

Síntesis del superconductor $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ por reacción de combustión en solución: la mezcla urea-glicina

¹Jean Rodríguez Estela[†] y ²Antonio Lazo Jara[‡]

¹Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Mayor de San Marcos
Av. Venezuela, Lima 1, Perú

²Facultad de Ingeniería Geológica, Minera y Metalúrgica, Universidad Nacional de Ingeniería
Av. Tupac Amaru, Lima 25, Perú

[†]jeancarlosr1505@gmail.com, [‡]tony2530@hotmail.com

Recibido el 2 de Diciembre del 2016; aceptado el 16 de Diciembre del 2016

Los polvos del superconductor de alta temperatura de transición (HTS) fueron sintetizados por la reacción de combustión en solución usando un horno tipo manta térmica en diferentes mezclas de urea y Glicina balanceadas estequiométricamente. Los polvos pre-sintetizados necesitaron un tratamiento térmico posterior a la reacción a 920 ° C por 2 h en aire. La caracterización por difracción de rayos x (DRX) muestra que los polvos sintetizados tienen una fase superconductora $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ predominante con una estructura cristalina ortorrómbica. Los resultados de la microscopía electrónica de transición MET confirman la fase Y123 con granos de diámetro de 1.5 μ m. En la medición de transporte eléctrico por el método de 4 puntas y magnetización en el SQUID se obtuvieron $T_c \sim 91$ K y ~ 92 K, respectivamente.

Palabras Claves: Reacción de combustión en solución, superconductor de alta T_c , método de 4 puntas, magnetización.

High temperature transition superconductor (HTS) powders were synthesized by the combustion reaction in solution using thermal blanket type for different stoichiometrically balanced mixtures of urea and glycine. The pre-synthesized powders required a post-reaction heat treatment at 920 ° C for h in air. X-ray diffraction (XRD) characterization shows that the synthesized powders have a predominant superconducting $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ phase with an orthorhombic crystal structure. The results of the MET transition electron microscopy confirm the Y123 phase with grains having a diameter of 1.5 μ m. In the measurement of electrical transport by the 4-probe method and magnetization in the SQUID were obtained $T_c \sim 91$ K and ~ 92 K, respectively.

Keywords: Combustion reaction in solution, high T_c superconductor, 4-probe method, magnetization.

1 Introducción

En la actualidad, los materiales superconductores son aplicados para diferentes propósitos tales como la producción de grandes campos magnéticos que se usan en equipos de resonancia magnética que se encuentran comúnmente en hospitales. Esto es posible debido a que los materiales superconductores que conducen corriente eléctrica sin pérdidas [1]. Otra de las aplicaciones está basada en el efecto Meissner o de levitación magnética donde el objetivo principal es evitar el rozamiento. Esta tecnología es aplicada en un prototipo de tren basado en levitación magnética con superconductores que ha podido alcanzar altas velocidades [1], [2].

El superconductor $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ (Y123) fue sintetizado por primera vez por K. Wu *et al.* [3] en 1987 con temperatura de transición de 92 K. Adicionalmente el YBCO superconductor tiene una ventaja sobre los superconductores basados de Bi por las aplicaciones debido su alta densidad corriente crítica J_c . Este compuesto se ha reproducido por diferentes métodos teniendo en cuenta que la fase Y123 de la familia de los YBCO es formada a temperaturas superiores a 800°C necesitando un largo procedimiento de preparación, síntesis y/o tratamiento

térmico posterior. En 1993, Hsu *et al.* [4] sintetizaron este material por reacción espontánea necesitando para la mejor muestra obtenida un tratamiento térmico por 5 h a $P_{O_2} = 1$ atm con la finalidad de disminuir las impurezas como $Y_2Ba_1Cu_1O_5$ y $BaCO_3$ encontradas. En 1997, Kato *et al.* [5] lograron sintetizar la fase pura del $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ a partir de óxidos y usando la síntesis por microondas sin tratamiento térmico posterior. Logrando disminuir el tiempo de síntesis a pocos minutos, sin embargo, este método requiere un laborioso procedimiento previo de preparación de la muestra.

Por otro lado, Kogachi *et al.* [6] en 1989 reportó la importancia del contenido de oxígeno en el superconductor $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$. La fase Y123 con estructura cristalina ortorrómbica es rica en oxígeno cuando el contenido de oxígeno $y \geq 6.8$ y pierde las propiedades superconductoras, es decir, sufre una transformación a la fase no superconductora, estructura cristalina tetragonal, cuando el contenido de oxígeno es $y \leq 6.3$. También Kogachi *et al.* confirman la existencia de una meseta en la temperatura de crítica T_c alrededor de 60 K para un rango de contenido de oxígeno de $6.4 \leq y \leq 6.7$, esta fase intermedia entre la fase ortorrómbica y fase tetragonal es asociada a una fase ortorrómbica-II. Otros autores

como Cava *et al.* [7] afirman que el déficit del contenido de oxígeno está relacionado con las cadenas incompletas de $Cu-O$.

En este trabajo, nosotros reportamos la síntesis de polvos del material superconductor $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ por primera vez mediante el método de combustión en solución usando como combustibles: Glicina y Urea. La temperatura requerida para la síntesis de la fase Y123 debe ser superior a $800^\circ C$ [8] y la experiencia previa en la síntesis en otro compuesto de similar estructura cristalina [9] nos garantiza que la mezcla de estos combustibles alcancen temperatura superior a $800^\circ C$. Los polvos obtenidos necesitaron un tratamiento térmico posterior a la reacción.

2 Preparación de Muestras y Caracterización

Para sintetizar los polvos superconductores Y123 hemos utilizado el método de combustión en solución utilizando nitratos como reactantes: $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Ba(NO_3)_2$ y $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$.

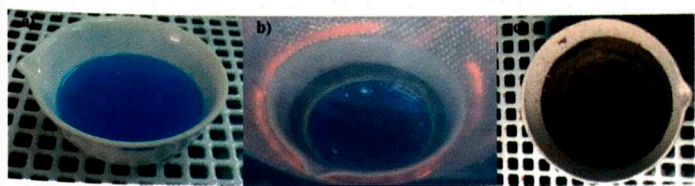


Figura 1. a) Solución de la mezcla de los nitratos, b) la misma solución cerca de T_i y c) los polvos pre-sintetizados.

Estos nitratos fueron pesados para obtener 4 g del compuesto YBCO con una relación molar de $Y:Ba:Cu=1:2:3$. Los combustibles usados en esta síntesis fueron urea (U) y glicina (G) donde las relaciones molares $r = U/G$ fueron de 1.5 nombrado como Y123₁ y 2.02 nombrado como Y123₂. Los nitratos reactantes y los combustibles fueron pesados estequiométricamente para luego ser disueltos en 10 ml de agua ultrapura en cada caso y mezclados homogéneamente.

La solución de la mezcla fue de color turquesa figura 1 a) y luego fue llevada a un horno tipo manta térmica. La mezcla fue calentada hasta la temperatura de ignición $T_i \sim 390^\circ C$ en una rampa de $10^\circ C/min$. A esta temperatura T_i , los combustibles ejercen su rol iniciando un proceso de ignición alcanzando altas temperatura. Este proceso de ignición duró alrededor de 1 min. Al final los polvos obtenidos para cada síntesis, Y123₁ y Y123₂, fueron de color marrón oscuro figura 1 c) y sus respectivos espectro de DRX mostraron que los polvos no estaban totalmente ordenados por lo que requirieron un tratamiento térmico. Por ello se realizó un tratamiento térmico a $920^\circ C$ en Mufla Yamato FO210CR para cada síntesis en aire.

Los polvos sintetizados después del tratamiento térmico fueron caracterizados por difracción de rayos X (DRX) usando una fuente de radiación de $Cu K_\alpha$ del equipo de Bruker D8-advanced XRD. Las posiciones de los picos y las intensidades fueron obtenidas entre 20° y 70° con una velocidad de $0.02^\circ s^{-1}$. Los resultados de difracción de rayos X indican que en ambas síntesis hay una fase predominante de $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ como muestra la figura 2. Los picos en $2\theta = 47^\circ$ indican una estructura ortorrómbica para la fase Y123 con grupo de simetría $Pmmm$ de acuerdo al PDF 038-1433 [11]. También se observó la fase $Y_3Ba_8Cu_5O_{18-\delta}$, que sería una deformación ordenada de $Y_1Ba_3Cu_2O_{6.5+\delta}$, con un grupo de simetría $P4/mmm$ [10] y pequeños picos correspondientes a Y_2BaCuO_5 [?], $BaCuO_2$ (PDF 038-1402) y CuO [?]. La presencia de estas impurezas es debido a la descomposición de la fase $Y_1Ba_2Cu_3O_{6.5+\delta}$ de acuerdo [?] dado en el proceso de ignición de las síntesis. La fase extra $Y_3Ba_8Cu_5O_{18-\delta}$ disminuye cuando se incrementa las relaciones molares de los combustibles r de 1.5 a 2.02, sin embargo, las impurezas como la fase verde Y_2BaCuO_5 y $BaCuO_2$ aumentan debido a una mayor descomposición del YBCO superconductor.

3 Resultados y Discusión

La microestructura de los granos fue determinado por microscopio electrónico de transmisión (MET) TECNAI G² F20 equipado con un detector de energía dispersiva EDAX para el análisis cuantitativo de espectroscopia por energía dispersiva (EDS). Se prepararon muestras de los polvos superconductores colocando una gota de los polvos diluido en alcohol etílico sobre una rejilla de Cu revestida con carbono. Los resultados del microscopio electrónico de transición (MET) son mostrados en la figura 3 a) donde se observa la imagen de baja magnificación de un grano de la muestra identificada con Y123₁. El tamaño del grano fue de $2.05 \mu m \times 1.36 \mu m$.

Se realizó un análisis por TEM de alta resolución (HRTEM) en la región marcada como muestra la figura 3 b). En esta imagen se puede observar los planos cristalinos del material lo que demuestra que los polvos tiene una estructura ordenada. Es conocido que la fase Y123 tiene una orientación preferencial por los planos $[00l]$ y el análisis de FFT (figura 3 c)) confirma este característica de los YBCO. Los parámetros de red obtenidos en la FFT fueron 3.837 \AA y 3.862 \AA , y los parámetros de red según la literatura [11] $a = 3.8185$, $b = 3.8856$ y $c = 11.6804$. Asumiendo la incerteza propia de la medición, los parámetros de red medidos son muy próximos a los parámetros a y b lo que indica que los planos están orientados en dirección $[001]$ y corresponde a una estructura ortorrómbica.

Se realizó un análisis por TEM de alta resolución (HRTEM) en la región marcada como muestra la figura 3 b). En esta imagen se puede observar los planos cristalinos del material lo que demuestra que los polvos tiene

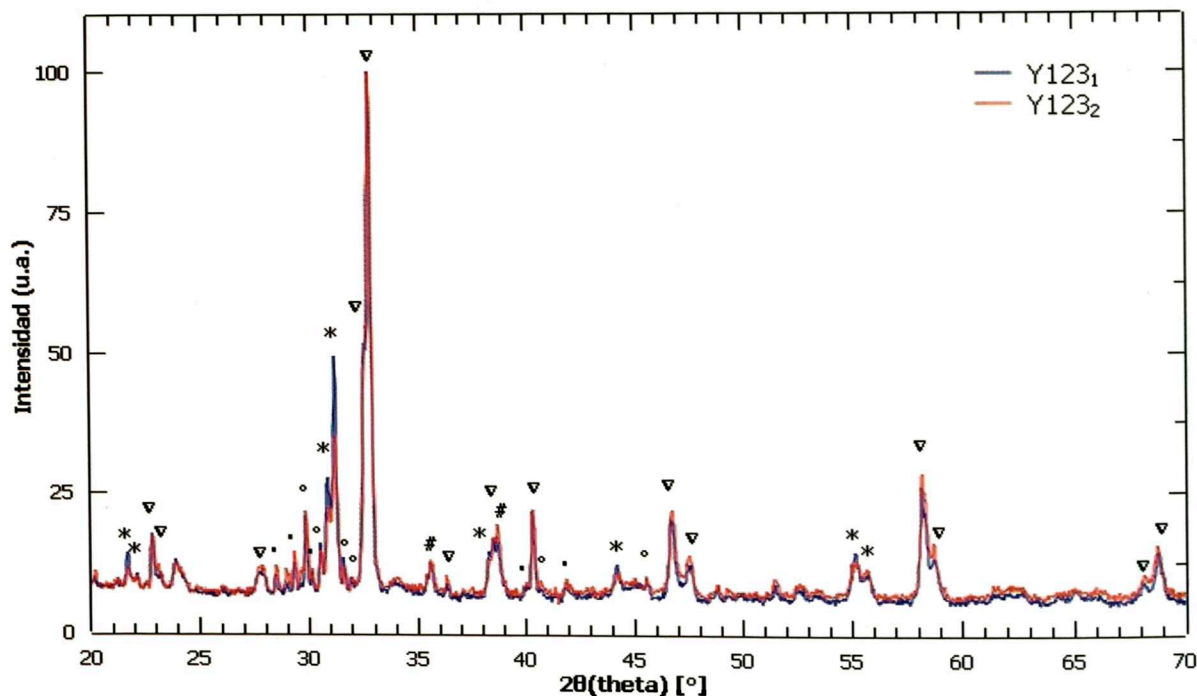


Figura 2. Patrón de DRX de las muestras en polvo a) con $r = 1.5$ (línea azul) b) sintetizadas con $r = 2.02$ (línea roja). Los símbolos ∇ , $*$, $^\circ$, \blacksquare y $\#$ indican picos debido a $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$, $Y_3Ba_8Cu_5O_{18-\delta}$, Y_2BaCuO_5 , $BaCuO_2$ y CuO respectivamente.

una estructura ordenada. Es conocido que la fase Y123 tiene una orientación preferencial por los planos $[00l]$ y el análisis de FFT (figura 3 c)) confirma este característica de los YBCO. Los parámetros de red obtenidos en la FFT fueron 3.837\AA y 3.862\AA , y los parámetros de red según la literatura [11] $a = 3.8185$, $b = 3.8856$ y $c = 11.6804$. Asumiendo la incerteza propia de la medición, los parámetros de red medidos son muy próximos a los parámetros a y b lo que indica que los planos están orientados en dirección $[001]$ y corresponde a una estructura ortorrómbica.

La medición del transporte eléctrico se realizó midiendo resistividad en función de la temperatura por el método de 4 puntas DC en un Dewar con nitrógeno líquido y Helio de la muestra Y123₁. Para realizar esta medida se necesitó compactar los polvos sintetizados y sintetizar de nuevo a 920°C por 2 h en aire, seguido se cortó la pastilla para obtener un minibloque de $5.8 \times 2 \times 1.22 \text{ mm}^3$. En la figura 5 a) muestra la dependencia de la resistividad de la temperatura. Se observa que la muestra Y123₁ presencia una transición superconductor pero tiene una caída un poco prolongada. La temperatura de transición superconductor de comienzo $T_{c_{onset}}$ es 90.7 K . La resistividad a temperatura de ambiente fue $6.44\ \Omega\text{mm}$ la cual es muy grande y tiene a aumentar hasta la temperatura T_c a diferencia de otros reportes [5] [?] donde la resistividad es mucho menor y disminuye desde temperatura de ambiente.

A este minibloque se oxigenó en una atmosfera de O_2 por 6 h a 460°C y se realizó de nuevo la medición del

transporte eléctrico. En la figura 5 b) se observa que la contribución de la oxigenación en la misma muestra es prologar la caída en la transición superconductor y la temperatura $T_{c_{onset}}$ de la muestra oxigenada ha incrementado ligeramente a 90.85 K . El valor tan grande de la resistividad y esa prolongación de la caída de resistividad posiblemente sea por la percolación de la muestra (junturas de los granos) o por las impurezas. Cuando los granos están separados es más difícil inducir supercorrientes a su entorno obteniéndose una prolongación en la caída de la resistividad. Queda por descartado un déficit de oxígeno en la muestra ya que como se observó en la figura 5 b) al oxigenar la muestra la caída de la resistividad no mostró mucha mejora.

4 Conclusiones

Se ha sintetizado muestras superconductoras de $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ usando un horno básico tipo manta térmica por el método de combustión en solución. Las mediciones de ZFC y FC fueron excelentes obteniendo una $T_c \sim 92\text{ K}$ cuando la reacción fue con relación molar r de 1.5. A esta muestra se realizó la medición del transporte eléctrico encontrándose una $T_c \sim 91\text{ K}$. La caída de resistividad no pronunciada posiblemente es debido a las junturas de los granos de los polvos. Los resultados de T_c obtenidos superior a 90 K están en concordancia con el contenido de oxígeno estimado ~ 6.9 .

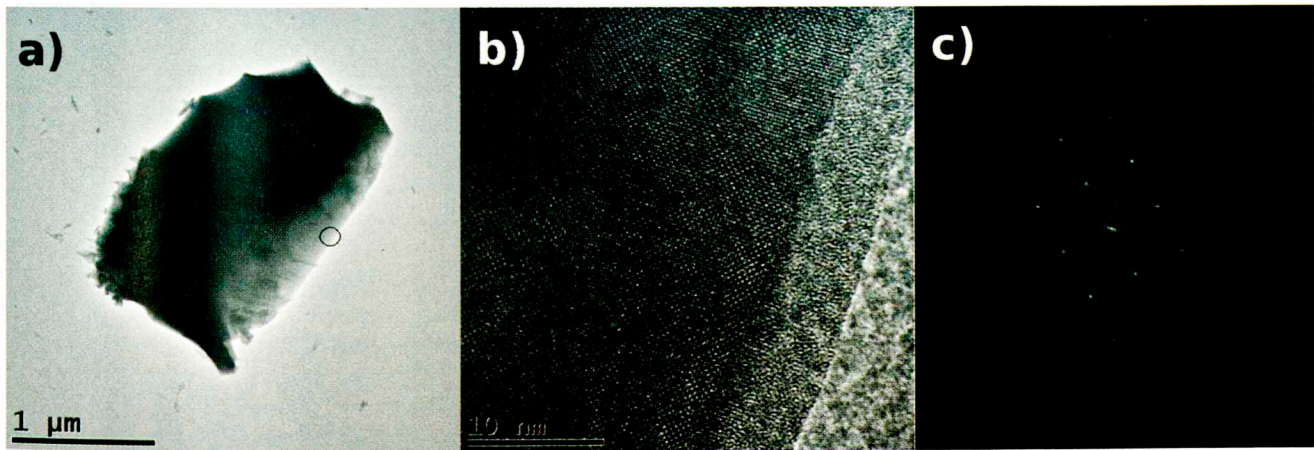


Figura 3. Imágenes de HR-TEM de, a) grano la muestra Y123₁, b) la superficie del grano (región marcada en a)) y c) su respectiva FFT.

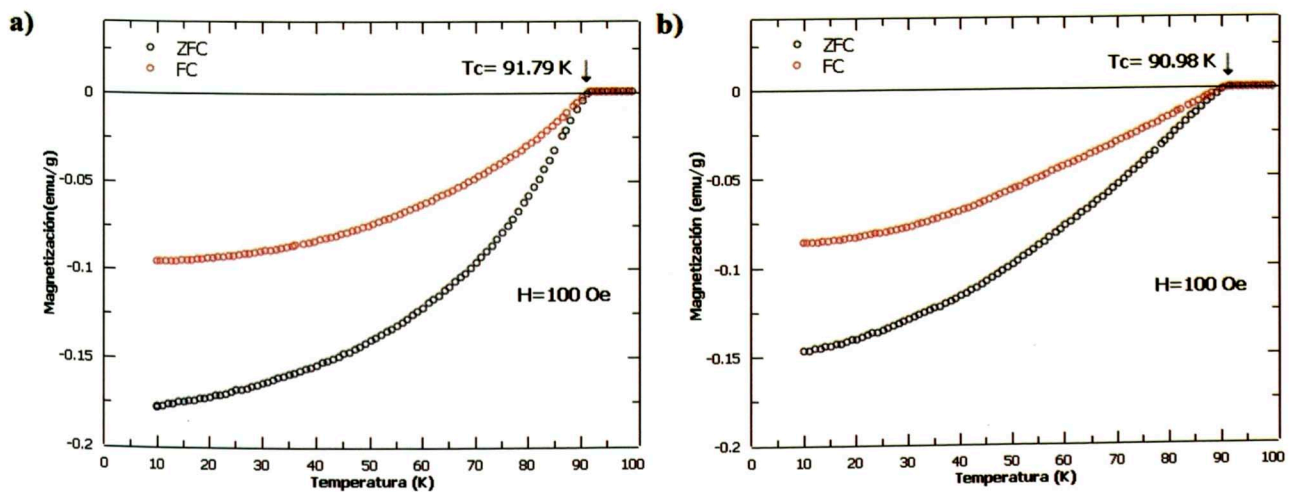


Figura 4. Magnetización ZFC y FC como función de la temperatura a $H = 100$ Oe para a) la muestra Y123₁ y b) la muestra Y123₂.

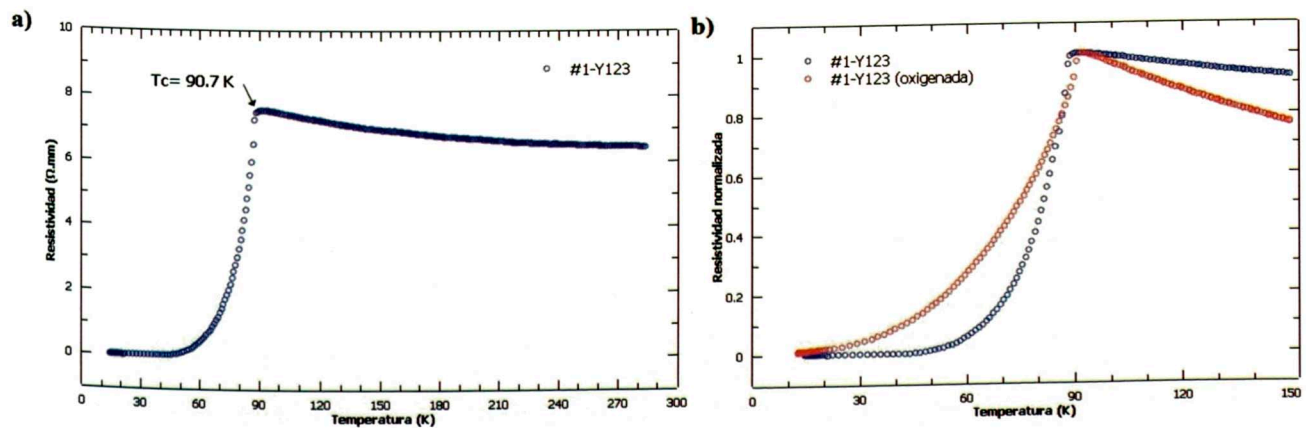


Figura 5. Medición del transporte eléctrico por el método de 4 puntas a) de la muestra Y123₁ y b) comparación con la muestra oxigenada.

Agradecimientos

Este trabajo fue posible gracias al programa de maestría UNI-CONCYTEC, convenio Nro 167, y el apoyo de: Dr. A. Baruk y Mg. P. Mendoza por las facilidades de los materiales; Dr. H Loro por la motivación y apoyo logístico; Ing. A. Iparraguirre (INGENIEROS FA), Dr. J. Bravo y Mg. Mirian Mejía por la caracterización de los DRX.

Nuestro agradecimiento al laboratorio de Bajas Temperaturas del Centro Atómico Bariloche y en especial con Dr. J. Guimpel, Dr. G. Nieva y Dr. A. Tolley por las mediciones eléctricas, magnéticas y TEM.

Nuestro agradecimiento al laboratorio de Bajas Temperaturas del Centro Atómico Bariloche y en especial con Dr. J. Guimpel, Dr. G. Nivea y Dr. A. Tolley por las mediciones eléctricas, magnéticas y TEM.

1. Bascones, L., Valenzuela B. and Calderón M., <http://icmm.csic.es/superconductividad/superconductividad> (2017).
2. British Broadcasting Corporation BBC <http://www.bbc.com/mundo/vert-tra-38803391> (2017)
3. Wu M. *et al.*, Phys. Rev. Lett. **58**, 908 (1987).
4. Hsu S. *et al.*, Physica C **207**, 159 (1993).
5. Kato M. *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **36**, 1291 (1997).
6. Kogachi M. *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **28**, 609 (1989).
7. Cava R. *et al.*, Phys. Rev. B **36**, 5719 (1987).
8. Schnepp Z. *et al.*, Adv. Mater. **12**, 1782 (2008).
9. Ianos R. *et al.*, J. Master Sci. **50**, 6382 (2015).
10. De Leeuw W. *et al.*, Physica B+C **152**, 39 (1988).
11. Wong-Ng W. *et al.*, Powder Diffraction **2**, 192 (1987).