

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA GEOLÓGICA, MINERA Y METALÚRGICA**



**ESTUDIO CRISTALOGRAFICO DEL SUPERCONDUCTOR**  
**YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> SINTETIZADO POR EL MÉTODO SOL-GEL**

**TESIS**

**PARA OPTAR EL GRADO ACADÉMICO DE MAESTRO EN**  
**CIENCIAS CON MENCIÓN EN INGENIERÍA GEOLÓGICA**

**ELABORADO POR:**  
**ANA MARÍA OSORIO ANAYA**

**ASESOR**  
**M.Sc. ATILIO MENDOZA APOLAYA**

**LIMA – PERÚ**

**2013**

## **DEDICATORIA**

*A mi querido padre Marcial, quien desde el cielo vela por mí.*

*A mi amada madre Alejandrina, quién con sus constantes luchas me enseñó que siempre hay que levantarse y seguir adelante.*

*A mí querido esposo Rafael y mis adoradas hijas Anita, Lynnecita y Sheylita que son la razón más importante de mi vida.*

*A mis queridos hermanos, Rodolfo, Marcia, Luis, Violeta, Fernando, Andrés, Vladimir, Julio César y Rosita, quienes han escrito junto conmigo la maravillosa historia "Las aventuras de una FAMILIA REAL".*

## **AGRADECIMIENTOS**

*A DIOS, porque está a mi lado cuando más lo necesito.*

*A mis asesores, M.Sc. Atilio Mendoza Apolaya y M.Sc. David Romero Ríos por sus pertinentes consejos y apoyo en la elaboración de la presente tesis.*

*Al Dr. Juan Carlos González González y al Dr. Ángel Bustamante Domínguez por sus aportes e invaluable apoyo académico.*

*Al Dr. Jorge Ángulo por sus valiosas recomendaciones.*

*A mi estimado amigo, Juan Feijóo por el apoyo incondicional en la parte experimental y de la redacción del presente trabajo.*

*A todos mis colegas, amigos, familiares y alumnos de quienes recibo el apoyo constante a través de sus palabras de estímulo, preguntas, sugerencias, críticas, pero sobre todo por el cariño recíproco que mantenemos en nuestro entorno.*

## RESUMEN

Se logró sintetizar el cerámico superconductor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (Y-123) por Sol-Gel, a partir de acetatos de Y, Ba y Cu, en cantidades estequiométricas, y por reacción de metátesis con solución de oxalato se obtuvo un precursor sólido que luego de tratamientos térmicos alcanzó la composición química del Y-123.

Los resultados de la medición DR-X demostraron que los parámetros refinados por el método de Rietveld fueron  $a=3,8227\text{\AA}$ ,  $b=3,8832\text{\AA}$  y  $c=11,6802\text{\AA}$ , correspondientes al sistema rómbico. Los parámetros a y b son ligeramente diferentes entre sí pero a su vez son aproximados a los parámetros a y b de una perovskita cúbica ( $\text{CaTiO}_3$ ) cuyo valor es de  $3,905\text{\AA}$ . Adicional a ello se observa que el parámetro c del superconductor tiene correspondencia con 3 valores aproximados del parámetro c de la perovskita cúbica, demostrando de esta manera que la estructura del superconductor corresponde a una estructura de triple perovskita cúbica por aproximación.

Las medidas magnetométricas por SQUID en flujo de helio líquido a 4K del material sintetizado presentó una temperatura crítica ( $T_c$ ) de superconductividad de 92K ( $-181^\circ\text{C}$ ), lo cual corresponde a un superconductor de alta temperatura.

Los estudios a realizarse de estos materiales, haciendo uso de los conocimientos de Cristalografía Estructural servirán de base para sintetizar nuevas estructuras ya sea con estequiometrias variadas o ya sea dopadas, las que a su vez influirán en las propiedades de estos nuevos materiales, para potenciales aplicaciones futuras, como en la fabricación de generadores eléctricos de alta potencia, trenes de levitación magnética, cables eléctricos superconductores, entre otros.

### **ABSTRACT**

Through the Sol-Gel method, it was possible to synthesize the superconducting ceramic  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (Y-123), since chemical reagents such as Y, Ba and Cu acetates in stoichiometric amounts, and by metathesis reaction with oxalate solution, a solid precursor was obtained which after heat treatments, it reached the chemical composition of Y- 123.

The results of the DR- X measurement demonstrated that the parameters refined by the Rietveld method were  $a=3,8227\text{\AA}$ ,  $b=3,8832\text{\AA}$  and  $c=11,6802\text{\AA}$ , to the rhombic system . The parameters a and b are slightly different from each other but at the same time, they are approximated to the parameters a and b of a cubic perovskite ( $\text{CaTiO}_3$ ) with a value of  $3,905\text{\AA}$ . It is observed that the parameter c of the superconductor has correspondence with 3 approximate values of parameter c of the cubic perovskite, demonstrating therefore that the

superconducting structure corresponds to a structure of triple cubic perovskite by approximation.

The SQUID magnetometer measures helium at 4K, the synthesized material submitted a critical temperature of superconductivity ( $T_c$ ) of 92K (-181°C), which corresponds to a high temperature superconductor.

The studies to be carried out on these materials, employing knowledge of Structural Crystallography will be the basis for synthesizing new structures either with varied or doped stoichiometries, which at the same time will influence the properties of these new materials, and will help in future potential applications, such as in the manufacture of high power electrical generators, magnetic levitation trains, superconducting power cables, among others.

## **ESTRUCTURA DE LA TESIS**

La estructura de la tesis consta con una introducción seguido de 4 capítulos fundamentales y finalizando con las conclusiones y recomendaciones.

### **INTRODUCCIÓN**

Se plantea el diseño y la metodología de la investigación como una necesidad enmarcada dentro de los lineamientos de todo trabajo de Investigación Científica.

### **CAPÍTULO 1.**

En este capítulo se describe las características básicas del superconductor no sin antes haber revisado algunas generalidades de la estructura de la perovskita, que es el mineral base para entender la cristalografía del superconductor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

### **CAPÍTULO 2.**

Existen diferentes métodos para la síntesis del cerámico superconductor, por lo que en este capítulo se dan los alcances, en particular del método Sol-Gel.

### **CAPÍTULO 3.**

Siendo complejo la síntesis de los superconductores, el único medio que nos permite concluir si la síntesis fue exitosa es la caracterización instrumental del mismo, por lo que en el presente capítulo se describe los principales métodos para corroborar la presencia de la fase superconductora en estos materiales a través de sus propiedades estructurales y sus propiedades físicas como el de presentar la propiedad del diamagnetismo.

### **CAPÍTULO 4.**

En el capítulo cuarto, se presentan los resultados experimentales tanto de la síntesis como de la caracterización del material superconductor, finalizando con los resultados del Refinamiento Rietveld aplicado a la estructura del material superconductor obtenido por el método Sol-Gel.

### **CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.**

Se presenta las conclusiones a las cuales se ha llegado, en las 3 etapas fundamentales de la Tesis: síntesis, caracterización y estudio cristalográfico de la estructura triple perovskita, que es la que corresponde al material obtenido a través del presente trabajo de investigación. Se finaliza con algunas recomendaciones planteadas respecto al estudio realizado.



## **NOMENCLATURA**

**SUPERCONDUCTOR:** Material que al ser enfriado a una determinada temperatura crítica ( $T_c$ ) presenta resistencia cero al paso de la corriente y adicionalmente se convierte en un material diamagnético.

**EFEECTO MEISNER:** Consiste en la desaparición total del flujo del campo magnético en el interior de un material superconductor por debajo de su temperatura crítica.

**DIAMAGNETISMO:** Propiedad de la materia que indica la no influencia de un campo magnético sobre éste.

**PARAMAGNETISMO:** Propiedad de la materia que indica la influencia de un campo magnético sobre éste.

**FERROMAGNETISMO:** Propiedades magnéticas en compuestos de hierro.

**CELDA UNIDAD:** Unidad del sólido cristalino. Paralelepípedo de por lo menos ocho partículas idénticas.

**RED ESPACIAL CRISTALINA:** Contorno físico del sólido cristalino, generado por la disposición ordenada tridimensional de un conjunto de celdas unidades.

**UNIDAD CRISTALOQUÍMICA:** Integración de la composición química con la disposición espacial geométrica de las partículas en la celda unidad.

**SERIE DE REACCIONES DE BOWEN:** Reacciones que se presentan en la cristalización fraccionada del magma en función al descenso de temperatura y a la composición química del magma, pudiendo ser discontinua (silicatos ferromagnesianos) y continua (silicatos sódico-cálcicos).

**ROCAS IGNEAS:** Se forman cuando el magma (roca fundida) se enfría y se solidifica.

**ROCAS METAMÓRFICAS:** Se forman a partir de rocas pre-existentes mediante un proceso llamado metamorfismo. El metamorfismo se da indistintamente en rocas ígneas, rocas sedimentarias u otras rocas metamórficas, cuando estas quedan sometidas a altas presiones (de alrededor de 1.500 bar), a altas temperaturas (entre 159 y 200°C) o a un fluido activo que provoca cambios en la composición de la roca, aportando nuevas sustancias a ésta. Al precursor de una roca metamórfica se le llama protolito.

**SOL:** Sistema coloidal donde la fase dispersante es un líquido y la fase dispersa es un conjunto de partículas sólidas.

**GEL:** Sistema coloidal donde la fase dispersante es un sólido y la fase dispersa es un líquido.

**SQUID:** Superconducting Quantum Interference Device. Es un dispositivo en el que se puede medir las interferencias cuánticas en los superconductores.

**REFINAMIENTO RIETVELD:** Método que emplea un software para refinar estructuras cristalinas a través de patrones experimentales obtenidos por Difracción de Rayos X, en cuanto a la verificación de los parámetros cristalográficos del correspondiente sólido cristalino tomando como base la simetría cristalina, posición de las partículas dentro de la estructura a ser refinada.

**“ESTUDIO CRISTALOGRÁFICO DEL SUPERCONDUCTOR  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$   
SINTETIZADA POR EL MÉTODO SOL-GEL”**

**ÍNDICE**

	<b>Página</b>
<b>DEDICATORIA</b>	
<b>AGRADECIMIENTOS</b>	
<b>RESUMEN</b>	
<b>ABSTRACT</b>	
<b>ESTRUCTURA DE LA TESIS</b>	
<b>INTRODUCCIÓN</b>	
<b>DISEÑO DE LA INVESTIGACIÓN</b>	
Planteamiento del Problema .....	22
Objetivos Generales .....	24
Objetivos Específicos.....	24
Hipótesis.....	25
<b>Metodología de la Investigación.</b>	
Tipo de Investigación.....	25
Variables e Indicadores .....	26
Población y Áreas Aplicativas .....	27
Metodología .....	28

## **CAPÍTULO 1. ESTUDIO DEL SUPERCONDUCTOR $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ .**

	<b>Página</b>
<b>1.1. Geología y superconductores. Generalidades de la Perovskita</b>	
1.1.1. Relación entre la Geología y la Superconductividad .....	29
1.1.2. Conductividad eléctrica y magnetismo en minerales.....	32
1.1.3. Perovskitas. Génesis del mineral .....	37
1.1.4. Procesos de Cristalización. Serie de Reacción de Bowen .....	40
1.1.5. Cristalografía y Mineralogía de la perovskita.....	42
1.1.6. Tipos de estructuras de perovskitas .....	48
1.1.7. Características estructurales de las perovskitas .....	51
1.1.8. Aplicaciones de las perovskitas y uso industrial.....	56
<b>1.2. Cerámicos Superconductores</b>	
1.2.1. Tipos de superconductores .....	57
1.2.2. Efecto Meissner.....	59
<b>1.3. Característica Estructural del superconductor <math>\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7</math>.</b>	
1.3.1. Sistema de cristalización y parámetros de red .....	62
1.3.2. Características de la estructura triple perovskita.....	66
1.3.3. Caracterización por Difracción de Rayos X.....	67
1.3.4. Familia de los Superconductores del $\text{YBaCuO}$ .....	71

**1.4. Característica Superconductoras.**

1.4.1. Superconductividad en determinados planos de la estructura del superconductor triple perovskita.....	72
1.4.2. Susceptibilidad Magnética.....	74
1.4.3. Temperatura crítica de superconductividad (T <sub>c</sub> ) .....	76

**CAPÍTULO 2. SÍNTESIS DEL YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>**

**2.1. Métodos de síntesis del superconductor YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>**

2.1.1. Método de Reacción de Estado Sólido (RES).....	80
2.1.2. Método Sol-Gel. Ventajas del método .....	82

**2.2. Método SOL-GEL**

2.2.1. Revisión de sistemas coloidales.....	83
2.2.2. Etapas secuenciales del método.....	84
2.2.3. Características de los materiales obtenidos por Sol-Gel .....	86

**2.3. Síntesis del YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> por el Método Sol-Gel**

2.3.1. Condiciones experimentales seguidas por el método Sol-Gel .....	87
2.3.2. Control de variables: Temperatura, pH, concentración .....	89
2.3.3. Importancia del cálculo estequiométrico .....	91

### **CAPÍTULO 3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DEL $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$**

**Página**

#### **3.1. Caracterización del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ sintetizado.**

3.1.1. Análisis por Difracción de Rayos X .....	93
3.1.2. Análisis por Magnetometría empleando sensor SQUID .....	94
3.1.3. Resolución de la estructura analizada por DR-X empleando el método Rietveld .....	95

### **CAPÍTULO 4. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIONES**

4.1. Resultados y discusiones de la síntesis empleada .....	104
4.2. Resultados y discusiones de los análisis instrumentales empleados en la caracterización .....	106
4.3. Resultados y discusiones de la resolución de la estructura cristalina triple perovskita del superconductor empleando el Método Rietveld .....	108
4.4. Aplicaciones de los materiales superconductores .....	119

<b>CONCLUSIONES</b> .....	120
---------------------------	-----

<b>RECOMENDACIONES</b> .....	122
------------------------------	-----

<b>BIBLIOGRAFÍA</b> .....	123
---------------------------	-----

<b>ANEXOS</b> .....	125
---------------------	-----

## ÍNDICE DE FIGURAS

	<b>Página</b>
<b>Figura 1.</b> Localidades donde se ubica el mineral perovskita.....	39
<b>Figura 2.</b> Mapa de la ubicación de perovskitas en Brasil .....	40
<b>Figura 3.</b> Proceso de cristalización de la perovskita en la serie de reacción de Bowen .....	41
<b>Figura 4.</b> Red espacial cristalográfica de una perovskita ( $\text{CaTiO}_3$ ) de estructura ideal del sistema cúbico .....	43
<b>Figura 5.</b> Fotografía de una perovskita del Archivo: Perovskite – Perovskite Hill, MagnetCove, Hot Spring Co, Arkansas.....	44
<b>Figura 6.</b> Difractograma de una muestra de perovskita .....	46
<b>Figura 7.</b> Identificación microscópica de una muestra de perovskita .....	48
<b>Figura 8.</b> Estructura típica de una perovskita $\text{ABC}_3$ .....	49
<b>Figura 9.</b> Coordinación octaédrica de una perovskita típica.....	50
<b>Figura 10.</b> Estructura de una perovskita con coordinación octaédrica.....	51
<b>Figura 11.</b> Estructura de una perovskita distorsionada en comparación con una estructura normal .....	52
<b>Figura 12.</b> Esquema de las transiciones estructurales que se producen en la estructura perovskita con el aumento de temperatura.. .....	56
<b>Figura 13.</b> Temperatura crítica del mercurio, $T_c = 4,20 \text{ K}$ .....	58
<b>Figura 14.</b> Tipos de materiales superconductores .....	59
<b>Figura 15.</b> Expulsión del campo magnético en un superconductor enfriado .....	60
<b>Figura 16.</b> Levitación magnética (efecto Meissner).....	61



	<b>Página</b>
<b>Figura 17.</b> Estructura cristalina ideal del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .....	62
<b>Figura 18.</b> Estructura cristalina distorsionada del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .....	64
<b>Figura 19.</b> Presencia de cadenas y planos Cu – O en la estructura cristalina del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .....	65
<b>Figura 20.</b> (a) y (b) Estructura ideal triple perovskita.(c) Estructura del óxido superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .....	66
<b>Figura 21.</b> Parámetros de la Celda unidad del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ .....	68
<b>Figura 22.</b> Parámetros del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ en función a la distancia hkl.....	68
<b>Figura 23.</b> Parámetros del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ en función al ángulo $2\theta$ .....	69
<b>Figura 24.</b> Parámetros del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,98}$ en función a la distancia hkl.....	70
<b>Figura 25.</b> Parámetros del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,98}$ en función al ángulo $2\theta$ .....	70
<b>Figura 26.</b> Estructura cristalina del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ perteneciente al sistema ortorómbico (Pmmm) cuyos parámetros de red son $a = 3.82 \text{ \AA}$ , $b = 3.89 \text{ \AA}$ y $c = 11.69 \text{ \AA}$ .....	73
<b>Figura 27.</b> Superconductores tipo I y tipo II.....	76
<b>Figura 28.</b> Comparación de la conducción metálica entre un conductor metálico y un superconductor .....	77
<b>Figura 29.</b> Tabla periódica mostrando elementos superconductores.....	78
<b>Figura 30.</b> Diversas rutas del proceso Sol-Gel.....	86
<b>Figura 31.</b> Preparación del óxido cerámico superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ mediante el método <i>SOL-GEL</i> .....	87
<b>Figura 32.</b> Equipo DR-X de la Facultad de Ciencias Físicas de la UNMSM.....	94

<b>Figura 33.</b> Equipo de Magnetización MPMS – XL con sistema de detección SQUID del Departamento de Física de la Universidad de Cambridge.....	95
<b>Figura 34.</b> Disposición de los átomos en la celda unitaria del superconductor YBCO.....	97
<b>Figura 35.</b> Diagrama de fase composicional del sistema $Y_2O_3$ -BaO-CuO a la temperatura nominal de 950 °C.....	99
<b>Figura 36.</b> Resultados obtenidos en la síntesis de la matriz del $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ .....	104
<b>Figura 37.</b> Resultados obtenidos en el tratamiento térmico del $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ .....	105
<b>Figura 38.</b> Difractograma de rayos-X experimental del Y-123.....	106
<b>Figura 39.</b> Momento magnético en función de la temperatura. La temperatura de transición superconductor obtenida de 92K.....	108
<b>Figura 40.</b> Espectro de difracción de rayos X del YBCO preparado por la técnica Sol-Gel.....	110
<b>Figura 41.</b> Espectro de difracción calculado junto con los datos observados . La diferencia entre los dos espectros presenta los valores iniciales: $R_p = 11,28\%$ , $R_{wp} = 16,53\%$ , $R_{exp} = 4.52\%$ , $S = 3,65$ .....	111
<b>Figura 42.</b> Espectro de difracción calculado junto con los datos observados introduciendo la fase secundaria de CuO. La diferencia entre los dos espectros presenta los valores: $R_p = 9.06 \%$ , $R_{wp} = 13.04 \%$ , $R_{exp} = 4.52 \%$ , $S = 2.88$ .....	114

<b>Figura 43.</b> Espectro de difracción calculado junto con los datos observados introduciendo la fase secundaria de CuO y la fase espuria de BaCuO <sub>2</sub> .....	115
<b>Figura 44.</b> Espectro de difracción calculado junto con los datos observados introduciendo la fase secundaria de CuO y las fases espurias de BaCuO <sub>2</sub> , Y <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> O <sub>5</sub> e Y <sub>2</sub> BaCuO <sub>5</sub> .....	117

### ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Datos de Resistencia eléctrica en minerales nativos .....	32
<b>Tabla 2.</b> Datos de Resistencia eléctrica en minerales de menas metálicas .....	33
<b>Tabla 3.</b> Datos de permeabilidad relativa en minerales .....	36
<b>Tabla 4.</b> Datos de la Difracción de Rayos X del YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub> .....	69
<b>Tabla 5.</b> Datos de la Difracción de Rayos X del YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>6,98</sub> .....	70
<b>Tabla 6.</b> Familia de Superconductores del YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-δ</sub> .....	72
<b>Tabla 7.</b> Temperatura crítica se superconductores de alta temperatura y superconductores de baja temperatura .....	79
<b>Tabla 8.</b> Sistemas coloidales .....	84
<b>Tabla 9.</b> Cantidad de reactivos empleados para la preparación de 1,5 g de YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub> ... ..	91
<b>Tabla 10.</b> Posiciones atómicas del compuesto YBCO (simetría Pmmm).....	111

	<b>Página</b>
<b>Tabla 11.</b> Posiciones atómicas del compuesto CuO.....	112
<b>Tabla 12.</b> Posiciones atómicas del compuesto BaCuO <sub>2</sub> .....	112
<b>Tabla 13.</b> Posiciones atómicas del compuesto Y <sub>2</sub> BaCuO <sub>5</sub>	113
<b>Tabla 14.</b> Información estructural de las fases secundarias y espurias .....	113
<b>Tabla 15.</b> Determinación de la presencia del porcentaje de cada fase.....	118

## **ÍNDICE DE ANEXOS**

<b>ANEXO 1:</b> Datos del PCPDFWIN 89-6049 correspondiente al YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub> en función al ángulo 2θ con todos los planos difractados .....	125
<b>ANEXO 2:</b> Datos del PCPDFWIN 89-6049 correspondiente al YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub> en función al ángulo 2θ con los planos de difracción más importantes de la estructura cristalina .....	126
<b>ANEXO 3:</b> Datos del PCPDFWIN 89-6049 correspondiente al YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub> en función a la distancia interplanar hkl de todos los planos difractados.....	126
<b>ANEXO 4:</b> Datos del PCPDFWIN 89-6049 correspondiente al YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub> en función a la distancia interplanar hkl de los planos difractados más importantes de la estructura cristalina.....	128

<b>ANEXO 5:</b> Datos del PCPDFWIN 89-3452 correspondiente al $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,98}$ en función al ángulo $2\theta$ con todos los planos difractados .....	129
<b>ANEXO 6:</b> Datos del PCPDFWIN 89-3452 correspondiente al $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,98}$ en función al ángulo $2\theta$ con los planos de difracción más importantes de la estructura cristalina .....	130
<b>ANEXO 7:</b> Datos del PCPDFWIN 89-3452 correspondiente al $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,98}$ en función a la distancia interplanar hkl de todos los planos difractados.....	131
<b>ANEXO 8:</b> Datos del PCPDFWIN 89-3452 correspondiente al $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,98}$ en función a la distancia interplanar hkl de los planos difractados más importantes de la estructura cristalina.....	132

## INTRODUCCIÓN

### **Diseño de la Investigación.**

Para el diseño de la presente investigación se ha evaluado el planteamiento del problema, la definición de los objetivos generales y específicos como el planteamiento adecuado de la hipótesis. Se ha aplicado el Diseño de Investigación Experimental.

### **Planteamiento del Problema.**

#### **Identificación del Problema.**

Actualmente se tiene el gran problema del Calentamiento global de la tierra ocasionado por el Incremento del Efecto Invernadero debido al uso de los combustibles fósiles. Los científicos de todo el mundo se esfuerzan por sintetizar materiales no tradicionales, como en el caso de los superconductores, las celdas de combustión, entre otros nuevos sistemas que contribuirán a reducir la presencia de los gases de invernadero. Pero estos nuevos materiales se encuentran en reciente estudio para su aplicación a mediano o largo plazo, por lo que el presente estudio pretende aportar con conocimientos cristalográficos de la estructura de superconductor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  para generar su adecuada y

factible aplicación en sistemas en los cuales sea necesario el uso de la energía eléctrica y magnética.

### **Formulación del Problema.**

Las propiedades físicas, químicas y cristalográficas son función de la unidad cristaloquímica del sólido cristalino. Una forma de comprobar las propiedades de todo sólido cristalino, en el caso específico del superconductor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , consistirá en sintetizar en primer lugar el material, medir sus propiedades y realizar los correspondientes estudios cristalográficos del material sintetizado.

### **Justificación e Importancia de la Investigación**

Inmediatamente después de estudiar las propiedades cristalográficas del material en estudio se planteará en próximos trabajos de investigación la síntesis de nuevos cerámicos superconductores que presenten mejores propiedades para una aplicación a escala industrial. Actualmente en el mundo científico, los investigadores no han logrado desenmarañar el misterio del fenómeno de la superconductividad, razón más que suficiente para considerar como un reto científico realizar estudios acorde a la evolución científica y con la aplicación de estos nuevos materiales elevar la calidad de vida en el planeta.

### **Objetivos Generales.**

El principal objetivo de la presente tesis consiste en realizar un estudio cristalográfico de correlación entre la estructura de la perovskita tipo  $ABX_3$  y la estructura del óxido cerámico superconductor  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ , denominado también YBaCO ó Y-123, para aumentar el conocimiento en cuanto a las propiedades de conductividad eléctrica sin resistencia y diamagnetismo perfecto presente en los materiales de estudio.

### **Objetivos Específicos.**

- Sintetizar el óxido cerámico superconductor YBaCO por el método químico Sol-Gel.
- Optimizar los parámetros óptimos de pH, concentración, tratamientos térmicos durante la síntesis del material superconductor.
- Caracterizar el material superconductor sintetizado para corroborar sus dos importantes propiedades: resistencia nula al paso de la corriente y efecto Meissner.
- Verificar la presencia de la fase superconductora con la presencia de la temperatura crítica ( $T_c$ ) que presentan estos tipos de materiales.
- Presentar datos cristalográficos del Y-123 luego del refinamiento Rietveld aplicado sobre la base de su estudio de Difracción de Rayos X, por el método del polvo.



- Proponer la posibilidad de la síntesis de películas del superconductor con potenciales aplicaciones industriales.

**Hipótesis.**

Los superconductores son sólidos cristalinos que presentan estructura triple perovskita, sus propiedades eléctricas y magnéticas pueden ser mejoradas sobre la base del conocimiento cristalográfico del Y-123, a través del cual se pueden presentar alternativas de síntesis de nuevos materiales superconductores.

**Metodología de la Investigación.****Tipo de Investigación.**

El presente estudio se enmarca dentro de una Investigación Básica que consiste en aumentar el conocimiento de los materiales superconductores a través de su respectiva evaluación cristalográfica luego de la síntesis de la misma.

**Variables e Indicadores.**

<b>Tipos de variable</b>	<b>Definición</b>	<b>Indicadores</b>
Dependiente	Síntesis del superconductor Y-123	Presencia de material en polvo Y-123.
	Caracterización del superconductor Y-123	Propiedades eléctricas y magnéticas medidas del superconductor.
Independiente	Estudio cristalográfico del superconductor Y-123	Resultados de las mediciones por DR-X.
	Refinamiento Rietveld del superconductor Y-123	Resultados de la aplicación del método Rietveld para el refinamiento de estructuras cristalinas.
	Comparación cristalográfica entre la estructura de la perovskita con la del Y-123	Diferencias estructurales en cuanto a los parámetros cristalográficos.

## **Población y Áreas Aplicativas.**

Las Instituciones superiores de enseñanza más importantes del País son las universidades dentro de las cuales la Investigación Científica se ve refrendada por los trabajos de investigación y proyecto que concluyen con resultados de aplicación para el beneficio de una buena parte de la población. Las áreas de trabajo cubren los conocimientos en Geología, Mineralogía, Cristalografía, Física y Química, es así que este conjunto de conocimientos adquiridos se transmiten a capas amplias de la población a través de las publicaciones científicas, las cuales pueden servir de base para desarrollar nuevos Proyectos de Investigación relacionados al estudio de materiales superconductores.

Según el resultado de la investigación está dirigido a Proyectos conjuntos en investigación de fronteras en las áreas de la Ciencia de los Nuevos Materiales como cerámicos, polímeros metálicos, materiales semiconductores y superconductores.

## **Metodología.**

### **Desarrollo de la Investigación.**

La Investigación se ha desarrollado a través de 3 etapas:

**Primera Etapa:** Síntesis de superconductor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  a través del método químico Sol-Gel.

**Segunda Etapa:** Caracterización del material obtenido: la identificación Cristalográfica se realizó por el método de la Difracción de Rayos X y la propiedad superconductor se midió a través de la susceptibilidad magnética con un equipo magnetoscópico.

**Tercera Etapa:** Refinamiento de la estructura cristalina del superconductor obtenido por el método Rietveld y evaluación de sus parámetros cristalográficos.

### **Resultados.**

Se ha logrado sintetizar el material cerámico superconductor con una Temperatura crítica  $T_c = 92 \text{ K}$ , cuya estructura triple perovskita ha sido estudiado desde el punto de vista cristalográfico.

## CAPÍTULO 1.

### ESTUDIO DEL SUPERCONDUCTOR $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ .

#### 1.1. Geología y superconductores.

##### 1.1.1. Relación entre la geología y la superconductividad.

La **geología** (del griego γεια, geo "Tierra" y λογος, logos "Estudio") es la ciencia que estudia la composición y estructura de la Tierra, y los procesos por los cuales ha ido evolucionando a lo largo del tiempo geológico.

La masa sólida de la tierra está conformada por rocas, principalmente silicatadas, y estas a su vez están constituidas de minerales, los cuáles son estudiados por la **mineralogía** que es la rama de la geología que estudia las propiedades físicas y químicas de los minerales que se encuentran en el planeta en sus diferentes estados de agregación. Por mineral se entiende una materia de origen inorgánico, que presenta una composición química definida además de una estructura cristalográfica y que suele presentarse en estado sólido y cristalino a la temperatura media de la Tierra, aunque algunos, como el agua y el mercurio, se presentan en estado líquido.

En la actualidad, la clasificación de los minerales consideran varios criterios debidamente ponderados. Las clasificaciones que mejores resultado han dado son las que se apoyan en criterios químicos, estructurales correspondientes a la **crystalografía** y geoquímicos. En esta línea se encuentran las clasificaciones de Kostov y de Strunz, las más empleadas en los últimos años. Siendo en todo caso un mineral una unidad cristalocquímica natural sus propiedades físicas, químicas y cristalográficas son consecuencia del arreglo geométrico interno de las partículas que las constituyen atraídas por diversos enlaces ó fuerzas intermoleculares los que son responsables de muchas de sus propiedades, como es el caso de las *propiedades eléctricas*, y en concreto la *conductividad eléctrica*, la que está relacionada con los enlaces químicos presentes en las sustancias.

La presencia de **enlaces de tipo metálico** proporciona una gran conductividad, la cual es característica de ciertos metales nativos y aleaciones. Pero la mayor parte de las sustancias minerales se encuentran formadas por **enlaces iónicos y covalentes**, siendo más escasas las sustancias de naturaleza metálica.

**Según el comportamiento eléctrico**, los minerales se clasifican como:

- **Conductores:** Presentan enlaces metálicos y bandas de conducción. Suelen ser conductores los minerales nativos metálicos y algunos sulfuros, arseniuros y óxidos.
- **Dieléctricos, aislantes o no conductoras:** La mayor parte de los minerales son aislantes, debido a la presencia mayoritaria del Oxígeno, silicio y aluminio en su composición a través de una estructura aluminosilicatada, que los hace presentar una mínima ó nula conductividad eléctrica,

**Según el *comportamiento magnético***, los minerales se clasifican como paramagnéticos o diamagnéticos en relación a la respuesta frente a un campo magnético externo.

De acuerdo a estas 2 importantes propiedades de comportamiento eléctrico y magnético, en el caso de algunos minerales pertenecientes a la clase elementos, pueden presentar superconductividad, es decir resistencia nula al paso de la corriente y diamagnetismo perfecto al ser enfriado a temperaturas menores a 4 K, lo que le permite presentar el fenómeno de la levitación magnética.

Desafortunadamente, en la naturaleza no se ha encontrado minerales superconductores a condiciones ambientales ya que repercutirían enormemente en el desarrollo de la tecnología sobre la base de su

adecuada aplicación, por lo que en esta oportunidad los científicos basados en la estructura del mineral perovskita han logrado sintetizar superconductores de la familia del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ .

### 1.1.2. Conductividad eléctrica y magnetismo en minerales.

#### Conductividad eléctrica en minerales.

En los minerales nativos metálicos como el cobre, la plata entre otros, los portadores de carga son los electrones que se mueven libremente a través de la red cristalina metálica. En relación con las rocas y los suelos la conductividades son muy altas. Los siguientes son los valores típicos de algunos minerales nativos en función a su resistencia eléctrica:

**Tabla 1.** Datos de Resistencia eléctrica en minerales nativos.

<b>Minerales Nativos</b>	<b>Resistividad [Ohm-m]</b>
Plata	$1,6 \times 10^{-8}$
Cobre	$1,7 \times 10^{-8}$
Hierro	$10 \times 10^{-8}$
Mercurio	$95 \times 10^{-8}$

(Orellana, 1982)

El grafito, una forma de carbono, también es un conductor electrónico, con una resistividad de  $10^{-4}$  a  $5 \times 10^{-3}$  Ohm-m. El grafito se presenta en rocas metamórficas y es difícil de distinguirlo de los minerales metálicos que igualmente presentan conductividad eléctrica.



La mayoría de los minerales de menas metálicas son semiconductores cuya carga electrónica puede ser desplazado por un campo lo suficientemente grande como para salir de una posición de reposo (dejando un "agujero"), sin embargo sus resistividades son inferiores a la los de los metales y muy variable debido a la sustitución de iones de impureza en la red de un mineral metálico, en particular tiene un gran efecto en su resistividad. Por ejemplo, la pirita pura,  $\text{FeS}_2$ , tiene una resistencia de alrededor de  $3 \times 10^{-5}$  Ohm-m, pero mezclado con pequeñas cantidades de cobre su resistividad puede aumentara 10 Ohm-m.

**Tabla 2.** Datos de Resistencia eléctrica en minerales de menas metálicas.

<b>Minerales Metálicos</b>	<b>Resistividad [Ohm-m]</b>
Calcopirita, $\text{CuFeS}_2$	$1,2 \times 10^{-5} - 0,3$
pirita, $\text{FeS}_2$	$3,0 \times 10^{-5} - 1,5$
Galena, $\text{PbS}$	$3,0 \times 10^{-5} - 3,0 \times 10^2$
Hematita, $\text{Fe}_2\text{O}_3$	$3,5 \times 10^{-3} - 10^7$
Magnetita, $\text{Fe}_3\text{O}_4$	$5,0 \times 10^{-4} - 5,0 \times 10^4$

(Orellana, 1982)

Tanto los minerales nativos como los minerales de menas metálicas presentan una variedad de resistividad correspondiente a una determinada conductividad eléctrica, medidos a la temperatura

ambiente, pero si alguno de ellos, en el caso de los minerales nativos, específicamente hablando del caso del enfriamiento del mercurio a 4K, que es la temperatura correspondiente a la temperatura de licuación del helio, presenta resistencia cero al paso de la corriente eléctrica, se dice que bajo esas condiciones el mercurio se transforma en un superconductor. La temperatura a la cual el material deja de ser conductor o semiconductor y se transforma en superconductor se denomina temperatura crítica de superconductividad ( $T_c$ ). En el caso del mercurio su  $T_c = 4K$ .

### **Magnetismo en minerales.**

Todos los minerales están afectados por un campo magnético. Los minerales que son atraídos ligeramente por un imán se llaman paramagnéticos, mientras que los minerales que son ligeramente repelidos se llaman diamagnéticos. Las diferentes propiedades magnéticas de los minerales permiten separarlos de otros, cuando se encuentran en mezclas. Unos cuantos minerales en su estado natural son capaces de ser atraídos por un imán de acero fuerte; se dice que son magnéticos. Esto es visible en la magnetita, óxido magnético de hierro; también en la pirrotina, o piritas magnéticas y en algunas variedades de platino nativo.

Ante un campo magnético, las sustancias pueden presentar los siguientes comportamientos:

- **Sustancias magnéticas** son atraídas o repelidas:
  - **Ferromagnéticas y paramagnéticas**, son atraídas.
  - **Diamagnéticas**, son repelidas.
- **Sustancias no magnéticas**, no son influidas.

Las sustancias que presentan poca permeabilidad magnética han de ser introducidas en campos magnéticos de gran intensidad para que su comportamiento sea observable.

La permeabilidad magnética relativa da una idea de la magnetización que alcanza un determinado material a la que alcanzaría el hierro frente al mismo campo.

En 1948, Taggart estableció una clasificación de los minerales basándose en su permeabilidad magnética relativa al hierro, el cual se considera como la sustancia más magnética, como se muestra en la siguiente tabla N° 3

**Tabla 3.** Datos de permeabilidad relativa en minerales.(Taggart 1948)

<b>Tipo de magnetismo</b>	<b>Mineral</b>	<b>Permeabilidad relativa</b>
Ferromagnéticos	Hierro	100,00
	Magnetita	40,18
	Franklinita	35,38
	Ilmenita	24,7
Paramagnéticos	Pirrotina	6,69
	Siderita	1,82
	Hematites	1,32
	Goethita	0,84
	Pirolusita	0,71
Diamagnéticos	Granates	0,40
	Cuarzo	0,37
	Cerusita	0,30
	Pirita	0,23
	Dolomita	0,22
	Mispiquel	0,15
	Magnesita	0,15
	Calcopirita	0,14
	Yeso	0,12
	Cinabrio	0,10
	Cuprita	0,08
	Smithsonita	0,07
	Ortosa	0,05
	Galena	0,04
Calcita	0,03	

(Taggart, 1948)

Si un material presenta permeabilidad magnética nula se dice que su susceptibilidad magnética es la correspondiente a un material que presenta diamagnetismo perfecto.

### **1.1.3. Perovskitas. Génesis del mineral. Procesos Internos. Procesos Externos.**

**Perovskita** es el nombre de un mineral perteneciente a la clase IV, según la clasificación de óxidos. Según la clasificación de Strunz, es un trióxido de titanio y de calcio ( $\text{CaTiO}_3$ ), representado por la fórmula general  $\text{ABO}_3$ , donde A y B son metales y O es el oxígeno. El superconductor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , objeto de estudio de la presente Tesis presenta la estructura triple perovskita, por lo que es importante señalar algunas generalidades de mineral.

#### **Génesis. Procesos Internos y externos**

El mineral perovskita se ha formado a través de procesos intrusivos o internos a partir de magma en fusión, estos minerales se han consolidado por el descenso de temperatura del magma en el cual primero se han solidificado los minerales que tienen altos puntos de fusión. Posteriormente la alta concentración de volátiles permitió adicionalmente su consolidación a través del fenómeno geológico denominado metasomatismo de contacto a través de rocas

encajonantes donde la reacción se produjo por difusión y deposición en la red cristalina de los minerales.

Se reporta en la bibliografía la formación del mineral a través de procesos externos que se dan en la corteza con los cambios de presión y temperatura en un momento dado de la formación de rocas y minerales, constituyendo de esta manera su presencia en el ambiente de formación por Metamorfismo acompañados de minerales propios de ambiente.

### **Génesis del mineral. Historia Geológica. Yacimientos y ocurrencias geológicas.**

La Perovskita, fue descubierta en los Montes Urales de Rusia por Gustav Rose en 1839 y nombrada por el mineralogista ruso, L. A. Perovski (1792-1856).

Es un mineral relativamente raro en la corteza terrestre. Se encuentra en contacto con rocas metamórficas y asociada a máficas intrusivas, sienitas nefelinas, y raras carbonatitas.

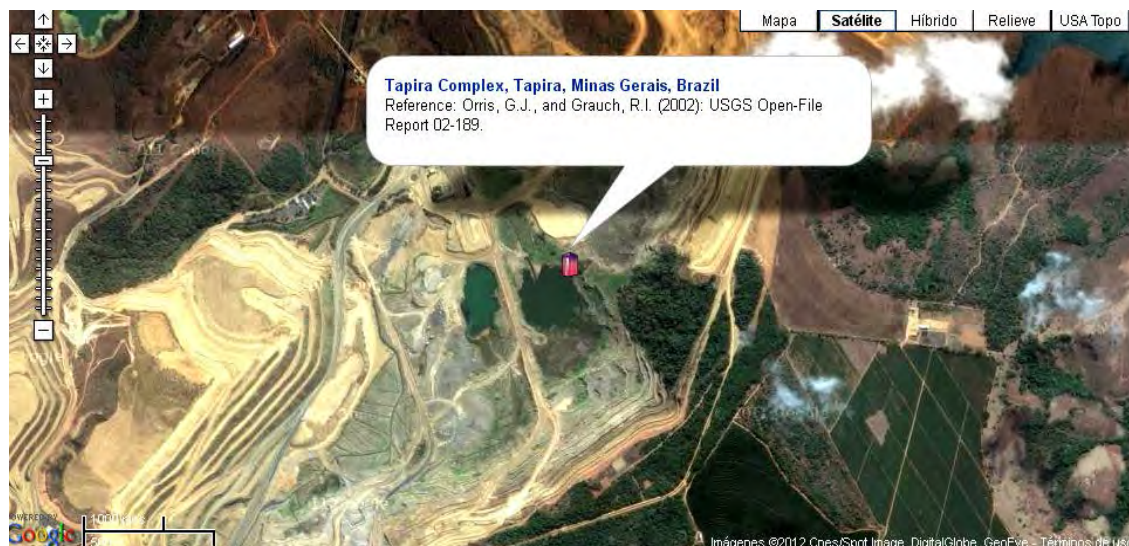
Depósitos de Perovskitas-titanomagnetitas y Apatito-magnetitas en intrusivos ultrabásicos alcalinos del tipo central, son conocidos en el escudo del Báltico en la EX-URSS (Africanda, Kovdor) y en la plataforma

de Siberia (Maciso Gulinskii), en la plataforma de Africa (Sukulu, Uganda; Doroba, Zimbabwe; Liulecop, Africa del Sur).

Los intrusivos que desarrollan carbonatitas tienen rocas del tipo de las apatitas-forsteritas, flogopita, forsterita, apatito-calcita y calcita entre las rocas ultrabásicas.



**Figura 1.** Localidades donde se ubica el mineral perovskita. (Mindat.org.)



**Figura 2.** Mapa de la ubicación de perovskitas en Brasil.  
(Mindat.org)

#### 1.1.4. Procesos de Cristalización. Diagrama de Bowen.

La perovskita conjuntamente con la ilmenita, granate, olivino, clinopiroxeno, magnetita, flogopita, enstatita, espinela y diópsido están presentes en la roca kimberlita, la cuál es una roca ígnea y ultrabásica con gran cantidad de volátiles.

Considerando su génesis magmática con posterior metasomatismo es lo más probable para depósitos de perovskita - titanomagnetitas en intrusivos con predominio de ultrabasitas y débil desarrollo de carbonatitas. Los depósitos de apatito, magnetitas en intrusivos con fuerte desarrollo de carbonatos es considerado por la mayoría de los



autores como formaciones metasomáticas debido a la alta concentración de volátiles.

En la serie de reacciones de Bowen son minerales de la primera etapa de cristalización fraccionada del magma a alta temperatura y con un entorno de rocas que contienen <45 % de SiO<sub>2</sub>.



**Figura 3.** Proceso de cristalización de la perovskita en la serie de reacción de Bowen.

### Fundamentación de la génesis de la perovskita (CaTiO<sub>3</sub>).

Se plantea la formación de la perovskita a altas temperaturas y altas presiones en medio de escasez de sílice durante la primera fase de cristalización fraccionada del magma debido a la paragénesis que este mineral presenta con el olivino y la monticellita, ambos minerales formadores de rocas ultrabásicas de la fase ígnea.

La presencia de asociación en carbonatitas plantea la idea de un proceso de difusión y sustitución de titanio (Ti) por carbono (C) en la calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) dentro de un proceso de Metasomatismo.

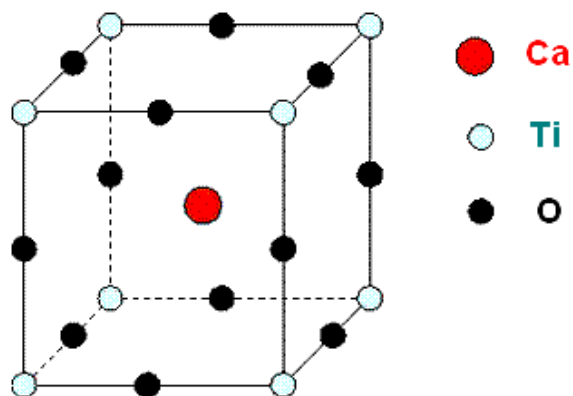
#### 1.1.5. Cristalografía y Mineralogía de la perovskita.

##### **Cristalografía Estructural. Sistemas de cristalización. Red cristalográfica.**

La perovskita, de fórmula química  $\text{CaTiO}_3$  cristaliza en el sistema cúbico ideal donde los parámetros de la celda son  $a = b = c = 3,85 \text{ \AA}$  y los ángulos cristalográficos  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ , siendo su simetría espacial representada por la notación cristalográfica  $Pm3m$  y la representación de su simetría puntual según Herman-Maugum es  $4/m \bar{3} 2/m$ , la que pertenece al sistema holosimétrico del sistema cúbico denominado clase hexaquisoctaédrica.

Sin embargo, también se reporta, la cristalización de la perovskita bajo un sistema ortorrómbico u rómbico, donde los parámetros axiales reportados son,  $a = 5,4230 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,4310 \text{ \AA}$  y  $c = 7,6560 \text{ \AA}$ , contando con sus ángulos cristalográficos ortogonales tales como  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . La simetría de su grupo espacial para esta estructura es  $Pnma$  y la representación de su simetría puntual según la representación H-M es

$2/m 2/m 2/m$ , correspondiente a la clase cristalina bipiramidal rómbica del sistema rómbico u ortorrómbico.



**Figura 4.** Red espacial cristalográfica de una perovskita ( $\text{CaTiO}_3$ ) de estructura ideal del sistema cúbico.

### **Cristalografía Geométrica. Elementos reales, elementos imaginarios.**

La perovskita del sistema cúbico suele presentarse en forma de cristales del sistema cúbico así como hexaedro  $\{100\}$ , octaedro  $\{111\}$  o la combinación de octaedro con hexaedro, la cual se produce por truncadura en los vértices del octaedro, suele también presentarse en cristales maclados, tal como observa en la figura 5, mostrando sus elementos reales como aristas, planos y vértices.



**Figura 5.** Fotografía de una perovskita del Archivo:Perovskite - Perovskite Hill, MagnetCove, Hot Spring Co, Arkansas, USA.jpg

En cuanto a los elementos imaginarios, estos están referidos a la presencia de 3 ejes de simetría cuaternaria ( $3 E_4$ ), 4 ejes de simetría terciaria ( $4 E_3$ ), 6 ejes de simetría binaria ( $6 E_2$ ), 9 planos de simetría, de los cuáles 3 planos son perpendiculares a los ejes cuaternarios y 6 son perpendiculares a los ejes binarios. El cristal presenta centro de simetría(C).

**Mineralogía de la Perovskita. Identificación por sus propiedades.****A) Propiedades Físicas**

**Color:** negro, pardo rojizo, naranja amarillento, amarillo pálido.

**Raya:** Blanco grisáceo.

**Lustre:** Submetálico a adamantino.

**Transparencia:** Transparente a translúcido.

**Dureza (Mohs):** 5,5

**Densidad:** 4,0 g/cm<sup>3</sup>

**Habitus de cristalización:** Octaedro con cubo

**B) Propiedades Químicas**

**Composición:** CaO = 41,21%W    TiO<sub>2</sub> = 58.79%W

**Ataque a ácidos:** Resistente al ataque de los ácidos.

**Descomposición Química:** Siendo muy alto su punto de fusión se descompone a temperaturas mayores a 1 380°C en óxido de calcio (CaO) y en dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>).

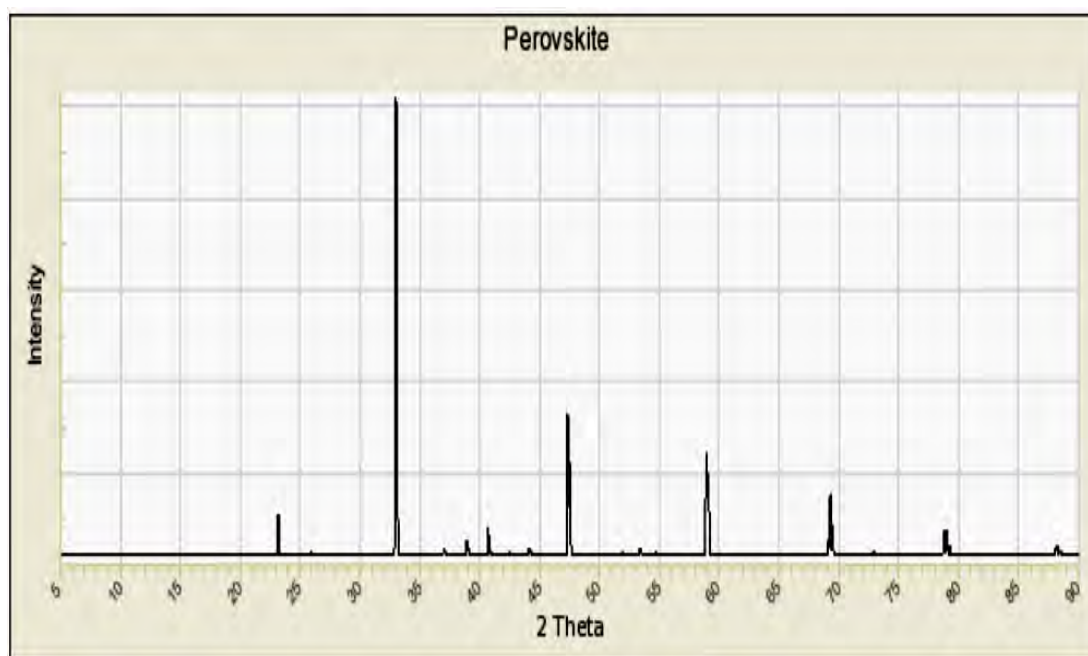
### C) Propiedades Estructurales: Difracción de Rayos X

De acuerdo a la difracción de rayos X de la perovskita ( $\text{CaTiO}_3$ ) del sistema rómbico se tienen los valores de difracción más importantes:

Angulo de difracción ( $2\theta$ )	Intensidad de Difracción	Distancia interplanar( $\text{Å}$ )	Planos(hkl)
33,05	100	2,7101	1 1 2
47,38	45,57	1,9187	2 2 0
47,50	22,42	1,9140	0 0 4
59,01	21,17	1,5652	3 1 2

RRUFF ID: R070184.9 Powder Diffraction

**Parámetros de red:**  $a = 5,4230 \text{ Å}$      $b = 5,4310 \text{ Å}$      $c = 7,6560 \text{ Å}$



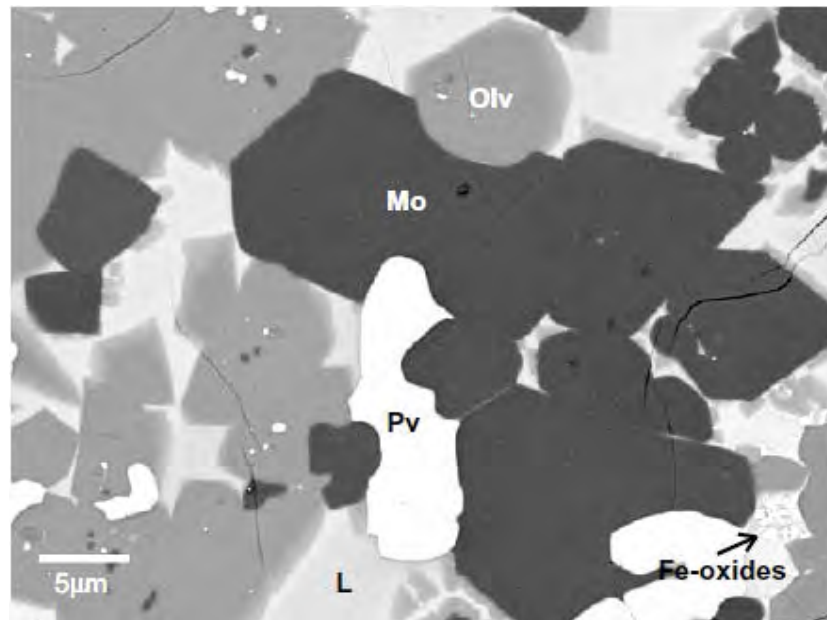
**Figura 6.** Difractograma de una Perovskita ( $\text{CaTiO}_3$ ) ortorrómbica. (RRUFF ID: R070184.9 Powder Diffraction)

Estudios recientes han demostrado que el sistema de cristalización de la perovskita está asociado a la temperatura de formación, de tal forma que se concluye que la estructura pasa una transición de rómbica a tetragonal y de tetragonal a cúbica a medida que se incrementa la temperatura de formación del  $\text{CaTiO}_3$ .

#### **D) Identificación de la perovskita al Microscopio de Polarización**

Dado que la perovskita ( $\text{CaTiO}_3$ ) es un mineral accesorio de rocas básicas se encuentra asociada con el olivino  $[(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4]$  y la monticellita ( $\text{CaMgSiO}_4$ ), siendo sus propiedades muy distinguibles a nivel de la microscopía de polarización.

Los estudios microscópicos de identificación de la perovskita comprueban la formación de éste mineral a altas temperaturas y altas presiones dentro del proceso de cristalización fraccionada del magma.



**Figura 7.** Identificación microscópica de la perovskita (Pv), olivino(Olv), monticellita(Mo) y óxidos de hierro. (Bellis-Canil-2005).

#### 1.1.6. Estructuras tipo perovskitas.

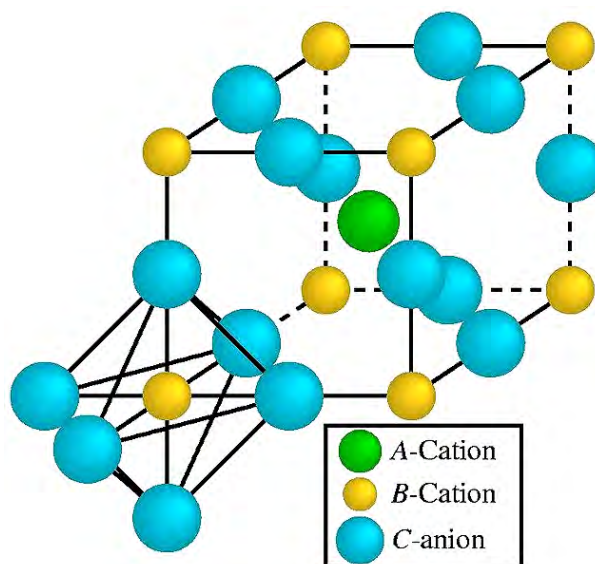
La perovskita es también el nombre de un grupo más general de cristales que toman la misma estructura. La fórmula química básica sigue el patrón  $ABO_3$ , donde A y B son cationes de diferentes tamaños (por ejemplo,  $LaMnO_3$ ). A es un catión grande y puede ser un alcalino, alcalinotérreo o lantánido, y B es un catión de tamaño medio con preferencia por la coordinación octaédrica, normalmente un metal de transición. La estructura perovskita se puede considerar relacionada con la del trióxido de renio,  $ReO_3$ , donde las vacantes ordenadas – 25% – del



empaquetamiento compacto de oxígenos son ocupadas por el catión más voluminoso, A.

En el contexto general de las estructura tipo perovskitas, por lo general los cationes más grandes tipo A suelen ser divalentes positivos, mientras que los cationes de menor tamaño tipo B suelen ser trivalentes positivos

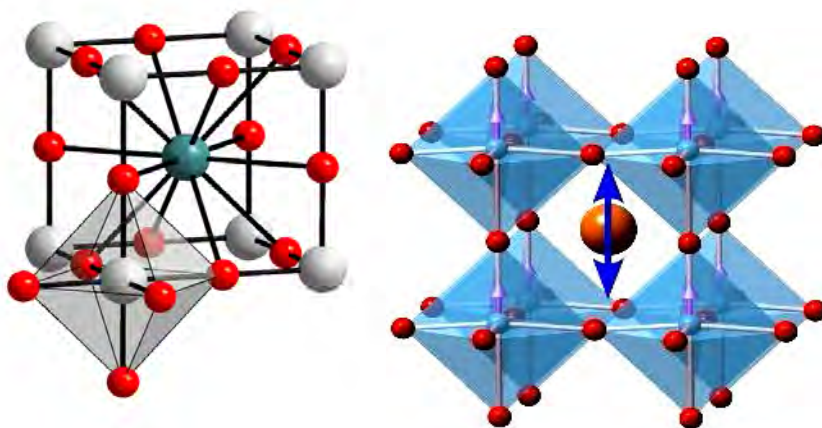
Sin embargo, la estructura perovskita es adoptada por muchos sólidos inorgánicos con estequiometría  $ABC_3$ . No siempre son óxidos metálicos mixtos por ejemplo en la elpasolita ( $K_2NaAlF_6$ ) tenemos el ejemplo de una familia de fluoruros importantes así como también la criolita ( $Na_3AlF_6$ ) está relacionada con la estructura tipo perovskita.



**Figura 8.** Estructura típica de una perovskita  $ABC_3$

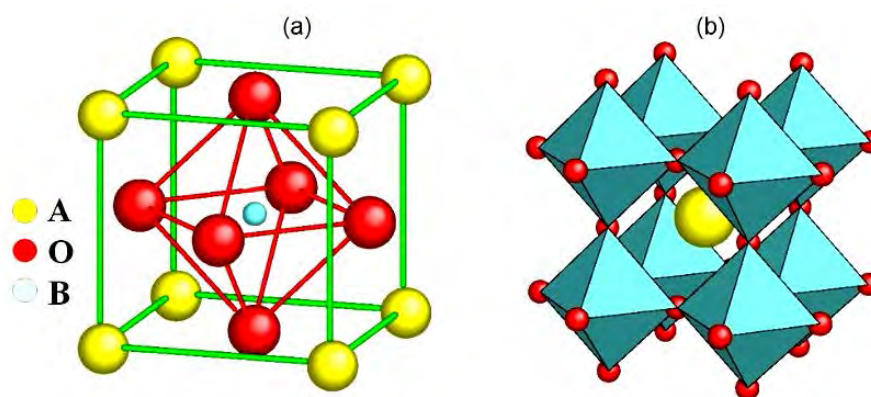
Las perovskitas son materiales con fórmula  $ABC_3$ , donde A y B son iones positivos de un elemento metálico y C un ión negativo de un elemento no metálico (como oxígeno, fluor, etc.), y tienen una estructura que, idealmente, presenta una simetría cúbica, donde los iones B están en el centro de octaedros formados por 6 iones C.

La estructura de la figura 8 se puede describir como una celda cúbica primitiva (P) del catión B (0,0,0) y del catión A ( $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ ), en el interior del cuerpo, donde el anión C se ubica en la mitad de las aristas de la celda cúbica ( $\frac{1}{2}, 0, 0$ ). Cada catión B, se encuentra en coordinación octaédrica con el anión C, generando 8 poliedros de coordinación octaédrica por cada celda unitaria tal cual se aprecia en la figura 9.



**Figura 9.** Coordinación octaédrica de una perovskita típica.

Otra forma de representar la estructura de la perovskita,  $ABO_3$ , es describiéndola como una celda cúbica P del catión A (0,0,0) y del catión B en el interior del cuerpo ( $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ ), donde el anión C se ubica en la mitad de los planos de celda cúbica ( $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$ ). Cada catión B, se encuentra en coordinación octaédrica con el anión C, generando 8 poliedros de coordinación octaédrica por cada celda unitaria tal cual se aprecia en la figura 10.



**Figura 10.** Estructura de una perovskita con coordinación octaédrica.

### 1.1.7. Características estructurales de las perovskitas.

Contra la común idea de que la naturaleza prefiere las estructuras muy simétricas, muy frecuentemente se encuentra que las perovskitas poseen estructuras distorsionadas con poca simetría. Además, estas distorsiones son muy beneficiosas ya que dan lugar a propiedades de enorme interés tecnológico, como es el caso de piezoelectricidad, una propiedad que se

aplica en instrumentos tan diversos como los encendedores de gas, marcadores de pasos, ecógrafos, acelerómetros o el sonar de los barcos.



**Figura 11.** Estructura de una perovskita distorsionada en comparación con una estructura normal.

Otra propiedad de gran interés debida a las asimetrías es la ferroelectricidad, que se aplica en la fabricación de memorias de discos duros que sean resistentes al borrado accidental, por ejemplo en memorias de cámaras fotográficas y teléfonos portátiles.

Pablo García-Fernández, explica que “el origen de las asimetrías en las perovskitas ha sido un tema recurrente en la ciencia de materiales desde los años 1920. La idea más extendida hasta el momento consideraba que las asimetrías se debían a que alguno de los átomos constituyentes tenía un tamaño que no encajaba adecuadamente en los huecos de la estructura. Sin embargo, se ha mostrado que esta explicación no es

correcta y se ha desarrollado una nueva explicación que tiene en cuenta la distribución de los electrones alrededor de cada uno de los átomos del material. Se ha determinado las condiciones que favorecen la distorsión y a partir de ello se ha realizado predicciones de materiales que se piensa que deben estar distorsionados aunque aún no se han realizado en ellos las medidas experimentales”. De esta forma se abre una vía de diseño de nuevos materiales a partir de predicciones teóricas.

### **Factor de tolerancia de la estructura tipo perovskita $ABO_3$ .**

Los óxidos ternarios del tipo  $ABO_3$ , en los que  $A$  es un catión grande tal como unmetal alcalino, alcalinotérreo o tierra rara, y  $B$  es un catión de tamaño medio con preferencia por huecos octaédricos, típicamente un metal de transición, suelen encontrarse con frecuencia con la estructura de la perovskita.

El primer requisito para tener una estructura de tipo perovskita es la existencia de un arreglo estable  $BO_6$  y como el segundo requisito es que el catión tenga un tamaño adecuado para ocupar los intersticios octaédricos generados por el catión respecto al anión.

Una gran variedad de cationes puede ser reemplazada en la estructura. Para la estimación de los límites tolerables de los tamaños de los

cationes que forman la estructura perovskita, el factor de tolerancia ( $t$ ) de Goldschmidt se define como:

$$t = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{(R_A + R_O)}{(R_B + R_O)}$$

Donde,  $R_A$ ,  $R_B$  y  $R_O$  son los radios iónicos de los átomos respectivos. Debido a su geometría de la estructura cúbica ideal es  $t = 1$ . Así, el factor de tolerancia mide la cantidad de una estructura que se desvía de la estructura cúbica ideal. En la práctica, las estructuras que tienen un factor de tolerancia de  $0,95 < T < 1,0$  se consideran cúbicos. Valores mayores ó menores repercuten en cambios cristalinos a sistemas romboédricos, ortorrómbicos, monoclinicos o tetragonales.

Muchos compuestos denominados de estructura perovskita no adoptan la simetría del sistema cúbico. Por ejemplo, la simetría del  $\text{CaTiO}_3$  es reducida de cúbica ( $Pm\bar{3}m$ ,  $Z=1$ ) a ortorrómbica ( $Pnma$ ,  $Z=4$ ) por un giro cooperativo de los octaedros  $\text{TiO}_6$ .

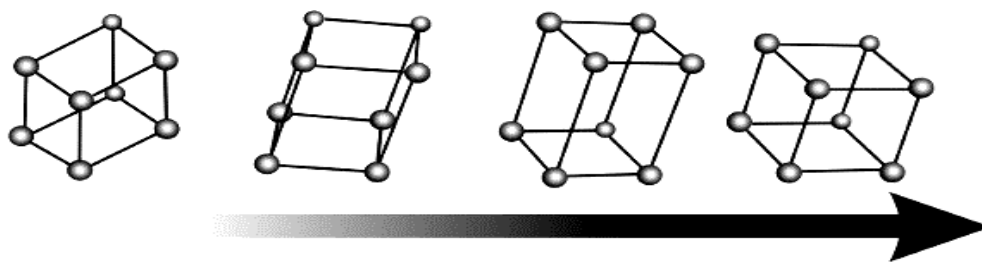
Por otra parte, en la estructura de la perovskita cúbica ideal (donde los átomos se están tocando unos a otros), el único parámetro variable es el parámetro de celda unidad, se ve que el factor de tolerancia queda definido según la relación de radios iónicos. El tipo estructural perovskita puede encontrarse para valores de factor de tolerancia  $t$  en el intervalo

$0,75 < t < 1,0$ . Para los óxidos esta condición implica que  $R_A > 0,90 \text{ \AA}$  y  $R_B > 0,51 \text{ \AA}$ . Para la estructura de la perovskita ideal,  $t = 1$ , la simetría es cúbica. Con  $t \neq 1$  aparecerán diversas distorsiones debidas tanto a giros o distorsiones octaédricas como a desplazamiento de los cationes  $A$  o  $B$ , o efectos conjuntos.

La perovskita  $ABX_3$  constituye una de las estructuras más básicas e importantes en el área de la ciencia del estado sólido. Esto no sólo se debe a su relativa simplicidad, sino también al hecho de que la estructura permite una amplia variedad de sustituciones químicas en los lugares de  $A$ ,  $B$  y  $X$ , en función de los radios iónicos y que satisface los criterios de neutralidad de carga.

La estructura de la perovskita puede acomodar la mayoría de los iones metálicos de la Tabla Periódica y un número significativo de aniones. La mayoría de los compuestos perovskíticos son óxidos o fluoruros, pero la estructura es también conocida para haluros pesados.

Los cambios estructurales en las estructuras que tiene como base a la perovskita suelen asociarse a las condiciones de formación, específicamente en función a la temperatura y presión a la cual son sometidos durante su formación geológica o síntesis en el laboratorio.



**Figura 12.** Esquema de las transiciones estructurales que se producen en la estructura perovskita con el aumento de temperatura. De izquierda a derecha tenemos las estructuras, romboédrica, monoclinico, tetragonal y cúbica. (Guyort-Richet, 1993)

#### 1.1.8. Aplicaciones de las perovskitas y uso industrial.

Las perovskitas presentan propiedades muy particulares eléctricas y magnéticas, razón por la cual entre sus aplicaciones se cuenta con el desarrollo de sensores y dispositivos de almacenamiento, dentro de lo que se denomina memorias magnéticas y más recientemente las relacionadas con la electrónica magnética o spintrónica debido a la propiedad de magneto resistencia colosal caracterizada por un marcado decrecimiento de la resistividad eléctrica por efecto de un campo magnético.

Se reporta la aplicación de una variedad de perovskita de cobalto sintetizada como cátodos de celdas de combustibles de óxidos sólidos (SOFCs). A nivel industrial se reporta el uso de películas de perovskitas en cintas magnéticas de dispositivos electrónicos.

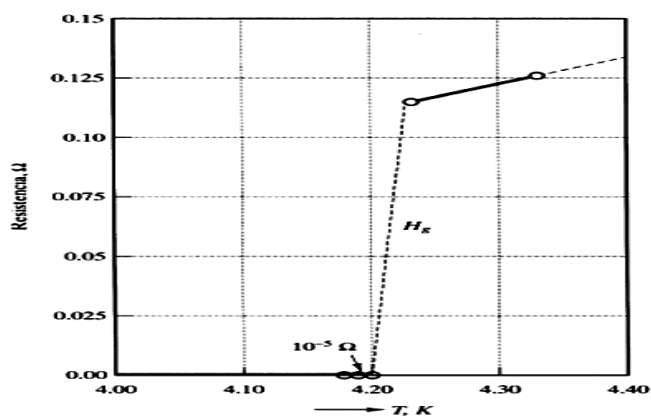


## **1.2. Cerámicos Superconductores.**

Los superconductores son materiales que generan gran expectativa en el mundo científico, al principio estos correspondían a estructuras metálicas, sin embargo hoy en día gracias al desarrollo de la Ciencia de los nuevos materiales la composición química de éstos es muy variada, entre los cuales se cuenta con los superconductores a base de óxidos dobles de metales a los cuales se les denomina cerámicos superconductores y que a la fecha no hay un conocimiento certero respecto al fenómeno de la superconductividad que presentan estos nuevos materiales.

### **1.2.1. Tipos de superconductores.**

La superconductividad es un fenómeno que denota el estado en el cual la resistencia eléctrica de ciertos materiales de forma repentina hasta llegar a cero. La temperatura por debajo de la cual la resistencia eléctrica de un material se aproxima al cero absoluto se denomina temperatura crítica ( $T_c$ ). Por encima de esta temperatura, al material se le conoce como normal, y por debajo de  $T_c$ , se dice que es superconductor.



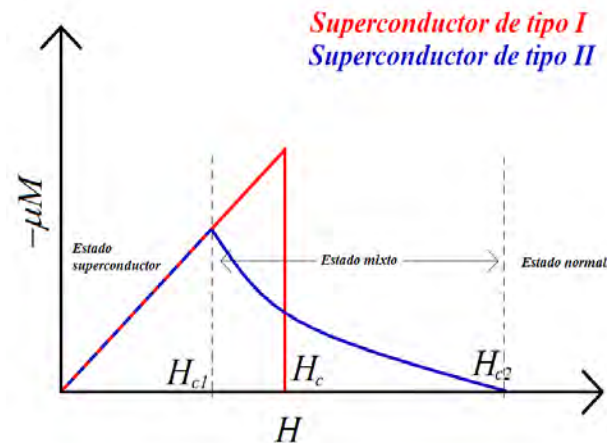
**Figura 13.** Temperatura crítica del mercurio,  $T_c = 4,20$  K.  
(Onnes – Buck, 1908)

Además de la temperatura el estado superconductor también depende de otras variables, como son el campo magnético (B) y la densidad de corriente (J). De este modo, para que en material sea superconductor, la temperatura crítica del material, su campo magnético y su densidad de corriente no deben ser superadas de unos valores específicos para cada caso, ya que para cada material, superconductor existe una superficie crítica en el espacio de temperatura (T), campo magnético (B) y densidad de corriente (J).

Existen dos tipos de superconductores. Cuando el superconductor es de tipo I el cambio de estado entre el estado normal y el superconductor es de primer orden (es decir, se trata de un cambio brusco para un campo magnético  $H_c$ ).

Si es de tipo II, el cambio de estado es de segundo orden (con lo que en

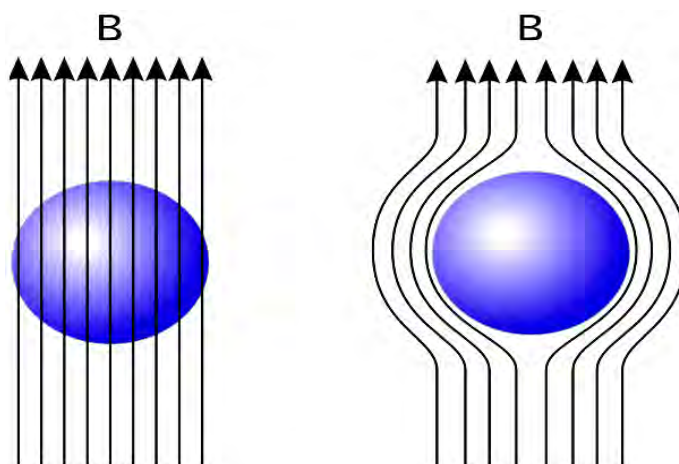
lugar de haber una discontinuidad para un campo  $H_c$ , tendremos que pasa por un estado mixto entre  $H_{c1}$  y  $H_{c2}$ ).



**Figura 14.** Tipos de materiales superconductores.

### 1.2.2. Efecto Meissner.

Los materiales superconductores poseen propiedades magnéticas sorprendentes; un superconductor masivo en un campo magnético débil se comporta como un diamagnético perfecto, es decir, la inducción magnética en su interior es nula dado que el flujo magnético es expulsado del interior de la muestra. Este fenómeno recibe el nombre de efecto Meissner.



**Figura 15.** Expulsión del campo magnético en un superconductor enfriado.

**Destrucción de la superconductividad por campos magnéticos.** La tercera propiedad fundamental de un superconductor consiste en que al aplicar un campo magnético superior a un valor crítico,  $B_c$ , a una muestra superconductora, ésta recupera su resistencia eléctrica normal provocando la desaparición de la superconductividad.

El valor del campo crítico  $B_c$  depende de temperatura, tal y como se muestra en la figura 14, comprobándose como a la temperatura crítica  $T_c$  el campo crítico es nulo:  $B_c(T_c) = 0$ . Una buena aproximación para la dependencia del campo crítico  $B_c$  con la temperatura viene dada por la expresión:

$$B_c(T) = B_c(0) \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^2 \right]$$

Al enfriar un superconductor en presencia de un campo magnético externo  $B_{ext}$  (menor que  $B_c$ ) por debajo de  $T_c$ , se induce una corriente persistente en una dirección tal que se opone al campo magnético aplicado y el campo generado por la corriente cancela exactamente a  $B_{ext}$  y en el interior del superconductor  $B_{int} = 0$  (la corriente persistente inducida se ve limitada a una capa superficial). El efecto Meissner consiste en la expulsión del campo magnético del interior del superconductor al aplicar un campo magnético externo menor que  $B_c$ , de manera que un superconductor se comporta como un diamagnético ideal.

Este hecho provoca fenómenos tales como la levitación de un imán sobre un superconductor.

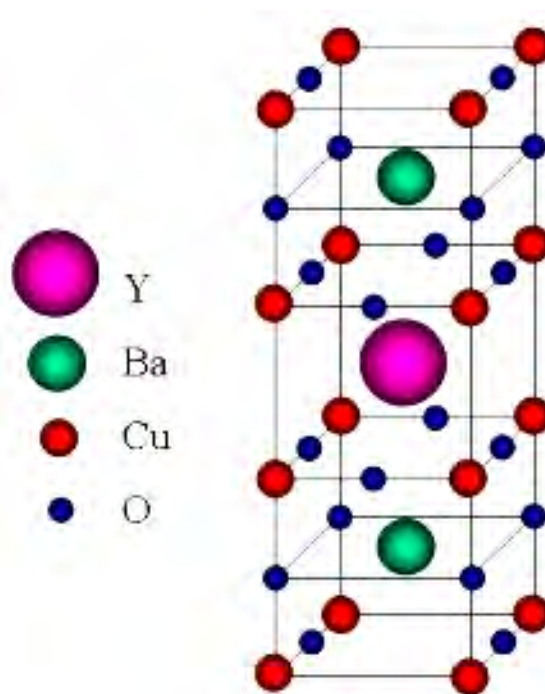


**Figura 16.** Levitación magnética (efecto Meissner).

### 1.3. Característica Estructurales del superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .

#### 1.3.1. Sistema de cristalización y parámetros de red.

El superconductor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (YBaCO) es un material cerámico que evidencia propiedades superconductoras por debajo de 90 K y tiene una estructura ortorrómbica con parámetros de red o aristas de celda correspondiente:  $a = 3,824 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,888 \text{ \AA}$  y  $c = 11,687 \text{ \AA}$ .



**Figura 17.** Estructura cristalina ideal del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .

Las posiciones de sus átomos en la celda unidad son:

Cu:  $(0, 0, 0)$ ;  $(1/3, 0, 0)$ ;  $(2/3, 0, 0)$ ; y sus equivalentes.

Ba:  $(1/2, 1/2, 1/6)$  y  $(1/2, 1/2, 5/6)$ .

Y:  $(1/2, 1/2, 3/6)$ .

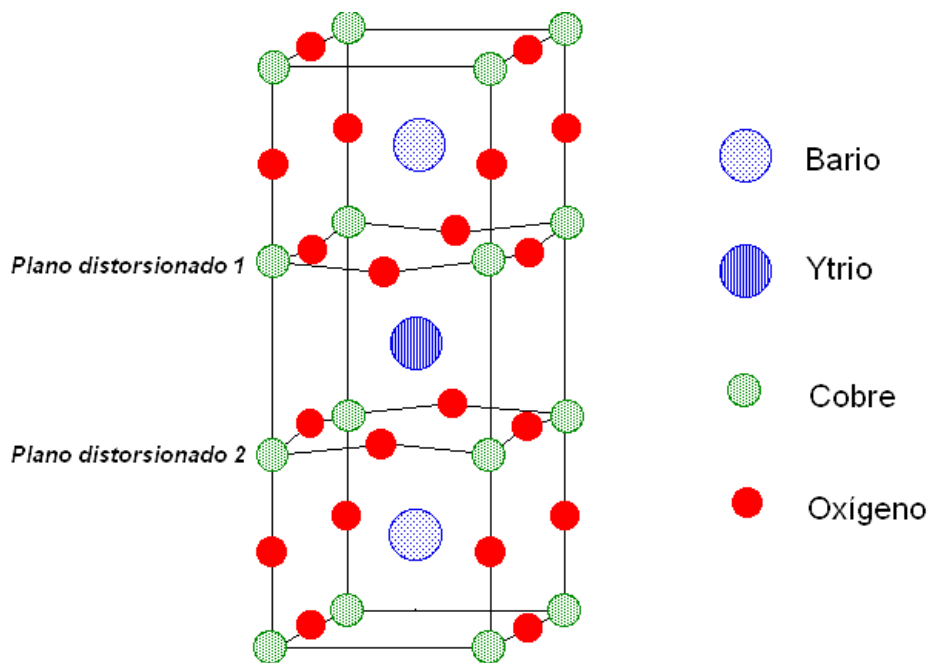
O:  $(0, 0, 1/6)$ ,  $(0, 0, 5/6)$  y sus equivalentes.

$(1/2, 0, 1/3)$ ,  $(1/2, 0, 2/3)$  (ideal).

$(0, 1/2, 1/3)$ ,  $(1, 1/2, 1/3)$  (ideal).

Sin embargo, tal como se aprecia en la figura 11, la estructura del Superconductor Y-123, presenta 2 planos dentro de la celda unidad que escapan de la idealidad ya que estos están distorsionados, como consecuencia de la densidad electrónica manifiesta de la intercalación de siguiente:

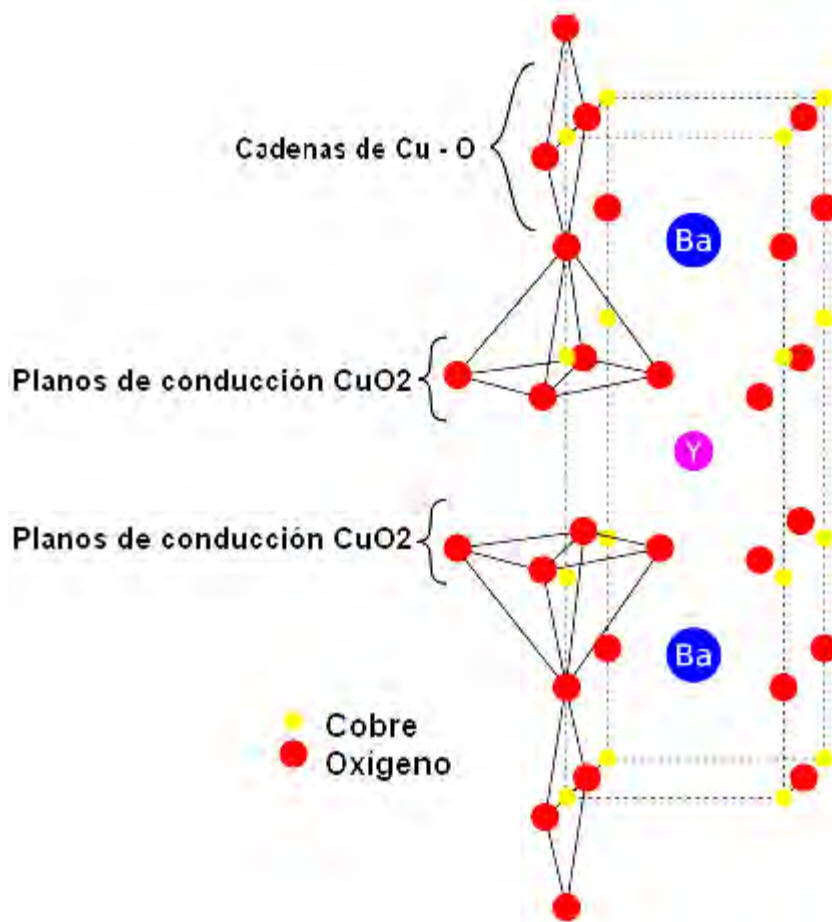
**Ba** – *plano distorsionado 1* – **Y** – *plano distorsionado 2*– **Ba**



**Figura 18.** Estructura cristalina distorsionada del YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>.

Se atribuye que las propiedades electrónicas del YBCO están determinadas por los enlaces que forman los átomos de Cobre y Oxígeno, tanto en los planos de conducción (CuO<sub>2</sub>), como en las cadenas (Cu-O) de su estructura cristalina. La banda de conducción proviene principalmente de una fuerte hibridación de estados 3d del cobre con estados 2p del oxígeno.





**Figura 19.** Presencia de cadenas y planos Cu–O en la estructura cristalina del YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>.

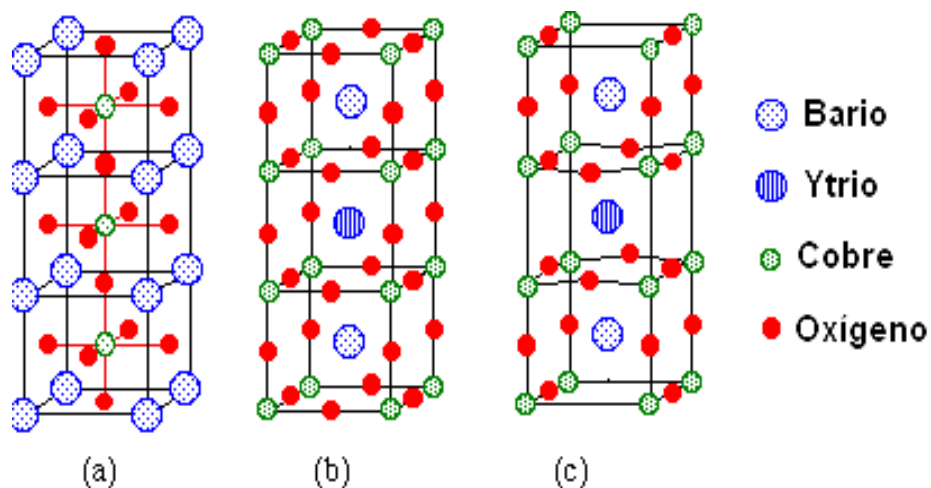
En 1987, Massida y colaboradores, determinaron la estructura electrónica del YBCO usando una aproximación de densidad local (LDA).

Mediante este cálculo, determinaron una estructura electrónica que consiste de cuatro bandas, dos de ellas bidimensionales originadas en el plano de conducción (CuO<sub>2</sub>), y dos bandas unidimensionales originadas

en las cadenas de Cu-O. Dos de las cuatro bandas cortan el nivel de Fermi, por lo que son semillenas, las otras dos bandas están vacías.

### 1.3.2. Características de la estructura triple perovskita.

Tal como se ha podido observar en las figuras 2, 3 y 4 del capítulo 1, la estructura ideal de una perovskita tipo  $ABO_3$  es cúbica primitiva, si se dispusiera de 3 estructuras fusionadas de perovskitas convencionales podrían generarse cualquiera de las estructuras (a) y (b) de la figura 20.



**Figura 20.** (a) y (b) Estructura ideal triple perovskita.

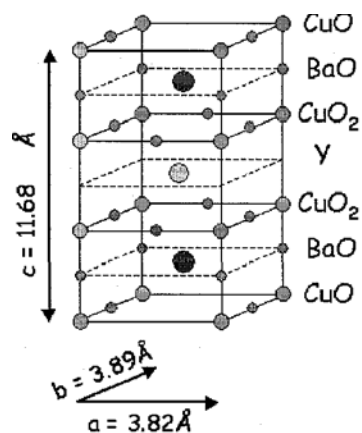
(c) Estructura del óxido superconductor  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ .

Sin embargo luego de evaluar la estructura del óxido superconductor Y-123, en comparación con una estructura triple perovskita idealizada (fig. 13.b) se observa ausencia de átomos de oxígeno en los planos basales de la estructura de posición  $(0, 1/2, 0)$ ,  $(1, 1/2, 0)$ ,  $(0, 1/2, 1)$  y  $(1, 1/2, 1)$  por lo

que esta vacancia en aniones permite describir a la estructura del superconductor como el de una estructura triple perovskita no estequiométrica por lo mismo que presenta vacancia en las posiciones de los lugares de arista correspondientes a los átomos de oxígeno, debido a esto la fórmula química correcta se presenta como  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .

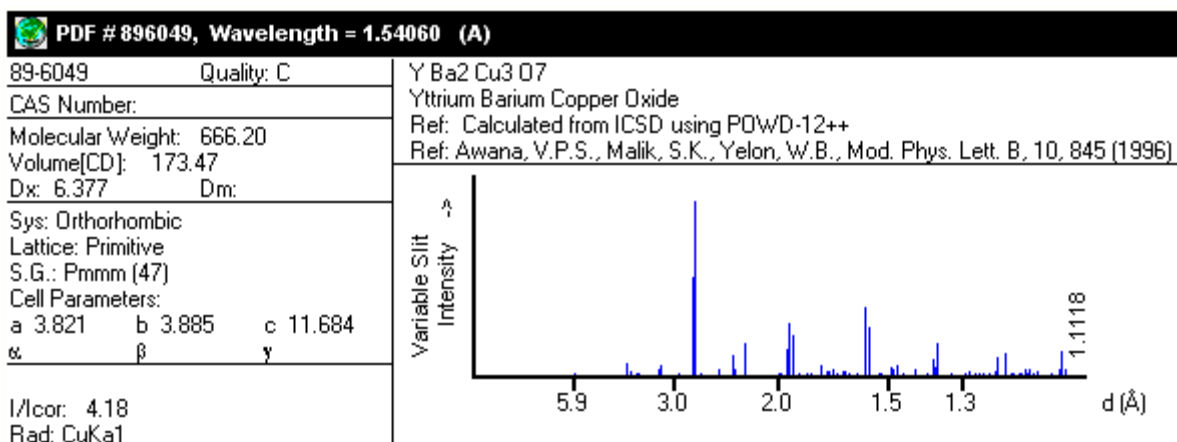
### **1.3.3. Caracterización por Difracción de Rayos X.**

Una de las valiosas herramientas para caracterizar la estructura cristalina del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  es la Difracción de Rayos X, es a través de ésta análisis estructural que se llega al conocimiento de datos importantes como las aristas de la celda, sistema de cristalización, ángulos cristalográficos. De los estudios realizados se deduce que el sistema de cristalización del Y-123 es ortorrómbico, cuyas aristas a y b son prácticamente muy cercanas entre sí como se puede apreciar en la figura 21, por lo que dependiendo de las condiciones de formación, estas estructuras pueden generar polimorfismo con el sistema tetragonal.

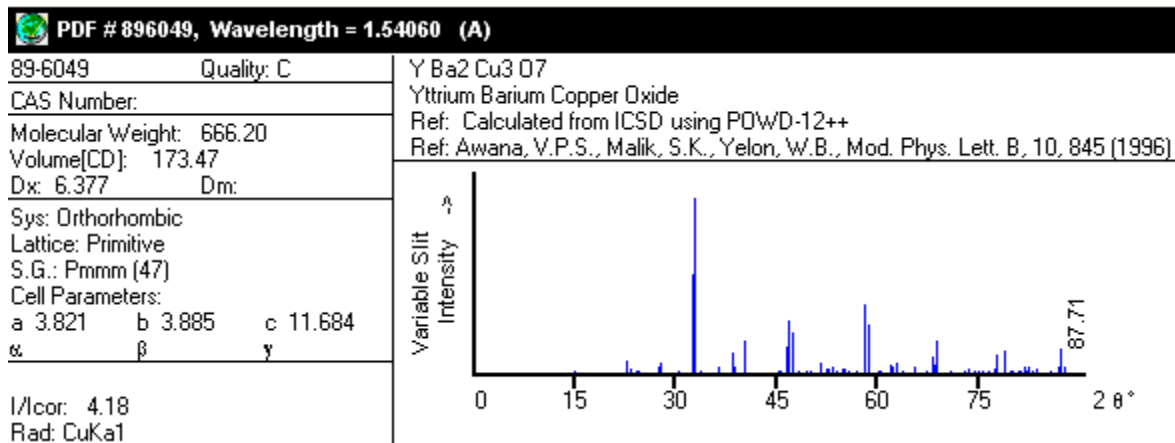


**Figura 21.** Parámetros de la Celda unidad del YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>

A través de la base de datos PCPDFWIN 89-6049 de la figura 22 y 23 (anexo 1–4) correspondiente al YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> y de la base de datos PCPDFWIN 89-3452 de la figura 24 y 25 correspondiente al YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6,98</sub> (anexo 5–8) se presentan los siguientes datos de caracterización en la tabla 4 y la tabla 5, en la que sólo se especifica los 3 planos de máxima intensidad de difracción y los planos correspondientes a sus constantes cristalográficas.



**Figura 22.** Parámetros del YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> en función a la distancia hkl.

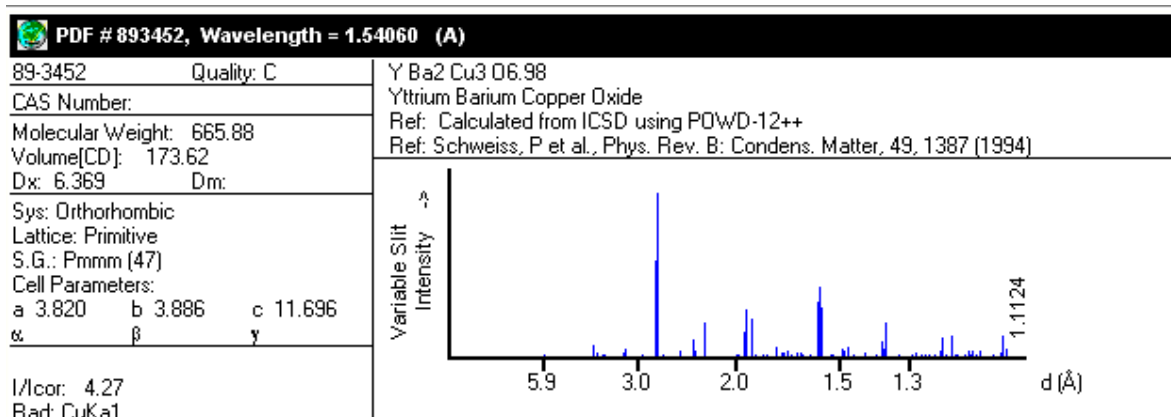


**Figura 23.** Parámetros del YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> en función al ángulo  $2\theta$

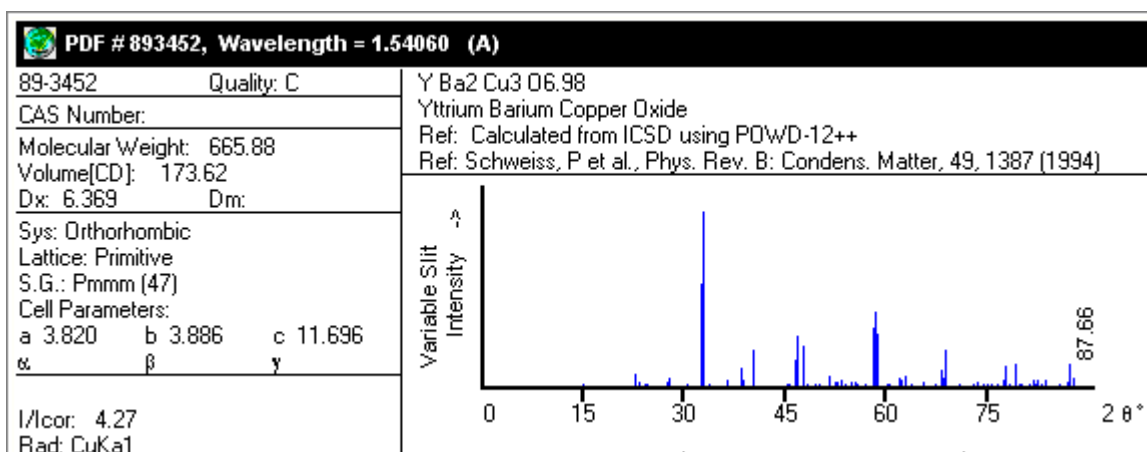
**Tabla 4.** Datos de la Difracción de Rayos X del YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>

Intensidad	ángulo $2\theta$	$d_{hkl}$ (Å)	Planos (hkl)	arista de celda
999	32,806	2,7277	103	-----
565	32,527	2,7505	013	-----
221	58,264	1,5822	123	-----
39	23,258	3,8215	100	a
213	46,725	1,9425(3,885)	020(010)	b
26	7,560	11,6844	001	c

PCPDFWIN 89-6049



**Figura 24.** Parámetros del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.98}$  en función a la distancia hkl.



**Figura 25.** Parámetros del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.98}$  en función al ángulo  $2\theta$ .

**Tabla 5.** Datos de la Difracción de Rayos X del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.98}$

Intensidad	ángulo $2\theta$	d <sub>hkl</sub> (Å)	Planos (hkl)	arista de celda
999	32,797	2,7285	103	-----
589	32,506	2,7522	013	-----
241	58,247	1,5827	123	-----
163	23,267	3,8200	100	a
100	22,866	3,8860	010	b
22	7,552	11,696	001	c

PCPDFWIN 89-3452

#### **1.3.4. Familia de los Superconductores del YBaCuO.**

Desde que el físico holandés Heike Kamerlingh Onnes descubrió la superconductividad del metal mercurio hasta la fecha, a 100 años de su descubrimiento, los investigadores han tratado de obtener materiales superconductores de alta Temperatura (HTS), es así como los investigadores de la IBM, Johannes Georg Bednorz y Karl Alexander Müller fueron laureados con el Premio Nobel de Física en 1987, un año después por el descubrimiento de óxidos cerámicos superconductores de alta temperatura a base de un cuprato de lantano, el Dr. W.C. Chu en el año 1987 al reemplazó el Lantano (La) por el itrio (Y) y sintetizó el  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .

Desde entonces, empezó la era de los HTS ya que era el primer material cerámico de la clase óxidos en demostrar estas características y a temperatura del nitrógeno líquido. Este medio es mucho más económico que el helio líquido necesario en la refrigeración de los materiales conocidos hasta aquel momento.

**Tabla 6. Familia de Superconductores del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$** 

<b>Fórmula</b>	<b>Notación</b>	<b><math>T_c</math> (K)</b>	<b>Estructura cristalina</b>
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	Y-123	92	Ortorrónica
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$	Bi-2201	20	Tetragonal
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$	Bi-2212	85	Tetragonal
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$	Bi-2223	110	Tetragonal
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_6$	Tl-2201	80	Tetragonal
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$	Tl-2212	108	Tetragonal
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$	Tl-2223	125	Tetragonal
$\text{TlBa}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{11}$	Tl-1234	122	Tetragonal
$\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$	Hg-1201	94	Tetragonal
$\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_6$	Hg-1212	128	Tetragonal
$\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$	Hg-1223	134	Tetragonal

Bourdillon, *High Temperature Superconductors*

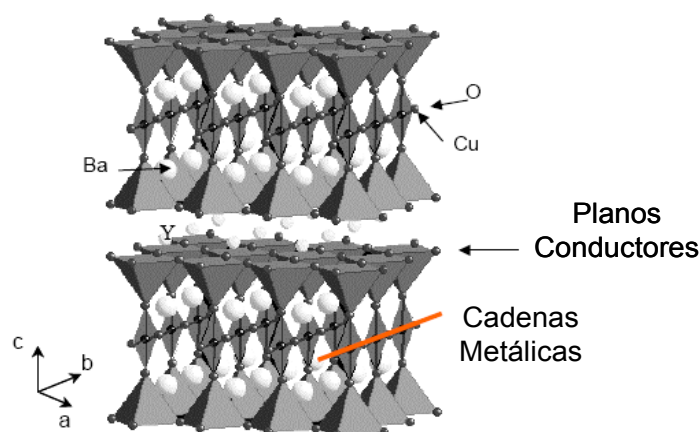
#### 1.4. Característica Superconductoras.

##### 1.4.1. Superconductividad en determinados planos de la estructura del superconductor triple perovskita.

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 24). Está formado por un ordenamiento de planos conductores de cobre y



oxígeno,  $\text{CuO}_2$ , por donde fluye la corriente superconductor, separada por bloques de reserva de carga que permiten modificar el número de portadores en los planos de  $\text{CuO}_2$ . 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  $ab$  ( $\rho_c/\rho_{ab} \sim 50$ ), como en las propiedades superconductoras. La cantidad de corriente que puede circular paralela a los planos de  $\text{CuO}_2$  (planos  $ab$ ) es mayor que la que puede atravesar el eje- $c$ ,  $J_c^{ab} \gg J_c^c$ .



**Figura 26.** Estructura cristalina del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  perteneciente al sistema ortorrómbico (Pmmm) cuyos parámetros de red son  $a = 3.82 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.89 \text{ \AA}$  y  $c = 11.69 \text{ \AA}$ .

A causa de la alta anisotropía del compuesto YBCO, en la mayoría de aplicaciones, se utiliza 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 substrato, y sus ejes- $a$  y  $-b$  sean paralelos unos a otros, es decir que posea una textura biaxial.

#### **1.4.2. Susceptibilidad Magnética.**

La susceptibilidad magnética es el grado de magnetización de un material, en respuesta a un campo magnético externo. En física se denomina permeabilidad magnética a la capacidad de una sustancia o medio para atraer y hacer pasar a través suyo los campos magnéticos, la cual está dada por la relación entre la intensidad de campo magnético existente y la inducción magnética que aparece en el interior de dicho material.

Por tal razón, la permeabilidad magnética es la capacidad de una sustancia o medio para atraer y hacer pasar a través suyo los campos magnéticos, la cual está dada por la relación entre la intensidad de campo magnético existente y la inducción magnética que aparece en el interior de dicho material.

Los superconductores no puede ser penetrado por las líneas de flujo magnético (Meissner-Ochsenfeld efecto). Este estado Meissner se rompe cuando el campo magnético aplicado es demasiado grande. Los superconductores se pueden dividir en dos clases de acuerdo a cómo se presenten los problemas del comportamiento del estado superconductor.

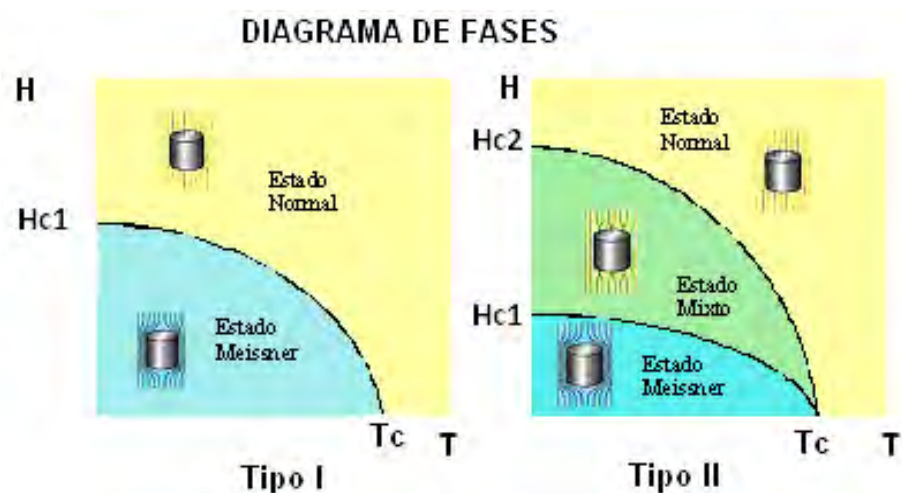
En los superconductores de tipo I, la superconductividad es abruptamente destruida a través de una transición para la primera fase cuando la intensidad del campo aplicado se eleva por encima de un valor crítico  $H_{c1}$ , como tal, tienen un solo campo magnético crítico en el cual el material deja de ser superconductor, convirtiéndose en resistentes. Superconductores elementales, tales como el aluminio y el plomo son típicos superconductores de tipo I. El origen de la superconductividad se explica por la teoría BCS. Este tipo de superconductividad es normalmente exhibido por los metales puros, por ejemplo, aluminio, plomo o mercurio.

En los superconductores de Tipo-II, se presentan 3 fases, por debajo de  $H_{c1}$  existe el superconductor con diamagnetismo perfecto, entre  $H_{c1}$  y  $H_{c2}$  se presenta un estado mixto debido a que en esta fase el material sigue siendo superconductor aún cuando acepta la penetración de algunas líneas de campo magnético externo, formando una red de vórtices, los cuales son pequeñas regiones por donde ingresa el campo magnético y finalmente por encima de  $H_{c2}$ , se pierden las propiedades superconductoras, como se aprecia en la figura 25.

Todos los superconductores de alta temperatura son los superconductores de tipo II, ya principios de 2008 se incluyen en su mayoría complejos cerámicos de óxido de cobre, elementos metálicos

como niobio, vanadio y tecnecio. Así mismo el diamante dopado con boroy silicio, aleaciones de niobio-titanio, niobio-estaño descubierto en 1954.

En 2001 se descubrió que el diboruro de magnesio era un tipo SC-II con propiedades útiles así como el arseniuro de hierro no contenían cobre.

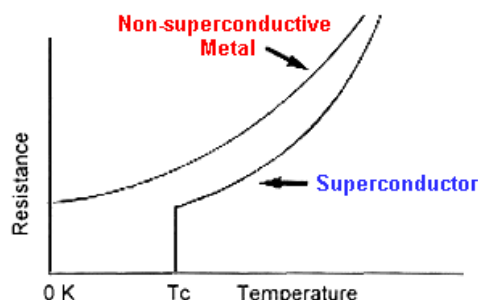


**Figura 27.** Superconductores tipo I y tipo II.

#### 1.4.3. Temperatura crítica de superconductividad ( $T_c$ ).

La temperatura crítica de superconductividad ( $T_c$ ) es la temperatura a la cual el material se transforma en superconductor, es decir pasa del estado normal al estado superconductor en el que presenta resistencia cero al paso de la corriente y diamagnetismo perfecto es decir efecto Meissner permitiéndole presentar levitación magnética.

En un principio se planteó la idea que disminuyendo la temperatura de cualquier metal conductor, este aumentaba su conductividad eléctrica debido a que los electrones podrían transportarse sin interferencias de los movimientos vibracionales de los átomos de sus estructura y por lo tanto debería presentar resistencia 0 al paso de la corriente, sin embargo con el tiempo se ha comprobado que no todos los metales son capaces de transformarse en superconductores, sólo algunos, es por esta razón que antes de los 80, se encontró los  $T_c$  para algunos de ellos entre 4K a 7 K, posteriormente se lograron alcanzar  $T_c$  de 23 K para algunas aleaciones a base de Nb.



**Figura 28.** Comparación de la conducción metálica entre un conductor metálico y un superconductor.

En la presente tabla periódica de los elementos químicos de la figura 29, se aprecia sólo los elementos químicos que son superconductores bajo condiciones de enfriamiento a temperaturas menores de licuefacción del He (4,0 K), como es el caso del Rodio cuya  $T_c = 0,000325$  K y el plomo cuya  $T_c = 7,2$  K.

**ELEMENTOS SUPERCONDUCTORES CONOCIDOS**

1	IA	1	H	IIA	2	He	0																														
2		3	Li	4	Be	5	B	6	C	7	N	8	O	9	F	10	Ne																				
3		11	Na	12	Mg	13	Al	14	Si	15	P	16	S	17	Cl	18	Ar																				
4		19	K	20	Ca	21	Sc	22	Ti	23	V	24	Cr	25	Mn	26	Fe	27	Co	28	Ni	29	Cu	30	Zn	31	Ga	32	Ge	33	As	34	Se	35	Br	36	Kr
5		37	Rb	38	Sr	39	Y	40	Zr	41	Nb	42	Mo	43	Tc	44	Ru	45	Rh	46	Pd	47	Ag	48	Cd	49	In	50	Sn	51	Sb	52	Te	53	I	54	Xe
6		55	Cs	56	Ba	57	*La	72	Hf	73	Ta	74	W	75	Re	76	Os	77	Ir	78	Pt	79	Au	80	Hg	81	Tl	82	Pb	83	Bi	84	Po	85	At	86	Rn
7		87	Fr	88	Ra	89	+Ac	104	Rf	105	Ha	106	106	107	107	108	108	109	109	110	110	111	111	112	112												

■ a presión ambiental  
■ sólo bajo alta presión

<i>Lantánidos</i>	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
<i>Actínidos</i>	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

**Figura 29.** Tabla periódica mostrando elementos superconductores.

A este grupo de materiales se les llamó superconductores de baja temperatura, ya que luego del descubrimiento del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  cuya temperatura crítica,  $T_c = 92 \text{ K}$ , se obtuvieron los HTS, es decir la generación de los superconductores de alta temperatura crítica.

Los investigadores se encuentran en una contienda por alcanzar superconductores de mayor  $T_c$ , aprovechando los experimentos no muy costosos como es el de trabajar con He líquido, actualmente la temperatura de licuación del nitrógeno es de  $77 \text{ K}$  y es un sistema ideal y de bajo costo para estudiar los HTS. Es a partir de estas ventajas se han

sintetizado muchos superconductores cuyas características generales de  $T_c$ , se registran en la tabla 7.

**Tabla 7.** Temperatura crítica se superconductores de alta temperatura y superconductores de baja temperatura.

Temperatura de transición (K)	Material	Clase
133	HgBa <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>x</sub>	Superconductores de óxido de cobre
110	Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (BSCCO)	
90	YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub> (YBCO)	
<b>77</b>	<b>Punto de ebullición del nitrógeno líquido</b>	
55	SmFeAs (O, F)	Superconductores basados en hierro
41	CeFeAs (O, F)	
26	LaFeAs (O, F)	
<b>20</b>	<b>Punto de ebullición del hidrógeno líquido</b>	
18	Nb <sub>3</sub> Sn	Superconductores Metálicos de baja temperatura
10	NbTi	
9.2	Nb	
<b>4.2</b>	<b>Punto de ebullición del helio líquido</b>	
4.2	Hg ( mercurio )	Superconductores metálicos de baja temperatura

<http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu>

## CAPÍTULO 2.

### SÍNTESIS DEL $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

#### 2.1. Métodos de síntesis del superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

##### 2.1.1. Método de Reacción de Estado Sólido (RES).

El método de la reacción al estado sólido es la técnica más importante en la preparación de sólidos policristalinos, tanto en forma de polvos como en sólidos densificados mediante reacción directa de una mezcla de materiales sólidos de partida (reactivos).

En vista que estas reacciones tienen una velocidad de reacción muy lenta se llevan a cabo a temperaturas altas.

Las etapas en la evolución de estos procesos son:

**Nucleación:** dependiente de la magnitud de la reorganización estructural.

**Crecimiento:** dependiente de la difusión de las especies químicas.

En definitiva, los factores determinantes en la velocidad de reacción entre sólidos son: las áreas de contacto entre sólidos y por tanto las áreas superficiales, la velocidad de nucleación de la fase producto, las



velocidades de difusión de los iones a través de las fases y especialmente a través de la fase producto.

### **Algunas consideraciones al utilizar esta técnica de preparación**

- 1º En cuanto a los reactivos a utilizar estos deben tener tratamiento previo por ser reactivos higroscópicos, deben ser lo más finos posibles de alta pureza, ser alternativos que originan el requerido in situ, deben estar en las cantidades exactas de acuerdo a su estudios cuantitativos.
- 2º En cuanto al mezclado de los reactivos, para cantidades pequeñas de muestra el mezclado debe hacerse a mano y en mortero de ágata para evitar la contaminación de la muestra, pero para muestras de mayor magnitud el mezclado debe realizarse en molinos de bolas de porcelana, reactores inertes a los reactantes, este mezclado se realiza a temperatura ambiente.
- 3º En cuanto al tratamiento térmico, éste va a depender de la granulometría y forma de los reactivos y su reactividad en función del tiempo y la temperatura, si se requiere aumentar la velocidad de reacción se incrementa la temperatura del sistema, así mismo es

necesario mantener la estabilización de estados de oxidación de cationes mediante atmosferas controladas e inertes, según sea el caso.

4º En cuanto al análisis de los productos de la reacción, estos pueden llevarse a cabo por difracción de polvo de rayos X, microscopía óptica y electrónica, técnicas analíticas adicionales, entre otros.

Las ventajas que presenta el método RES, es que al no usar solventes no se generan residuos que contaminen el medio ambiente, pero por otro lado las desventajas que presentan es que los productos presentan inhomogenidad en el tamaño de partículas y de fases obteniéndose por lo general un producto con componentes no deseados a los cuáles se les denomina fase espurias.

### **2.1.2. Método Sol-Gel. Ventajas del método.**

El método Sol-Gel, es un método que se lleva a cabo a través de una fase acuosa, en la cual se controlan variables de reacción química como concentración de reactantes, solventes, pH, formación de sistemas coloidales empleando un medio dispersor como el caso de un surfactante.

La ventaja del método es que permite tener un producto de alta pureza y el tamaño de partícula del producto es homogéneo.

## **2.2. Método SOL-GEL**

### **2.2.1. Revisión de sistemas coloidales.**

Los sistemas coloidales son sistemas dispersos en los cuales existen dos fases: la fase dispersante fase continua y la fase dispersa fase discontinua cuyo tamaños de partícula pueden ser menor a  $1\mu\text{m}(10^{-6}\text{m})$  pero mayores a  $1\text{nm}(10^{-9}\text{m})$ .

Los diversos tipos de sistemas coloidales van a depender principalmente del estado de agregación tanto de la fase dispersa como el de la fase dispersante.

En el caso del SOL, la fase dispersante es líquida y la fase dispersa es sólida, mientras que en caso del GEL, la fase dispersante es sólida mientras que la fase dispersa es líquida.

**Tabla 8.** Sistemas coloidales

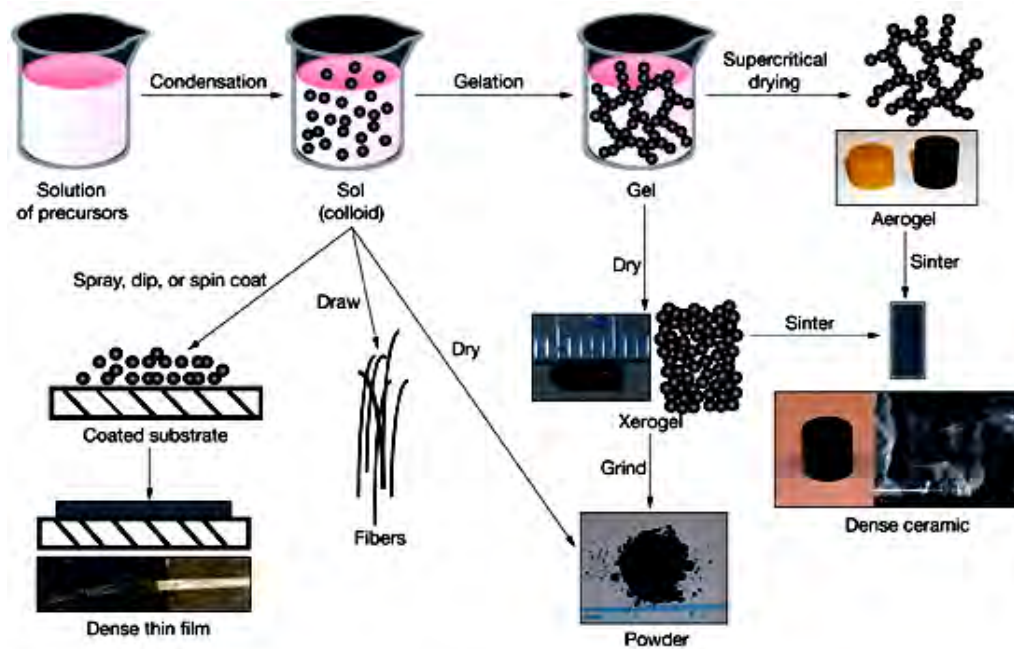
Fase dispersa	Medio dispersor	Nombre	Ejemplo
Líquido	Gas	Aerosol	Niebla
Sólido	Gas	Aerosol	Humo
Gas	Líquido	Espuma	Crema batida
Líquido	Líquido	Emulsión	Mayonesa
Sólido	Líquido	Sol	Leche de magnesia
Gas	Sólido	Aerosol	Espumas plásticas
Líquido	Sólido	Gel	Gelatina
Sólido	Sólido	Sol sólido	Aleaciones

Brinker, 1990

### 2.2.2. Etapas secuenciales del método Sol-Gel.

El proceso sol-gel es una técnica de química húmeda ampliamente utilizado en los campos de la ciencia de los materiales y la ingeniería cerámica. Estos métodos se utilizan principalmente para la fabricación de materiales (por lo general óxidos metálicos) a partir de un sistema coloidal solución (*sol*), que actúa como precursor de una red integrada (o *gel*) de cualquiera de las partículas discretas o de la red polímeros. Los precursores típicos de estos materiales son alcóxidos de metal y sales de metales (por ejemplo, cloruros, nitratos, acetatos, entre otros) que sufren diversas formas de hidrólisis y policondensación reacciones.

Por lo que las etapas para sintetizar un material superconductor pueden variar según se quiera obtener el tipo de producto, tal como se aprecia en la figura 28.



**Figura 30.** Diversas rutas del proceso Sol-Gel

Para la obtención de películas delgadas se parte de una solución precursora conteniendo los átomos metálicos y luego de un proceso de condensación a través del uso adecuado de solventes ó reactivos, el sol se deposita sobre unos sustratos, los que posteriormente pasan por un tratamiento térmico.

En el caso de la obtención de polvo, el material precipitado se filtra y se lleva a sequedad para luego recibir el adecuado tratamiento térmico.

Para obtener un monolito o cerámica densa, se lleva a cabo la gelación ya sea con tratamiento térmico suave, mayor tiempo para la reacción, secado supercrítico entre otros.

### **2.2.3. Características de los materiales obtenidos por Sol-Gel.**

Debido a que este método ofrece mejores ventajas respecto al método de la reacción al estado sólido (RES), en cuanto a un mayor control para la estequiometría y mayor pureza del material obtenido, ha sido usado en los últimos años para preparar un amplio rango de materiales.

El método Sol-Gel resulta atractivo para la síntesis de nuevos materiales porque involucra procedimientos a bajas temperatura, menores temperaturas y tiempos en comparación con el método RES, 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.

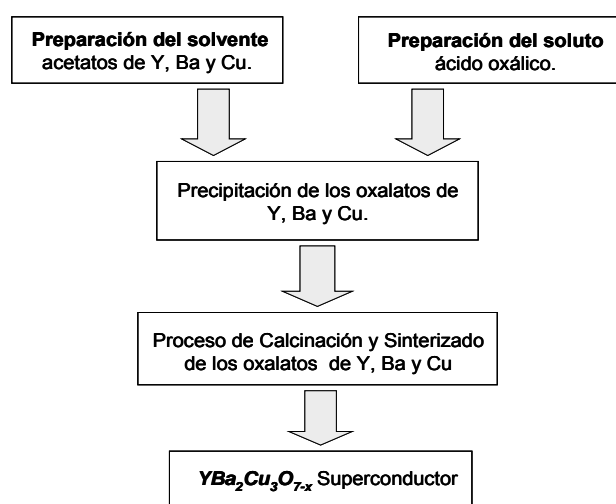
Se han logrado obtener materiales superconductores de alta pureza y monodispersos, es decir con partículas de tamaño homogéneo.

## 2.3. Síntesis del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ por el Método Sol-Gel.

### 2.3.1. Condiciones experimentales seguidas por el método Sol-Gel.

El trabajo experimental se desarrolla en dos etapas: la primera correspondiendo a una breve descripción de la preparación y síntesis del YBCO mediante el método *sol-gel*; la segunda parte 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 cuál 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.



**Figura 31.** Preparación del óxido cerámico superconductor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  mediante el método SOL-GEL.

Se realizaron los siguientes pasos:

- Pesado de los reactivos de alta pureza en balanza analítica de precisión  $\pm 0,0001\text{g}$ , en cantidades estequiométricas previamente calculadas.
- Preparación de la mezcla estequiométrica de los acetatos de ytrio, bario y cobre:  $\text{Y}(\text{OOCCH}_3)_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Ba}(\text{OOCCH}_3)_2$ ,  $\text{Cu}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . La mezcla se solubilizó en etanol - agua en proporción 1:1.
- Preparación del precursor ácido oxálico  $\text{HCOO-COOH}$ , 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  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ .

**Segunda Etapa:** Se realizó la caracterización del compuesto en polvo obtenido para determinar su estructura cristalina, composición, las fases



espúreas o secundarias presentes, 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  $2\theta$  entre  $10^\circ - 90^\circ$  grados, con un paso de  $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$  grados, utilizando un difractómetro HGZ (radiación Cu-K $\alpha$ ).
- 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*.

### **2.3.2. Control de variables: Temperatura, pH, concentración.**

**Temperatura:** Durante la etapa de síntesis de la matriz del superconductor se trabajó a temperatura ambiente, posteriormente a la separación del sistema de partículas coloidales se llevó la muestra de color celeste a sequedad por 48 horas a  $40^\circ\text{C}$ .

Durante la etapa del calcinado se trabajó a  $880^\circ\text{C}$  por un lapso de 12 horas y finalmente en la etapa del sinterizado se trabajó a la misma temperatura y tiempo que en el calcinado, pero en esta oportunidad se

inyectó oxígeno dentro del horno, obteniéndose finalmente un polvo negro de composición  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ .

**pH:** El control de pH es muy importante para este proceso durante la preparación de la mezcla de los acetatos de Y, Ba y Cu en el solvente etanol-agua, el pH óptimo promedio fue de 6,10, mientras que la solución de ácido oxálico en alcohol en promedio fue de 2,10; luego de la reacción de metátesis entre la solución portadora de los metales y la solución del ácido a través de la cual se formaron los acetatos, el pH óptimo promedio resultó ser de 5,6.

**Concentración:** Es una variable medular del proceso, los cálculos estequiométricos son de vital importancia para asegurar que el óxido cerámico superconductor se presente con la composición química establecida para la síntesis. Es así que para la obtención de 1,5 g del óxido superconductor los valores se registran en la siguiente tabla.

**Tabla 9.** Cantidad de reactivos empleados para la preparación de 1,5 g de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ .

<b>Reactivo</b>	<b>Peso (g)</b>
$\text{Y}(\text{COOCH}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,7613
$\text{Ba}(\text{COOCH}_3)_2$	1,1502
$\text{Cu}(\text{COOCH}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,3486
HCOO-COOH	2,0000
<b>Solvente</b>	<b>Volumen(mL)</b>
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O}(1:1)$	700
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	150

### 2.3.3. Importancia del cálculo estequiométrico.

Los cálculos estequiométricos estarán basados en la cantidad de superconductor a sintetizar y de la estequiometría que finalmente presente éste.

Para que los cálculos, que son de vital importancia se encuentren en forma óptima se debe tener en cuenta:

- Pesos atómicos de los elementos, para este caso se sacaron los datos de la tabla periódica de la IUPAC.

- Tipos de reactivos, los portadores de los metales pueden ser carbonatos, nitratos, etc. En nuestro caso empleamos acetatos anhidros o hidratados de alta pureza.
- Empleo de la teoría de las cifras significativas y la teoría del redondeo a 4 decimales, debido a la balanza analítica con la que se cuenta cuya sensibilidad es de  $\pm 0,0001$  g.

### CAPÍTULO 3.

#### TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DEL $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

##### 3.1. Caracterización del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ sintetizado.

##### 3.1.1. Análisis por Difracción de Rayos X.

Las muestras del compuesto  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  fue analizada con un equipo del Laboratorio de rayos X de la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos de marca Rigaku, modelo Miniflex de longitud de onda  $\lambda = 1,5418\text{Å}$  de la radiación K- $\alpha$  del Cu, con Voltaje de 30 Kv e Intensidad de corriente 15 mA y filtro de Níquel, con un barrido de ángulo  $2\theta$  de  $8^\circ$  a  $80^\circ$  y un paso de ángulo de  $0.02^\circ$ , para ello se trituraron ambas muestras en forma de polvo y colocadas en un portamuestra especial de 15mm de radio, alisada con una luna de vidrio para preservar la uniformidad superficial de la distribución del polvo. Luego la muestra fue colocada en el interior del equipo montada en el centro del goniómetro. En la figura 32 se aprecia el modelo del difractómetro de rayos X donde los datos son almacenados en un computador que se encuentra conectado al equipo.



**Figura 32.** Equipo DR-X de la Facultad de Ciencias Físicas de la UNMSM.

### **3.1.2. Análisis por Magnetometría empleando sensor SQUID.**

El Sistema de Medición de las Propiedades Magnéticas (SMPM) de la firma Quantum Design poseen una excelente sensibilidad, además de: un campo uniforme, repetición, exactitud y confiabilidad, los modelos de los SMPM trabajan con un rango de  $\pm 1$  Tesla a  $\pm 7$  Teslas, incluyendo muy bajas opciones de campo y medidas de capacitancia de corriente alterna y corriente continua.

Una medida típica de la magnetización con un SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) consiste en mover una pequeña cantidad de muestra encapsulada dentro de una bobina sensora causando un cambio de flujo a través de la bobina, la muestra es preliminarmente enfriada a través de un sistema de refrigeración a base de helio líquido.



**Figura 33.** Equipo de Magnetización MPMS – XL con sistema de detección SQUID del Departamento de Física de la Universidad de Cambridge.

### **3.1.3. Resolución de la estructura analizada por DR-X empleando el método Rietveld.**

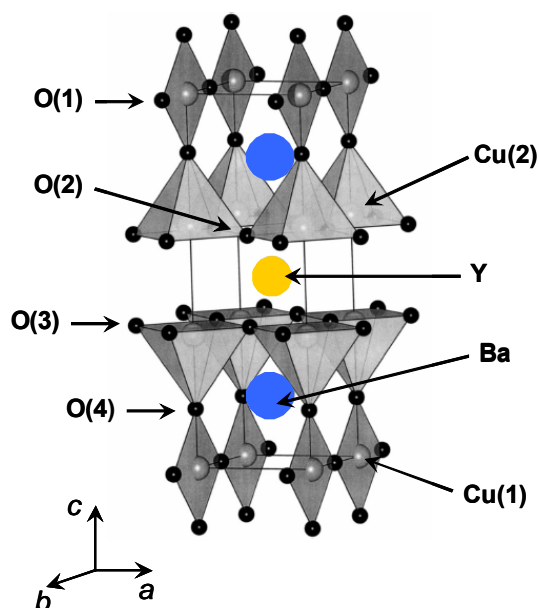
El compuesto superconductor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  fue sintetizado mediante la técnica de sol-gel. El patrón de difracción de rayos X ha mostrado que el óxido cerámico cristalizó en una estructura ortorrómbica. El análisis de la estructura fue realizada mediante el refinamiento Rietveld permitiéndonos obtener los parámetros de red, las posiciones atómicas, ocupancia de los sitios atómicos, identificar las fases secundarias y espúreas del compuesto, así como el contenido porcentual de estos últimos.

El compuesto óxido superconductor de cobre de alta temperatura crítica  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (YBCO) descubierto en 1987 por Paul Chu y colaboradores,

fue obtenido por medio de la técnica de reacción de estado sólido. presentando una temperatura crítica superconductor ( $T_c$ ) de 92 K. Por debajo de esta temperatura crítica el óxido cerámico pierde su resistencia al paso de un corriente eléctrica y expulsa las líneas de un campo magnético débil de su interior, mientras que, por encima de esta temperatura crítica el compuesto no presenta propiedades superconductoras.

La estructura del óxido cerámico superconductor YBCO presenta una estructura laminar, compuesta por: planos superconductores de  $\text{CuO}_2$  separados por átomos de itrio (por estos planos de  $\text{CuO}_2$  circula la corriente superconductor), planos dobles de  $\text{BaO}$  y cadenas metálicas de  $\text{CuO}$ , como se muestra en la figura 32 Utilizamos la notación de J. D. Jorgensen y colaboradores para la descripción de la posición de cada uno de los átomos presentes en la celda unitaria. Así, los planos superconductores están compuestos por los átomos de  $\text{Cu}(2)$ ,  $\text{O}(2)$  y  $\text{O}(3)$ , mientras que las cadenas metálicas de  $\text{CuO}$  está compuesta por los átomos  $\text{Cu}(1)$  y  $\text{O}(1)$ , finalmente, los planos de bario contiene los átomos de  $\text{Ba}$  y  $\text{O}(4)$ ,





**Figura 34.** Disposición de los átomos en la celda unitaria del superconductor YBCO.

La homogeneidad de una muestra de YBCO depende del método de preparación. El método sol-gel, a diferencia del método de reacción de estado sólido, permite una reacción química de los cationes y aniones de los óxidos precursores a escala atómica, logrando una razón de cationes Y:Ba:Cu en una proporción 1:2:3.

La solución precursora se convierte en un sol o gel, para su posterior transformación en un óxido cerámico superconductor mediante la aplicación de un proceso de sinterizado y oxigenado.

Por otro lado, el método de Rietveld es una potente herramienta para la obtención de información estructural, microestructural y el análisis

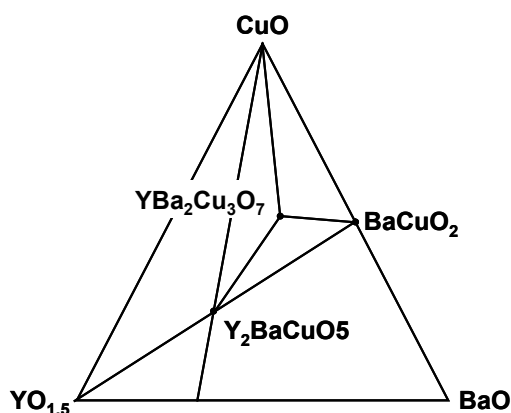
cuantitativo de fases a partir de difractogramas de polvo. Durante los últimos veinte años, el Método de Rietveld ha jugado un papel crucial en casi todas las áreas más punteras de la investigación en nuevos materiales.

El método de Rietveld consiste en ajustar teóricamente, por mínimos cuadrados, los parámetros estructurales, así como los experimentales (que dependen de las condiciones de experimentación) al perfil completo del difractograma, suponiendo que el difractograma es la suma de un número de reflexiones de Bragg centradas en sus posiciones angulares respectivas. Posteriormente los parámetros escogidos van siendo ajustados en un proceso iterativo hasta que se alcanza una condición de convergencia con los valores de las intensidades experimentales y el modelo teórico.

Por otro lado, el conocimiento detallado del diagrama de fase es vital para el crecimiento de todo material cristalino. En materiales compuesto de varios elementos, tal como el YBCO, otras fases estables pueden existir dentro del diagrama composicional, debido a que los átomos de oxígenos están con frecuencia débilmente enlazados y otras estructuras de red estables pueden existir dependiendo del número y del ordenamiento de los sitios vacantes de oxígeno. En el caso del sistema  $Y_2O_3$ -BaO-CuO, del diagrama de fases se conocen muy pocos compuestos ternarios, tal como las líneas de unión y las temperaturas de

*liquidus*, debido a que el compuesto  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  posee el particular problema de un lento equilibrio con la presión de oxígeno, y además el estudio de las fases en tal sofisticado sistema requiere un largo tiempo.

Para realizar el refinamiento Rietveld del difractograma de polvo es necesario conocer las posibles fases que puede presentar el compuesto YBCO a la temperatura de síntesis de  $920\text{ }^\circ\text{C}$ . En la literatura encontramos el trabajo de Taylor, describiendo el diagrama de fase para el sistema  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-BaO-CuO}$  e indicando la existencia de tres fases ternarias estables a la temperatura nominal de  $950\text{ }^\circ\text{C}$ , las cuales son:  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ,  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ ,  $\text{BaCuO}_2$ , como es mostrado en la figura 35.



**Figura 35.** Diagrama de fase composicional del sistema  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-BaO-CuO}$  a la temperatura nominal de  $950\text{ }^\circ\text{C}$ .

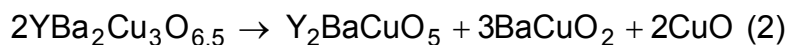
Mientras, en el artículo de Chen y colaboradores sobre la preparación de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  mediante las técnicas de reacción de estado sólido y coprecipitación a la temperatura de síntesis de  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , menciona que las

fases extras observadas son: BaCuO<sub>2</sub> y CuO. Por otro lado, en base a la propuesta de Kakinahade preparación de YBCO mediante la técnica sol-gel a una temperatura de síntesis cercana a los 800 °C, los óxidos precursores: Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaO y CuO reaccionan mediante la ecuación (1) para producir el óxido cerámico YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6.5</sub>, el cual es no superconductor. Posteriormente se le realiza un tratamiento de oxigenación, obteniéndose el óxido superconductor YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>.



Otro autor, Rama Rao y colaboradores, que ha sintetizado YBCO a través de diferentes rutas de gel, ha observado a la temperatura de síntesis de 900 °C, la formación de las fases Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaCuO<sub>2</sub>, CuO e Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> al analizar sus muestras mediante difracción de rayos X.

Además, Murakamiha propuesto que el compuesto YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6.5</sub> (fase no superconductora) se descompone en los siguientes compuestos a la temperatura de 1000 °C según la ecuación (2):



donde el compuesto Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> es conocido como la fase 211 o fase verde. Asimismo, J. C. González y colaboradores también encontraron los compuestos Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub>, BaCuO<sub>2</sub> y CuO como fases adicionales en el refinamiento de espectros de rayos X de óxidos superconductores

conteniendo fosfatos derivados del compuesto  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  sintetizados a la temperatura de 1000 °C.

Los investigadores de las Facultades de Ciencias Físicas y Química e Ing. Química lograron sintetizar en el Perú el primer óxido cerámico superconductor mediante la técnica sol-gel, realizando una caracterización preliminar de la fase superconductora y las fases secundarias o espurias presentes mediante una indexación de los perfiles del difractograma de polvo.

En la presente tesis se presenta los resultados cuantitativos del análisis estructural y de fases mediante el refinamiento Rietveld del espectro de difracción de polvo.

Los datos de difracción de rayos x para el análisis Rietveld fueron colectados a temperatura ambiente mediante el uso de un difractómetro Rigaku modelo miniflex en geometría Bragg-Brentano.

Los datos fueron colectados a temperatura ambiente en un rango de difracción:  $2\theta = 10^\circ - 90^\circ$  con un paso de  $\Delta 2\theta = 0,02^\circ$ . Como fuente de radiación se utilizó un tubo de cobre el cual proporcionó las longitudes de onda:  $\text{Cu-K}\alpha_1 = 1,54050 \text{ \AA}$  y  $\text{Cu-K}\alpha_2 = 1,54430 \text{ \AA}$ , con una relación de intensidades igual a 0.50. El tamaño de las partículas en polvo del YBCO fue menor a 200 Mesh.

El programa de análisis estándar DBWS9807 fue utilizado para realizar el refinamiento Rietveld, como editor de texto se utilizó el programa *PFE32*, para graficar los resultados se utilizó el programa *DMPLOT*. El fondo del espectro de rayos x en polvo fue refinado mediante la ecuación de un polinomio de quinto grado. Para describir los perfiles de las reflexiones fue utilizada la función pseudo-Voigt. Dicha función es una combinación lineal de perfiles Lorentziano y Gaussiano. No se aplicaron correcciones por absorción o microabsorción. Los factores R:  $R_p$ ,  $R_{wp}$  y  $R_{exp}$ , así como el parámetro S (*goodness of fitting*) fueron utilizados como criterio numérico para el refinamiento. En el análisis estructural del YBCO buscamos que el valor del parámetro S se acerque a 1, situación que ocurre cuando los valores de las intensidades difractadas experimentales y las del modelo teórico son iguales. Finalmente, para asegurar la convergencia de los parámetros estructurales refinados, el refinamiento fue realizado de acuerdo al siguiente orden:

<b>1.</b>	Factor de escala. Desplazamiento de la muestra. Fondo del patrón de difracción.
<b>2.</b>	Parámetros de celda.
<b>3.</b>	Perfil de la reflexión. FWHM Parámetro de asimetría.
<b>4.</b>	Parámetro de posiciones atómicas.
<b>5.</b>	Ocupancia de los sitios atómicos.
<b>6.</b>	Factor de Temperatura, $B_0$

El factor de temperatura está íntimamente relacionado con el incremento de la vibración térmica de los átomos, la cual tiene tres efectos principales:

- 1) La celda unitaria se expande,
- 2) Las intensidades de los perfiles de difracción decrece y
- 3) La intensidad del fondo entre perfiles se incrementa.

## CAPÍTULO 4.

### RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIONES

#### 4.1. Resultados y discusiones de la síntesis empleada.

Durante la síntesis por el método Sol-Gel, se obtuvieron los resultados para cada etapa tal como se puede apreciar en la figura 36.

En la etapa de la síntesis se mezclaron los acetatos de Y, Ba y Cu en una mezcla desolvente etanol-agua, obteniéndose una solución azulina transparente.

- a) La solución puesta dentro de una pera dedecantación se pone en contacto con una solución de ácido oxálico y a través de una reacción de metátesis se obtienen las sales respectivas de oxalatos de Y, Ba y Cu.
- b) Las partículas coloidales de los oxalatos son separadas a través de una filtración, y luego secadas a 40°C, obteniéndose el precursor, denominado “matriz”, un polvo fino de color celeste que será sometido a un tratamiento térmico.



**Figura 36.** Resultados obtenidos en la síntesis de la matriz del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .



Para el proceso de tratamiento térmicos la matriz pasa por un calcinado con una temperatura de  $880^{\circ}\text{C}$  con un período de 12 horas, para ello se utilizó el Horno tubular LENTON LTF & PTF Models 16/610 –  $1600^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$  equipo especial de altas temperaturas con controladores automáticos digitales. (figura 37.c)

a) La muestra después del secado, adquiere una consistencia de aglomerados finos de color celeste.



b) Esta matriz previamente es molida en mortero de ágata para empastillar empleando una prensa mecánica hidráulica a una presión de  $4 \text{ ton/cm}^2$  por 6 minutos y pasar por calcinación.



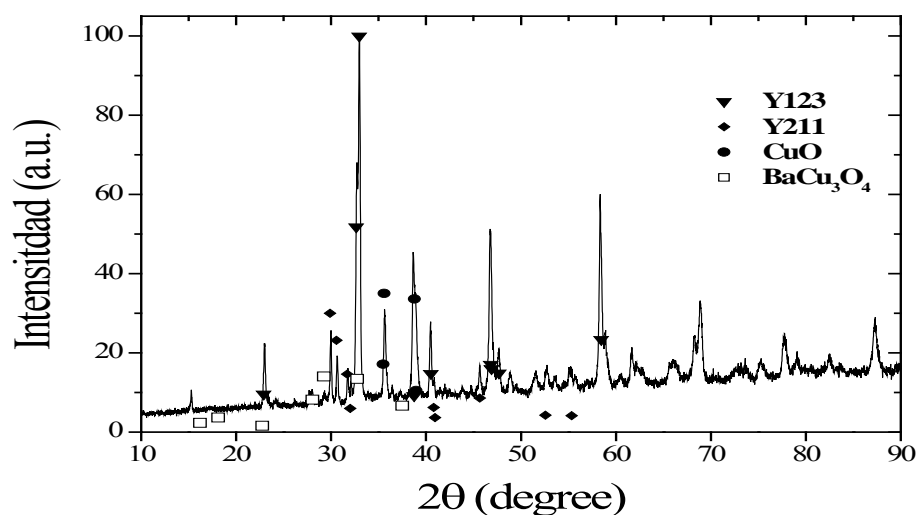
c) El calcinado es molido bajo las mismas condiciones que la matriz y sinterizado con flujo de oxígeno y al final del segundo proceso se obtiene un polvo negro del superconductor.



**Figura 37.** Resultados obtenidos en el tratamiento térmico del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

#### 4.2. Resultados y discusiones de los análisis instrumentales empleados en la caracterización.

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 38 muestra el patrón de rayos X. Se observa principalmente los intensos perfiles de difracción correspondiente a la fase superconductora del YBCO, como por ejemplo la reflexión (103) que tiene la intensidad máxima a  $2\theta = 32,8^\circ$  grados. Adicionalmente se observa 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  $BaCuO_2$ .

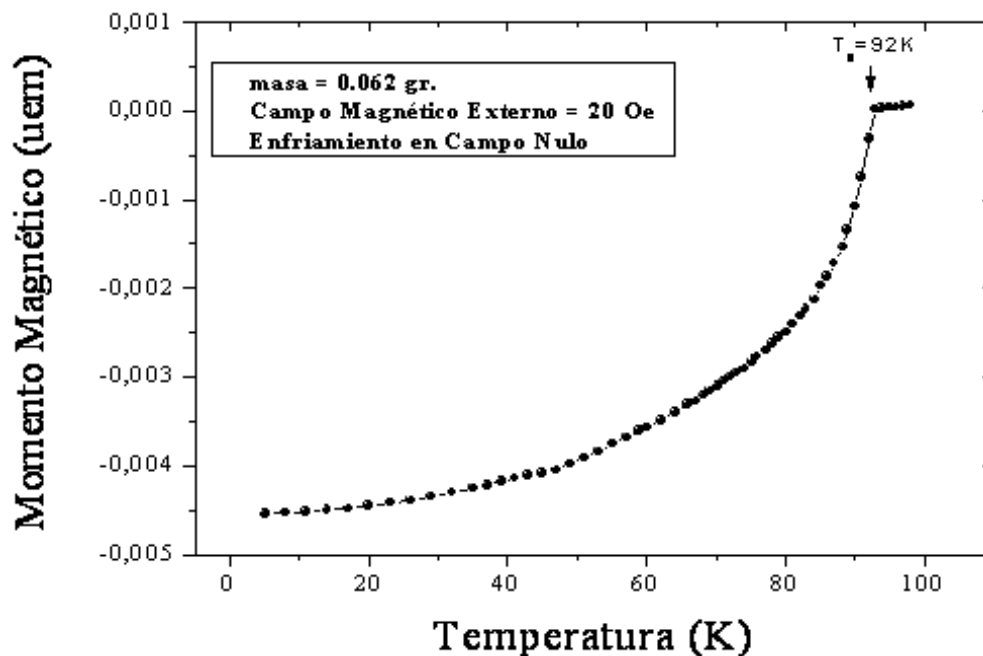


**Figura 38.** Difractograma de rayos-X experimental del Y-123

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.

**B) Medida del momento magnético empleando SQUID (Quantum Design):** Las medidas de momento magnético en función de la temperatura fueron realizados en 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 92K, como se muestra en la figura 39.

Aunque las fases secundarias del YBCO observadas en las medidas de DR-X y EmR (Raman) no son superconductoras (aislantes) en el compuesto sintetizado, la mayor parte 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 39.** Momento magnético en función de la temperatura. La temperatura de transición superconductor obtenida fue de 92K.

#### 4.3. Resultados y discusiones de la resolución de la estructura cristalina triple perovskita del superconductor empleando el Método Rietveld.

En la figura 40 se muestra el espectro de difracción de rayos X del compuesto superconductor YBCO preparado por la técnica de sol-gel. La muestra presenta una buena cristalinidad y un pico de difracción de intensidad máxima en la posición angular  $2\theta = 32,91^\circ$  correspondiendo al índice de Miller (103) según la ficha PDF # 38-1433 (*Powder Diffraction File*) correspondiente al YBCO superconductor. Como datos de inicio para el refinamiento del espectro, se utilizó las posiciones atómicas del

YBCO, que se muestran en la tabla 10, los parámetros de red de la celda unidad de la estructura cristalina son medidas como :  $a = 3,8227 \text{ \AA}$ ,

$b = 3,8832 \text{ \AA}$  y  $c = 11,6802 \text{ \AA}$ .

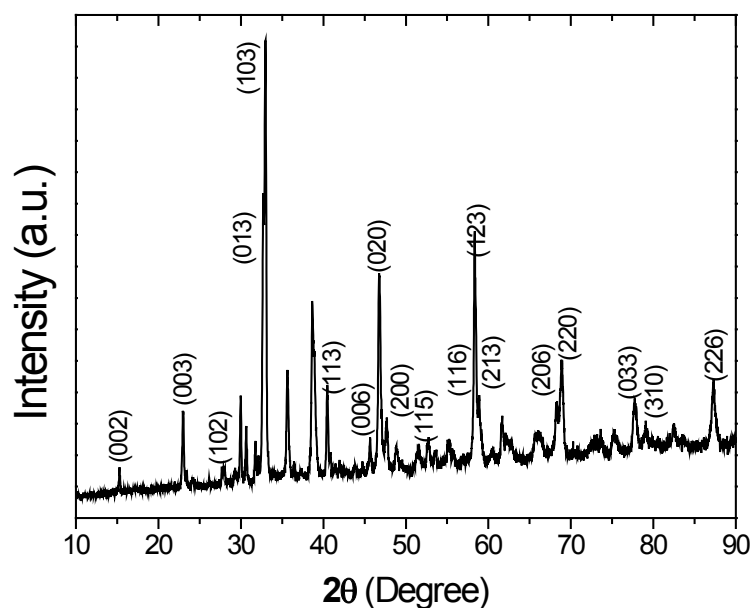
En el refinamiento se trabajó con 17 parámetros a la vez, Se conoce que las posiciones de los átomos en la celda unitaria del YBCO afectan las intensidades pero no las direcciones de los rayos difractados, encontrándose que las posiciones refinadas difieren con las de Jorgensen en tan solo un 2%. Así también se conoce que las direcciones de difracción son determinadas solamente por la forma y el tamaño de la celda unitaria, así como del factor de temperatura. Encontramos que los valores del factor de temperatura para los diferentes metales fueron pequeños, del orden de 0,20 y redujeron sustancialmente el valor del parámetro S.

Luego del primer refinamiento se observó la presencia de reflexiones que no provenían del compuesto YBCO; estas reflexiones adicionales se observaban en el rango de  $28,5^\circ \leq 2\theta \leq 40^\circ$ , las cuales son señaladas por flechas en la figura 41. Los resultados de los parámetros relacionados con la bondad del ajuste fueron:  $R_p = 11,28\%$ ,  $R_{wp} = 16,53\%$ ,  $R_{exp} = 4,52\%$  y  $S = 3,67$ .

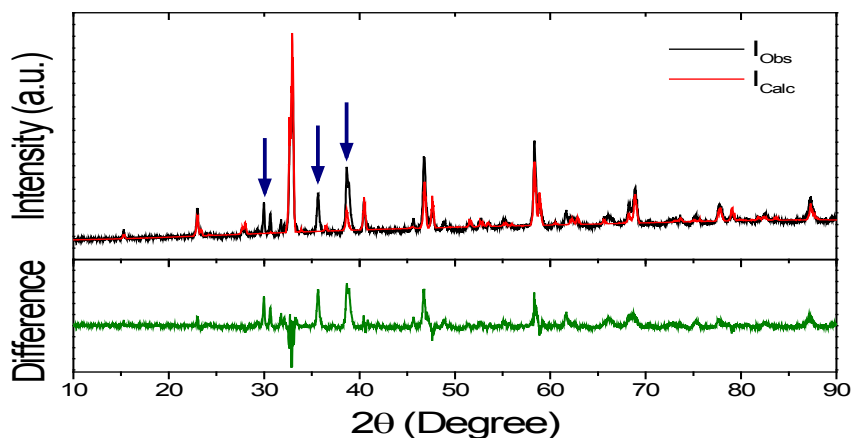
Para reducir el valor de los parámetros R y S, se consideró que los perfiles no indexados provienen de la fase secundaria: CuO y de las

fases espurias tales como,  $\text{BaCuO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$  e  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ , las cuales fueron incluidas en el refinamiento Rietveld, en base al diagrama de fase y a los trabajos previos encontrados en la literatura. Como información, las posiciones atómicas en la celda unitaria, de la fase secundaria  $\text{CuO}$  y de las fases espurias,  $\text{BaCuO}_2$  e  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ , se muestran en las tablas 11, 12 y 13, respectivamente. Adicionalmente en la tabla 14 se presenta información estructural.

Comenzamos a introducir cada una de las fases en el refinamiento Rietveld para observar la evolución del ajuste y obtener el valor del parámetro S mínimo.



**Figura 40.** Espectro de difracción de rayos X del YBCO preparado por la técnica sol-gel.



**Figura 41.** Espectro de difracción calculado (línea roja) junto con los datos observados (línea negra).

La diferencia entre los dos espectros presenta los valores iniciales:  $R_p = 11,28\%$ ,  $R_{wp} = 16,53\%$ ,  $R_{exp} = 4.52\%$  y  $S = 3,65$ . Las flechas señalan las reflexiones que no provienen del YBCO.

**Tabla 10.** Posiciones atómicas del compuesto YBCO (simetría Pmmm)

Átomo	Z	NºWyckoff	x/a	y/b	z/c	Ocupancia
Y	39	1h	0.5	0.5	0.5	1.0
Ba	56	2t	0.5	0.5	0.1843	1.0
Cu(1)	29	1a	0.0	0.0	0.0	1.0
Cu(2)	29	2q	0.0	0.0	0.3556	1.0
O(1)	8	1e	0.0	0.5	0.0	1.0
O(2)	8	2s	0.5	0.0	0.3779	1.0
O(3)	8	2r	0	0.5	0.3790	1.0
O(4)	8	2q	0.0	0.0	0.1590	1.0

<http://www.cryst.ehu.es/cgi-bin/cryst/programs/nph-table>

**Tabla 11.** Posiciones atómicas del compuesto CuO

Átomo	Z	NºWyckoff	x/a	y/b	z/c	Ocupancia
Cu	29	4a	0.25	0.2468	0.0	1.0
O	8	4a	-0.01150	0.4171	0.2537	1.0

<http://www.cryst.ehu.es/cgi-bin/cryst/programs/nph-table>

**Tabla 12.** Posiciones atómicas del compuesto BaCuO<sub>2</sub>

Átomo	Z	NºWyckoff	x/a	y/b	z/c	Ocupancia
Ba(1)	56	48j	0.0	0.1670	0.3114	1.0
Ba(2)	56	24h	0.0	0.6504	0.6405	1.0
Ba(3)	56	16f	0.3176	0.3176	0.3176	1.0
Cu(1)	29	48j	0.1610	0.7031	0.25	1.0
Cu(2)	29	24h	0.0	0.9471	0.9471	1.0
Cu(3)	29	12e	0.8459	0.0	0.0	1.0
Cu(4)	29	12e	0.5792	0.0	0.0	0.5
O(1)	8	48j	0.1092	0.1092	0.0074	1.0
O(2)	8	48j	0.4755	0.4755	0.2815	1.0
O(3)	8	48j	-0.0365	-0.0365	0.1362	1.0
O(4)	8	12d	0.25	0.5	0.0	1.0
O(5)	8	12e	0.7003	0.0	0.0	1.0
O(6)	8	48j	0.0	0.6091	0.2040	0.25

<http://www.cryst.ehu.es/cgi-bin/cryst/programs/nph-table>



**Tabla 13.** Posiciones atómicas del compuesto  $Y_2BaCuO_5$ 

Átomo	Z	NºWyckoff	x/a	y/b	z/c	Ocupancia
Y(1)	39	4c	0.2874	0.25	0.0118	1.0
Y(2)	39	4c	0.0706	0.25	0.3383	1.0
Ba	56	4c	0.9138	0.25	0.9477	1.0
Cu	29	4c	0.6431	0.25	0.7527	1.0
O(1)	8	8d	0.4127	-0.0595	0.2274	1.0
O(2)	8	8d	0.2112	0.4559	0.3272	1.0
O(3)	8	4c	0.1678	0.25	0.2167	1.0

<http://www.cryst.ehu.es/cgi-bin/cryst/programs/nph-table>

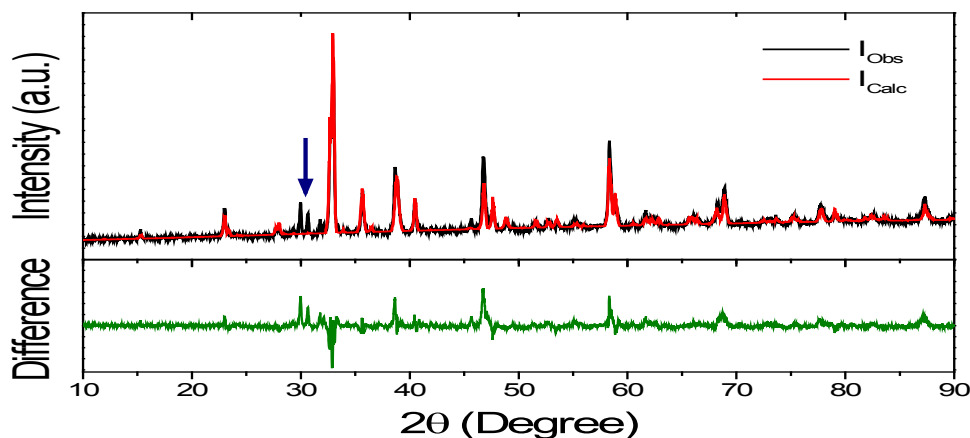
**Tabla 14.** Información estructural de las fases secundarias y espurias

Fase	Simetría	Nº Grupo Espacial	Estructura
CuO	C1c1	9	Monoclínica
BaCuO <sub>2</sub>	I432	211	Cúbica
Y <sub>2</sub> BaCuO <sub>5</sub>	Pnma	62	Ortorrónica
Y <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Pna2 <sub>1</sub>	33	Ortorrónica

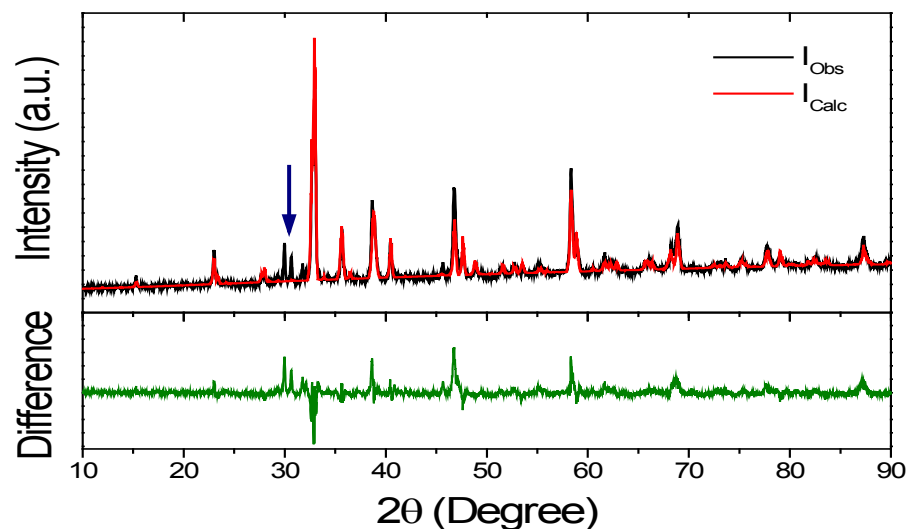
<http://www.cryst.ehu.es/cgi-bin/cryst/programs/nph-table>

Con la introducción de la fase CuO, se observa una mejor evolución de los parámetros de refinamiento:  $R_p = 9,06 \%$ ,  $R_{wp} = 13,04 \%$ ,  $R_{exp} = 4,52 \%$ ,  $S = 2,88$ , en el rango  $32 \leq 2\theta \leq 40$  grados. Entonces la presencia de la fase precursora de CuO tiene un mayor peso porcentual entre las fases presentes del YBCO ( $S: 3,65 \rightarrow 2,88$ ).

Posteriormente se introdujo la fase  $\text{BaCuO}_2$ , pero el valor de los parámetros R y S no sufrió mayor variación, tal como se puede observar en el gráfico 42,  $R_p = 9,05 \%$ ,  $R_{wp} = 13,02 \%$ ,  $R_{exp} = 4,52 \%$ ,  $S = 2,88$ . Por lo tanto, la cantidad de fase  $\text{BaCuO}_2$  presente se encuentra por debajo del 1% (como se explicará más adelante). Pero es posible observar claramente la presencia de dicha fase mediante la espectroscopia Raman. Cabe decir que las trazas de impurezas tal como  $\text{BaCuO}_2$  no podrían ser fácilmente detectadas por los rayos X pero sí por Raman a pesar de la existencia de fracciones muy pequeñas de impurezas. Esto es debido a, por un lado, que los compuestos semiconductores o aislantes de las fases espurias tiene una sección transversal mucho más grande que la del YBCO superconductor.



**Figura 42.** Espectro de difracción calculado (línea roja) junto con los datos observados (línea negra) introduciendo la fase secundaria de  $\text{CuO}$ . La diferencia entre los dos espectros presenta los valores:  $R_p = 9.06 \%$ ,  $R_{wp} = 13.04 \%$ ,  $R_{exp} = 4.52 \%$ ,  $S = 2.88$ . La flecha señala las reflexiones que no provienen del YBCO ni del  $\text{CuO}$ .



**Figura 43.** Espectro de difracción calculado (línea roja) junto con los datos observados (línea negra) introduciendo la fase secundaria de CuO y la fase espuria de BaCuO<sub>2</sub>. La diferencia entre los dos espectros presenta los valores:  $R_p = 9.05 \%$ ,  $R_{wp} = 13.02 \%$ ,  $R_{exp} = 4.52 \%$ ,  $S = 2.88$ .

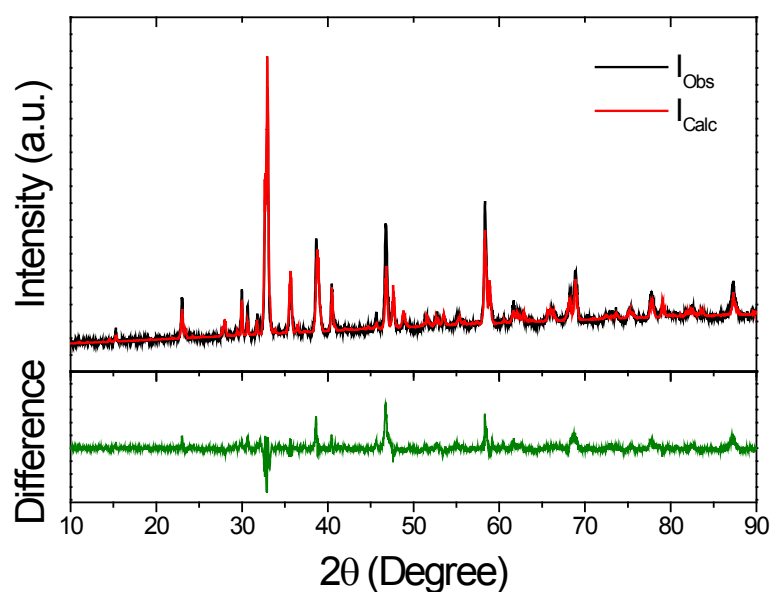
y por otro lado, el análisis mediante los rayos X convencionales es de todo el volumen de la muestra y no puede ser localizado (la sección eficaz de los rayos X es del orden de milímetros, mientras en Raman del orden de micras) y consecuentemente la existencia de fracciones volumétricas de fases espurias por debajo de 5% son algunas veces difíciles de detectar.

Al quedar por refinar las reflexiones a ángulos menores del pico máximo ( $2\theta \leq 32.91^\circ$ ), se introdujeron entonces las fases espurias Y<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> para mejorar la evolución de los parámetros R y S. La figura 44 muestra los resultados finales del refinamiento Rietveld con valores de los parámetros:  $R_p = 8,37 \%$ ,  $R_{wp} = 11,72 \%$ ,  $R_{exp} = 4,52 \%$ ,  $S = 2,59$ .

Se ha disminuido el valor del parámetro S de 3,65 a 2,59. También se realizó el refinamiento con las fases precursoras de BaO e  $Y_2O_3$  pero no se obtuvo mayor o ninguna evolución del parámetro S. El programa DBWS9807 permite obtener un análisis cuantitativo de fases, reportando la fracción de masa y molar de cada una de las fases refinadas, los resultados se muestra en la tabla 6. Como se observó en el principio del análisis la fase precursora CuO tiene una mayor presencia porcentual que las fases espurias, este resultado está muy relacionado con el proceso de obtención de la solución precursora a partir de las fases precursoras, una parte de la solución no ha reaccionado para producir el compuesto YBCO y ha dado lugar a la formación de otras fases a la temperatura de síntesis. Es necesario un mayor análisis mediante la microscopía de barrido o transmisión para comentar donde se encuentran dichas fases presentes en o entre los cristalitas de YBCO. Por otro lado, tan solo la fase espuria de  $Y_2BaCuO_5$  reporta una mayor presencia que las otras dos fases consideradas. Cabe señalar que la actual presencia de dichas fases no participa del estado superconductor de los cristalitas de YBCO, pues son fases aislantes, pero en una mayor proporción pueden interferir en el paso de la corriente superconductora como barreras y por lo tanto anular el estado superconductor de los granos de YBCO.

El fondo del espectro de rayos X fue refinado a un polinomio de quinto grado, denotado por la ecuación:

$$y = 229.85 + 121.66x + 10.41x^2 - 8.45x^3 + 1.98x^4 - 0.23x^5 \quad (3)$$



**Figura 44.** Espectro de difracción calculado (línea continua) junto con los datos observados (línea negra) introduciendo la fase secundaria de CuO y las fases espurias de BaCuO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub>. La diferencia entre los dos espectros presenta los valores finales:  $R_p = 8.37\%$ ,  $R_{wp} = 11.72\%$ ,  $R_{exp} = 4.52\%$ ,  $S = 2.59$ .

**Tabla 15.** Determinación de la presencia del porcentaje de cada fase

<b>Fase</b>	<b>% Masa</b>	<b>% Molar</b>
YBCO	57.21	16.51
CuO	32.70	79.02
BaCuO <sub>2</sub>	0.25	0.20
Y <sub>2</sub> BaCuO <sub>5</sub>	8.08	3.39
Y <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.76	0.88

Refinamiento Rietveld del YBaCuO sintetizado

Finalmente, el compuesto YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>z</sub> exhibe un rango de homogeneidad para el contenido de oxígeno en la muestra,  $z: 6.0 \leq z \leq 7.0$ . En base a las medidas de magnetometría SQUID (acrónimo de *superconducting quantum interference device*) se obtuvo la temperatura crítica superconductora de 92K en las medidas de momento magnético característica en muestras con  $x$  cercanas al valor de 7. Es posible tener una estimación del contenido de oxígeno en la muestra de YBCO solgel mediante la ecuación (4) propuesta por Y. T. Pavlyukhin y colaboradores, que relaciona los parámetros de red, obtenidos mediante el refinamiento Rietveld, con la cantidad oxígeno en la estructura (O<sub>z</sub>). Por lo tanto, el subíndice para el átomo de oxígeno correspondía a  $6.86 \pm 0.05$ .

$$z = 7.5 - 65 \left( \frac{c}{3\sqrt{ab}} - 1 \right) \quad (4)$$

#### **4.4. Aplicaciones de los materiales superconductores.**

Las potenciales aplicaciones tecnológicas del compuesto superconductor YBCO son: cables para el transporte de la energía eléctrica, transformadores eléctricos, dispositivos sensores de campo magnético, dispositivos en el equipo de Resonancia Magnética Nuclear, entre otras.

Estas aplicaciones transformarán el panorama electrónico actual y producirán una nueva revolución electrónica en los próximos años. Además, esta temperatura crítica superconductora de 92 K se encuentra por encima de la temperatura de ebullición del nitrógeno líquido ( $N_2 \approx 77$  K), la cual abre una enorme e increíble oportunidad para preparar, caracterizar e investigar materiales cerámicos superconductores en una realidad científica como la peruana.

## CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

### CONCLUSIONES

- Se ha logrado obtener el compuesto  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  a través del método de Síntesis por Sol-Gel, comprobándose que presenta las características de un superconductor, cuya estructura es de una triple perovskita.
- Los datos óptimos experimentales para la síntesis se dio a través de la reacción de metátesis con la correspondiente formación del precursor a base de oxalatos de Y, Ba y Cu en proporción estequiométrica de 1:2:3 a un pH de 5,6. La temperatura de calcinación y sinterización del precursor óptima fue de  $880^\circ\text{C}$ .
- Se ha realizado el refinamiento de la estructura cristalina del superconductor obtenido, tomando como base la estructura de una triple perovskita cuyos datos cristalográficos han sido corroborados.



- El método de Rietveld ha demostrado ser una potente herramienta para la obtención de información estructural y el análisis cuantitativo de fases a partir de difractogramas de polvo. Se ha cuantificado la presencia de la fase secundaria CuO y espuria  $Y_2BaCuO_5$  en el YBCO superconductor.
- En la síntesis del compuesto YBCO por la ruta del sol-gel, la pureza de la fase del producto final depende mucho de la homogeneidad del gel. Una distribución homogénea de los iones metálicos en el gel conlleva a la formación de la fase pura del óxido superconductor, exhibiendo una temperatura crítica superconductor máxima de 92K.
- Los parámetros de red de la celda unidad de la estructura cristalina del  $YBa_2Cu_3O_7$  sintetizado por el método Sol-Gel y evaluado con el Refinamiento Rietveld son:  $a = 3,8227\text{Å}$ ,  $b = 3,8832\text{Å}$  y  $c = 11,6802\text{Å}$ , corroborándose que se trata de una estructura del sistema ortorrómbico.

## RECOMENDACIONES

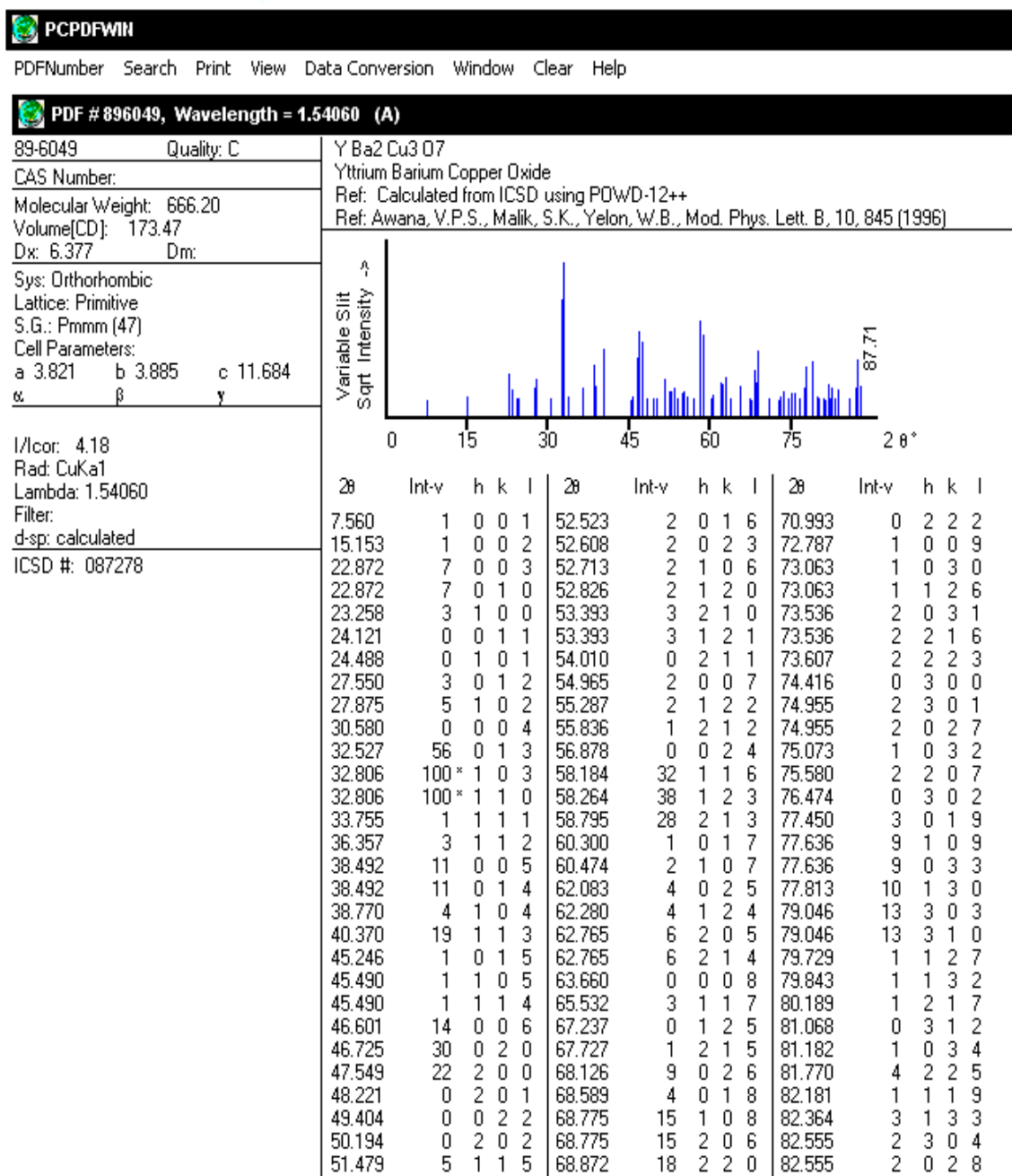
- Se recomienda modificar la estructura cristalina del superconductor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , sustituyendo en forma parcial los elementos químicos de su estructura con fines de realizar los respectivos estudios cristalográficos y proponer algunos planteamientos que permitan explicar el fenómeno de la superconductividad.
- Se recomienda emplear sistemas de medición eléctrica y magnética para corroborar la presencia nula de la resistencia al paso de la corriente y verificar la presencia de la levitación magnética, características importantes en los cerámicos superconductores de estructura triple perovskita.

**BIBLIOGRAFÍA.**

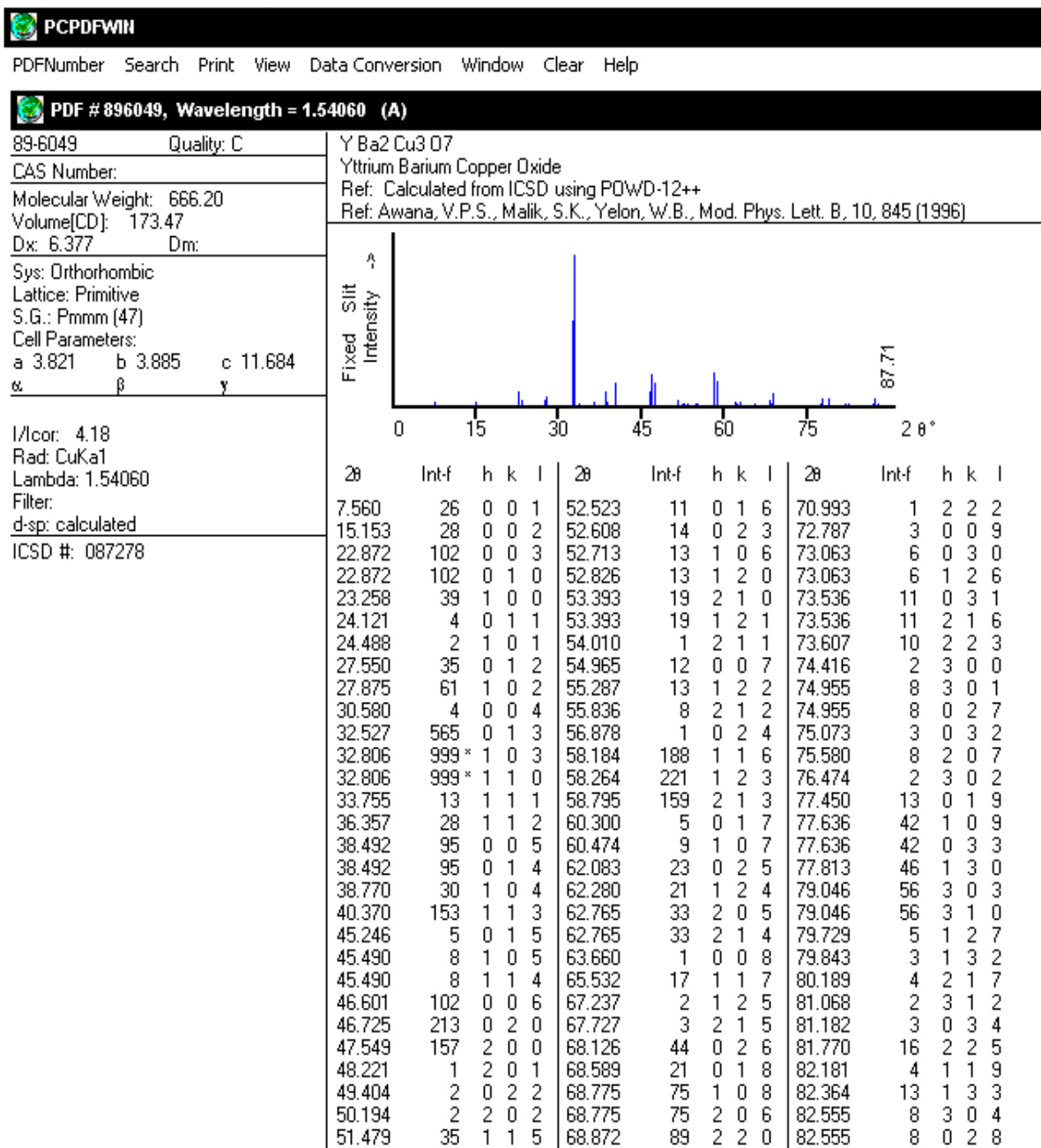
- [1] M. K. Wu y colaboradores. *Phys Rev. Lett.* **58** (1987) 908 – 910.
- [2] P. Yam. *Sci. Am.* December (1993) 118 – 126.
- [3] J. D. Jorgensen y colaboradores. *Phys. Rev. B.* **36** (1987) 3608 – 3615.
- [4] A. Bustamante y colaboradores. *Rev. Quím. Ing. Quím.* **7** (2004) 3 – 8.
- [5] K. Taylor. “High temperature superconductors – crystal growth and characterization”. Page 1. *in* Studies of High Temperature Superconductors Vol. **6**. Edited by A. Narlikar. Nova Publishers, Inc. 1990.
- [6] Xiao-Dong Chen y colaboradores. *Rev. Sci. Instrum.* **58** (1987) 1565 – 1571.
- [7] M. Kakinaha. *J. Sol-Gel. Sci. and Technol.* **6** (1996) 7 – 55.
- [8] Wright, John D. and Sommerdijk. “Sol-Gel Materials Chemistry and Applications”. Ed. Taylor & Francis Books Ltda. London. 97 – 106. (2003).
- [9] Brinker, C.J and Scherer, G.W. “Sol-Gel Science: The physics and chemistry of Sol-Gel processing”. 60 – 70. Ed. Academic Press. London. (1990).

- [10] Pierre, Alain C. "Introduction to Sol-Gel processing". Ed. Kluwer Academic Publishers. 124 – 129. (1998).
- [11] G. Rama Rao y colaboradores. J. Alloys. Comp. **217** (1995) 200 – 208.
- [12] M. Murakami. "Melt processed high-temperature superconductors". Chapter 2, page 15. Ed. World Scientific Publishing Co. Ltd. 1992.
- [13] J. C. González y colaboradores. Physica C **354** (2001) 375 – 378.
- [14] PFE32 program, disponible gratis en:  
<http://www.lanacs.ac.uk/people/cpaap/pfe/>
- [15] R. A. Young y colaboradores. J. Appl. Cryst. **15** (1982) 430 – 438.
- [16] R. A. Young. "The Rietveld method". Chapter 1, pag 35. Oxford university press.1996.
- [17] Y. T. Pavlyukhin et al. Solid StateComm. **72** (1989) 107 – 112.
- [18] Orellana,E. (1982): Prospección Geoeléctrica en corriente continua. (Paraninfo,SA), Madrid.

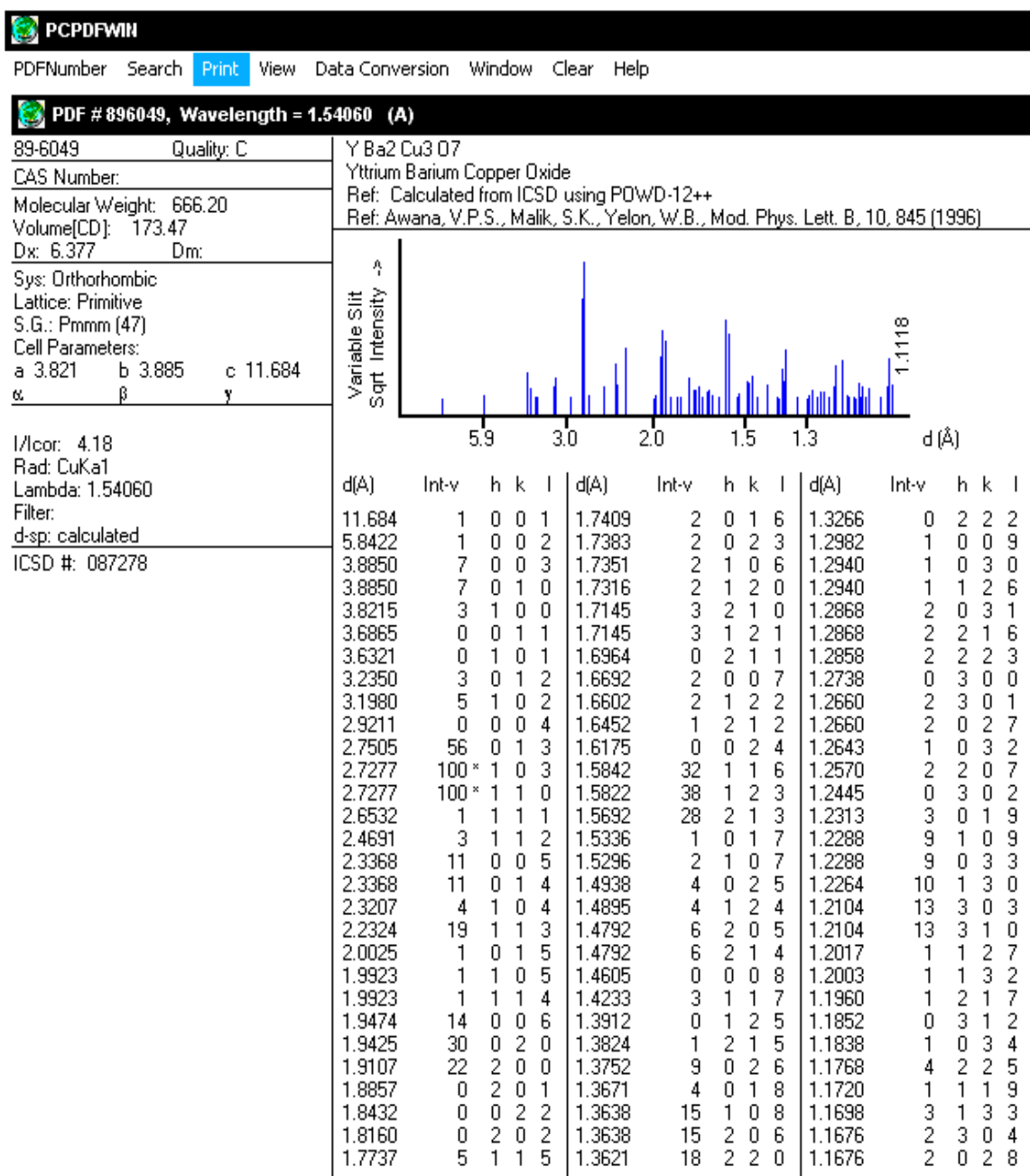
**ANEXO 1:** Datos del PCPDFWIN 89-6049 correspondiente al  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  en función al ángulo  $2\theta$  con todos los planos difractados.



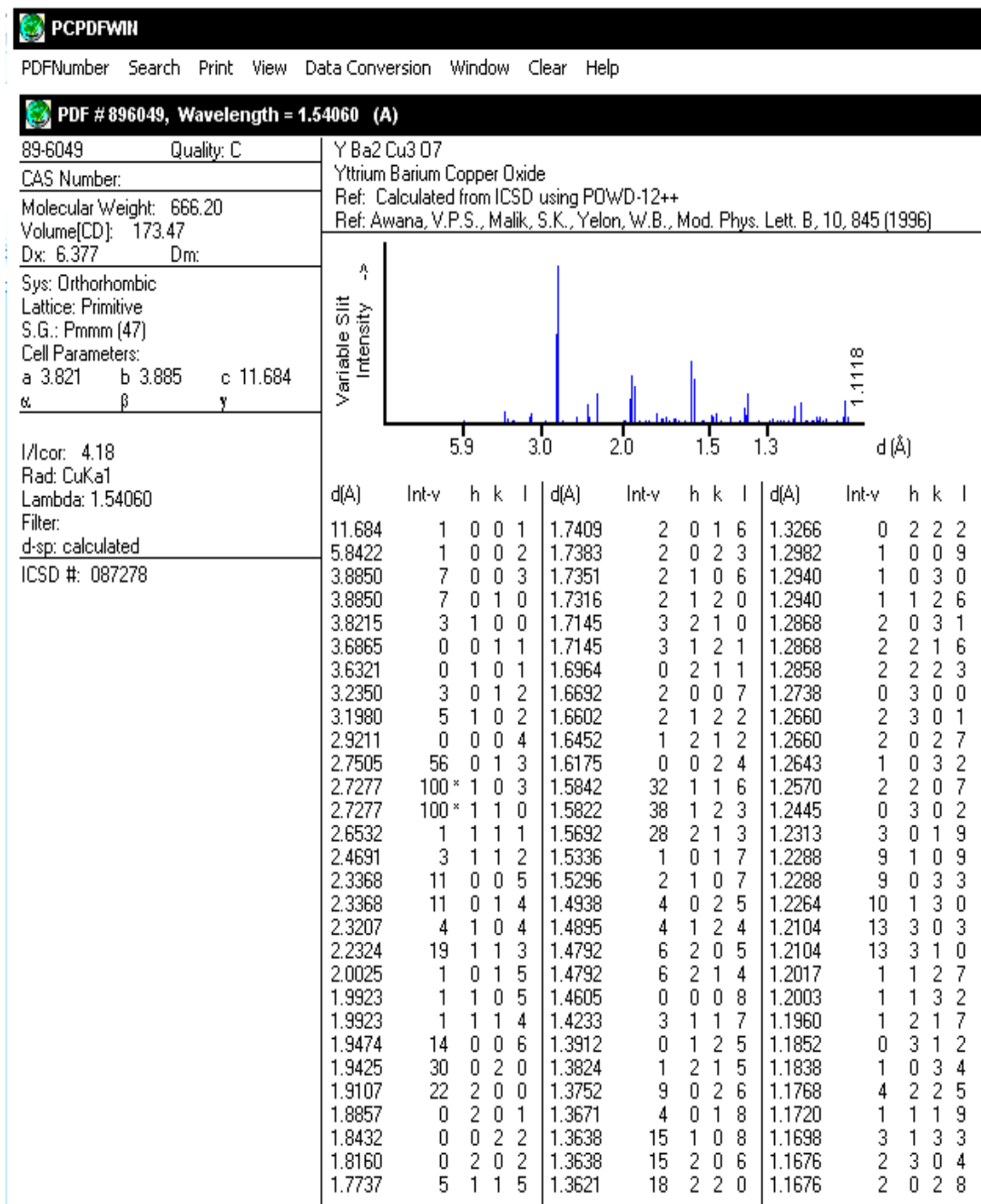
**ANEXO 2:** Datos del PCPDFWIN 89-6049 correspondiente al  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  en función al ángulo  $2\theta$  con los planos de difracción más importantes de la estructura cristalina.



**ANEXO 3:** Datos del PCPDFWIN 89-6049 correspondiente al  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  en función a la distancia interplanar hkl de todos los planos difractados.

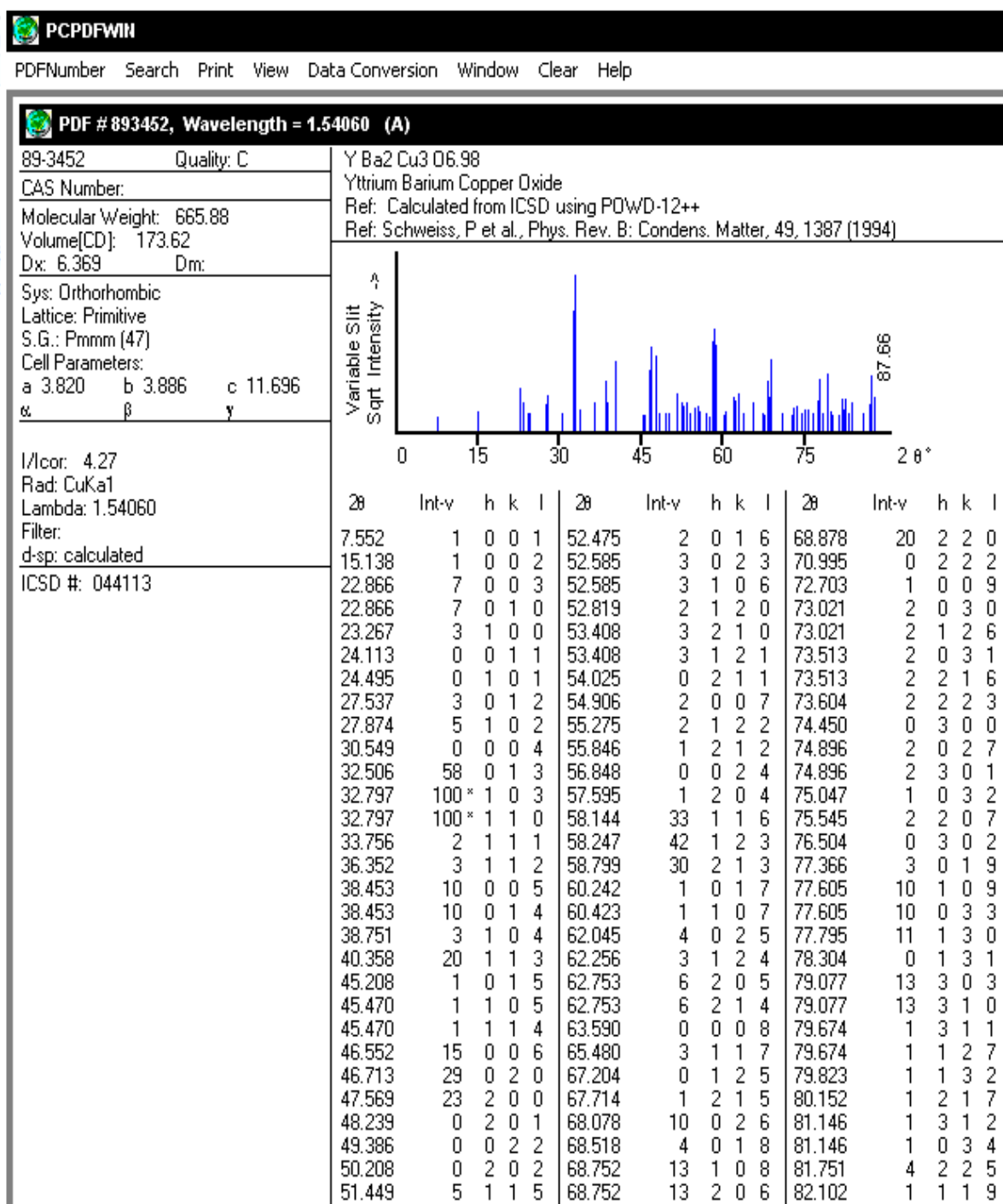


**ANEXO 4:** Datos del PCPDFWIN 89-6049 correspondiente al  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  en función a la distancia interplanar  $hkl$  de los planos difractados más importantes de la estructura cristalina.

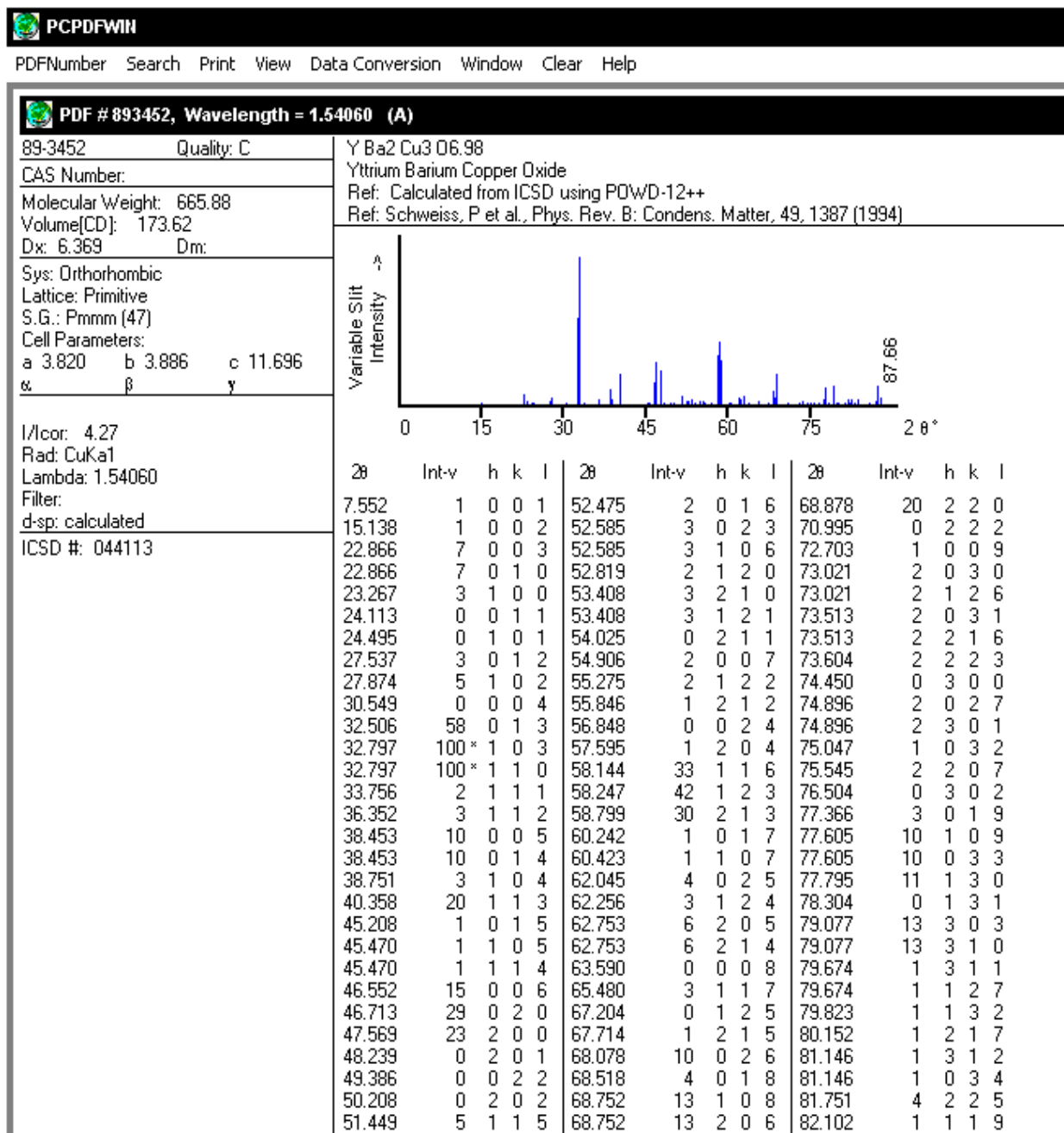




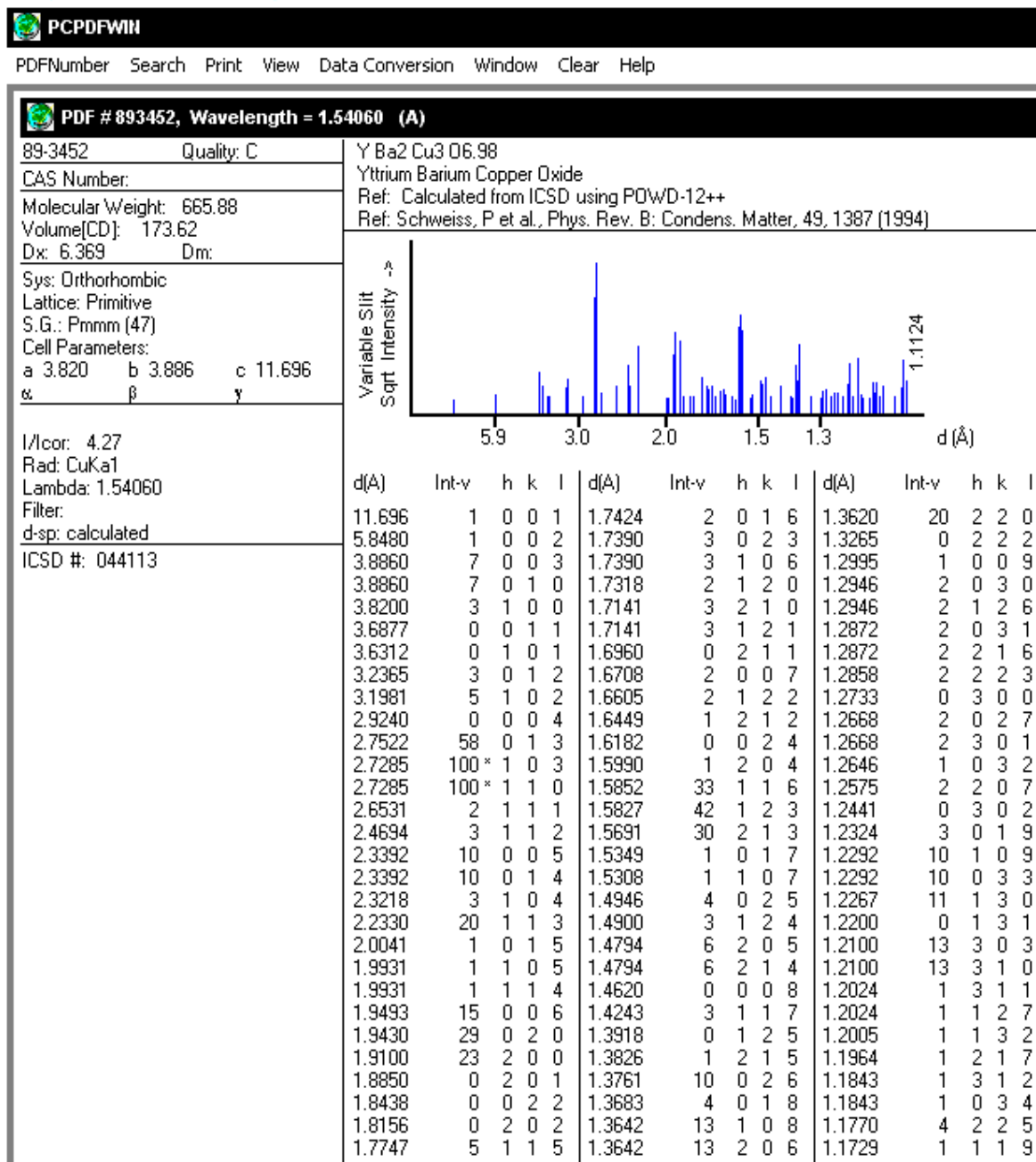
**ANEXO 5:** Datos del PCPDFWIN 89-3452 correspondiente al  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.98}$  en función al ángulo  $2\theta$  con todos los planos difractados.



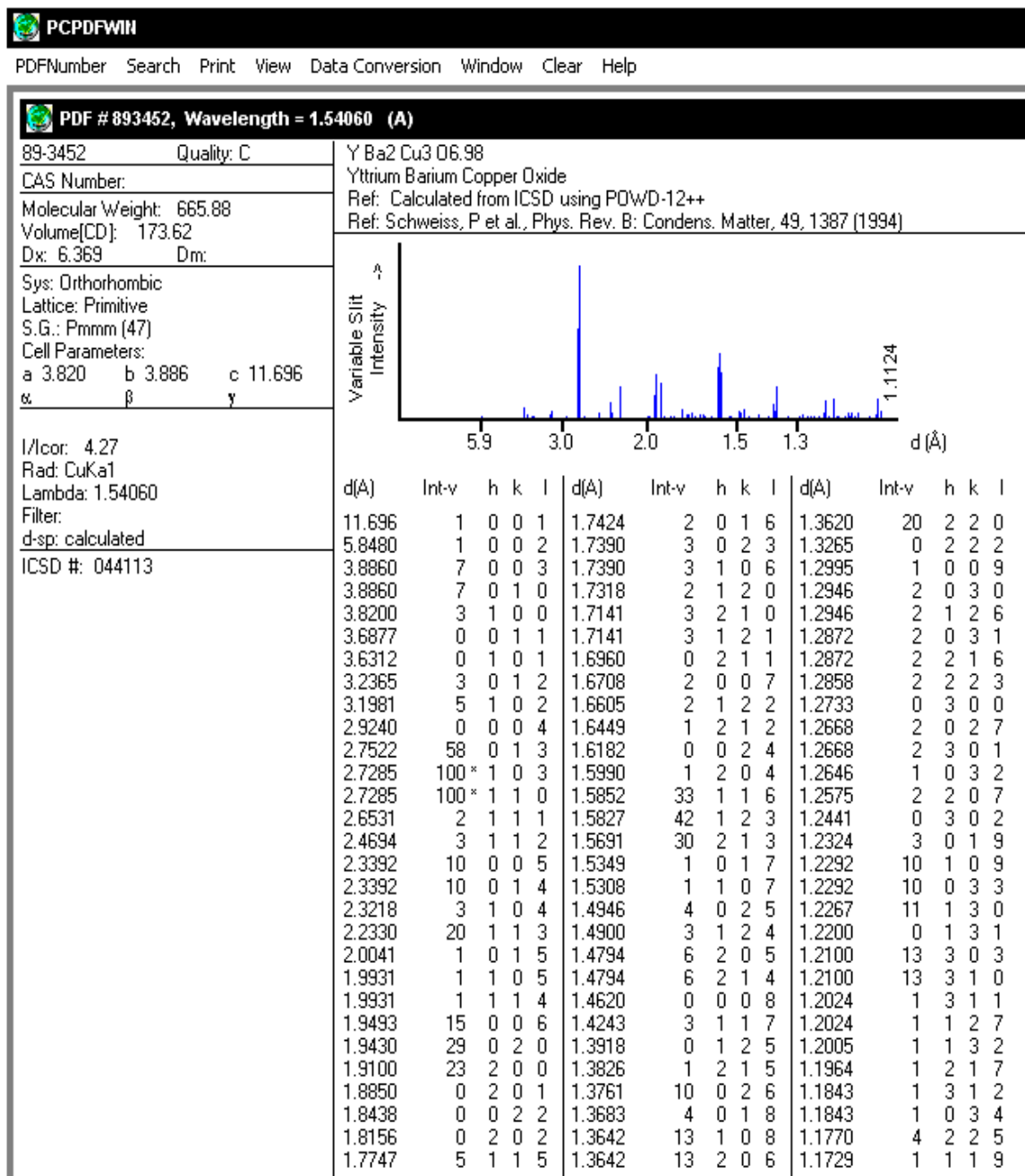
**ANEXO 6:** Datos del PCPDFWIN 89-3452 correspondiente al  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.98}$  en función al ángulo  $2\theta$  con los planos de difracción más importantes de la estructura cristalina.



**ANEXO 7:** Datos del PCPDFWIN 89-3452 correspondiente al  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.98}$  en función a la distancia interplanar hkl de todos los planos difractados



**ANEXO 8:** Datos del PCPDFWIN 89-3452 correspondiente al  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.98}$  en función a la distancia interplanar  $hkl$  de los planos difractados más importantes de la estructura cristalina.



## CURRICULUM VITAE: ANA MARÍA OSORIO ANAYA.



**PROFESION  
CENTRO LABORAL.**

Ingeniero Químico  
UNMSM.Facultad de Química e Ingeniería  
Química.  
Departamento Química Inorgánica (1982-a la  
fecha)

### 1. ESTUDIOS UNIVERSITARIOS

**ESTUDIOS DE ANTEGRADO: Ingeniería Química**

Universidad Nacional del Centro del Perú – Huancayo. (1974 –1978)

**ESTUDIOS DE POSTGRADO**

- Estudios Concluídos de Maestría en Ciencias: Ingeniería Geológica.  
Universidad Nacional de Ingeniería. UNI. Facultad de Ingeniería Geológica  
Minera y Metalúrgica. (1988 – 1990).
- Estudios concluidos de Doctorado en Ciencias Químicas.  
Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Facultad de Química e  
Ingeniería Química. ( 2005 – 2007 )
- Estudios concluidos de Maestria en Química: Mención Química Analítica.  
Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Facultad de Química e  
Ingeniería Química. (2011– 2013).

## **2. A) EXPERIENCIA EN ACTIVIDADES DE INVESTIGACIÓN NACIONALES.**

- Responsable del Proyecto de Investigación : “Síntesis de nanopartículas de oro y su potencial aplicación en la detección de células tumorales II”. Facultad de Química e Ingeniería Química. UNMSM. 2013.
- Responsable del Proyecto de Investigación : “Síntesis de nanopartículas de oro y su potencial aplicación en la detección de células tumorales”. Facultad de Química e Ingeniería Química. UNMSM. 2012.
- Responsable del Proyecto de Investigación : “Estabilización de nanopartículas de oro en arcillas montmorilloníticas”. Facultad de Química e Ingeniería Química. UNMSM. 2011.
- Responsable del Proyecto de Investigación : “Síntesis y Caracterización de nanopartículas de oro”. Facultad de Química e Ingeniería Química. UNMSM. 2010.
- Responsable de Proyectos de Investigación de Superconductores. Facultad de Química e Ingeniería Química. UNMSM. 209, 2008, 2007, 2006.

### **A.1 AREAS DE INVESTIGACIÓN:**

- Investigación en minerales arcillosos del País. (1998 – a la fecha)
- Investigación en Síntesis de Materiales Superconductores. (2004 – a la fecha).
- Investigación en síntesis de nanopartículas. (2007 – a la fecha).

### **A.2 PREMIO Y DISTINCIONES**

- Ganadora Proyecto FINCyT 2013- Investigación Aplicada.
- Premio al mejor investigador 2009 de la Facultad de Química e Ingeniería Química otorgado por el Vicerrectorado de Investigación. Mayo 2010.

- Diplomas al Mérito Científico grupo de Investigación Estudiantil “Sol-Gel”. Facultad de Química e Ingeniería Química. UNMSM, otorgado por el Vicerectorado de Investigación UNMSM. 2007,2008,2009 y 2010.

### **B) EXPERIENCIA EN ACTIVIDADES DE INVESTIGACIÓN INTERNACIONALES.**

- Expositora Congreso Mundial de Química. Puerto Rico.2011
- Expositora en el Congreso Latinoamericano de Química. Cartagena de las Indias. Colombia. 2010.
- Pasantía en el Laboratorio de Temperaturas Bajas del Centro Atómico Nuclear de Bariloche, Argentina. Noviembre 2007.
- “Tools and Tehniques of Nanoscience”. San José de Costa Rica. Pan-American Advanced Studies Institute. Junio 2006.
- “Segunda Escuela de síntesis de materiales por el método Sol-gel”. Universidad de Buenos Aires, UBA. Argentina. Setiembre-Octubre. 2005

### **3. PUBLICACIONES Y PROYECCIÓN SOCIAL**

- Autora y co-autora de publicaciones nacionales e internacionales.
- Organizadora I SIMPOSIO PERUANO DE NANOTECNOLOGÍA. 2012.
- Organizadora de Curso “ Actualización para profesores de Educación Secundaria: Química. 2004 a la fecha.
- Miembro del Comitè Directivo de la Sociedad Química del Perú.(2008- a la fecha).
- Miembro del Grupo de Superconductividad de la Facultad de Ciencias Físicas de la UNMSM. (2004- a la fecha).
- Presidenta y Asesora del Grupo de Investigación Sol-Gel de la Facultad de Química e Ingeniería Química de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos.

## CURRICULUM VITAE ANA MARIA OSORIO ANAYA



**PROFESSION:** Chemical Engineer

**LABOR CENTER:** UNMSM. Facultad of Chemistry and Chemical Engineering .

inorganic chemistry department ( 1982 - present )

### 1. UNIVERSITY STUDIES

**ANTEGRADE STUDIES :** Chemical Engineering.

National University Central of Peru - Huancayo. (1974 -1978)

### POSTGRADUATE STUDIES

• **Concluded studies Master of Science : Engineering Geology .**

National Engineering University . UNI . School of mining and metallurgical engineering geology . ( 1988-1990 ) .

• **Concluded studies Phd in Chemistry .**

National University of San Marcos. Faculty of Chemistry and Chemical Engineering . (2005 - 2007).

• **Concluded Master studies in Chemistry : Analytical chemistry mention.**

National University of San Marcos. Faculty of Chemistry and Chemical Engineering . (2011 - 2013) .



## 2. A) EXPERIENCE IN NATIONAL RESEARCH.

- Responsible of the research project : "Synthesis of gold nanoparticles and their potential application in the detection of tumor cells II " . Faculty of Chemistry and Chemical engineering . UNMSM. 2013.
- Responsible of the research project : "Synthesis of gold nanoparticles and their potential application in the detection of tumor cells." Faculty of Chemistry and Chemical engineering . UNMSM. 2012.
- Responsible of the research project : " Stabilization of gold nanoparticles montmorilloníticas clays ." Faculty of Chemistry and Chemical engineering . UNMSM. 2011.
- Responsible of the research project : "synthesis and characterization of gold nanoparticles ." Faculty of Chemistry and Chemical engineering . UNMSM. 2010.
- Responsible for Superconducting Research Projects. Faculty of Chemistry and Chemical Engineering. UNMSM. 2009, 2008, 2007, 2006.

### A.1 RESEARCH AREAS

- Research on clay minerals in the country. ( 1998 - present )
- Research on synthesis of superconducting materials . (2004 - present ) .
- Research on synthesis of nanoparticles. (2007 - present) .

### A.2 AWARDS AND DISTINCTIONS

- Winner PROYECT FINCyT 2013 Applied Research.
- Prize 2009 for the best researcher of the Faculty of Chemistry and Chemical Engineering awarded by the office of research- UNMSM . May 2010.
- Scientific merit diplomas student research group " Sol- Gel" . Faculty of Chemistry and Chemical Engineering . Awarded by the vice-chancellor for research UNMSM. 2007,2008,2009 and 2010 .

## **B) EXPERIENCE OF INTERNATIONAL RESEARCH ACTIVITIES.**

- “Polymer and Composite Materials from Renewable Resources and Biorefinery”. San Jose, Costa Rica . Pan- American Advanced Studies Institute, August 2013.
- Speaker World Chemistry Congress . Puerto Rico.2011
- Speaker at the latin american congress of chemistry. Cartagena of the Indies. Colombia . 2010.
- Internship in the low temperature laboratory of nuclear atomic center of Bariloche , Argentina . november 2007 .
- “Tools and tehcniques of nanoscience " . San Jose, Costa Rica . Pan- American Advanced Studies Institute. June 2006 .
- “Second school of synthesis of materials by the Sol-Gel method " . University of Buenos Aires , UBA . Argentina . September -october . 2005

## **3. PUBLICATIONS AND SOCIAL PROYECCION**

- Author and co -author of national and international publications .
- Organizing I Symposium Peruvian Nanotechnology . 2012
- Organizing course "update for secondary school teachers : Chemistry . 2004 to date .
- Member of the steering committee of the Chemical Society of Peru . (2008 - to date)
- Member of superconductivity group school of physical sciences of San Marcos . (2004 - present ) .
- President 's advisory group and sol- gel research school of Chemistry and Chemical Engineering of the National University of San Marcos .