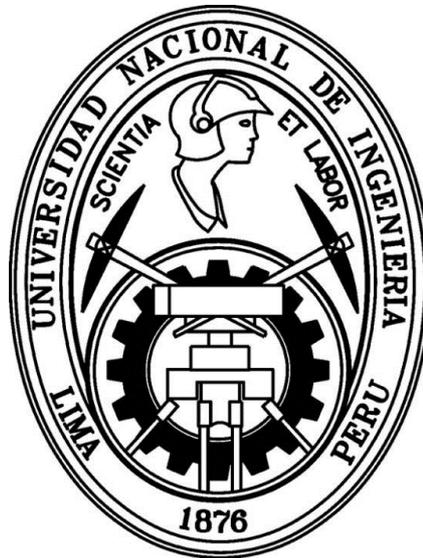


UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA  
FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL  
SUPERCONDUCTOR  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  DE ALTA  
TEMPERATURA CRÍTICA”**

PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE  
MAESTRO EN CIENCIAS EN FÍSICA

ELABORADO POR:

**Jean Carlos Rodriguez Estela**

ASESOR:

Dr. Antonio Nolberto Lazo Jara

LIMA - PERÚ

2018

A mis queridos padres: Rosa y Luis,  
a mis hermanos y sobrinos,  
a mis queridos abuelos.

## **Agradecimientos**

Quisiera iniciar estas líneas de agradecimiento a los colegas que me apoyaron incondicionalmente. Agradecer a mi asesor Dr. A. Lazo y al Dr. H. Loro por la motivación y apoyo logístico en la realización de esta investigación. A Prof. A. Baruk y Mg. P. Mendoza por las facilidades de los materiales para primeras pruebas. Un entusiasmado agradecimiento al Dr. J. Bravo y al Ing. A. Iparraguirre (INGENIEROS FA) por la caracterización por difracción de rayos X.

También quisiera expresar mi agradecimiento a los investigadores del Laboratorio de Bajas Temperaturas del Centro Atómico de Bariloche que me recibieron afectuosamente y que generosamente transmitieron sus experiencias y conocimientos. Mi gratitud en especial a Dr. J. Guimpel, Dr. Nieva y Dr. A. Tolley por el recibimiento incondicional y las mediciones realizadas en sus laboratorios.

Agradecer también el apoyo de los colegas del Centro de Investigaciones Tecnológicas, Biomédicas y Ambientales de la UNMSM, en especial al Dr. Carlos Landauro y al Dr. Justiniano Quispe por las mediciones realizadas en su laboratorio.

Finalmente, agradecer al programa de maestría UNI-CONCYTEC, convenio Nro 167, sin su financiamiento no hubiese sido posible desarrollar esta inquietud científica y continuar con el lado que más me apasiona de la ciencia, la investigación.

# ÍNDICE DE CONTENIDO

ABSTRACT	vi
RESUMEN	vii
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 1 – Marco teórico	3
1.1 – Breve historia de la superconductividad	3
1.2 – Revisión del estado del arte	6
1.2.1 – Revisión de métodos de síntesis del YBCO	7
1.2.2 – Estructura cristalina del Y123 y Y358	13
1.2.3 – Efectos de oxígeno en Y123	15
1.3 – Conceptos básicos de superconductividad	17
1.3.1 – Propiedades de los superconductores	17
1.3.2 – Clasificación de los superconductores	20
1.4 – Modelo de estado crítico de Bean	23
1.5 – Aplicaciones de superconductores de alta temperatura	25
1.5.1 – Tecnología magnética	25
CAPÍTULO 2 – Materiales y métodos.	27
2.1 – Método de síntesis por combustión en solución	27
2.2 – Balance estequiométrico	30
2.2.1 – Balance estequiométrico para la fase $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ (Y123)	31
2.3 – Técnica de difracción de rayos X	33
2.3.1 – Tamaño de grano y tamaño de cristalito	35
2.4 – Técnica de microscopía electrónica de transmisión	37
2.5 – Técnica de transporte eléctrico por el método de 4 puntas	40
2.6 – Técnica de magnetometría SQUID	46
2.6.1 – Transición bajo campo	48
2.6.2 – Ciclo de magnetización y densidad de corriente crítica $J_c$	50
CAPÍTULO 3 – Preparación y caracterización estructural	52
3.1 – Preparación de los polvos de YBCO	52
3.1.1 – Materiales usados para la preparación	52
3.1.2 – Reacción de combustión en solución	55
3.1.3 – Tratamientos térmicos	55
3.2 – Caracterización estructural por difracción de rayos X	57
3.2.1 – Influencia del tratamiento térmico	57

3.2.2 – Resultados de difracción de rayos X	59
3.3 – Caracterización microestructural por microscopia electrónica de transmisión	62
3.3.1 – Resultados del microscopio electrónico de transmisión	62
CAPÍTULO 4 – Caracterización eléctrica y magnética	68
4.1 – Caracterización eléctrica por el método de 4 puntas	68
4.1.1 – Resultados de resistividad	68
4.1.2 – Resultados de magnetoresistencia	70
4.2 – Caracterización magnética por magnetometría SQUID	72
4.2.1 – Resultados de la magnetización ZFC y FC	73
4.2.2 – Resultados de ciclo de magnetización vs campo magnético H	77
CAPÍTULO 5 – Conclusiones y sugerencias	83
5.1 – Conclusiones	83
5.2 – Sugerencias y trabajos futuros	85
BIBLIOGRAFÍA	86
ANEXO I: Refinamiento por el método de Le Bail	88
ANEXO II: Presentación del trabajo en eventos y artículo publicado en la tesis	90

# ABSTRACT

The  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  superconducting powders were prepared by the method of solution combustion synthesis using a thermal blanket type furnace using nitrates of Y, Ba and Cu, and a mixture of urea and glycine as fuels. All the reactants were stoichiometrically balanced according to the principle of propellant chemistry to obtain the  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  phase. The obtained powders required a post-reaction heat treatment at  $920^\circ C$  for 2h in air.

The X-ray diffraction (XRD) characterization showed that the synthesized powder has a predominant  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  superconducting phase with an orthorhombic crystal structure and complementary non-superconducting phases such as  $Y_3Ba_8Cu_5O_{18-\delta}$  and  $Y_2Ba_1Cu_1O_5$ . The average crystallite size was 65 nm calculated according to the Le Bail's method. However, the results by transmission electron microscopy (TEM) showed that most of the grains had an average diameter of 300 nm. This difference is because in a grain can be formed by one or more crystallites.

The measurement of electrical transport by the 4-probe method and SQUID magnetometry indicated the critical temperature  $T_c \sim 91 K$  and  $T_c \sim 92 K$  for ZFC and FC magnetization, respectively. In addition, the magnetoresistance measurement by 4-probe method using PPMS indicated the critical temperature  $T_c \sim 92 K$  and showed that the sample was strongly sensitive to applied magnetic fields. The magnetic hysteresis loops M-H had a superconducting behaviour for low and high magnetic fields on the sample at 10 K and 50 K with critical fields  $H_{c1} \sim 1 kOe$  y  $H_{c1} \sim 162 Oe$ , respectively. The critical current density was  $16 MAcm^{-2}$  at 10 K and 0.8 T of applied field and  $0.74 MAcm^{-2}$  at 50 K and 1 T which were calculated according to Bean's critical state model.

## RESUMEN

Los polvos superconductores  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  fueron preparados por el método de síntesis por combustión en solución usando un horno tipo manta térmica a partir de nitratos de Y, Ba y Cu, y una mezcla de urea y glicina como combustibles. Todos los reactantes fueron balanceados estequiometricamente de acuerdo al principio de propelente para obtener la fase  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . Los polvos obtenidos necesitaron un tratamiento térmico posterior a la reacción a  $920\text{ }^\circ\text{C}$  por 2h en aire.

La caracterización por difracción de rayos x (DRX) mostró que los polvos sintetizados tienen una fase superconductora  $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  predominante con una estructura cristalina ortorrómbica y fases complementarias no superconductoras como  $\text{Y}_3\text{Ba}_8\text{Cu}_5\text{O}_{18-\delta}$  y  $\text{Y}_2\text{Ba}_1\text{Cu}_1\text{O}_5$ . El tamaño de cristalito promedio fue 65 nm calculado de acuerdo al método de Le Bail. Sin embargo, los resultados de la microscopía electrónica de transmisión (MET) mostraron que la mayoría de granos tienen un diámetro promedio de 300 nm. Esta diferencia es porque en un grano puede ser conformado por uno o más cristalitos.

La medición de transporte eléctrico por el método de 4 puntas y magnetometría SQUID indicaron la temperatura crítica  $T_c \sim 91\text{ K}$  y  $T_c \sim 92\text{ K}$  para magnetización ZFC y FC, respectivamente. También, las mediciones de magnetoresistencia por el método de 4 puntas usando un PPMS indicaron la temperatura crítica  $T_c \sim 92\text{ K}$  y mostraron que las muestras son fuertemente sensibles a campo magnéticos aplicados. Los ciclos de histéresis magnéticos H-M tuvieron un comportamiento superconductor para bajos y altos campos magnéticos en la muestra a 10 K y 50 K con campos críticos  $H_{c1} \sim 1\text{ kOe}$  y  $H_{c1} \sim 162\text{ Oe}$ , respectivamente. La densidad de corriente crítica fue  $16\text{ MAcm}^{-2}$  a 10 K y 0.8 T de campo aplicado y  $0.74\text{ MAcm}^{-2}$  a 50 K y 1 T los cuales fueron calculados de acuerdo al modelo de estado crítico de Bean.

## INTRODUCCIÓN

El superconductor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (Y123) fue sintetizado por primera vez por C. Chu *et al.* en 1987 con temperatura de transición de 92 K. Este compuesto se ha reproducido por diferentes métodos teniendo en cuenta que la fase Y123 de la familia de los YBCO es formada a temperaturas superiores a 800°C necesitando un largo procedimiento de preparación de los precursores, síntesis (química) y/o tratamiento térmico posterior. Adicionalmente, se conoce la importancia del contenido de oxígeno en el superconductor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  teniendo una buena temperatura crítica ( $T_c$ ) cuando el contenido de oxígeno es cerca de  $7 - \delta \sim 6.94$  con una estructura cristalina ortorrómbica, sin embargo, éste deja de ser superconductor para contenido de oxígeno menor a 6.3 con una estructura cristalina tetragonal. Este hecho implicaría que este tipo de superconductor solo puede ser sintetizado con una presión parcial de oxígeno.

Por otra parte, A. Aliabadi *et al.* en 2009 descubrieron un nuevo miembro de la familia de YBCO,  $\text{Y}_3\text{Ba}_5\text{Cu}_8\text{O}_{18-\delta}$  (Y358), con un temperatura crítica  $T_c \sim 102 \text{ K}$ . Este superconductor fue sintetizado por el método de reacción de estado sólido a 840 ° C por 12 h y luego enfriado hasta temperatura ambiente en 5 h, repitiendo este proceso dos veces. Sin embargo, los patrones de difracción de rayos X (DRX) de la fase Y123 y fase Y358 son muy similares por lo que existen discrepancias en distinguir la fase Y358 de la Y123 por esta técnica.

Adicionalmente, las propiedades superconductoras como la temperatura crítica ( $T_c$ ) son afectadas fuertemente debido a la morfología o tamaño de las partículas de los polvos superconductores la cual disminuyen notoriamente al sintetizar nanoalambres (nanowires) de YBCO. Sin embargo, no se conoce exactamente la dependencia de las propiedades superconductoras en función del tamaño de las partículas.

Por otro lado, los materiales superconductores son aplicados para diferentes propósitos tales como la producción de grandes campos magnéticos que son usados en equipos de resonancia magnética que se encuentran comúnmente en hospitales. Esto es posible debido a que los materiales superconductores conducen corriente eléctrica sin pérdidas. Otra de las aplicaciones está basada en el efecto Meissner o levitación magnética donde el principal objetivo es evitar el rozamiento. Esta tecnología es aplicada en un prototipo

de tren basado en levitación magnética con superconductores que ha podido alcanzar altas velocidades. Adicionalmente, las películas delgadas de YBCO tienen una gran ventaja para su aplicación en la industria eléctrica debido a su alta temperatura crítica ( $T_c$ ) y alta densidad de corriente crítica, cerca de  $1 \text{ MAcm}^{-2}$ . De hecho, se está realizando investigaciones en cables superconductores en los países de Japón y Estados Unidos para aprovechar esta ventaja de poseer alta densidad de corriente no observado en otros superconductores tipo II. También, capas de películas de YBCO, Au y Ag están siendo investigadas en Argentina para aplicaciones en telefonía móvil.

En vista de las interrogantes mencionadas y enormes beneficios que producirían las aplicaciones electrónicas de los superconductores YBCO, propusimos sintetizar el material superconductor Y123 a través de la ruta de los nitratos (nitratos de Y, Ba y Cu) por el método de síntesis por combustión en solución SCS (siglas en inglés de *solution combustion synthesis*) usando por primera vez los combustibles, Glicina y Urea. La mezcla adecuada de estos combustibles nos garantiza temperaturas superiores a  $800^\circ\text{C}$ . De esta manera se alcanza la temperatura requerida para sintetizar las fases superconductoras de los YBCO y por la experiencia adquirida en la síntesis de otros materiales de similar estructura (ortorrómbica) como  $\text{YCrO}_3$ ,  $\text{YAlO}_3$ ,  $\text{YFeO}_3$ , los cuales se han sintetizado exitosamente en el Laboratorio de Óptica y Fotónica en la Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería. Conseguimos que los tiempos de síntesis se redujeron a menos de 1 h. En cambio, otros autores reportan un tiempo de síntesis mucho mayor, alrededor de 16 h.

También los resultados de esta investigación permitirán extender la experiencia del método de síntesis por combustión en solución usando como combustibles una mezcla de urea y glicina al campo de los superconductores de alta temperatura crítica.

# Capítulo 1

## INTRODUCCIÓN A LA SUPERCONDUCTIVIDAD

### 1.1 – Breve historia de la superconductividad

La primera observación de las propiedades de la superconductividad fue realizada por Heike K. Onnes en 1911. Sin duda, uno de los desafíos que él resolvió previamente fue haber licuado Helio en 1908. Con este avance pudo enfriar una muestra de Hg de alta pureza para estudiar las propiedades eléctricas donde observó que la resistencia disminuye abruptamente a cero cuando la muestra fue enfriada por debajo de 4.2 K [1]. Onnes fue premiado con el Premio Nobel por ese gran aporte en 1913 y esta nueva propiedad es llamada “superconductividad”. Aquí se observa la temperatura crítica ( $T_c$ ) en la cual existe una transición de estado entre dos fases totalmente diferentes. Para temperaturas superiores a  $T_c$  los materiales superconductores se encuentran en un estado normal donde ejerce resistencia al paso de la corriente, lo contrario sucede para temperaturas menores a  $T_c$  donde los materiales superconductores se encuentran en una fase superconductor tal que no ejercen resistencia al flujo de corriente.

Una propiedad adicional a estos materiales superconductores fue descubierta por Walter Meissner y Robert Ochsenfeld en 1933 (una versión traducida del trabajo de Meissner y Ochsenfeld fue realizado por A. Forrest [2]). Ellos descubrieron que las líneas de inducción magnética  $B$  son expulsadas del interior del superconductor cuando es enfriado desde una temperatura mayor a  $T_c$ , y mantiene la inducción magnética  $B$  nulo en su interior del material para temperaturas menores a  $T_c$ . Al fenómeno de expulsión del campo magnético externo se le denomina efecto Meissner-Ochsenfeld. Entonces este descubriendo mostró que la transición superconductor puede ser tratada termodinámicamente. También experimentalmente se observó que los superconductores pueden impedir una penetración del campo magnético externo solo hasta un cierto campo crítico  $H_c$  denominado campo crítico termodinámico. Para campos magnéticos mayores a  $H_c$  la muestra se encuentra en el estado normal, es decir, se rompe la superconductividad.

Estos dos descubrimientos, la resistencia cero y el apantallamiento de la inducción magnética externa, motivo a los hermanos Fritz y Heinz London a interesarse en la superconductividad, y fue así que en 1935, proponen una teoría donde unifican las dos propiedades mencionadas [3]. A esta teoría se le conoce como la Teoría de London y es aquí donde aparece por primera vez una longitud característica llamada “longitud de penetración” que indica hasta cuanto puede penetrar un campo magnético estático en el superconductor. A pesar de este valioso aporte de los hermanos London para entender mejor al fenómeno de la superconductividad, esta teoría tiene problemas en describir correctamente la tensión superficial entre un metal normal y un superconductor, y la destrucción de la superconductividad.

Esto conllevó a que en 1950 los físicos teóricos L. Landau y V. Ginzburg propusieran una teoría fenomenológica más general conocida como Teoría de Ginzburg-Landau donde incluyen transiciones de fases termodinámicas para los superconductores [4]. En esta teoría se deducen las ecuaciones de London y también la energía libre. Adicionalmente, en la teoría de Ginzburg-Landau se define el “parámetro de Ginzburg-Landau  $\kappa$ ” que servirá para clasificar a los superconductor. Sin embargo, A. Abrikosov al estudiar las ecuaciones de Ginzburg-Landau entre (1952-1957) encontró que para valores muy grandes de  $\kappa$  habría un incremento continuo en la penetración del flujo magnético a partir de un cierto campo crítico ( $H_{c_1}$ ) denominado primer campo crítico [5], [6]. Entonces conforme se aumente el campo magnético  $H$ , las líneas de flujo penetran hasta en un segundo campo crítico  $H_{c_2}$  donde se rompe la superconductividad y el material está en un estado normal, esta región se conoce como la fase Shubnikov. Abrikosov llamó “Superconductores Tipo II” a los superconductores que tienen dos campos críticos,  $H_{c_1}$  y  $H_{c_2}$ ; y “Superconductores Tipo I” a los que solo tienen un campo crítico,  $H_{c_1}$ . También demostró teóricamente que el flujo magnético para  $\kappa > 1/\sqrt{2}$  penetra en forma de arreglo de tubos de flujos o *vórtices* los cuales cada uno de ellos aportan un *quantum* de flujo magnético. Posteriormente se logró demostrar experimentalmente la existencia de la red de vórtices y sus propiedades. Principalmente por ese trabajo y por otros aportes más en la superconductividad, A. Abrikosov y V. Ginzburg recibieron el premio Nobel de Física en 2003.

Hasta aquí no se conocía el mecanismo responsable de la superconductividad. Hasta que en 1957, J. Bardeen, L. Cooper y T. Schrieffer propusieron una teoría microscópica sobre la superconductividad [7], conocida como Teoría BCS, donde mostraron que la interacción responsable de la superconductividad es la interacción atractiva entre electrones a través del intercambio de fonones virtuales, interacción electrón-fonón-electrón. Por ese gran aporte recibieron el premio Nobel de Física en 1972. Esta teoría explica adecuadamente las propiedades observadas para los superconductores de baja temperatura crítica, sin embargo, no es adecuada para los superconductores de alta temperatura crítica (HTS); para ese entonces todavía no se conocía su existencia.

Un tema que quedó pendiente fue describir adecuadamente la propiedad de magnetización  $M$  en función del campo magnético  $H$  y en donde experimentalmente se observaron los efectos de los campos críticos  $H_{c_1}$  y  $H_{c_2}$ . Fue C. Bean en 1962 quien analizó este problema desde una perspectiva macroscópica [8]. Él describió la curva de magnetización en función del campo magnético externo de un filamento de muestra virgen de *hard superconductor*, siendo este superconductor un superconductor tipo II, asumiendo que la densidad de corriente crítica  $J_c$  era dependiente del campo magnético hasta  $H_{c_1}$ , para campos mayores que esta era independiente de  $H$ . Bajo esta suposición los resultados teóricos se ajustaban correctamente con los resultados experimentales de una muestra cilíndrica de  $Nb_3Sn$  y también predice “histéresis” en los superconductores a diferencia de los modelos anteriores.

Luego en 1964, C. Bean y J. Livingston propusieron un modelo para explicar la penetración del campo magnético. Para ello usan el concepto de flujo cuantizado o vórtice definido por Abrikosov [9]. En este modelo existe la contribución de las fuerzas: “fuerza imagen” y fuerza debido al campo externo. Ellos introducen un vórtice “imagen” fuera del superconductor, el cual tiene signo opuesto al vórtice que se encuentra en el interior, para que en la superficie satisfaga la condición de frontera de corriente normal cero. Entonces, la fuerza imagen es una fuerza atractiva a la superficie debido a la interacción entre el vórtice imagen y la superficie. Sin embargo, al aplicar un campo magnético externo, del mismo signo que el vórtice, éste contribuye a una interacción repulsiva a la superficie. De la contribución total de estas fuerzas a la energía se obtiene unas curvas de energía para diferentes valores de  $H$ . En ellas se observa el “efecto de la superficie” que

es impedir la penetración del campo magnético hasta  $H_{c1}$ . Para campos magnéticos superiores a  $H_{c1}$ , ese efecto de superficie desaparece y la penetración del vórtice es energéticamente favorable. Debido a este fenómeno, a este modelo se le conoce como “Modelo de Barreras Superficiales” o simplemente “Modelo de Bean-Livingston”.

Al mismo tiempo, se había estudiado aleaciones o compuestos con la finalidad a aumentar el valor de  $T_c$ , sin embargo, ninguno de ellos pudo pasar la valla de 23 K del  $Nb_3Sn$ . Hasta que en 1987, C. Chu *et al.* [10], [11] sintetizaron por primera vez el superconductor  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  (Y123) con temperatura de transición  $T_c \sim 92 K$ . Después de este trabajo, se ha sintetizado otros superconductores intercambiando los elementos Y con Bi o Hg y Ba con Ca o Sr como fueron los casos de  $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$  (Bi-2223), y  $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{10}$  (Hg-1223) encontrándose  $T_c \sim 122 K$ , y  $135 K$ , respectivamente. Este grupo de superconductores son conocidos como superconductores tipo II. Sin embargo, el superconductor YBCO es el único que sus cuatro elementos componentes son estables. También ninguno de sus componentes son elementos tóxicos ni volátiles, como si es el caso del superconductor con Hg. Finalmente, los superconductores de YBCO poseen una alta densidad de corriente crítica  $J_c$  superior de los superconductores basados en Bi.

El último miembro de la familia de YBCO es  $Y_3Ba_5Cu_8O_{18-\delta}$  (Y358) sintetizado y descubierto por A. Aliabadi *et al.* [12] en 2009 por el método de reacción de estado sólido obteniendo una temperatura crítica  $T_c \sim 102 K$ . Este compuesto ha despertado gran interés entre los científicos debido a la más alta temperatura crítica  $T_c \sim 92 K$  registrado en la familia del YBCO. En este trabajo investigaremos estas dos fases superconductoras,  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  y  $Y_3Ba_5Cu_8O_{18-\delta}$ , de alta temperatura de transición.

## 1.2 – Estado del arte

En esta sección se revisará los artículos más importantes relacionados la fase superconductoras  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  haciendo énfasis en los métodos de síntesis más innovadores e interesantes disponibles en la literatura y discutiremos la nueva fase superconductoras de la familia de YBCO,  $Y_3Ba_5Cu_8O_{18-\delta}$ . Finalizaremos con una revisión a los efectos del contenido de oxígeno en YBCO, el cual no es entero, en la superconductividad.

### 1.2.1 – Revisión de métodos de síntesis del superconductor YBCO

Inicialmente, el superconductor YBCO fue sintetizado por el método de reacción de estado sólido, sin embargo, este método tiene algunas desventajas debido a su largo procedimiento de preparación de muestra y un prolongado tiempo de síntesis, alrededor de 16 h a 100 h en un procedimiento que se repite hasta en 3 veces en atmósfera controlada de oxígeno. A raíz de ello se han propuesto diferentes métodos a fin de optimizar la cantidad de material o simplificar los procedimientos previos o posteriores a la síntesis.

Un método novedoso fue propuesto por K. Warrier *et al.* [13] en 1992 llamado síntesis por microondas. Ellos sintetizaron polvos superconductores YBCO usando un horno microondas doméstico a partir de nitratos de Y, Ba y Cu en 240 s, sin embargo, requirieron un tratamiento térmico a 940 ° C por 4 h con un flujo de oxígeno. A pesar del corto tiempo de síntesis de este método, se obtienen muestras que tienen deficiencia de oxígeno como la fase  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  con estructura cristalina tetragonal el cual no es superconductor.

En 1993, Hsu *et al.* [14] obtuvieron el superconductor YBCO (Y123) por síntesis de reacción espontánea SRS (siglas del inglés de *spontaneous reaction synthesis*) en atmósfera de  $\text{O}_2$  en donde la mejor muestra que obtuvieron fue sintetizada por una reacción espontánea de 3 min después de un premezclado de 30 min de los compuestos y requiriendo de un tratamiento térmico a  $P_{\text{O}_2} = 5 \text{ atm}$  por 5 - 15 h con la finalidad de disminuir las impurezas encontradas como  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  y  $\text{BaCO}_3$ . En resumen, este método tiene tres partes en las cuales se usó una atmósfera controlada de  $\text{O}_2$ : un premezclado de las componentes alrededor de 30 min, una reacción espontánea de 3 min y tratamiento térmico de 5 h. Esta metodología logró simplificar ligeramente el procedimiento de la síntesis del compuesto de YBCO, sin embargo, requirieron trabajar en una atmósfera con presión parcial de oxígeno.

Siguiendo el desarrollo del método de síntesis por microondas doméstico, Kato *et al.* [15] en 1997 lograron sintetizar la fase pura Y123, después de haber mejorado su metodología de síntesis en trabajos anteriores, por microondas a partir de óxidos requirieron un tiempo de síntesis de 25 min sin tratamiento térmico posterior. En este trabajo se observó una transición superconductor a la temperatura  $T_c \sim 89.5 \text{ K}$  en la

medición de transporte eléctrico por el método de 4 puntas. Esta temperatura crítica  $T_c$  implica un contenido de oxígeno no óptimo de 6.8.

Ese mismo año logró también sintetizar el sistema superconductor BSCC denominada 2212 (Bi-fase 2212) [16] con una  $T_c$  de aproximadamente 9 K. Dos años después dopa este mismo sistema BSCCO con Pb logrando mejorar notoriamente la temperatura de transición  $T_c$  a 101 K [17]. Sin embargo, la resistividad tiene un ancho de transición superconductor de 40 K- 60 K el cual de acuerdo a los autores fue debido al débil contacto entre cristales de los granos.

Una gran ventaja de síntesis por microondas es el corto tiempo de síntesis pero las reacciones de síntesis que se obtienen son muy violentas y difíciles de controlar. Adicionalmente, tiene un laborioso procedimiento previo de preparación de la muestra.

Sorpresivamente en 2009 se descubrió el último miembro de la familia YBCO el cual también es superconductor. A. Aliabadi *et al.* [12] sintetizaron el superconductor  $Y_3Ba_5Cu_8O_{18-\delta}$  (Y358) con una temperatura  $T_c \sim 102 K$  por el método tradicional de reacción del estado sólido a 840 °C por 12 h y luego enfriada hasta temperatura de ambiente en 5 h, repitiendo este proceso dos veces. Los polvos obtenidos fueron comprimidos y sintetizados entre 890°C a 930°C por 24 h en una atmósfera de oxígeno. Luego la muestra fue enfriada y retenida a 500°C por 10 h en un flujo de oxígeno.

Comparando las dos fases superconductoras de la familia del YBCO, la fase Y123 tiene dos planos  $CuO_2$  y una cadena  $CuO$  con un  $T_c \sim 92 K$  y la fase Y358 tiene cinco planos de  $CuO_2$  y tres cadenas  $CuO$  con una  $T_c$  reportada de 102 K (esta comparación entre la fase Y123 y la fase Y358 se desarrollará en más detalle en la Sección 1.2.2). Esta comparación sugiere que el incremento en la temperatura crítica alrededor 10 K de la fase Y358 con respecto a la fase Y123 es debido al incremento de número de planos de  $CuO_2$ . Sin embargo, los patrones de difracción de rayos X de la fase Y358 y fase Y123 son muy similares; por lo que resulta difícil de discernir una fase de la otra.

A partir del 2012 se desarrolla una nueva tendencia en usar biopolímeros para sintetizar YBCO como lo reportan Hall *et al.* [18]: ellos sintetizaron satisfactoriamente el

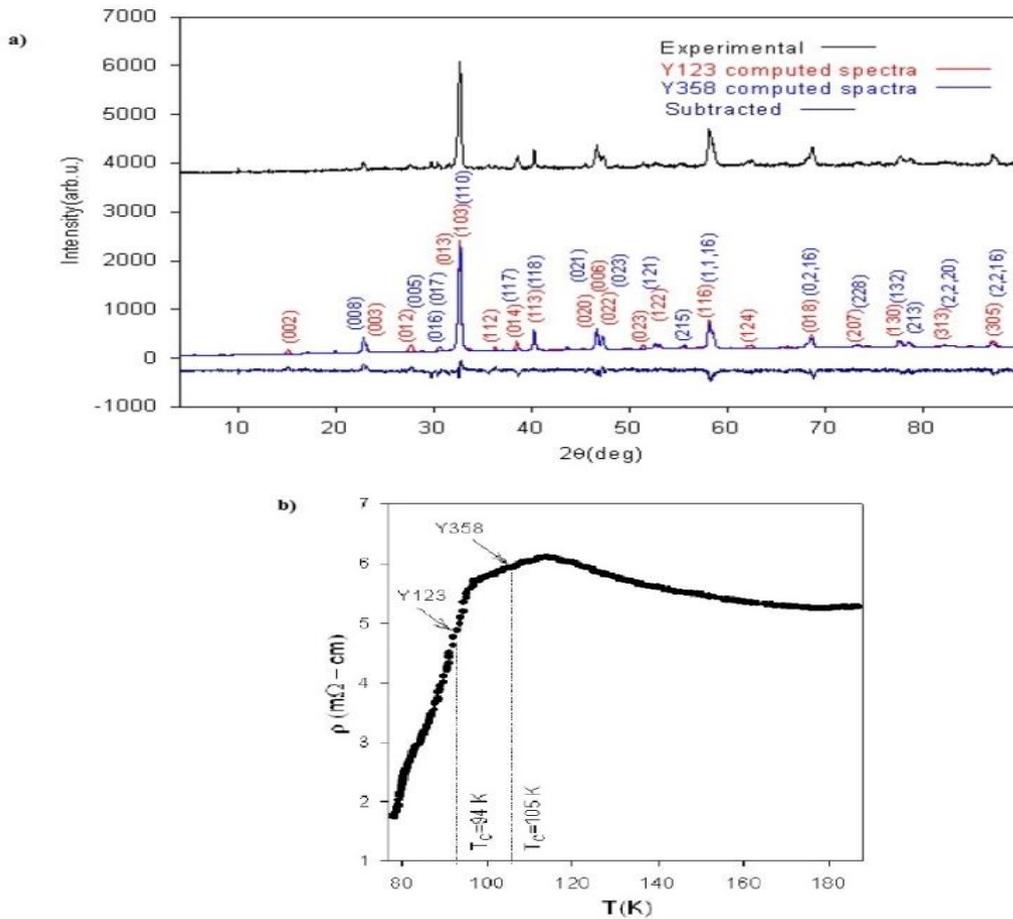
superconductor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  por el método sol-gel mediante biopolímeros. Adicionalmente, la ventaja de usar esto biopolímeros es debido a la formación de materiales texturizados como nanoalambres (*nanowires*). El xilano (biopolímero) y la solución precursora superconductora fueron mezclados en un vial de vidrio. La solución fue secada por un día a  $40^\circ\text{C}$  y los polvos obtenidos requirieron un tratamiento térmico de  $920^\circ\text{C}$  en aire por 2 h. La mejor temperatura  $T_c$  obtenida fue 83 K con una densidad de corriente crítica  $J_c$  de  $1.5\text{ MAcm}^{-2}$  a 10 K y 1 T. Tal densidad de corriente crítica supera en casi 2 órdenes de magnitud a los polvos superconductores disponibles comercialmente (Aldrich 99.9%), el cual con la magnetometría SQUID revela una  $T_c$  de 92 K y  $J_c$  de  $0.2\text{ MAcm}^{-2}$  a 10K y 1 T.

Seguido Konne *et al.* [19] continuaron con esta metodología para sintetizar por primera vez nanoalambres de la nueva fase superconductora Y358 obteniendo  $T_c$  de 89.4 K que naturalmente le correspondería a la fase Y123. Ellos justificaron el decremento de la  $T_c$  (la  $T_c$  para la fase Y358 ha sido demostrado que es aproximadamente 102 K) fue debido a efectos de morfología. Adicionalmente la densidad de corriente crítica  $J_c$  fue  $7.6\text{ MAcm}^{-2}$  a 10K y 1 T.

Al mismo tiempo, Suan *et al.* [20] sintetizaron la fase superconductora Y358 por el método de auto-combustión con defecto de la tasa citrato (c) y nitrato (n), secando el gel precursor a  $250^\circ\text{C}$  y requiriendo una tratamiento térmico a  $900^\circ\text{C}$  por 1 h, obteniendo un superconductor Y358 de una temperatura crítica  $T_c$  entre 100-102 K con grupo de simetría Pmmm para diferentes valores de c/n.

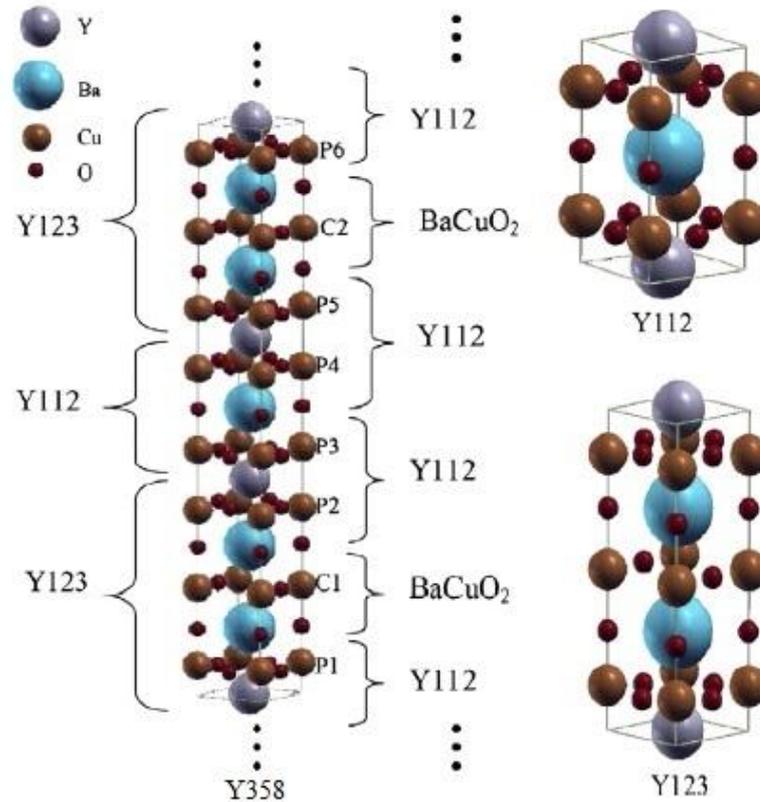
Por otro lado, S. Gholipour *et al.* [21] reportaron la coexistencia de las fases Y123 y Y358 (ver Figura 1.1 a) en su muestra sintetizada por el método sol-gel donde los polvos obtenidos fueron calcinados a  $790^\circ\text{C}$  por 12 h y enfriado hasta  $300^\circ\text{C}$  en 8 h, repitiendo esta calcinación hasta dos veces con la finalidad de remover los nitratos remanentes en la muestra. Luego los polvos calcinados fueron comprimidos para formar una pastilla y calcinados de nuevo a  $860^\circ\text{C}$  por 24 h en una atmósfera de oxígeno. Anteriormente se había observado que ambas fases tienen similar estructura cristalina, sin embargo, en este trabajo la transición superconductora de la fases Y358 y fase Y123 no se observan

correctamente y tampoco se muestra la resistividad cero la cual aparentemente debe ser menor a 80 K (ver Figura 1.1 b).



**Figura 1.1-** a) Patrones de difracción de rayos X de la muestra con indexación de las fases Y123 y Y358. b) Resistividad eléctrica de muestra Y358 vs temperatura (estas figuras fueron tomadas de Gholipour [21])

Un trabajo que nos ayuda a entender la formación de las fases Y123 y Y358 con sus respectivas  $T_c$  fue realizado por Khosroabadi *et al.* [22] en 2013 donde reportan resultados empleando la teoría de funcional de la densidad (*ab initio*). Este trabajo muestra que la fase Y358 es un sándwich entre la fase aislante Y112 ( $Y_1Ba_1Cu_2O_5$ ) y dos bloques de la fase Y123 ( $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ ) (ver Figura 1.2). Además, ellos mostraron que la fase Y358 es casi inestable y se disgrega entre las fase Y112 y Y123. Una de las conclusiones de este trabajo es que la fase Y358 es difícilmente observada por métodos normales.



**Figura 1.2-** Bloques de las subestructuras cristalinas Y112 y Y123 las cuales constituyen la fase superconductora Y358. P1, P2, P3, P4, P5 y P6 son planos de CuO<sub>2</sub> y C1 y C2 son cadenas Cu-O (esta figura fue tomada de Khosroabadi [26]).

En el año 2015, Zarabinia *et al.* [23] analizan en el superconductor Y358 la influencia de sustitución de Ag por Cu. Ellos sintetizaron  $Y_3Ba_5Cu_{8-x}Ag_xO_{18-\delta}$  para  $x=0, 0.1, 0.3$  y  $0.4$  por el método de sol-gel requiriendo un tratamiento térmico a  $910^\circ C$  por 42 h. Los resultados indican que la temperatura crítica  $T_c$  disminuye de 101 a 98 K cuando se incrementa el dopaje Ag. En dicho trabajo también identificaron la fase Y358 con grupo espacial Pmmm. Sin embargo, A. Aliabadi *et al.* [12] identificaron esta fase con grupo espacial Pmm2.

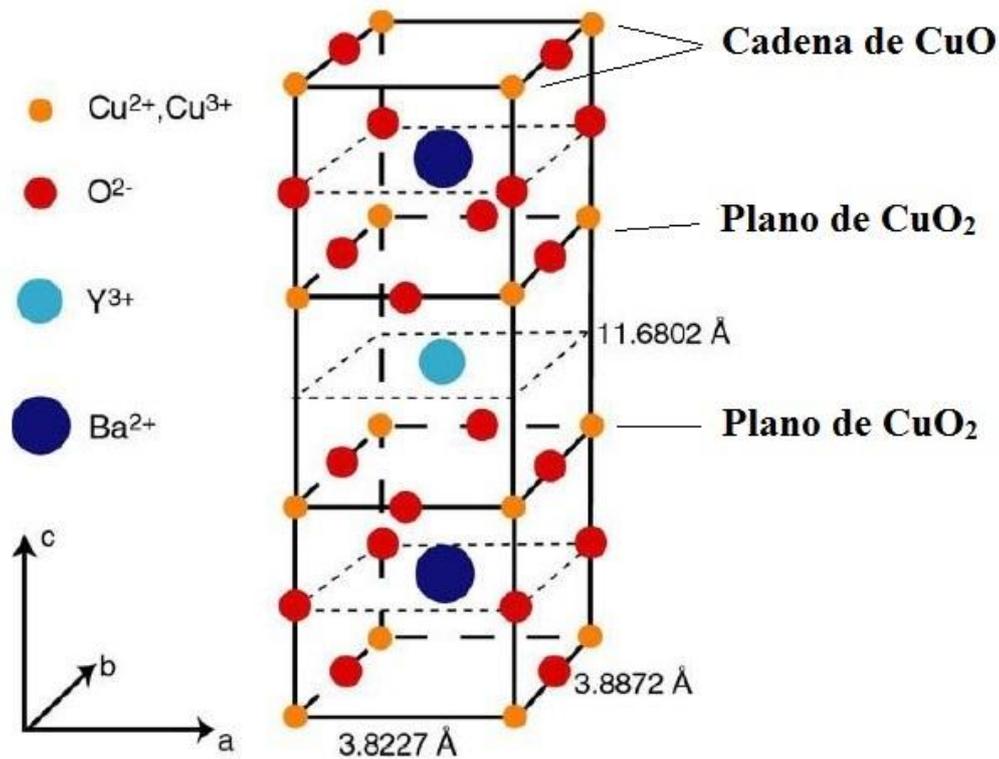
En la Tabla 1.1 se presenta un resumen de los métodos, parámetros de red y las temperaturas críticas de los autores mencionados en esta sección.

**Tabla 1.1** - Parámetros de red y grupo espacial del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  y  $\text{Y}_3\text{Ba}_5\text{Cu}_8\text{O}_{18-\delta}$  obtenidos por diversos métodos de síntesis.

Método de síntesis	Fase	Tratamiento térmico	Tipo	Grupo espacial	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$T_c$ (K)	Referencia
Método por microondas	Y123	4 h	Policristal	-	-	-	-	91	Warrier 1992 [13]
Reacción espontanea	Y123	5 h	Policristal	-	-	-	-	92	Hsu 1993 [14]
Método por microondas domestico	Y123	25 min	Policristal	-	3.824	3.885	11.692	90	Kato 1997 [15]
Método de reacción de estado solido	Y358	24 h	Policristal	$Pmm2$	3.888	3.823	31.013	102	Aliabadi 2009 [12]
Método sol-gel mediante biopolímeros	Y123	2 h	Policristal	-	-	-	-	83	Hall 2012 [18]
Método sol-gel mediante biopolímeros	Y358	2 h	nanoalambre	-	-	-	-	87.4	Konne 2012 [19]
Auto-combustión: efecto de tasa citrato-nitrato	Y358	1h	Policristal	$Pmmm$	3.88	3.82	31.01	102	Suan 2012 [20]
Método sol-gel con ácido cítrico	Y123	12 h	Policristal	-	3.84	3.89	11.66	94	Gholipour 2012 [21]
	Y358			$Pmm2$	3.845	3.894	31.0931	105	
Método sol-gel con ácido cítrico	Y358	42 h	Policristal	$Pmmm$	3.838	3.904	31.043	101	Zarabinia 2015 [23]
<b>Avances nacionales (Perú) en superconductividad</b>									
Método de reacción del estado sólido	$(\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{SrBaCu}_{2.8}(\text{BO}_3)_{0.2}\text{O}_{6.4}$	16 h	Policristal	$Pmmm$	3.8264	3.8615	11.5606	37	Willens 2003 [24]
Método de Sol-Gel	Y123	12 h	Film	-	-	-	-	90	Sánchez 2014 [25]

### 1.2.2 – Estructura cristalina del Y123 y Y358

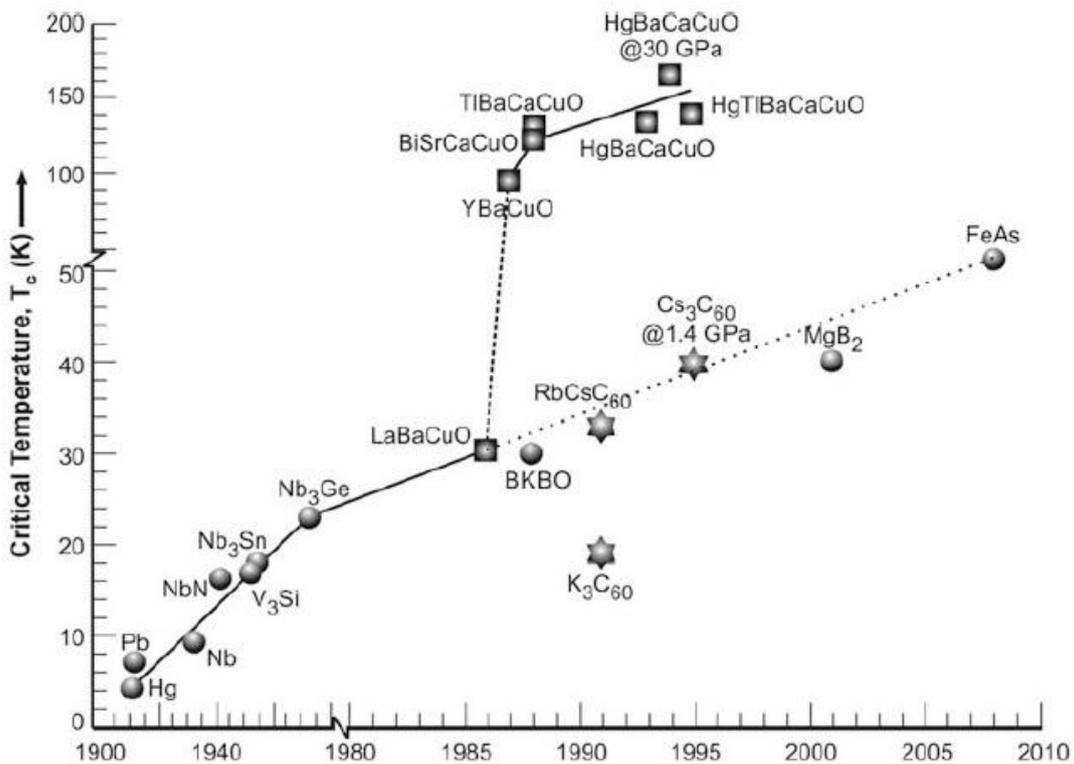
La estructura cristalina del  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  (Y123) está constituida por tres celdas unitarias de *perovskitas* donde cada celda tiene por formula general  $ABO_3$ , A es una tierra rara o alcalinos terreo (en nuestro caso Y y Ba), y B es un catión pequeño. Entonces el contenido de oxígeno debería ser 9 en la estructura cristalina del Y123, pero esto no posible debido a que la estabilidad de la estructura es a expensas de la generación de la vacancias de oxígeno en la red; es decir, cuando el contenido de oxigeno es menor a 9. Por tanto, la estructura del  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  (Y123) alcanza la estabilidad cuando el contenido de oxigeno es cerca 7. Como los estados de oxidación de Y y Ba son únicos e invariables, +3 y +2, respectivamente; ello implica una mezcla de los estados de oxidación del Cu entre el estado más conocido +2 y el estado inestable +3.



**Figura 1.3** – Estructura de la celda unitario de  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  modificado de [27].

En la Figura 1.3 se observa la celda unitaria del  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  el cual se puede dividir en tres celdas unitarias de perovskitas: la celda superior e inferior contienen el ion  $Ba^{2+}$  como catión A y la celda central contiene el ion  $Y^{3+}$ . Además esta estructura tiene dos planos de  $CuO_2$  ubicados en la parte superior e inferior del Y las cuales son responsables de la superconductividad [28], y también tienen doble reservorio de cadenas de Ba-O y Cu-O, los cuales suministran transporte de carga a los planos  $CuO_2$ .

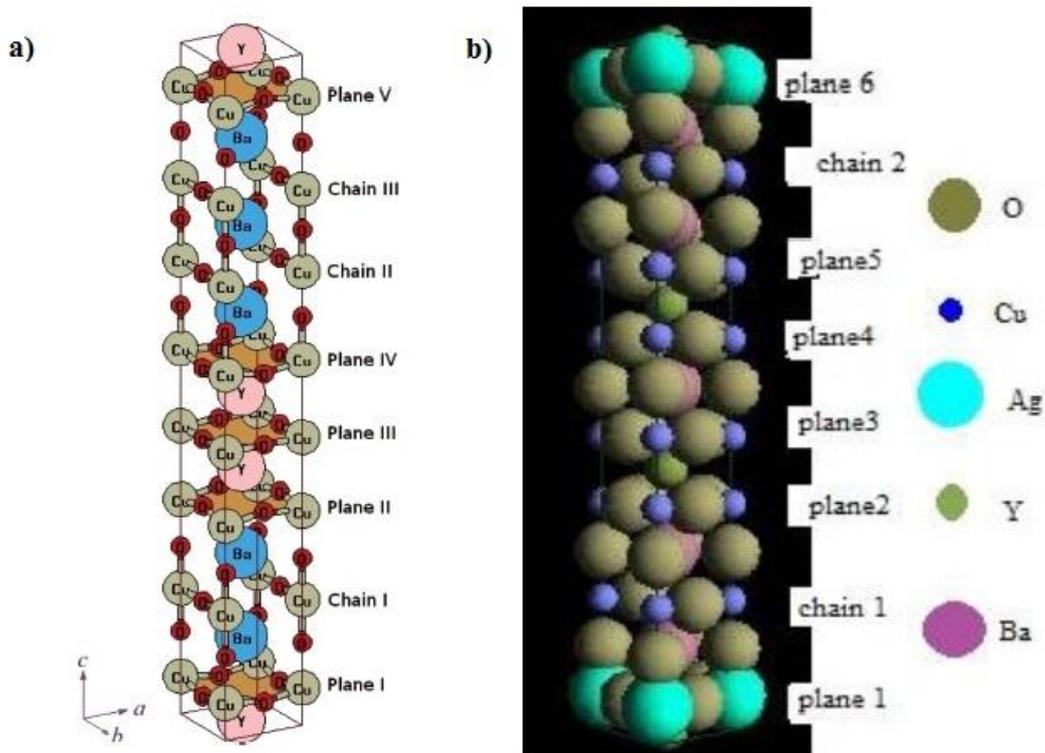
Además el descubrimiento del  $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (Y123) en 1987 que fue inesperado porque su temperatura crítica  $T_c$  de 92 K era mucho mayor a los superconductores descubiertos anteriormente. Este descubrimiento motivó clasificar a los superconductores de acuerdo a la temperatura crítica  $T_c$  donde se observa las propiedades superconductoras. Los “superconductores de baja temperatura crítica” llamados aquellos que tienen una temperatura crítica menor a 90 K, y los “superconductores de alta temperatura crítica” fueron llamados aquellos que tienen una temperatura crítica superior a 90 K. En la Figura 1.4 se observa la temperatura crítica de diferentes compuestos como aleaciones o compuestos en los años en donde fueron ellos descubiertos.



**Figura 1.4** – Temperatura crítica de las aleaciones o compuestos importantes graficados en contra de los años en donde fueron descubiertos (esta figura fue tomada de [29]).

Por otro lado, tenemos la última fase de la familia del YBCO descubierta,  $\text{Y}_3\text{Ba}_5\text{Cu}_8\text{O}_{18-\delta}$  (Y358), con una temperatura de transición superior a 100 K. El parámetro de red “c” es casi tres veces al del superconductor  $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (Y123). En la Figura 1.5a se muestra la estructura de la celda unitaria con un grupo de simetría Pmm2 el cual tiene cinco planos de  $\text{CuO}_2$  y tres cadenas Cu-O. Varios autores asumen, como es lógico,

que el incremento de números de planos de cobre es responsable del incremento de la temperatura de transición  $T_c$ .

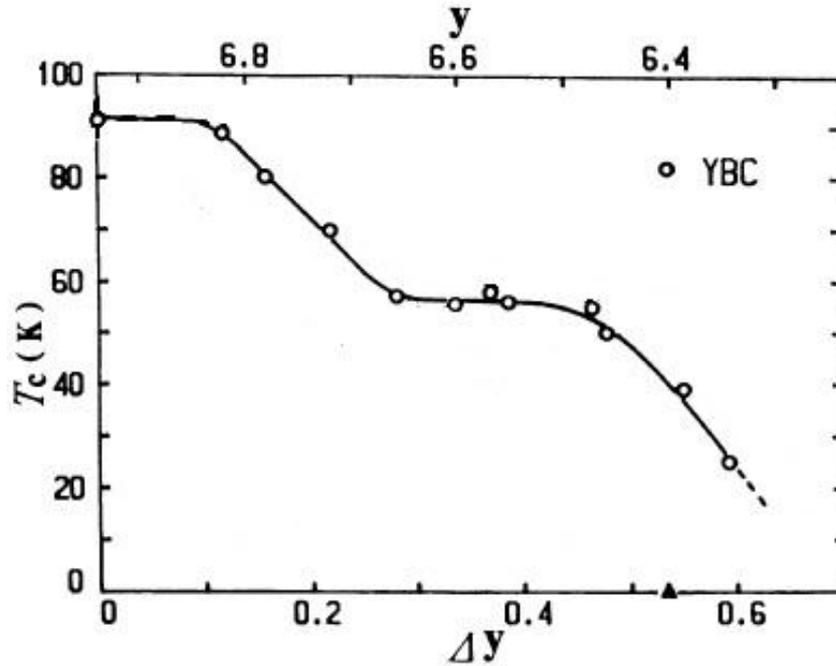


**Figura 1.5** – Estructura cristalina del  $Y_3Ba_5Cu_8O_{18.5}$  a) con grupo de simetría Pmm2 [30] y b) con un grupo de simetría Pmmm para el dopaje de Ag es  $x=0$  [23].

Sin embargo, existe otra representación de esta fase con un grupo de simetría Pmmm, el cual difiere con el orden de los cationes de Ba e Y a lo largo del eje c y el número de planos  $CuO_2$  y cadenas Cu-O el cual es mostrada en la Figura 1.5b.

### 1.2.3 – Efectos de oxígeno en Y123

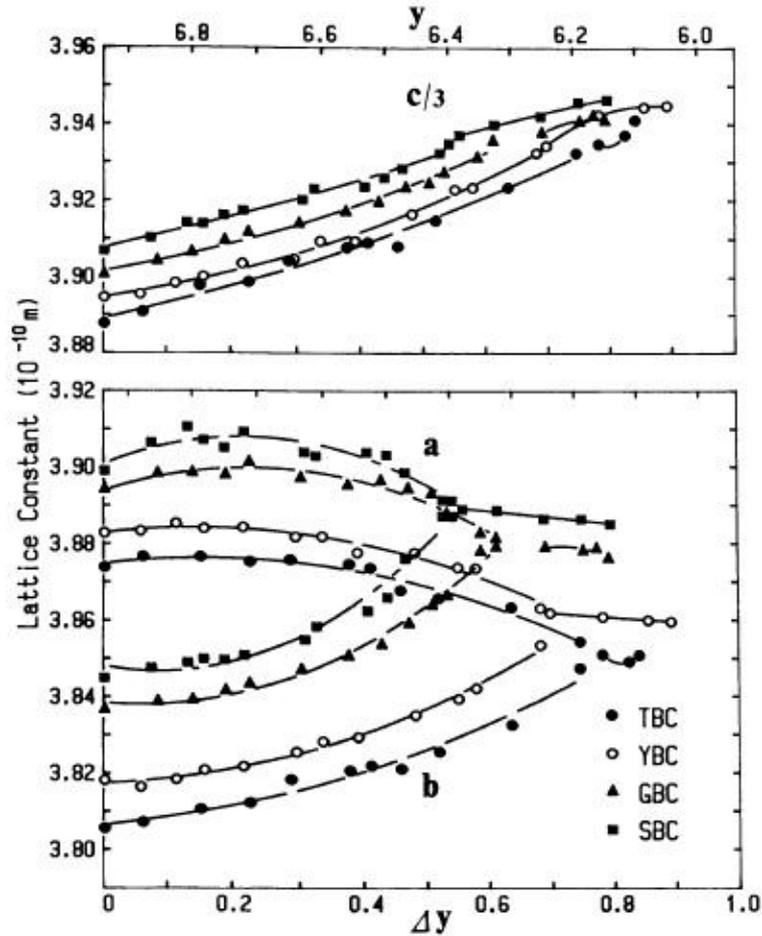
En esa sección desarrollaremos los trabajos de Cava *et al.* [31] y Kogachi *et al.* [32] quienes estudiaron la importancia del contenido de oxígeno en la superconductividad para  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\Delta y}$  y otros superconductores. En la Figura 1.6  $\Delta y$  es considerado  $\delta$  y se observa la dependencia de un parámetro de la superconductividad como la temperatura crítica  $T_c$  en función del contenido de oxígeno  $7-\Delta y$  en el cual valor óptimo del contenido de oxígeno es  $y_o = 6.94$  en el  $Y_1Ba_2Cu_3O_{6.94}$ . También se observa que esta propiedad de superconductividad desaparece cuando el contenido de oxígeno es 6.3 en el  $Y_1Ba_2Cu_3O_{6.3}$  donde este compuesto cambia de una estructura ortorrómbica a una estructura tetragonal, el cual tiene un comportamiento semiconductor.



**Figura 1.6-** Dependencia de la propiedades superconductoras del  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\Delta y}$  con de la deficiencia de oxígeno  $\Delta y$  donde  $y=y_0-\Delta y$  (Kogachi *et al.* [32]).

Entre la estructura cristalina ortorrómbica y la tetragonal existe una fase intermedia estable correspondiente a la fase  $Y_1Ba_2Cu_3O_{6.5}$ . Entonces el plateau observado en la Figura 1.6 es explicado también por esta fase intermedia con una temperatura de transición  $T_c$  de 60 K. Finalmente se observa que para contenidos menores al óptimo  $y_0$  ( $Y_1Ba_2Cu_3O_{6.94}$ ), las fases  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\Delta y}$  con estructura ortorrómbica ricas en oxígeno (superiores a 6.8) presentan  $T_c$  próximas a 90 K. Para contenidos superiores al óptimo  $y_0$ , la temperatura crítica  $T_c$  disminuye gradualmente cuando el contenido de oxígeno aumenta.

Adicionalmente, se observa en la Figura 1.7 la deficiencia de oxígeno  $\Delta y$  está íntimamente relacionada con los parámetros de red de la estructura cristalina de las fases  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\Delta y}$ . En una estructura cristalina ortorrómbica los parámetros de red  $a$  y  $b$  son ligeramente diferentes, tendiendo a ser próximos cuando el déficit del oxígeno  $\Delta y$  es superior a 0.7, y finalmente transformándose a una estructura tetragonal donde la superconductividad desaparece.



**Figura 1.7** – Cambio de los parámetros de red  $a$ ,  $b$  y  $c/3$  con la deficiencia del oxígeno  $\Delta y$ , obsérvese que al aumentar  $\Delta y$  los parámetros  $a$  y  $b$  tienden a igualarse alrededor de 0.7 en YBC (Kogachi *et al.* [32]).

Finalmente, en este trabajo utilizaremos estos resultados para estimar el contenido de oxígeno en las muestras a partir de la temperatura crítica obtenidas en las mediciones eléctricas y magnéticas.

### 1.3 – Conceptos básicos de superconductividad

En lo siguiente desarrollaremos las propiedades básicas de la superconductividad mencionadas anteriormente las cuales serán necesarias para entender los resultados experimentales. Los libros de superconductividad que sirvieron soporte en esta sección fueron M. Tinkham [33], H. Ibach y H. Lüth [34] y R. Sharma [29].

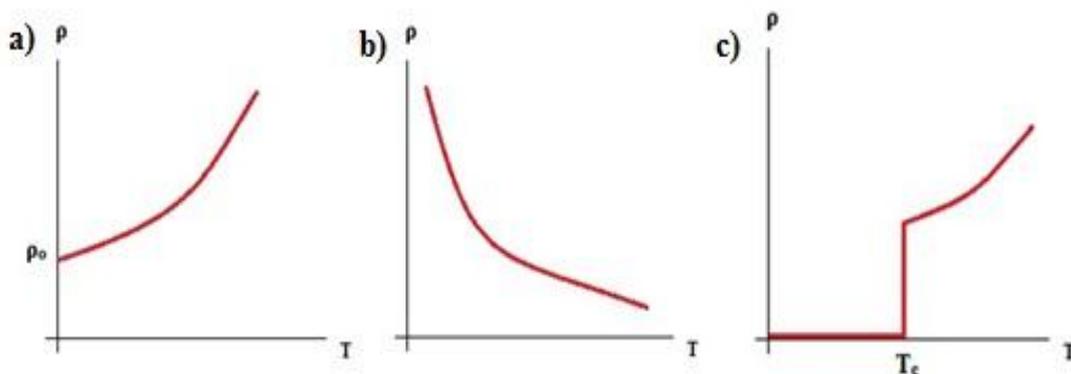
#### 1.3.1 – Propiedades de los superconductores

Se define superconductividad como la propiedad de conducir corriente eléctrica sin resistencia ni pérdida de energía. Adicionalmente, se descubrió que los superconductores tienen una propiedad adicional el cual es el diamagnetismo perfecto. Entonces, los

superconductores tiene dos propiedades principales: resistencias eléctrica cero y diamagnetismo perfecto. En adelante discutiremos estas propiedades comparando con las propiedades de un conductor normal.

La resistencia eléctrica es la oposición que ejerce un material (sea conductor, semiconductor o superconductor) al flujo de electrones al moverse a través él. Es bien conocido que la resistividad eléctrica de un conductor en función de temperatura  $T$  tiene dos contribuciones: una contribución es electrónica debido a la dispersión de los electrones en una red cristalina el cual es proporcional a  $T^2$  y la otra contribución es fonónica debido a la vibraciones de los iones de la red el cual es proporcional a  $T$ . Por lo tanto, la resistividad disminuye cuando disminuye la temperatura hasta una resistividad mínima  $\rho_0$ . Sin embargo, existen algunos metales cuya resistividad desaparece completamente para bajas temperaturas.

A diferencia de la resistividad eléctrica de un semiconductor el cual tiene una dependencia exponencial con la temperatura; en cambio, en un material superconductor es totalmente diferente. La resistividad eléctrica de un superconductor disminuye proporcionalmente al decrecimiento de la temperatura hasta alcanzar una temperatura crítica  $T_c$  donde la resistividad disminuye abruptamente a cero. En la Figura 1.8 se muestra los comportamientos de los tres materiales mencionados.



**Figura 1.8-** Comportamiento de la resistividad en función de la temperatura para a) un conductor, b) semiconductor y c) superconductor.

Para temperaturas superiores a la temperatura crítica  $T_c$  la muestra superconductora está en un estado no superconductor con una resistividad no nula pero cuando la muestra es enfriada a un temperatura menor a  $T_c$ , se observa una transición superconductora y la

resistividad disminuye abruptamente a cero tal como muestra la Figura 1.8 c; a diferencia del conductor normal que mantiene una resistividad finita.

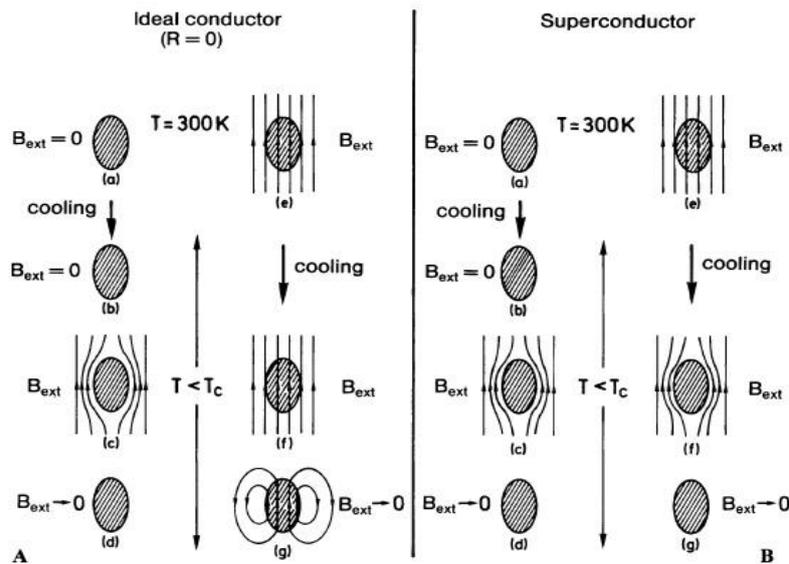
Por otro lado, tenemos el efecto Meissner donde la inducción magnética  $B$  es nula en el interior de la muestra para  $T < T_c$  y expulsa las líneas de inducción magnética del interior de la muestra cuando esta es enfriada desde una temperatura superior a  $T_c$  hasta por debajo ella. El estado magnético del superconductor es descrito como diamagnetismo perfecto, es decir, de la formulación macroscópica:

$$B = M + 4\pi H \quad (1.1)$$

Y para el estado superconductor,  $B=0$ .

$$M = -4\pi H < 0 \quad (1.2)$$

Además, esta propiedad del superconductor es independiente del camino que se realice, es decir, si la muestra es enfriada con campo externo  $H_{ext}$  o si la muestra es enfriada sin campo externo; el diamagnetismo se observará de todas maneras tal como se observa en Figura 1.9B. Al contrario del caso del conductor ideal con resistencia nula donde se observa el diamagnetismo solo cuando es enfriado sin campo externo (ver Figura 1.9A) y las líneas de inducción magnéticas penetran totalmente si la muestra es enfriada con campo externo.



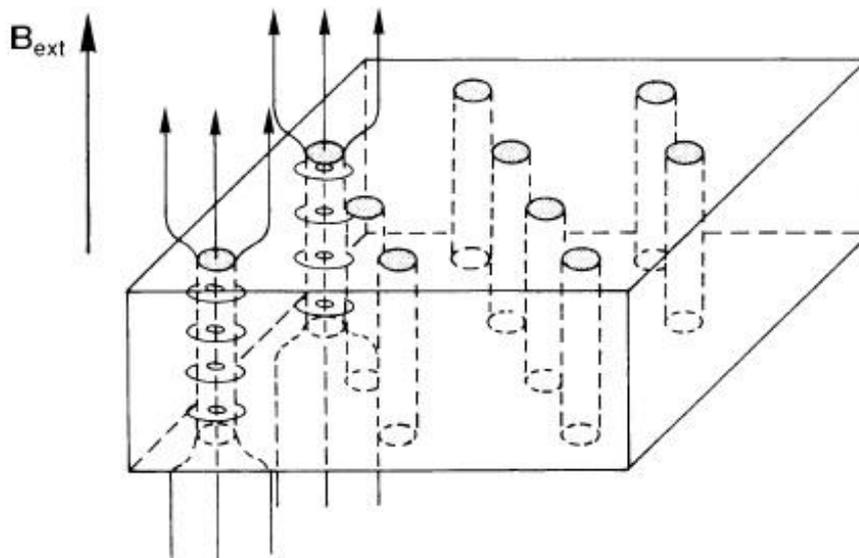
**Figura 1.9-** Comportamiento magnético en función de la temperatura para A) conductor ideal y B) superconductor (esta figura fue tomada de [34])

A pesar que se observa el efecto Meissner independiente del camino que se tome en un superconductor, este proceso es un proceso irreversible porque la curva de magnetización es diferente si se toma el camino (a) u otro (e) de las Figuras 1.9B. Por lo tanto, este experimento demostró que la transición superconductor puede ser tratada termodinámicamente a través de la energía libre de Helmholtz (este desarrollo escapa de la idea principal de este trabajo pero se sugiere al lector revisar [33]).

Adicionalmente, este efecto solo se observa para ciertos valores de campo magnético externo  $H$  y por resultados experimentales se observó que los superconductores solo puede expulsar las líneas de inducción magnética hasta un cierto campo crítico  $H_c$  denominado campo crítico termodinámico. Para campos magnéticos mayores a  $H_c$ , la superconductividad es destruida.

### 1.3.2 – Clasificación de los superconductores

Además de la clasificación de los superconductores debido a su temperatura crítica también existe otra clasificación teniendo en cuenta la destrucción de las supercorrientes debido al campo magnético aplicado. Esta clasificación de los superconductores fue realizada después que A. Abrikosov llamase superconductores Tipo II a los superconductores que dejan penetrar las líneas de flujo magnético en forma de arreglos de vórtices para campo superiores a  $H_c$  (ver Figura 1.10).

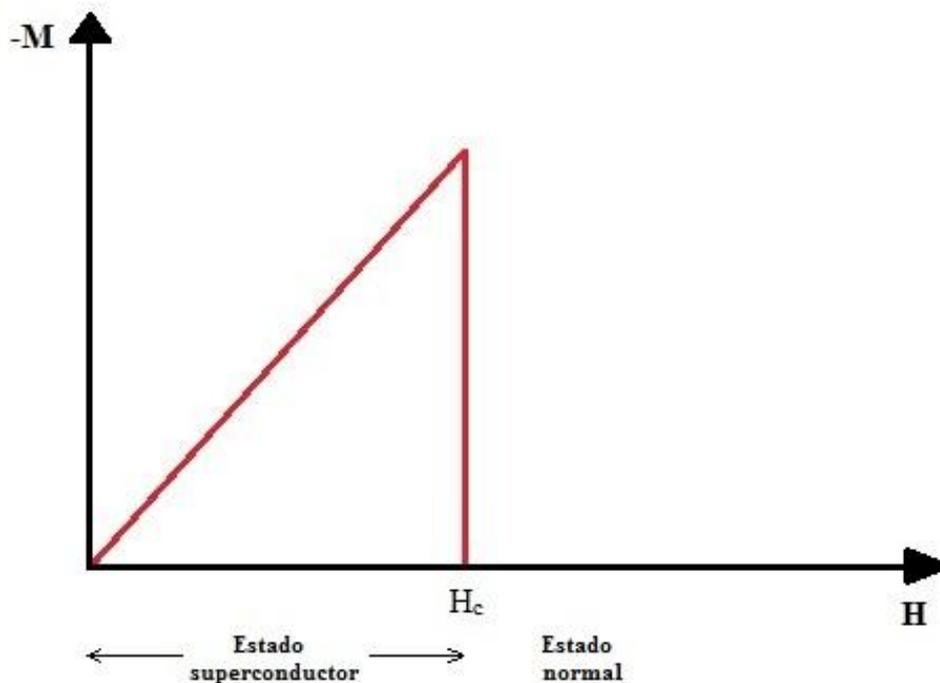


**Figura 1.10** – Representación esquemática de la fase Shubnikov de un superconductor tipo II donde se observa los vórtices o tubos de flujo, cabe resaltar que  $B_{ext}$  es el campo magnético externo el cual es representado como  $H$  en este trabajo (esta imagen fue tomada de H. Ibach y H. Lüth [34])

Un vórtice es un tubo de flujo magnético cuyo flujo magnético es un cuanto de flujo magnético ( $\phi_0 = h/2e = 2 \times 10^7 \text{ Gm}^2$ ). Básicamente, la diferencia entre un superconductor tipo I y tipo II es observada en la curva de magnetización  $M(H)$  obtenida experimentalmente.

- **Superconductores Tipo I**

Los superconductores tipo I fueron aquellos superconductores descubiertos inicialmente tales como metales puros. La magnitud de magnetización de estos superconductores es proporcional al campo magnético externo  $H$  para  $T < T_c$  y se observa la expulsión de las líneas de flujo magnético. Sin embargo, si el campo externo supera al campo crítico termodinámico  $H_c$ , la superconductividad se rompe y el material pasa al estado normal donde no existe expulsión de las líneas del flujo, es decir, no hay efecto Meissner. Tal fenómeno es representado esquemáticamente en la Figura 1.11.



**Figura 1.11** – Curva de magnetización en función del campo magnético  $H$  para superconductores Tipo I.

- **Superconductores Tipo II**

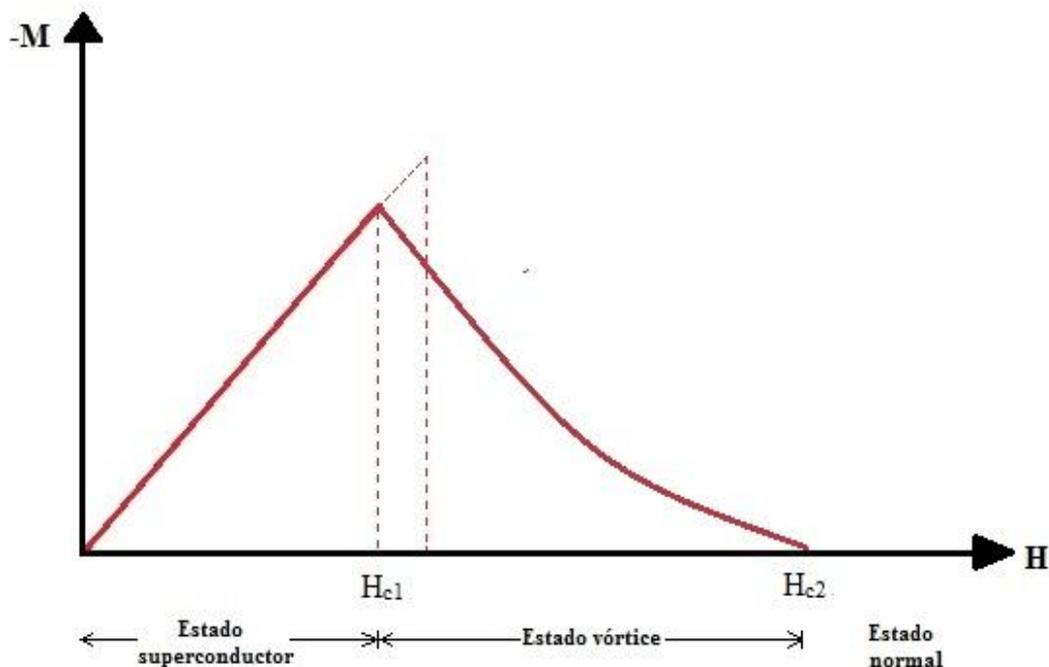
Los superconductores tipo II fueron mencionados por primera vez por A. Abrikosov cuando estudiaba la Teoría de Ginzburg-Landau. En esta teoría se introduce dos parámetros que caracterizan a los superconductores, los cuales son: la longitud de penetración de London  $\lambda$  que caracteriza la variación de la penetración del campo

magnético y la longitud de Coherencia  $\xi$  que indica la distancia de la variación del parámetro de orden. Sin embargo, el parámetro que nos importa es el parámetro de Ginzburg-Landau  $\kappa$  el cual se define como:

$$\kappa = \frac{\xi(T)}{\lambda(T)} \quad (1.3)$$

Con este parámetro A. Abrikosov demostró teóricamente que el flujo magnético para  $\kappa > 1/\sqrt{2}$  penetra en forma de arreglo de tubos de flujos o “vórtices” en el superconductor. Esta penetración de flujo magnético ocurre para campos magnéticos mayores que el campo  $H_{c1}$  llamado primer campo crítico, generalmente este campo crítico es menor que el campo crítico termodinámico  $H_c$  y en este trabajo será considerado como el máximo campo magnético linealmente proporcional a la magnetización.

El incremento de la penetración de vórtices, el cual involucra la disminución de la magnetización en magnitud, es correspondiente al incremento de la penetración del campo magnético hasta el segundo campo crítico  $H_{c2}$  (ver Figura 1.12), esta región es llamada como estado de vórtice, estado mixto o fase Shubnikov. Para campos magnéticos  $H > H_{c2}$ , la superconductividad es destruida y se encuentra en una estado normal.



**Figura 1.12** - Curva de magnetización en función del campo magnético  $H$  para superconductores Tipo II.

#### 1.4 – Modelo de estado crítico de Bean

La primera teoría fenomenológica de magnetización fue propuesta por Bean [8] en 1962. A pesar que el estado mixto es bien explicado por la estructura de vórtices postulado por Abrikosov y después verificado experimentalmente, uno de los parámetros superconductores como la densidad de corriente crítica  $J_c$  no es bien explicada usando solo el concepto de vórtice.

Por lo tanto, Bean asumió que una estructura de malla filamentosa (modelo *Sponge*) consistía de un filamento el cual tiene un diámetro menor que profundidad de penetración de London. Estos filamentos suministraban supercorrientes a la densidad de corriente crítica  $J_c$  la cual es función del campo magnético y volvía cero para el campo crítico del filamento. En lo siguiente, Bean asumió que la densidad de corriente crítica es independiente del campo magnético lo cual significaría que el campo es muy pequeño en comparación a los campos críticos de los filamentos (para un mayor detalle de este modelo se le sugiere al lector revisar R. Sharma [29]).

Bajo estas suposiciones, Bean encontró unas relaciones del campo magnético  $H$  en función de la magnetización  $M$ , cuyos resultados teóricos se ajustaban correctamente a los resultados experimentales de una muestra cilíndrica de  $Nb_3Sn$ . Estas relaciones son las siguientes:

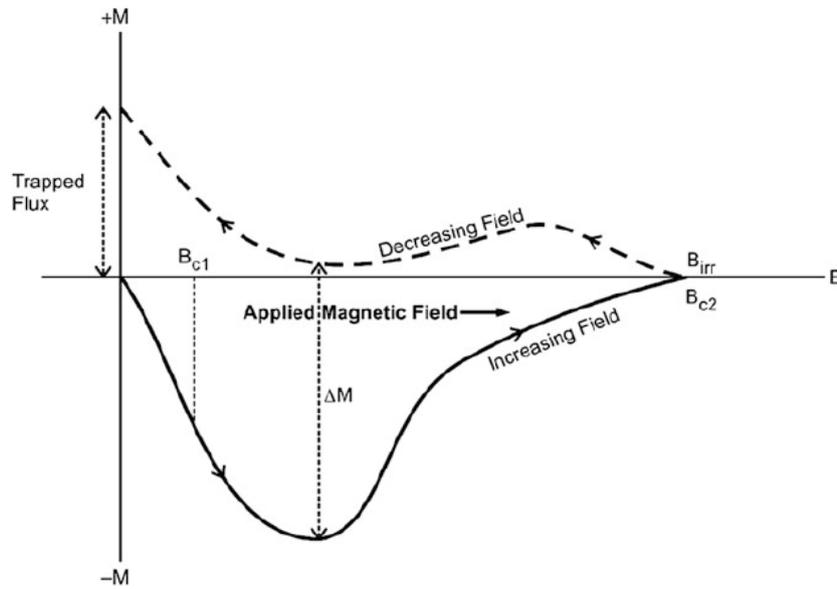
$$4\pi M = -H \quad ; 0 < H < H_{c_1} \quad (1.4)$$

$$4\pi M = -H + \frac{(H^2 - H_{c_1}^2)}{H^*} + \frac{(H_{c_1}^2(3H - 2H_{c_1}) - H^*)}{3H^{*2}} \quad ; H_{c_1} < H < H^* + H_{c_1} \quad (1.5)$$

$$4\pi M = -\frac{H^*}{3} \quad ; H^* + H_{c_1} < H \quad (1.6)$$

Donde  $H^* = 4\pi J_c R/10$  y  $R$  es el radio del cilindro. El primer campo crítico  $H_{c_1}$  es considerado como el máximo campo magnético que es sometido a la muestra en una dependencia lineal con la magnetización. Para campos superiores al campo crítico  $H_{c_1}$  la magnetización continua aumentando en magnitud, sin embargo, la dependencia de  $M(H)$  ya no es lineal. Luego, la magnetización alcanza su máximo valor para el campo crítico termodinámico  $H_c$ , el cual en modelo de Bean es representado como  $H^* + H_{c_1}$ .

Con el apoyo de estas ecuaciones es posible determinar la densidad de corriente crítica  $J_c$  a partir de la magnetización y desmagnetización obtenidas del ciclo de histéresis M-H como es mostrado en la Figura 1.13. A pesar que para bajos campos magnéticos este modelo no se ajusta correctamente a los resultados experimentales de la densidad de corriente crítica  $J_c$ , este modelo si se ajusta adecuadamente a los resultados experimentales para campos magnéticos superiores al campo magnético termodinámico  $H_c$  [18], [19].



**Figura 1.13** – Típica gráfica de M-H de un superconductor tipo II inhomogéneo, cabe resaltar que B es el campo magnético y es representado como H en este trabajo (imagen pertenece a [29]).

De acuerdo al modelo de Bean, la densidad de corriente crítica  $J_c$  es determinada usando la ecuación 1.6 obteniendo la siguiente fórmula en unidades cgs:

$$J_c = \frac{30\Delta M}{d} (\text{Acm}^{-2}) \quad (1.7)$$

Donde  $\Delta M = M_+ - M_-$  ( $\text{emu.cm}^{-3}$ ),  $M_-$  es la magnetización (magnetización volumen) incrementando el campo magnético,  $M_+$  es la magnetización (magnetización volumen) disminuyendo el campo magnético y  $d$  es el diámetro del grano en cm [29]. Sin embargo, algunos autores como [18] consideran el diámetro  $d$  como el tamaño de cristalito de la muestra principalmente porque las propiedades de un policristal, como es el caso del YBCO, residen principalmente en los cristalitos componentes siendo los más importantes, el tamaño de cristalito y efectos de bordes de granos. La diferencia entre estos términos, granos y cristalitos, serán explicados en la Sección 2.3.1.

Por lo tanto, en este trabajo será considerando el diámetro  $d$  como el tamaño de cristalito y de esta manera usaremos la ecuación (1.7) para determinar la densidad de corriente crítica  $J_c$  de las muestras sintetizadas.

## **1.5 – Aplicaciones de superconductores de alta temperatura**

### **1.5.1 – Tecnología magnética**

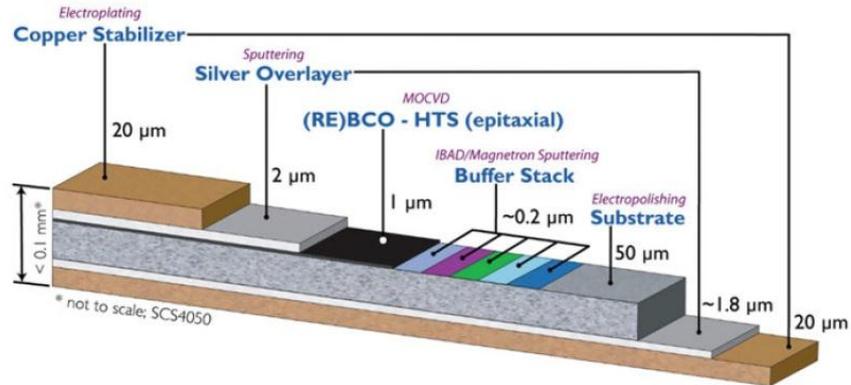
Los superconductores ya han sido aplicados exitosamente en la industria de la medicina como Resonancia Magnética Nuclear (Nuclear Magnetic Resonance NMR) e Imagen de Resonancia Magnética (Medical Resonance Imaging MRI). También una de las aplicaciones más conocidas de los superconductores es la levitación magnética para evitar la fricción desarrollada en trenes convencionales y de esta manera alcanzar altas velocidades. El último record de velocidad alcanzado por el tren Maglev, el cual usa esta tecnología, fue de 603 Km/h en Japón [35].

Sin embargo, existen otras aplicaciones recientemente desarrolladas las cuales son: el alambre superconductor y las cintas superconductoras. La principal ventaja de estos alambres superconductores es que conducen corrientes eléctricas mucho mayores de los alambres tradicionales de Cu debido a que no transportan calor de una parte del material a otro. El superconductor más promisorio para futura aplicación es  $Nb_3Sn$  debido a su fácil maleabilidad para hacer alambres, sin embargo, este superconductor tiene varias desventajas las cuales son: superconductor baja temperatura crítica (LTS), no soporta altos campos magnéticos (superior a 25 T) y la densidad de corriente crítica  $J_c$  es menor al del YBCO.

Los *bulk* de YBCO estuvieron marginados debido a que los contornos de los granos son débilmente superconductores o incluso aislantes. Sin embargo, se ha reportado varios trabajos de polvos, películas delgadas y cristales de YBCO con altas densidades de corrientes. La corriente crítica dentro de los granos es alrededor de  $1 \text{ MAcm}^{-2}$  a 77 K.

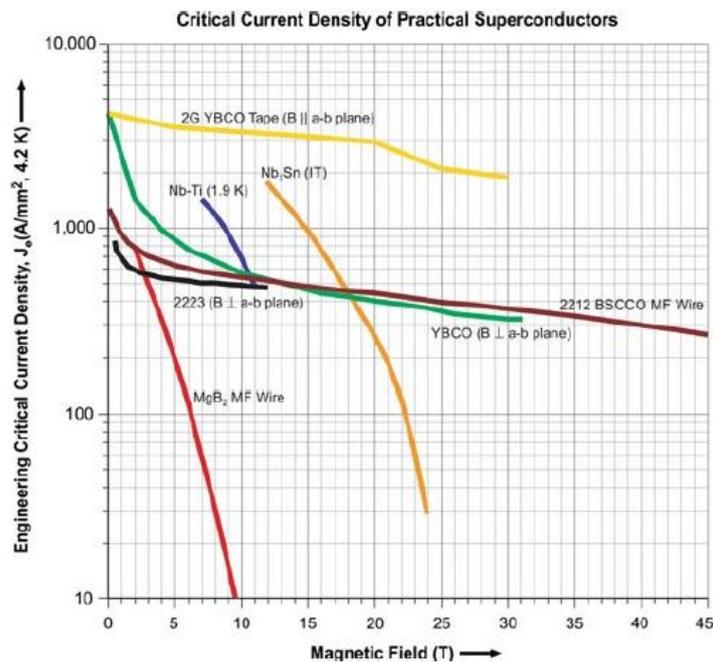
Por estas razones, en los últimos años se ha investigado cintas superconductoras dando origen a alambres superconductores de segunda generación o conductores recubiertos (2G HTS) basadas en (RE)BCO (siglas del inglés de *rare earth barium copper oxide elements*)

donde una de sus capas es de YBCO depositadas epitaxialmente que reemplazaría a la primera generación de alambres de Nb<sub>3</sub>Sn.



**Figura 1.14** – La arquitectura de la segunda generación 2G HTS alambres (cintas conductoras), fabricado por SuperPower [36].

En la Figura 1.14 se muestra el esquema esta nueva generación desarrollada por la compañía de SuperPower (Japón) la cual ha alcanzado la más altas densidades de corrientes críticas sobre todos los dispositivos de ese tipo (ver Figura 1.15). Más detalle sobre la aplicación de cintas superconductoras está disponible en la monografía técnica [37]. También películas delgadas de Au, Ag e YBCO están siendo desarrolladas para aplicaciones en telefonía móvil en Argentina.



**Figura 1.15** – Densidad de corriente crítica de diferentes superconductores donde la cinta superconductoras de YBCO es superior a las otras (esta figura pertenece a Peter J. Lee, National High Magnetic Field Laboratory).

## Capítulo 2

### Materiales y Métodos

En este capítulo se describirá el método de síntesis por combustión en solución (SCS) y materiales usados en el estudio de las fases superconductoras de  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  (Y123). El término de síntesis por combustión en solución fue inventado en la mitad del 1980. Las investigaciones de descomposición térmica a baja temperatura de hidracinacarboxilato metálico hidratado pueden considerarse como punto inicial para este método.

#### 2.1 - Método de síntesis por combustión en solución

El método de síntesis por combustión en solución (SCS de las siglas en inglés *solution combustion synthesis*) fue definido por A. Varma *et al.* [38] como “un proceso autosostenido químico complejo, que tiene lugar en una solución homogénea de los precursores. Síntesis por combustión en solución SCS inicia con la deshidratación y la descomposición térmica de la solución homogénea e implica varias reacciones exotérmicas acopladas térmicamente donde la principal fuente de calor proviene de la reacción de combustión. Obteniendo como resultado la formación de al menos un producto sólido y una gran cantidad de gases”.

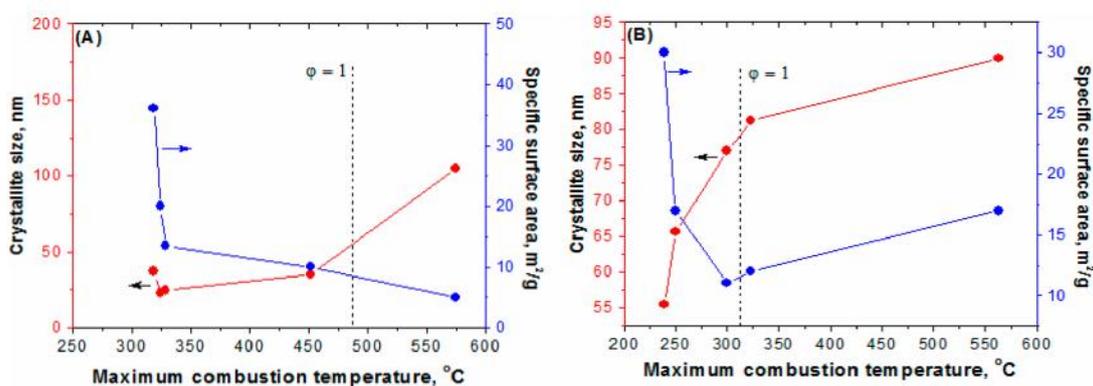
Este proceso puede ser considerado como un caso particular del más general proceso conocido como síntesis de alta temperatura de autopropagación (SHS de las siglas del inglés de *self-propagating high-temperature synthesis*). Sin embargo, la síntesis por combustión en solución posee tres características que lo distinguen de todas otras variantes de la síntesis de combustión (CS de las siglas del inglés *combustion synthesis*)

Las tres características de SCS fueron explicadas por A. Varma *et al.* [38] las cuales serán comentadas en lo siguiente. La primera característica es que las componentes iniciales para la síntesis por combustión en solución SCS son mezclados en solución acuosa a nivel molecular, en comparación a los polvos usados en la síntesis de alta temperatura de autopropagación SHS son típicamente mezclados en nivel micro. Adicionalmente, el tamaño del ion y ligandos en la solución están comúnmente en el rango 0.1-1 nm, mientras el tamaño de partículas de polvo sólidos están  $\sim 10^2$ - $10^5$  nm.

Segundo, la reacción que es responsable para la formación de producto sólido de SCS puede ser diferente del proceso de combustión autosostenida. La mayoría del calor evoluciona debido a la quema de los componentes combustibles orgánicos y el producto objetivo son principalmente óxidos metálicos o metal.

Tercero, el proceso SCS genera una gran cantidad de productos secundarios gaseosos. Tal gasificación conduce (i) una expansión significativa del producto sólido, y (ii) a decrecimiento rápido de la temperatura después de la reacción, lo cual hace al producto sólido poroso y finamente dispersado. Estas características juegan un rol crítico en SCS de polvos de nanoescala. Para una revisión más detallada sobre este método de síntesis por combustión en solución SCS se le recomienda al lector revisar [38].

Además, este método de síntesis por combustión en solución (SCS) tiene la particularidad de obtener tamaño de cristalitas del compuesto de interés en el rango de 50 nm a 140 nm como muestra en la Figura 2.1 para el óxido de cobalto. Adicionalmente, se observa que el tamaño de cristalito es fuertemente dependiente de la máxima temperatura de combustión alcanzada en la síntesis alcanzando tamaño de cristalito de cerca de 100 nm a 600°C.

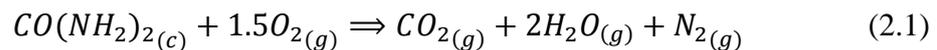


**Figura 2.1** – Tamaño de cristalito y área específica del  $\text{Co}_3\text{O}_4$  preparados por SCS usando nitrato de cobalto hexahidratado A) con glicina y B) con urea (esta figura fue tomada de A. Varma *et al.* [38]).

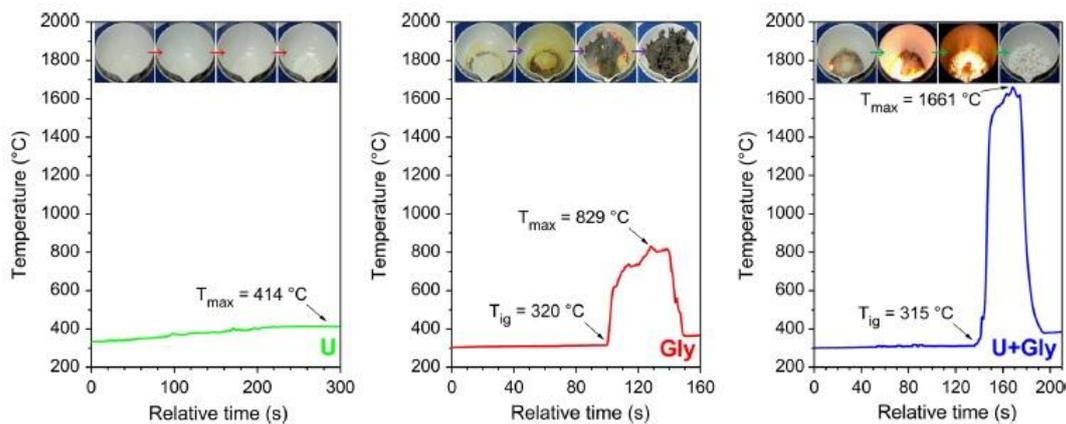
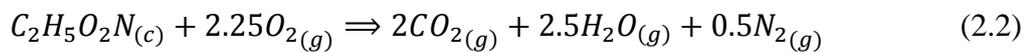
El método de síntesis por combustión (CS) fue desarrollado por D. Fumo *et al.* [39], [40] apoyándose de los conceptos termoquímicos aplicados en el campo de los propelentes y explosivos, y logrando proporcionar importantes indicaciones para el balance estequiométrico más óptimo a partir del efecto de combustible-oxidante o conocida también como estequiometría *tasa metálica de nitrato y combustible*. Esas indicaciones serán tomadas en cuenta en este trabajo.

En las investigaciones de D. Fumo *et al.* establecieron las valencias de elementos reductores y oxidantes en el método de combustión para lograr el balance óptimo. Las cuales son tomadas así: elementos C y H son considerados como elementos reductores con valencias correspondientes a +4 y +1, oxígeno es considerado como elementos oxidantes con valencia -2, y nitrógeno es considerado con valencia cero. Además, para el caso de metales como Y, Ba y Cu deberían ser considerados como elementos reductores con las valencias que ellos tienen en los correspondientes óxidos, +3, +2 y +2 respectivamente. Entonces, el número de moles del combustible es determinado haciendo un simple cálculo aritmético y generalmente excede al balance estequiométrico determinado usando la termodinámica (Tabla 3 de Fumo *et al.* [39]).

La reacción de combustión de la urea propuesta por D. Fumo es de la siguiente manera:



Y para la reacción de combustión de glicina será propuesto por A. Varma [38] se expresa así:

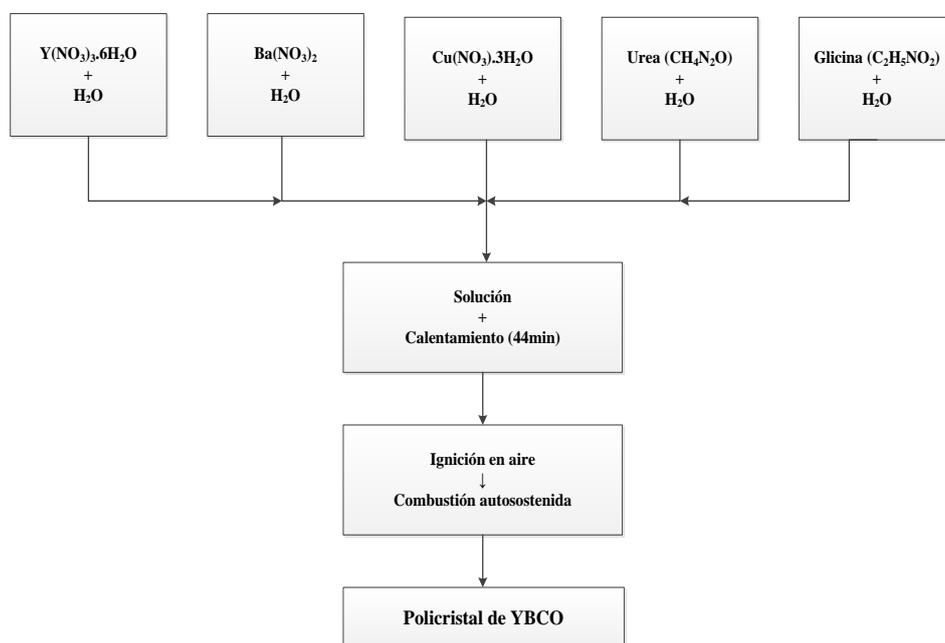


**Figura 2.2** – Perfil de las temperaturas alcanzadas en tiempo de ignición para las síntesis usando como combustibles urea U, glicina Gly y mezcla urea y glicina U+Gly [41].

La temperatura máxima que alcanza en la combustión cuando solo se utiliza urea como combustible es 414 °C tal como realizaron R. Ianos *et al.* [41] en la síntesis de polvos de  $YAlO_3$  (ver Figura 2.2). No obstante, la mezcla de urea (U) y glicina (G) balanceada

estequiométricamente alcanza altas temperaturas superiores a  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ . En este trabajo utilizaremos esta mezcla de combustible de urea y glicina porque necesitamos alcanzar altas temperaturas para obtener el superconductor YBCO. Cabe remarcar que la fase  $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (Y123) solo es formada para temperaturas superiores a los  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  [42].

Existe dos modos de aplicar el método de síntesis por combustión en solución (SCS): combustión volumen y combustión de autopropagación. En este trabajo usaremos el modo conocido como *combustión volumen* o explosión térmica. Este modo consiste de diluir homogéneamente los oxidantes (nitratos metálicos) y los combustibles (como glicina, urea, etc.) en agua ultrapura, previamente balanceados estequiométricamente, y luego realizar un precalentamiento homogéneo para evaporar el solvente (en nuestro caso fue agua ultrapura). A continuación se aplica un precalentamiento hasta alcanzar la temperatura de ignición  $T_i$  y repentinamente alcanza una temperatura máxima  $T_m$  superior a los  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ . En la Figura 2.3 muestra la secuencia de paso que se realiza para aplicar el método de combustión en solución. La reacción es exotérmica y puede alcanzar temperaturas mayores que  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  en un corto tiempo.



**Figura 2.3** - Diagrama de las etapas para sintetizar polvos de YBCO por combustión en solución.

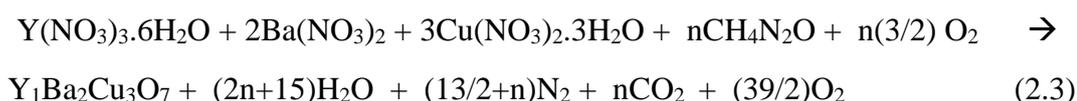
## 2.2 – Balance estequiométrico

A continuación desarrollaremos el balance estequiométrico de las reacciones químicas para sintetizar la fase superconductora del YBCO basados en el principio de la química de propelentes y explosivo desarrollado por D. Fumo *et al.* [39], [40].

### 2.2.1 – Balance estequiométrico para la fase $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ (Y123)

Los nitratos metálicos hidratados fueron escogidos preferentemente porque son solubles en agua y se puede obtener una buena homogenización en la solución con una simple agitación. De acuerdo a la metodología establecida los nitratos metálicos son considerados “oxidantes” y los combustibles son considerados “reductores”. Los combustibles que usaremos por primera vez en la síntesis por combustión en solución es una mezcla de urea ( $CH_4N_2O$ ) y glicina ( $C_2H_5NO_2$ ) debidamente balanceada. El balance estequiométrico de acuerdo al principio de la química de propelente de cada combustible en la síntesis es engorroso debido a que la reacción hay dos combustibles (urea y glicina); por lo tanto, se determinará los moles de cada combustible en reacciones independiente con los nitratos de manera análoga a lo realizado por R. Ianos *et al.* [41]. Al final, se adicionará cada reacción para obtener la reacción final con los combustibles y sus respectivos moles.

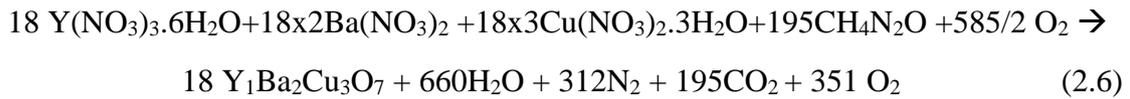
El balance estequiométrico de la reacción combustión de los nitratos metálicos y urea como combustible se desarrollará en lo siguiente. Debido a que la fase Y123 contiene los metales en una relación molar de 1:2:3 entonces los nitratos serán mezclados en esa misma relación molar y una cantidad “n” moles de urea. Los productos de la reacción de combustión más favorable son  $N_2$ ,  $CO_2$  y  $H_2O$ , entonces podemos plantear la siguiente ecuación química, el cual la llamaremos reacción R1:



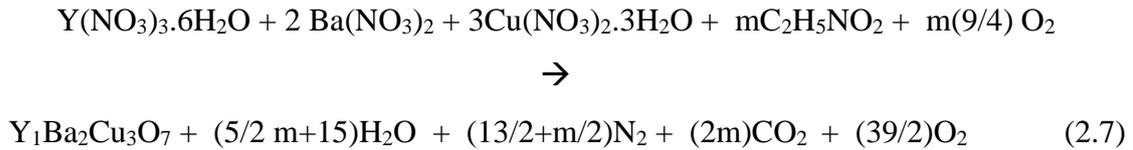
De acuerdo al principio de la química de propelente la sumatoria algebraica de las valencias de los oxidantes y el combustible en la ecuación (2.3) debe ser nula según D. Fumo *et al.* [40], las moléculas de agua no afectan la valencia total del nitrato y son irrelevantes para la química de la combustión, de esta manera obtenemos el valor de “n” de (2.3):

$$(+3) + (0 + (-2) \cdot 3) \cdot 3 + 2[(+2) + (0 + (-2) \cdot 3) \cdot 2] + 3[(+2) + (0 + (-2) \cdot 3) \cdot 2] + n[+4 + 4 + (0) + (-2)] = 0 \quad (2.4)$$

$$-15 -20 -30 + n6 = 0 \rightarrow n = 65/6 = 10.8 \text{ mol} \quad (2.5)$$



Analogamente para el caso de la reacción de combustión del Y123 con glicina como combustible, el cual la llamaremos reacción R2 donde m es el número de moles de la glicina.

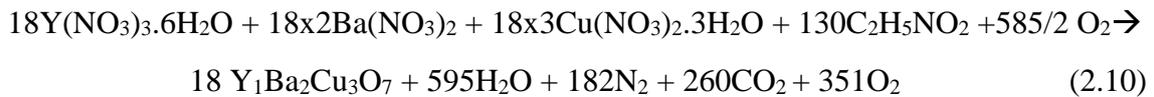


Realizando los cálculos aritméticos obtenemos el valor de “m” de (2.7):

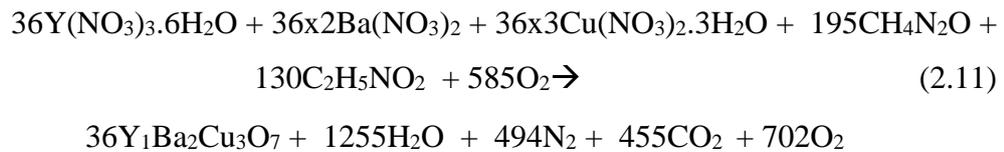
$$(+3) + (0 + (-2) \cdot 3) \cdot 3 + 2[(+2) + (0 + (-2) \cdot 3) \cdot 2] +$$

$$3[(+2) + (0 + (-2) \cdot 3) \cdot 2] + m[+8 + 5 + (0) + (-4)] = 0 \quad (2.8)$$

$$-15 - 20 - 30 + m9 = 0 \quad \rightarrow \quad m = 65/9 = 7.2 \text{ mol} \quad (2.9)$$



Sumando estas dos reacciones R1 (ecuación 2.6) y R2 (ecuación 2.10) obtenemos el balance estequiométrico de la reacción química para el caso de los dos combustibles, urea y glicina, al cual denominaremos reacción R3:



Notar que las reacciones R1, R2 y R3 (ecuación 2.11) ocurren con participación del oxígeno del aire. Un resultado interesante de esta reacción final (ecuación 2.11) es que la relación molar U/G es  $r = 1.5$  y se mantiene con la estequiometría realizada por Ianos *et al.* [41], tal valor sugiere que es el óptimo para las síntesis por combustión en solución. En la realización de las síntesis se tomó en cuenta este valor como referencia y se realizó síntesis adicionales con valores superiores e inferiores a esta relación molar entre los combustibles de  $r = 1.5$ .

### 2.3 – Técnica de difracción de rayos X

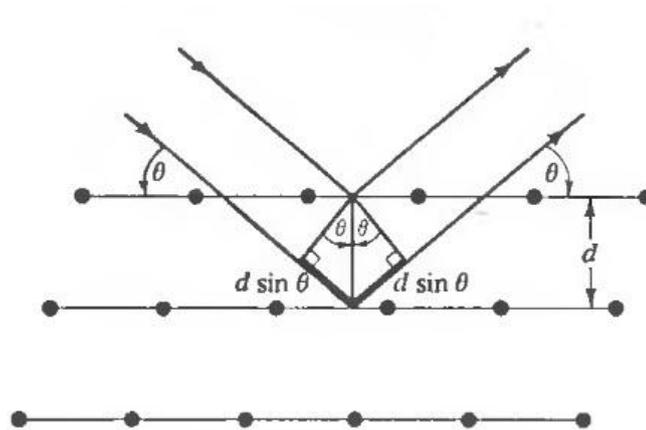
La técnica de difracción de rayos X (DRX) es una técnica no destructiva a través del cual se obtiene información de la composición de fases y estructura cristalina de materiales naturales o sintetizados. Esto sucede cuando el material es irradiado con un haz de rayos X monocromático de un material metálico el cual es caracterizado por una longitud de onda  $\lambda$  del orden de la distancia interatómica o intermolecular ( $d$ ).

Los rayos X son radiaciones electromagnéticas altamente energéticas cuyas longitudes de onda  $\lambda$  están comprendidas entre 0.1 Å y 1000Å. Estos rayos X son producidos cuando se bombardea un blanco (placa de cobre o cobalto, por ejemplo) con electrones de alta energía (del orden de 1keV). De acuerdo a la electrodinámica clásica, una carga acelerada emite radiación electromagnética cuando sufre una desaceleración, entonces, el choque produce un espectro continuo de rayos X, este tipo de radiación se denomina *Bremsstrahlung* o radiación de frenado [43]. Además, estos electrones arrancan electrones internos de los átomos del blanco y las vacantes producidas por esta interacción son ocupadas por electrones de nivel de energía superior. Tal diferencia de energía es irradiada produciendo rayos X característicos ( $K_\beta$  y  $K_\alpha$ ), los cuales dependen de los elementos usados como blanco.

Al irradiar la muestra con rayos X, los átomos de la estructura cristalina actúan como centros dispersores (rejilla tridimensional), es decir, los haces de rayos X son difractados por los electrones que rodean al núcleo produciéndose haces de rayos X emergentes y debido a la periodicidad del cristal estos haces son dispersados elásticamente en ciertas direcciones. Entonces, algunos haces dispersados interferirán constructivamente mientras otros lo harán destructivamente (ver Figura 2.4). Cuando la interferencia es constructiva se afirma que los rayos X son difractados de la red cristalina en ángulos específicos de acuerdo a la ley de Bragg [44].

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (2.11)$$

Donde  $n$  es un número entero,  $\lambda$  es la longitud de onda irradiada,  $d_{hkl}$  es la distancia entre los planos de difracción y  $\theta$  es el ángulo de incidencia del rayo X.



**Figura 2.4** – Representación de la incidencia y reflexión de los rayos X en los planos cristalinos los cuales están separados una distancia  $d$ . Esta figura pertenece a [45].

Los polvos obtenidos fueron analizados por difracción de rayos X (DRX) en un difractómetro Bruker D8 FOCUS (Figura 2.5) usando la radiación  $K\alpha$  del Cu ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) perteneciente al Laboratorio de Difracción de Rayos X (Ambientes S2, S3 y S4) de la UNMSM y eventualmente en un difractómetro Bruker D8 ADVANCE equipado con una radiación  $K\alpha$  del Co ( $\lambda = 1.78897 \text{ \AA}$ ). Las posiciones de los picos y las intensidades fueron obtenidas entre  $20^\circ$  y  $70^\circ$  con una velocidad de  $0.02^\circ\text{s}^{-1}$ .



**Figura 2.5** – Difractómetro Bruker modelo D8 ADVANCE perteneciente a INGENIEROS FA.

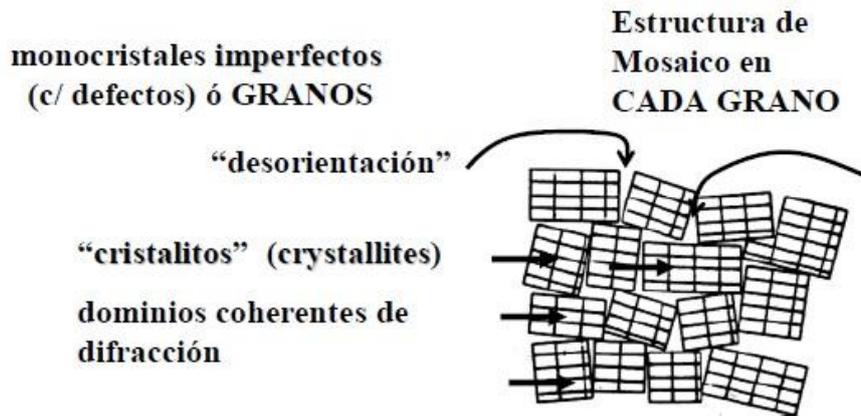
### 2.3.1 – Tamaño de grano y tamaño de cristalito

Por otro lado, los términos de granos, partícula y cristalitos son confusos y es necesario hacer una aclaración para poner discernir entre cada término. En lo siguiente se discutirá brevemente estos términos usados comúnmente en el campo de Física y Química.

Un cristal es “un arreglo periódico tridimensional de átomos que presentan un ordenamiento a largo alcance; los átomos se encuentran agrupados en una unidad estructural denominada celda unitaria la cual al repetirse genera el cristal” [46]. Además, los planos cristalinos mantienen su orientación en el espacio y diferenciándose de los otros cristales vecinos por sus respectivas orientaciones de sus planos cristalinos. Llamándose “policristal” a un gran número de cristales que tienen diferentes orientaciones, al azar, de sus planos atómicos.

El límite del cristal es muy amplio el cual va desde los metros hasta los nanómetros [47], a diferencia de los granos que se encuentran en el rango de 0.1 a 10  $\mu m$ . Se puede considerar un grano como un pequeño cristal; en tanto sus agregados son llamados policristales; sin embargo, los granos poseen bordes de geometría no regulares. Además, los granos son frecuentemente observados en una imagen de alta resolución de microscopía electrónica de transmisión (MET) y las agrupaciones de ellos son observadas por microscopía electrónica de barrido (MEB).

También, existe otro término comúnmente usado el cual es “tamaño de cristalito”. Este término según Cruz *et al.* [46] es definido como “dominio coherente de difracción, es decir, el volumen de material en donde es posible aplicar rigurosamente la operación de simetría de traslación”. Cabe resaltar que en un grano puede albergar un cristalito o varios cristalitos y al conjunto de cristalitos que conforman un grano se le conoce como “estructura de mosaico”. En la Figura 2.6 muestra los dominios coherentes de difracción (cristalitos) los cuales conforman un grano. Este conjunto de cristalitos, los cuales cada uno tiene una orientación preferencial, forman la llamada estructura de mosaico. Además, los cristalitos no son totalmente ordenados pudiéndose encontrar en su interior alteraciones en su periodicidad debido a impurezas o vacancias.



**Figura 2.6** – Estructura de mosaico el cual es formado por cristalitos. Esta figura pertenece a [46].

Por otro lado, el tamaño de cristalito es estimado de la ecuación de Debye-Scherrer, el cual es la siguiente:

$$t = \frac{1.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2.12)$$

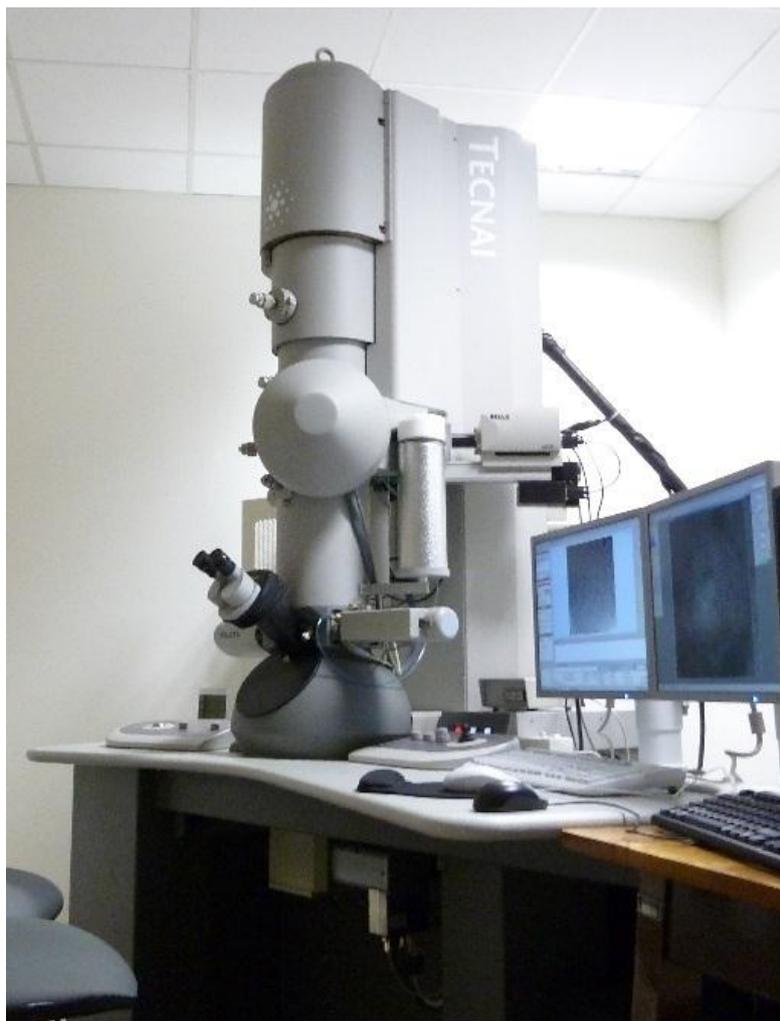
Donde  $\beta$  es el ancho de línea del máximo intensidad (en radianes) de un patrón de difracción,  $\lambda$  es la longitud de onda irradiada y  $t$  es el diámetro del cristalito. Esta ecuación muestra que la disminución en el tamaño de cristalito produciría que los picos de difracción se ensanchen. Sin embargo, esta ecuación es aplicable a cristalitos que se encuentren en escala nano; es decir, carece de precisión para tamaño de cristalitos superiores a 50 nm.

Por lo tanto, en este trabajo el tamaño del cristalito será determinado a partir de los patrones de DRX usando el método de Le Bail [48]. Este método consiste básicamente en ajustar los picos principales de la fase de interés sin modificar las posiciones de los átomos, a diferencia del método de Rietveld que considera esas modificaciones.

Si el tamaño de un cristal individual tiene un tamaño menor a 0.1  $\mu m$  (100 nm), el término “tamaño de partícula” es generalmente usado para estas dimensiones [44]. Sin embargo, el término de partícula no es totalmente preciso porque es aplicado en el campo de materiales para diferentes tipos de materiales como monocristales o policristales, indistintamente.

## 2.4 – Técnica de microscopía electrónica de transmisión

Las imágenes por microscopía electrónica de transmisión de las muestras de YBCO fue realizado en el equipo microscopio electrónico de transmisión (MET) TECNAI F20 G<sup>2</sup> equipado con unidad microanalítica EDAX Apollo, portamuestra de doble inclinación y bajo fondo (ver Figura 2.7). Este microscopio se encuentra en el edificio Ciencia y Tecnología de Materiales “Daniel Esparza”, en la División Metales, Centro Atómico Bariloche, Argentina.



**Figura 2.7** - Equipo microscopio electrónico de transmisión TECNAI F20 G<sup>2</sup>.

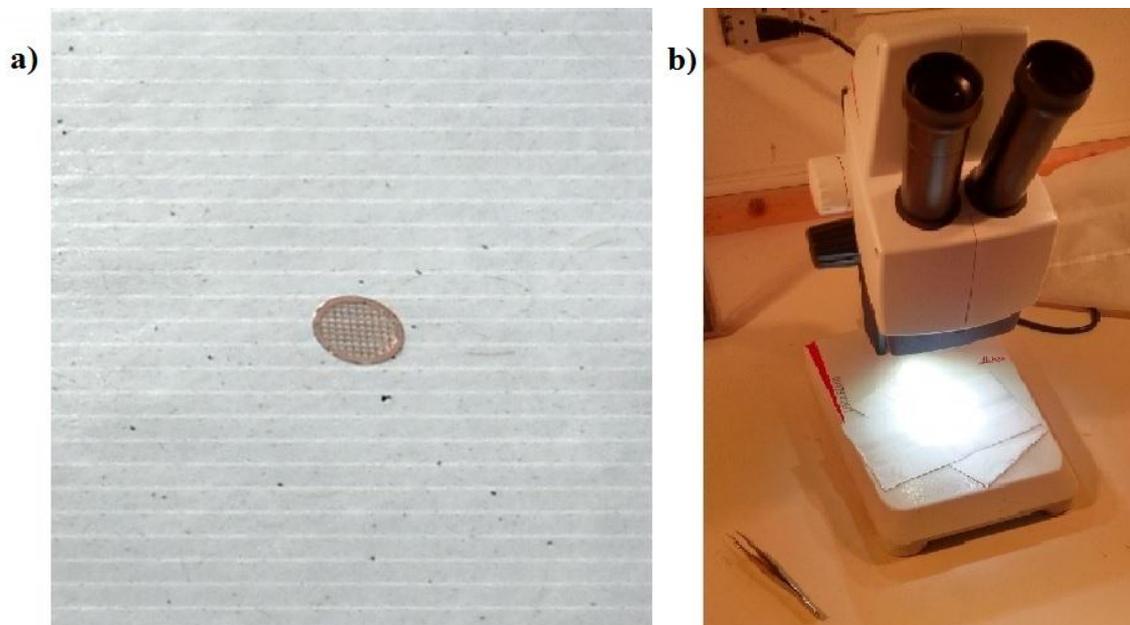
La preparación de las muestras en polvos de YBCO para el análisis de microscopía electrónica de transmisión MET se realizaron usando el siguiente protocolo. Los polvos fueron diluidos en alcohol etílico y agitados por un agitador ultrasónico hasta que los granos estén suspendidos (partículas más pequeñas). Es necesario sujetar solo las partículas pequeñas a la rejilla de Cu, o por lo contrario, los rayos del TEM las traspasan y no se observarán.

En la Figura 2.8 muestra los polvos de YBCO diluidos en alcohol etílico; luego de haber sido agitado por un agitador ultrasónico.



**Figura 2.8** – Polvos de YBCO diluidos en alcohol etílico

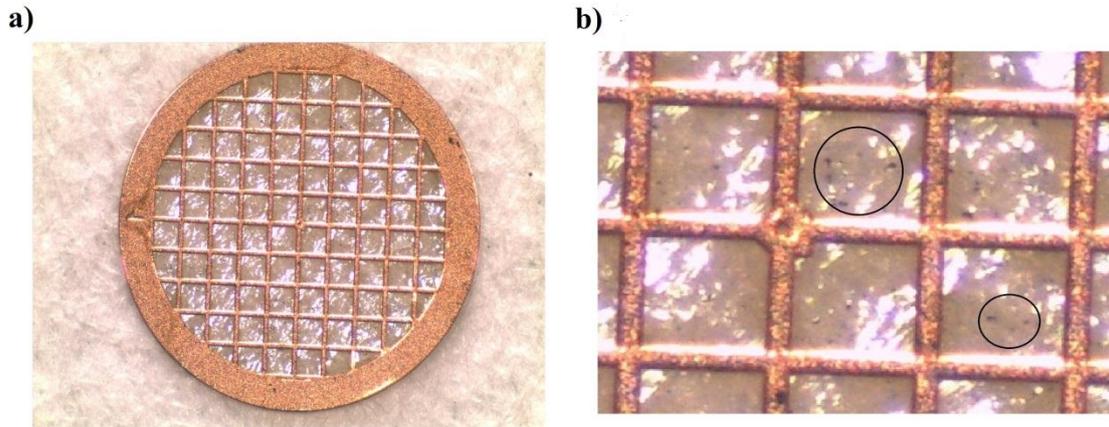
Una vez que los polvos (partículas más pequeñas) estén suspendidos, se sumergió una rejilla de Cu revestida con carbono en la solución de alcohol y polvos de YBCO. De esta manera los granos quedaron sujetos en la lámina de carbono. Esta lámina es crucialmente importante debido a que las cargas eléctricas se disipan y no influyen en el resultado.



**Figura 2.9** – a) Muestra la rejilla de Cu con los granos de YBCO y b) verificación de la deposición de los granos sobre la rejilla de Cu por microscopía óptica.

En la Figura 2.9a se observa la rejilla después de haber sido sumergido en la solución de alcohol etílico y polvos de YBCO. Seguido, se verificó la correcta deposición de los granos sobre la rejilla a través del microscopio óptico LEICA EZ4 HD (Figura 2.9b) el

cual puede capturar imágenes de 3 MPixel. De esta manera se logró capturar las imágenes de la rejilla de Cu con los granos depositados correctamente los cuales son mostrados en Figura 2.10a.



**Figura 2.10** – a) Rejilla de Cu donde se colocaron los polvos de YBCO y b) los polvos sujetos en la lámina de carbono los cuales algunos son remarcados por círculos de color negro. Zonas brillantes son reflexiones de la luz.

Luego se fijó la rejilla en el brazo soporte portamuestras axial para a continuación introducir el brazo portamuestras de doble inclinación en la cámara del microscopio electrónico de transmisión MET como se muestra en la Figura 2.11.



**Figura 2.11** - Introducción del soporte portamuestras en la cámara del equipo MET.

A continuación se realizó alto vacío con las bombas turbomoleculares y se estableció el voltaje acelerador de electrones adecuado entre el cañón electrónico y la muestra. El técnico del MET seleccionó las magnificaciones, ajustó el foco y astigmatismo del haz a fin de tener una imagen nítida; para luego, tomar las imágenes de alta resolución. Las imágenes de los polvos de YBCO serán mostradas en el Capítulo 3.

## 2.5 – Técnica de transporte eléctrico por el método de 4 puntas

La medición del transporte eléctrico se realizó midiendo resistividad en función de la temperatura por el método de 4 puntas DC. Para la preparación del minibloque y contactos se realizó el siguiente protocolo.

Para realizar esta medida se necesitó hacer una pastilla de 5 mm de diámetro en una prensa hidráulica de capacidad de 20 MPa de la Facultad de Ciencias. Los polvos fueron compactados a una presión de 2 MPa y sintetizados de nuevo a 920 ° C por 2 h en aire. A continuación, se pegó la pastilla en un portaobjeto con silicona sólida para ello se necesitó fundirla en un plato caliente (hot plate) (ver Figura 2.12). De esta manera, es fácilmente remover la pastilla del portaobjeto sumergiendo en acetona.

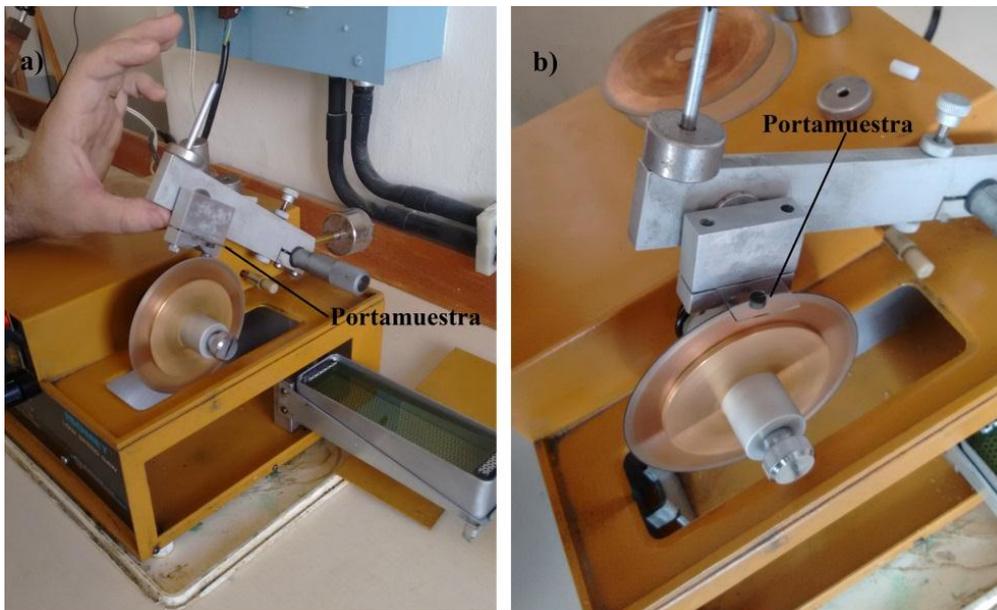


**Figura 2.12** - Pastilla de YBCO sujeta al portaobjeto.

Sin embargo, por lo que se observó en experiencias previas en el laboratorio de Bajas Temperaturas, si la medición de transporte eléctrico se realiza a continuación, la acetona afecta sustancialmente a la medición; por tal razón, lo recomendable es dejar la muestra unas horas para que la acetona se evapore totalmente de la pastilla.

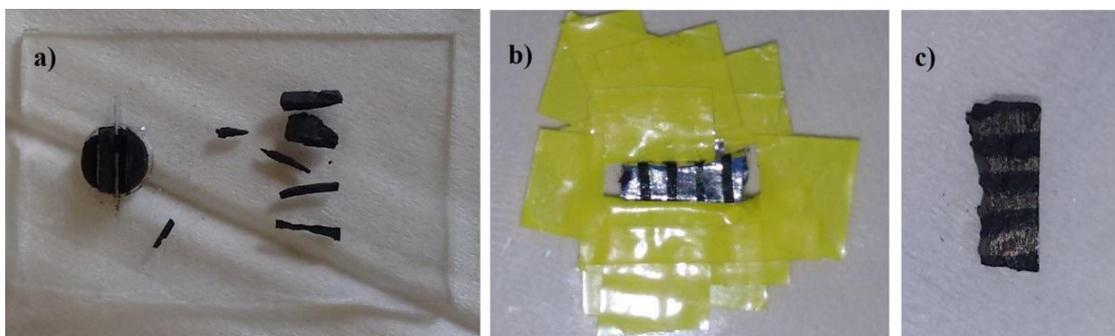
Para la realización de los cortes se necesitó una sierra con disco con borde de diamante (C<sub>4</sub>) como muestra la Figura 2.13a. Se ajusta el portaobjeto con la muestra sobre el brazo

de la sierra e iniciamos el corte por el medio de la pastilla para obtener un minibloque lo suficientemente largo en el cual poder colocar los contactos (ver Figura 2.13b).



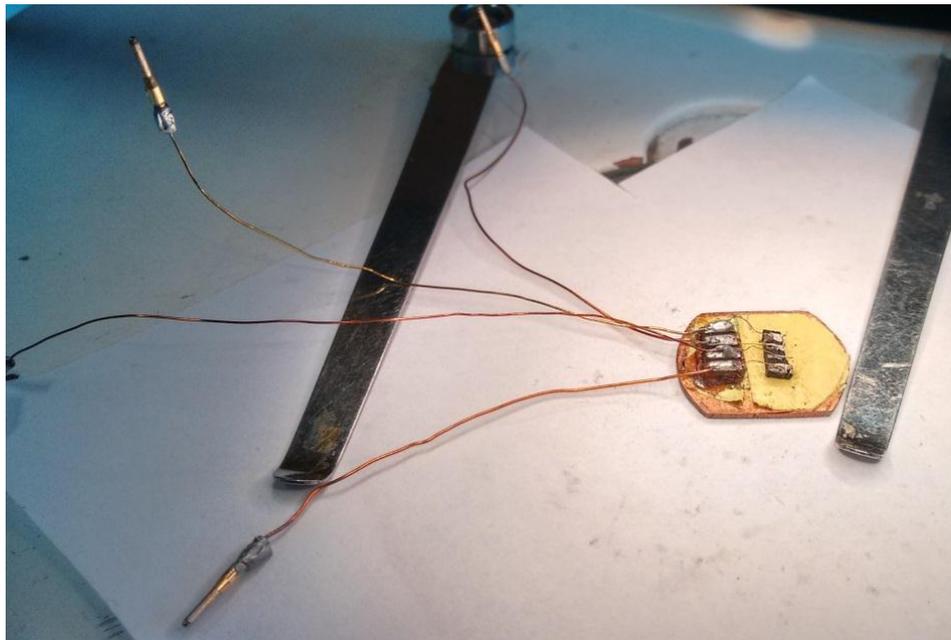
**Figura 2.13** - a) Montaje experimental b) inicio del corte de la pastilla de YBCO.

Finalmente, se obtuvo un minibloque el cual fue sumergido en acetona para despegarlo del portaobjeto. Las dimensiones del minibloque fueron de  $5.8 \times 2 \times 1.22 \text{ mm}^3$ . En la Figura 2.14a-c muestra la secuencia de pasos que se realizó para hacer la máscara de las bases de los contactos (líneas de Au) las cuales deben de estar separadas alrededor de 1 mm. Estas líneas de Au favorecerán el contacto eléctrico entre la superficie de la muestra y los hilos metálicos que formarán los cuatro terminales. Las bases de los contactos (líneas de Au) fueron colocados por Sputtering usando una plancha de Au-Cu (30% de Cu, esta aleación es conocida como oro mexicano) en atmósfera de Ar en un Sputter Coater Pelco SC-6.



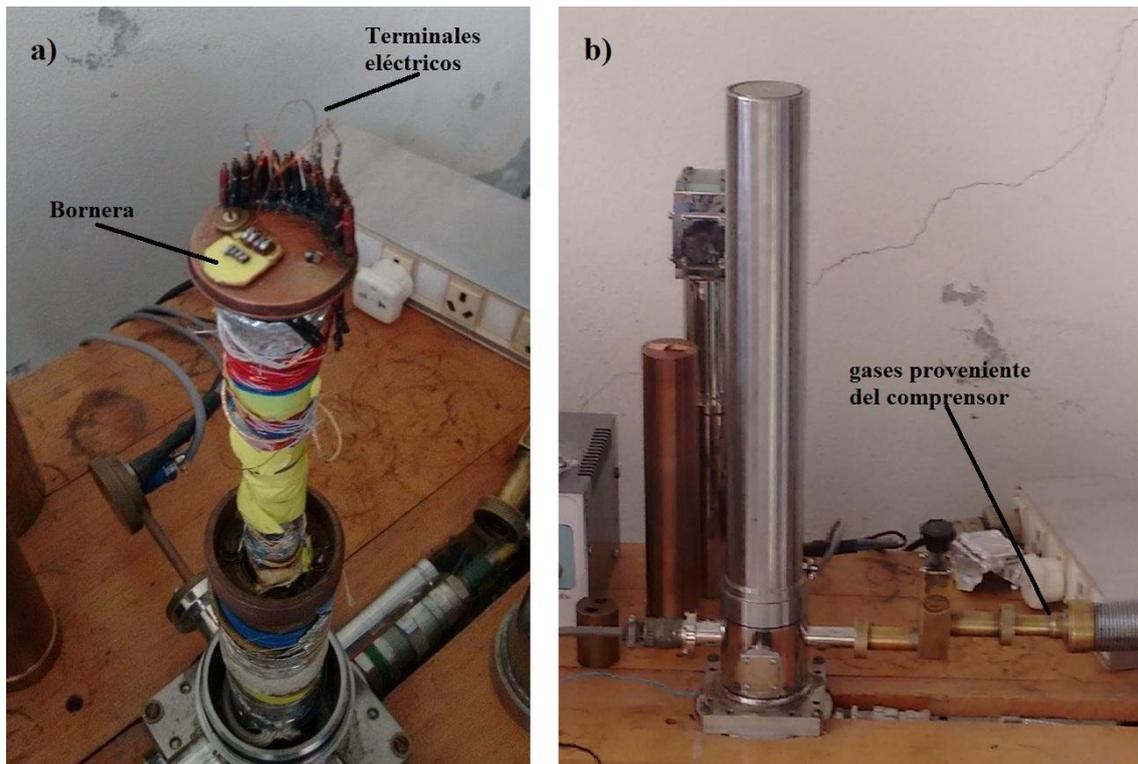
**Figura 2.14** - a) Corte de la pastilla, b) máscara para la base de los contactos y c) minibloque de YBCO con las líneas de Au.

Se realizó un vacío de 0,8 mbarn y el tiempo de exposición de las partículas de Au fue de 300 s a 25 mA. A continuación, los contactos de Ag entre el minibloque y los alambres de Au fueron colocados usando pegamento de plata (pintura de Ag) marca Epo-Tek 21. La muestra con los alambres de oro fue montado en una portamuestra (bornera) como muestra la Figura 2.15. Generalmente se espera un prolongado tiempo, alrededor de un día, hasta que la pintura de Ag esté totalmente seca. Sin embargo, se puede acelerar ese procedimiento colocando la muestra con los contactos en un horno a 100°C por 15 min como fue este caso, aunque lo recomendable es 1 h.



**Figura 2.15** – Portamuestra (bornera) con los cuatro terminales.

Finalmente, se colocó el portamuestra (bornera) en un refrigerador criogénico (APD-HC2D de Cryogenics Inc) mostrado en Figura 2.16a para la conexión con sus respectivos terminales donde dos de ellos son para el voltaje y los otros dos para la corriente, la impedancia generada es mínima y no influye en la medición del transporte eléctrico. Este criogénico utiliza un ciclo de refrigeración de dos pasos y corresponde al ciclo de enfriamiento de Gifford-McMahon y utiliza una mezcla de gases, Helio y Nitrógeno, a alta presión como entrada proveniente de un compresor para alcanzar bajas temperatura cerca de 15 K; dicho montaje experimental es mostrado en Figura 2.16b. Para realizar este ciclo y alcanzar bajas temperatura es necesario hacer vacío con una bomba difusora.



**Figura 2.16** – a) Conexión de los cuatro terminales eléctricos y b) arreglo experimental final para la medición de 4 puntas.

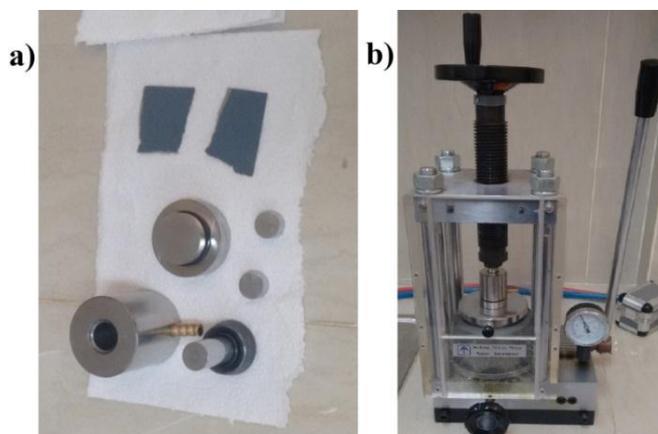
La presión de vacío fue cerca de  $10^{-5}$  Torr, la rampa de temperatura fue  $2\text{ C}^\circ/\text{min}$  y la corriente de medición fue menor a  $2\text{ mA}$ . Cada dato suministrado es el promedio de veinte mediciones con corriente en directa e inversa, asignándole a la medición la temperatura promedio del proceso con una precisión de  $0.1\text{ K}$ . Se define la temperatura crítica de comienzo  $T_c^{onset}$  como el promedio entre dos mediciones consecutivas antes y después de la transición superconductor.

Sin embargo, esta muestra no tuvo una buena transición superconductor debido al inadecuado flujo de cargas en la pastilla como se observará en el Capítulo 3. El principal responsable para que los granos no estuvieran lo suficientemente juntos fue la presión suministrada para formar la pastilla. A. Aliabadi *et al.* [12] requirió una presión de  $10\text{ ton/cm}^2$  para formar una pastilla de  $10\text{ mm}$  de diámetro y  $1\text{ mm}$  de grosor. La presión aplicada en nuestra muestra fue de  $2\text{ MPa}$  el cual es equivalente a  $0.02\text{ ton/cm}^2$  ( $1\text{ pascal}$  es igual  $1.0036 \times 10^{-8}\text{ ton/cm}^2$ ). Lo cual indica que la presión suministrada a la muestra no fue la adecuada para que los granos estén lo suficientemente cercanos de tal manera que las supercorrientes induzcan la superconductividad sobre toda la pastilla.



**Figura 2.17** – PPMS de Quantum Design equipado con magneto superconductor de 5T. Este equipo pertenece al Laboratorio de Difracción de Rayos X (Ambientes S2, S3 y S4) de la UNMSM.

Por lo tanto, se realizó otras pastillas de 13 mm de diámetro para mejorar la medición de resistividad en función de la temperatura y mediciones de magnetoresistividad con campo magnéticos de 3, 6, 9, 12 y 15 kOe por el método de 4 puntas AC en Physical Properties Measurement Systems (PPMS) de Quantum Design (ver Figura 2.17) con rango de medición de temperatura entre 50 K a 300 K con una precisión de 0.1 K y un magneto superconductor de 5T. Para realizar la medición del transporte eléctrico por el método de 4 puntas se tuvo que repetir el procedimiento descrito anteriormente. Por lo tanto, se necesitó un pastillador de 13 mm de diámetro (Figura 2.18a) y una prensa de marca Across International de una capacidad hasta 400 barn (ver Figura 2.18b) para obtener la pastilla de YBCO.



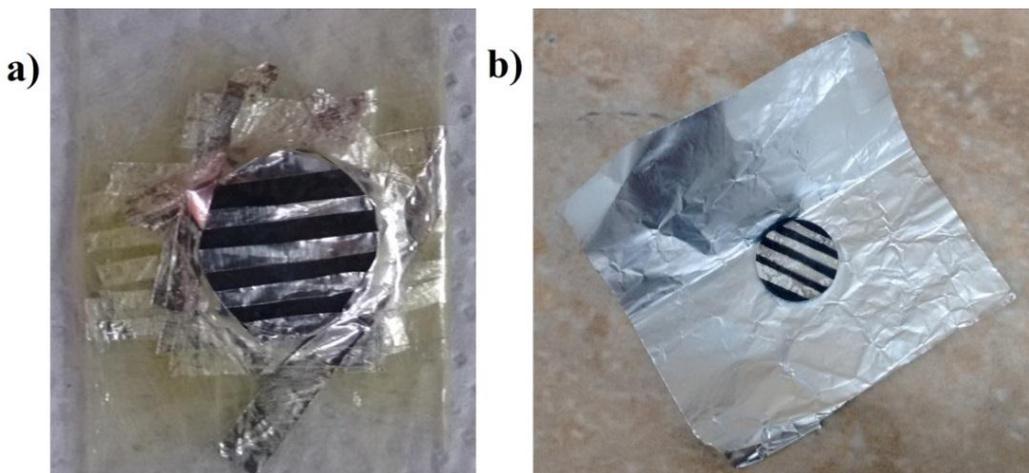
**Figura 2.18** – a) Partes del pastillador de 13 mm de diámetro y b) prensado de los polvos de YBCO.

La masa de los polvos de YBCO usada fue 1.3 g y fue presionada a 166.67 barn, de acuerdo a la dimensiones del pastillador esta presión es equivalente a 10 ton/ cm<sup>2</sup>. Se mantuvo a esa presión por 25 min con el objetivo de tener un buen compactado y cabe remarcar que no se requirió alcohol polivinílico para formar la pastilla. La pastilla obtenida tuvo un brillo metálico en los bordes como muestra en la Figura 2.19 y las dimensiones fueron de 13 mm de diámetro y 2 mm de grosor.



**Figura 2.19** – Pastilla obtenida después 25 min a una presión de 166.67 barn. También se observa un brillo metálico en los bordes.

A continuación se realizó el procedimiento para colocar las bases de los contactos donde en esta oportunidad es usó plata en lugar de oro. En la Figura 2.20a muestra la pastilla con las máscara de aluminio lista para depositar Ag por sputtering y obtener las bases de los contactos (líneas de Ag) las cuales deben de estar separadas alrededor de 1 mm.

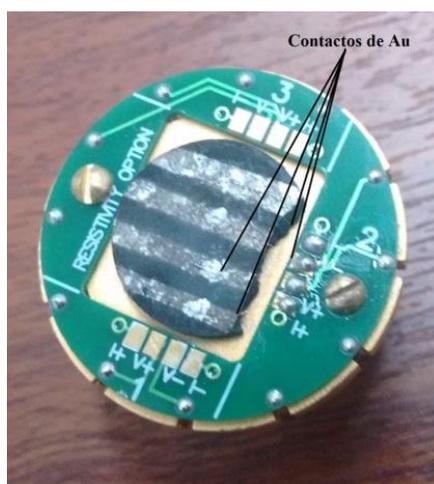


**Figura 2.20** - a) Máscara para la base de los contactos y b) pastilla de YBCO después del depositado de partículas de Ag por sputtering.

Las bases de los contactos fueron colocados por Sputtering usando una plancha de Ag en atmosfera de Ar en un Sputtering AJA ATC Polaris donde la presión inicial fue 6.03 ×

$10^{-6}$  torr y la presión de trabajo fue  $4.02 \times 10^{-3}$  torr. La potencial para generar el plasma fue de 50 W y mantenida por 4 min a fin de obtener un depositado de 30 Å de espesor. La Figura 2.20b muestra la pastilla de 12 mm de diámetro con las 4 líneas de Ag.

Las pastillas con las líneas de Ag tuvieron que ser cortadas para que ingrese en la portamuestra (accesorio del PPMS para medición de magnetoresistencia), para luego colocar los contactos de Au usando pegamento de plata (pintura de Ag) dejando secar los contactos por 3 h. La muestra con los contactos de oro en la portamuestra es mostrado en la Figura 2.21. Antes de realizar las mediciones eléctricas, se realizó una prueba de conductividad para verificar la correcta conductividad entre la pastilla y los contactos de Au obteniendo una buena señal eléctrica entre ellos. La presión de vacío inicial fue cerca de 4 Torr, la rampa de temperatura fue 4 C°/min y la corriente AC de medición fue 5 mA. Cada dato suministrado es el promedio de dos mediciones consecutivas asignándole a la medición la temperatura promedio del proceso.

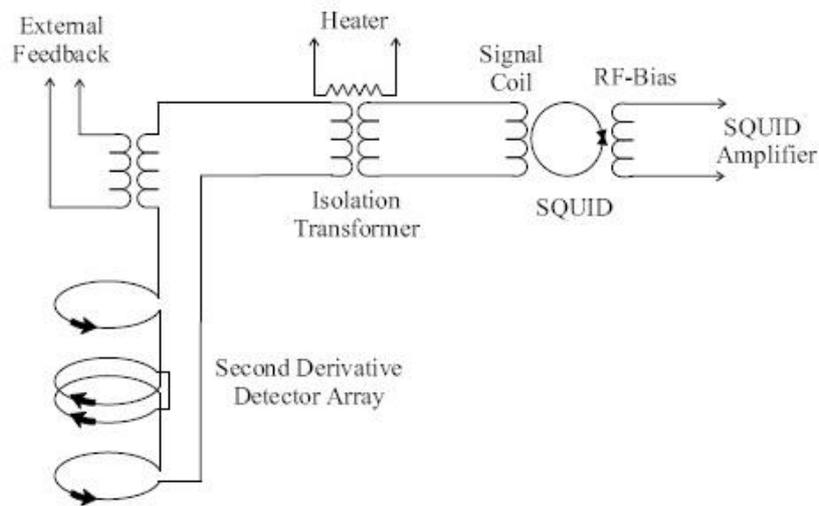


**Figura 2.21** – Pastilla de YBCO con los 4 contactos de Au en la portamuestra del PPMS para medición del transporte eléctrico.

## 2.6 – Técnica de magnetometría SQUID

Las mediciones de magnetización fueron realizadas usando un magnetómetro Quantum Design Magnetic Property Measurement System (MPMS)-5S SQUID equipado con campos magnéticos hasta 5T (50 kOe). El rango de temperatura usado en las mediciones fueron entre 10K y 100K con una precisión 0.1 K y el máximo campo magnético fue 10 kOe. Este equipo puede detectar momento magnético hasta de  $10^{-6}$  emu con una precisión  $\sim 10^{-8}$  emu. El recorrido total de la muestra entre las bobinas es de 12 cm, sin embargo, este desplazamiento produce una variación de campo magnético de

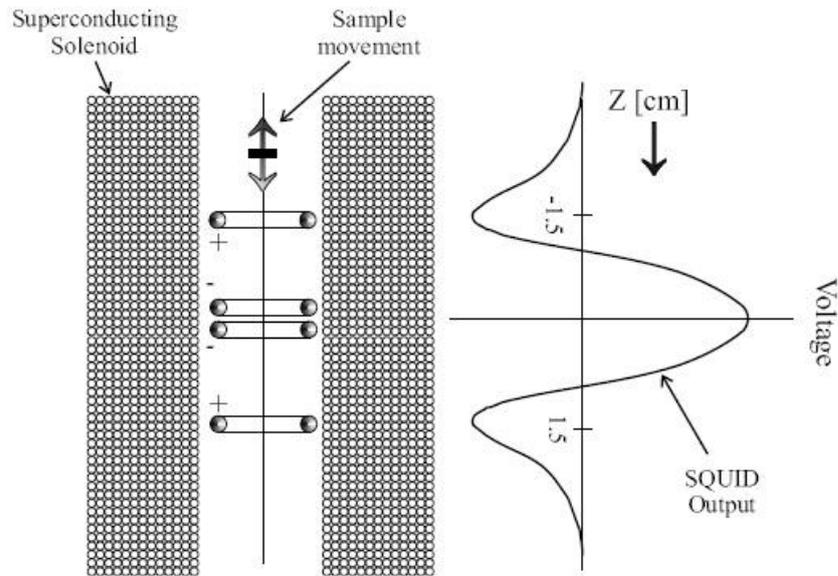
acuerdo a las ecuaciones de Maxwell. Para evitar dicha variación del campo se redujo el recorrido a 3 cm centrado en la mitad de las bobinas.



**Figura 2.22** – Dispositivo de las espiras en la configuración de la segunda derivada. Esta imagen pertenece a F. Levy [49].

La magnetometría SQUID (de la sigla en inglés Superconductor Quantum Interferometer Device) de corriente continua (DC) consta de 4 espiras en una configuración de segunda derivada, ubicadas a lo largo del eje z como muestra la Figura 2.22. Las espiras superiores e inferiores están embobinadas en sentido antihorario mientras las espiras interiores en sentido horario. Ellas se encuentran rodeadas por un solenoide superconductor externo que fija el campo magnético H. La configuración de la segunda derivada elimina la interferencia magnética externa y actúa de blindaje superconductor alrededor del detector (SQUID).

Se colocó la cápsula, contenedor de la muestra, con la suficiente cantidad en el eje z lo suficientemente alejado de las bobinas para que el SQUID no detecte su magnetización. Luego la cápsula atraviesa las espiras produciendo una diferencia de voltaje entre las bobinas. Esta diferencia de voltaje es proporcional al momento magnético total de la muestra, y esto es proporcional a la magnetización de la muestra. En Figura 2.23 muestra voltaje en función de la posición de la cápsula a medida que este atraviese las espiras. Como previamente se comentó, el recorrido fue 3 cm centrado en el máximo.



**Figura 2.23** – Esquema del dispositivo para medir la magnetización y diferencia de voltaje en función de la posición de la cápsula. Esta imagen pertenecer a F. Levy [49].

Las mediciones de magnetización fueron para caracterizar la transición superconductor a campo constante y variando la temperatura. También se realizó ciclo de histéresis M-H a temperatura constante para observar los campos críticos, y usando los datos de las histéresis se determina la densidad de corriente crítica  $J_c$  de acuerdo al modelo de estado crítico de Bean (discutido en la sección 1.4).

### 2.6.1 – Transición a bajo campo

Antes de cualquier medición en el MPMS es necesario medir el campo remanente para lo cual se usó una muestra de Paladio (Pd). Se mide la magnetización del Pd para diferentes campos magnéticos a temperatura constante. Los datos son ajustados a una recta porque el Pd es paramagnético. De la intersección con el eje de abscisa se obtiene el campo remanente el cual en este caso fue -6.75 Oe. Este campo remanente será considerado como “campo cero” o nivel de referencia.

Las mediciones de magnetización consisten del método estándar de medición de irreversibilidad magnética basadas en los procedimientos de enfriamiento de la muestra sin campo externo (Zero Field Cooling ZFC) y enfriamiento con campo externo (Field Cooling FC). Para realizar estas mediciones, la muestra es colocada en el MPMS y se enfría de 100 K a 10 K en ausencia de campo magnético (Zero Field Cooling ZFC). Seguido, se aplica un campo magnético de 100 Oe y se aumenta la temperatura de 10 K hasta 100 K midiendo la magnetización de la muestra. Luego, se vuelve a enfriar la

muestra de 100 K a 10 K pero esta vez la muestra es sometida al mismo campo magnético (Field Cooling FC). La data suministrada es el promedio de dos mediciones realizadas en las mismas condiciones. La rampa de temperatura fue 1K/min y un incremento de  $\Delta T=1K$ .

Como se comentó en la Sección 1.3.1, un material superconductor es diamagnético perfecto en ambas mediciones, ZFC y FC, expulsando las líneas de campo magnético. Sin embargo, un conductor perfecto también expulsa las líneas de campo magnético en la medición ZFC, más no en la medición FC (ver Figura 1.9). Por tal razón, es necesario realizar ambas mediciones ZFC y FC a fin de mostrar completamente el efecto Meissner el cual es una propiedad adicional de la superconductividad.

Por otro lado, los datos obtenidos por el dispositivo al realizar las mediciones ZFC y FC son momento magnético inducido  $m$  y la magnetización (masa) de la muestra  $M_m$  es determinado como:

$$M_m[emu/g] = m[emu]/masa[g] \quad (2.13)$$

Donde  $M_m$  representa la magnetización por unidad de masa medida en emu/g,  $m$  es el momento magnético inducido  $emu=G.cm^3$  y la masa medida en g. También, es frecuente expresar los resultados en magnetización (volumen) de la muestra  $M_v$  el cual se expresa así:

$$M_v[G] = m[emu] \times \frac{\rho[g/cm^3]}{masa[g]} \quad (2.14)$$

Donde  $M_v$  es la magnetización por unidad de volumen medida en Gauss. Se asumirá que todas las muestras tiene una densidad nominal  $\rho = 6.383 g.cm^{-3}$ .

De la formulación macroscópica, el campo magnético  $H$ , la inducción magnética  $B$  y magnetización (volumen) están relacionados, en unidades c.g.s, así:

$$B = H + 4\pi M_v \quad (2.15)$$

Donde  $H$  es el campo magnético externo que actúa sobre la muestra. La susceptibilidad  $\chi$  es definida como  $\chi = M_v/H$  y si la muestra expulsa todas las líneas de inducción magnética en el estado superconductor ( $B=0$ ), esto es posible porque la muestra posee la

propiedad de diamagnetismo perfecto en cierto rango de campos magnéticos y a ciertas temperaturas. De la ecuación 2.15 se obtiene:

$$-4\pi\chi = -4\pi\frac{M_p}{H} = 1 \quad (2.16)$$

La expulsión de flujo en la medición de magnetización FC depende de la densidad de los defectos y la efectividad de estos para realizar anclaje (pinning) de vórtices. Es importante comentar que los vórtices tienen la característica de permanecer anclados en los defectos o impurezas de la muestra. La fracción de flujo expulsado en una medición FC en el rango de temperatura menor a  $T_c$  varía entre cero y uno, obteniendo una idea de la efectividad de los defectos en la muestra para anclar los vórtices. Para ello definimos la fracción Meissner  $\eta$ :

$$\eta = \frac{\chi_{FC}}{\chi_{ZFC}} \quad (2.17)$$

Esta fracción se puede entender como la fracción de vórtices que se mantiene en la muestra al realizar la medición FC. Considerando que el anclaje de los vórtices es perfecto en la temperatura de crítica  $T_c$  (H), por lo tanto, fracción de flujo expulsado es cero. Para este caso la fracción de Meissner  $\eta$  es igual a la unidad. Cabe remarcar que la expulsión completa del flujo magnético en el efecto Meissner es una condición suficiente mas no necesaria para la existencia de superconductividad en toda la muestra. Se recomienda al lector los trabajos J. Thompson *et al.* [50] y J. Ossandon [51] para un mayor detalle de estas mediciones de magnetización.

### 2.6.2 – Ciclo de magnetización y densidad de corriente crítica $J_c$

Un ciclo (*loop*) de magnetización consiste en medir la magnetización mientras la muestra está sometida a una variación cíclica del campo magnético H, generalmente entre -5T y 5T, y a temperatura fija. La muestra en estado virgen (sin magnetización) es sometida a campo magnético H=0, para luego incrementar el campo y completar el ciclo. Generalmente este *loop* es simétrico con respecto al eje H=0 pudiéndose tomar solo los puntos de un semiciclo.

Inicialmente los ciclos de histéresis a 10 K y campos magnéticos de -10 kOe a 10 kOe fueron realizados en el MPMS del Laboratorio de Bajas Temperaturas (Bariloche), pero luego se realizaron otros ciclos de histéresis 50 K y campos magnéticos de -15 kOe a 15

kOe en el PPMS, cuya precisión de la temperatura es 0.1 K, del Laboratorio de Difracción de la Facultad de Ciencias Físicas de UNMSM para complementar los resultados de densidad de corriente crítica  $J_c$ .

A partir de estos datos obtenidos ( $M$  vs  $H$ ) se determina la densidad de corriente crítica  $J_c$  de acuerdo al modelo del estado crítico de Bean desarrollado en la sección 1.4 (ecuación 1.7):

$$J_c = \frac{30\Delta M_v}{d} (\text{Acm}^{-2}) \quad (2.18)$$

Donde  $\Delta M_v = M_+ - M_-$  ( $\text{emu.cm}^{-3}$ ),  $M_-$  es la magnetización (magnetización volumen) incrementando el campo magnético,  $M_+$  es la magnetización (magnetización volumen) disminuyendo el campo magnético y  $d$  es el tamaño de cristalito en cm. La magnetización volumen  $M_-$  y  $M_+$  será determinado usando la ecuación 2.14 para la misma magnitud el campo magnético  $H$ .



**Figura 2.24** - Cápsula de gelatina con los polvos de YBCO dentro del sorbete.

Para la preparación de las muestras de estas mediciones: magnetización FC, ZFC y *loop* de histéresis; se realizó el siguiente protocolo para las mediciones en el MPMS. Los polvos de YBCO fueron pesados en una balanza de incertidumbre  $\pm 0.001 g$  antes de introducirlos a una capsula de gelatina, esta cápsula es especial para la medición de magnetización. A continuación, la cápsula fue introducida en un sorbete como se observa en Figura 2.24. Este sorbete fue introducido parcialmente al portamuestra del MPMS, seguido se realizó un vacío antes de colocar el portamuestra en el interior de las bobinas.

## Capítulo 3

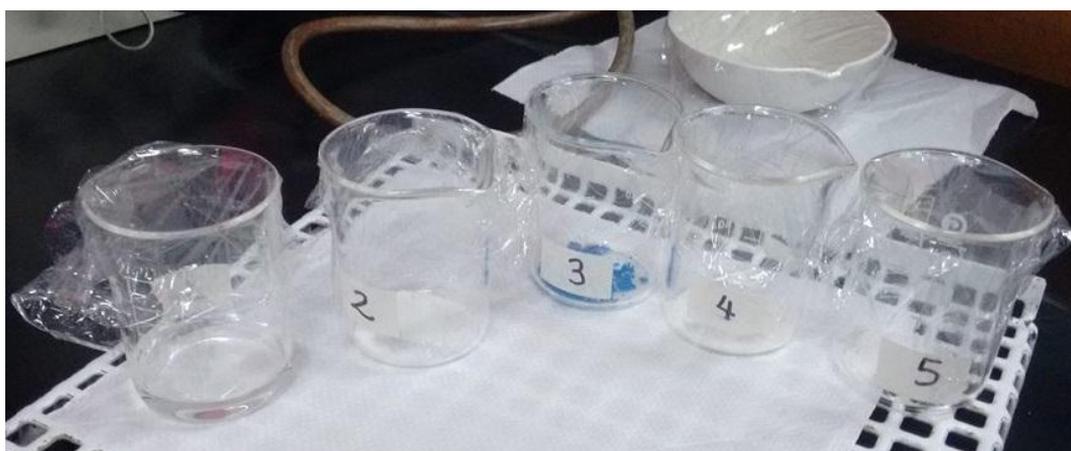
### Preparación y caracterización estructural

#### 3.1 – Preparación de los polvos de YBCO

En lo siguiente se mostrará el procedimiento para obtener los polvos superconductores de YBCO de la fase  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  (Y123) en donde se realizó síntesis adicionales alternativas al balance estequiométrico usando el principio de propelentes discutido en la sección 2.2.1. Se observaron fases deficientes de Cu posiblemente originadas por la volatilidad del nitrato de Cu e Y dado en el precalentamiento, por lo tanto, se prepararon síntesis alternativas añadiendo una masa adicional de cada nitrato para compensar la pérdida de las sales. Se añadió sal de itrio extra para compensar su pérdida ya que también es ligeramente higroscópico.

##### 3.1.1 – Materiales usados para la preparación

Para la preparación de la muestra  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  se utilizó el método de síntesis por combustión en solución (SCS) en aire usando como oxidantes los nitratos:  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ,  $Ba(NO_3)_2$  y  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ ; y una mezcla urea y glicina como combustibles. Estos nitratos y los combustibles fueron pesados para obtener el compuesto YBCO con una relación molar de Y:Ba:Cu::1:2:3 (Figura 3.1) de acuerdo al balance estequiométrico usando el principio de propelente realizado en la Sección 2.2.1 (reacción R3) y un balance estequiométrico adicional incrementando la relación urea- glicina.



**Figura 3.1** – Nitratos y combustible identificados por los recipientes enumerados.

En adelante las muestras obtenidas después de las síntesis y sin tratamiento térmico serán denominadas Y123<sub>1</sub> ST y Y123<sub>2</sub> ST. Las relaciones molares  $r = U/G$  usadas en la

síntesis fueron de 1.5 para la muestra Y123<sub>1</sub> ST y 2.06 para la muestra Y123<sub>2</sub> ST con la finalidad de obtener 3 g de YBCO. La Tabla 3.1 muestra las masas usadas para cada síntesis, las cuales fueron pesadas con una incertidumbre de  $\pm 0.001$  g. También se presenta los reactivos en milimoles, siendo de esta manera fácilmente apreciable la relación molar de Y:Ba:Cu:1:2:3.

**Tabla 3.1-** Masas corregidas de los compuestos usados en cada síntesis Y123<sub>1</sub> ST y Y123<sub>2</sub> ST.

	Y123 <sub>1</sub> ST		Y123 <sub>2</sub> ST	
	Masa (g)	m moles	Masa (g)	m moles
Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	1.746	4.559	1.726	4.506
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2.382	9.115	2.355	9.011
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .3H <sub>2</sub> O	3.304	13.675	3.266	13.518
Glicina	1.235	16.452	1.015	13.521
Urea	1.485	24.727	1.669	27.791
Total Y123	3 g		3 g	

En un precalentamiento lento y a temperaturas bajas, como fue en nuestro caso, es posible perder el nitrato de Cu debido a su volatilidad. Obteniendo fases deficientes de Cu tales como Y<sub>3</sub>Ba<sub>8</sub>Cu<sub>5</sub>O<sub>18-δ</sub> o YBa<sub>8</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>16-δ</sub> [52] las cuales fueron observadas en los patrones de DRX.

Por lo tanto, se prepararon síntesis adicionales considerando la pérdida de Cu debido a su volatilidad en el calentamiento y considerando también la pérdida de Y debido a que el nitrato de Y es ligeramente higroscópico, absorbe agua en el proceso de las medidas de masa. Entonces se añadió una cantidad extra de nitrato de Cu e Y al balance estequiométrico basado en el principio de propelente discutido en la sección 2.2.1 (reacción R3) y a dos balances estequiométrico adicionales.

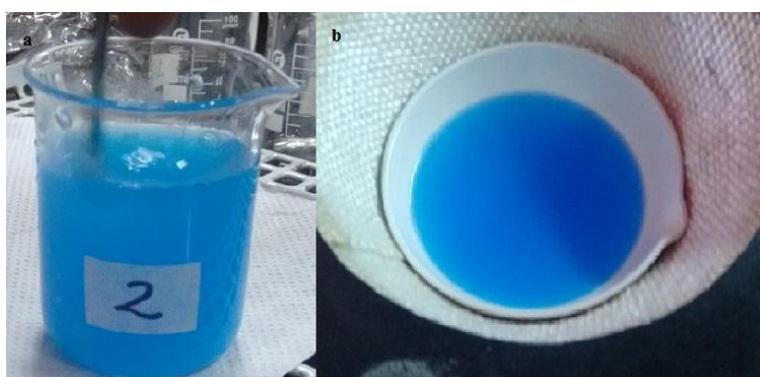
Las relaciones molares  $r = U/G$  para estas síntesis fueron de 1.40 (Y123<sub>3</sub> ST), 1.50 (Y123<sub>4</sub> ST) y 1.72 (Y123<sub>5</sub> ST). El término ST significa que a las muestras no se realizaron tratamiento térmico.

**Tabla 3.2-** Masas corregidas de los compuestos usados en cada síntesis Y123<sub>3</sub> ST, Y123<sub>4</sub> ST y Y123<sub>5</sub> ST.

	Y123 <sub>3</sub> ST		Y123 <sub>4</sub> ST		Y123 <sub>5</sub> ST	
	Masa (g)	m moles	Masa (g)	m moles	Masa (g)	m moles
Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	2.005	4.359+0.876=5.24	2.007	5.240	2.023	5.282
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2.279	8.721	2.283	8.736	2.302	8.809
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	3.371	13.077+0.876=13.95	3.377	13.978	3.404	14.089
Glicina	1.090	14.520	1.273	16.972	1.191	15.866
Urea	1.224	20.381	1.530	25.479	1.644	27.375
Total Y123	3 g		3 g		3 g	

En la Tabla 3.2 muestra las masas usadas para cada caso y, a diferencia del caso anterior, los compuestos de Y, Ba y Cu no mantienen esa relación molar de Y:Ba:Cu::1:2:3 debido a que se añadió un cantidad extra de nitrato de Cu y nitrato de Y en la síntesis. Las cantidades extras de nitrato de Cu y nitrato de Y que fueron añadidas a las síntesis previamente balanceado estequiometricamente de acuerdo a la reacción R3 fueron 0.292 mmoles/g por 1 g de Y<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> que se espera obtener.

Todas las muestras presentadas fueron preparadas con la siguiente metodología de síntesis. Cada nitrato metálico y combustible fueron disueltos en 10 mL de agua ultrapura para luego ser mezclados homogéneamente en recipientes Becker de capacidad de 100 mL. Excepto, el nitrato de Ba que requirió 10 mL de agua ultrapura adicional y un mezclado prolongado de varios minutos.



**Figura 3.2** – a) Mezcla de todas las componentes b) ubicación de la disolución en el horno.

Luego de haber diluido todas las componentes, los nitratos y combustibles fueron mezclados homogéneamente en un recipiente Becker cuya solución de la mezcla fue de

color turquesa (ver Figura 3.2a). Posteriormente, la solución fue vertida en una capsula de 120 mL de capacidad y diámetro 10 cm, para luego ser llevada a un horno tipo manta térmica Figura 3.2b.

### 3.1.2 – Reacción de combustión en solución

La solución fue colocada cuidadosamente a un horno tipo manta térmica asegurando que la termocupla, sensor de temperatura, esté correctamente ubicada. La mezcla fue precalentada hasta la temperatura de ignición  $T_i \sim 390^\circ\text{C}$  en una rampa de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . A esta temperatura, los combustibles ejercen su rol iniciando un proceso de ignición con una gran llamarada logrando alcanzar altas temperaturas y una combustión autosostenida rápida, el cual fue de alrededor de 1 min, con gran producción de gases y dispersión del material alrededor de la capsula de cerámica y en los bordes de la misma manta térmica. En Figura 3.3a se observa la solución cerca de la temperatura  $T_i$ .



**Figura 3.3** – a) Calentamiento gradual en una manta térmica de calentamiento y b) material formado después de la reacción.

Al terminar la reacción se obtiene un material en forma de polvos. Los polvos obtenidos fueron de color marrón oscuro (ver Figura 3.3b), sin embargo, los resultados de difracción de rayos X mostraron que los polvos obtenidos no estaban totalmente ordenados por lo que se realizó un tratamiento térmico como recomienda la literatura.

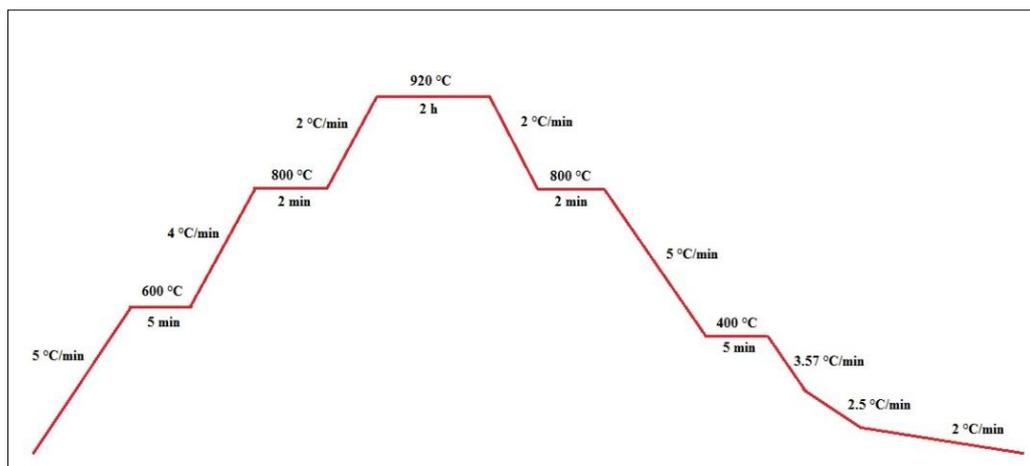
### 3.1.3 – Tratamiento térmico

Los polvos obtenidos después de la síntesis en el horno tipo manta térmica no estaban totalmente ordenado. Con el objetivo de cristaliza los polvos se realizó tratamiento utilizando un Mufla Yamato FO210CR (ver Figura 3.4) perteneciente al Laboratorio de física de DOCIMASIA de la Facultad de Ingeniería Geológica, Minas y Metalúrgica.



**Figura 3.4** – Mufla con temperatura máxima de 1160°C. Laboratorio de física de DOCIMASIA.

Los polvos de cada síntesis fueron calcinados a 920°C en aire por 2h sin flujo de oxígeno en el tratamiento térmico. En la Figura 3.5 se muestra la curva de tratamiento térmico realizado en la Mufla para obtener una mejor cristalización de los polvos. La rampa de calentamiento fue disminuyendo gradualmente hasta alcanzar 920 °C para evitar que los elementos calefactores (son los que suministran calor en el interior de la Mufla) sufran demasiado al alcanzar altas temperaturas. Entre cada rampa de calentamiento se mantuvo a una temperatura fija por unos minutos y gradualmente se disminuyó la rampa de calentamiento de 4 a 2 °C/min. En el caso del descenso de temperatura se ha seguido las rampas de enfriamiento mostrado en la Figura 3.5 porque son los que recomienda el manual de la Mufla. Para valores de rampa mayores, el equipo no enfría al tiempo establecido.



**Figura 3.5** – Tratamiento de calcinación de las muestras obtenidas después de las síntesis.

También se realizó tratamiento térmico a 920 ° C en aire por 3h, no encontrando mejora en los polvos de YBCO. Los polvos obtenidos fueron de color marrón oscuro más uniforme y en algunas muestras se pudo observar la fase verde  $Y_2Ba_1Cu_1O_5$  (Y211) en las muestras sintetizadas como muestra la Figura 3.6.



**Figura 3.6** – Polvos obtenidos después del tratamiento térmico a 920 °C. Se observa partículas de color verde claro los cuales pertenecería a la fase Y211.

Como a todas las muestras mencionadas en la sección 3.1.1 se les aplicó un tratamiento térmico a 920 ° C por 2 h en aire, entonces, a estas muestras se denominarán en adelante Y123<sub>1</sub>, Y123<sub>2</sub>, Y123<sub>3</sub>, Y123<sub>4</sub> y Y123<sub>5</sub>.

## **3.2 – Caracterización estructural por difracción de rayos X**

En lo siguiente mostraremos los resultados de difracción de rayos X de los polvos de YBCO usando un difractómetro Bruker D8 FOCUS con fuente de  $K\alpha$  del Cu ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) y eventualmente el difractómetro Bruker D8 ADVANCE equipado con una radiación  $K\alpha$  del Co ( $\lambda = 1.78897 \text{ \AA}$ ). Las posiciones de los picos y las intensidades fueron obtenidas entre 20° y 70° con una velocidad de  $0.02^\circ\text{s}^{-1}$ .

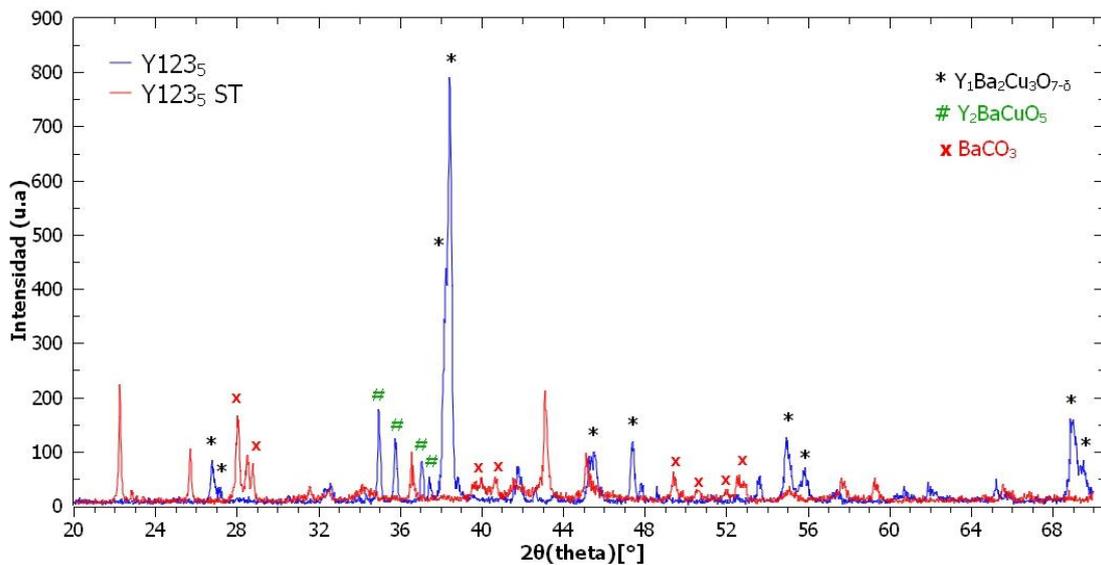
### **3.2.1 – Influencia del tratamiento térmico**

En esta sección mostraremos la influencia del tratamiento térmico en los polvos obtenidos después de la síntesis por el método de combustión en solución mediante difracción de rayos X (DRX).

La evolución de la muestra Y123<sub>5</sub> ST (sin tratamiento térmico) y de la muestra Y123<sub>5</sub> (con tratamiento térmico a 920 ° C por 2 h en aire) es mostrada en la Figura 3.7. Adicionalmente se aplicó un tratamiento térmico a 920°C por 3 h en aire no encontrando

mejoras en el espectro de DRX, por lo que se mantuvo para las demás muestras el mismo tratamiento térmico, a 920 ° C por 2 h en aire.

En el espectro de difracción de rayos X sin tratamiento térmico (línea roja) no se observó los picos característicos de la fase Y123 pero si se observó picos pertenecientes al compuesto BaCO<sub>3</sub>. Sin embargo, después de aplicar un tratamiento térmico a 920 ° C por 2 h en aire, la fase Y<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> emerge como afirmó Schnepp *et al.* [42]. No obstante, no se observó la presencia de la fase Y<sub>3</sub>Ba<sub>5</sub>Cu<sub>8</sub>O<sub>18-δ</sub> el cual tiene una temperatura crítica T<sub>c</sub> superior a 100 K, aunque esta fase es difícil de diferenciar con la fase Y<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> debido a que los espectros de estas fases son muy similares según Gholipour *et al.* [21]. Adicionalmente se observó pequeños picos característicos de la fase verde (green phase), Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> (Y211), la cual no es una fase superconductora y fue observada previamente como partículas de color verde claro en los polvos con tratamientos térmicos (ver Figura 3.7).

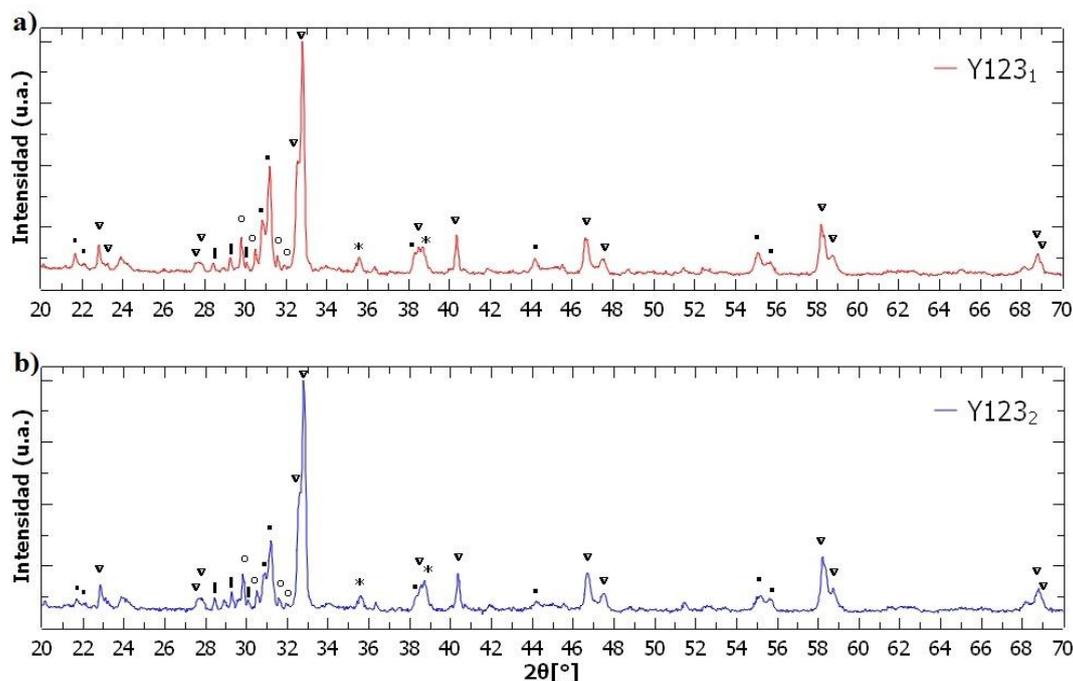


**Figura 3.7** – Evolución de la muestra sin tratamiento térmico es Y123<sub>5</sub> ST (línea roja) y la muestra con tratamiento térmico es Y123<sub>5</sub> (línea azul). Los símbolos \*, # y x indican picos debido a YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>, Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> y BaCO<sub>3</sub>, respectivamente.

Por lo tanto, el efecto del tratamiento térmico en los polvos es alcanzar la cristalinidad (ordenamiento de las átomos) no alcanzada en la síntesis. Posiblemente en el rápido proceso de combustión al alcanzar altas temperaturas seguido de un drástico descenso de temperatura en solo minutos podría originar un desordenamiento en la escala atómica.

### 3.2.2 – Resultados de difracción de rayos X

Los resultados de difracción de rayos X (DRX) de las muestras Y123<sub>1</sub> y Y123<sub>2</sub> con tratamiento térmico a 920 ° C por 2 h sintetizadas con la cantidad exacta de material requerido por el balance estequiométrico indican que ambas muestras tienen una fase predominante de Y<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> (Y123) como muestra la Figura 3.8.



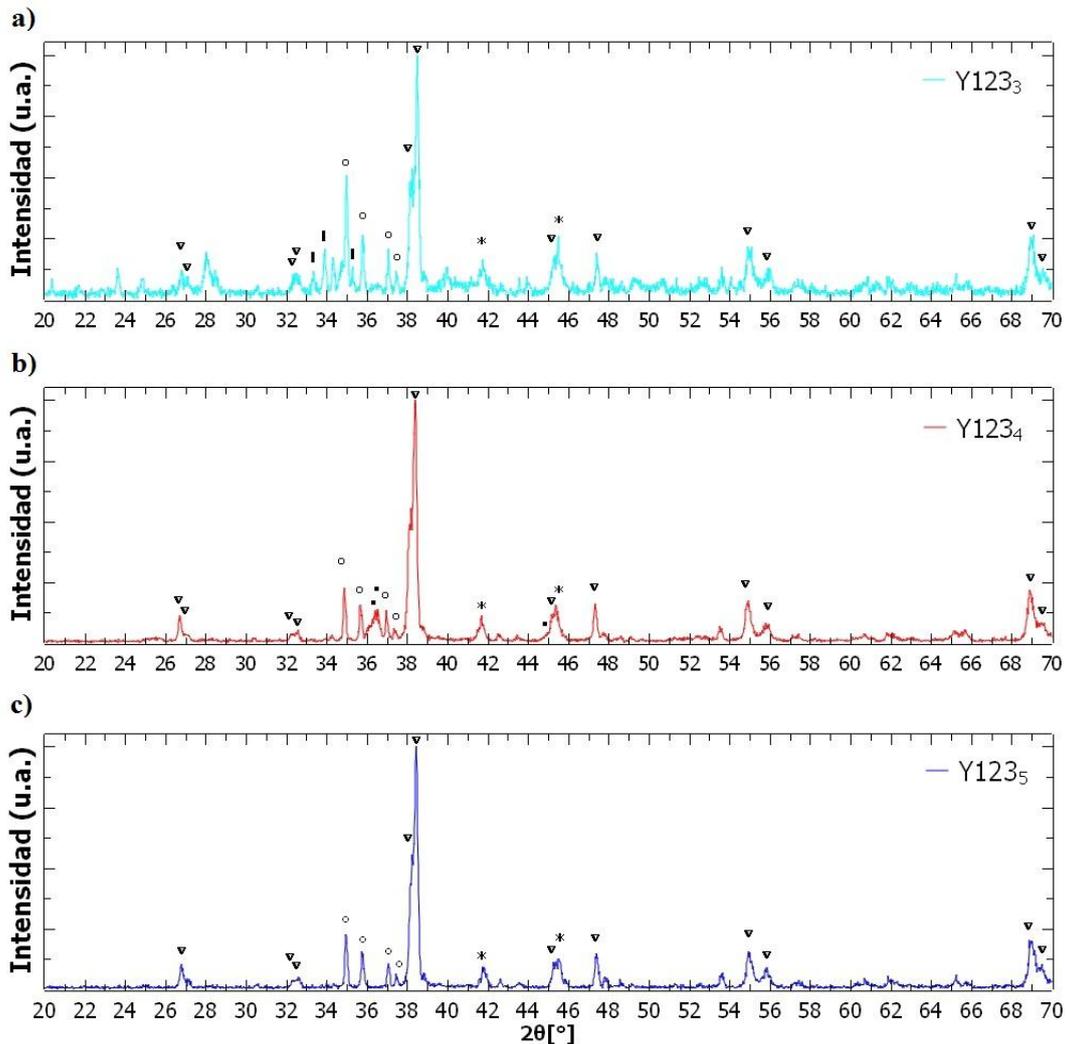
**Figura 3.8** – Patrón de DRX de las muestras en polvo a) sintetizadas con  $r=1.50$  (línea rojo) y b) sintetizadas con  $r=2.02$  (línea azul). Los símbolos  $\nabla$ ,  $\blacksquare$ ,  $\circ$ ,  $\blacksquare$  y  $*$  indican picos debido a YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>, Y<sub>3</sub>Ba<sub>8</sub>Cu<sub>5</sub>O<sub>18-δ</sub>, Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub>, BaCuO<sub>2</sub> y CuO, respectivamente.

Los dos picos cerca de  $2\theta = 47^\circ$  indican una estructura ortorrómbica con grupo de simetría Pmmm de acuerdo al patrón PDF 038-1433 [53]. También se observó la fase Y<sub>3</sub>Ba<sub>8</sub>Cu<sub>5</sub>O<sub>18-δ</sub> (Y385), que sería una deformación ordenada de YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6.5+δ</sub>, con un grupo de simetría P4/mmm (123) [54]. Sin embargo, esta fase Y<sub>3</sub>Ba<sub>8</sub>Cu<sub>5</sub>O<sub>18-δ</sub> es deficiente en Cu debido a la volatilidad del nitrato de Cu, originado una pérdida de este nitrato en el lento precalentamiento hasta llegar a la temperatura de ignición T<sub>i</sub> en la síntesis. Además, se observa que fase Y385 está en menor proporción en la muestra Y123<sub>2</sub> (ver Figura 3.8b).

Adicionalmente, se identificó pequeños picos adicionales correspondientes a Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> (fase verde Y211) [55], BaCuO<sub>2</sub> (PDF 038-1402) y CuO [56] en ambas muestras. La presencia de estos compuestos posiblemente es ocasionada por la

descomposición de la fase  $Y_1Ba_2Cu_3O_{6.5+\delta}$  [57] debido que los polvos alcanzaron temperaturas superiores a los  $1000^\circ\text{C}$  en la combustión autosostenida descomponiéndose la fase  $YBa_2Cu_3O_{6.5+\delta}$ , cuya temperatura de formación inicial es  $890^\circ\text{C}$ , en los compuestos  $Y_2BaCuO_5$ ,  $BaCuO_2$  y  $CuO$ .

La fase extra  $Y_3Ba_8Cu_5O_{18-\delta}$  disminuye cuando se incrementan las relaciones molares  $r$  de los combustibles de 1.50 a 2.02 (ver Tabla 3.1), sin embargo, las impurezas como la fase verde  $Y_2BaCuO_5$ ,  $BaCuO_2$  y  $CuO$  se mantiene aproximadamente iguales. Esta característica se verifica por las intensidades de estos compuestos mostrados en la Figura 3.8 que se mantienen prácticamente iguales.



**Figura 3.9** – Patrones de DRX para las muestras en polvos a) sintetizado con  $r=1.40$  (línea turquesa), b) sintetizado con  $r=1.50$  (línea roja) y c) sintetizado con  $r=1.72$  (línea azul). Los símbolos  $\nabla$ ,  $\blacksquare$ ,  $\circ$ ,  $\blacksquare$  y  $*$  indican picos debido a  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ,  $Y_3Ba_8Cu_5O_{18-\delta}$ ,  $Y_2BaCuO_5$ ,  $BaCuO_2$  y  $CuO$ , respectivamente.

También se realizó síntesis adicionales variando las relaciones molares de los combustibles urea-glicina  $r=U/G$ . Los resultados de DRX de las muestras con código de laboratorio Y123<sub>3</sub>, Y123<sub>4</sub> y Y123<sub>5</sub> con tratamiento térmico son mostrados en la Figura 3.9.

El espectro de DRX de la muestra Y123<sub>3</sub> con una relación molar  $r=1.40$  presenta picos de varias fases extra o incompletas (ver Figura 3.9a) por tal razón no fue considerado para calcular el tamaño del cristalito. Para los espectros de DRX de las muestras Y123<sub>4</sub> y Y123<sub>5</sub> es decir cuando la relación molar  $r$  fue 1.50 y 1.720 (relación molar superior al estimado por el principio de propelente), la producción de fases extras disminuye notoriamente (ver Figura 3.9b y 3.9c).

La identificación de fases mostró que existen una mayor predominancia de las fases  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  (Y123) y la fase verde  $Y_2BaCuO_5$  (Y211) en ambas muestras, sin embargo, en la muestra Y123<sub>4</sub> se encontró también la fase  $Y_3Ba_8Cu_5O_{18-\delta}$ . Cabe remarcar que en ambas muestras se observaron pequeños picos del compuesto  $BaCuO_2$ .

El tamaño de cristalito determinado de acuerdo al método de Le Bail para las muestras Y123<sub>4</sub> y Y123<sub>5</sub> fueron 65 nm y 101 nm, respectivamente. Estos resultados fueron proporcionados por el Laboratorio de Difracción de Rayos X (Ambientes S2, S3 y S4) de la UNMSM (ver ANEXO I). Dado que el tamaño de cristalito es mayor para la síntesis con  $r= 1.72$ , esto implicaría que en esta síntesis se alcanzó mayor temperatura de acuerdo a los resultados reportados por A. Varma *et al.* [38] (ver Figura 2.1).

En ninguno de estos casos hubo evidencia de la fase  $Y_3Ba_5Cu_8O_{18-\delta}$  (Y358) [12]. Sin embargo, S. Gholipour *et al.* [21] afirman que es difícil de diferenciar la fase de Y358 de la fase Y123 ya que sus correspondientes espectros de DRX son muy similares, la fase Y358 solo tiene unos picos pequeños o planos extras en comparación a fase Y123 como ya fue mencionada en la Figura 1.1a. En nuestros resultados no se encontró esos picos extras correspondientes a la fase Y358, por lo tanto, la fase del YBCO encontrada fue la fase  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  (Y123).

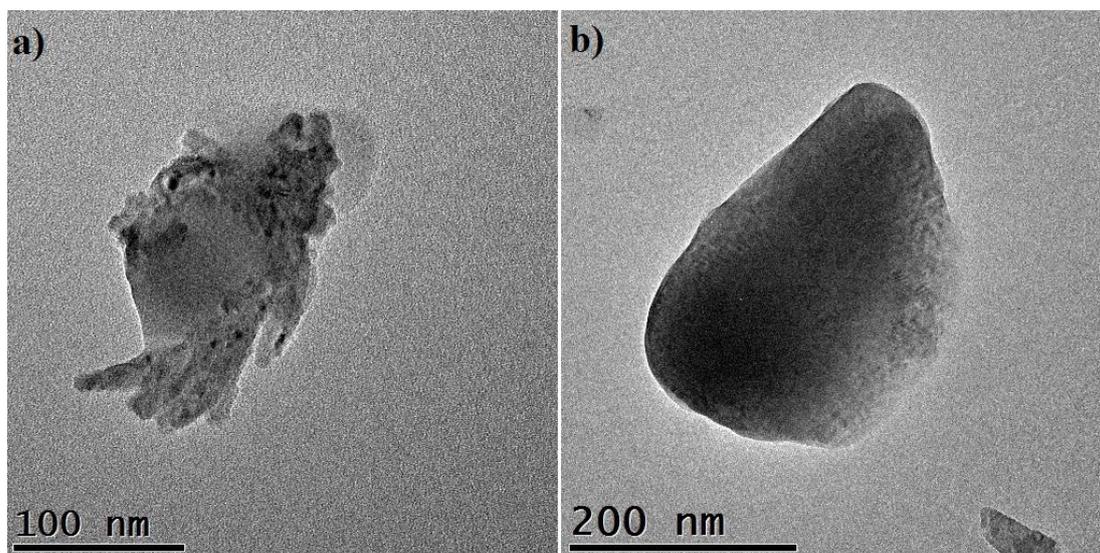
### 3.3 - Caracterización microestructural por microscopía electrónica de transmisión

En esta sección se mostrarán las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (MET) obtenidas para las muestras identificadas como Y123<sub>1</sub>, Y123<sub>4</sub> y Y123<sub>5</sub>, las cuales fueron sometidas a un tratamiento térmico a 920 ° C por 2 h en aire. En todos los granos que se presentarán en esta sección de imágenes de MET han sido corroborados que tienen los elementos de Y, Ba, Cu y O a través del detector EDAX Apollo acoplado al equipo del MET. Sin embargo, las cuantificaciones de las componentes de la muestra por espectroscopia electrónica de energía dispersiva de rayos X (siglas en inglés EDS) no se pudieron realizar debido a que la rejilla de Cu sumaba cuentas al pico de característico de rayos X del Cu.

Cabe recordar que la muestra Y123<sub>1</sub> fue sintetizada de acuerdo a la estequiometría exacta, y las muestras Y123<sub>4</sub> y Y123<sub>5</sub> fueron sintetizadas añadiendo un excedente de los nitratos de Cu e Y. En las imágenes por MET se observaron un amplio rango de tamaño en los polvos YBCO para todos los casos de las muestras.

#### 3.3.1 – Resultados del microscopio electrónico de transmisión

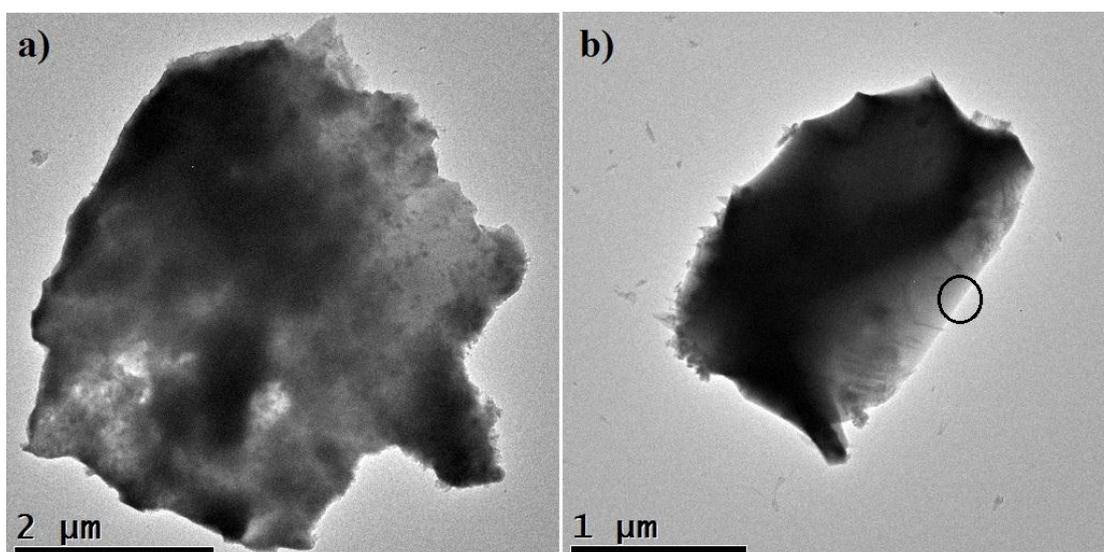
Los polvos de la muestra Y123<sub>1</sub> fueron observados por MET encontrándose dos clases de tamaño de granos: orden de 300 nm y orden de micras como muestra las imágenes de baja magnificación. Los granos del primer caso tienen un diámetro promedio de 277 nm los cuales son mostrados en la Figura 3.10.



**Figura 3.10** – Imágenes de baja magnificación de los granos más pequeños de la muestra Y123<sub>1</sub>.

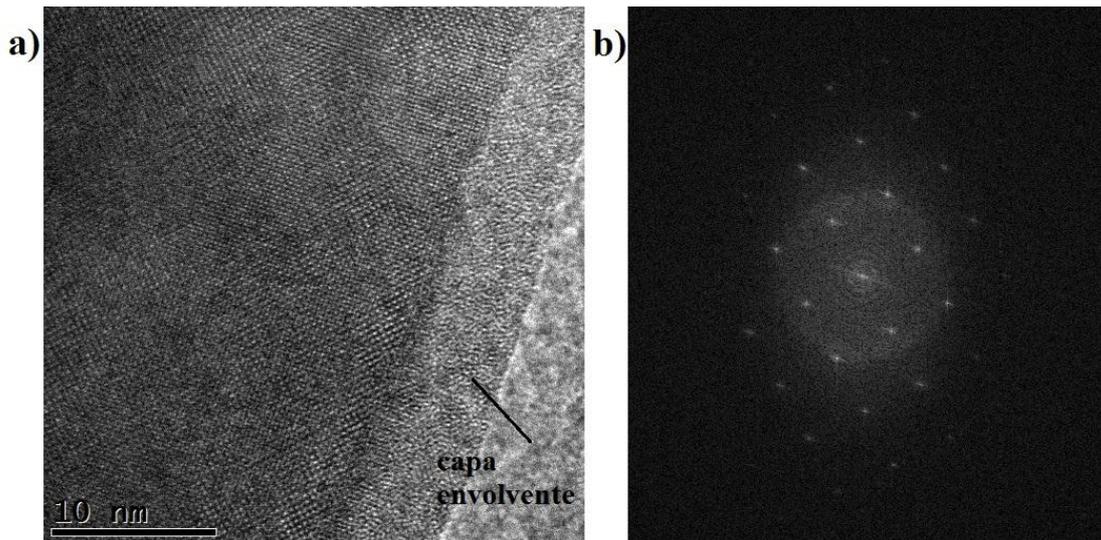
El grano de la Figura 3.10a, el cual presenta un crecimiento superficial en forma de barras, probablemente sea una disgregación de un grano de mayor tamaño. A diferencia del grano de la Figura 3.10b en el cual se observa una mejor coalescencia obtenida después del tratamiento térmico. Coalescencia de las partículas es el proceso donde los granos se unen o funden a altas temperaturas superiores a  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  obteniéndose partículas de tamaños mayores con superficies redondeadas.

Por otro lado, los granos del segundo caso tienen un diámetro promedio de  $4\text{ }\mu\text{m}$  (ver Figura 3.11a) y  $1.6\text{ }\mu\text{m}$  (ver Figura 3.11b). Se observa que el grano de la Figura 3.11a es la unión de varios granos de menor tamaño que fueron ganando volumen en el tratamiento térmico para formar un grano de mayor tamaño. A diferencia del grano de la Figura 3.11b que presenta una mejor coalescencia y es más uniforme que el anterior grano.



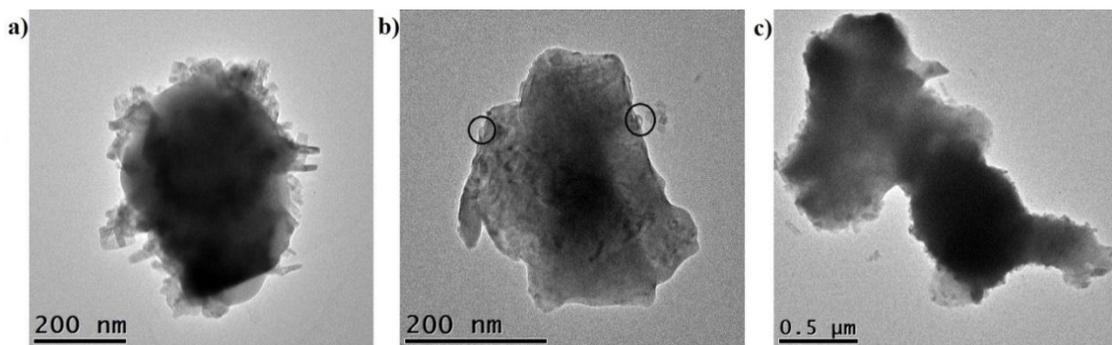
**Figura 3.11** – Imágenes de baja resolución de los granos más grandes de la muestra Y123<sub>1</sub>.

Se analizó en más detalle el último grano de la figura anterior cuyo tamaño fue  $2.05\text{ }\mu\text{m} \times 1.36\text{ }\mu\text{m}$  (ver Figura 3.11b). Se realizó una imagen de alta resolución por MET (HRTEM) en la región marcada como muestra la Figura 3.12. En esta imagen se puede observar los planos cristalinos del material lo que demuestra que los polvos tienen una estructura atómica ordenada. También se observó una capa envolvente probablemente de un material no superconductor (ver Figura 3.12a). Debido a estas capas envolventes en los granos, las propiedades de los polvos superconductores son fuertemente limitadas o afectadas.



**Figura 3.12** - Imágenes de HR-TEM del a) la superficie del grano (región marcada) y b) su respectiva FFT.

Es conocido que la fase Y123 tiene una orientación preferencial por los planos  $[0\ 0\ 1]$  y la transformada rápida de Fourier (Fast Fourier Transform FFT) (Figura 3.12b) confirma esta característica de los YBCO. La distancias interplanares obtenidos en la FFT fueron  $3.84\ \text{\AA}$  y  $3.86\ \text{\AA}$  lo que indica que los planos están orientados en dirección al eje  $c$  y corresponde a una estructura ortorrómbica [53]. Si bien los parámetros  $a$  y  $b$  obtenidos por en la FFT difieren un poco al de la literatura,  $3.8185\ \text{\AA}$  y  $3.8856\ \text{\AA}$ , esto es debido a la precisión del equipo. Las mediciones son alrededor de los Angstrom  $\text{\AA}$  donde se encuentra el límite de precisión del equipo.

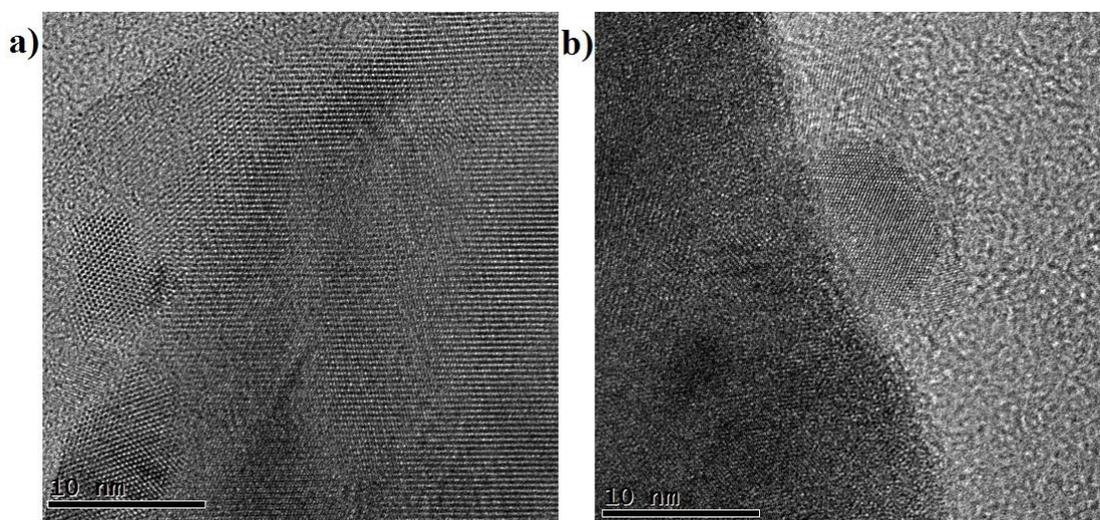


**Figura 3.13** - Imágenes de baja magnificación de los polvos de la muestra Y123<sub>4</sub>.

En la Figura 3.13 se muestran granos pertenecientes a los polvos de la muestra Y123<sub>4</sub> donde también se observa la variedad de tamaños de granos de cientos de nm a micras. Aparentemente, estas dimensiones de los granos están en contradicción con el tamaño promedio de cristalito obtenidos por modelo de Le Bail, el cual para esta muestra fue  $65$

nm. Sin embargo, debemos aclarar que en un grano pueden existir varios cristalitos, considerado como “dominio coherente de difracción” (ver Sección 2.3.1).

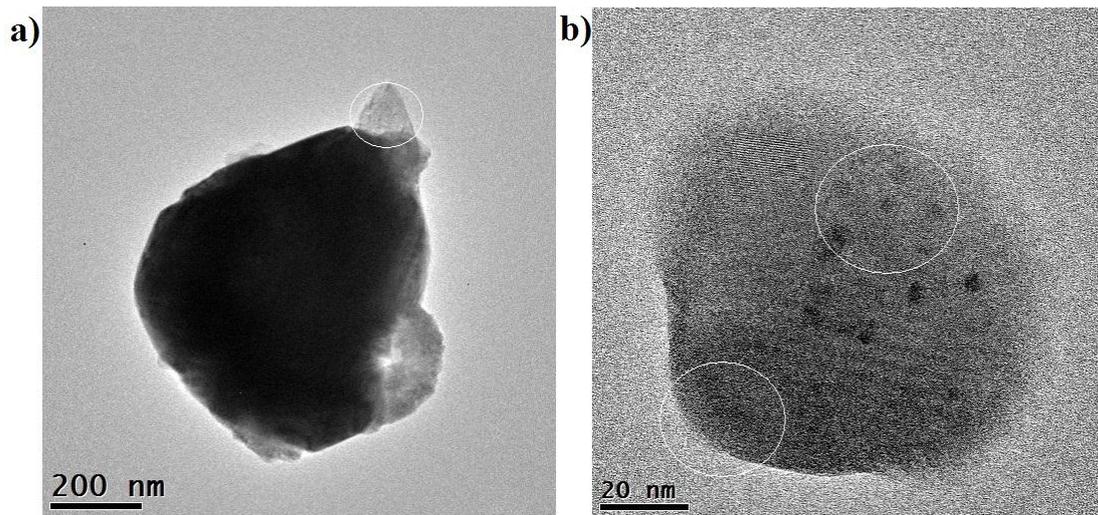
En la Figura 3.13a se observa una formación de barras (pelos) sobre la superficie del grano lo cual posiblemente indicaría que la partícula no ha coalescido después del tratamiento térmico a 920 ° C. A diferencia de la partícula de la Figura 3.13b que está en el proceso de coalescer siendo más densa en el centro. Estos resultados muestran la coexistencia de los granos no coalescidos y coalescidos. Este último caso fue observado en la partícula de la Figura 3.13c el cual se observa la unión de varios granos de menor tamaño que fueron ganando volumen en el tratamiento térmico para formar un grano de mayor tamaño.



**Figura 3.14** - Imágenes de HR-TEM de los polvos de la muestra Y123<sub>4</sub>.

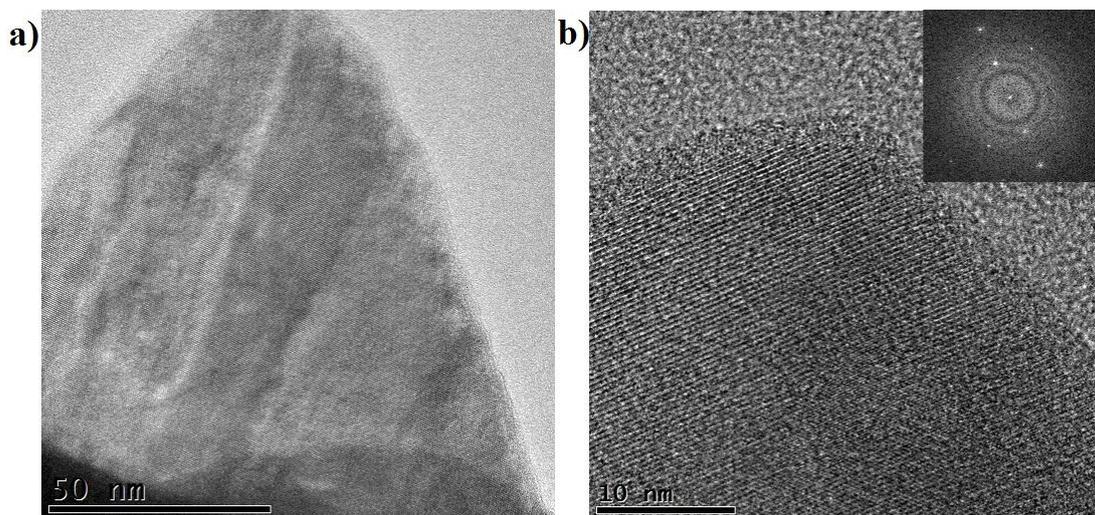
Se realizó imágenes de alta resolución de MET (HRTEM) sobre la superficie del grano de la Figura 3.13b en las regiones marcadas donde la Figura 3.14a es la región marcada del lado izquierdo de la Figura 3.13b y la Figura 3.14b es la región marcada del lado derecho de esa figura. Se observó una inadecuada orientación de los planos cristalinos debido a la no uniformidad de la superficie del grano.

Los imágenes de baja magnificación de los granos de la muestra Y123<sub>5</sub> son presentados en la Figura 3.15. El diámetro del grano observado en la Figura 3.15a fue 600 nm y la de la Figura 3.15b fue 70 nm. Sin embargo, el tamaño promedio de cristalito para esta muestra fue de 102 nm calculado por el modelo de Le Bail, tal diferencia entre tamaño de grano y cristalito fue mencionada en el Sección 2.3.1.



**Figura 3.15** - Imágenes de baja magnificación de los polvos de la muestra Y123<sub>5</sub>.

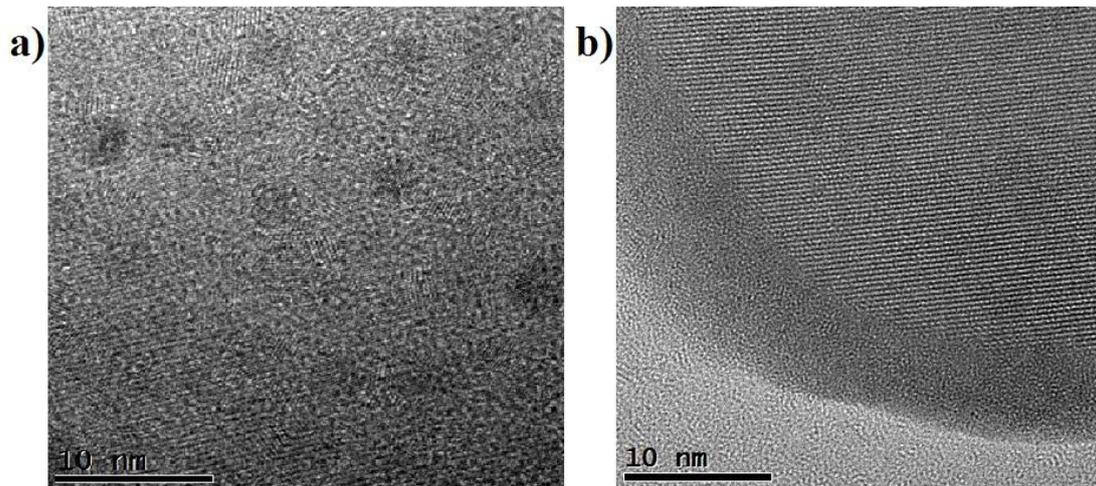
Sobre la región marcada de la Figura 3.15a se realizó una imagen por MET a una magnificación de 190kx para una mayor resolución de esa región (ver Figura 3.16a). Para luego, realizar una imagen de alta resolución (HR-TEM) observando un ordenamiento homogéneo de los planos cristalinos del material como muestra la Figura 3.16b. Se insertó en esta figura su respectiva FFT determinándose unas distancias interplanares las cuales fueron 3.81 Å y 3.62 Å. Estas distancias interplanares son totalmente diferente a los parámetros de red a y b de la estructura cristalina del YBCO, esta diferencia se podría explicar por la aberración esférica obtenida en esta imagen.



**Figura 3.16** – a) Imagen de alta magnificación a escala de 50 nm de un grano de la muestra Y123<sub>5</sub> y b) su respectiva imagen de alta magnificación a escala de 10 nm.

Por otro lado, en la parte inferior y superior de la superficie del grano de la Figura 3.15b (marcada con sectores circulares) se observó formaciones tipo capas y hoyos por

lo que se realizó imágenes de alta resolución (HR-TEM) sobre dichas regiones marcadas. En la parte superior de este grano (región superior marcada de la Figura 3.15b) se observó hoyos o huecos sobre toda esa zona (ver Figura 3.17a) en el cual se habría producido por la liberación de gases realizado en el proceso de combustión. Por otro lado, en la parte inferior del grano de la Figura 3.15b se observó porciones de planos cristalinos correctamente ordenados como muestra en la Figura 3.17b.



**Figura 3.17** - Imágenes de HR-TEM de los polvos de la muestra Y123<sub>5</sub>.

## Capítulo 4

### Caracterización eléctrica y caracterización magnética

#### 4.1 – Caracterización eléctrica por el método de 4 puntas

En esta sección se presenta los resultados de la resistividad en función de temperatura realizado por el método de 4 puntas. También la muestra fue oxigenada para observar alguna mejora en los resultados. El propósito de oxigenar la muestra es aumentar el contenido de oxígeno  $7-\delta$  del YBCO en la muestra sin modificar su estructura cristalina. Este procedimiento de oxigenar fue aplicado en otros trabajos como Aliabadi *et al.* [12] en el cual las propiedades superconductoras de su muestra se mantienen después de realizar el tratamiento térmico en una atmósfera de oxígeno; es decir, la estructura cristalina ortorrómbica del YBCO no es modificada después de realizar dicho tratamiento. Adicionalmente, se presentarán los resultados de mediciones de magnetoresistencia en función de la temperatura.

##### 4.1.1 – Resultados de resistividad

Se realizó la medición de la resistividad por el método de 4 puntas DC de un minibloque de  $5.8 \times 2 \times 1.22 \text{ mm}^3$  de la muestra  $\text{Y123}_1$ . En la Figura 4.1 muestra la dependencia de la resistividad en función de la temperatura.

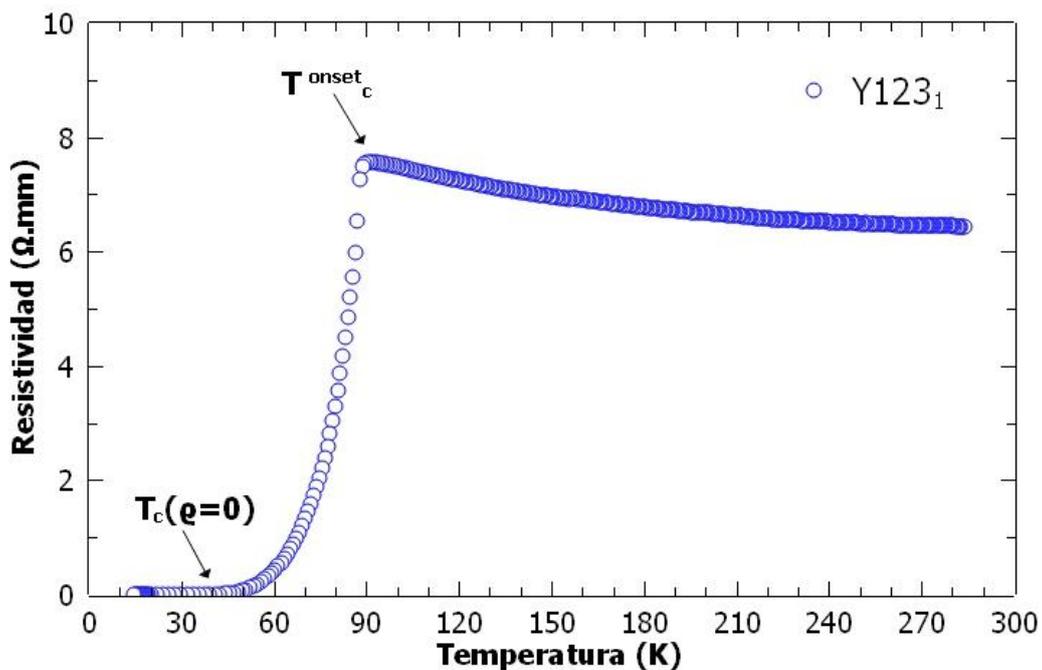


Figura 4.1 - Medición del transporte eléctrico por el método de 4 puntas de la muestra  $\text{Y123}_1$ .

Se observa que la muestra  $Y123_1$  tiene una transición superconductor donde la resistividad eléctrica disminuye gradualmente con una cierta pendiente. La temperatura de transición superconductor de comienzo  $T^{onset}_c = 90.7 K$  y  $T_c(\rho = 0) = 40.8 K$ , observándose un ancho de transición superconductor alrededor de 51 K. La resistividad a temperatura de ambiente fue  $6.44 \Omega mm$  lo cual es muy grande y tiende a incrementar, comportándose como un semiconductor, hasta la temperatura  $T_c$  a diferencia de otros reportes como [15] y [58], donde ellos obtuvieron menores valores de la resistividad y la resistividad disminuía desde la temperatura de ambiente.

A. Aliaba *et al.* [12] hizo una pastilla de 10 mm de diámetro y 1mm de espesor a una presión de  $10 \text{ ton.cm}^{-2}$ , sin embargo, la presión suministrada a nuestra pastilla fue de 2MPa (equivalente a  $0.02 \text{ ton.cm}^{-2}$ ) lo cual indica que la presión suministrada fue sumamente menor a lo requerida para tener un buen compactado y formar una adecuada pastilla. Por lo tanto, los granos estuvieron muy separados y le es más difícil inducir supercorrientes a su entorno obteniéndose una prolongación en la caída de la resistividad como es observado en la Figura 4.1.

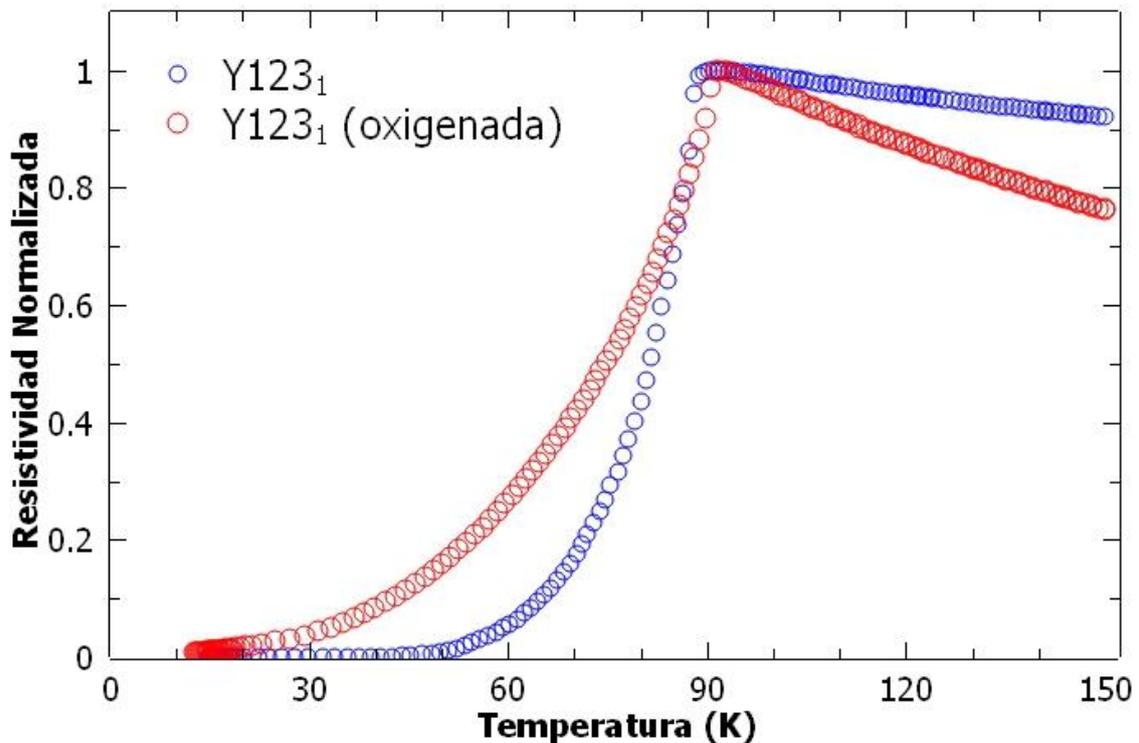


Figura 4.2 – Comparación de la muestra sin oxigenar y muestra oxigenada.

Sin embargo, quedó pendiente saber si el contenido de oxígeno en la muestra, obtenida al momento de la síntesis o del tratamiento térmico posterior, es el responsable de la prolongada caída de la resistividad. Con el objetivo de aclarar esta inquietud, el mismo minibloque fue ubicado en un horno tubular en una atmósfera de O<sub>2</sub> por 6 h a 460 ° C y se realizó de nuevo la medición del transporte eléctrico. En la Figura 4.2 se observa que la contribución de la oxigenación en el mismo minibloque fue incrementar la resistencia y prologar más la caída en la transición superconductora, sin embargo, la temperatura  $T_c^{onset}$  de la muestra oxigenada fue incrementada ligeramente a 90.85 K. Entonces, la oxigenación en el minibloque separó más aún los granos produciéndose una mayor prolongación en la transición superconductora (disminución de la resistencia). Como se mencionó, la estructura cristalina ortorrómbica del YBCO no es modificada después de realizar un tratamiento térmico según A. Aliaba *et al.* [12].

Por lo tanto, queda por descartado un déficit de oxígeno en la muestra ya que como se observó al oxigenarla la caída de la resistividad no mostró mejora en el descenso de la resistividad como se observa en la Figura 4.2 (curva de color rojo). Esa prolongación de la caída de resistividad posiblemente sea por la separación de los granos.

#### 4.1.2 – Resultados de magnetoresistencia

En esta sección se presentará los resultados de las mediciones de magnetoresistencia en función de la temperatura con campo magnético H de 0, 3, 6, 9, 12 y 15 kOe por el método de 4 puntas AC en el PPMS para las muestras Y123<sub>4</sub> y Y123<sub>5</sub>. La muestra Y123<sub>3</sub> fue descartada debido a que tiene varias fases adicionales observadas en su espectro de DRX (ver Figura 3.9a).

La resistencia eléctrica de la muestra Y123<sub>4</sub> versus la temperatura (línea negra) es mostrada en la Figura 4.3 la cual tiene una temperatura de transición superconductora  $T_c^{onset} = 92.1 K$  y  $T_c(\rho = 0) = 86.2K$ . Los efectos de los campos magnéticos fueron evaluados por mediciones de magnetoresistencia en la muestra. Una típica dependencia del campo magnético de la resistencia de la muestra Y123<sub>4</sub> es mostrada en la Figura 4.3 (curvas de colores) en los cuales los efectos granulares son dominantes [59]. Por lo tanto, prolongación de la caída de la resistencia es observada disminuyendo sus respectivas temperaturas  $T_c(\rho = 0)$ . Este comportamiento de prolongación en las curvas de magnetoresistencia es considerado a tener dos partes. La primera parte es una abrupta

caída de resistencia el cual es asociado con el inicio de la superconductividad entre los granos y temperatura  $T_c^{onset}$  mantenida casi constante. La segunda parte es la cola de transición en la cual el acoplamiento de los granos es débil. Este comportamiento de la magnetoresistencia es muy similar a otros reportes tal como Aliabadi *et al.* [12].

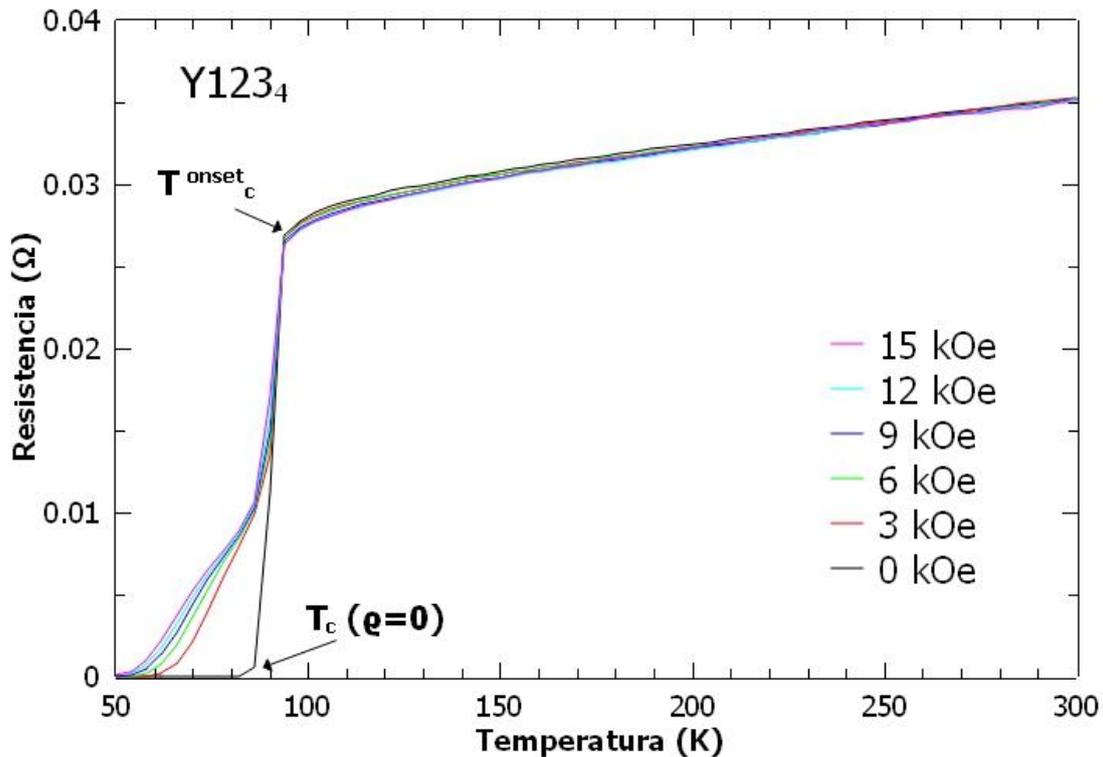
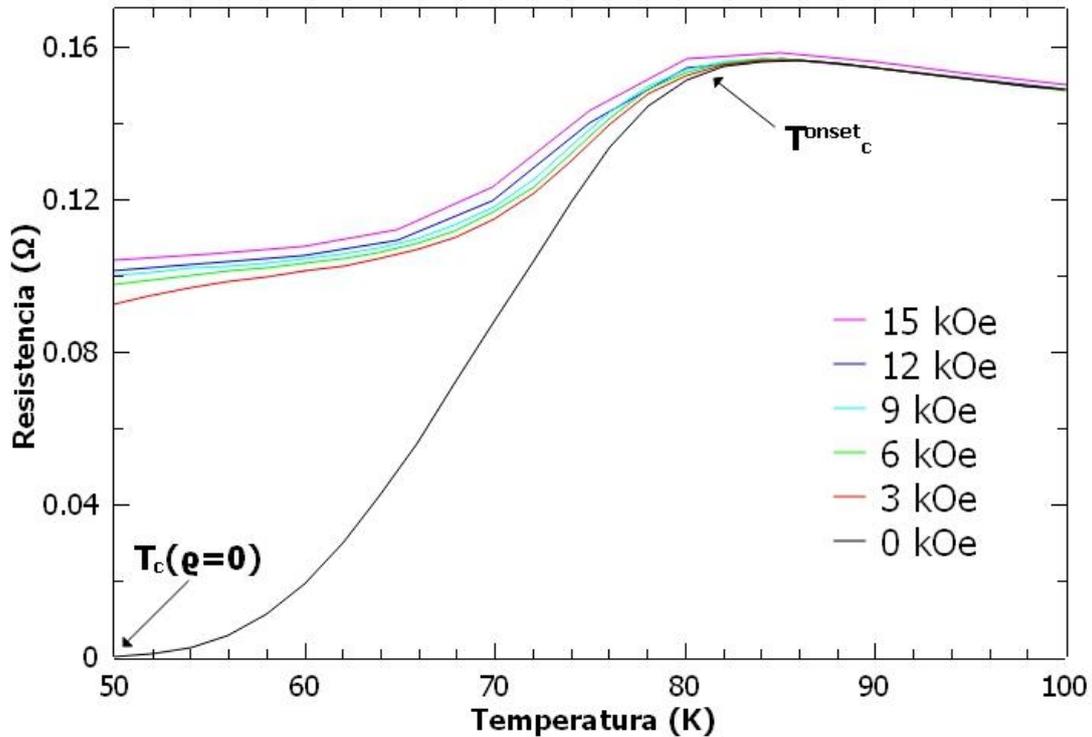


Figura 4.3 – Dependencia de la magnetoresistencia en función de la temperatura de la muestra Y1234.

Sin embargo, aquel comportamiento no fue observado para la muestra Y1235, la cual fue sintetizada con una relación molar urea-glicina  $r = 1.72$ , como se observa en la Figura 4.4. La resistencia eléctrica de la muestra Y1235 versus la temperatura (línea negra) tiene una temperatura de transición superconductor  $T_c^{onset}$  cerca de 82 K y alcanza la temperatura  $T_c(\rho = 0)$  en 50 K.

La baja temperatura crítica está íntimamente relacionada a un pobre contenido de oxígeno  $7-\delta$  en el superconductor  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  de acuerdo a los trabajos de Cavan *et al.* [31] y Kogachi *et al.* [32]. Entonces a esta muestra le correspondería un contenido de oxígeno cerca de 6.8 (ver Figura 1.6); y la amplia prolongación de la caída de la transición superconductor cerca de 32 K es asociada a la presencia de la fase verde  $Y_2Ba_1Cu_1O_5$  la cual fue formada por la descomposición de la fase  $Y_1Ba_2Cu_3O_{6.5+\delta}$  [57]. Esto sugiere que hay una cierta fracción importante de la fase  $Y_1Ba_2Cu_3O_{6.5-\delta}$  a la cual le corresponde una

temperatura crítica  $T_c$  cerca de 50 K (ver Figura 1.6). Además, cuando los campos magnéticos son aplicados en la muestra, se pierde completamente el fenómeno de la superconductividad (ver Figura 4.4 curvas de colores).



**Figura 4.4** – Dependencia de la magnetoresistencia en función de la temperatura de la muestra Y123<sub>5</sub> para H= 0, 3, 6, 9,12 y 15 kOe.

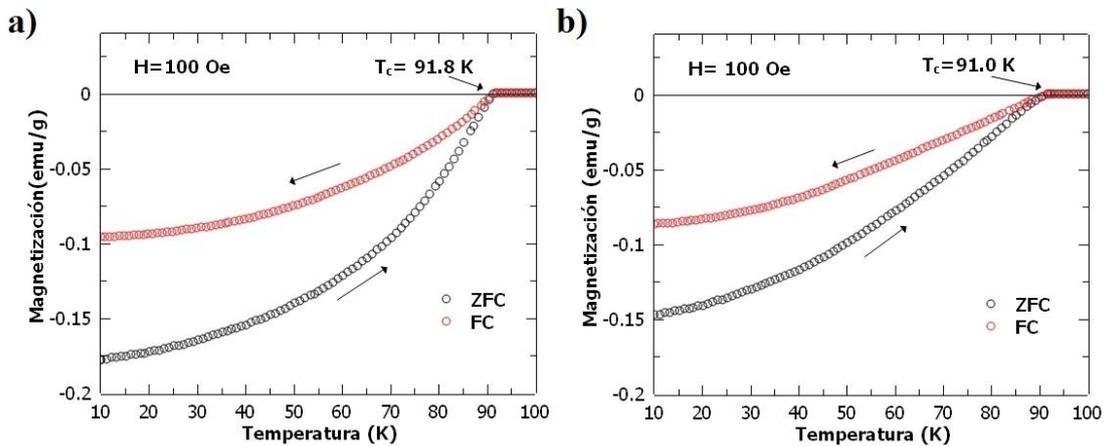
Este resultado fue inesperado porque el difractograma la muestra Y123<sub>5</sub> tuvo solamente dos fases predominantes, en contraparte con la de la muestra Y123<sub>4</sub> que mostró hasta tres fases predominantes (ver Figura 3.9), sin embargo, la muestra Y123<sub>4</sub> es la que presenta una buena transición superconductor. Esto es probablemente a la influencia de la fase Y385 observada solamente en la muestra Y123<sub>4</sub>. Además debemos tener en cuenta la presencia de la fase verde (Y211) en la muestra sugiere la presencia de la fase  $Y_1Ba_2Cu_3O_{6.5-8}$  afectando drásticamente las propiedades superconductoras.

## 4.2 – Caracterización magnética por magnetometría SQUID

Las mediciones de magnetización como función de la temperatura fueron realizadas usando un magnetómetro Quantum Design Magnetic Property Measurement System (MPMS)-5S SQUID equipado con campos magnéticos hasta 5T (50 kOe) del Laboratorio de Bajas Temperatura del Centro Atómico de Bariloche.

#### 4.2.1 – Resultados de la magnetización ZFC y FC

Las mediciones de magnetización en el sistema de detección del SQUID consistieron de dos procesos consecutivos: el primero consiste en enfriar la muestra sin campo externo (Zero Field Cooling ZFC) y el segundo consiste en enfriar con campo externo (Field Cooling FC) explicadas en la sección 2.6. En las Figuras 4.5a y 4.5b muestran el comportamiento de la magnetización ZFC y FC de las muestras Y123<sub>1</sub> e Y123<sub>2</sub> sintetizadas de acuerdo al principio de propelentes. Estas muestras tienen una  $T_c^{onset}$  de 91.8 K y 91.0 K, respectivamente. La variación de las temperaturas de críticas  $T_c$  está íntimamente relacionada con el contenido del oxígeno en cada muestra de acuerdo a Cava *et al.* [30] y Kogachi *et al.* [31]. Entonces el contenido de oxígeno de estas muestras debe ser de 6.9 (ver Figura 1.6). Se observa de las curvas de magnetización son más pronunciadas para temperaturas debajo de  $T_c$  cuando la síntesis fue con  $r=1.50$  (Y123<sub>1</sub>).

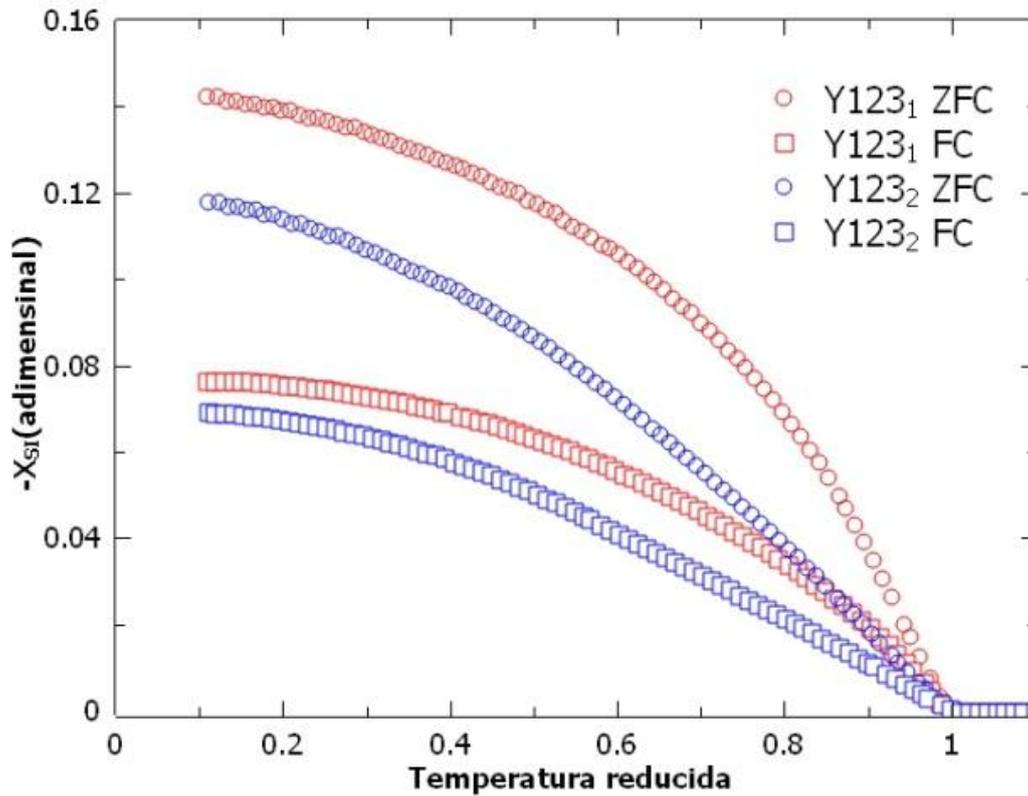


**Figura 4.5** - Magnetización ZFC y FC como función de la temperatura a  $H=100$  Oe para a) la muestra Y123<sub>1</sub> y b) la muestra Y123<sub>2</sub>.

Al aplicar un campo externo  $H$  cuando la muestra se encuentra en el estado superconductor, esta produce una magnetización ( $M < 0$ ) que se opone a la penetración de las líneas del campo magnético  $B$  a fin de anularlo dentro de la muestra. En la medición ZFC, la muestra efectúa la transición del estado normal ( $M = 0$ ) al superconductor ( $M < 0$ ) en la cual dicha transición está caracterizada por la temperatura crítica  $T_c$ .

En cambio, cuando se realiza la medición FC, la magnetización en el estado superconductor disminuye en magnitud en comparación con la magnetización obtenida en la medición ZFC. Esta disminución en magnitud de la magnetización, la cual es relativamente mayor en magnitud en la muestra Y123<sub>1</sub> (ver Figura 4.5a), se debe a

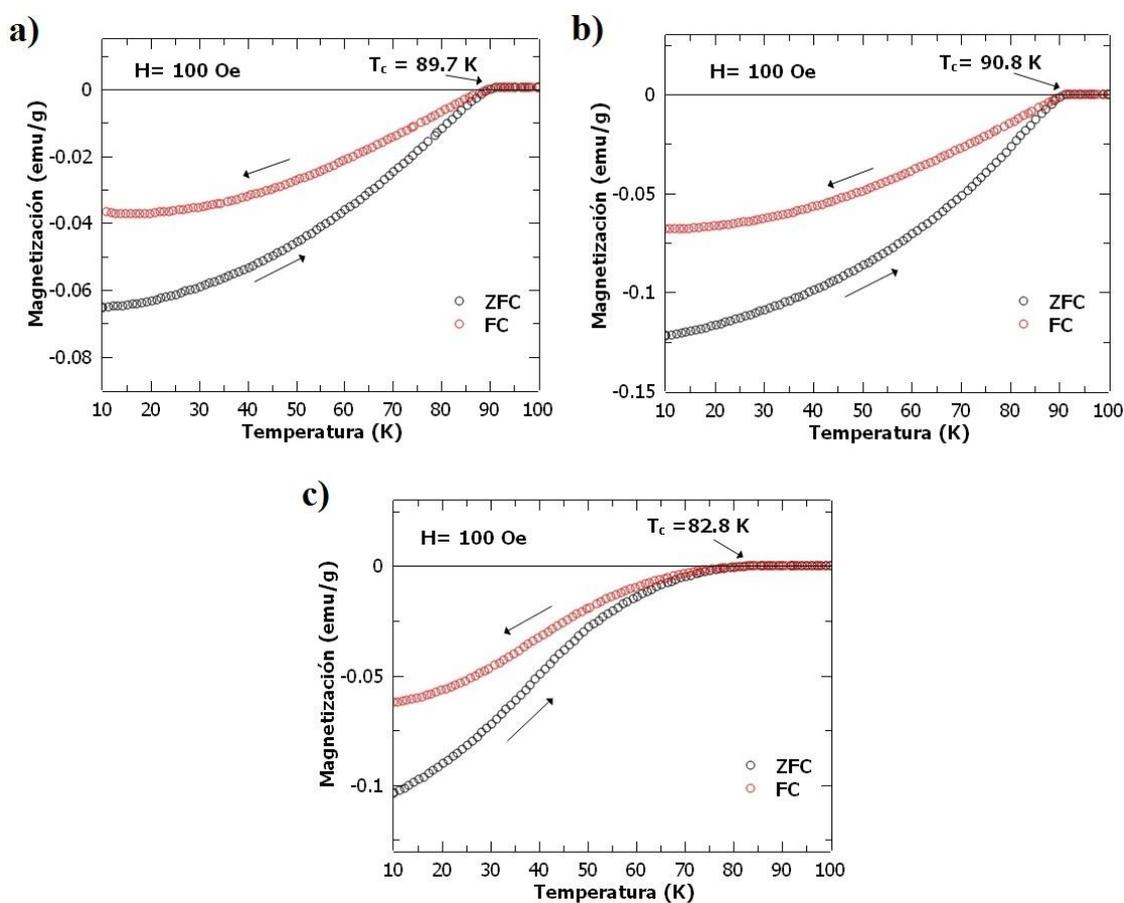
penetración de las líneas de campo magnético en la muestra en forma de vórtices. Uno de los parámetros que indica la fracción de vórtices remanente debido a la efectividad de la muestra para realizar anclaje (pinning) en la medición FC es la fracción de Meissner  $\eta$ , la cual fue discutida en la Sección 2.6.1.



**Figura 4.6** – Susceptibilidad  $-\chi_{SI}$  en función de la temperatura reducida de las muestra sintetizadas de acuerdo a la estequiometría exacta.

Para fines comparativos se usó la temperatura reducida definida como  $t=T/T_c$ . La Figura 4.6 muestra la susceptibilidad magnética  $\chi_{SI}$  (adimensional en el S.I. y  $\chi_{SI} = 4\pi\chi_{cgs}$ ) en función de la temperatura reducida. Los símbolos circulares son mediciones ZFC y los símbolos rectangulares son mediciones FC de las muestras. La susceptibilidad magnética de la muestra Y123<sub>1</sub> sintetizada con una relación molar de los combustibles  $r=1.50$  (símbolos de color rojo) es mayor que la susceptibilidad de la otra muestra Y123<sub>2</sub> con  $r=2.02$  (símbolos de color azul) para ambas mediciones de magnetización. La fracción de Meissner  $\eta$  (ecuación 2.16) se calculó para la temperatura reducida  $t=0.2$  las cuales fueron 0.544 y 0.592 para las muestras Y123<sub>1</sub> y Y123<sub>2</sub>, respectivamente. Este resultado sugiere que la muestra sintetizada con  $r=1.50$  expulsa más vórtices que la muestra sintetizada con  $r=2.02$ .

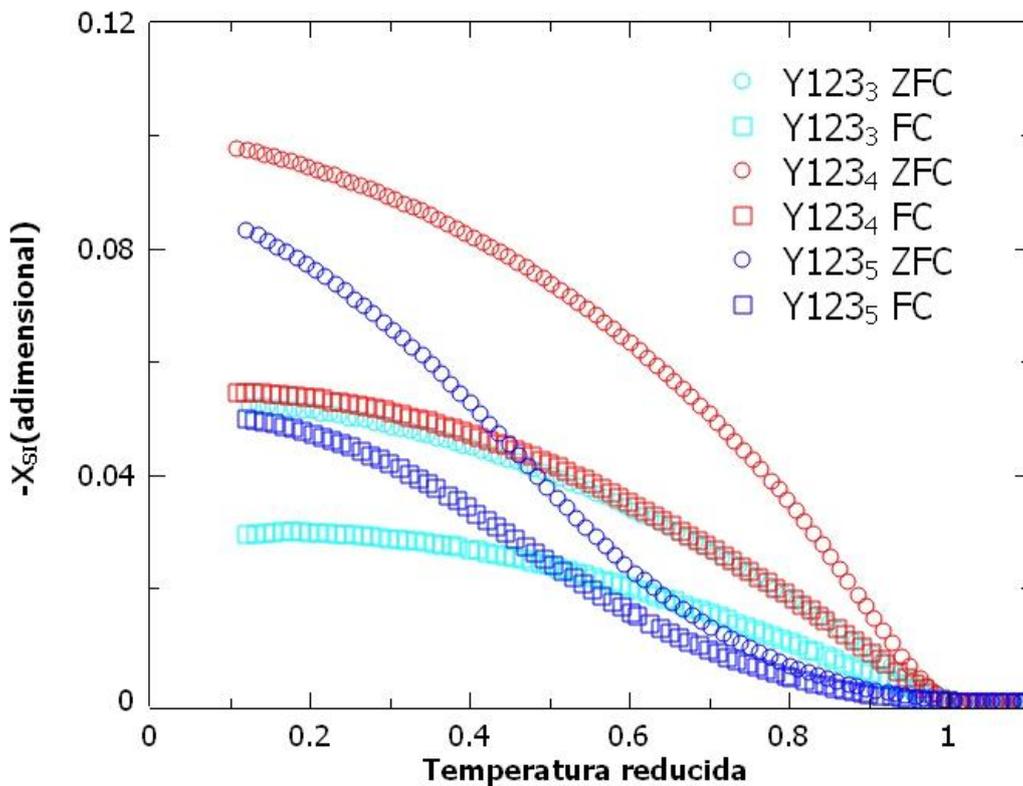
También se realizó la magnetización ZFC y FC al segundo grupo de muestras (ver Figura 4.7), sintetizadas con un excedente de los nitratos de Y y Cu para compensar sus pérdidas, encontrándose la mayor temperatura de transición  $T_c = 90.8 K$  en la muestra Y123<sub>4</sub> la cual fue sintetizada con una relación molar de combustibles de 1.5 (ver Figura 4.7b) y cuya contenido de oxígeno es cerca de 6.9 de acuerdo a Kogachi *et al.* [32]. A pesar de que la muestra Y123<sub>5</sub> tiene un espectro de DRX con menos fases extra considerables, esta muestra tiene una baja temperatura crítica  $T_c = 82.8 K$  con lo cual su contenido de oxígeno 7- $\delta$  es pobre.



**Figura 4.7** – Magnetización ZFC y FC como función de la temperatura a  $H=100$  Oe para a) la muestra Y123<sub>3</sub>, b) muestra Y123<sub>4</sub> y c) muestra Y123<sub>5</sub> (muestras con correcciones debido a la pérdida de los nitratos).

La Figura 4.8 muestra la susceptibilidad magnética  $-\chi_{SI}$  en función de la temperatura reducida de las muestras sintetizadas con un excedente de los nitratos. Los símbolos circulares son mediciones ZFC y los símbolos rectangulares son mediciones FC de las muestras. La susceptibilidad magnética de las muestra Y123<sub>4</sub> (símbolos de color rojo) sintetizada con una relación molar de los combustibles  $r=1.50$  es mayor que las otras

muestras, Y123<sub>3</sub> (r=1.40) y Y123<sub>5</sub> (r=1.72) para ambas mediciones de magnetización. También, se observa la susceptibilidad de la muestra Y123<sub>3</sub> en ZFC y FC es la menor de todas a pesar que tiene una buena temperatura crítica  $T_c$ . Las fases extras observada en su espectro de DRX son responsables de esta débil señal diamagnética. La fracción de Meissner  $\eta$  se calculó para la temperatura reducida  $t=0.2$  las cuales fueron 0.587, 0.572 y 0.629 para las muestras Y123<sub>3</sub>, Y123<sub>4</sub> y Y123<sub>5</sub>, respectivamente. Por lo tanto, se observa que la muestra sintetizada con relación molar  $r=1.50$  considerando la pérdida de nitratos expulsa más vórtices que las otras síntesis realizadas.



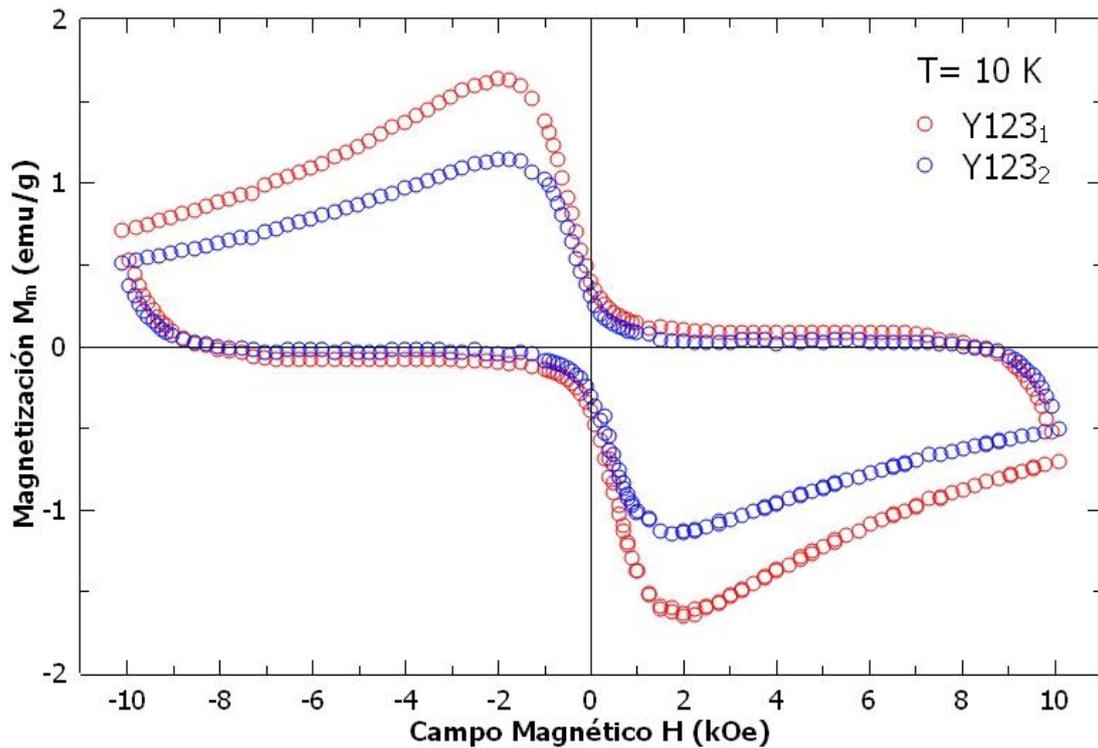
**Figura 4.8** - Susceptibilidad  $-\chi_{SI}$  en función de la temperatura reducida de las muestra sintetizadas con masa extra.

Estos resultados calculados de las Figuras 4.6 y Figura 4.8 indican que las muestras sintetizadas con  $r=1.50$  (con estequiometría no exacta y exacta) obtienen una buena temperatura  $T_c$  y expulsan más vórtices que las otras muestras sintetizadas en diferentes casos.

#### 4.2.2 – Resultados de ciclo de magnetización vs campo magnético M-H

El ciclo de histéresis magnético fue realizado para todas las muestras a 10 K entre un rango de campo magnético externo de -10 kOe a 10 kOe. En la Figura 4.9 muestra el ciclo

de histéresis típico del YBCO observado en ambas las muestras Y123<sub>1</sub> y Y123<sub>2</sub> las cuales se observa la irreversibilidad de la medición al aumentar el campo magnético y luego disminuirlo en la región 0 kOe a 10 kOe. Las supercorrientes generadas dentro de la muestra de YBCO debido a los campos aplicados son destruidas cuando se aplicaron campos superiores a 10kOe. Los ciclos M-H de las muestras fueron cerradas, simétricas y tuvieron comportamiento diamagnético para bajos y altos campo magnéticos externos.

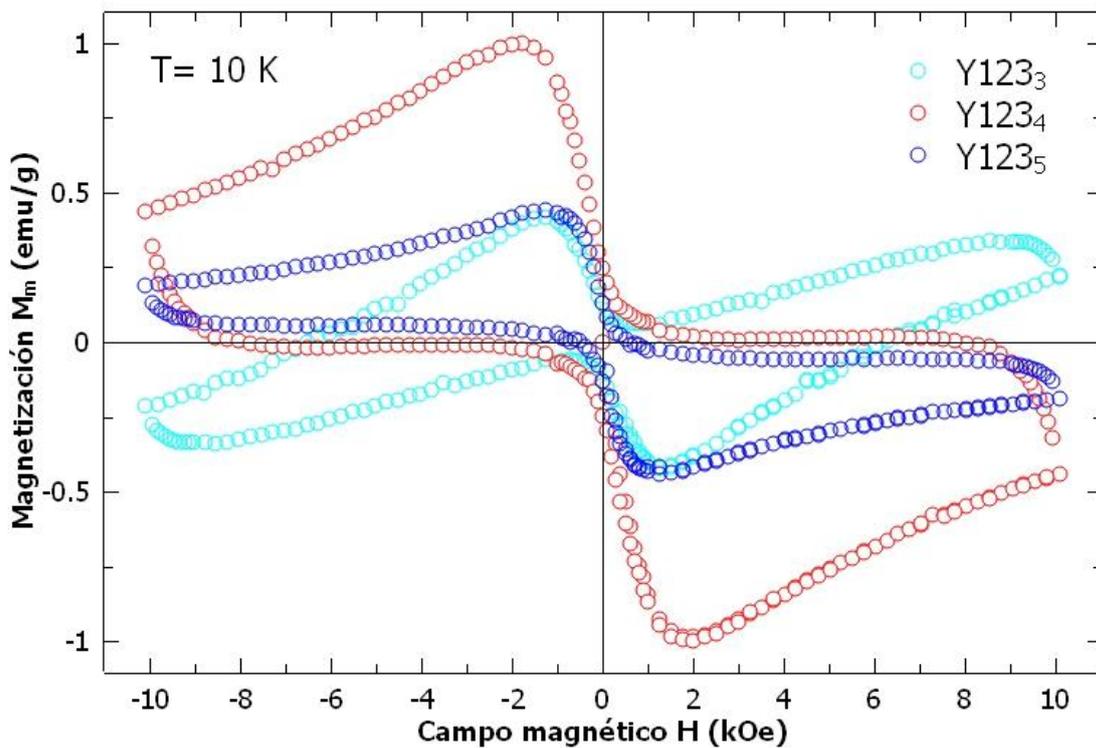


**Figura 4.9** – Loop de histéresis M-H a 10K de las muestras Y123<sub>1</sub> y Y123<sub>2</sub>.

Estas curvas de magnetización pueden ser explicadas de acuerdo al modelo de barreras superficiales Bean-Livingston [9], [8]. El modelo de Bean-Livingston explica que la magnetización se incrementa hasta cierto campo magnético, luego la magnetización disminuye debido a la penetración de los vórtices y tiende a cero cuando el campo magnético externo es  $H_{c_2}$  (segundo campo magnético crítico). Sin embargo, los ciclos de histéresis magnéticos realizados en nuestras muestras fueron cortados debido a que se aplicaron campos magnéticos en el rango entre -10 kOe a 10 kOe (ver Figura 4.9), no observándose el segundo campo crítico  $H_{c_2}$ . La magnetización tiene valores ligeramente positivos debido a las impurezas presentes en la muestra detectadas previamente por DRX cuando se disminuyó el campo magnético de 10 kOe a 0 Oe. Los campos críticos de la muestras Y123<sub>1</sub> y Y123<sub>2</sub> fueron  $H_{c_1} \sim 1 \text{ kOe}$  y  $H_{c_1} \sim 0.7 \text{ kOe}$ , respectivamente;

considerando como campo crítico  $H_{c1}$  al máximo campo magnético externo que tiene una relación lineal con la magnetización  $M$ . Estos valores son más grandes en comparación a 160 Oe y 400 Oe reportados por [60] en nanobarras del superconductor YBCO. También estos resultados son similares a las histéresis M-H a 5 K reportadas por Z. Zhu *et al.* [61].

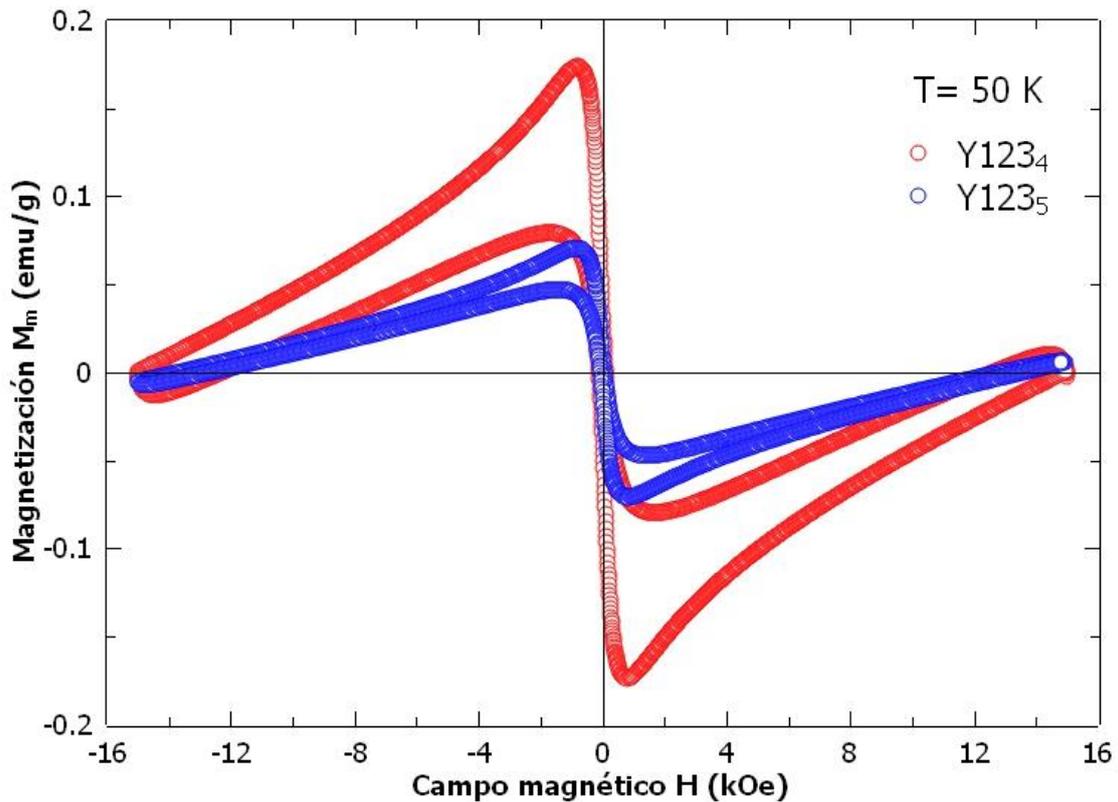
En la Figura 4.10 muestra el ciclo de histéresis de las muestras sintetizadas con masa corregida. Se observa que la muestra Y123<sub>3</sub> solo tiene un comportamiento diamagnético para bajos campos magnéticos y tiene un comportamiento ferromagnético para campos magnéticos externos superiores a 2 kOe. Este comportamiento ferromagnético posiblemente es debido a la presencia de fases extras observadas en su espectro de DRX mostradas en la sección anterior (ver Figura 3.9a) las cuales son relevantes para altos campos magnéticos.



**Figura 4.10** – Loop de histéresis M-H a 10 K de las muestras Y123<sub>3</sub>, Y123<sub>4</sub> y Y123<sub>5</sub>.

Por otro lado, a pesar que la muestra Y123<sub>5</sub> tiene un espectro de DRX con solo dos fases predominantes,  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  y  $Y_2Ba_1Cu_1O_5$ ; esta muestra tiene una débil señal diamagnética. A diferencia de la muestra Y123<sub>4</sub> que tiene una considerable magnetización mucho mayor a los otras muestras a pesar que esta muestra tiene otra fase adicional,  $Y_3Ba_8Cu_5O_{18-\delta}$ ; estos resultados sugieren que la presencia de la fase

$Y_3Ba_8Cu_5O_{18-\delta}$ , producto del déficit de Cu, en la muestra con predominancia de fase superconductor  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  mejora las propiedades superconductoras. Esta afirmación puede justificarse porque es bien conocido que el anclaje de vórtices por defecto es debido a la presencia de impurezas (inclusiones dentro del grano), en este caso la fase  $Y_3Ba_8Cu_5O_{18-\delta}$ , pueden incrementar las propiedades superconductoras. Los campos críticos de las muestras Y123<sub>3</sub>, Y123<sub>4</sub> y Y123<sub>5</sub> fueron  $H_{c1} \sim 0.8 \text{ kOe}$ ,  $H_{c1} \sim 1 \text{ kOe}$  y  $H_{c1} \sim 0.9 \text{ kOe}$ , respectivamente.

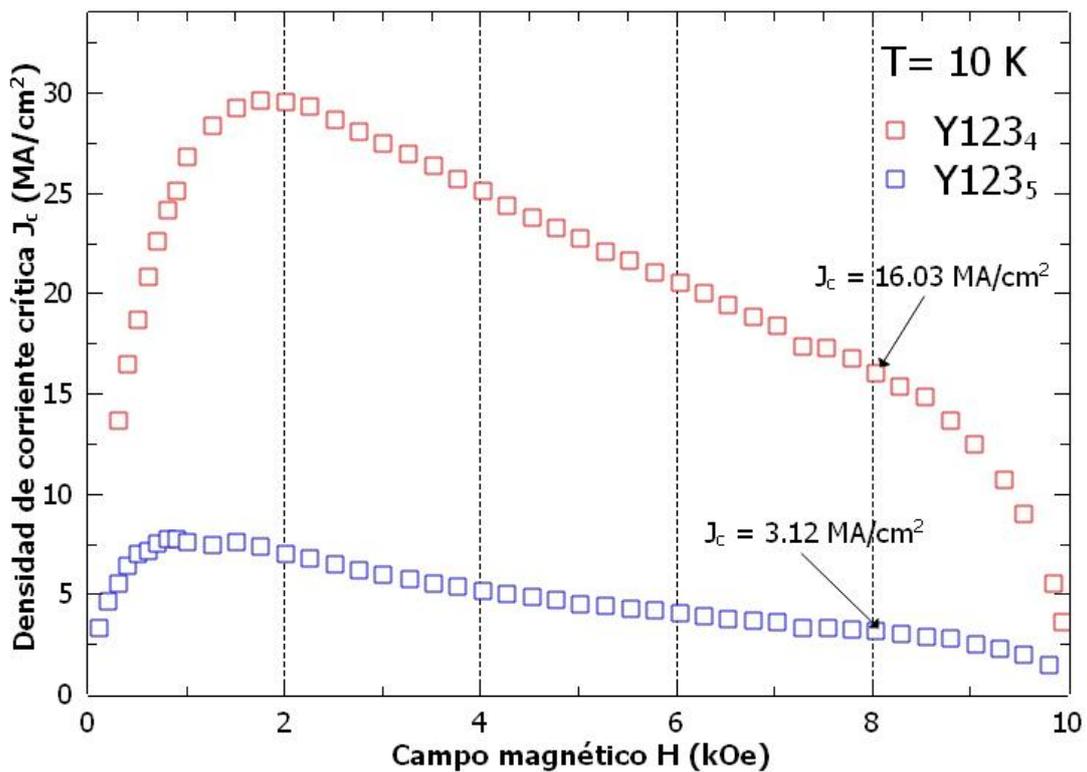


**Figura 4.11** – Loop de histéresis M-H a 50 K de las muestras Y123<sub>4</sub> y Y123<sub>5</sub>.

También se realizaron ciclo de histéresis M-H a 50 K para campos superiores a 10 kOe para observar el segundo campo crítico  $H_{c2}$ , donde la superconductividad es destruida. En la Figura 4.11 muestra el ciclo de histéresis de las muestras Y123<sub>4</sub> y Y123<sub>5</sub>, la muestra Y123<sub>3</sub> fue descartada porque se evidenció la presencia de otras fases que modifica la típica curva de histéresis del YBCO. Ambas muestras mantienen su comportamiento diamagnético para bajos y altos campos magnéticos, sin embargo, como era de esperarse, los campos críticos  $H_{c1}$  disminuyen considerablemente al incrementar la temperatura. Los campos críticos de las muestras Y123<sub>4</sub> y Y123<sub>5</sub> fueron  $H_{c1} \sim 162 \text{ Oe}$  y  $H_{c1} \sim 115 \text{ Oe}$ ,

respectivamente. También, se observó el segundo campo crítico  $H_{c2}$  los cuales fueron  $H_{c2} \sim 15 \text{ kOe}$  y  $H_{c2} \sim 14 \text{ kOe}$  para las muestras Y123<sub>4</sub> y Y123<sub>5</sub>, respectivamente.

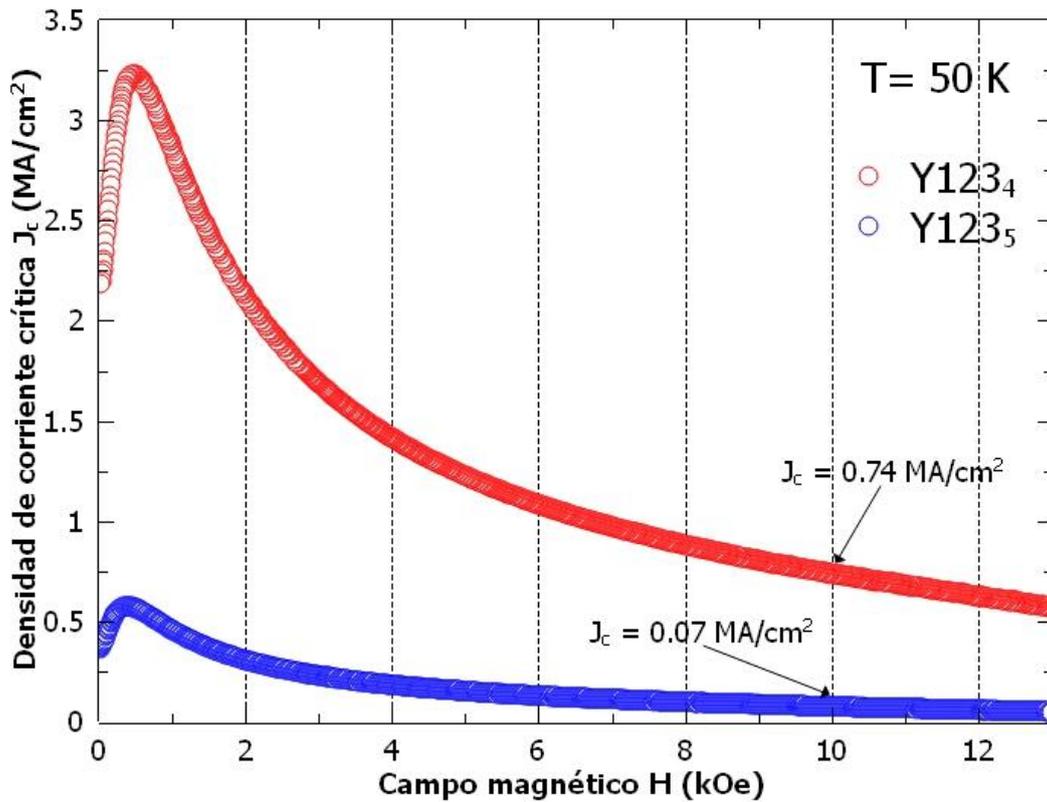
A partir de los datos obtenidos por los ciclos de histéresis de las muestras Y123<sub>4</sub> y Y123<sub>5</sub> para 10 K y 50 K se calcularon la densidad de corriente crítica  $J_c$  de acuerdo al modelo del estado crítico de Bean discutida en la Sección 1.4. Para calcular la densidad de corriente crítica  $J_c$  fue necesario conocer el tamaño de grano (considerado como dominio de difracción) el cual fue calculado de acuerdo al método de Le Bail siendo 65 nm y 101 nm (ver anexo I) para las muestras Y123<sub>4</sub> y Y123<sub>5</sub>, respectivamente. Este modelo es impreciso para bajos campos magnéticos lo cual es observado en la Figura 4.12 desviándose de la dependencia exponencial de la densidad corriente con campo H para campos magnéticos menores a 1.5 kOe.



**Figura 4.12** – Densidad de corriente crítica  $J_c$  en función de  $H$  de las muestras Y123<sub>4</sub> y Y123<sub>5</sub> a 10 K.

Las curvas de densidad de corriente crítica para 10 K y 50 K son mostradas en la Figura 4.12 y Figura 4.13, respectivamente, las cuales son similares a las reportadas por A. Walsh *et al.* [62] con la diferencia que la densidad de corriente crítica obtenida en este trabajo son mayores. Estos autores reportaron para su mejor muestra una densidad de corriente crítica  $J_c$  de  $1.1 \text{ MAcm}^{-2}$  a 10 K y  $0.1 \text{ MAcm}^{-2}$  a 50 K ambas a un campo

magnético 10 kOe (equivalente a 1T). Sin embargo, en este trabajo se obtuvo una densidad de corriente  $J_c$  de  $0.74 \text{ MAcm}^{-2}$  a 50 K para las muestras Y123<sub>4</sub>. La densidad de corriente  $J_c$  para 10 K y a 10 kOe no se pudo calcular porque el ciclo de histéresis fue cortado a 10 kOe; sin embargo, las densidades de corrientes críticas  $J_c$  a 8 kOe fueron  $16.03 \text{ MAcm}^{-2}$  y  $3.12 \text{ MAcm}^{-2}$  a 10 K para las Y123<sub>4</sub> y Y123<sub>5</sub>, respectivamente. De esta manera, se espera que la densidad de corriente crítica  $J_c$  para campo magnético de 10 kOe supere al reportado por A Walsh *et al.* [62].



**Figura 4.13** – Densidad de corriente crítica  $J_c$  en función de  $H$  de las muestras Y123<sub>4</sub> y Y123<sub>5</sub> a 50 K.

Incluso la densidad de corriente crítica reportada en nuestro trabajo es mayor a los reportados por S. Hall *et al.* [18] en polvos de  $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  y J. Konne *et al.* [19] en nanoalambres de  $\text{Y}_3\text{Ba}_5\text{Cu}_8\text{O}_{18-\delta}$  los cuales fueron  $\sim 2 \text{ MAcm}^{-2}$  y  $\sim 9 \text{ MAcm}^{-2}$  a 10 K en un campo externo de 0.8 T, respectivamente. La diferencia con estos trabajos es la definición del tamaño de cristalito. Para estos autores, el tamaño de cristalito es el tamaño granos promedio observados por microscopio electrónico de barrido (MEB) el cual fue 500 nm; sin embargo, esa apreciación es incorrecta debido que en un grano puede albergar un cristalito o varios de ellos.

Por lo tanto, en este trabajo fue considerado el tamaño de cristalito como el dominio coherente de difracción calculada de acuerdo al método de Le Bail a partir de los datos de difracción de rayos x (DRX) los cuales para las muestras Y123<sub>4</sub> y Y123<sub>5</sub> fueron 65 nm y 101 nm, respectivamente.

## Capítulo 5

### Conclusiones y sugerencias

#### 5.1 – Conclusiones

Se ha sintetizado muestras superconductoras de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (Y123) usando un horno básico tipo manta térmica por el método de síntesis por combustión en solución. El mejor resultado en las mediciones de ZFC y FC fue con una temperatura  $T_c \sim 92 \text{ K}$  cuando la reacción fue con relación molar  $r$  de 1.50. Este valor de la relación molar entre los combustibles fue calculado previamente de acuerdo al principio de propelentes. A la misma muestra se le realizó la medición del transporte eléctrico encontrándose una  $T_c \sim 91 \text{ K}$ . La caída de resistividad prolongada es posiblemente debida a que las juntas de los granos de la muestra no estuvieron lo suficientemente cerca. La presión suministrada de  $0.02 \text{ ton.cm}^{-2}$  para formar la pastilla no fue lo suficiente para tener un buen compactado de los granos. El resultado de  $T_c$  fue superior a  $90 \text{ K}$  y está en concordancia con el contenido de oxígeno estimado  $\sim 6.9$ .

También se prepararon muestras superconductoras de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (Y123) por el método de síntesis por combustión en solución añadiendo una cantidad extra de los nitratos de Y y Cu a la estequiometría balanceada de acuerdo al principio de propelentes y variando la relación de los combustibles obteniéndose para la mejor muestra una  $T_c \sim 91 \text{ K}$  en las mediciones de ZFC y FC cuando la relación de los combustibles fue  $r=1.50$ . A esta muestra se realizó las mediciones de magnetoresistencia usando un PPMS por el método de 4 puntas en una pastilla prensada a  $10 \text{ ton.cm}^{-2}$  el cual tuvo una  $T_c \sim 92 \text{ K}$  con una adecuada transición superconductoras; es decir, se observó una caída de resistencia abrupta. También se mostró que la muestra es fuertemente sensible a campos magnéticos prolongado la caída de la resistencia.

Varios autores asumen una fuerte relación entre la morfología de la muestras y las propiedades superconductoras como la temperatura crítica  $T_c$ , la cual tendría una relación directa. Sin embargo, los granos de YBCO sintetizadas por esta metodología observadas por MET muestran que la mayoría de los granos tienen planos cristalinos homogéneos en toda la región observada y son del orden de cientos de nanómetros pero las temperaturas

críticas  $T_c$  obtenidas por magnetometría SQUID se mantienen cerca de 90 K; a diferencia de otros trabajos donde si disminuyen drásticamente [62] [19].

Los tamaños de cristalito promedios calculados de acuerdo al método de Le Bail para las muestras Y123<sub>4</sub> y Y123<sub>5</sub> fueron de 65 nm y 101nm. Los tamaños de cristalitos de las otras muestras no fueron posibles determinarlos debido a la complejidad de sus espectros de DRX (más de 5 fases). Estos valores de tamaños de cristalitos están entre el rango de valores de lo que se espera obtener usando este método de síntesis A. Varma *et al.* [38].

Los ciclos de histéresis obtenidos en las muestras Y123<sub>1</sub> y Y123<sub>2</sub> a 10 K fueron simétricas con un campo crítico  $H_{c_1}$  de 1kOe y 0.7 kOe, respectivamente, donde tal comportamiento es consistente al modelo de Bean-Livingston. También se realizó ciclo de histéresis H-M a 10 K para las tres muestras Y123<sub>3</sub>, Y123<sub>4</sub> y Y123<sub>5</sub> con estequiometria corregida observándose campos críticos de  $H_{c_1} \sim 0.8 \text{ kOe}$ ,  $H_{c_1} \sim 1 \text{ kOe}$  y  $H_{c_1} \sim 0.9 \text{ kOe}$ , respectivamente. Adicionalmente, se realizó ciclo de histéresis H-M a 50 K obteniéndose campos críticos de  $H_{c_1} \sim 162 \text{ Oe}$  y  $H_{c_2} \sim 15 \text{ kOe}$  para la mejor muestra Y123<sub>4</sub>. Por los resultados mostrados por magnetometría SQUID se observa que la presencia de la fase  $\text{Y}_3\text{Ba}_8\text{Cu}_5\text{O}_{18-\delta}$ , observada previamente de DRX, incrementa la magnetización sustancialmente y el campo crítico  $H_{c_1}$ .

La densidad de corriente crítica  $J_c$  calculada de acuerdo al modelo del estado crítico de Bean fue realizada a partir de los datos de ciclo de histéresis de la mejor muestra Y123<sub>4</sub> obteniéndose una  $J_c$  de 16.03 MAcm<sup>-2</sup> a 10 K para un campo 0.8 T y 0.74 MAcm<sup>-2</sup> a 50 K para un campo 1 T. Estos resultados superan hasta 8 veces más al reportado por S. Hall *et. al.* [18] en polvos de  $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (Y123) para la densidad de corriente crítica  $J_c$  a 10K.

Una de las discrepancias con los autores [62], [18] y [19] que reportan alta densidad de corriente crítica  $J_c$  en YBCO es la definición del tamaño de cristalito. En este trabajo fue considerado el tamaño de cristalito como el dominio coherente de difracción calculada de acuerdo al método de Le Bail a partir de los datos de difracción de rayos X (DRX). Sin embargo, para estos autores, el tamaño de cristalito es el tamaño promedio de granos observados por microscopio electrónico de barrido (MEB) el cual fue 500 nm. Tal

definición no es totalmente correcta porque en un grano puede albergar uno o varios cristalitos.

## 5.2 – Sugerencias y trabajos futuros

Conocer la dependencia de las propiedades superconductoras en función el tamaño de grano, por ejemplo por molienda mecánica, y entender por qué tiene tal dependencia permitiría optimizar los parámetros superconductores como temperatura crítica  $T_c$  y densidad de corriente crítica  $J_c$ . Por lo tanto, sería de sumo interés seguir investigando este tema en trabajos futuros porque no se ha reportado tal dependencia en la literatura.

También sería interesante aprovechar esta metodología establecida de síntesis por combustión en solución (SCS) para sintetizar nuevos superconductores de alta temperatura crítica. Los cuales podrían ser miembros de los superconductores de la familia FeSe descubiertos hace menos de 10 años en Japón. Esta familia de superconductores es interesante porque al tener Fe en su composición se comportan como ferromagnético a temperatura ambiente; sin embargo, a bajas temperaturas tiene el comportamiento diamagnético. Esta aparente ambigüedad hace a esta nueva familia de superconductores interesante para futuras aplicaciones.

Una de las aplicaciones relevantes concerniente a los polvos de YBCO es en la producción de películas delgadas a partir del *bulk* de polvos de YBCO sintetizados por el método presentado en este trabajo para aprovechar esta alta densidad de corriente  $J_c$ . Seguidamente se podría confeccionar cintas superconductoras donde una de las capas es de YBCO depositado por sputtering. Esta tecnología está siendo desarrollada por países avanzados como Estados Unidos, Japón y Argentina.

# BIBLIOGRAFIA

- [1] Onnes H., *Commun. Phys. Lab.* **12** (1911) 120
- [2] Forrest A., *Euro. J. Phys.* **4** (1983) 117
- [3] London F. and London H., *Proc. Roy. Soc.* **A139** (1935) 71
- [4] Ginzburg V. and Landau L., *J. Exp. Theoret. Phys. (U.S.S.R.)* **20** (1950) 1064
- [5] Abrikosov A., *Doklady Akademii Nauk SSSR.* **86** (1952) 489
- [6] Abrikosov A., *Sov. Phys. JETP* **5** (1957) 1174
- [7] Bardeen J., Cooper L. and Schrieffer J. *Phys. Rev.* **108** (1957) 1175
- [8] Bean C., *Phys. Rev. Lett.* **8** (1962) 6
- [9] Bean C. and Livingston J., *Phys. Rev. Lett.* **12** (1964) 14
- [10] Chu C., *U.S. Patent Application* (1987)
- [11] Wu C. *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987) 908-910
- [12] Aliabadi A., Farshchi Y. and Akhavan M., *Physica C* **469** (2009) 2012
- [13] Warriar K. *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.* **75** (1992) 1990-992
- [14] Hsu S. *et al.*, *Physica C* **207** (1993) 159-166
- [15] Kato M. *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** (1997) 1291-1293
- [16] Kato M., Sakakibara K. and Koike Y., *Appl. Supercond.* **5** (1997) 33
- [17] Kato M., Sakakibara K. and Koike Y., *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** (1999) 5867
- [18] Hall S. *et al.*, *Supercond. Sci. Technol.* **25** (2012) 035009
- [19] Konee J. *et al.*, *Supercond. Sci. Technol.* **25** (2012) 115005
- [20] Suan M. *et al.*, *Physica C.* **480** (2012) 75
- [21] Gholipour S. *et al.*, *J. Supercond. Nov. Mag.* **25** (2012) 2253
- [22] Khosroabadi H. *et al.*, *Physica C.* **497** (2014) 84-86
- [23] Zarabinia N. *et al.*, *Procedia Materials. Science.* **11** (2015) 242-247
- [24] Willems B., *Preparación y caracterización del compuesto superconductor  $(Y_{0.8}Ca_{0.2})SrBaCu_{2.8}(BO_3)_{0.2}O_{6.4}$*  (Tesis de Licenciatura), Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima, Perú (2003)
- [25] Sánchez H., *Fabricación y caracterización de películas superconductoras de  $Y_1Ba_2Cu_3O_7$  depositadas sobre sustrato YSZ mediante técnica de deposición química* (Tesis de Licenciatura), Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima, Perú (2014)
- [27] <http://tfy.tkk.fi/aes/AES/projects/prlaser/supercond.htm>
- [28] Jorgensen J. *et al.*, *Physics Review B.* **41** (1990) 1863-1877
- [29] Sharma R., *Superconductivity: Basics and Applications to Magnets*, 1st edition, Springer, Suiza (2015)
- [30] Tavana A. and Akhavan M., *Eur. Phys. J. B.* **73** (2010) 79-83
- [31] Cava R. *et al.*, *Physica C.* **156** (1988) 523-527
- [32] Kogachi M. *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28** (1989) 609-611
- [33] Tinkham M., *Introduction to superconductivity*, 2nd edition, McGraw-Hill inc, New York (1996)
- [34] Ibach H. and Lüth H., *Solid-state Physics*, 4th edition, Springer-Verlag, Berlin, Germany (2009)

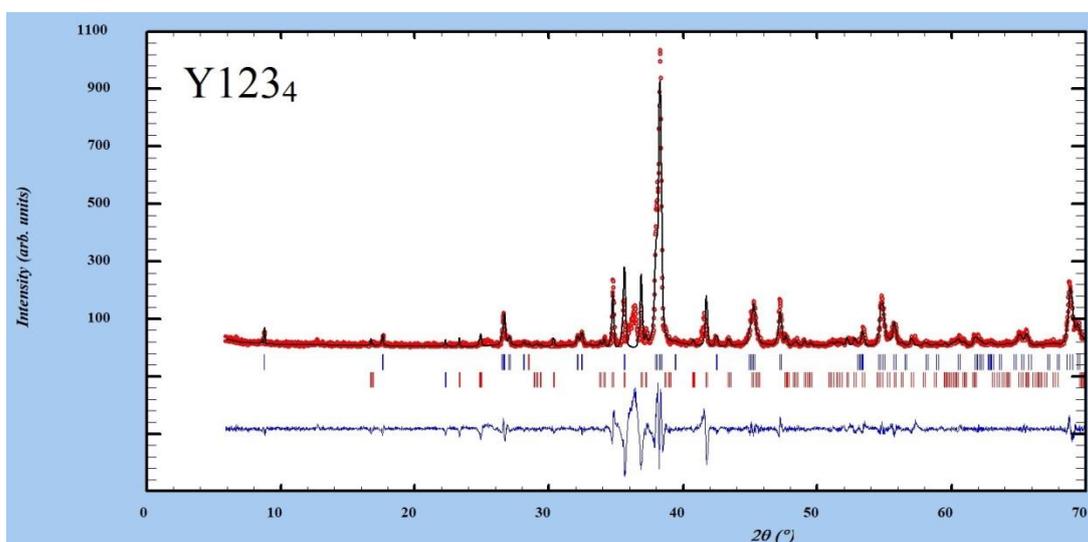
- [35] [http://www.bbc.com/mundo/noticias/2015/04/150421\\_tecnologia\\_tren\\_record\\_velocidad\\_japon\\_ig](http://www.bbc.com/mundo/noticias/2015/04/150421_tecnologia_tren_record_velocidad_japon_ig)
- [36] <http://www.superpower-inc.com/content/2g-hts-wire>
- [37] Sáldivar O., *Formas de producir cables superconductores* (Monografía técnica), Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima, Perú (2015)
- [38] Varma A. *et al.*, *Chem. Rev.* **116** (2016) 14403–14586.
- [39] Fumo D. *et al.*, *Mater. Res. Bull.* **31** (1996) 1243-1255
- [40] Fumo D. *et al.*, *Mater. Res. Bull.* **32** (1997) 1459-1470
- [41] Ianos R. *et al.*, *J. Mater. Sci.* **50** (2015) 6382-6387
- [42] Schnepf Z. *et al.*, *Adv. Mater.* **12** (2008) 1782
- [43] Kaplan I., *Física Nuclear*, capítulo 4, 2nd edition, Aguilar, Madrid (1962)
- [44] Cullity B. and Stock S., *Elements of X-ray diffraction*, 3rd edition, Prentice Hal, New York (2001)
- [45] Ashcroft N. and Mermin N., *Solid State Physics*, College Edition, Harcourt College, Estado Unidos (1976)
- [46] Cruz F. *et al.*, *Aplicaciones de la difracción de rayos x a materiales policristalinos*, Sociedad Mexicana de cristalografía, A. C. (2005)
- [47] Fuentes E. y Fuentes M., *La relación estructura-simetría-propiedades en cristales y policristales*, capítulo 1, 1er edición, Ediciones Reverté, España (2008)
- [48] Esteve V., *El Método de Rietveld*, Capítulo 5, 2da edición, Universidad Jaime I. Servicios de Comunicación y Publicación, España (2014)
- [49] Levy F., *Estudio de la propiedades estructurales, superconductoras y magnéticas en la solución sólida  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_y$  con diferentes concentraciones de oxígeno* (Tesis de Licenciatura), Instituto Balseiro-Universidad Nacional de Cuyo, San Carlos de Bariloche, Argentina (2001)
- [50] Thompson J. *et al.*, *Studies of “Non-Ideal” Superconductors Using DC Magnetic Methods*, chapter 1 - Basic experimental techniques and concepts, p. 157, Plenum Press (1991)
- [51] Ossandon J., *Magnetization Studies of the Effects of Oxigen Deficiency  $\delta$  on the Superconductivity Properties of Aligned  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  Materials* (PhD thesis), University of Tennessee, Knoxville (1991)
- [52] Guo P. *et al.*, *Rare Met.* **33** (2014) 594-597
- [53] Wong-Ng W. *et al.*, *Powder Diffraction.* **2** (1987) 192
- [54] De Leeuw W. *et al.*, *Physica B+C.* **152** (1988) 39-49
- [55] Mechel C. and Raveau B., *Journal of solid state Chemistry.* **43** (1982) 72
- [56] Langford J. and Louer D., *Appl. Crystallogr.* **424** (1991) 149
- [57] Marakami M., *Melt Processed High-Temperature Superconductors*. Chapter 2 pag. 15, Ed. World Scientific Publishing Co. Ltda. (1992)
- [58] Funaki S. *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **55** (2016) 04EJ13
- [59] Diaz D. *et al.*, *Journal of Physica: Conference Series.* **568** (2014) 022009
- [60] Pavan Naik S and Missak Swarup Raju P., *AIMS Materials Science*, **3** (2016) 916
- [61] Zhu Z. *et al.*, *Phys. Chem. Phys.* **14** (2012) 3859-3863
- [62] Whalsh D. *et al.*, *Chem. Mater.* **19** (2007) 647-649

# ANEXO I

## Refinamiento por el método de Le Bail

El refinamiento por el método de Le Bail o de Pawley [48] es una herramienta alternativa al refinamiento por el método del Rietveld frecuentemente usado cuando no se conoce de un modelo estructural adecuado, las intensidades calculadas difieren mucho de las intensidades observadas y el refinamiento de los parámetros iniciales resulta muy complicado. Para estos casos se puede usar el método de Le Bail el cual consiste refinar el perfil global de difracción con parámetros de celda pero sin modificar el conjunto de posiciones atómicas.

De esta manera, se obtiene una mayor información del patrón de difracción de las muestras pero no del modelo estructural (posiciones de los átomos de una celda unitaria). El método proporciona parámetros de celda refinados, una lista de intensidades indexadas y los parámetros de perfil como el tamaño de cristalito.

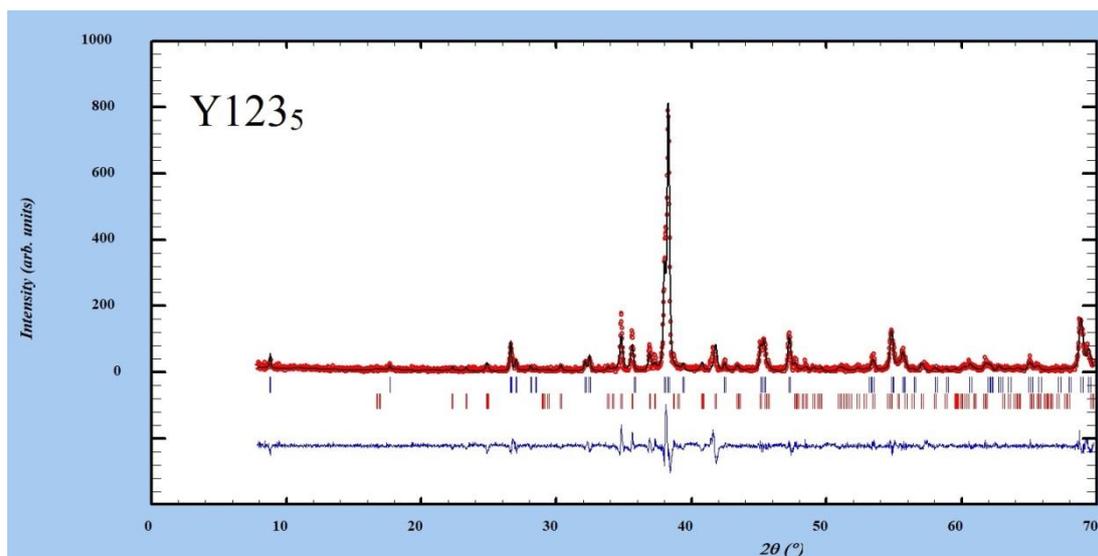


**Figura AII.1** – Refinamiento del patrón de difracción de la muestra Y123<sub>4</sub> por el método de Le Bail.

Para aplicar este método se requirió de una previa calibración del equipo de DRX usando la muestra patrón, corundum, y las estructuras cristalinas (CIF) de las fases identificadas previamente. Los CIFs fueron tomados de la base de datos libre de cristalografía (<http://www.crystallography.net/>). La Figura AI.1 muestra el refinamiento por el método de Le Bail de la muestra Y123<sub>4</sub> donde solo se consideró las fases principales, fase superconductora Y<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> (Y123) y fase asilante Y<sub>2</sub>Ba<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>O<sub>5</sub>

(Y211). El tamaño de cristalito de esta muestra fue 65.252 nm con una desviación estandar de 0.059 nm.

La Figura AI.2 muestra el refinamiento por el método de Le Bail de la muestra Y123<sub>5</sub> donde solo se consideró las fases principales, Y<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> (Y123) y Y<sub>2</sub>Ba<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>O<sub>5</sub> (Y211). El tamaño de cristalito de esta muestra fue 101.098 nm con una desviación estandar de 0.056 nm.



**Figura AII.2** – Refinamiento del patrón de difracción de la muestra Y123<sub>5</sub> por el método de Le Bail.

## ANEXO II

### El trabajo fue presentado en los siguientes eventos

- Presentación en Póster, en el “XVI Meeting of Physics” en la Universidad Nacional de Ingeniería del 2 al 4 de Agosto del 2017, con el título “Synthesis of superconductor  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  by combustion reaction in solution: urea-glycine mixture”. Lima, Perú.
- Presentación en Póster, en el “102ª REUNIÓN DE LA ASOCIACIÓN DE FÍSICA ARGENTINA” organizado por la Asociación de Física Argentina (AFA) llevada a cabo 26 al 29 de Septiembre del 2017, con el título “Síntesis del superconductor  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  por reacción de combustión en solución: mezcla de urea y glicina”. La Plata, Buenos Aires, Argentina.



**Figura AII.1** – Sesión de póster. Centro Cultura Pasaje Dardo Rocha, La Plata, Buenos Aires, Argentina.

- Presentación en Póster, en el “XVI Simposio Peruano de Física” organizado por la Sociedad Peruana de Física (SOPERFI) llevada a cabo 13 al 17 de Noviembre del 2017 en la Universidad Nacional José Faustino Sánchez Carrión, con el título “Síntesis del superconductor  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  por reacción de combustión en solución: mezcla de urea y glicina”. Huacho, Lima, Perú.

## Distinciones científicas

- 1er Puesto de la Sesión I otorgado por la Sociedad Peruana de Física (SOPERFI) por la presentación del trabajo “Síntesis del superconductor  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  por reacción de combustión en solución: mezcla de urea y glicina” en la modalidad de PÓSTER en el XVI Simposio Peruano de Física, realizada del 13 al 17 de Noviembre del 2017. La Premiación fue realizada en el Auditorio de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería, Lima, Perú.



**Figura AII.2** – Ceremonia de premiación de mejores póster del Simposio Peruano de Física.

## Publicaciones

- J. C. Rodriguez E. y A. N. Lazo J, *REVCUNI* **19** (1) (2016) 36-40.