and electron irradiation. *Supercond. Sci. Technol.* 12: 264-269.

- Ravi Kumar, G. y P. Chaddah. 1989. Phys. Rev. B. 39: 4704-4707.
- Schuller, K. I., C. U. Segre y K. Zhang. 1987. Appl. Phys. Lett. 51: 57-59.
- Sheng, Z. Z. y A. M. Hermann. 1988. Nature. 332: 138.
- Sin, A., A. G. Cunha, A. Calleja, M. T. D. Orlando, F. G. Emmerich, E. Baggio-Saitovich, S. Piñol, J. M. Chimenos and X. Obradors. 1998. Formation and stability of HgCaO_2 , a competing phase in the synthesis of $\text{Hg}_{(1-x)}\text{Re}_x\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{(8+\delta)}$. Aceptado para publicación en Physica C.
- Sin, A., A. G. Cunha, A. Calleja, M. T. D. Orlando, F. G. Emmerich, E. Baggio-Saitovich, M. Segarra, S. Piñol, and X. Obradors. 1998. Pressure controled synthesis of $\text{Hg}_{(0.8)}\text{Re}_{0.18}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{(8+\delta)}$ superconductor. Aceptado para publicación en Advanced Materials.
- Sirashi, K. 1996. Jpn. J. Appl. Phys. 35: L766-L769.
- Takagi, H., S. Uchida y T. Tokura. 1989. Phys. Rev. Lett. 62: 1137.
- Tokura, Y., H. Takagi y S. Uchida. 1989. Nature. 337: 345.
- Tonomura , A. 1997. Dynamic observation of vortices in superconductors using electron waves. En : In situ microscopy in materials research (P. L. Editor). Kluwer academic pub. P. 284-299.
- Weinberger, B. R., L. Lynds, D. M. Potrepka, D. B. Snow, C. T. Burila, H. E. Eaton Jr., R. Cipolli, Z. Tan, J. I. Budnick. 1989. Y-Ba-Cu-O/silver composites: an experimental study of microstructure and superconductivity. Physica C. 161: 91.

Wu, K., J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y.

Q. Wang, y C. W. Chu. 1987. Phys. Rev. Lett. 58: 908.

Yeh, F. y K. W. White. 1991. Fracture toughness behavior of the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

superconducting ceramic with silver oxide additions. J. Appl. Phys. 70:

4989-4994.

Yu, Y. Tomashpol'skii, N. V. Sadovskaya, C. Diaz-Guerra, J. Piqueras y C.

Opagiste. Structural and composition changes in superconducting

ceramics locally irradiated by electrons. 1997. Phys. Solid State. **39**: 392-

396.

Zhang, Ch., A. Kulpa, y A. C. D. Chaklader. 1995. Silver solubility in $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$.

Physica C. **252**: 67-68.

Zhu, Y., J. Tafto and M. Suenaga. 1991. Defects in High T_c cuprate superconductors.

MRS Bull. 16: 54-59.

APÉNDICE A.

Artículos publicados durante el transcurso de los estudios de doctorado.

- 1) Rangel R., D. H. Galván, E. Adem, P. Bartolo-Pérez y M. B. Maple. 1998. Microstructural study of $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}/Ag$ samples irradiated with ^{60}Co γ rays at high doses. Supercond. Sci. Technol. 11: 550-557.
- 2) Galván, D. H., R. Rangel y G.A. Núñez. 1998. Experimental and theoretical Study of WS_2 samples produced by electron irradiation, Fullerene Sci. Technol., 6:1025-1035.
- 3) Rangel R., D. H. Galván, G. Hirata, E. Adem, F. Morales y M. B. Maple. 1999. Experimental study of microstructure and critical current density of YBCO/Ag thick films under silver addition and electron irradiation. Supercond. Sci. Technol. 12: 264-269.
- 4) Rangel R., D. H. Galván, E. Adem, F. Morales, A. Licea-Claverie and M. B. Maple. 1999. Determination of the intragrain critical current density and thermogravimetric analysis on YBCO/Ag superconductors irradiated with ^{60}Co gamma rays, Aceptado para publicación en: Journal of Superconductivity.
- 5) Galván, D. H., R. Rangel, and E. Adem. 1999. Formation of $MoTe_2$ nanotubes by electron irradiation. Fullerene Sci. Tech. 7: 421-426.

APÉNDICE B.

Tarjetas de difracción de los compuestos $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, Y_2O_3 , BaCO_3 , BaCuO_2 , BaCuY_2O_5 , Ag , Ag_2O , Ag_2O_2 , BaO , CuO .

Ba ₂ Cu ₃ YO ₇					2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l
Barium Copper Yttrium Oxide					7.557	<1	0	1	0	72.993	<1	3	0	0
					15.169	4	0	2	0	73.559	2	1	6	2
					22.834	10	0	3	0	74.975	<1	2	7	0
					23.273	4	0	0	1	75.613	<1	0	7	2
Rad.: CuK α 1 λ : 1.540598 Filter: Graph Mono d-sp: Diff.					27.553	3	1	2	0	77.245	<1	2	4	2
Cut off: 17.7 InL: Diffract. I/Icor:.					27.892	5	0	2	1	77.478	4	1	9	0
Ref: Wong-Ng, W., McMurdie, H., Paretzkin, B., Hubbard, C.,					30.617	<1	0	4	0	77.652	6	0	9	1
Dragoo, A., NBS (USA), ICDD Grant-in-Aid, (1987)					32.537	55	1	3	0	77.824	5	3	0	1
					32.841	100	0	3	1	79.085	5	0	3	3
Sys.: Orthorhombic S.G.: Pmmm (47)					33.756	2	1	1	1	79.747	3	2	7	1
a: 3.8856(3) b: 11.6804(7) c: 3.8185(4) A: 0.3327 C: 0.3269					36.369	3	1	2	1	81.138	1	1	2	3
α : β : γ : Z: 1 mp:					38.511	13	0	5	0	81.810	2	2	5	2
Ref: Wong-Ng, W et al., Powder Diffraction, 2, 192 (1987)					38.798	5	0	4	1	82.333	<1	3	3	1
					40.383	14	1	3	1	82.496	1	0	10	0
Dx: 6.383 Dm: SS/FOM: F ₃₀ = 66(.0091, 50)					45.523	2	1	4	1	83.647	1	1	3	3
Color: Black					46.632	22	0	6	0	87.025	3	1	10	0
Peak height intensity. The temperature of data collection was					46.724	21	2	0	0	87.285	6	2	8	1
25.5 C. The sample was obtained from P. Beech of the Reactor					47.579	12	0	0	2	87.746	4	1	8	2
Radiation Division, NBS. A stoichiometric mixture of CuO, Y ₂ O ₃ and Ba					51.494	4	1	5	1	90.348	1	3	5	1
C O ₃ were intimately mixed and fired at 500 C overnight. Reaction					52.525	3	1	6	0	91.086	1	2	9	0
with container was avoided by placing the pellet on a support of					52.732	4	0	6	1	91.719	1	0	9	2
the same material. The resulting powder was ground and pressed					53.399	2	0	3	2	93.024	1	0	11	0
into pellets and refired at 900 C overnight. The pellets were					54.995	2	0	7	0	93.783	1	2	7	2
reground, pressed and fired at 950 C overnight. Final annealing					55.312	1	2	2	1	95.650	4	3	6	1
took place at 750 C for 27 hours under oxygen. The oxygen					58.205	26	1	6	1	96.390	4	3	3	2
content was analyzed by differential thermal gravimetric analysis.					58.825	13	1	3	2	97.142	4	1	6	3
Superconductor with T _c of 92 K. The structure was determined by					60.307	<1	1	7	0					
Sicari, T. and Sunshino, S. et al. (1). The sample was					60.493	1	0	7	1					
characterized by neutron Rietveld refinement technique by A.					62.078	2	2	5	0					
Santoro, at NBS. The compound was first reported by Cava and					62.260	2	2	4	1					
Ballovy. Silicon, fluorophlogopite used as an internal stands. PSC:					62.807	3	0	5	2					
oP13. Mwt: 666.20. Volume[CD]: 173.30.					65.569	2	1	7	1					
					68.132	5	2	6	0					
					68.616	5	1	8	0					
					68.795	13	0	8	1					
					68.887	12	2	0	2					
					72.818	1	0	9	0					

Rad.: CuK α 1 λ : 1.540598 Filter: Graph Mono d-sp: Diff.

CuL off: 17.7 InL: Diffract. I/Cor.:

Ref: Wong-Ng, W., McMurdie, H., Paratzkin, B., Hubbard, C.,
Dragoo, A., NBS (USA), ICDD Grant-in-Aid. (1987)

Sys.: Orthorhombic

S.G.: Pbn* (62)

a: 7.1319(4) b: 12.1802(6) c: 5.6593(3) A: 0.5855 C: 0.4646

 α : β : γ : Z: 4 mp:

Ref: Wong-Ng, W et al., Powder Diffraction, 2, 192 (1987)

Dx: 6.197 Dm: SS/FOM: F₃₀ = 114(.0058, 45)

Color: Dark green

Peak height intensity. The mean temperature of data collection was 25.7 C. The sample was prepared from a stoichiometric mixture of Ba C O₃, Y₂ O₃ and Cu C O₃. It was heated in air at 500 C for 18 hours, at 800 C for 70 hours and at 1000 C for 23 hours with intermittent grindings. The phase was found in a study of the system CuO-BaO-Y₂O₃, which included the high T_c superconductor phase Ba₂Cu₃Y O₇. The structure of Ba Cu Y₂ O₅ was determined by Michel and Raveau (1). Silicon, fluorophlogopite used as an internal stands. PSC: oP36. Mwt: 458.68. Volume[CD]: 491.61.

2 θ	InL	h	k	l
69.287	3	3	6	2
69.482	2	4	4	2
70.201	2	4	6	0
70.816	1	3	4	3
71.725	1	2	0	4
72.070	6	5	3	1
73.043	1	1	9	1
73.414	2	2	6	3
75.170	3	1	4	4
75.425	3	5	4	1
76.046	1	3	8	1
78.595	3	4	7	1
79.008	1	4	6	2
79.396	2	1	5	4
79.555	4	2	7	3

2 θ	InL	h	k	l
14.382	1	1	1	0
21.409	1	0	2	1
24.959	1	2	0	0
26.030	8	2	1	0
28.996	6	2	2	0
29.317	8	0	4	0
29.823	100	1	3	1
30.510	68	2	1	1
31.599	50	0	0	2
31.936	20	1	4	0
33.111	19	2	2	1
33.402	2	2	3	0
34.871	5	1	1	2
35.750	11	1	4	1
37.092	10	2	3	1
37.203	5	1	2	2
38.552	4	3	1	0
39.039	11	1	5	0
40.699	23	3	2	0
41.146	6	3	0	1
41.368	10	2	1	2
41.832	7	3	1	1
42.301	3	1	5	1
43.408	4	2	2	2
43.627	8	0	4	2
43.864	6	3	2	1
44.600	9	0	6	0
45.532	35	1	4	2
46.641	7	2	3	2
47.099	1	3	3	1
47.959	2	2	5	1
48.544	10	3	4	0
49.333	2	1	6	1
51.061	9	1	5	2
51.194	10	4	0	0
51.329	4	3	4	1
51.773	7	2	6	0
52.417	15	3	2	2
54.212	3	1	7	0
54.420	5	2	6	1
55.157	16	1	3	3
55.580	13	2	1	3
56.119	1	4	2	1
56.789	4	1	7	1
57.236	3	2	2	3
59.072	13	3	4	2
59.878	4	3	6	0
60.784	1	0	8	0
61.464	11	2	7	1
61.923	8	2	6	2
62.293	2	3	6	1
62.493	7	4	4	1
62.844	1	3	0	3
63.190	5	0	8	1
63.357	4	3	1	3
64.118	1	1	7	2
64.866	2	3	2	3
65.973	9	0	0	4
66.534	3	3	7	0
67.055	3	4	5	1
67.678	2	5	0	1
68.492	2	2	7	2

Ag				2θ	Int	h	k	l
Silver				38.116	100	1	1	1
				44.277	40	2	0	0
				64.426	25	2	2	0
Silver-3C, syn				77.472	26	3	1	1
Rad.: CuKα1	λ: 1.54056	Filter: Ni	Beta	d-sp:	81.537	12	2	2
Cut off:	Int.: Diffract.	I/Icor.: 5.20		97.888	4	4	0	0
Ref: Swanson, Tatge, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, I. 23 (1953)				110.497	15	3	3	1
				114.924	12	4	2	0
				134.882	13	4	2	2

Sys.: Cubic S.G.: Fm3m (225)
a: 4.0862 b: c: A: C:
α: β: γ: Z: 4 mp: 960.6
Ref: Ibid.

Dx: 10.501 Dm: 10.500 SS/FOM: $F_g = 65(.0153, 9)$

εα: ηωβ: 0.181 εγ: Sign: 2V:

Ref: Winchell, Elements of Optical Mineralogy, II, 17

Color: Light gray metallic
Pattern taken at 27 C. Sample obtained from Johnson Matthey Company, Ltd. CAS #: 7440-22-4. Spectrographic analysis indicated faint traces of Ca, Fe and Cu. Purity >99.999%. Opaque mineral optical data on specimen from Great Bear Lake, Canada: RR2Re=94.1, Disp.=16, VIIN100=55-63, Color values .314, .321, 94.2. Ref.: IMA Commission on Ore Microscopy QDF. Cu type. Gold group, gold subgroup. PSC: cP4. Mwt: 107.87. Volume[CD]: 68.23.

Ag ₂ O						2 θ	Int	h	k	l
Silver Oxide						26.651	2	1	1	0
						32.790	100	1	1	1
						38.049	40	2	0	0
						47.060	<1	2	1	1
						54.903	30	2	2	0
Rad.: CuK α 1	λ : 1.54056	Filter: Mono			d-sp: Calculated	62.050	<1	3	1	0
Cut off: 15.0	Int.: Calculated				I/Icor.: 14.69	65.447	28	3	1	1
Ref: Grier, D., McCarthy, G., North Dakota State University,						68.749	7	2	2	2
Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid, (1991)						75.155	<1	3	2	1
						81.378	4	4	0	0
						90.545	10	3	3	1
Sys.: Cubic					S.G.: Pn3m (224)	93.585	8	4	2	0
a: 4.726	b:	c:	A:	C:		105.968	8	4	2	2
α :	β :	γ :	Z: 2	mp:		115.758	8	5	1	1
Ref: Ibid.										
Dx: 7.291	Dm:				SS/POM: F ₁₄ = 399(.0018 , 20)					

Peak height intensity. Calculation of diffractometer peak intensities done with MICRO-POWD v. 2.2 (D. Smith and K. Smith) using default instrument broadening function (NBS Table), diffracted beam monochromator polarization correction, and atomic scattering factors corrected for anomalous dispersion. Cell parameters from 12-793. Atomic positions from Wyckoff: Ag in 4b, O in 2a. Isotropic thermal parameters estimated as B=1.0 for each atom. Intensity threshold for <1=0.1%. Ag₂O type. PSC: cP6. Mwt: 231.74. Volume[CD]: 105.56.

Ag2O2

Silver Oxide

Rad.: CuK α 1 λ : 1.54060 Filter: d-sp: Calculated

Cut off: 17.7 InL.: Calculated 1/|cor.: 6.58

Ref: Calculated from ICSD using POWD-12+., (1997)

Ref: Jansen, M., Fischer, P., J. Less-Common Met., 137, 123 (1988)

Sys.: Monoclinic

S.G.: P2₁/c (14)

a: 5.8592(19) b: 3.4842(1) c: 5.4995(13) A: 1.6816 C: 1.5784

 α : β : 107.506(24) γ : Z: 2 mp:

Ref: Ibid.

Dx: 7.684

Dm:

ICSD #: 202543

Peak height intensity. R-factor: 0.040. PSC: mP8. Mwt: 247.73. Volume[CD]: 107.07.

2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l
15.847	10	1	0	0	55.930	2	3	1	0
30.204	19	1	1	0	56.697	181	1	1	3
30.783	2	0	1	1	57.737	1	3	1	2
32.007	477	2	0	0	59.069	1	0	1	3
32.278	999*	1	1	1	59.460	2	2	1	3
33.054	7	1	0	2	61.299	1	2	1	2
34.163	351	0	0	2	62.448	3	2	2	1
37.180	870	1	1	1	62.808	122	2	2	0
39.388	366	2	0	2	63.642	99	3	1	1
40.904	1	2	1	1	64.123	111	0	2	2
41.390	3	2	1	0	65.528	49	4	0	2
42.234	5	1	0	2	66.240	79	1	1	3
42.234	5	1	1	2	66.971	114	4	0	0
43.139	1	0	1	2	66.971	114	3	1	3
47.537	2	2	1	2	67.551	81	2	2	2
48.856	2	2	1	1	68.333	2	1	0	4
48.856	2	3	0	0	68.585	1	2	2	1
49.986	4	1	1	2	69.351	34	2	0	4
50.835	3	3	0	2	69.606	19	1	2	2
52.483	100	0	2	0	69.606	19	4	1	1
53.833	222	3	1	1	70.169	1	3	0	2
54.691	122	2	0	2	71.549	1	4	1	2
55.538	3	0	2	1	71.954	37	0	0	4

2 θ Int h k l

72.729 1 3 2 1
72.892 1 4 1 0
74.249 1 1 1 4
74.517 1 3 2 0
74.927 1 3 0 4
75.233 1 1 2 3
75.233 1 2 1 4
76.025 1 3 1 2
76.025 1 3 2 2
77.248 1 0 2 3
77.537 1 2 1 3
77.759 1 0 1 4
79.223 42 2 2 2
80.659 1 3 1 4
81.330 1 3 2 1
83.055 1 5 0 2
84.380 1 3 2 3
84.753 17 4 0 4
85.578 1 0 3 1
85.578 1 1 1 4
86.362 39 1 3 1
87.141 1 5 0 0
88.235 34 5 1 1
88.669 38 4 2 2
88.669 38 5 1 2
89.155 26 1 3 1
89.948 30 4 2 0

BaCuO ₂	2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l
Barium Copper Oxide	9.662	3	2	0	0	44.275	8	8	4	0
	13.660	<1	2	2	0	44.846	1	9	1	0
	18.150	3	3	2	1	45.987	7	9	2	1
	19.429	1	4	0	0	47.109	15	9	3	0
Rad.: CuKα1 λ: 1.540598 Filler: Graph Mono d-sp: Diff.	20.600	6	3	3	0	48.209	1	9	3	2
Cut off: 17.7 Int.: Diffract. 1/lor.: 1	21.718	4	4	2	0	49.292	26	7	7	0
Ref: Wong-Ng, W., McMurdie, H., Paretzkin, B., Hubbard, C.,	22.789	4	3	3	2	49.819	2	10	0	0
Dragoo, A., NBS, Gaithersburg, MD, USA, ICDD Grant-in-Aid,	23.833	3	4	2	2	50.361	7	10	1	1
(1987)	24.813	4	5	1	0	51.403	14	9	5	0
Sys.: Cubic S.G.: Im3m (229)	26.679	7	5	2	1	51.915	3	10	2	2
a: 18.2855(3) b: c: A: C:	27.571	14	4	4	0	52.444	8	10	3	1
α: β: γ: Z: 92 mp:	28.441	78	5	3	0	53.459	3	8	7	1
Ref: Wong-Ng, W et al., Powder Diffraction, 2, 258 (1987)	29.281	100	6	0	0	53.965	2	10	4	0
	30.099	62	6	1	1	54.462	7	9	6	1
	30.901	7	6	2	0	55.469	2	11	1	0
	32.489	<1	6	2	2	56.441	5	11	2	1
	33.206	4	6	3	1	56.924	3	8	8	0
	33.932	17	4	4	4	57.419	2	11	3	0
	34.659	10	7	1	0	57.888	2	8	8	2
Dx: 5.819 Dm: SS/FOM: F ₃₀ = 133(.0063 , 36)	35.369	2	6	4	0	58.369	16	11	3	2
Color: Black	36.061	14	7	2	1	59.322	7	11	4	1
Peak height intensity. The mean temperature of data collection	36.739	2	6	4	2	60.239	1	9	6	5
was 28.3 C. CAS #: 57348-58-0. The sample was made by heating	37.426	5	7	3	0	60.724	4	12	0	0
a pellet of 1:1 molar mixture of Ba C O ₃ and CuO at 800 C for 20	38.744	19	6	5	1	61.188	2	12	1	1
hours and at 900 C for 89 hours. The pellet was ground and	39.386	7	8	0	0	61.654	4	12	2	0
refired several times. During firing, the pellet was placed on a	40.022	31	8	1	1	62.115	10	10	7	1
MgO crystal. It was then cooled in argon at about 10 C per hour.	40.652	4	8	2	0	62.588	1	12	2	2
The structure of Ba Cu O ₂ was determined using electron	41.884	27	6	6	0	63.940	6	11	6	1
diffraction by Migeon et al. (1). Silver, fluorophlogopite used as an	42.492	13	7	5	0	64.408	2	12	4	0
internal stands. PSC: cl368. To replace 30-123 (1). Mwt: 232.87.	43.091	8	6	6	2	64.842	3	12	3	3
Volume[CD]: 6113.93.	43.686	12	7	5	2	65.297	3	10	8	0

2θ Int h k l

66.629 3 13 1 0
67.514 4 13 2 1
67.949 3 12 4 4
68.395 2 13 3 0
68.833 1 12 6 0
69.264 3 13 3 2
69.692 1 12 6 2
70.134 1 13 4 1
70.996 3 10 9 3
71.852 8 13 5 0
72.267 1 14 0 0
72.706 4 14 1 1
73.558 1 11 9 0
74.402 6 14 3 1
76.918 2 13 7 0
79.417 7 15 2 1
80.238 4 15 3 0
81.888 1 15 4 1
82.301 3 12 10 0
82.708 2 14 7 1
83.537 1 15 5 0
84.354 3 15 5 2
85.574 3 16 2 0
86.802 2 16 3 1
87.607 3 13 10 1
89.228 2 14 9 1
92.090 2 16 6 0
95.348 2 16 6 4
96.559 3 17 5 0
97.382 2 17 5 2
99.031 6 18 1 1

CuO					2 θ	Int	h	k	l
Copper Oxide					32.508	8	1	1	0
					35.437	60	0	0	2
					35.538	100	1	1	1
Tenorite, syn					38.730	100	1	1	1
Rad.: CuK α 1	λ : 1.54056	Filter: Quartz Mono	d-sp: Guinier 114.6		38.940	100	2	0	0
Cut off:	Int.: Diffract.	I/Idcor.: 2.8			46.263	3	1	1	2
					48.742	25	2	0	2
Ref: Geyer, A., Eysel, W., Mineral. Petrograph. Inst., Univ. Heidelberg, Germany, ICDD Grant-in-Aid, (1989)					53.465	7	0	2	0
					58.311	12	2	0	2
					61.547	16	1	1	3
					65.821	12	0	2	2
Sys.: Monoclinic	S.G.: C2/c (15)				66.275	14	3	1	1
a: 4.685	b: 3.423	c: 5.132	A: 1.3687	C: 1.4993	67.932	9	1	1	3
α :	β : 99.52	γ :	Z: 4	mp:	68.145	14	2	2	0
Ref: Asbrink, S., Norrby, L., Acta Crystallogr., Sec. B, 26, 8 (1970)					72.434	6	3	1	1
					74.988	6	0	0	4
					75.260	7	2	2	2
					80.189	2	2	0	4
Dx: 6.509	Dm: 6.450	SS/FOM: F ₂₃ = 60(.0109, 35)			82.375	4	3	1	3
Color: Black					83.103	4	2	2	2
Sample from Merck, purity >99.0%. Cu O type. Also called: melaconite.C.D. Cell: a=5.132, b=3.423, c=4.685, β =99.52, a/b=1.4993, c/b=1.3687, S.G.=A2/a(15). Silicon used as an internal stand. PSC: mCB. Deleted by 45-937; fewer reflections; Weissmann 5/93. Mwt: 79.55. Volume[CD]: 81.17.					83.685	4	4	0	0
					86.567	2	4	0	2
					89.815	5	1	3	1

APÉNDICE C.

Impresión del cálculo teórico del patrón de difracción de la estructura $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ efectuada mediante el programa POWDER [Powder program, 1991].

Calculo teorico de la estructura $Y_1Ba_2Cu_3O_{(7-x)}$

Radiation = CU

Alpha 1 = 1.54060

Alpha 2 = 1.54444

Space group = 47

Number of atoms in asymmetric unit = 8

Number of atoms with anomalous parts = 8

Transformation matrix to be used = 0

2Theta incident beam monochromator = .000

2Theta diffracted beam monochromator = .000

Anisotropic temperature factor type to be used = 0

Intensity calculations are for fixed slit.

The structure factor codes are (889..985 are the anomalous):

22	84	318	358	894	915	925	942	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Dimensiones de la celda

A	B	C	Alpha	Beta	Gamma
3.825000	3.886000	11.660000	90.000000	90.000000	90.000000

Error considerado en el calculo

AErr	BErr	CErr	AlphaErr	BetaErr	GammaErr
.005000	.005000	.005000	.000000	.000000	.000000

Dmin = 1.54060

Mu = .00

(HKL) of scale reflection = 1 0 3

Input density = 6.380

General multiplicity = 8.000

Maximum calculated 2Theta = 60.000

Maximum intensity = 100.000

Individual site scattering amplitudes will be listed.

Atom positions in unit cell:

Atom	SF	Multi	X	Y	Z	BETA	SFA
Y 3	3.000	1.000	.500000	.500000	.500000	.400000	99
Y 3	3.000	1.000	.500000	.500000	.500000	.400000	7
BA2	4.000	1.000	.500000	.500000	.185000	1.000000	99
BA2	4.000	1.000	.500000	.500000	.185000	1.000000	8
O -2	1.000	1.000	.000000	.500000	.000000	1.000000	99
O -2	1.000	1.000	.000000	.500000	.000000	1.000000	5
O -2	1.000	1.000	.500000	.000000	.378700	1.000000	99
O -2	1.000	1.000	.500000	.000000	.378700	1.000000	5
O -2	1.000	1.000	.000000	.500000	.377200	1.000000	99
O -2	1.000	1.000	.000000	.500000	.377200	1.000000	5
O -2	1.000	1.000	.000000	.000000	.160400	1.000000	99
O -2	1.000	1.000	.000000	.000000	.160400	1.000000	5
CU2	2.000	1.000	.000000	.000000	.000000	1.000000	99
CU2	2.000	1.000	.000000	.000000	.000000	1.000000	6
CU2	2.000	1.000	.000000	.000000	.354600	1.000000	99
CU2	2.000	1.000	.000000	.000000	.354600	1.000000	6

Calculo teorico de la estructura YBCO

Scattering factor tables:

Scattering factor table 1 OX-2 SUZK

10.000	9.551	8.475	7.159	5.908	4.857	4.028	3.394
2.916	2.602	2.287	2.108	1.929	1.821	1.714	1.644
1.574	1.521	1.469	1.425	1.381	1.340	1.299	1.260
1.220	1.181	1.143	1.105	1.066	1.028	.989	.000

Scattering factor table 2 CU+2 SCF

27.000	26.730	25.950	24.750	23.240	21.570	19.840	18.140
16.520	15.110	13.700	12.585	11.470	10.645	9.820	9.220
8.620	8.190	7.760	7.445	7.130	6.890	6.650	6.450
6.250	6.075	5.900	5.735	5.570	5.415	5.260	.000

Scattering factor table 3 Y +3 *DS

36.000	35.588	34.425	32.705	30.675	28.567	26.548	24.712
23.086	21.654	20.382	19.231	18.166	17.163	16.208	15.311
14.415	13.599	12.784	12.062	11.340	10.720	10.100	9.583
9.067	8.646	8.225	7.886	7.548	7.278	7.008	6.792

Scattering factor table 4 BA+2 *DS

54.000	53.200	51.018	47.980	44.657	41.459	38.579	36.043
33.802	31.785	29.939	28.231	26.649	25.189	23.854	22.705
21.555	20.632	19.709	18.968	18.227	17.615	17.003	16.472
15.941	15.455	14.970	14.509	14.048	13.601	13.154	12.719

Scattering factor table 5 O

.008	.006	.047	.032	.000	.000	.000	.000
.069	.052	.090	.073	.003	.004		

Scattering factor table 6 CU

.263	1.266	-2.019	.589	.000	.000	.000	.000
-1.129	.888	-.795	1.196	.265	.826		

Scattering factor table 7 Y

-2.951	3.542	-.386	2.025	.000	.000	.000	.000
-.106	3.009	.006	4.002	-.406	2.411		

Scattering factor table 8 BA

-.613	2.282	-1.334	8.460	.000	.000	.000	.000
-4.832	12.164	-11.460	9.981	-.983	1.500		

Space group number = 47

Symmetry positions excluding those generated by lattice centering:

+X,+Y,+Z
-X,-Y,+Z
+X,-Y,-Z
-X,+Y,-Z

Extinction codes from symmetry positions file only =
9 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0

Final extinction codes from symmetry and parameter files =
9 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0

This pattern is based on Laue group: MMM

Lattice type is PRIMITIVE with the following space group conditions (if any):

Cell constants:

A = 3.8250

B = 3.8860

C = 11.6600

Alpha = 90.00

Beta = 90.00

Gamma = 90.00

Cos Alpha = .00000

Cos Beta = .00000

Cos Gamma = .00000

Reciprocal cell constants:

A* = .2614

B* = .2573

C* = .0858

Alpha* = 90.00

Beta* = 90.00

Gamma* = 90.00

Atom positions in asymeric unit:

Atom	SF	Mult	X	Y	Z	Beta	SFA
Y 3	3.0000	.1250	.5000	.5000	.5000	.4000	7
BA2	4.0000	.1250	.5000	.5000	.1850	1.0000	8
O -2	1.0000	.1250	.0000	.5000	.0000	1.0000	5
O -2	1.0000	.1250	.5000	.0000	.3787	1.0000	5
O -2	1.0000	.1250	.0000	.5000	.3772	1.0000	5
O -2	1.0000	.1250	.0000	.0000	.1604	1.0000	5
CU2	2.0000	.1250	.0000	.0000	.0000	1.0000	6
CU2	2.0000	.1250	.0000	.0000	.3546	1.0000	6

The general multiplicity scale factor is: 8.0000

The minimum d-value is: 1.5406 Lamda: 1.54060

Calculo teorico de la estructura YBCO

Absorption coefficients used for atoms:

Atom	Mu/Rho	At.WT.
Y 3	134.000	88.905
BA2	330.000	137.340
O -2	11.500	15.999
O -2	11.500	15.999
O -2	11.500	15.999
O -2	11.500	15.999
CU2	52.900	63.546
CU2	52.900	63.546

Calculated density = 3.998

*** Calculated and input density don't agree ***

Calculated density used in Gamma, Mu, and I/I-Cor.

Calculated linear absorption coefficient = 619.72

The total number of reflections is: 46.

The calculated scale reflection is: 1 0 3

The scale reflection used is: 1 0 3

The A(i) table for MUr = 9.30 is:
0 to 90 degrees at 5 degree interval.

.0004	.0007	.0015	.0027	.0041
.0057	.0076	.0098	.0121	.0146
.0172	.0199	.0224	.0251	.0275
.0298	.0317	.0331	.0336	

Scale factors:

Sc(1) = .8941E-04
Sc(2) = .3305E+03
Sc(3) = .1000E+01
Sc(4) = .8000E+01
Sc(5) = .3004E-03

Sc(5) is the absolute scale factor.

2Theta	D	H	K	L	I(0)	Sum I	I(D-S)	I(Dif)	F	A	B
7.58	11.66000	0	0	1	1.6	.0	.3	1.6	4.4	-2.1	.8
					Contribution from Y 3				-17.6	-1.0	
					Contribution from BA2				10.3	1.7	
					Contribution from O -2				4.8	.0	
					Contribution from O -2				-3.5	.0	
					Contribution from O -2				-3.5	.0	
					Contribution from O -2				2.6	.0	
					Contribution from CU2				12.4	.3	
					Contribution from CU2				-7.6	-2	
15.19	5.83000	0	0	2	11.4	.0	4.1	11.4	23.9	11.8	-1.6
					Contribution from Y 3				17.2	1.0	
					Contribution from BA2				-17.1	-2.9	
					Contribution from O -2				4.4	.0	
					Contribution from O -2				.2	.0	
					Contribution from O -2				.1	.0	
					Contribution from O -2				-1.9	.0	
					Contribution from CU2				12.0	.3	
					Contribution from CU2				-3.0	-.1	
22.86	3.88667	0	0	3	5.2	.0	3.1	5.2	24.6	-11.5	-4.3
					Contribution from Y 3				-16.4	-1.0	
					Contribution from BA2				-22.2	-3.9	
					Contribution from O -2				3.8	.0	
					Contribution from O -2				2.5	.0	
					Contribution from O -2				2.6	.0	
					Contribution from O -2				-3.8	.0	
					Contribution from CU2				11.4	.3	
					Contribution from CU2				10.5	.3	
22.87	3.88600	0	1	0	10.8	16.0	6.5	10.8	35.5	-17.1	-4.6
					Contribution from Y 3				-16.4	-1.0	
					Contribution from BA2				-23.6	-4.2	
					Contribution from O -2				-3.8	.0	
					Contribution from O -2				3.8	.0	
					Contribution from O -2				-3.8	.0	
					Contribution from O -2				3.8	.0	
					Contribution from CU2				11.4	.3	
					Contribution from CU2				11.4	.3	

23.24	3.82500	1	0	0	3.7	.0	2.3	3.7	21.1	-9.5	-4.6
					Contribution from Y 3				-16.4	-1.0	
					Contribution from BA2				-23.5	-4.2	
					Contribution from O -2				3.8	.0	
					Contribution from O -2				-3.8	.0	
					Contribution from O -2				3.8	.0	
					Contribution from O -2				3.8	.0	
					Contribution from CU2				11.4	.3	
					Contribution from CU2				11.4	.3	
24.12	3.68665	0	1	1	5.8	.0	3.7	5.8	19.4	9.7	-5
					Contribution from Y 3				16.3	1.0	
					Contribution from BA2				-9.3	-1.6	
					Contribution from O -2				-3.7	.0	
					Contribution from O -2				-2.7	.0	
					Contribution from O -2				2.7	.0	
					Contribution from O -2				2.0	.0	
					Contribution from CU2				11.3	.3	
					Contribution from CU2				-6.9	-.2	
24.47	3.63444	1	0	1	17.5	.0	11.5	17.5	34.2	17.1	-5
					Contribution from Y 3				16.3	1.0	
					Contribution from BA2				-9.2	-1.6	
					Contribution from O -2				3.7	.0	
					Contribution from O -2				2.7	.0	
					Contribution from O -2				-2.6	.0	
					Contribution from O -2				2.0	.0	
					Contribution from CU2				11.3	.3	
					Contribution from CU2				-6.9	-.2	
27.56	3.23352	0	1	2	.6	.0	.5	.6	7.1	2.9	2.0
					Contribution from Y 3				-15.9	-1.0	
					Contribution from BA2				15.5	2.8	
					Contribution from O -2				-3.5	.0	
					Contribution from O -2				.2	.0	
					Contribution from O -2				-.1	.0	
					Contribution from O -2				-1.5	.0	
					Contribution from CU2				11.0	.3	
					Contribution from CU2				-2.8	-.1	
27.87	3.19812	1	0	2	4.4	.0	3.5	4.4	19.8	9.7	2.0
					Contribution from Y 3				-15.9	-1.0	
					Contribution from BA2				15.4	2.8	
					Contribution from O -2				3.4	.0	
					Contribution from O -2				-.2	.0	
					Contribution from O -2				.1	.0	
					Contribution from O -2				-1.5	.0	
					Contribution from CU2				11.0	.3	
					Contribution from CU2				-2.8	-.1	
30.65	2.91500	0	0	4	2.0	.0	1.8	2.0	20.7	10.3	.8
					Contribution from Y 3				15.5	1.0	
					Contribution from BA2				-1.4	-.3	
					Contribution from O -2				3.2	.0	
					Contribution from O -2				-3.2	.0	
					Contribution from O -2				-3.2	.0	
					Contribution from O -2				-2.0	.0	
					Contribution from CU2				10.7	.3	
					Contribution from CU2				-9.4	-.2	

32.56	2.74805	0	1	3	80.7	.0	79.8	80.7	99.8	49.6	5.4
					Contribution from Y 3				15.3	1.0	
					Contribution from BA2				20.3	3.9	
					Contribution from O -2				-3.1	.0	
					Contribution from O -2				2.0	.0	
					Contribution from O -2				-2.1	.0	
					Contribution from O -2				-3.1	.0	
					Contribution from CU2				10.5	.3	
					Contribution from CU2				9.7	.3	
32.83	2.72622	1	0	3	100.0	.0	100.0	100.0	112.0	55.8	5.4
					Contribution from Y 3				15.3	1.0	
					Contribution from BA2				20.2	3.8	
					Contribution from O -2				3.1	.0	
					Contribution from O -2				-2.0	.0	
					Contribution from O -2				2.1	.0	
					Contribution from O -2				-3.0	.0	
					Contribution from CU2				10.5	.3	
					Contribution from CU2				9.7	.3	
32.83	2.72599	1	1	0	86.0	186.0	86.0	86.0	103.9	51.6	5.6
					Contribution from Y 3				15.3	1.0	
					Contribution from BA2				21.5	4.1	
					Contribution from O -2				-3.1	.0	
					Contribution from O -2				-3.1	.0	
					Contribution from O -2				-3.1	.0	
					Contribution from O -2				3.1	.0	
					Contribution from CU2				10.5	.3	
					Contribution from CU2				10.5	.3	
33.74	2.65442	1	1	1	.0	.0	.0	.0	1.6	.3	.7
					Contribution from Y 3				-15.2	-1.0	
					Contribution from BA2				8.4	1.6	
					Contribution from O -2				-3.0	.0	
					Contribution from O -2				2.2	.0	
					Contribution from O -2				2.2	.0	
					Contribution from O -2				1.6	.0	
					Contribution from CU2				10.4	.3	
					Contribution from CU2				-6.4	-.2	
36.35	2.46938	1	1	2	.9	.0	1.1	.9	8.6	4.0	-1.6
					Contribution from Y 3				14.8	1.0	
					Contribution from BA2				-14.2	-2.8	
					Contribution from O -2				-2.8	.0	
					Contribution from O -2				-.1	.0	
					Contribution from O -2				-.1	.0	
					Contribution from O -2				-1.2	.0	
					Contribution from CU2				10.1	.3	
					Contribution from CU2				-2.6	-.1	
38.58	2.33200	0	0	5	5.8	.0	7.3	5.8	45.4	22.5	3.0
					Contribution from Y 3				-14.6	-1.0	
					Contribution from BA2				18.0	3.6	
					Contribution from O -2				2.7	.0	
					Contribution from O -2				2.1	.0	
					Contribution from O -2				2.0	.0	
					Contribution from O -2				.9	.0	
					Contribution from CU2				9.9	.3	
					Contribution from CU2				1.4	.0	

38.58	2.33186	0	1	4	6.0	11.8	7.7	6.0	32.8	-16.4	-.7
					Contribution from Y 3				-14.6	-1.0	
					Contribution from BA2				1.3	.3	
					Contribution from O -2				-2.7	.0	
					Contribution from O -2				-2.7	.0	
					Contribution from O -2				2.7	.0	
					Contribution from O -2				-1.7	.0	
					Contribution from CU2				9.9	.3	
					Contribution from CU2				-8.6	-.2	
38.81	2.31847	1	0	4	2.7	.0	3.5	2.7	22.1	-11.0	-.7
					Contribution from Y 3				-14.5	-1.0	
					Contribution from BA2				1.3	.3	
					Contribution from O -2				2.7	.0	
					Contribution from O -2				2.7	.0	
					Contribution from O -2				-2.7	.0	
					Contribution from O -2				-1.7	.0	
					Contribution from CU2				9.9	.3	
					Contribution from CU2				-8.6	-.2	
40.38	2.23178	1	1	3	22.0	.0	30.0	22.0	46.7	-22.9	-4.3
					Contribution from Y 3				-14.3	-1.0	
					Contribution from BA2				-18.7	-3.8	
					Contribution from O -2				-2.6	.0	
					Contribution from O -2				-1.7	.0	
					Contribution from O -2				-1.7	.0	
					Contribution from O -2				-2.6	.0	
					Contribution from CU2				9.7	.3	
					Contribution from CU2				8.9	.3	
45.32	1.99958	0	1	5	.6	.0	1.0	.6	12.7	6.0	-2.2
					Contribution from Y 3				13.7	1.0	
					Contribution from BA2				-16.8	-3.5	
					Contribution from O -2				-2.3	.0	
					Contribution from O -2				1.8	.0	
					Contribution from O -2				-1.7	.0	
					Contribution from O -2				.7	.0	
					Contribution from CU2				9.2	.3	
					Contribution from CU2				1.3	.0	
45.52	1.99113	1	0	5	1.7	.0	2.9	1.7	21.3	10.4	-2.2
					Contribution from Y 3				13.7	1.0	
					Contribution from BA2				-16.8	-3.5	
					Contribution from O -2				2.3	.0	
					Contribution from O -2				-1.8	.0	
					Contribution from O -2				1.7	.0	
					Contribution from O -2				.7	.0	
					Contribution from CU2				9.2	.3	
					Contribution from CU2				1.3	.0	
45.52	1.99104	1	1	4	6.6	8.3	10.7	6.6	29.1	14.5	.8
					Contribution from Y 3				13.7	1.0	
					Contribution from BA2				-1.2	-.2	
					Contribution from O -2				-2.3	.0	
					Contribution from O -2				2.3	.0	
					Contribution from O -2				2.3	.0	
					Contribution from O -2				-1.4	.0	
					Contribution from CU2				9.2	.3	
					Contribution from CU2				-8.0	-.2	

46.70	1.94333	0	0	6	16.3	.0	27.8	16.3	94.6	47.1	4.5
					Contribution from Y 3				13.6	1.0	
					Contribution from BA2				14.3	3.1	
					Contribution from O -2				2.2	.0	
					Contribution from O -2				-.3	.0	
					Contribution from O -2				-.2	.0	
					Contribution from O -2				2.2	.0	
					Contribution from CU2				9.0	.3	
					Contribution from CU2				6.3	.2	
46.71	1.94300	0	2	0	25.7	42.0	43.8	25.7	118.8	59.1	5.6
					Contribution from Y 3				13.6	1.0	
					Contribution from BA2				18.6	4.0	
					Contribution from O -2				2.2	.0	
					Contribution from O -2				2.2	.0	
					Contribution from O -2				2.2	.0	
					Contribution from O -2				2.2	.0	
					Contribution from CU2				9.0	.3	
					Contribution from CU2				9.0	.3	
47.40	1.91657	0	2	1	.1	.0	.2	.1	5.1	-2.5	.7
					Contribution from Y 3				-13.5	-1.0	
					Contribution from BA2				7.3	1.6	
					Contribution from O -2				2.2	.0	
					Contribution from O -2				-1.6	.0	
					Contribution from O -2				-1.6	.0	
					Contribution from O -2				1.2	.0	
					Contribution from CU2				9.0	.3	
					Contribution from CU2				-5.5	-.2	
47.50	1.91250	2	0	0	24.3	.0	42.4	24.3	117.6	58.6	5.5
					Contribution from Y 3				13.5	1.0	
					Contribution from BA2				18.4	4.0	
					Contribution from O -2				2.2	.0	
					Contribution from O -2				2.2	.0	
					Contribution from O -2				2.2	.0	
					Contribution from O -2				2.2	.0	
					Contribution from CU2				8.9	.3	
					Contribution from CU2				8.9	.3	
48.18	1.88728	2	0	1	.1	.0	.2	.1	5.2	-2.5	.7
					Contribution from Y 3				-13.4	-1.0	
					Contribution from BA2				7.3	1.6	
					Contribution from O -2				2.2	.0	
					Contribution from O -2				-1.6	.0	
					Contribution from O -2				-1.5	.0	
					Contribution from O -2				1.2	.0	
					Contribution from CU2				8.9	.3	
					Contribution from CU2				-5.4	-.2	
49.40	1.84332	0	2	2	1.0	.0	1.9	1.0	17.8	8.8	-1.5
					Contribution from Y 3				13.3	1.0	
					Contribution from BA2				-12.4	-2.7	
					Contribution from O -2				2.1	.0	
					Contribution from O -2				.1	.0	
					Contribution from O -2				.1	.0	
					Contribution from O -2				-.9	.0	
					Contribution from CU2				8.7	.3	
					Contribution from CU2				-2.2	-.1	

50.16	1.81722	2	0	2	1.0	.0	1.8	1.0	17.7	8.7	-1.5
									Contribution from Y 3	13.2	1.0
									Contribution from BA2	-12.3	-2.7
									Contribution from O -2	2.1	.0
									Contribution from O -2	.1	.0
									Contribution from O -2	.1	.0
									Contribution from O -2	-.9	.0
									Contribution from CU2	8.7	.3
									Contribution from CU2	-2.2	-.1
51.53	1.77205	1	1	5	1.7	.0	3.3	1.7	16.9	8.0	2.8
									Contribution from Y 3	-13.0	-1.0
									Contribution from BA2	15.7	3.5
									Contribution from O -2	-2.0	.0
									Contribution from O -2	-1.6	.0
									Contribution from O -2	-1.5	.0
									Contribution from O -2	.6	.0
									Contribution from CU2	8.5	.3
									Contribution from CU2	1.2	.0
52.61	1.73811	0	1	6	1.8	.0	3.7	1.8	25.5	-12.3	-3.5
									Contribution from Y 3	-12.9	-1.0
									Contribution from BA2	-13.4	-3.0
									Contribution from O -2	-2.0	.0
									Contribution from O -2	-.3	.0
									Contribution from O -2	.2	.0
									Contribution from O -2	1.9	.0
									Contribution from CU2	8.4	.3
									Contribution from CU2	5.8	.2
52.62	1.73793	0	2	3	1.4	3.2	2.9	1.4	22.6	-10.6	-4.1
									Contribution from Y 3	-12.9	-1.0
									Contribution from BA2	-16.4	-3.7
									Contribution from O -2	2.0	.0
									Contribution from O -2	1.3	.0
									Contribution from O -2	1.3	.0
									Contribution from O -2	-1.9	.0
									Contribution from CU2	8.4	.3
									Contribution from CU2	7.7	.2
52.80	1.73255	1	0	6	.9	.0	1.8	.9	17.7	-8.1	-3.5
									Contribution from Y 3	-12.9	-1.0
									Contribution from BA2	-13.4	-3.0
									Contribution from O -2	2.0	.0
									Contribution from O -2	.3	.0
									Contribution from O -2	-.2	.0
									Contribution from O -2	1.9	.0
									Contribution from CU2	8.4	.3
									Contribution from CU2	5.8	.2
52.80	1.73231	1	2	0	1.2	2.1	2.5	1.2	21.1	-9.6	-4.3
									Contribution from Y 3	-12.9	-1.0
									Contribution from BA2	-17.4	-3.9
									Contribution from O -2	2.0	.0
									Contribution from O -2	-2.0	.0
									Contribution from O -2	2.0	.0
									Contribution from O -2	2.0	.0
									Contribution from CU2	8.4	.3
									Contribution from CU2	8.4	.3

53.35	1.71600	2	0	3	1.4	.0	2.9	1.4	22.6	-10.5	-4.1
					Contribution from Y 3				-12.8	-1.0	
					Contribution from BA2				-16.3	-3.7	
					Contribution from O -2				1.9	.0	
					Contribution from O -2				1.3	.0	
					Contribution from O -2				1.3	.0	
					Contribution from O -2				-1.9	.0	
					Contribution from CU2				8.3	.3	
					Contribution from CU2				7.7	.2	
53.35	1.71595	2	1	0	2.2	3.5	4.5	2.2	28.3	-13.5	-4.3
					Contribution from Y 3				-12.8	-1.0	
					Contribution from BA2				-17.3	-3.9	
					Contribution from O -2				-1.9	.0	
					Contribution from O -2				1.9	.0	
					Contribution from O -2				-1.9	.0	
					Contribution from O -2				1.9	.0	
					Contribution from CU2				8.3	.3	
					Contribution from CU2				8.3	.3	
53.43	1.71350	1	2	1	3.2	.0	6.6	3.2	24.3	12.1	-.4
					Contribution from Y 3				12.8	1.0	
					Contribution from BA2				-6.9	-1.5	
					Contribution from O -2				1.9	.0	
					Contribution from O -2				1.4	.0	
					Contribution from O -2				-1.4	.0	
					Contribution from O -2				1.0	.0	
					Contribution from CU2				8.3	.3	
					Contribution from CU2				-5.1	-.2	
53.97	1.69766	2	1	1	1.4	.0	3.0	1.4	16.5	8.2	-.5
					Contribution from Y 3				12.7	1.0	
					Contribution from BA2				-6.8	-1.5	
					Contribution from O -2				-1.9	.0	
					Contribution from O -2				-1.4	.0	
					Contribution from O -2				1.4	.0	
					Contribution from O -2				1.0	.0	
					Contribution from CU2				8.3	.3	
					Contribution from CU2				-5.0	-.2	
55.09	1.66571	0	0	7	1.4	.0	3.0	1.4	33.0	-16.4	-2.0
					Contribution from Y 3				-12.6	-1.0	
					Contribution from BA2				-4.7	-1.1	
					Contribution from O -2				1.9	.0	
					Contribution from O -2				-1.1	.0	
					Contribution from O -2				-1.2	.0	
					Contribution from O -2				1.3	.0	
					Contribution from CU2				8.1	.3	
					Contribution from CU2				-8.1	-.3	
55.28	1.66056	1	2	2	.8	.0	1.8	.8	12.8	6.1	1.9
					Contribution from Y 3				-12.6	-1.0	
					Contribution from BA2				11.6	2.6	
					Contribution from O -2				1.9	.0	
					Contribution from O -2				-.1	.0	
					Contribution from O -2				.1	.0	
					Contribution from O -2				-.8	.0	
					Contribution from CU2				8.1	.3	
					Contribution from CU2				-2.1	-.1	

55.80	1.64612	2	1	2	.2	.0	.4	.2	6.1	2.5	1.8
										Contribution from Y 3	-12.5 -1.0
										Contribution from BA2	11.6 2.6
										Contribution from O -2	-1.8 .0
										Contribution from O -2	.1 .0
										Contribution from O -2	-.1 .0
										Contribution from O -2	-.8 .0
										Contribution from CU2	8.1 .3
										Contribution from CU2	-2.0 -.1
56.91	1.61676	0	2	4	.8	.0	2.0	.8	19.0	9.5	.7
										Contribution from Y 3	12.4 1.0
										Contribution from BA2	-1.0 -.2
										Contribution from O -2	1.8 .0
										Contribution from O -2	-1.8 .0
										Contribution from O -2	-1.8 .0
										Contribution from O -2	-1.1 .0
										Contribution from CU2	8.0 .3
										Contribution from CU2	-6.9 -.2
57.60	1.59906	2	0	4	.8	.0	1.9	.8	19.0	9.4	.7
										Contribution from Y 3	12.3 1.0
										Contribution from BA2	-1.0 -.2
										Contribution from O -2	1.8 .0
										Contribution from O -2	-1.8 .0
										Contribution from O -2	-1.8 .0
										Contribution from O -2	-1.1 .0
										Contribution from CU2	7.9 .3
										Contribution from CU2	-6.9 -.2
58.26	1.58240	1	1	6	26.6	.0	64.0	26.6	77.6	38.6	4.4
										Contribution from Y 3	12.3 1.0
										Contribution from BA2	12.7 2.9
										Contribution from O -2	-1.7 .0
										Contribution from O -2	.2 .0
										Contribution from O -2	.1 .0
										Contribution from O -2	1.7 .0
										Contribution from CU2	7.8 .3
										Contribution from CU2	5.4 .2
58.27	1.58226	1	2	3	32.8	59.4	79.0	32.8	86.3	42.8	5.1
										Contribution from Y 3	12.3 1.0
										Contribution from BA2	15.5 3.6
										Contribution from O -2	1.7 .0
										Contribution from O -2	-1.1 .0
										Contribution from O -2	1.2 .0
										Contribution from O -2	-1.7 .0
										Contribution from CU2	7.8 .3
										Contribution from CU2	7.2 .2
58.77	1.56976	2	1	3	26.9	.0	65.6	26.9	78.8	39.1	5.1
										Contribution from Y 3	12.2 1.0
										Contribution from BA2	15.4 3.6
										Contribution from O -2	-1.7 .0
										Contribution from O -2	1.1 .0
										Contribution from O -2	-1.2 .0
										Contribution from O -2	-1.7 .0
										Contribution from CU2	7.8 .3
										Contribution from CU2	7.1 .2

Number of calculated peaks: 46