

CARACTERIZACIÓN DEL CERÁMICO SUPERCONDUCTOR $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_{7-\delta}$ OBTENIDO POR EL MÉTODO Sol-Gel

Juan Feijóo^{1*}, Ana María Osorio^{2*}, Ángel Bustamante¹, Luis de los Santos Valladares¹,
Amado Castro², María H. Carhuancho², Rosa Aguirre².

RESUMEN

Se ha sintetizado y caracterizado el cerámico superconductor $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Para la síntesis se ha empleado el método Sol-Gel, que consiste en la obtención de un precursor a base de oxalatos, a través de reacciones químicas de precipitación controlada. La caracterización del compuesto se ha llevado a cabo por la técnica instrumental de la Difracción de Rayos X. Los resultados de los análisis estructurales confirman la obtención del material superconductor.

Palabras clave: Cerámico superconductor, Sol-Gel, $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_{7-\delta}$

CHARACTERIZATION $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_{7-\delta}$ SUPERCONDUCTOR CERAMIC OBTAINED BY Sol-Gel METHOD

ABSTRACT

It has been synthesized and characterized the ceramic superconductor $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_{7-\delta}$. For the synthesis has been used Sol-Gel method, which consists in obtaining a precursor based oxalates through chemical reactions precipitation controlled. The characterization of the compound was carried out by the instrumental technique of X-ray Diffraction The results of the structural analysis confirmed the award of superconducting material.

Key words: superconductors ceramic, Sol-Gel, $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_{7-\delta}$

INTRODUCCIÓN

El descubrimiento de compuestos superconductores de óxidos de cobre por Bednorz y Müller¹ a una temperatura crítica (T_c) de cerca de 30 K, fue el inicio de un proceso de avance en la investigación de materiales superconductores de alta temperatura crítica. Aunque los intentos por mejorar la temperatura crítica fueron empíricas, estos estaban basados en tomar una total ventaja del carácter mixto de la valencia del cobre (Cu). Con el advenimiento del superconductor basado en Ytrio², $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ o también denominado sistema Y-123, se logró alcanzar una T_c aproximada de 90 K.

La estructura de todos los superconductores de óxido de cobre contienen uno o más planos superconductores CuO_2 (bloques activos), los cuales están conectados a regiones (bloques de reservorio de carga) que no son directamente responsables de la

¹ Laboratorio de Superconductividad, Facultad de Ciencias Físicas. UNMSM

² Grupo Sol-Gel, Facultad de Química e Ingeniería Química. UNMSM. Ap. Postal 14-0149. Lima, Perú

* feijoo_555@hotmail.com

* aosorioa@unmsm.edu.pe

superconductividad, pero que sin embargo influyen sobre los planos superconductores; por lo que el dopaje en los bloques de carga es de vital importancia para determinar el aumento o la disminución de la T_c del superconductor.

También se ha observado que con la presencia de aniones, como el carbonato (CO_3^{2-}), en el bloque de reservorio de carga, también se obtienen fases superconductoras.

El compuesto $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_{7-a}$, es un superconductor con temperatura crítica onset de $\approx 80\text{K}$; tiene una estructura similar al Y-123 ortorrómbica. Este compuesto ha sido estudiado en trabajos similares relacionados a la preparación del compuesto, tanto puro como dopado, con elementos como el Co, Ni, Ga; oxoaniones como $(\text{PO}_4)^{3-}$ y el $(\text{BO}_3)^{3-}$ sustituidos en las posiciones del Cu, preparado por el método de reacción al estado sólido (RES)², en condiciones normales de presión y temperatura.

En el presente trabajo se ha sintetizado el compuesto $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_{7-a}$ utilizando el método Sol-Gel^{3,4,5}, debido a que este método ofrece mejores ventajas respecto al método RES, en cuanto a un mayor control para la estequiometría y mayor pureza del material obtenido. La síntesis del compuesto superconductor se realizó mediante soluciones portadoras de los metales a partir de acetatos y luego por reacción química con ácido oxálico se obtendrá el precursor base de oxalato, para finalmente ser calcinado y sinterizado hasta la obtención del óxido superconductor. La caracterización se llevó a cabo a través de la técnica de Difracción de Rayos X, para verificar la presencia de la fase superconductoras y del grado de cristalinidad y luego se determinó la temperatura crítica de superconductividad (T_c) mediante la medida de magnetización con el equipo SQUID.

El método Sol-Gel ha sido usado en los últimos años para preparar un amplio rango de materiales^{6,7,8,9}. El método Sol-Gel resulta atractivo para la síntesis de nuevos materiales porque involucra procedimientos a bajas temperatura, permite la síntesis de cerámicos homogéneos, tanto de grano fino como de grano grueso y ofrece mayor control en la pureza de reacciones químicas y, por ende, mejor control de la estructura cristalina.

Las caracterizaciones realizadas a los cerámicos superconductores sintetizados por el método Sol-Gel, han demostrado una notable disminución de fases espurias, las que solían formarse en los superconductores obtenidos por el método RES (Reacción de Estado Sólido)². De esta manera el método Sol-Gel ofrece algunas ventajas respecto al método RES.

PARTE EXPERIMENTAL

Reactivos

Los reactivos empleados para la síntesis son de 99,99% de pureza; la mayoría de ellos son de la marca Alfa Aesar, entre los que se cuenta, $\text{Y}(\text{OOCCH}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, La_2O_3 , $\text{Ba}(\text{OOCCH}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, HCOO-COOH y $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$.

Equipos

Para las pesadas de cantidades estequiométricas se ha empleado la balanza analítica A&D de precisión $\pm 0,000$. En la síntesis se empleó el agitador magnético de marca HANNA. En el tratamiento térmico se hizo uso del horno tubular LENTON LTF & PTF Models 16/610 – 1600 °C, equipo especial de altas temperaturas con controladores automáticos digitales. En la caracterización para la adquisición de datos estructurales se utilizó el difractómetro de Rayos X, equipo Rigaku con un ángulo de barrido de 8° a 80°, un paso de 0,02° y radiación K α de Cu ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$).

Para la medida de magnetización y la determinación de la temperatura crítica de superconductividad se ha empleado el equipo MPMS XL Ever Cool - SQUID (Superconducting Quantum Interferente Device).

Procedimiento

El compuesto cerámico superconductor $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_{7-\delta}$ se ha preparado siguiendo el método Sol-Gel^{8,9}. Se inicia con los cálculos estequiométricos en la determinación de las cantidades exactas de los reactivos a usar. Estos compuestos, luego de ser pesados, pasan a una mezcla de etanol-agua empleado como solvente. Luego se prepara una solución de ácido oxálico, ambas mezclas se ponen en contacto por goteo a partir de lo cual se genera una reacción química con formación de precipitado a base de oxalatos. El sistema se mantiene en agitación magnética por un tiempo de 12 horas a temperatura ambiente. El precipitado obtenido es filtrado y pasa a una estufa para ser secado por un tiempo de 48 horas a 40 °C; como resultado se obtiene el precursor del cerámico superconductor denominado “matriz” del $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

La matriz obtenida (polvo de color celeste) pasa por dos tratamientos térmicos de 950 °C por un tiempo de 12 horas; la primera denominada calcinado y la segunda sinterizado a la cual se hace pasar flujo de oxígeno. Finalmente, el óxido cerámico pasa a ser enfriado lentamente a 60 °C/h, hasta llegar a temperatura ambiente.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para la transición de la fase superconductora se llevaron a cabo las siguientes mediciones:

Caracterización de la matriz por Difracción de Rayos X (DRX)

Caracterización del material calcinado por DRX.

Caracterización del material sinterizado por DRX.

Comparación del material sinterizado por el método RES y el método Sol-Gel.

En la figura 1 se aprecia el difractograma del material denominado matriz que corresponde al precursor, a base de oxalatos de Ca, La Ba y Cu. Se observa ligera cristalinidad con mayor presencia de fase amorfa.

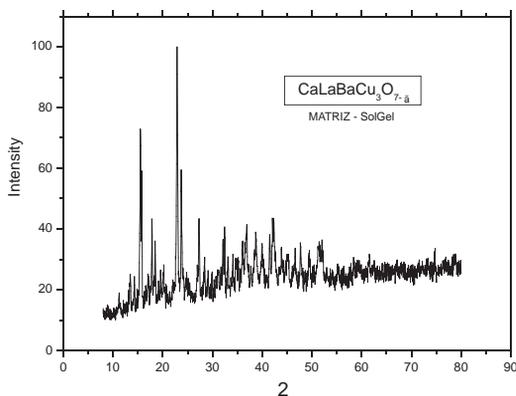


Figura 1. DR-X de la matriz del compuesto $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_{7-\delta}$ obtenida por el método Sol-Gel

El difractograma de la matriz calcinada a 950°C se reporta en la figura 2, en la cual se aprecia el aumento del grado de cristalinidad respecto a la matriz, debido a que a esa temperatura se ha generado el superconductor $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

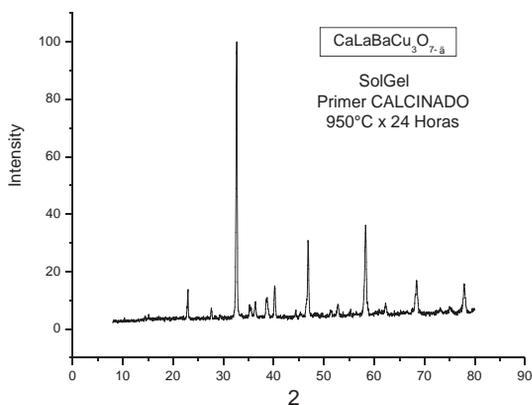


Figura 2. DR-X del calcinado $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_{7-\delta}$ obtenido por el método Sol-Gel

La caracterización de la fase superconductora $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_{7-\delta}$ se realizó por comparación con la base de datos del PCPDFWIN-2002, correspondiente a la ficha número 46-0580. Se nota una pequeña fase espuria en el ángulo $2\theta = 35^\circ$ (figura 3).

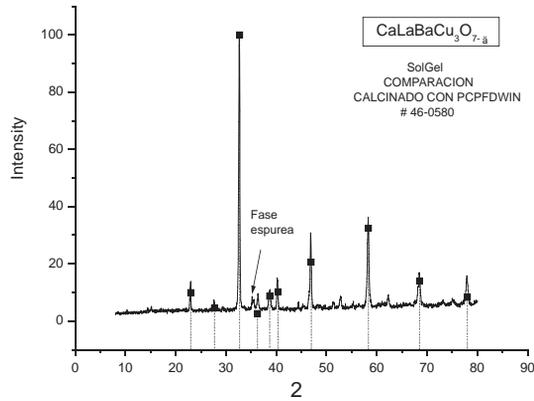


Figura 3. DR-X del $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_{7-\delta}$ Sol-Gel en comparación con la base de datos PCPDFWIN

En la figura 4 se muestran los resultados del DR-X para un segundo tratamiento térmico por sinterizado con flujo de oxígeno; este tratamiento térmico se hizo con la finalidad de mejorar el grado de cristalinidad y disminuir las fases espurias, tal cuál se observa en el difractograma del sinterizado.

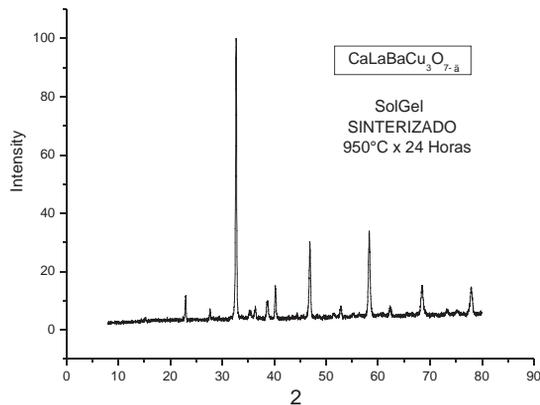


Figura 4. DR-X del $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sinterizado con flujo de oxígeno.

La muestra sinterizada fue medida por un magnetómetro SQUID. En la figura 5 se reporta la curva de magnetización versus temperatura, bajo un enfriamiento con campo magnético inicial cero (Zero Field Cooling – ZFC). Según la curva, la muestra preparada por el método Sol-Gel es un superconductor de alta temperatura crítica con T_c (onset) de 80 K. Esta temperatura crítica de superconductividad corresponde al cerámico superconductor $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (La-1113) reportado en la literatura².

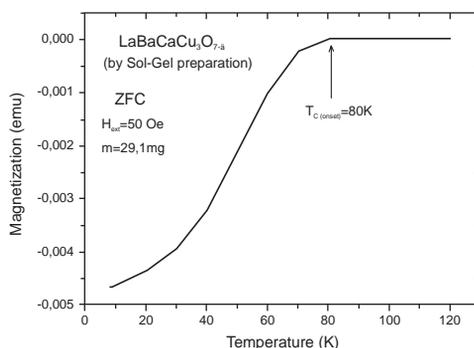


Figura 5. Medida de magnetización vs. temperatura del compuesto $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_{7-\delta}$ Sol-Gel .

Finalmente, con el objetivo de comparar los resultados obtenidos por el método RES del trabajo de investigación de Valladares y colaboradores², con el presente obtenido por el método Sol-Gel, se observa en la figura 6 estructuras muy similares con la atenuante que en el método RES se tuvo que emplear tres tratamientos térmicos, mientras que por el método Sol-Gel, sólo fue necesario un tratamiento térmico de calcinado para resultados similares.

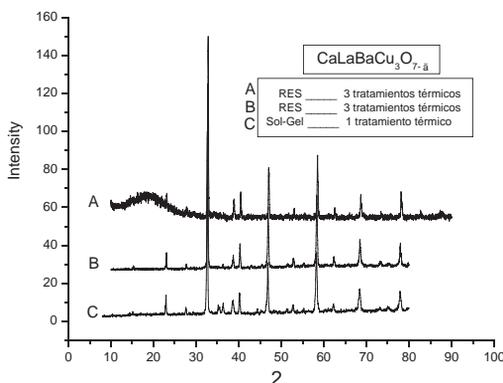


Figura 6. DR-X del $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_{7-\delta}$ Sol-Gel en comparación con trabajos similares obtenidos por el método RES² (reacción de estado sólido).

CONCLUSIONES

- Sobre la base de los resultados obtenidos en la caracterización estructural con DRX y medidas de magnetización para la determinación de la Temperatura crítica de superconductividad (T_c) con SQUID, se ha logrado preparar el compuesto superconductor $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_{7-x}$, siguiendo la ruta del método Sol-Gel.
- Con el método Sol-Gel se logra disminuir etapas del tratamiento térmico en comparación con los trabajos de preparación de muestras superconductoras obtenidas por el método convencional RES (reacción de estado sólido).
- Con los resultados de caracterización y estudios realizados a futuro, se logrará optimizar las etapas de síntesis por el método Sol-Gel, en la generación de nuevos materiales de la línea de superconductores y otros.

AGRADECIMIENTO

Nuestro principal agradecimiento al Vicerrectorado de Investigación de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos por el apoyo económico recibido a través del Proyecto Multidisciplinario N° PEM2006B04.

REFERENCIAS

1. Muller A., Bednorz G. "The Discovery of a Class of High Temperature Superconductors". *Science*. 1987; **237**: 1133–1139.
2. Valladares L., Bustamante A., Flores J., González J.C.. *Physica C*. 2004. 44-45.
3. Brinker, C.J and Scherer, G.W. "SOL-GEL Science: The physics and chemistry of SOL-GEL processing". Ed. Academic Press: London, 1990.13-39
4. Pierre, Alain C. "Introduction to Sol-Gel Processing. Ed. Kluwer Academic Publishers, Boston. 1998. 25-73.
5. Wright, John D. and Sommerdijk, Nico. "Sol-Gel Materials Chemistry and Applications". Ed. Taylor & Francis Books Ltda. London. 2003. 33-51.
6. Deptula A., Lada W., Goretta K.C., et.al. "Sol-Gel process for preparation $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ from acidic acetates/ammonia/ascorbic acid systems" *Materials Research Bulletin*. Pergamon. 1997; **32**:(3):319-325
7. Kareiva A., Bryntse I., Karppinen M., et al. "Influence of Complexing on properties of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ Superconductors prepared by the Sol-Gel Method". *Journal of solids state chemistry*. 1996; **121**(0048): 356-361
8. Bustamante A., Osorio A., Gonzales J.C., et al. "Preparación del óxido superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ por el método Sol-Gel". *Revista Peruana de Química e Ingeniería Química*. 2004; **7**(2): 3-8.
9. Osorio A. M., Bustamante A., Feijóo J. et al. "Obtención del óxido cerámico $(\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ por el método Sol-Gel". *Revista Peruana de Química e Ingeniería Química*. 2005; **8**(2): 7-11.