

PREPARACIÓN DEL ÓXIDO SUPERCONDUCTOR $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ POR EL MÉTODO SOL-GEL

A. Bustamante, A. Osorio, J.C. González, M. Carhuancho, N. Salas,
L. De Los Santos, N. De La Cruz y A. Díaz

Facultad de Química e Ingeniería Química. Universidad Nacional Mayor de San Marcos

RESUMEN

En el presente trabajo se utiliza el método de *sol-gel* para obtener el óxido superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO) con temperatura crítica ~ 92 K. La síntesis del compuesto superconductor fue realizada mediante una solución precursora de oxalatos, la cual fue preparada disolviendo cantidades estequiométricas de acetatos de $\text{Y}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{Ba}(\text{OOCCH}_3)_2$ y $\text{Cu}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en una solución acuosa de ácido oxálico (HCOO-COOH). El *gel* obtenido fue calcinado a 860°C y, posteriormente, sintetizado a 920°C en una atmósfera oxidante. La caracterización de la cerámica superconductora se realizó mediante las técnicas de difracción de rayos X, espectroscopia micro-Raman y magnetometría SQUID.

Palabras clave: Método *Sol-Gel*, óxidos superconductores de alta temperatura, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.

ABSTRACT

We present the synthesis of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ superconductor oxide with critical temperature ~ 92 K, by *Sol-Gel* method. The synthesis of this superconducting compound was performed by using oxalate precursor solution which were prepared by dissolving stoichiometric mixtures of the $\text{Y}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{Ba}(\text{OOCCH}_3)_2$ and $\text{Cu}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ acetates in an aqueous solution of oxalic acid, HCOO-COOH . The gel obtained was calcined at 860°C and then fired at 920°C in oxidizing atmosphere. The characterization of this superconducting ceramic was performed by x-ray diffraction, micro-Raman spectroscopy and SQUID techniques.

Keywords: *Sol-Gel* method, high temperature superconducting oxides, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.

INTRODUCCIÓN

El descubrimiento de nuevas clases de óxidos de cobre superconductores de alta temperatura, con temperaturas críticas cercanas a los 100 K, ha estimulado intensas investigaciones científicas con el propósito de elucidar el origen de la superconductividad a alta temperatura. Un claro entendimiento de las propiedades únicas de los óxidos de cobre superconductores, así como de su aplicación tecnológica, depende de su composición, homogeneidad y microestructura, y, de ese modo, el desarrollo de los métodos de síntesis.

Uno de los métodos de preparación de los óxidos de cobre a bajo costo y a temperatura ambiente es el método *Sol-Gel*.

El método *sol-gel* ⁽¹⁻⁴⁾ permite una homogeneidad química a escala atómica de compuestos multicatiónicos, tal como los superconductores de alta temperatura crítica. La síntesis *sol-gel* de un material óxido es un proceso de muchos pasos, los cuales implican la conversión de una solución precursora en un *sol* o en un *gel*, y su posterior transformación del *gel* en un compuesto óxido. Los investigadores de las Facultades de Ciencias

Físicas y Química de la UNMSM asumieron el reto de sintetizar, por primera vez en el Perú, el YBCO óxido cerámico superconductor de alta temperatura crítica mediante el método de *sol-gel* utilizando oxalatos.

Un material es considerado superconductor si exhibe dos propiedades muy distintivas⁽⁵⁾: 1) *resistividad nula*, es decir, no ofrecen resistencia al paso de una corriente eléctrica, y 2) *la expulsión del campo magnético aplicado de su interior* a temperaturas inferiores a la temperatura crítica. El mecanismo que evita la disipación en los materiales superconductores es el emparejamiento de los portadores de carga formando parejas de Cooper que no interaccionan con las impurezas de la red, evitando la disipación.

Se pueden distinguir dos tipos de materiales superconductores: *los superconductores de baja temperatura crítica* y *los de alta temperatura crítica*. Los superconductores de baja temperatura crítica son conductores perfectos de la electricidad y excluyen totalmente débiles campos magnéticos aplicados (diamagnéticos perfectos). Por otro lado, los superconductores de alta temperatura crítica son también conductores perfectos de la electricidad, pero sus propiedades magnéticas son más complejas.

Los superconductores de baja temperatura crítica se pueden explicar a partir del emparejamiento de los portadores vía fonón y son descritos por la teoría desarrollada por Bardeen, Cooper y Shiffer (BCS) en el año 1957. Los superconductores de alta temperatura crítica en cambio no pueden ser descritos a partir del acoplamiento vía electrón-fonón (*pares de Cooper*), ni a través de la teoría BCS, teoría que ya no puede explicar las altas energías de acoplamiento necesarias en estos tipos de superconductores.

Las aplicaciones potenciales de las cerámicas superconductoras de alta temperatura crítica con tales características permiten el transporte de altas densidades de corriente eléctrica (J) y la posibilidad de fabricar bobinas que produzcan campos magnéticos muy intensos (~ 10 Teslas). Uno de los compuestos más estudiados es el óxido cerámico

YBCO, con una temperatura crítica de 92 K. Esta temperatura es suficientemente alta como para poder refrigerarlo utilizando nitrógeno líquido (con temperatura de ebullición a 77K), facilitando de esta manera su aplicación tecnológica.

La estructura del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

El YBCO óxido cerámico superconductor de alta temperatura crítica, al igual que la mayoría de los superconductores de alta temperatura crítica, es un compuesto anisotrópico debido a su estructura laminar (Figura N.º 1). Está formado por un ordenamiento de planos conductores de cobre y oxígeno (CuO_2), por donde fluye la corriente superconductor, separada por bloques de reserva de carga que permiten modificar el número de portadores en los planos de CuO_2 . Esta estructura da lugar a un comportamiento anisotrópico, tanto en el estado normal—donde tenemos una resistividad en la dirección c mayor que la que tenemos en el plano ab ($r_c/r_{ab} \sim 50$)—como en las propiedades superconductoras. La cantidad de corriente que puede circular paralela a los planos de CuO_2 (planos ab) es mayor que la que puede atravesar el eje- c ,

$$J_c^{ab} \gg J_c^c$$

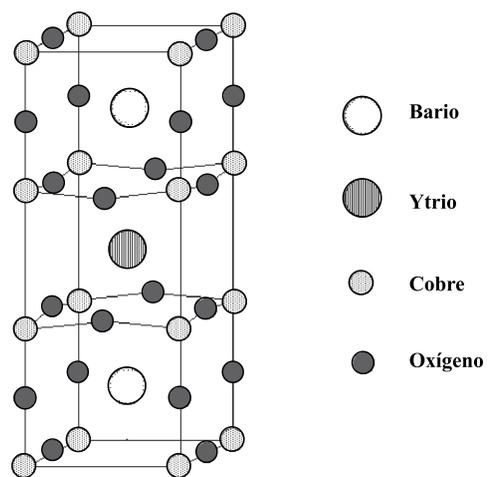


Figura N.º 1. Estructura cristalina del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ perteneciente al sistema ortorrómbico (Pmmm) cuyos parámetros de red son $a = 3.8185 \text{ \AA}$, $b = 3.8856 \text{ \AA}$ y $c = 11.6804 \text{ \AA}$.

A causa de la alta anisotropía del compuesto YBCO, en la mayoría de aplicaciones se utiliza la corriente que circula a lo largo de la dirección *ab* para conseguir la máxima densidad de corriente crítica. En el caso de capas superconductoras, en donde la corriente que se aplica es paralela al sustrato, se necesita que los granos superconductores que componen la capa se encuentren orientados con su eje-*c* perpendicular al sustrato, y que sus ejes-*a* y -*b* sean paralelos unos a otros, es decir que posean una textura biaxial.

PARTE EXPERIMENTAL

El trabajo experimental se desarrolla en dos etapas: la primera corresponde a una breve descripción de la preparación y síntesis del YBCO mediante el método *Sol-Gel* y la segunda está dedicada a la caracterización física del compuesto cerámico.

Primera etapa: Corresponde a la preparación de la solución precursora del superconductor mediante una reacción química en medio acuoso en el cual, por medio de una precipitación química, se logra obtener un precipitado coloidal con tamaño de partículas dispersas menores a una micra (10^{-6} m),

pero mayores a un nanómetro (10^{-9} m), en fase dispersante líquida. Finalmente, se regula la proporción de los componentes por vía seca a través de un calcinado y sinterizado⁽¹⁻³⁾.

Se realizaron los siguientes pasos:

- Pesado de los reactivos de alta pureza en balanza analítica de precisión $\pm 0,0001$ g, en cantidades estequiométricas previamente calculadas.
- Preparación de la mezcla estequiométrica de los acetatos de ytrio, bario y cobre: $Y(OOCCH_3)_3 \cdot 4 H_2O$; $Ba(OOCCH_3)_2$, $Cu(OOCCH_3)_2 \cdot H_2O$. La mezcla se solubilizó en etanol-agua en proporción 1:1.
- Preparación del precursor ácido oxálico $HCOO-COOH$, solubilizado en etanol-agua en proporción 1:1
- Formación de la solución precursora de oxalatos de Y, Ba y Cu por reacción química de precipitación entre la mezcla de acetatos y el ácido oxálico a pH controlado mediante agitación magnética.
- Secado del producto obtenido por reacción química en una estufa, a temperatura controlada, por espacio de 48 horas.
- Calcinado, sinterizado y oxigenación de los oxalatos para la obtención final del $YBa_2Cu_3O_{7-x}$.

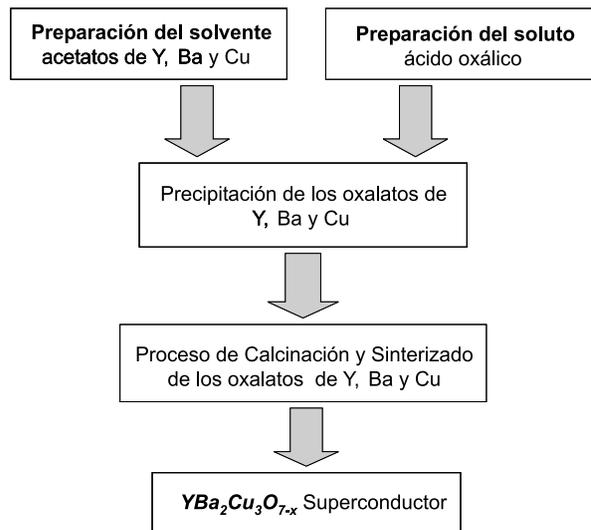


Figura N.º 2. Preparación del óxido cerámico superconductor $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ mediante el método Sol-Gel.

Segunda etapa: Se realizó la caracterización del compuesto en un polvo obtenido para determinar su estructura cristalina, su composición, las fases espúreas o secundarias presentes y la temperatura crítica superconductor, mediante la utilización de las siguientes técnicas experimentales:

- **Difracción de rayos X del polvo (DRX).** Patrón de difracción obtenido en un intervalo 2θ entre $10^\circ - 90^\circ$ grados, con un paso de $D2\theta = 0.02^\circ$ grados, utilizando un difractómetro HGZ (radiación Cu-K α).
- **Espectroscopia micro-Raman (EmR).** Realizada mediante un triple espectrómetro Raman de la firma *Joven-Yvon* modelo T64000, provisto de un detector CCD (*charge-coupled device*) y un microscopio metalográfico de la firma *Olympus*, a temperatura ambiente. La fuente excitadora fue un láser de ión de argón, utilizando la longitud de onda 514.5 nm.
- **Magnetometría SQUID.** Medidas de momento magnético en función de la temperatura en un rango de temperaturas de 5–100K, en un campo magnético

externo de 20 Oe, utilizando un magnetómetro DC SQUID (*Superconducting Quantum Interferente Device*) de la firma *Quantum Design*.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Hemos dividido este apartado en los resultados (preliminares) obtenidos en las tres técnicas experimentales descritas anteriormente.

A) Análisis mediante difracción de rayos X.

La técnica de difracción de rayos X (DRX) del polvo cerámico permitió la determinación de la estructura del compuesto sintetizado. La Figura N.º 3 muestra el patrón de rayos X. Se observan principalmente los intensos perfiles de difracción correspondiente a la fase superconductor del YBCO, como por ejemplo, la reflexión (103) que tiene la intensidad máxima a $2\theta = 32.8^\circ$ grados. Adicionalmente, se observan los picos de difracción de las fases secundarias del YBCO, cerca del fondo del espectro, tal como las fases CuO, Y_2BaCuO_5 (Y211) y $BaCuO_2$.

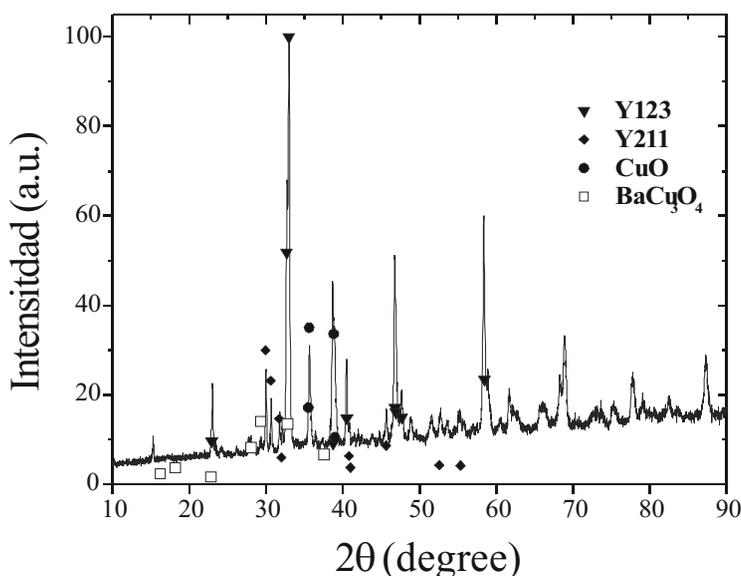


Figura N.º 3. Difractograma de rayos-X del Y-123.

Los resultados de la DRX en polvo permiten, preliminarmente, concluir que se logró sintetizar la fase superconductora del YBCO debido a que las posiciones de las reflexiones obtenidas se corresponden con las de la literatura⁽⁶⁾.

B) Análisis mediante la espectroscopia micro-Raman. En un espectro Raman típico del YBCO se observan cinco picos⁽⁷⁾ correspondientes a las vibraciones a lo largo del eje-c de la celda unidad. Los cinco fonones pertenecen a las oscilaciones de los átomos de Bario (~115 cm⁻¹), a los átomos de cobre en los planos superconductores (~115 cm⁻¹), a los átomos O(2) y O(3) –pertenecientes a los planos superconductores de CuO₂, oscilando fuera de fase denotados por O(2,3) (~340 cm⁻¹)–, a los átomos O(2) y O(3) de los planos superconductores oscilando en fase, denotados por +O(2,3) (~440 cm⁻¹) y, finalmente, al átomo apical O(4) (~500 cm⁻¹).

La Figura N.º 4 muestra el espectro Raman del compuesto obtenido. Se pueden observar los modos fonónicos característicos del YBCO correspondiendo a las oscilaciones O(2,3), +O(2,3) y O(4) a 340 cm⁻¹, 440 cm⁻¹ y 500 cm⁻¹, respectivamente. Asimismo, se observa la presencia de modos fonónicos correspondiendo a las fases secundarias del YBCO⁸, tales como CuO, Y211 y BaCuO₂.

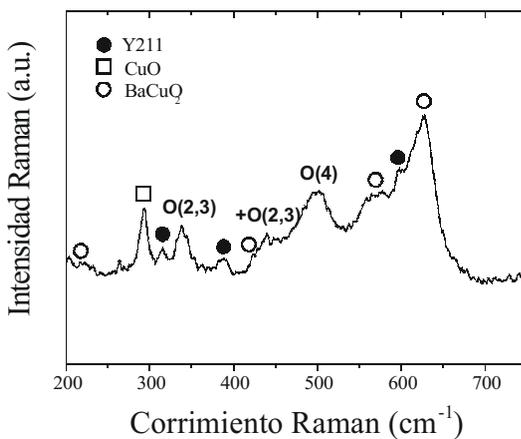


Figura N.º 4. Espectro micro-Raman de la muestra YBCO y presencia de fases secundarias del YBCO.

Los resultados de DRX y EmR permiten confirmar la síntesis del YBCO mediante el método *Sol-Gel*. Éstos también se correlacionan con la presencia de las fases secundarias del YBCO.

C) Medida del momento magnético empleando SQUID (Quantum Design). Las medidas de momento magnético en función de la temperatura fueron realizadas mediante un proceso denominado *Zero Field Cooling* (ZFC), es decir, un proceso de enfriamiento de la muestra en campo magnético externo nulo. Posteriormente, se colocó un débil campo magnético externo de 20 Oe y se empezó a incrementar la temperatura sobre la muestra. La temperatura de transición superconductora obtenida fue de 92 K, como se muestra en la Figura N.º 5.

Aunque las fases secundarias del YBCO observadas en las medidas de DRX y EmR no son superconductoras (aislantes) en el compuesto sintetizado, la mayor parte de la muestra es superconductora y tiene un T_c característico del YBCO superconductor. Adicionalmente, la señal de momento magnético solamente se satura a muy bajas temperaturas, indicando la naturaleza inhomogénea del compuesto.

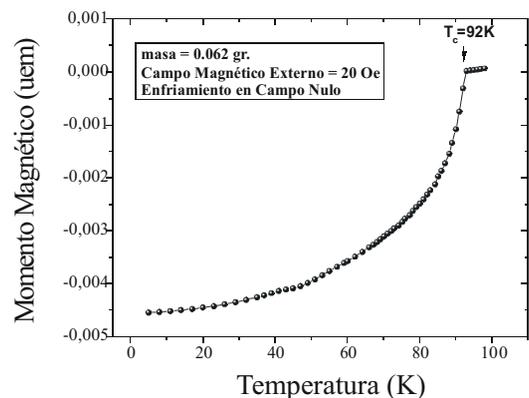


Figura N.º 5. Momento magnético en función de la temperatura. La temperatura de transición superconductora obtenida fue de 92 K.

Los resultados obtenidos de las tres técnicas de análisis confirman la síntesis del compuesto superconductor YBCO mediante el método *Sol-Gel*. La presencia de fases secundarias tales como CuO, Y₂O₃ y BaCuO₂ indican que son necesarios estudios adicionales de los parámetros que controlan la formación de la fase superconductora, tales como la formación de la solución precursora, la temperatura y tiempo de calcinado y de síntesis, la presión de oxígeno en la etapa de oxidación, para una completa reacción de la solución precursora en la fase superconductora del YBCO.

CONCLUSIONES

Se ha sintetizado el YBCO, un óxido de cobre superconductor de alta temperatura crítica, mediante el método de *Sol-Gel* utilizando oxalatos. Los resultados de las caracterizaciones físicas se correlacionan al obtener la composición de la fase superconductora del YBCO mostrando una temperatura de transición superconductora a 92 K. Son necesarios estudios adicionales para lograr una completa reacción de la solución precursora del YBCO debido a la presencia de fases espúreas en la reacción final del compuesto.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la financiación otorgada por el Consejo Supremo de Investigaciones (CSI) de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Asimismo, nuestro especial agradecimiento al profesor Xavier Obradors del Instituto de Ciencias de Materiales de Barcelona-CSIC (España), por permitirnos las medidas de momento magnético en el SQUID y de los espectros Raman, y,

finalmente, al Instituto de Física de la Universidad Federal de Rio de Janeiro, en el Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Wright, John D. and Sommerdijk. *Sol-Gel Materials Chemistry and Applications*. Ed. Taylor & Francis Books Ltda. London. 2003, pp. 97-106.
- [2] Brinker, C.J and Scherer, G.W. *Sol-Gel Science: The physics and chemistry of Sol-Gel processing*. Ed. Academic Press. London. 1990, pp. 60-70.
- [3] Pierre, Alain C. *Introduction to Sol-Gel processing*. Ed. Kluwer Academic Publishers. 1998, pp. 124-129.
- [4] Kakinaha, M. *Sol-gel preparation of high temperature superconducting oxides*. J. Sol-Gel Sci. and Technol. 6 (1996) 7-55.
- [5] Cryot, M. and D. Pavuna. *Introduction to Superconductivity and High-Tc Materials*. Chap. 1, Ed. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. 1992, p. 2.
- [6] American Society for Testing and Materials (ASTM), Powder Diffraction File (PDF): 38-1433.
- [7] McCarthy, J. Z. Liu, R. N. Shelton and H. B. Radousky. *Raman-active phonons of a twin-free YBaCuO crystal: A complete polarization analysis*. *Phys. Rev. B* 41 (1990) 8792-8797.
- [8] Mascarenhas A., S. Geller, L. C. Xu, H. Katayama-Yoshida, J. I. Pankove, and S. K. Deb. *Raman spectroscopy investigations of superconducting YBa₂Cu₃O₇ and semiconducting YBa₂Cu₃O₆ and possible impurity phases*. *Appl. Phys. Lett.* 52 (1988) 242-243.