

Estudio del Efecto de la Inclusión de Nanotubos de Carbono Multicapa (MWCNTs) en las Propiedades Estructurales, Eléctricas y Magnéticas de Muestras Superconductoras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO)

Carlos E. Piñeiro Penagos,^{1,2*} Lorena Marín Mercado,^{2,3} y Wilson Lopera Muñoz^{2,3}

1. Departamento de Química, Universidad del Valle

2. Grupo de Películas Delgadas (GPD), Departamento de Física, Universidad del Valle

3. Centro de Excelencia en Nuevos Materiales (CENM), Universidad del Valle

*carlos.pineiro@correounivalle.edu.co, Código: 201942925-3148

Trabajo de grado para optar por el título de químico

ABSTRACT.

En el siguiente trabajo se estudió el efecto de la inclusión de los nanotubos de carbono multicapa (MWCNTs, por sus siglas en inglés Multi Wall Carbon Nanotubes) sobre las propiedades estructurales, eléctricas y magnéticas del sistema YBCO-MWCNTs, según el contenido de nanotubos. Las muestras fueron elaboradas por reacción de estado sólido utilizando 0.0, 0.2, 0.4 y 0.6 %p/p de MWCNTs, con un diámetro ~20-30 nm. La identificación composicional de las muestras se realizó utilizando difracción de rayos X con el método Rietveld, que dio cuenta de fases superconductoras de Y-123 (Ortorrómico) y de CuO en todas las muestras, así como la presencia de la fase no superconductora Y-211 en las muestras con inclusiones de MWCNTs (C02, C04 y C06 correspondientes a las concentraciones 0.2, 0.4 y 0.6 %p/p MWCNTs, respectivamente). El análisis Raman señaló la presencia de los nanotubos en las muestras C02-C06, así como, la adsorción de CO₂ y la presencia de fases de Y-123(Tetragonal) en baja concentración. En las propiedades mecánicas se evidenció una reducción tanto en dureza como en rigidez de las muestras C02-C06 con respecto a la muestra sin inclusiones, C00. Cambios que se pueden asociar a la expansión y contracción durante el periodo de sinterización de las nanoestructuras, del Y-211 y del CuO en la matriz de YBCO. A su vez, a través de las curvas ρ vs T, se dio cuenta de que la inhomogeneidad del sistema alcanza un máximo con la muestra C02 y disminuyó conforme se incrementó la concentración de nanotubos. De forma similar, se evidenció una disminución de forma progresiva de la temperatura crítica (T_C) y de la temperatura crítica tridimensional (T_C^{3D}). Se apreció que las muestras C00 y C06, así como las C02 y C04 presentan un comportamiento comparable al presentar respuestas similares de magnetización y de resistividad en función de la temperatura. Siguiendo la relación de la inhomogeneidad con respecto al porcentaje de inclusiones, los parámetros ξ (longitud de coherencia) y λ_{eff} (longitud de penetración efectiva) del sistema se comportaron de forma análoga, consiguiendo un descenso significativo del valor del campo crítico para la muestra C02 y una mejora de éste para la muestra C06 con respecto a la C00. Por último, el ensanchamiento de las T_C a medida que se incrementaba la concentración de nanotubos dio cuenta de un aumento del número de interacciones débiles por acople tipo Josephson entre los granos superconductores.

Palabras clave: Superconductores de alta temperatura crítica (HTS), Temperatura crítica, Nanotubos de carbono multicapa (MWCNTs), Inclusión de nanoestructuras en matriz superconductora, Longitud de coherencia, Longitud de penetración efectiva, Módulo de Young, Dureza, Intensidad de campo crítico.

Introducción.

Los superconductores son materiales, que bajo ciertas condiciones de temperatura (T), intensidad de campo magnético (H) y densidad de corriente eléctrica aplicada (J), presentan un estado termodinámico en donde los electrones de conducción se agrupan en pares, pares de Cooper, que permiten que una corriente eléctrica pueda fluir sin resistencia, es decir, sin ocasionar pérdidas de energía en forma de calor.^{1,2} Además, en este estado el material puede expulsar las líneas de campo magnético inducidas, presentando una respuesta diamagnética perfecta. El estado superconductor se caracteriza por la presencia simultánea de conducción eléctrica perfecta y diamagnetismo perfecto.*¹⁻³

Dicho estado en los superconductores de tipo II se presenta bajo una superficie delimitada por ciertos valores mínimos de los parámetros anteriores, temperatura crítica (T_C), intensidad de campo magnético crítico superior (H_{C2}) y densidad de corriente crítica (J_C), requeridos para hacer la transición del estado superconductor al estado normal de conducción, con resistencia eléctrica y permeabilidad total al campo magnético inducido.^{1,2} Esta transición entre ambos estados puede darse en términos de J , de H o de una combinación de ambos en función de T respectivamente, ver Figura 1. En el caso de H , a partir de cierto valor llamado intensidad de campo magnético

*Para efectos prácticos, usaremos dicho término para referirnos a la ausencia de resistencia eléctrica en el material, sin importar si este presenta un diamagnetismo total o parcial.

crítico inferior (H_{C1}), se empieza a presentar una permeabilidad cuantizada del campo, hasta alcanzar el valor de H_{C2} .^{1,2} La permeabilidad parcial del campo en esta región, estado mixto, crea estructuras tubulares denominados vórtices de Abrikosov, quienes pueden moverse si en el material se hace circular una J lo suficientemente grande (perpendicular a H) para inducir una fuerza de Lorentz mayor que su fuerza de anclaje, Pinning.^{2,4} La movilidad de los vórtices en el material ocasiona que su magnetización sea reversible y que la densidad de corriente crítica sea despreciable, permitiendo que haya disipación de energía en forma de calor y por ende la pérdida del estado superconductor.²

Por un lado, se sabe que al introducir impurezas en la matriz superconductora del orden de su longitud de coherencia (ξ), del orden del tamaño de los pares de Cooper, se puede conseguir un aumento en la fuerza de anclaje y con ello una fijación de los vórtices, un aumento de la H_{C2} y de la J_C , permitiendo hacer más grande la región superconductora. Lo anterior ha impulsado a diferentes investigadores a evaluar cuál sería el porcentaje de inclusión óptimo que permita el aumento de estos parámetros.

Por otro lado, algunas investigaciones, como las de E. Hannachi y colaboradores, han apuntado a que la inclusión con nanoestructuras más grandes que la longitud de coherencia pueden modificar de forma positiva los parámetros de interés.^{5,6} Particularmente estudiaron el sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO) con inclusión de nanotubos de carbono multicapa (MWCNTs, por sus siglas en inglés) con un diámetro externo (d_{ext}) entre los 8 y 18 nm. Encontraron que las nanoestructuras introducidas inducen la fijación de los vórtices, causando estrés en la red cristalina sin la presencia de fases secundarias y permitiendo aumentar J_C (~ 4 veces en ausencia de H y ~ 10 veces en presencia de éste).⁶

Por lo anterior, este trabajo pretende estudiar cómo afecta la inclusión de MWCNTs con un d_{ext} mayor que la $\xi(T = 0 \text{ K})$ ($\xi_{ab}(0) \sim 1.54\text{-}3.23 \text{ nm}$ y $\xi_c(0) = 0.3 \text{ nm}$), entre los 20 y 30 nm, en las propiedades estructurales, eléctricas y magnéticas de composites YBCO-MWCNTs. El estudio se hizo en concentraciones de 0.0, 0.2, 0.4 y 0.6 % p/p MWCNTs.^{4,7}

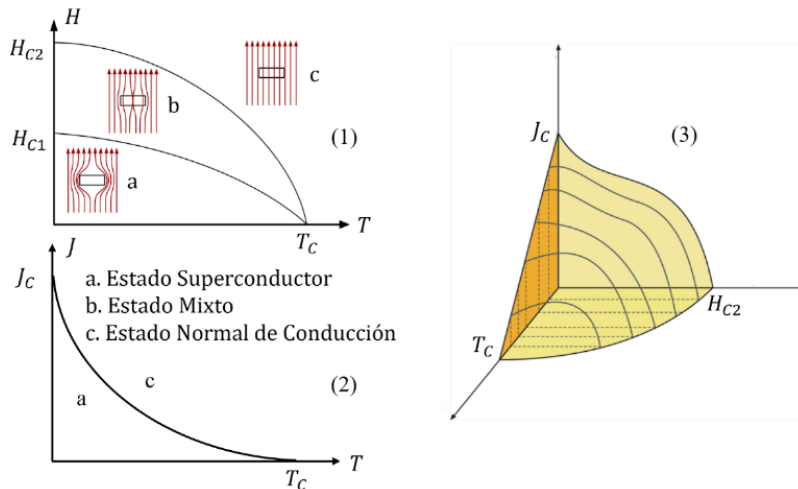


Figura 1. Diagramas de fase para un superconductor de tipo II: (1) Penetración del campo magnético en función de la temperatura; donde el material experimenta un estado diamagnético (a) total, (b) parcial y (c) nulo, (2) Densidad corriente aplicada en función de la temperatura; donde el material presenta un estado superconductor (a) y un estado de conducción eléctrica con resistencia (c), (3) La superficie potencial bajo la cual el material presenta superconductividad.^{1,2}

Desarrollo experimental.

Metodología.

La matriz de YBCO se sintetizó mediante el método de reacciones de estado sólido, a partir de precursores de alta pureza de Y_2O_3 , BaCO_3 y CuO en proporciones 1:2:3, que fueron homogeneizados previamente de forma manual con un mortero de Ágata. Tras dos calcinaciones, se hicieron lavados con HCl al 0.1 M y agua destilada. Con ayuda de una balanza de alta precisión ($\pm 0.000001 \text{ g}$) se elaboraron mezclas en las proporciones de interés

de YBCO-MWCNTs (0.0, 0.2, 0.4 y 0.6 % p/p MWCNTs) y se hicieron pastillas cilíndricas de 13 mm de diámetro (~1 g c/u), con ayuda de una prensa hidráulica que posteriormente se calcinaron con la misma rampa de temperatura, ver Figura 2.

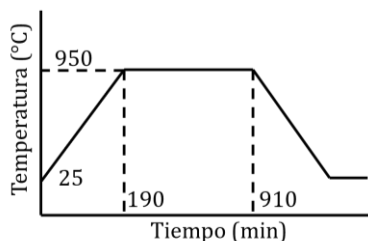


Figura 2. Rampa de calentamiento.

Con ayuda de nitrógeno líquido y un imán de neodimio se evaluó de forma cualitativa la respuesta diamagnética de las muestras a baja temperatura, evidenciando la presencia del Efecto Meissner al observar la levitación magnética de las muestras a la temperatura del nitrógeno líquido. Después, se caracterizaron estructuralmente por medio de difracción de rayos X, vibracionalmente por medio de espectrometría Raman y FT-IR. Adicionalmente, mediante la técnica de magnetometría de muestra vibrante, VSM, se estudiaron las propiedades magnéticas de las muestras en polvo a partir de curvas M vs T y M vs H . Finalmente, dichos polvos se compactaron nuevamente en pastillas, esta vez más pequeñas y de forma rectangular, se sometieron a un tratamiento térmico usando la misma rampa de temperatura (ver Figura 2). Se empleó el método de cuatro puntas para la caracterización de las propiedades eléctricas y se utilizó un Sistema de Medidas de Propiedades Físicas, PPMS, de la empresa Quantum Design para medir curvas Voltaje (V) vs Corriente (I) y Resistencia (R) vs Temperatura (T).

Difracción de rayos X.

Para las mediciones experimentales se empleó un equipo de rayos X de modelo Empyrean de la empresa Malvern Panalytical, con ánodo de cobre, $CuK_{\alpha} \sim 1.54 \text{ \AA}$, $K_{\alpha 2}/K_{\alpha 1} = 0.50$ radio de intensidad. Adicionalmente, cada uno de los difractogramas obtenidos se analizó empleando los softwares X'Pert HighScore Plus (con una base de datos: ICSD Database FIZ Karlsruhe 2008-2) y GSAS I que se usaron para encontrar las fases teóricas más correlacionadas con los difractogramas experimentales y para realizar el refinamiento por el método Rietveld respectivamente. Cabe decir que para dicho refinamiento se emplearon funciones de la forma pseudo-Voigt modificada (función tipo 1: Sifted Chebyshev).

Espectroscopía Raman.

Los datos correspondientes se obtuvieron con un espectrómetro micro Raman JASCO modelo NRS-4500. Cada espectro se tomó en el rango de los 90 a 4000 cm^{-1} realizando un mapeo de 3x3 puntos sobre las superficies de las muestras en forma de pastillas, con concentraciones de 0.0, 0.2, 0.4 y 0.6 % p/p MWCNTs.

Espectroscopía FT-IR.

El espectrómetro que se usó para cada análisis fue el espectrofotómetro FT/IR JASCO modelo FT/IR 6800. Cada medición se hizo en el rango de los 350 a los 4000 cm^{-1} con pasos $\sim 1 \text{ cm}^{-1}$ y usando el accesorio ATR PRO ONE.

Mediciones eléctricas.

Se utilizó el módulo Resistivity del PPMS modelo 6000 de la Quantum Design, para llevar a cabo las mediciones de resistencia en función de la temperatura, en el rango de los 5 a 300 K, registrando los datos incrementando la temperatura con una corriente constante de 999.023 μA .

Mediciones magnéticas.

Las medidas magnéticas se llevaron a cabo con ayuda de un PPMS (Physical Property Measurement System) y su módulo VSM (Vibrating Sample Magnetometer). Las mediciones de magnetización en función del campo se

realizaron a 10, 77 y 300 K, donde bajo las dos primeras condiciones de temperatura, se hizo un barrido del campo magnético de -5 a 5 T, mientras que, a 300 K, el barrido se realizó de -1 a 1 T.

Mediciones carga-descarga

Adicionalmente se estudiaron las propiedades mecánicas con ayuda de un nanoindentador con punta triangular, llevando a cabo un barrido de 10 puntos de forma colineal en fragmentos de las muestras. Cada uno de estos fragmentos, se encontraba en una matriz polimérica de resina y fueron pulidas de forma manual con lijas de 1,000 y 1,500 en una sola dirección.

Resultados y discusión.

Propiedades de los MWCNTs empleados.

Los nanotubos de carbono de pared múltiple son nanoestructuras tubulares y concéntricas de grafeno. Son materiales con una alta resistencia a la degradación térmica, con un punto de fusión superior a los 3000 °C.⁶ Su d_{ext} está en el orden de los nanómetros, mientras que su longitud puede ser del orden de los micrómetros, lo que los convierte en nanoestructuras interesantes para producir sitios de anclaje entre los granos de YBCO.⁸ En este caso, los MWCNTs empleados eran de origen comercial, con un $d_{ext} \sim 20$ y 30 nm, que presentaban un conjunto de respuestas vibracionales en los espectros Raman y FT-IR, ver Figura 3. En el espectro Raman, Figura 3a, se pueden identificar 3 bandas entorno a los 1311, 1600 y 2620 cm^{-1} correspondientes a las bandas D, G y D', la banda D se pueden atribuir a los defectos estructurales y/o impurezas, la banda G da cuenta de la estructura de grafeno en los nanotubos así como también un baja intensidad de esta señal que hay una distribución de diámetros dentro cada MWCNTs de forma individual y el hecho de que este $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ indica que el diámetro de las nanoestructuras es del orden esperado, mientras que la banda G' corresponde a un sobretono que está relacionado con la metalicidad de los nanotubos.⁹⁻¹² En el espectro FT-IR las bandas entorno a los 3430, 2914-2854 y 1738-1626-1380 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de tensión de enlace O-H, (C-H y H-C-H) y (COOH, O-H y C-O-H) respectivamente de los grupos funcionales en los MWCNTs.^{12,13}

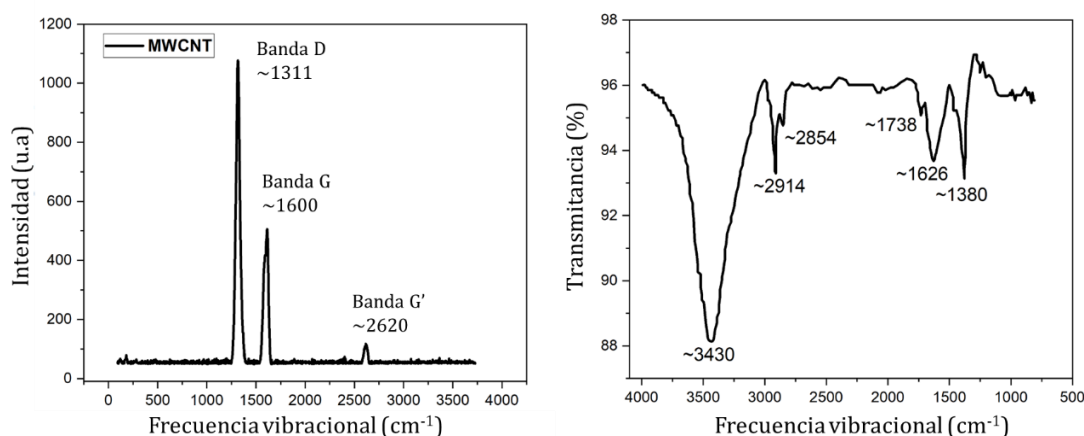


Figura 3. Espectro Raman y FT-IR de los MWCNTs empleados.

Análisis composicional y estructural de las muestras obtenidas.

Síntesis y composición de la matriz de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

Los superconductores de tipo II, $\kappa > 1/\sqrt{2} \approx 0.71$, que presentan una T_c significativamente mayor, se conocen como superconductores de alta temperatura crítica (HTS, por sus siglas en inglés). Entre estos materiales, el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ o Y-123, haciendo alusión a su proporción de Y, Ba y Cu, es uno de los más ampliamente estudiados y de fácil fabricación.¹⁴ A partir de reacciones de estado sólido con una mezcla de óxidos de Y, Ba y Cu en proporción 1:2:3, seguido de uno o varios tratamientos térmicos a alta temperatura, ~ 900 °C, se puede obtener una fase de Y-123, gracias a la interdifusión de los componentes para su reacción.¹⁵ En este caso, el uso del BaCO_3

en la síntesis involucra un paso previo a la reacción entre los óxidos, ya que primero este debe de descomponerse en su óxido metálico y CO_2 , Figura 4.¹⁵ Es común que este tipo de reacciones se lleven a cabo dentro de una atmósfera rica en oxígeno. Sin embargo, trabajos en el Grupo de Películas Delgadas (GPD) de la universidad del Valle sugieren que los tratamientos térmicos se pueden llevar a cabo en presencia de aire, obteniendo fases de Y-123 ricas en este elemento.¹⁶⁻¹⁸

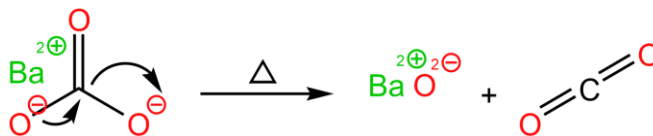


Figura 4. Descomposición del carbonato de bario durante el proceso de calcinación.

Tras los dos primeros tratamientos térmicos, se obtuvo un material en polvo de color oscuro con gránulos de coloración verde, Figura 4. Estos últimos se pueden asociar a la presencia de la fase no superconductora Y_2BaCuO_5 (Y-211), que es una de las fases secundarias comunes en la fabricación del YBCO.¹⁹

Con el fin de reducir el porcentaje de esta fase, que no era de interés, se hicieron lavados con HCl al 0.1 M y agua destilada para tratar de eliminarla. El difractograma asociado a la muestra posteriormente calcinada (C00), Figura 5, muestra que los lavados fueron efectivos, ya que el precursor carece de los planos de difracción (3 1 1), (0 2 0) y (4 0 1) de forma respectiva, planos asociados a la fase Y-211. Con ayuda de un refinamiento por el método Rietveld con un $\chi^2 = 2.892$ y un $R_f = 0.2403$, se corroboró la ausencia de esta fase por encima de los límites de detección del difractómetro de rayos X empleado, así como también, la presencia de tres fases superconductoras con distinto contenido de oxígeno ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.7}$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.78}$ y $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$) de la forma Y-123 y una fase de CuO , ver Tabla 1. Esta última, también es común en la producción del YBCO.



Figura 4. Fotografía del polvo de YBCO obtenido tras las dos primeras calcinaciones; los gránulos verdes corresponden a la fase Y-211.

Análisis estructural y composicional de las muestras YBCO-MWCNTS.

Llevando a cabo el refinamiento para cada una de las muestras, se pudieron obtener los ajustes de los difractogramas asociados, Figura 5, así como los porcentajes composicionales en %p/p de cada fase presente por encima de los límites de detección de la técnica de policristal y el método Rietveld con sus respectivos errores, Tabla 1. La información abstraída de los refinamientos permite inferir que las muestras obtenidas con inclusión de nanotubos, C02-C06, presentan dos de las tres fases superconductoras de la forma Y-123 presentes en la muestra sin inclusiones ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.7}$ y $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.78}$) favoreciendo la formación de fases con menor contenido de oxígeno, a su vez, en estos compositos sigue presente la fase de CuO y sí se logra detectar la fase no superconductora Y-211, indicando que la formación de esta fase también se ve favorecida tras la inclusión de las nanoestructuras en la matriz.

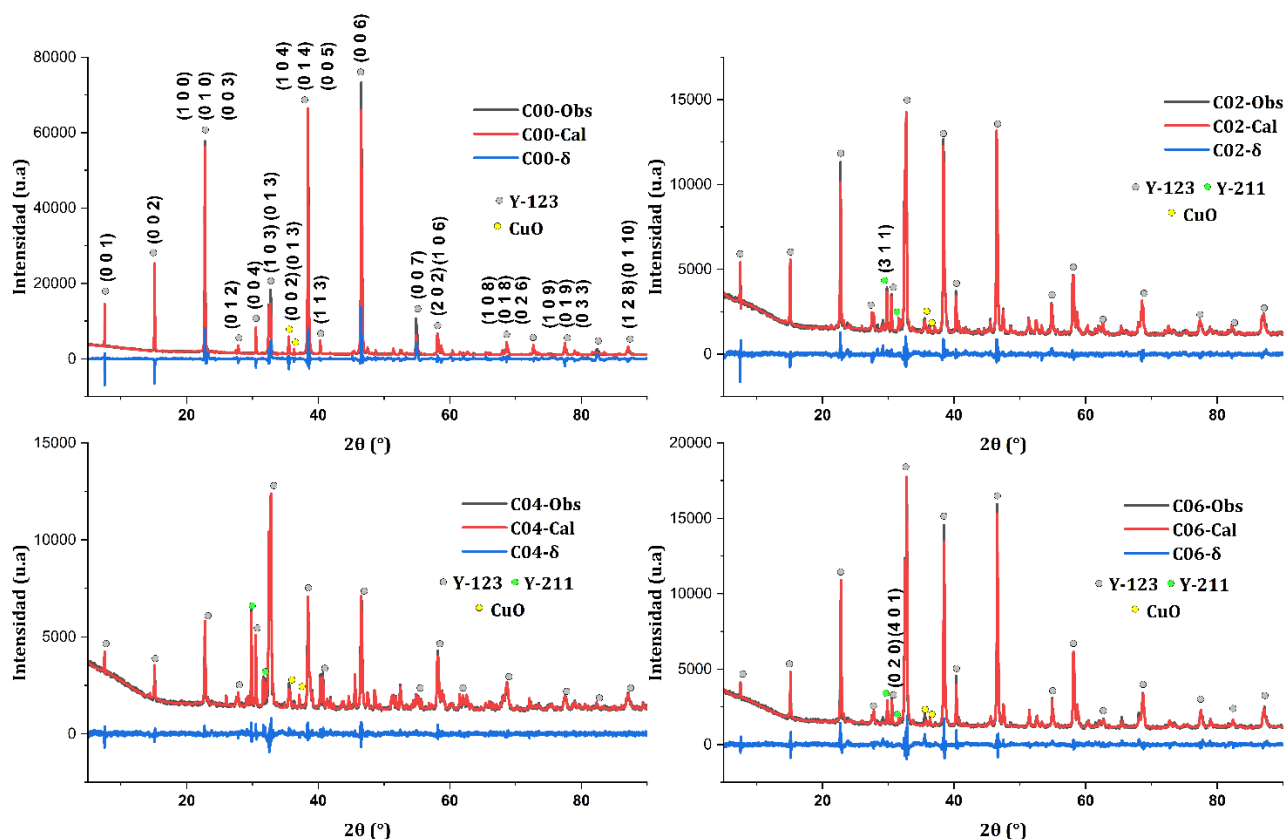


Figura 5. Difractogramas de las muestras C00-C06 ajustados con el método Rietveld.

Tabla 1. Información composicional de los composites C00-C06.

Muestra	YBa ₂ Cu ₃ O _{6.7} (%p/p)	YBa ₂ Cu ₃ O _{6.78} (%p/p)	YBa ₂ Cu ₃ O ₇ (%p/p)	Y ₂ BaCuO ₅ (%p/p)	CuO (%p/p)	χ^2	R_f
C00	78.33(2)	12.90(3)	2.69(4)	-- --	6.09(6)	2.892	0.2403
C02	12.3(2)	66.61(8)	-- --	13.0(2)	8.1(2)	1.673	0.0594
C04	4.53(9)	55.82(7)	-- --	23.63(1)	16.0(2)	1.096	0.0662
C06	9.4(1)	69.25(8)	-- --	6.8(1)	14.6(3)	1.572	0.0421

Aunque los datos presentados en la Tabla 1 no permiten confirmar la presencia de fases carbonosas, esto no implica necesariamente la ausencia de nanotubos de carbono de paredes múltiples tras el proceso de sinterización. La baja concentración de MWCNTs en la muestra podría dar lugar a señales por debajo del límite de detección tanto del equipo como del método analítico empleado. Adicionalmente, el nivel apreciable de ruido en los difractogramas dificulta la cuantificación confiable de fases presentes en concentraciones inferiores al 1 % en peso mediante el método de Rietveld.²⁰ Por lo anterior, se usaron las técnicas de Raman y FT-IR para evaluar su presencia, teniendo en cuenta las señales de mayor intensidad como referencia, bandas $\sim 1311\text{ cm}^{-1}$ en el espectro Raman y $\sim 3430\text{ cm}^{-1}$ en el espectro FT-IR. Por un lado, en el espectro Raman, Figura 6, se pueden identificar respuestas vibracionales con mayor claridad a través de una deconvolución, en torno a los 1306 cm^{-1} , experimentando un corrimiento batocrómico, $\sim 5\text{ cm}^{-1}$, atribuido principalmente al medio polar donde se encuentran los nanotubos, matriz de YBCO, que permite polarizar las nubes π -electrónicas de las estructuras tubulares de una forma más fácil, contribuyendo a disminuir las tensiones de enlace C-C y con ello la energía requerida para acceder a los estados vibracionales. Teniendo en cuenta que las respuestas vibracionales de los óxidos de Y, Ba y Cu, no presentan respuestas en torno a dicha frecuencia, se puede corroborar de forma cualitativa la presencia de las nanoestructuras en la matriz de YBCO tras los tratamientos térmicos realizados.

Por otro lado, en el espectro FT-IR no se consiguieron observar respuestas vibracionales entorno a los 3430 cm^{-1} , puesto que las señales están por debajo de los límites de detección del equipo. Sin embargo, a pesar de que el espectro no brinda información sobre los MWCNTs, en él se pueden ver señales $\sim 2350\text{ cm}^{-1}$ que se pueden atribuir a la presencia de CO_2 , moléculas que son comúnmente adsorbidas por muestras de YBCO, hecho que también es corroborado por conjuntos de respuestas vibracionales en el espectro Raman entre los $1200\text{--}1285\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 1415\text{ cm}^{-1}$ indicando que las muestras adsorben dicho gas.^{21–24}

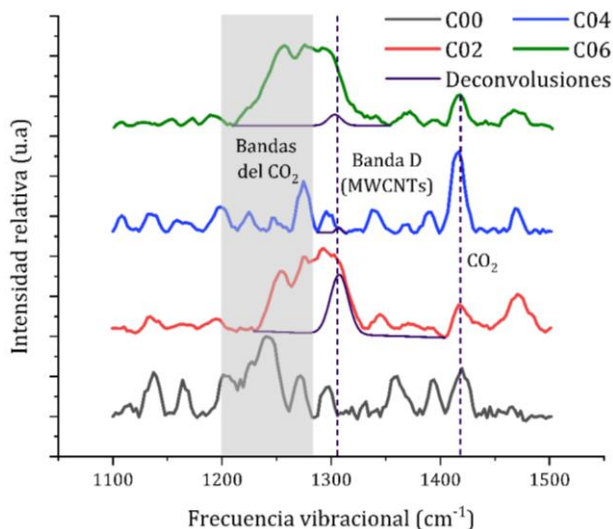


Figura 6. Espectro Raman de los composites C00-C06 entre los $1100\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$.

Además de información sobre la presencia de las nanoestructuras en las muestras, el espectro Raman permite inferir información sobre las fases de YBCO presentes, Figura 7, donde se pueden identificar modos vibracionales $A_g \sim 106, 136, 332, 434$ y 495 cm^{-1} correspondientes a la presencia de fases Y-123 ortorrómbicas que son superconductoras (Y-123 (O)), A su vez, se pueden observar los modos vibracionales $A_{1g} \sim 136\text{ cm}^{-1}$, $B_{1g} \sim 330\text{ cm}^{-1}$ y una banda $\sim 645\text{ cm}^{-1}$ correspondientes a fases Y-123 tetragonales que son no superconductoras (Y-123 (T)). Las bandas $\sim 226, 299, 390$ y 589 cm^{-1} se pueden asociar a la presencia de la fase no superconductora Y-211, mientras que las respuestas $\sim 295, 334$ y 629 cm^{-1} se pueden atribuir a los modos A_g y B_g del CuO.^{25,26} Teniendo en cuenta los resultados anteriores, los composites presentan además de fases de Y-123(O), Y-211 y CuO, fases tetragonales de Y-123 que no se detectaron por la técnica de difracción de rayos X en el policristal.

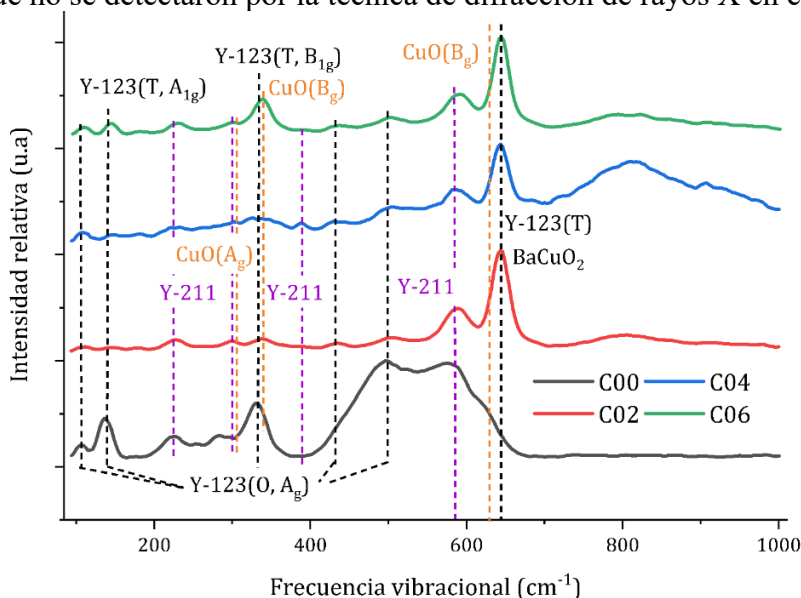


Figura 7. Espectro Raman de los composites C00-C06 entre los $90\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$.

Análisis microestructural.

Las nanoestructuras de carbono han sido empleadas para mejorar las propiedades de los materiales cerámicos, entre ellas propiedades como la resistencia mecánica ante las deformaciones, dureza y resistencia al desgaste plástico. Esto lo consiguen aumentando el valor de parámetros que permiten dar cuenta de estas propiedades, como lo son el módulo de Young (E), la dureza (H) y la razón H^3/E^2 respectivamente tras las inclusiones.²⁷

Según datos reportados por una revisión, Johansen. Tom H (2000), el Y-123 presenta un módulo de Young entre 40 y 200 GPa, a su vez, teniendo en cuenta los mismos artículos, el material posee una dureza entre 8.5-10 GPa.²⁸⁻

³³Mientras otros artículos, en donde se garantiza un crecimiento monocristalino a partir del método de Bridgman, monocristal de Y-123 con inclusiones de CeO_2 al 1 %p/p, estudiado bajo nanoindentación, con alto contenido de oxígeno, presenta un módulo de elasticidad de 128(5) GPa, con una dureza de 7.5(2) GPa (aplicando una carga de 10 mN).^{34,35} Teniendo en cuenta lo anterior y contrastándolo con los valores de los parámetros E^* y H obtenidos experimentalmente, 66(3) y 6.65(27) GPa respectivamente, presentan porcentajes de error relativo del ~11% y del ~ 48% de forma respectiva según el método de Bridgman, mientras que el módulo de Young está dentro del rango de valores esperado según Johansen y colaboradores, y el valor de la dureza está por debajo de todos los valores reportados anteriormente. Las discrepancias entre los valores experimentales pueden ser explicadas si se tiene en cuenta que los datos reportados por la literatura fueron analizados sobre direcciones preferenciales, presentaban superficies muy uniformes, en algunos casos presentaban inclusiones de otros materiales (CeO_2) y eran sistemas altamente monofásicos, condiciones que no cumple la muestra C00. La fase de CuO, puede experimentar transiciones de expansión-compresión al pasar por los 213, 229.2 y 229.8 K, y puede sufrir expansiones y/o compresiones térmicas graduales entre los 100 y 1100 K, factores que pueden influir en la formación de agrietamientos y porosidades en la muestra, permitiendo obtener valores de dureza por debajo de los reportados en la literatura.^{34,36,37}

Analizando qué pasa a medida que se aumenta la concentración de nanotubos en cada una de las gráficas, se puede evidenciar que la magnitud de cada uno de los parámetros anteriores presenta una tendencia a decrecer, indicando que las inclusiones disminuyen tanto la dureza (hasta en un ~22 %), como la rigidez (hasta en un ~77 %) del material, en contraste con lo reportado por Sahoo y colaboradores, quienes evidenciaron una mejora ~21.6 % del E y ~19.8 % de la microdureza en compósitos de YBCO-CNTs al 0, 0.1, 0.3 y 0,5 %p/p, sin embargo, estos autores no especifican ni el tamaño ni el tipo de CNTs empleados.³⁸ Los cambios evidenciados, no solo pueden atribuirse a expansiones y/o contracciones del CuO presente en las muestras, sino que también, pueden atribuirse al estrés y a la formación de grietas en las muestras durante el proceso de sinterización, provocadas por la formación de la fase Y-211 dentro de la matriz, material que presenta un coeficiente de expansión térmico diferente ($\sim 1.24 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$) con respecto a las fases de Y-123 ($\sim 1.70 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$) entre los 20-900 °C, lo que permite que, durante su solidificación, se contraiga a un ritmo diferente que la matriz de Y-123, dando lugar a roturas o agrietamientos de esta última.^{34,39} De forma análoga, si se considera que las nanoestructuras de carbono presentan un coeficiente de expansión negativo ($\sim -1.2 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$), diferente al de la matriz, permite que, durante el proceso de enfriamiento de las muestras, los nanotubos sufran un proceso de dilatación térmica, mientras que la matriz se ve contraída.⁴⁰ Si se tiene en cuenta esto y las demás contribuciones mencionadas anteriormente, se puede explicar por qué las propiedades mecánicas de las muestras desmejoran con el incremento de la concentración de los MWCNTs.

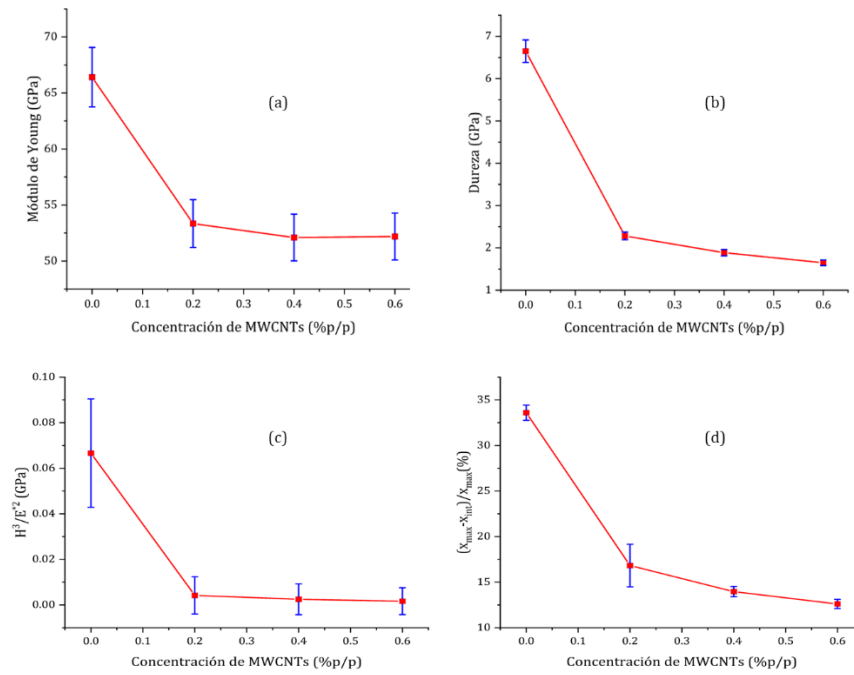


Figura 8. Tendencia de: (a) el módulo de Young, (b) la dureza, (c) la razón H^2/E^2 y (d) el porcentaje de desviación de carga máxima en función de la concentración de MWCNTs.

Análisis de las propiedades eléctricas de las muestras YBCO-MWCNTs.

Curvas de resistividad en función de la temperatura.

La resistividad (ρ) es una propiedad intensiva que se refiere a la capacidad que presenta un material para oponerse al flujo de una corriente eléctrica.⁴¹ En este caso, el método empleado para su medición, consistió en 4 puntos ubicados de forma colineal, con un espaciamiento entre los contactos del orden del espesor de la muestra. El modelo deducido, Anexo 1, tiene en cuenta las condiciones anteriormente mencionadas y permite con ayuda de la Ecuación 1 y la tabla del Anexo 2 y los datos del Anexo 3, construir las curvas de ρ en función de T , Figura 9 (a). En éstas se pueden identificar tres zonas diferentes; una antes, durante y después de la región de transición, es decir, del cambio abrupto en la resistividad de las muestras para temperaturas entre T_C^{inf} , T_C^{sup} .

Se puede apreciar que antes de la transición, todas las muestras presentan $\rho(T < T_C^{inf}) \sim 0.002 \text{ m}\Omega \text{ cm}$, sin embargo, esto no quiere decir que las muestras presenten una $\rho \neq 0 \text{ m}\Omega \text{ cm}$, sino que el equipo presenta offset, es decir, presenta un valor de censado mínimo como su “cero” que es diferente de cero, esto se pudo identificar al desconectar la corriente y evidenciar que se mantenía el valor del offset. Lo que señala que las muestras sí presentan un comportamiento superconductor. Mientras que después de la región de transición se puede evidenciar un comportamiento metálico, que está ligado a la disminución proporcional de la resistividad con respecto al descenso de la temperatura, siguiendo en este caso una tendencia lineal, $\rho(T > 150 \text{ K})$, que puede ser modelada por la Ecuación 2, dando lugar a las expresiones de la Tabla 2, asociadas para cada una de las muestras con un coeficiente de determinación $R^2 \sim 0.99$, indicando una buena calidad del ajuste lineal.^{6,38,42}

$$\rho_i(T) = \frac{4\pi}{F_i} R_i(T); R_i(T) = \frac{\Delta V_i(T)}{I}, F_i = F_i(a, b, L, d)$$

Ecuación 1. Resistividad para una muestra sólida de espesor “ d ”, teniendo en cuenta 4 puntos colineales. Donde “ $R_i(T)$ ” se refiere a la resistencia medida de la muestra en función de la temperatura, “ ΔV_i ” se refiere a la diferencia de potencial entre a y b , “ L ” se refiere a la distancia entre el punto de aplicación y recolección de la corriente “ I ” en la muestra, mientras que “ F_i ” es un factor que depende del valor de los parámetros anteriores.

$$\rho_n = \rho_0 + \alpha T$$

Ecuación 2. Relación de la resistividad para el YBCO entre 150-300 K. Donde “ α ” se refiere a la pendiente de la línea extrapolada, “ ρ_n ” se refiere a la resistividad del material, “ ρ_0 ” se refiere a la resistividad residual a 0 K y “ T ” se refiere a la temperatura.

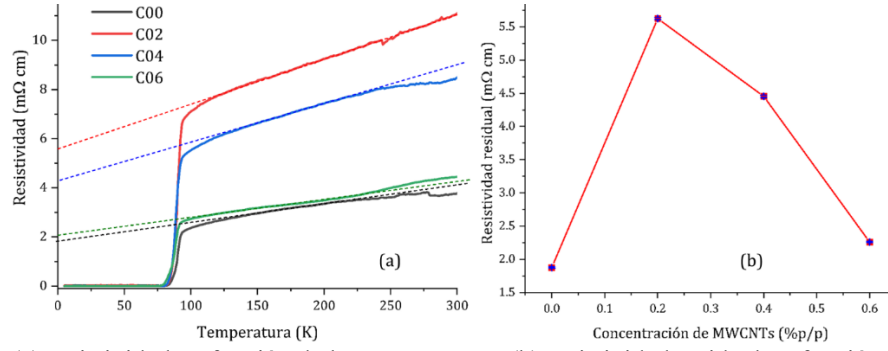


Figura 9. Curvas de (a) resistividad en función de la temperatura y (b) resistividad residual en función de la concentración de nanotubos multicapa.

Tabla 2. Resistividades en el estado metálico.

	C00	C02	C04	C06
ρ_0 (mΩ cm)	1.877 (11)	5.624 (15)	4.454 (17)	2.2620 (71)
α (mΩ cm T^{-1})	0.00737 (6)	0.01806 (7)	0.01477 (9)	0.00613 (4)
R^2	0.996	0.997	0.996	0.998

Graficando los valores de la resistividad residual en función de la concentración de nanotubos, Figura 9(b), se puede dar cuenta del número de defectos o inhomogeneidades que presenta la muestra, siendo la de 0.2 %p/p de inclusiones, la que presenta mayor valor de ρ_0 y con ello una mayor inhomogeneidad con respecto a la muestra sin inclusiones, a su vez, se ve también que a medida que se incrementa la concentración de nanotubos, aumenta de forma progresiva la homogeneidad de las muestras.⁶

En la Figura 10(a), se grafican las derivadas de la resistividad en función de la temperatura, se puede ver que las derivadas asociadas a las muestras C02 y C04, así como la dupla C00 y C06 tienen una forma similar. En esta última dupla, se puede ver la presencia de un pico de mayor intensidad que indica la primera temperatura de transición, T_{C1} , y un hombro, dando cuenta de una segunda temperatura de transición, T_{C2} .⁶ Esta amplia transición resistiva (mayor en C06, Figura 10c), se puede atribuir al efecto de la fase de CuO en la muestra C00, y a la presencia de CuO y de los MWCNTs en la muestra C06. Este ensanchamiento indica, una concentración de interacciones débiles entre los granos que componen la muestra C00, y de forma análoga una mayor densidad de interacciones débiles entre granos y nanotubos de carbono por parte de la muestra C06, dando pie a que no todo el material entre en el estado superconductor a la misma temperatura, en contraste con la dupla C02-C04, que presenta una caída más abrupta de la resistividad en función de la temperatura.⁶ En la Figura 10c, se puede ver cómo es el cambio del ancho de transición, tomado como la suma de los ensanchamientos de banda media de las dos curvas con centro en T_{C1} y T_{C2} ($FWHM(\Delta T_{C1}) + FWHM(\Delta T_{C2})$) que corresponden a las deconvoluciones de las derivadas de la Figura 10a, en este caso, el ensanchamiento de la transición se ve incrementado a medida que se añade un mayor contenido de nanoestructuras. Este ensanchamiento está relacionado con interacciones débiles entre los granos superconductores por el efecto Josephson, mecanismo que permite a los pares de Cooper atravesar una barrera delgada (ya sea un material aislante ~ 10 -20 Å o un conductor $\sim 10^2$ - 10^4 Å) por efecto túnel, en este caso como los nanotubos con un $d_{ext} \sim 200$ -300 Å.^{42,43} Con el incremento de los nanotubos aumenta entonces el número de interacciones débiles por acople tipo Josephson entre los granos superconductores.

La temperatura crítica tridimensional, T_C^{3D} , representa la temperatura máxima en donde se han formado los pares de Cooper en todo el volumen de la celda unidad del superconductor y corresponde con la temperatura en donde toda la muestra está en estado superconductor, es decir, donde $d\rho/dT \sim 0.0$ mΩ cm T^{-1} (que se puede determinar a través del intercepto con el eje x y los puntos donde $d\rho/dT > 0$ mΩ cm T^{-1}), ver Figura 10(a-b).

En diferentes estudios del sistema YBCO con inserción de nanotubos de carbono, CNTs, ya sea de pared simple

o de multicapa, han reportado que las inclusiones pueden aumentar, disminuir o no afectar de forma significativa la T_C según su concentración dentro de la matriz.^{6,38,42,44-47} En este caso, se puede ver a través de la Figura 10(b), que las inclusiones de MWCNTs favorecen el descenso de la T_C (tomada en este caso como T_{C1}), siendo la muestra C02, de las muestras con inclusiones, quien presenta una mayor temperatura crítica de transición seguida por la muestra C04 y C06, tendencia que concuerda con la reportada por B. Sahoo y colaboradores, atribuida al efecto de átomos (diferentes a los átomos de carbono, pues estos son estables en los CNTs), es decir, impurezas de los nanotubos sin purificar, que pueden ser incorporadas en los planos de CuO_2 de las fases de Y-123(O).⁴²

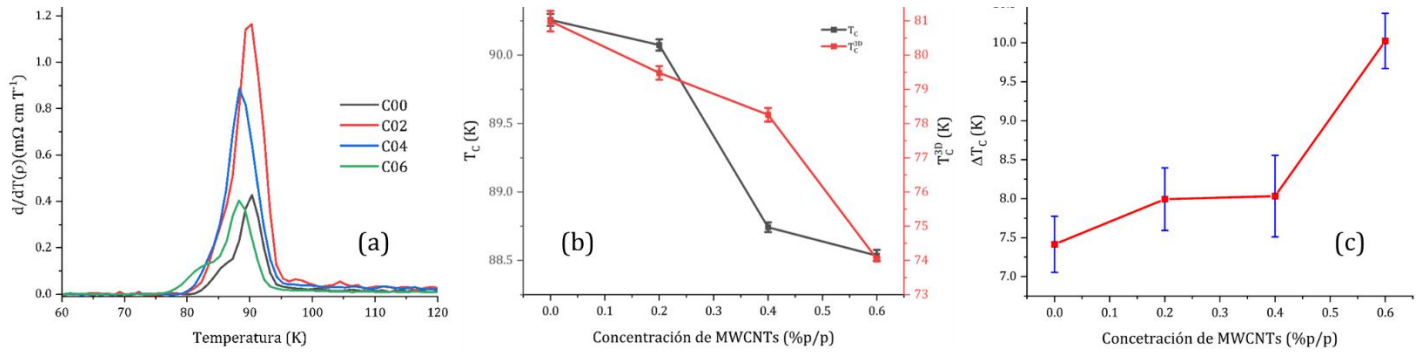


Figura 10. (a) Derivadas de la resistividad en función de la temperatura, (b) temperatura crítica y el ancho de transición (c) en función de la concentración de nanotubos.

Análisis de las propiedades magnéticas de los composites obtenidos.

A través de las curvas de magnetización (M) en función de H y de los planteamientos de Ginzburg-Landau, Ecuación 3-4, se puede recopilar mucha información acerca de los parámetros críticos de las muestras superconductoras, Figura 11-12. La Figura 12(a), muestra que el parámetro de Ginzburg-Landau “ κ ” de todas las muestras es mayor a 0.71, lo que señala que cada muestra se puede clasificar como un superconductor de tipo II, $\kappa > 1/\sqrt{2}$, a su vez, el hecho de que este parámetro no corresponda a una constante, sino de que varíe con la temperatura, señala que las muestras estudiadas de YBCO y YBCO-MWCNTs son multifásicas.^{1,48} A su vez la Figura 11(a-c), brinda información de cómo es el comportamiento de la magnetización de cada una de las muestras según el campo aplicado. A 10 K se puede ver que las curvas presentan una forma tipo “mariposa” que dan cuenta de la respuesta diamagnética (entre el máximo y mínimo de magnetización; $-H_{C1} < H < H_{C1}$) y parcialmente diamagnética (donde se da un decaimiento paulatino de la magnetización; $H_{C1} < H < H_{C2}$). De forma similar, a 77 K se pueden observar ciclos de histéresis con las dos regiones anteriores, pero que, a partir de un valor de intensidad del campo magnético las terminaciones de las curvas se empiezan a unir en una sola, evidenciando la transición del estado mixto al estado de conducción normal o paramagnético del sistema, estado que se ve claramente a 300 K.

El YBCO presenta una $H_{C2} \sim 80\text{-}180$ T, en este caso la muestra C00 presenta una H_{C2} (10 K) ~ 10.1 y H_{C2} (77 K) ~ 2.8 T, presentando una discrepancia entorno a un orden de magnitud de diferencia, discrepancia que puede atribuirse a que los valores reportados en la literatura, normalmente son mediciones hechas para sistemas altamente monocristalinos y con un crecimiento epitaxial, condiciones que no cumple la muestra C00, ya que el sistema de estudio cuenta con diferentes fases de Y-123 y una fase de CuO , además, si se tiene en cuenta que sus propiedades mecánicas y eléctricas indican una baja cohesión entre granos, se puede provocar una fijación deficiente del campo incidente y con ello un valor bajo de la H_{C2} . No siempre las fases secundarias, defectos o impurezas juegan un papel negativo en las propiedades magnéticas, ya que pueden modificar también favorablemente los parámetros ξ y λ , longitud de penetración, que están relacionados con la intensidad del campo magnético crítico superior y con la permeabilidad del superconductor frente a las líneas de campo en el estado mixto respectivamente. Estos son dependientes de la temperatura, de la anisotropía y de los defectos del sistema, así como del recorrido libre medio de los pares de Cooper en el material (l_e). Según los planteamientos de Ginzburg-Landau, cuando una muestra presenta impurezas, que en este caso serían los MWCNTs, el l_e se vuelve

mucho menor que $\xi(0)$ permitiendo la reducción, en muchas ocasiones del valor de ξ y con ello un aumento de la magnitud de H_{C2} , Ecuación 3.⁴⁹ En este caso, a 10 y 77 K, un 0.2 %p/p de MWCNTs causa todo lo contrario, es decir, una reducción significativa ($H_{C2}^{10\text{ K}} \sim 69.2\%$, $H_{C2}^{77\text{ K}} \sim 94.7\%$) del valor de H_{C2} con respecto al valor de la muestra C00, debido a que a esta concentración de nanotubos se ve un incremento significativo de ξ , Figura 12(b), además de un aumento significativo de la inhomogeneidad, Figura 9(b), lo que hace que no haya una fijación apropiada del flujo magnético. No obstante, a medida que se aumenta la concentración de estas nanoestructuras, se evidencia una disminución progresiva de ξ y un aumento de la homogeneidad, y con ello un aumento gradual de la magnitud de la intensidad del campo magnético crítico, hasta una mejora en la muestra C06 ($H_{C2}^{10\text{ K}} \sim 3.9\%$, $H_{C2}^{77\text{ K}} \sim 39.9\%$) con respecto a la C00, Figura 11(d-e). Otro comportamiento que se puede ver de forma paralela a través de la Figura 13(c), es que λ alcanza un máximo, al 0.2% MWCNTs, indicando que dicha muestra es más susceptible a la penetración del campo incidente, y esta susceptibilidad disminuye progresivamente al incrementar la concentración de las nanoestructuras. Este comportamiento se da de forma análoga con H_{C1} .

$$H_{C2}(T) = \frac{\Phi_0}{2\pi\xi^2(T)}; \xi(T) = \xi_{sucia} = 0.855 \sqrt{\frac{\xi(0) l_e}{1-t}}; t = \frac{T}{T_c}, \xi(0) = \sqrt[3]{\xi_{ab}^2(0)\xi_c(0)}$$

Ecuación 3. Relación entre la intensidad de campo magnético crítico superior “ H_{C2} ”, la constante de cuantización del flujo magnético “ Φ_0 ” y la longitud de coherencia “ ξ ”. Donde ξ depende de la longitud de coherencia a 0 K, $\xi(0)$, del recorrido libre medio, l_e , y de la razón entre la temperatura y la temperatura crítica, t . A su vez, $\xi(0)$ para un material anisotrópico como el YBCO dependerá de las longitudes de coherencia a 0 K asociadas al plano a-b y al eje c, $\xi_{ab}(0)$ y $\xi_c(0)$ respectivamente.

$$H_{C1} = \frac{(\ln(\kappa) + 0.49693)H_c}{\kappa\sqrt{2}}, H_{C2} = \sqrt{2}\kappa H_c; \kappa(T) = \frac{\lambda_{eff}}{\xi} = \frac{2\pi\sqrt{2}H_c\lambda_{eff}^2(T)}{\Phi_0}$$

Ecuación 4. Expresiones de las intensidades de campos magnéticos críticos, inferior “ H_{C1} ” y superior “ H_{C2} ”. Donde la constante “ κ ” se refiere a la razón entre la longitud de penetración efectiva “ λ_{eff} ” y la longitud de coherencia “ ξ ”.

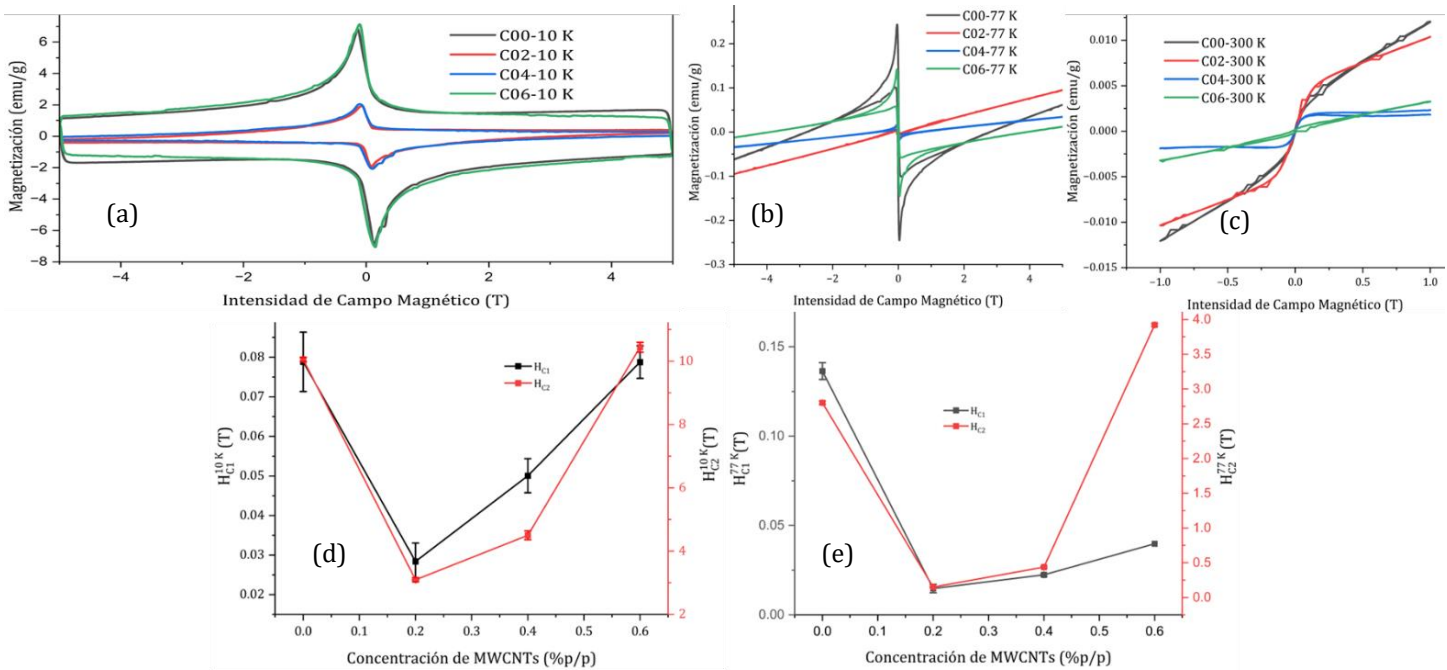


Figura 11. Curvas de magnetización en función de la intensidad de campo magnético a (a) 10 K, (b) 77 K y (c) 300 K. Variación del campo magnético crítico superior e inferior en función del contenido de nanotubos a (d) 10 K y (e) 77 K.

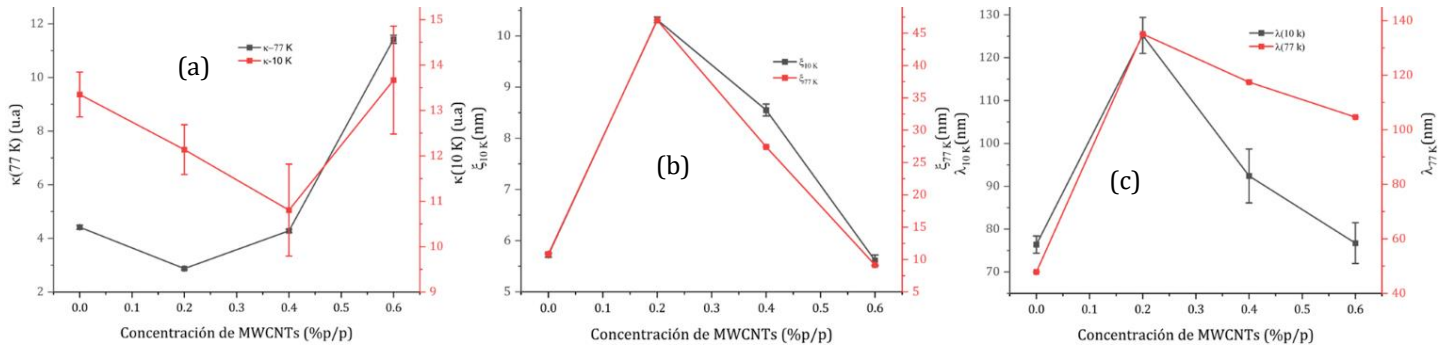


Figura 12. Variación del parámetro de (a) Ginzburg-Landau, (b) longitud de coherencia y (c) longitud de penetración a 10 y 77 K.

Perspectivas.

Curvas de corriente voltaje.

A través de las curvas de V vs I se puede determinar la J_C de los superconductores, al tener en cuenta la geometría de la muestra y la I empleada para producir una diferencia de potencial suficiente para que el material pase del estado superconductor a tener una respuesta óhmica, es decir, con resistencia eléctrica. En la Figura 13, se pueden ver las curvas de V vs I de la muestra C00 a diferentes temperaturas. En ellas se puede apreciar que, a 300 K, la muestra presenta un comportamiento lineal, es decir óhmico, característico del estado normal del superconductor.⁴³ Mientras que, en el estado superconductor ($T < T_C^{3D}$) se puede apreciar un comportamiento polinómico. Estas curvas no brindan información suficiente para calcular J_C , porque el pequeño rango de la I no permite ver la tendencia de las curvas a adoptar la pendiente de las respuestas a 300 K. Es por ello, que se plantea como perspectiva de este trabajo, reproducir nuevamente las medidas con una configuración apropiada, con el fin de determinar la J_C de forma adecuada y poder explicar la forma polinomial de las curvas, tanto para la muestra sin inclusiones como las que presentan los nanotubos.

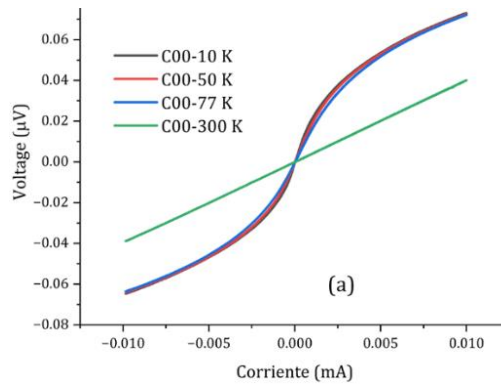


Figura 13. Curvas de corriente voltaje a 10, 50, 77 y 300 K de las muestras (a) C00.

Conclusiones.

Se logró obtener por medio de reacciones de estado sólido, composites del sistema YBCO-MWCTs con fases superconductoras Y-123(O). A través de DRX se logró identificar que las muestras obtenidas correspondían a sistemas multifásicos de Y-123(O) y CuO, donde las muestras C02-C06 presentaban la fase Y-211 indicando que la presencia de los nanotubos pudo inducir la formación de dicha fase. La presencia de las nanoestructuras se corroboró a través de sus respuestas vibracionales por Raman, así como la presencia de fases secundarias Y-123(T). Se evidenció que las nanoestructuras y la formación de la fase Y-211 en la matriz, afectó las propiedades mecánicas tras el ciclo de sinterización, debido a la discrepancia entre los coeficientes de expansión con respecto a la matriz superconductora de Y-123. Las curvas ρ vs T , permitieron dar cuenta de la variación decreciente de la T_C y T_C^{3D} en función de la concentración de nanotubos, así como de la inhomogeneidad del sistema, siendo más inhomogénea la muestra C02, y se evidenció una disminución de la inhomogeneidad del sistema a medida que la

concentración de MWCNTs aumentaba. Guardando la misma relación anterior, los parámetros ξ y λ_{eff} del sistema se comportaron de la misma manera, consiguiendo un descenso significativo del valor del campo crítico para la muestra C02 y una mejora de éste para la muestra C06 con respecto a la C00. Cabe mencionar que las duplas de muestras C00-C06 y C02-C04, presentan un comportamiento similar en las propiedades eléctricas y magnéticas, que se puede ver a través de las curvas de M vs H y de ρ vs T . Por último, el ensanchamiento de la transición superconductor a medida que se incrementaba la concentración de nanotubos, dio cuenta de un aumento del número de interacciones débiles por acople tipo Josephson entre los granos superconductoras.

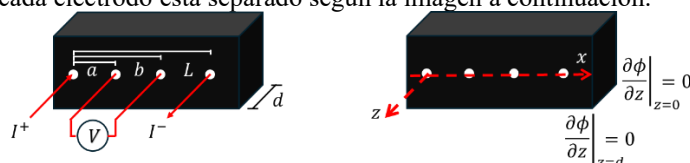
Agradecimientos.

Agradezco a Dios principalmente, que me ha dado la oportunidad de poder sacar este trabajo adelante y de poder disfrutarme cada uno de mis días de vida. Amablemente agradezco a los profesores Lorena Marín y Wilson Lopera quienes me acompañaron en la construcción de ideas, en la orientación, corrección y en la elaboración de esta investigación, que me tuvieron paciencia a pesar de que les pude generar dolores de cabeza por el tiempo de más en la construcción del documento. Al proyecto CI 71337 que permitió obtener los fondos respectivos para la toma de medidas con ayuda del Centro de Excelencia en Nuevos Materiales (CENM) donde se pudo obtener las mediciones FT-IR y Raman, de la Universidad de los Andes, donde se pudieron hacer las medidas por difracción de rayos X, del Grupo de Estado Sólido (GES) de la Universidad de Antioquia y al Centro de Investigación Universitaria (SIU) donde se realizaron las medidas de las propiedades eléctricas y magnéticas, y a la Facultad de Ingeniería de Materiales donde se pudo llevar a cabo los ensayos de nanoindentación. Especialmente, me gustaría dar gracias a John Schneider quien me colaboró con las mediciones espectroscópicas, que se tuvieron que repetir en más de una ocasión, al profesor Oscar Arnache como a los estudiantes de posgrado Santiago y Sofía quienes me recibieron y me orientaron sobre el uso de los equipos en el SIU cuando hice mi pasantía de investigación, al profesor Julio Caicedo y a los estudiantes de pregrado Winny y Jorge quienes me ayudaron a hacer los ensayos con el nanoindentador y a explicarme los conceptos detrás de las mediciones de carga-descarga. A su vez, quiero agradecerles a los integrantes del Grupo de Películas Delgadas (GPD) quienes me acompañaron en el laboratorio todo este tiempo, contagiándome de risas, emociones y diversas experiencias. A don Carlos, quien me orientó sobre el funcionamiento de muchos equipos del laboratorio. A Julián con quien le cacharreamos al crióstato en repetidas ocasiones. A Nicolás que se animó a hacer un tour conmigo a cuanto congreso pudimos inscribirnos. A mi familia por su apoyo incondicional, consejos y paciencia frente a la elaboración de esta tesis. A mis amigos, en especial a Luisa y Alejandro que me han dado una mano desde la tecnología en química, así como las personas de mi cohorte del programa de química a las que admiro mucho. A la ingeniera Eliana a la que de pronto le saqué más de una cana, pero con quien he podido vivir una etapa muy bella de mi vida. A la gente del Capítulo Estudiantil de la ACS por creer en un proyecto que ni yo mismo sabía a dónde podía llegar. A la gente que integra la poderosísima Universidad del Valle, desde estudiantes y funcionarios, hasta los profesores de los departamentos de química y física, todos ellos me han hecho sentir en un segundo hogar.

Anexos

Anexo 1. Deducción de una expresión matemática para la resistividad asociada a una muestra en bulk, teniendo en cuenta el método de cuatro puntas; en este caso cuatro puntos colineales.

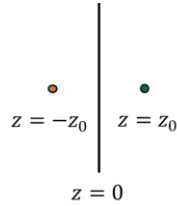
Considerando una muestra rectangular tridimensional de espesor d . Podemos elaborar un modelo, teniendo en cuenta 4 puntos colineales; en donde los dos electrodos del medio medirán la diferencia de potencial ($\Delta\phi$) y en los otros dos se inyectará y extraerá una corriente I constante, teniendo en cuenta que cada electrodo está separado según la imagen a continuación.



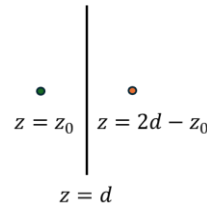
Si se tiene en cuenta que el potencial eléctrico se puede expresar como $\phi(r) = \frac{\rho I}{4\pi r}$; donde ϕ se refiere al potencial eléctrico, ρ a la resistividad del material y r a la posición donde se esté evaluando ϕ , se puede construir una expresión matemática que indique cuál es el valor de ϕ para cada electrodo, de forma tal que se pueda obtener $\Delta\phi$ y por consiguiente con el valor de I y la r_i de cada electrodo se pueda obtener el valor de ρ como $\rho = 4\pi r \frac{\Delta\phi}{I} = 4\pi R$; donde R es el valor de la resistencia medido por el método de 4 puntas.

Dado que el material es finito, la forma de r se debe deducir teniendo en mente las condiciones de contorno. En este caso, se puede asumir un comportamiento aislante en las caras superior e inferior de la muestra, de forma tal que la variación del potencial sea cero en dichos planos con respecto al eje z , condición de Neumann, de forma tal que la corriente eléctrica solo fluya entre las tapas y no fuera de ellas. Para trabajar con las condiciones de contorno, se puede emplear el método de imágenes, entorno a ambos planos en $z = 0, d$.

Para el plano en $z = 0$



Para el plano en $z = d$



Haciendo las reflexiones en dichos planos usando un punto arbitrario $z = z_0$ se pueden recuperar las formas matemáticas de las reflexiones. Ahora bien, si empezamos a hacer reflexiones sucesivas, es decir, que las imágenes generadas sean reflejadas nuevamente por el otro plano y que las resultantes sean reflejadas por el otro plano, podremos obtener dos conjuntos de reflexiones.

Primer conjunto de reflexiones.

Empezando por $z = z_0$ y reflejando en el plano $z = d$ se obtiene $z = 2d - z_0$, que si se refleja en $z = 0$ se tiene una nueva imagen en $z = z_0 - 2d$, que si es reflejada en $z = d$ se tiene una nueva imagen en $z = 2d - (z_0 - 2d) = 4d - z_0$ y así sucesivamente.

Obteniendo imágenes en $z = \{z_0, \pm(2d - z_0), \pm(4d - z_0), \dots, \pm(2nd - z_0)\}; n \in \mathbb{N} + \{0\}$

Segundo conjunto de reflexiones.

Empezando por la imagen de $z = z_0$ al reflejar en $z = 0$, es decir $z = -z_0$, y reflejando en el plano $z = d$ se obtiene $z = 2d + z_0$, que si se refleja en $z = 0$ se tiene una nueva imagen en $z = -(z_0 + 2d)$, que si es reflejada en $z = d$ se tiene una nueva imagen en $z = 2d - (-(z_0 + 2d)) = 4d + z_0$ y así sucesivamente.

Obteniendo imágenes en $z = \{-z_0, \pm(2d + z_0), \pm(4d + z_0), \dots, \pm(2nd + z_0)\}; n \in \mathbb{N} + \{0\}$

Por lo que el conjunto de reflexiones total sería en $z = \{2nd + z_0\} \cup \{2nd - z_0\}; n \in \mathbb{Z}$

Si se considera que la posición r se puede reescribir como $r = \sqrt{(x - x_0)^2 + (z - z_n)^2}$, donde x y z corresponden a las coordenadas del punto donde se desea medir el potencial, y x_0 y z_0 corresponden a las coordenadas donde se está inyectando o extrayendo la corriente en nuestra muestra. Ya que nuestro objetivo está en el plano $x - z$, podemos obtener el potencial que dependa de cada una de las contribuciones de las imágenes encontradas con anterioridad, con la forma

$$\phi(x, z) = \frac{\rho I}{4\pi} \sum_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{(x - x_0)^2 + (z - (2nd + z_0))^2}} + \frac{1}{\sqrt{(x - x_0)^2 + (z - (2nd - z_0))^2}}$$

Puesto que el punto de inyección de la corriente y el punto donde queremos medir el potencial yacen en el mismo plano $x - y$ con $z = d$, $\rightarrow z = z_0 = d$, se puede simplificar la expresión como

$$\phi(x, z) = \frac{\rho I}{4\pi} \sum_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{(x - x_0)^2 + (2nd)^2}} + \frac{1}{\sqrt{(x - x_0)^2 + (2(1 - n)d)^2}}$$

Ahora, si se quiere calcular la diferencia de potencial en los dos electrodos centrales, se deben considerar las diferencias de potencial asociados a dichos puntos si se está inyectando ($\phi_1(a, b)$) o extrayendo la corriente ($\phi_2(a, b)$).

Considerando la inyección en el punto $(0, z)$, la diferencia de potencial entre los electrodos centrales es

$$\phi_1(a, b) = \phi(b, z) - \phi(a, z) = \frac{\rho I}{4\pi} \sum_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{b^2 + (2nd)^2}} + \frac{1}{\sqrt{b^2 + (2(1 - n)d)^2}} - \frac{1}{\sqrt{a^2 + (2nd)^2}} - \frac{1}{\sqrt{a^2 + (2(1 - n)d)^2}}$$

Considerando la extracción en el punto (L, z) , la diferencia de potencial entre los electrodos centrales es

$$\phi_2(a, b) = \frac{\rho l}{4\pi} \sum_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{(L-b)^2 + (2nd)^2}} + \frac{1}{\sqrt{(L-b)^2 + (2(1-n)d)^2}} - \frac{1}{\sqrt{(L-a)^2 + (2nd)^2}} - \frac{1}{\sqrt{(L-a)^2 + (2(1-n)d)^2}}$$

Luego, la diferencia de potencial empleando ambas consideraciones es $\Delta\phi = \phi_1(a, b) - \phi_2(a, b)$.

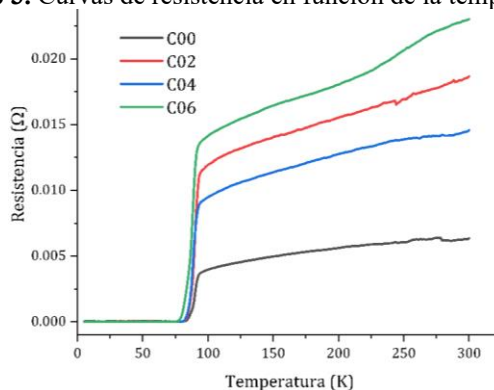
Si se definen las constantes F_{C00} , F_{C02} , F_{C04} y F_{C06} como la parte asociada al valor de convergencia de las series para cada muestra, la diferencia de potencial se puede expresar como: $\Delta\phi_i = \frac{\rho l}{4\pi} F_i$; donde i corresponde a la muestra de interés. Por lo que solo habría que determinar las constantes F_i a partir de los parámetros experimentales del Anexo 4, para calcular la resistividad en función de la resistencia, información presente en las curvas R vs T , Anexo 5.

$$\rho_i(T) = \frac{4\pi}{F_i} R_i(T)$$

Anexo 2. Parámetros de ubicación para cada uno de los 4 puntos en disposición colineal.

parámetros	muestras			
	C00	C02	C04	C06
a (± 0.002 cm)	0.241	0.234	0.290	0.216
b (± 0.002 cm)	0.465	0.480	0.537	0.493
L (± 0.002 cm)	0.761	0.719	0.830	0.656
d (± 0.002 cm)	0.116	0.136	0.114	0.056
$F(n = 500) \text{ cm}^{-1}$	21.075978598984392	21.10409809201544	21.545254463874205	64.94093979594565

Anexo 3. Curvas de resistencia en función de la temperatura.



Referencias.

- (1) Sharma, R. G. *Superconductivity: Basics and Applications to Magnets*; Springer Series in Materials Science; Springer International Publishing: Cham, 2021; Vol. 214. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-75672-7>.
- (2) Yakhmi, J. V. Introduction to Superconductivity, Superconducting Materials and Their Usefulness. In *Superconducting Materials and Their Applications: An interdisciplinary approach*; IOP Publishing, 2021. <https://doi.org/10.1088/978-0-7503-2256-0ch1>.
- (3) Inamuddin. *Superconductors: Materials and Applications*; Materials Research Forum LLC, 2022.
- (4) Blatter, G.; Feigel'man, M. V.; Geshkenbein, V. B.; Larkin, A. I.; Vinokur, V. M. Vortices in High-Temperature Superconductors. *Rev. Mod. Phys.* **1994**, 66 (4), 1125–1388. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.66.1125>.
- (5) Hannachi, E.; Almessiere, M. A.; Slimani, Y.; Baykal, A.; Ben Azzouz, F. AC Susceptibility Investigation of YBCO Superconductor Added by Carbon Nanotubes. *Journal of Alloys and Compounds* **2020**, 812, 152150. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152150>.
- (6) Hannachi, E.; Almessiere, M. A.; Slimani, Y.; Alshamrani, R. B.; Yasin, G.; Ben Azzouz, F. Preparation and Characterization of High-Tc (YBa2Cu3O7-δ)1-x/(CNTs)x Superconductors with Highly Boosted Superconducting Performances. *Ceramics International* **2021**, 47 (16), 23539–23548. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.05.071>.
- (7) Chu, C. W.; Deng, L. Z.; Lv, B. Hole-Doped Cuprate High Temperature Superconductors. *Physica C: Superconductivity and its Applications* **2015**, 514, 290–313. <https://doi.org/10.1016/j.physc.2015.02.047>.
- (8) Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry*; John Wiley & Sons, 2008.
- (9) Dobrzańska-Danikiewicz, A. D.; Wolany, W.; Łukowiec, D.; Jurkiewicz, K.; Niedziałkowski, P. Characteristics of Multiwalled Carbon Nanotubes-Rhenium Nanocomposites with Varied Rhenium Mass Fractions. *Nanomaterials and*

- Nanotechnology* **2017**, 7, 184798041770717. <https://doi.org/10.1177/1847980417707173>.
- (10) Raman spectroscopy of carbon nanotubes - ScienceDirect. <https://www.sciencedirect-com.bd.univalle.edu.co/science/article/pii/S0370157304004570> (accessed 2025-08-01).
 - (11) Evaluation of crystalline perfection degree of multi-walled carbon nanotubes: correlations between thermal kinetic analysis and micro-Raman spectroscopy - Santangelo - 2011 - Journal of Raman Spectroscopy - Wiley Online Library. https://analyticalsciencejournals.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/jrs.2766?casa_token=vcMLMKIWv_0AAAAA%3AyMt5FFQOm7hdfNkHGpern50OnZjQ07mNVfkCIms8chCrgi5Pe5uhHjtDdQohL8KDXMtxUv0k2ZorSU (accessed 2025-08-01).
 - (12) Lehman, J. H.; Terrones, M.; Mansfield, E.; Hurst, K. E.; Meunier, V. Evaluating the Characteristics of Multiwall Carbon Nanotubes. *Carbon* **2011**, 49 (8), 2581–2602. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.03.028>.
 - (13) Zuluaga, F.; Insuasty, B.; Yates, B. *Análisis Orgánico Clásico y Espectral*; Universidad del Valle: Cali-Colombia; Vol. 1.
 - (14) Ferraro, J. R. *Practical Fourier Transform Infrared Spectroscopy: Industrial and Laboratory Chemical Analysis*; Elsevier, 2012.
 - (15) Schubert, U. S.; Hüsing, N. *Synthesis of Inorganic Materials*; John Wiley & Sons, 2019.
 - (16) Bustamante, S. Study of the Optoelectronic Properties of the (1-x)YBa₂Cu₃O_{7-δ} + xBaTiO₃ System, del Valle, Cali-Colombia, 2023.
 - (17) Sánchez Hernández, V. J. Estudio de las propiedades superconductoras en composites de (1-X) YBa₂Cu₃O_{7-δ} – (X) BaTiO₃ a diferentes concentraciones, del Valle, Cali-Colombia, 2020.
 - (18) Palomino, S. A. Efecto de la adición de nanopartículas de TiO₂ sinteti zadas mediante sol-gel modificado en las propiedades estructurales y optoelectrónicas del YBa₂Cu₃O_{7-δ}, del Valle, Cali-Colombia, 2023.
 - (19) Antončík, F.; Sedmidubský, D.; Jiříčková, A.; Lojka, M.; Hlášek, T.; Růžička, K.; Jankovský, O. Thermodynamic Properties of Stoichiometric Non-Superconducting Phase Y₂BaCuO₅. *Materials* **2019**, 12 (19), 3163. <https://doi.org/10.3390/ma12193163>.
 - (20) Pinilla Arismendy, J. A. Implementacion de los metodos rir y rietveld para analisis cuantitativo de fases cristalinas con y sin presencia de material amorfo por difraccion de rayos-x de muestras policristalinas. **2005**.
 - (21) Varga, M.; Izak, T.; Vretenar, V.; Kozak, H.; Holovsky, J.; Artemenko, A.; Hulman, M.; Skakalova, V.; Lee, D. S.; Kromka, A. Diamond/Carbon Nanotube Composites: Raman, FTIR and XPS Spectroscopic Studies. *Carbon* **2017**, 111, 54–61. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.09.064>.
 - (22) Cheng, Z. H.; Yasukawa, A.; Kandori, K.; Ishikawa, T. FTIR Study of Adsorption of CO₂ on Nonstoichiometric Calcium Hydroxyapatite. *Langmuir* **1998**, 14 (23), 6681–6686. <https://doi.org/10.1021/la980339n>.
 - (23) Lemus, R.; Sánchez-Castellanos, M.; Pérez-Bernal, F.; Fernández, J. M.; Carvajal, M. Simulation of the Raman Spectra of CO₂: Bridging the Gap between Algebraic Models and Experimental Spectra. *The Journal of Chemical Physics* **2014**, 141 (5), 054306. <https://doi.org/10.1063/1.4889995>.
 - (24) Tallon, J. L. Oxygen in High-Tc Cuprate Superconductors. In *Frontiers in Superconducting Materials*; Narlikar, A. V., Ed.; Springer-Verlag: Berlin/Heidelberg, 2005; pp 295–330. https://doi.org/10.1007/3-540-27294-1_7.
 - (25) Murthy, P. S.; Venugopalan, V. P.; Das, D. A.; Dhara, S.; Pandiyan, R.; Tyagi, A. K. Antibiofilm Activity of Nano Sized CuO. In *International Conference on Nanoscience, Engineering and Technology (ICONSET 2011)*; IEEE: Chennai, 2011; pp 580–583. <https://doi.org/10.1109/ICONSET.2011.6168037>.
 - (26) Liarokapis, E. Raman Spectroscopy, Structural Modifications, and Phase Transitions in the High-Temperature Superconductors. *Journal of Superconductivity* **2000**, 13 (6), 889–893. <https://doi.org/10.1023/A:1026470316446>.
 - (27) Chan, K. F.; Zaid, M. H. M.; Mamat, M. S.; Liza, S.; Tanemura, M.; Yaakob, Y. Recent Developments in Carbon Nanotubes-Reinforced Ceramic Matrix Composites: A Review on Dispersion and Densification Techniques. *Crystals* **2021**, 11 (5), 457. <https://doi.org/10.3390/cryst11050457>.
 - (28) Johansen, T. H. Flux-Pinning-Induced Stress and Magnetostriction in Bulk Superconductors. *Supercond. Sci. Technol.* **2000**, 13 (10), R121–R137. <https://doi.org/10.1088/0953-2048/13/10/201>.
 - (29) Yu, F.; White, K. W.; Meng, R. Mechanical Characterization of Top-Seeded Melt-Textured YBa₂Cu₃O_{7-δ} Single Crystal. *Physica C: Superconductivity* **1997**, 276 (3–4), 295–308. [https://doi.org/10.1016/S0921-4534\(97\)00045-2](https://doi.org/10.1016/S0921-4534(97)00045-2).
 - (30) Ravinder Reddy, R.; Murakami, M.; Tanaka, S.; Venugopal Reddy, P. Elastic Behavior of a Y₂Ba₂Cu₃O Sample Prepared by the MPMG Method. *Physica C: Superconductivity and its Applications* **1996**, 257 (1–2), 137–142. [https://doi.org/10.1016/0921-4534\(95\)00701-6](https://doi.org/10.1016/0921-4534(95)00701-6).
 - (31) Goyal, A.; Oliver, W. C.; Funkenbusch, P. D.; Kroeger, D. M.; Burns, S. J. Mechanical Properties of Highly Aligned YBa₂Cu₃O_{7-δ} Effect of Y₂BaCuO_x Particles. *Physica C: Superconductivity* **1991**, 183 (4), 221–233. [https://doi.org/10.1016/0921-4534\(91\)90566-H](https://doi.org/10.1016/0921-4534(91)90566-H).
 - (32) Holcomb, D. J.; Mayo, M. J. Effect of Microcracking on the Measured Moduli of Bulk YBa₂ Cu₃ O_x. *J. Mater. Res.* **1990**, 5 (9), 1827–1833. <https://doi.org/10.1557/JMR.1990.1827>.
 - (33) Roa, J. J.; Jiménez-Piqué, E.; Capdevila, X. G.; Segarra, M. Nanoindentation with Spherical Tips of Single Crystals of YBCO Textured by the Bridgman Technique: Determination of Indentation Stress–Strain Curves. *Journal of the European Ceramic Society* **2010**, 30 (6), 1477–1482. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2009.10.021>.

- (34) Roa, J. J.; Capdevila, X. G.; Segarra, M. ESTUDIO DE LOS MECANISMOS DE FRACTURA DURANTE LA OXIGENACIÓN DEL YBCO. **2008**, 1.
- (35) Roa, J. J.; Konstantopoulou, K.; Jiménez-Piqué, E.; Martín, V.; Segarra, M.; Pastor, J. Y. Nanoindentation of Bridgman YBCO Samples. *Ceramics International* **2012**, 38 (3), 2035–2042. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.10.039>.
- (36) Multiple phase transitions in CuO observed with thermal expansion / *Phys. Rev. B*. <https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.88.094420> (accessed 2025-07-05).
- (37) Sayed, R. A.; Ebeid, M. R.; Mater, A. T.; Hany, H. M.; Shalaby, E. M.; Soltan, S.; Dinnebier, R. E.; Ramadan, A. A. X-RAY INVESTIGATION OF THERMAL EXPANSION OF CuO.
- (38) Sahoo, B.; Routray, K. L.; Mirdha, G. C.; Karmakar, S.; Singh, A. K.; Samal, D.; Behera, D. Investigation of Microhardness and Superconducting Parameters of CNTs Blended YBCO Superconductor. *Ceramics International* **2019**, 45 (17, Part A), 22055–22066. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.07.222>.
- (39) Microstructure of directionally solidified high-critical-current - composites / *Phys. Rev. B*. <https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.50.7032> (accessed 2025-07-05).
- (40) Negative Axial Thermal Expansion Coefficient of Carbon Nanotubes: Experimental Determination Based on Measurements of Coefficient of Thermal Expansion for Aligned Carbon Nanotube Reinforced Epoxy Composites. *Carbon* **2015**, 95, 904–909. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.09.026>.
- (41) 9.3 Resistividad y resistencia - Física universitaria volumen 2 / OpenStax. <https://openstax.org/books/f%C3%ADsica-universitaria-volumen-2/pages/9-3-resistividad-y-resistencia> (accessed 2025-01-21).
- (42) Sahoo, B.; Mohapatra, S. R.; Singh, A. K.; Samal, D.; Behera, D. Effects of CNTs Blending on the Superconducting Parameters of YBCO Superconductor. *Ceramics International* **2019**, 45 (6), 7709–7716. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.01.072>.
- (43) INTRODUCTION: Superconductivity and Superconducting Materials. In *Introduction to Superconductivity and High-Tc Materials*; WORLD SCIENTIFIC, 1992; pp 1–19. https://doi.org/10.1142/9789814503433_0001.
- (44) Çiçek, Ö.; Yakinci, K. Enhanced Superconducting Properties of Multi-Wall Carbon Nanotubes Added YBCO-123 Superconducting System. *Journal of Molecular Structure* **2020**, 1211, 128089. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128089>.
- (45) Dadras, S.; Liu, Y.; Chai, Y. S.; Daadmehr, V.; Kim, K. H. Increase of Critical Current Density with Doping Carbon Nano-Tubes in YBa₂Cu₃O_{7-δ}. *Physica C: Superconductivity* **2009**, 469 (1), 55–59. <https://doi.org/10.1016/j.physc.2008.11.004>.
- (46) Dadras, S.; Davoudiniya, M.; Dehghani, S. Investigation and Comparing the Effects of CNTs and Ag Nanoparticles Doping on YBCO Superconductor Properties. *J Supercond Nov Magn* **2017**, 30 (9), 2451–2456. <https://doi.org/10.1007/s10948-017-4071-z>.
- (47) Dadras, S.; Ghavamipour, M. Investigation of the Properties of Carbon-Base Nanostructures Doped YBa₂Cu₃O_{7-δ} High Temperature Superconductor. *Physica B: Condensed Matter* **2016**, 484, 13–17. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2015.12.025>.
- (48) Karim, R.; How, H.; Vittoria, C.; Widom, A. Measurement of Kappa in High T_c Superconductors. *Journal of Applied Physics* **1991**, 69 (7), 4143–4145. <https://doi.org/10.1063/1.348432>.
- (49) Tinkham, M. *Introduction to Superconductivity*; Courier Corporation, 2004.

