

# Síntesis del superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ mediante sinterización por descarga luminiscente anormal

Erika Yazmin Soto-Gómez<sup>1,2,\*</sup>, Armando Sarmiento-Santos<sup>2</sup>, Carlos Arturo Parra-Vargas<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Grupo de Investigación en Ciencias Básicas Aplicación e Innovación (CIBAIN),  
Fundación Universitaria Internacional del Trópico Americano, Yopal, Casanare, Colombia

<sup>2</sup> Grupo de Superficies Electroquímica y Corrosión (GSEC), Escuela de Física,  
Facultad de Ciencias, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Tunja, Colombia

<sup>3</sup> Grupo de Física de Materiales (GFM), Escuela de Física, Facultad de Ciencias,  
Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Tunja, Colombia

## Resumen

En este trabajo se reporta la síntesis del superconductor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  mediante el método no convencional de sinterización por plasma en el rango de descarga luminiscente anormal (DLA). Las muestras se sometieron a diferentes temperaturas y tiempos de sinterización. Como referencia se usó una muestra superconductora obtenida por el método convencional (horno resistivo). La caracterización estructural de estas muestras se hizo por difracción de rayos X y refinamiento con el método de Rietveld. El comportamiento superconductor se determinó mediante el análisis de las curvas de magnetización en función de la temperatura según los procedimientos experimentales de enfriado en campo magnético cero (*zero field cooling*, ZFC) y enfriado con campo magnético aplicado (*field cooling*, FC). Las muestras sinterizadas por DLA presentaron características estructurales (ortorrómbica Pmmm) y superconductoras con una temperatura crítica de  $T_c \sim 92$  K, similares a las obtenidas por el método convencional, pero con una significativa reducción en las temperaturas y tiempos, bajo un ambiente adecuado de presión en el proceso de sinterización. © 2017. Acad. Colomb. Cienc. Ex. Fis. Nat.

**Palabras clave:** Sinterización; Horno resistivo; Descarga luminiscente anormal; Superconductividad.

## Synthesis of the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ superconductor through abnormal glow discharge sintering

### Abstract

In this study we synthesized the  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  superconductor using the unconventional method of plasma sintering in the range of abnormal glow discharge (AGD). The samples were treated with different sintering temperatures and times. As reference we used a superconductor sample obtained by using the conventional method (resistive furnace). The structural characterization of these samples was performed by X-ray diffraction measurements and Rietveld refinements. Superconductivity behavior was determined by analyzing magnetization curves as a function of the temperature according to zero field cooling (ZFC) and field cooling (FC) experimental procedures. The samples sintered by AGD presented structural characteristics (orthorhombic Pmmm) and superconductivity with a critical temperature of  $T_c \sim 92$  K, which were similar to those obtained by the conventional method, but with a significant reduction of temperature and time under proper pressure environment during the sintering process. © 2017. Acad. Colomb. Cienc. Ex. Fis. Nat.

**Key words:** Sintering; Resistive furnace; Abnormal glow discharge; Superconductivity.

## Introducción

El  $\text{YBaCuO}$  es un cerámico superconductor de alta temperatura crítica (92 K) (Baquero, R. 2014), con gran importancia por sus aplicaciones tecnológicas (Chiang, Dunbar & Kingey, 1997; Pathakand, & Mishra, 2005; Kovalev, & Ket, 2002; Zhang, Y., Postrekhin, Ma, & Chu, 2002; Tomita, Murakam, Nariki, & Sawa, 2002). El procedimiento convencional (Smith, 1998) en la preparación de estos materiales cerámicos consiste en mezclar los agentes químicos precursores en proporciones estequiométricas, descarboxilar, calcinar y sinterizar a altas temperaturas

(horno resistivo). Durante el proceso de sinterización se presenta transporte de materia térmicamente activada a escala atómica entre las partículas en contacto (German, 1996). Este proceso requiere de ciclos térmicos durante tiempos prolongados y por ende, gran consumo de energía. Por esta razón, investigaciones sobre la producción de este

### \*Correspondencia:

Erika Yazmin Soto-Gómez, [erikasoto@unitropico.edu.co](mailto:erikasoto@unitropico.edu.co)

Recibido: 02 de noviembre de 2016

Aceptado: 14 de febrero de 2017

tipo de material, buscan disminuir el tiempo de dichos ciclos utilizando métodos no-convencionales para la sinterización de materiales superconductores (Badica, *et al.*, 2011).

Dentro de las metodologías no-convencionales se encuentra el método de sinterización por plasma en el rango de descarga luminiscente anormal (DLA). Dicha DLA se genera en un medio gaseoso a baja presión entre dos electrodos, a los cuales se les aplica una alta diferencia de potencial (Pavanati, Maliska, Klein, & Muzart, 2005). Su estudio se abordó como un procedimiento novedoso para la sinterización de materiales como el hierro (Brunatto, Kühn, Klein & Muzart, 2003; Lourenço, Maliska, Klein, & Muzart, 2004; Pavanati, *et al.*, 2005), en donde se demostró la reducción en la porosidad de las muestras, disminuyendo tiempos de sinterización y gastos energéticos.

En un trabajo previo (Sarmiento, *et al.*, 2011) se evidenció la viabilidad de la sinterización vía DLA en muestras de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . Allí se mostró que para temperaturas de sinterización de 510 °C alcanzan una cristalización adecuada.

En este trabajo se reporta la producción de muestras superconductoras de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , a diferentes temperaturas y tiempos de sinterización vía DLA. La caracterización estructural de las muestras cristalinas se realizó mediante difracción de rayos X (DRX) y refinamiento empleando el método Rietveld. Las temperaturas críticas fueron determinadas a través del análisis de las curvas de magnetización en función de la temperatura de acuerdo con los procedimientos experimentales ZFC (enfriado en campo magnético cero) y FC (enfriado con campo magnético aplicado).

## Materiales y métodos

La figura 1S, <https://www.raccefyn.co/index.php/raccefyn/article/download/SuppFile/428/1807>, presenta el detalle de la producción y medidas experimentales de las muestras de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . En la producción de muestras de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  se utilizaron óxidos precursores de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (99,99%),  $\text{BaCO}_3$  (99,995%) y  $\text{CuO}$  (99,9%), siendo secados y pesados de acuerdo a la estequiometría del sistema  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (Smith, 1998). Estos precursores se mezclaron y maceraron por 3 horas, se descarboxilaron en polvo durante un tiempo de 34 horas hasta una temperatura máxima de 750 °C. Las muestras se maceraron durante 2 horas y empastillaron con una carga de 5 ton, posteriormente se calcinaron a una temperatura de 900 °C durante un tiempo de 50 horas con una tasa de calentamiento de 1.47 °C/min. Como referencia (MR) se produjo una muestra sinterizada por horno resistivo con tasa de calentamiento de 1.63 °C/min a una temperatura de 900 °C en una atmósfera de aire a presión ambiente (562.86 torr) durante 26 horas.

El proceso de sinterización vía DLA se realizó a temperaturas de 550 °C, 600 °C y 650 °C, durante tiempos de 30 min y 60 min, respectivamente. La medida de dichas temperaturas se realizó usando una termocupla. La DLA fue generada en una atmósfera de aire con un flujo de 50ml/min a 3 torr de presión.

La figura 2S, <http://www.raccefyn.co/index.php/raccefyn/article/download/SuppFile/428/1808>, presenta la imagen y diagrama de la cámara de DLA que se utilizó para realizar la sinterización de las muestras. En la tabla 1 se indican las temperaturas y tiempos de sinterización, el proceso térmico y la nomenclatura utilizada para cada muestra.

Con el objetivo de evaluar los efectos estructurales de la sinterización vía DLA con respecto a la muestra de referencia, por medio de DRX se obtuvieron los difractogramas para cada una de las muestras.

Posteriormente todas las muestras fueron llevadas al procedimiento de oxigenación en horno resistivo, a una temperatura de 880 °C, durante 30 h. Se continuó con la disminución gradual de la temperatura durante 24 h hasta los 600 °C. Finalmente, las muestras permanecieron a esta temperatura durante 8h en la misma atmósfera con flujo de oxígeno.

Después de los procesos de sinterización y oxigenación, las propiedades estructurales de las muestras fueron analizadas por DRX utilizando la geometría Bragg-Brentano, barriendo el ángulo  $2\theta$  entre 10° y 90°, con radiación de cobalto de una longitud de onda  $\lambda_{\text{CoK}\alpha}=1.789 \text{ \AA}$ . Los difractogramas obtenidos para cada muestra fueron analizados por el método de refinamiento Rietveld, empleando el código de sistemas generales para análisis estructurales (GSAS).

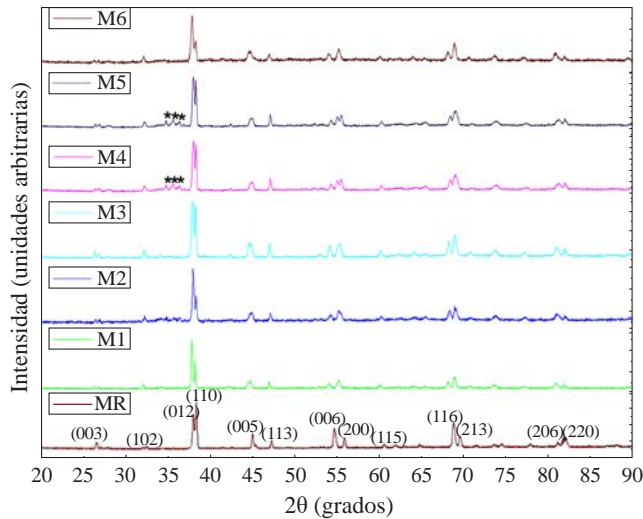
Por último, se realizaron las medidas de magnetización en función de la temperatura de acuerdo con los procedimientos experimentales ZFC (enfriado en campo magnético cero) y FC (enfriado con campo magnético aplicado), utilizando un magnetómetro tipo VERSALAB, con el objetivo de corroborar el comportamiento superconductor y determinar la temperatura de transición al estado superconductor ( $T_c$ ) de cada muestra (Foner S., 1959; Chiang, Dunbar & Kingey, 1997).

## Resultados y discusión

En la figura 1 se representan los difractogramas de las muestras después de ser sinterizadas vía DLA y su comparación con la muestra de referencia (horno resistivo). Aquí podemos observar, como comportamiento general, que

**Tabla 1.** Temperaturas ( $T_{\text{sint}}$ ) y tiempos ( $t_{\text{sint}}$ ) de sinterización vía descarga luminiscente anormal (DLA) y horno resistivo. La DLA se generó a 3 torr de presión.

Muestra	$T_{\text{sint}}$ (°C)	$t_{\text{sint}}$ (min)	Proceso térmico
M1	650	60	DLA
M2	650	30	DLA
M3	600	60	DLA
M4	600	30	DLA
M5	550	60	DLA
M6	550	30	DLA
MR	900	1.560	Horno resistivo



**Figura 1.** Difractogramas de muestras de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  sinterizadas vía descarga luminiscente anormal (DLA) y horno resistivo (MR).

para todas las temperaturas y tiempos de sinterización vía DLA, los difractogramas revelan un aceptable grado de cristalinidad con una estructura similar a la que presenta la muestra obtenida por el método convencional, revelando la característica de la estructura tetragonal con grupo espacial  $P4/mmm$  del YBCO sin oxigenización, tal como se he reportado en la literatura (Roth, G., *et al.*, 1987). La característica principal entre los métodos, en este punto del tratamiento, se observa en las diferencias de intensidades y el ancho medio de algunos picos característicos. Sin embargo, las muestras M4 y M5, exhiben pequeños picos adicionales (marcados con asteriscos), los cuales corresponden a una fase minoritaria de  $\text{BaCuO}_2$  (Eremin, Leonyuk, & Urusov, 2001).

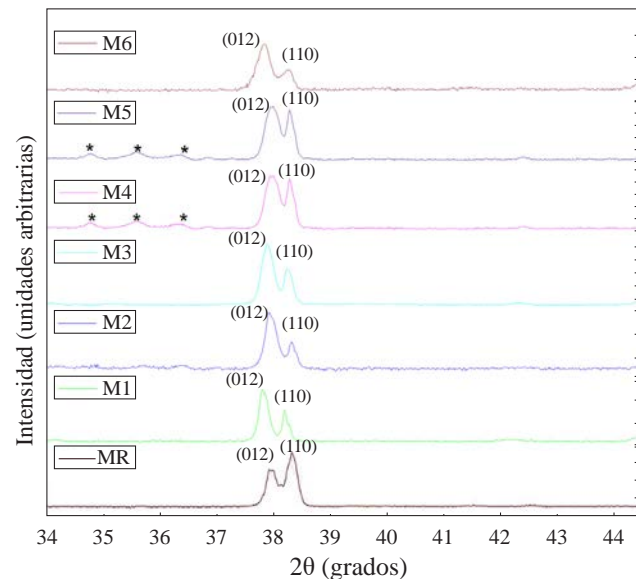
Observando con mayor detalle (Figura 2), se evidencia que, en la mayoría de las muestras sinterizadas vía DLA muestran un crecimiento preferencial en el plano (012), a diferencia de la muestra de referencia (MR) que creció preferencialmente sobre el plano (110). Por otro lado, las muestras que revelan la fase  $\text{BaCuO}_2$ , M4 y M5, crecen en similar proporción en los planos (012) y (110). Las muestras M1, M2, M3, M4 y M5 revelan la tendencia de un aumento progresivo en la intensidad del pico asociado al plano (110), hasta casi igualar la intensidad del plano (012). M6, que es la muestra tratada a la menor temperatura y tiempo de sinterización, no siguió dicha tendencia.

En este punto del proceso es importante resaltar, que el método de sinterización vía DLA alcanza características estructurales similares a la del método convencional (horno resistivo), con una muy importante disminución en las temperaturas y tiempos de tratamiento, bajo una condición de 3 torr de presión.

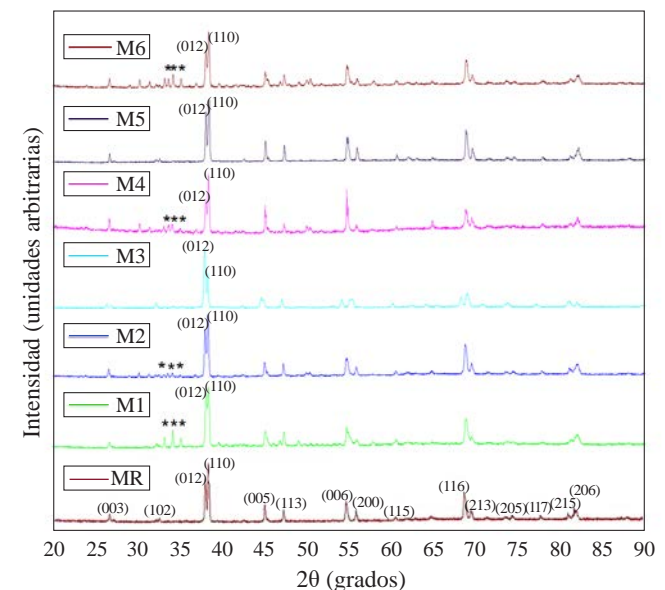
Después del proceso de oxigenación, el cual es necesario para que las muestras alcancen un óptimo comportamiento superconductor, todas las muestras fueron analizadas por

DRX con el fin de comparar la estructura cristalina de las muestras sinterizadas vía DLA con la de referencia. La figura 3 presenta los difractogramas de las muestras, después del proceso de oxigenación.

El difractograma de la muestra MR se comparó con el modelo ideal de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  reportado en la Crystallography Open Database y construido en PCW23, presentando las características de una estructura ortorrómbica ( $Pmmm$ )



**Figura 2.** Ampliación de los picos asociados a los planos (012) y (110) de los difractogramas de muestras de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  sinterizadas vía descarga luminiscente anormal (DLA) y horno resistivo (MR).



**Figura 3.** Difractogramas de muestras de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  sinterizadas vía descarga luminiscente anormal (DLA) y horno resistivo (MR) después del proceso de oxigenación.

propia del YBCUO después del proceso de oxigenación, corroborando que la muestra sinterizada en horno resistivo presenta la estructura esperada (Williams, *et al.*, 1988).

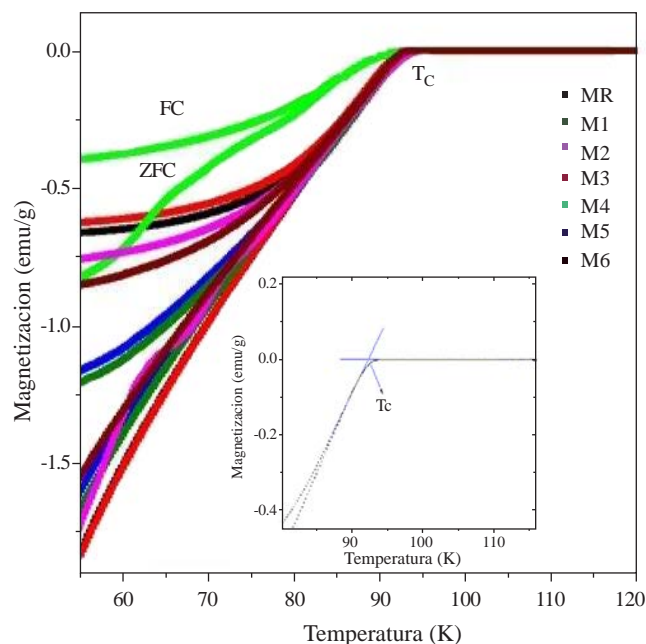
Los difractogramas de las muestras sinterizadas vía DLA y posteriormente oxigenadas (Figura 3) revelan un comportamiento similar al de la muestra obtenida por el método convencional, es decir YBCUO en una fase ortorrómbica (Pmmm), tal como se reporta en la literatura. Las muestras M1, M2, M4 y M6, revelan la presencia de una fase minoritaria de BaCuO<sub>2</sub> (marcados con asteriscos), la cual no se observa en las muestras M3 y M5. Los parámetros de red de las muestras, fueron obtenidos por el método de refinamiento Rietveld (Young, 1993) a través del software GSAS+EXPGUI (Larson, & Von Dreele, 2000; Toby, 2001) utilizando los patrones de DRX de la figura 3, estos parámetros se reportan en la tabla 2. Se puede observar que los parámetros de red no revelan diferencias importantes, menores al 2%, con respecto a la muestra de referencia. Estos parámetros de red presentan un buen acuerdo con los reportados en la literatura (Beno, *et al.*, 1987). En la tabla 2 se observa que los criterios de ajuste del refinamiento Rietveld,  $\chi^2$  y R, de las muestras M1, M2, M4 Y M6 resultan un poco elevados debido a que en el refinamiento no se tuvo en cuenta las impurezas debidas a la fase minoritaria de BaCuO<sub>2</sub>.

En la figura 4 se presentan las curvas de magnetización en función de la temperatura de acuerdo con los procedimientos experimentales ZFC (enfriado en campo magnético cero) y FC (enfriado con campo magnético aplicado) para cada una de las muestras. Se comprobó, con este procedimiento, el comportamiento superconductor de todas las muestras y se determinó su respectiva temperatura crítica (T<sub>c</sub>). Las T<sub>c</sub>'s calculadas se reportan en la tabla 2.

Se observa que las muestras sinterizadas vía DLA presentan temperaturas críticas que oscilan entre 90.39 K y 92.84 K, alrededor de los 92.17 K que presenta la muestra de referencia, es decir diferencias no mayores al 2%. Estos valores de T<sub>c</sub> concuerdan con los reportados en la literatura para el YBCUO (Cyrot, & Pavuna, 1992).

**Tabla 2.** Parámetros de red de la estructura (Pmmm), criterios de ajuste del refinamiento Rietveld,  $\chi^2$  y R, y temperaturas críticas de las muestras oxigenadas de YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub> , sinterizadas vía descarga luminiscente anormal y horno resistivo (MR).

Muestra	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\chi^2$	R	T <sub>c</sub> (K)
M1	3,88(3)	3,83(7)	11,70(5)	4,68(0)	0,19(4)	92.64
M2	3,82(5)	3,88(4)	11,69(4)	3,34(6)	0,22(3)	92.82
M3	3,82(3)	3,88(8)	11,69(2)	1,26(6)	0,16(7)	92.09
M4	3,83(0)	3,88(8)	11,70(5)	2,12(5)	0,23(5)	90.39
M5	3,82(0)	3,88(6)	11,69(3)	1,95(9)	0,16(4)	92.84
M6	3,83(0)	3,89(0)	11,70(7)	6,04(7)	0,23(0)	92.52
MR	3,82(6)	3,89(2)	11,70(8)	1,14(4)	0,16(2)	92.17



**Figura 4.** Magnetización en función de la temperatura de las muestras oxigenadas de YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub>  sinterizadas vía descarga luminiscente anormal (DLA) y horno resistivo (MR).

De esta forma se comprueba que las muestras sinterizadas vía DLA a diferentes temperaturas y tiempos debidamente oxigenadas, presentan características estructurales y superconductoras similares a las obtenidas por el método convencional, con una significativa reducción en las temperaturas y tiempos, bajo un ambiente adecuado de presión, en el proceso de sinterización. La condición de presión está sujeta únicamente a la generación de DLA y no como una variable asociada del proceso de sinterización.

### Conclusiones

En este trabajo se reporta la producción del superconductor de YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub> , usando el método no-convencional de sinterización por plasma en el rango de descarga luminiscente anormal (DLA). Las muestras fueron sinterizadas a temperaturas de 550 °C, 600 °C y 650 °C, durante tiempos de 30 min y 60 min, respectivamente. Como referencia se generó una muestra obtenida por el método convencional.

Las propiedades estructurales y superconductoras fueron determinadas por análisis de difracción de rayos X con refinamiento Rietveld y curvas de magnetización en función de la temperatura de acuerdo a los procedimientos experimentales ZFC (enfriado en campo magnético cero) y FC (enfriado con campo magnético aplicado), respectivamente. Todas las muestras presentaron características estructurales, ortorrómbicas con grupo espacial Pmmm, y superconductoras, T<sub>c</sub> ~92 K, similares a las obtenidas por el método convencional, con una significativa reducción en las temperaturas y tiempos, bajo un ambiente adecuado de presión, en el proceso de sinterización.



---

## Información suplementaria

---

**Figura 1S.** Detalle de la producción y medidas experimentales de las muestras de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . Vea la figura 1S en: <http://www.racecfyn.co/index.php/racecfyn/article/downloadSuppFile/428/1807>

**Figura 2S.** Imagen y diagrama esquemático de la cámara de DLA. Vea la figura 2S en: <http://www.racecfyn.co/index.php/racecfyn/article/downloadSuppFile/428/1808>

---

## Conflicto de intereses

Los autores declaran no tener conflicto de intereses

## Referencias

- Badica, P., Crisan, A., Aldica, G., Endo, K., Borodianska, H., Togano, K., Awaji, S., Watanabe, K., Sakka, Y., & Vasyukiv, O.** (2011). 'Beautiful' unconventional synthesis and processing technologies of superconductors and some other materials. *Science And Technology Of Advanced Materials*. **12** 013001 (13pp).
- Baquero, R.** (2014). La Superconductividad: sus orígenes, sus teorías, sus problemas candentes hoy. *Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas Físicas y Naturales*. **38** (supl.): 18-33.
- Beno M. A., Beno, M. A., Soderholm, L., Capone II, D. W., Hinks, D. G., Jorgensen, J. D., Grace, J. D., Schuller, I.K., Segre, C. U., & Zhang K.** (1987). Structure of the single-phase high-temperature superconductor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . *Applied Physics Letters*. **51** (1): 57-59.
- Brunatto, S.F., Kühn, I., Klein, A.N., & Muzart, J.L.R.** (2003). Sintering iron using a hollow cathode discharge. *Materials Science and Engineering: A*. **343**: 163-169.
- Buschow K. H. J. y de Boer F.R.** (2004). *Physics of Magnetism and Magnetic Materials*. (Kluwer Academic/Plenum Publisher). Chapter 9. Measurement Techniques. pp 85-89.
- Chiang, Y., Dunbar, P., & Kingey, W. D.** (1997). *Physical Ceramics*, (John Wiley & Sons). Chapter 1. Structure of Ceramics 1. pp 59-65.
- Cyrot, M., & Pavuna, D.** (1992). *Introduction to Superconductivity and High-Tc Materials*, (World Scientific Publishing Co. Pvt. Ltd.). Estados Unidos.
- Eremin, N.N., Leonyuk, L.I., & Urusov, V.S.** (2001). Interatomic potentials for structure simulation of alkaline-earth cuprates. *Journal of Solid State Chemistry*. **158**: 162-168.
- Foner S.** (1959). Versatile and Sensitive Vibrating-Sample Magnetometer. *The review of scientific instruments*. **30** (7): 548-557.
- German, R.M.** (1996). *Sintering theory and practice*. (John Wiley & Sons, Inc., N.Y.).
- Kovalev, & Ket.** (2002). High output power reluctance electric motors with bulk high-temperature superconductor elements. *Superconductor Science and Technology*. **15**: 817- 822.
- Larson, A.C., & Von Dreele, R.B.** (2000). *General structure analysis system (GSAS)*. Los Alamos National Laboratory Report LAUR. 86-748.
- Lourenço, J.M., Maliska, A.M., Klein, A.N., & Muzart, J.L.R.** (2004). Plasma Sintering of Unalloyed Iron: A Study of Surface Porosity. *Materials Research*. **7** (2): 269-275.
- Pathakand, L.C., & Mishra, S.K.** (2005). A review on the synthesis of Y-Ba-Cu-oxide powder. *Superconductor Science and Technology*. **18**: R67-R89.
- Pavanati, H.C., Maliska, A.M., Klein, A.N., & Muzart, J.L.R.** (2005). Sintering unalloyed iron in abnormal glow discharge with superficial chromium enrichment. *Materials Science and Engineering; A*. **392**: 313-319.
- Roth, G., Renker, B., Heger, G., Hervieu, M., Domenges, B., Raveau, B.** (1987). On the structure of non-superconducting  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ . *Zeitschrift fuer Physik, B* (1984). **69**: 53-59.
- Sarmiento Santos, A., Fuentes Guerrero, U., Roa Rojas, J., Martínez Buitrago, D., Vera López, E., & Parra Vargas, C.A.** (2011). Plasma Sintering of the  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  Superconductor. *Journal Chem. Chem. Eng.* **5**: 1122.
- Smith, W.F.** (1998). *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales*. Mc. Graw Hill (3rd. ed).
- Toby, B.H.** (2001). EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. *Journal Appl. Crystallogr.* **34**: 210.
- Tomita, M., Murakami, M., Nariki S., & Sawa, K.** (2002). Mechanical persistent current switch made of resin-impregnated bulk superconductors. *Superconductor Science and Technology*. **15**: 846-849.
- Williams, A., Kwei, G.H., Von Dreele, R.B.A., Larson, C.I., Raistrick, D., & Bish, D.L.** (1988). Joint X-ray and neutron refinement of the structure of superconducting  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ : precision structure, anisotropic thermal parameters, strain and cation disorder. *Physical Review*, (Serie 3. B-Condensed Matter). **37** (13): 7960-7962.
- Young, R.A.** (1993). *The Rietveld Method*. Oxford University Press.
- Zhang, Y., Postrekhin, Y., Ma, K.B., & Chu W.K.** (2002). Reaction wheel with HTS bearings for mini-satellite attitude control *Superconductor Science and Technology*. **15**: 823-825.