

Fabricación de policristales en el laboratorio.

Elizabeth Chavira Martínez.

Universidad Nacional Autónoma de México.

Instituto de Investigaciones en Materiales.




Esquema de la charla:

- ▶ Estado superconductor.
- ▶ Química del estado sólido.
- ▶ Diversas técnicas para fabricar policristales.
- ▶ Proceso de preparación de policristales superconductores a nivel laboratorio.



Estado superconductor:

1911



1911

- La superconductividad fue descubierta por Kamerlingh Onnes y Gilles Holst en 1911.
- Tres años antes Kamerlingh Onnes había conseguido por primera vez la licuefacción del helio lo que le dio la posibilidad de alcanzar temperaturas cercanas al cero absoluto ($-273.15\text{ °C} = 0\text{K}$).
- Debido a este logro recibió el Premio Nobel en 1913.

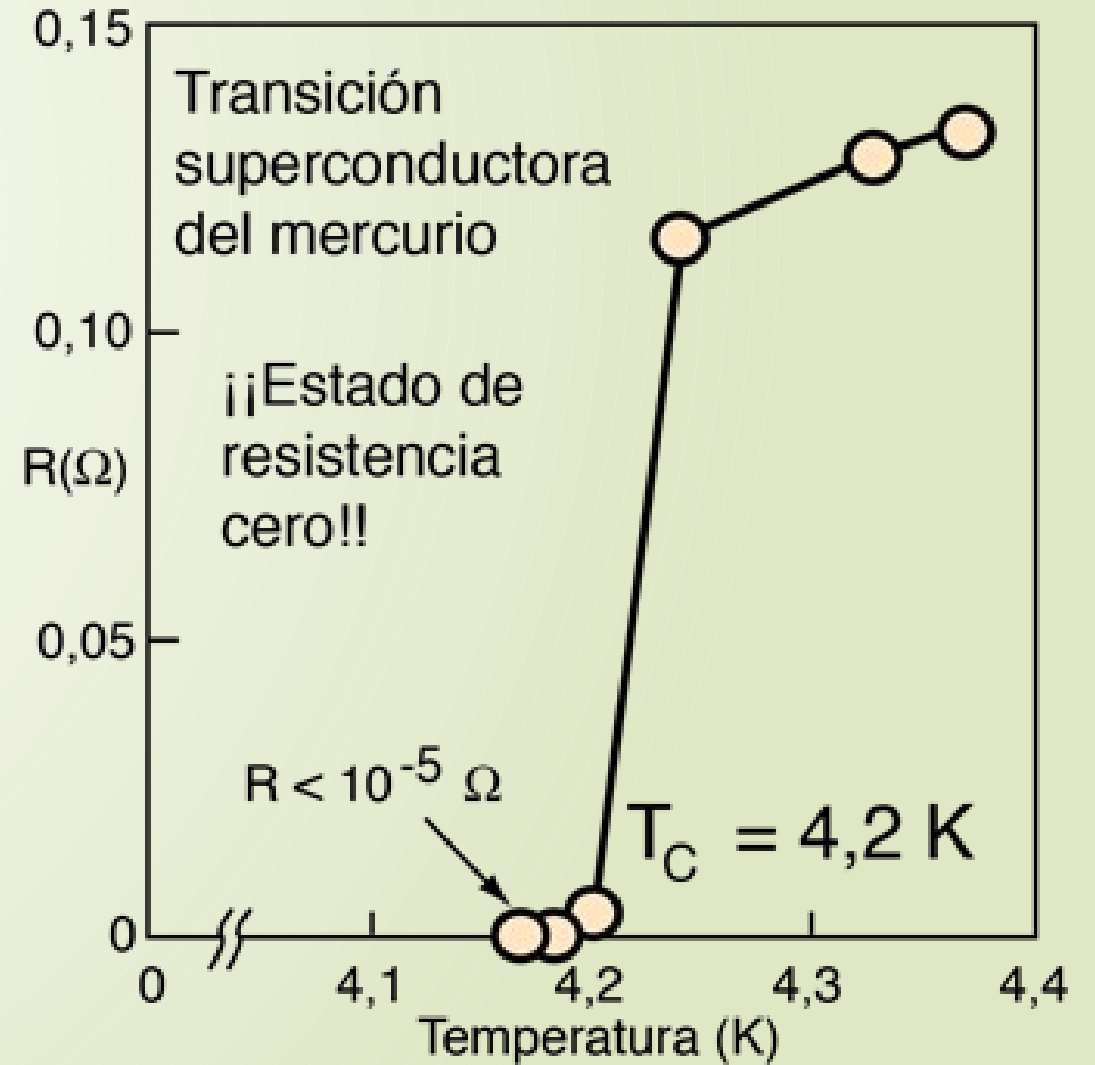


1933

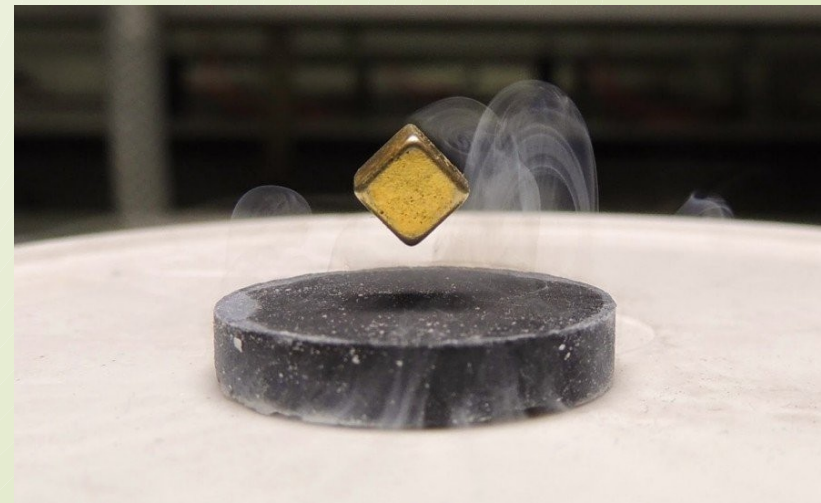
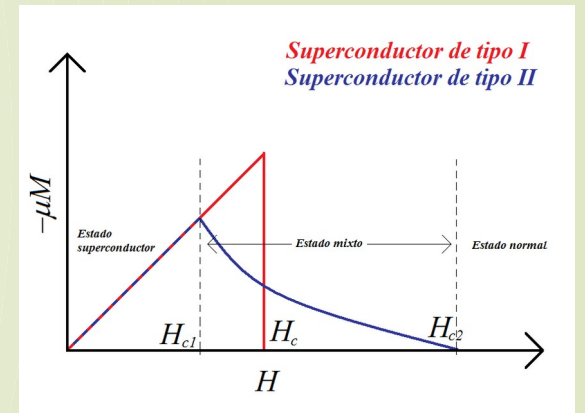
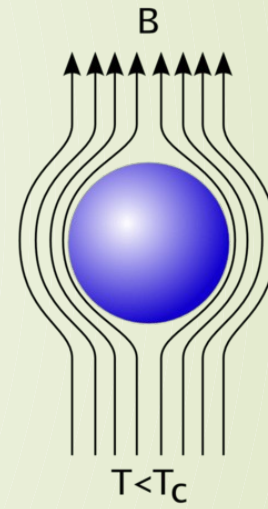
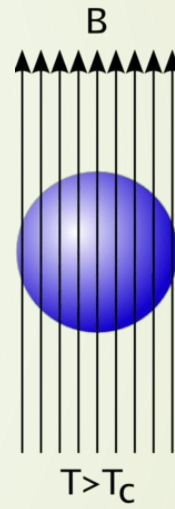
- ▶ En 1933 Meissner and Ochsenfeld descubrieron que los superconductores expulsaban el campo magnético, más precisamente son perfectos diamagnetos.
- ▶ Debido al efecto Meissner los superconductores son capaces de realizar sorprendentes muestras de levitación.

Corriente

- ▶ Un superconductor no presenta resistencia al paso de corriente.
- ▶ Por lo tanto, un superconductor puede conducir corriente indefinidamente sin pérdida de energía aunque esté desenchufado (*perpetuum mobile*).
- ▶ No contradice ninguna ley de la termodinámica porque primero se conecta el superconductor a una fuente de alimentación y una vez generada la corriente se desconecta.
- ▶ Por lo tanto la energía no proviene de la nada sino que se conserva.

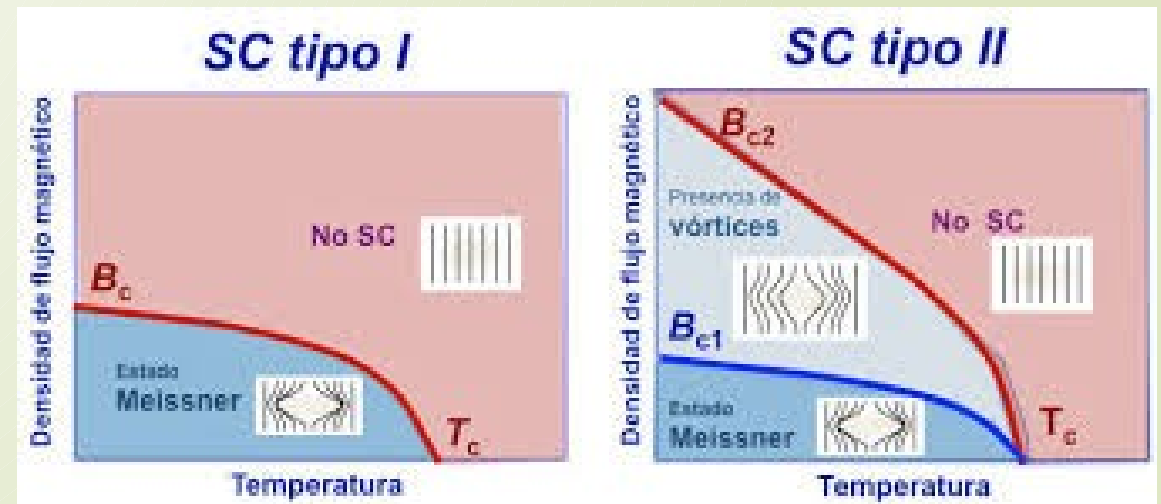
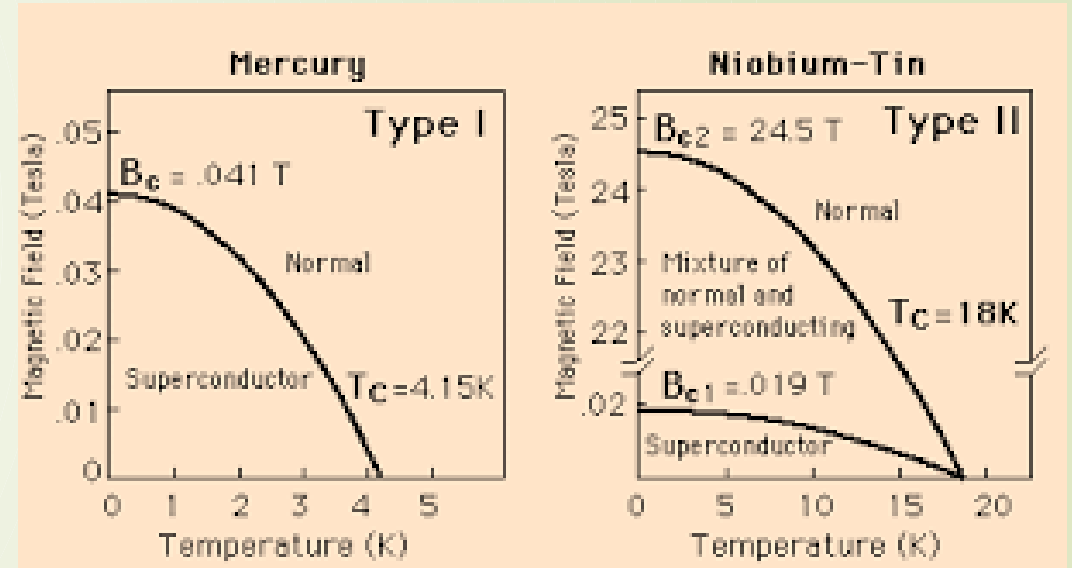



Levitación:



Ejemplos: Tipo I y II

- ▶ Metal puro.
- ▶ Aleación.





Propiedades que caracterizan al estado superconductor:

- 1. Conductor perfecto.
- 2. Perfecto diágnagneto (o efecto Meissner).
- Nueva fase de la materia.

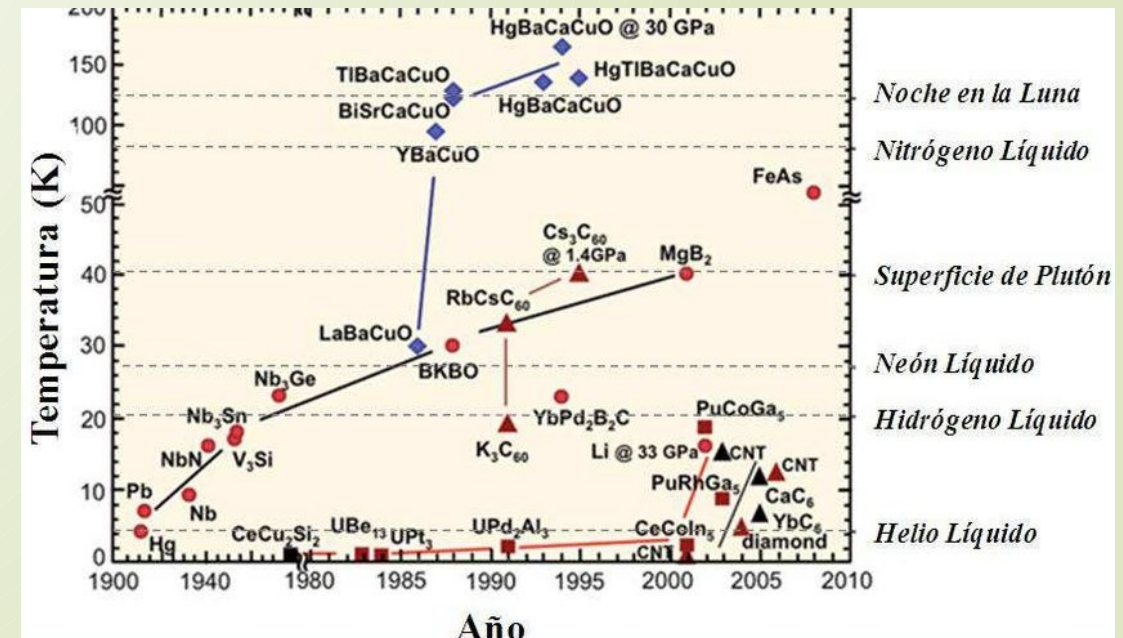
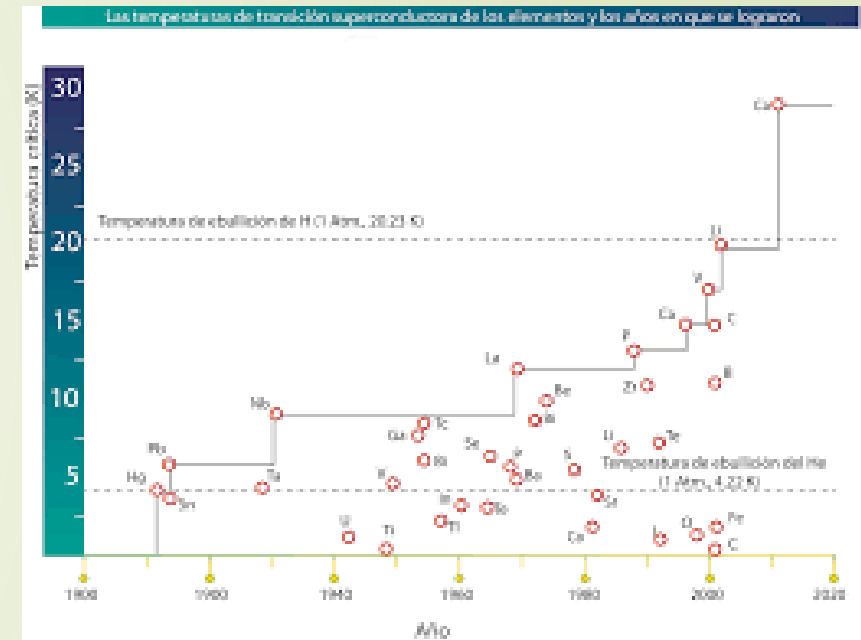


Química del estado sólido cristalino.

Tipo I

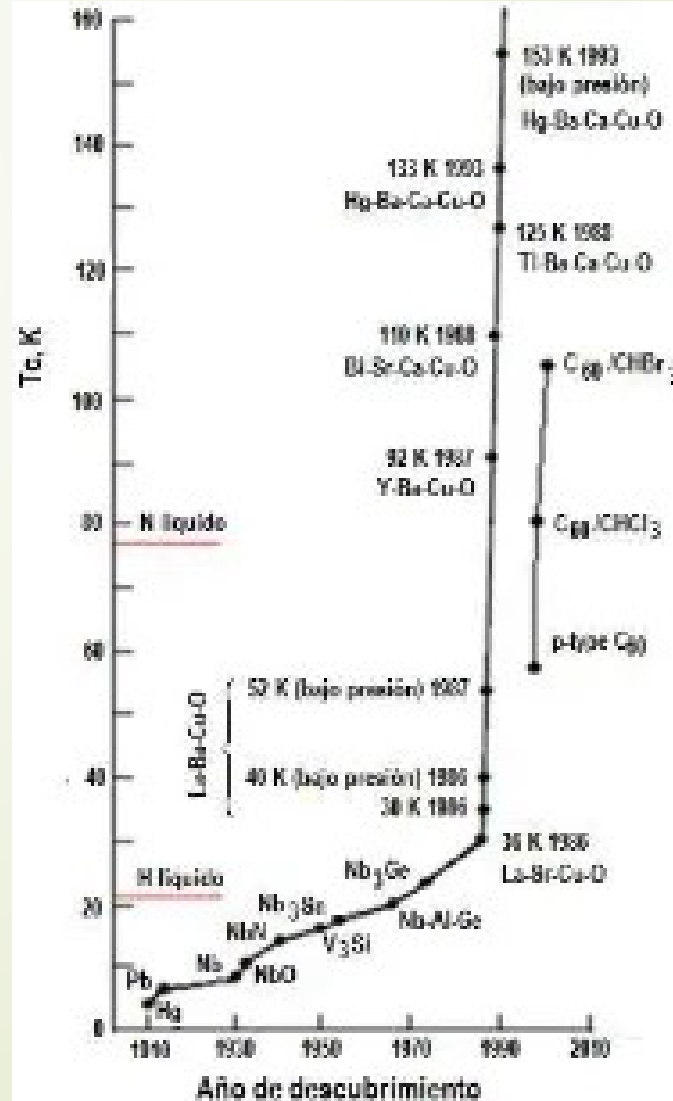
Tipo II

- Metales monofásicos.
- Aleaciones metálicas, óxidos, boruros, arsenuros, etc.



Superconductores

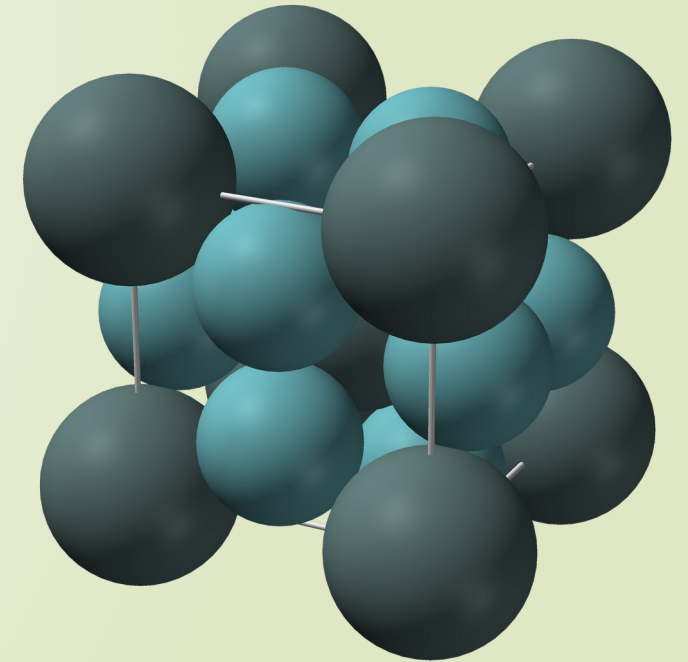
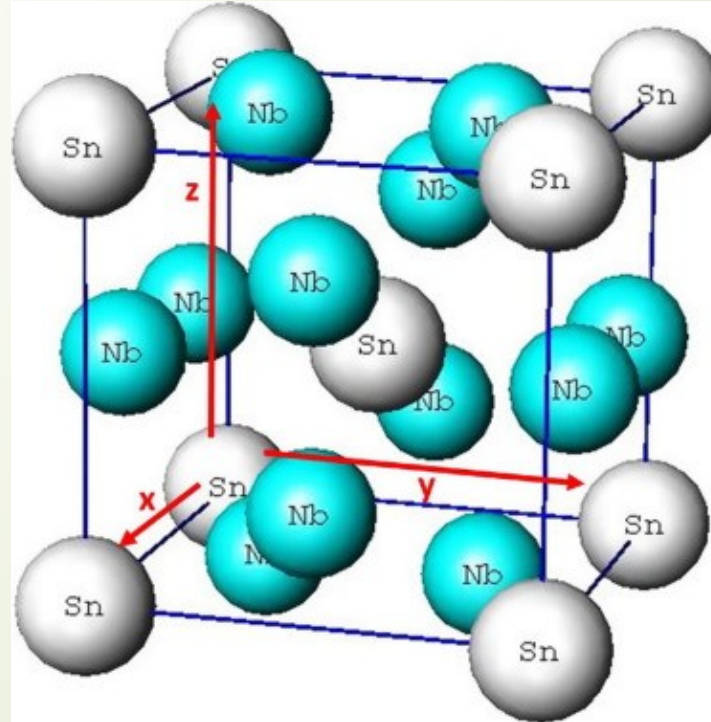
- Metales.
- Aleaciones.
- Óxidos.
- Orgánicos.



Formula	T_c
$(La_{2-x}Sr_x)CuO_4$	38
$(La_{2-x}Sr_x)CaCu_2O_8$	60
$Tl_2Ba_2CuO_6$	0-80
$Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$	108
$Tl_2Ba_2CaCu_3O_{10}$	125
$Bi_2Sr_2CuO_6$	0-20
$Bi_2Sr_2CaCu_2O_6$	95
$Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$	110
$YBa_2Cu_3O_7$	92
$YBa_2Cu_4O_8$	80
$Y_2Ba_4Cu_7O_{14}$	40
$TlBa_2CuO_5$	0-50
$TlBa_2CaCu_2O_7$	80
$TlBa_2Ca_2Cu_3O_9$	110
$TlBa_2Ca_3Cu_4O_{11}$	122
$HgBa_2CuO_4$	94
$HgBa_2CaCu_2O_6$	127
$HgBa_2Ca_2Cu_3O_8$	133

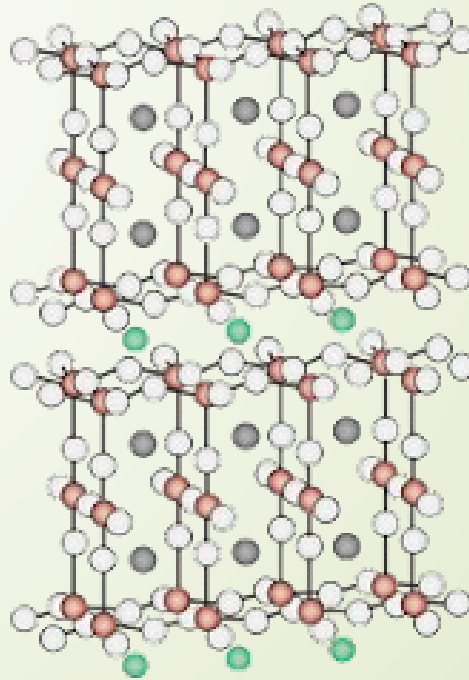
A-15

- Contienen 15 átomos en la celda unitaria.



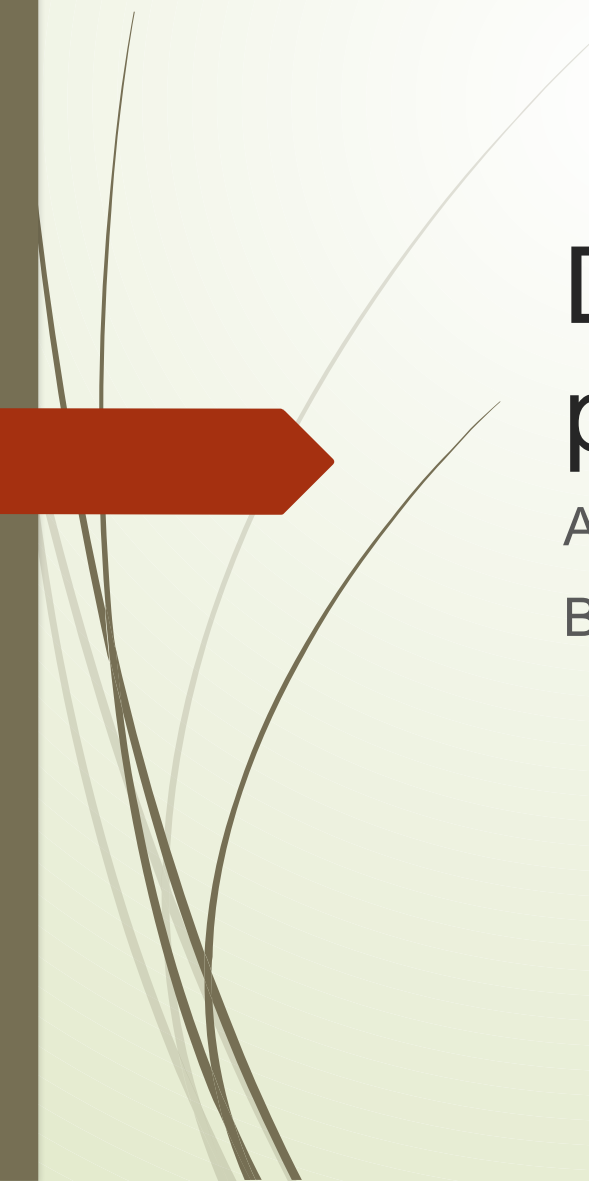
Superconductores de alta temperatura:

- ➔ Materiales cerámicos.



Estructuras y comportamiento complejos caracterizan a los superconductores de alta temperatura.

	$T_c (K)$
$La_{2-x}Ba_xCuO_4$	30
$La_{2-x}Sr_xCuO_4$	38
$La_{2-x}Sr_xCaCuO_4$	60
$YBa_2Cu_3O_7$	92
$Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$	110
$Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$	125



Diversas técnicas para fabricar policristales.

Altas temperaturas.

Bajas temperaturas.



Altas temperaturas:

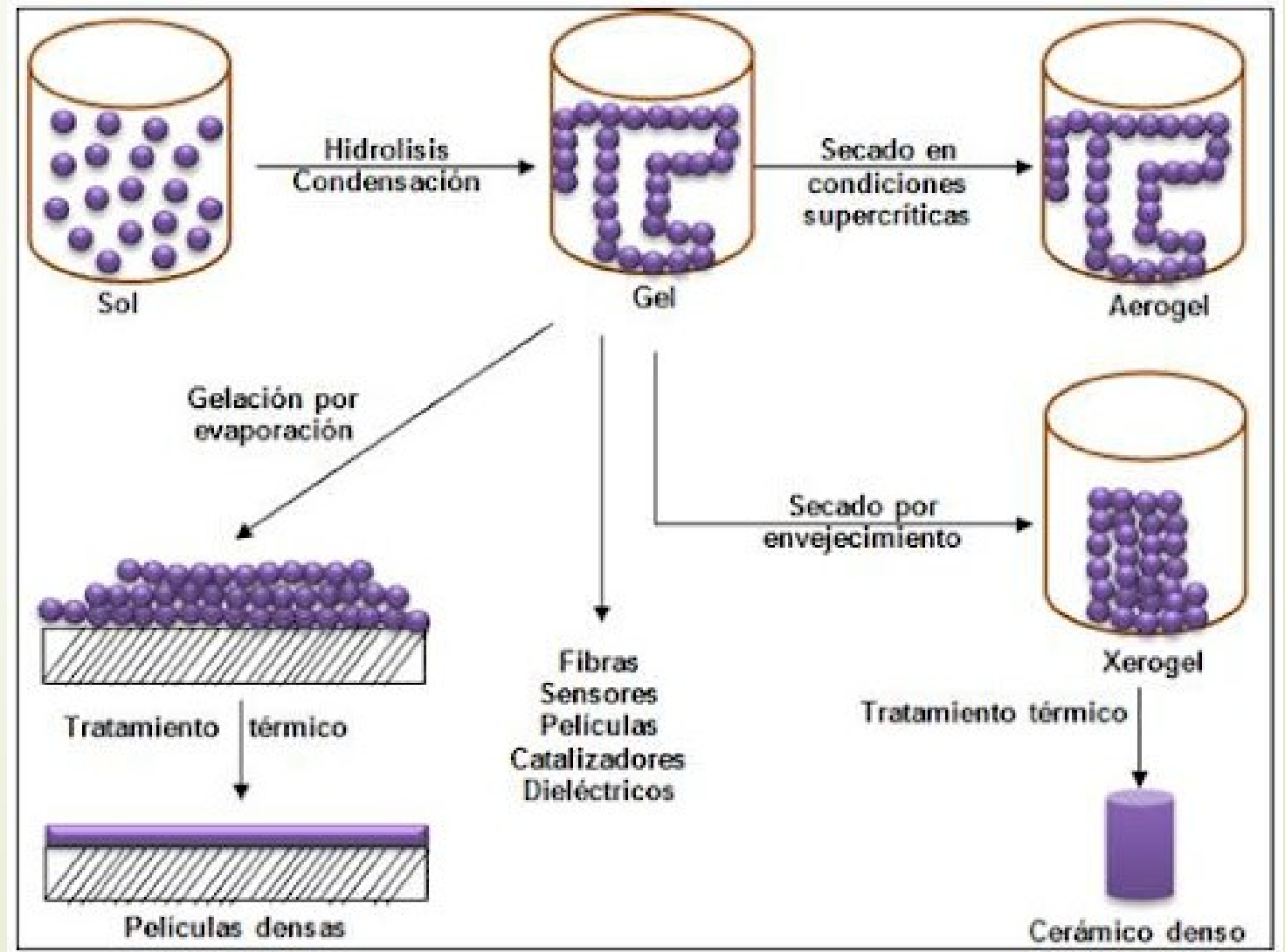
- ▶ Reacción en estado sólido.
- ▶ Combustión.
- ▶ Mecanosíntesis.




Bajas temperaturas:

- Química suave.
- Sol-gel: alcoxicidos, oxihidróxidos, etc.
- Química coloidal.
- Citratos.
- Pechini.
- Hidrotermal y solvotermal.
- Microondas.
- Intercalación.

Síntesis hidrotermal y solvotermal:



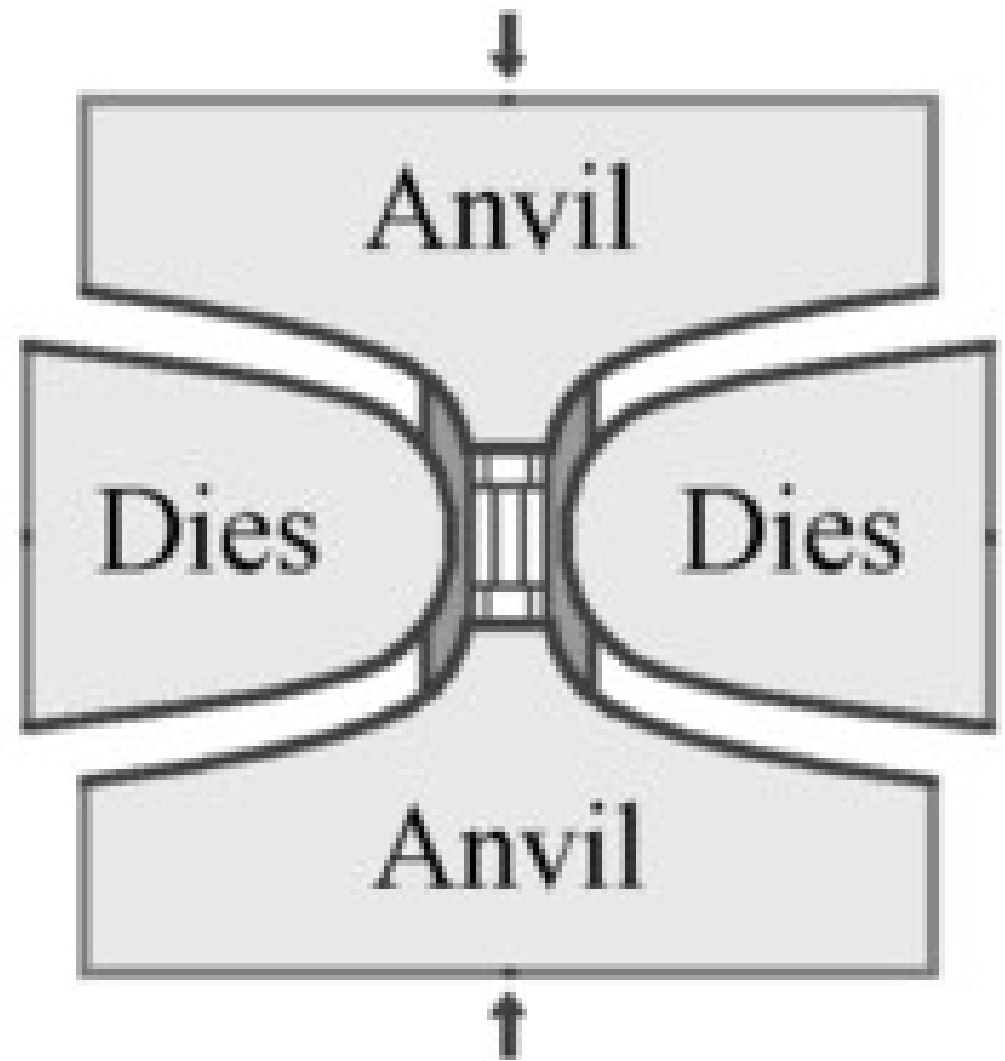


Técnicas fase Gas:

- Transporte de vapor.
- Deposición por vapor químico, chemical vapor deposition, CVD.
- Espurreo.
- Evaporación.
- Depósito por redes cristalinas, atomic layer deposition, ALD.
- Aerosol.
- Spray pirrolisis.

Métodos de alta presión.

- Cinturón.
- Dado: cuadrado, redondo, etc.





Crecimiento de monocristales:

Czochralski.



Bridgman y Stockberger.



Zone melting.

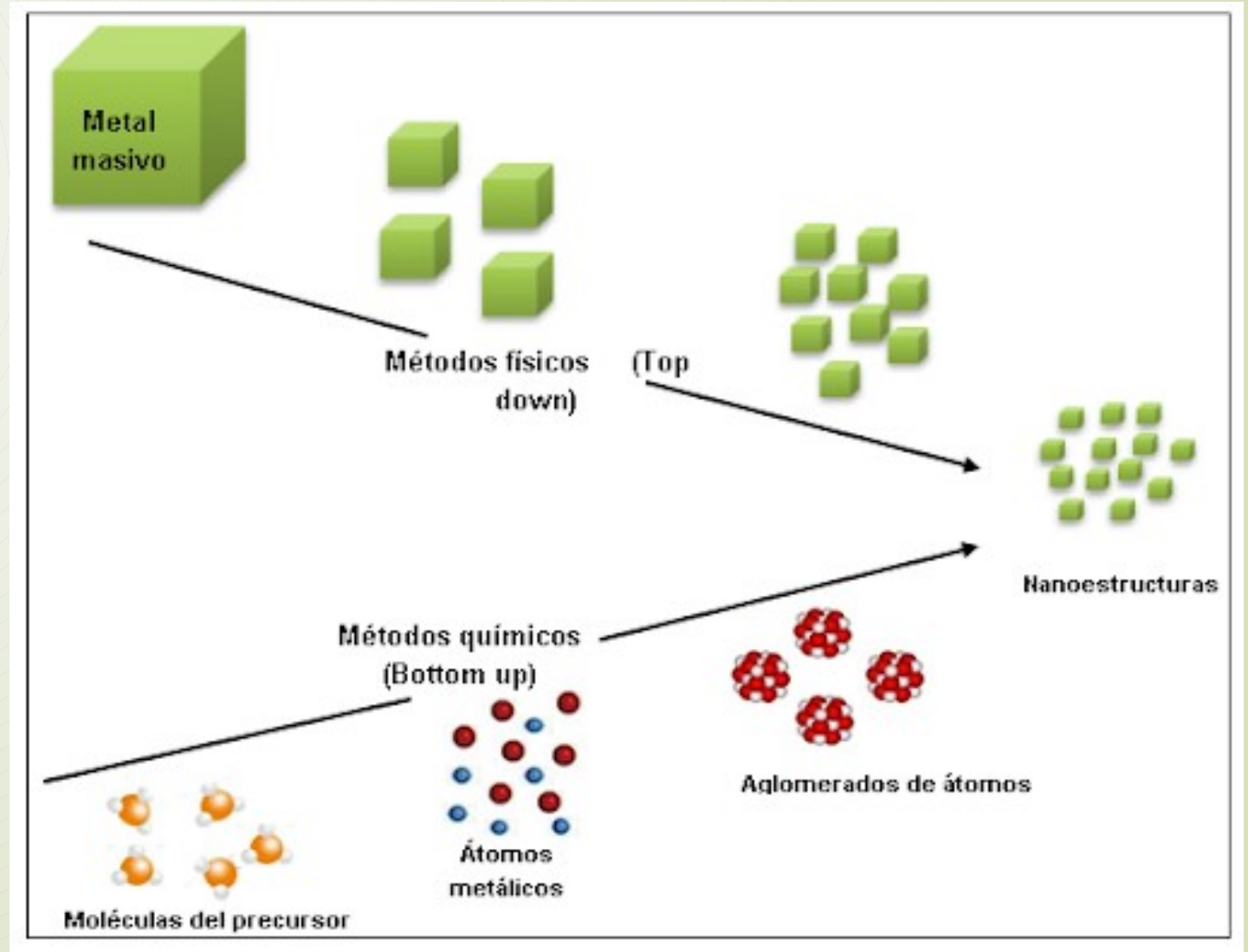


Fundido: Flux method.



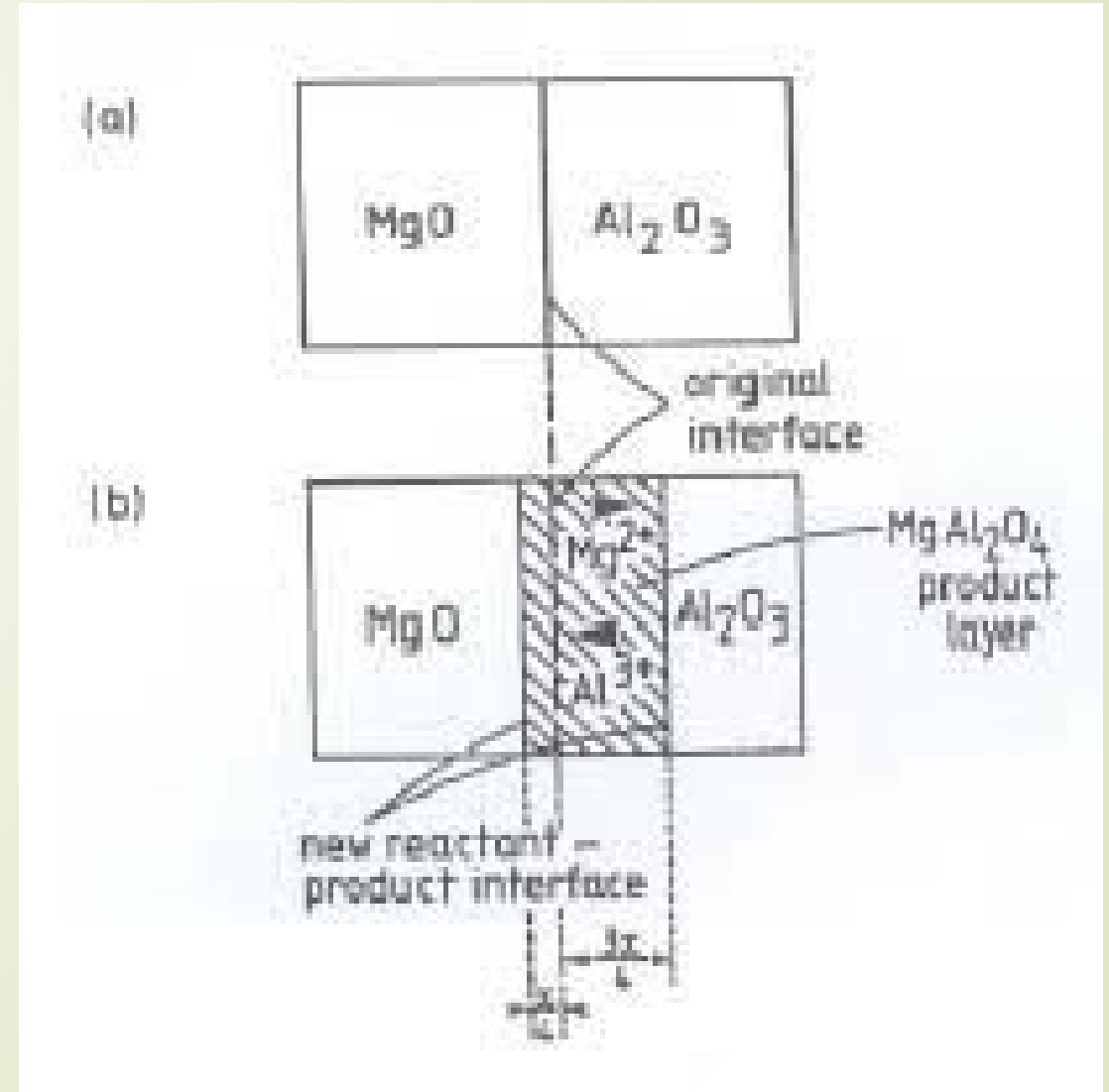
Verneuil flame fusion.

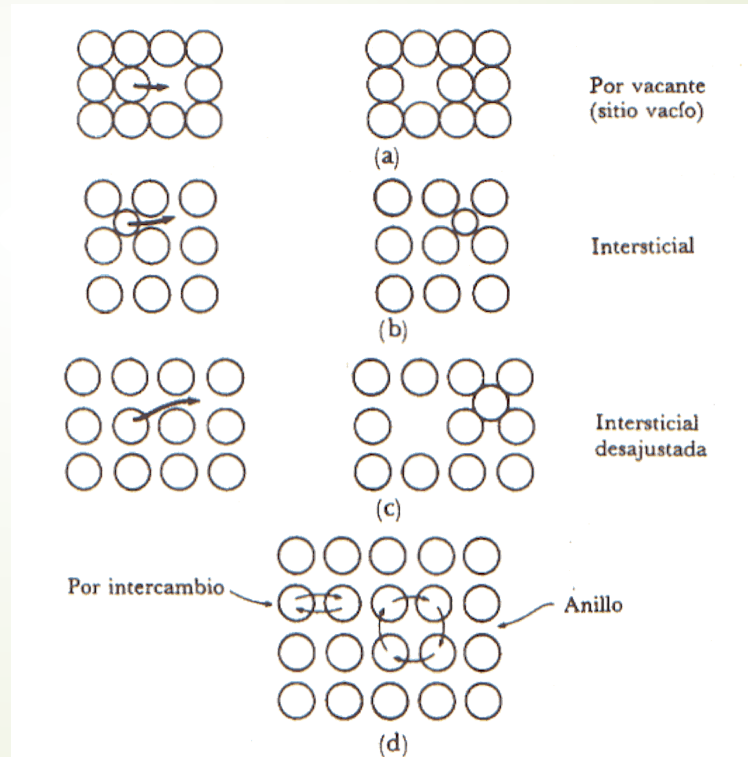
Fabricación de nano-cristales:



Reacción en estado sólido o Shaken Bake methods (agitar-hornear)

- Interface.
- Formación del nuevo producto.
- Producto final.





Mecanismos de difusión:


- Autodifusión
- Difusión por vacancias
- Difusión intersticial

(a) (b) (c)

(a y b) Difusión por vacancias en cristales FCC
(c) Difusión intersticial en la red FCC

Difusión:

Formación de defectos.



Proceso de preparación de policristales
superconductor a nivel laboratorio.

Reactivos:

- Pureza.
- Tamaño de cristales.
- Influencia del medio ambiente en los reactivos utilizados.
- Disolvente.
- Número de coordinación.
- Medio reductor.
- Medio oxidante.



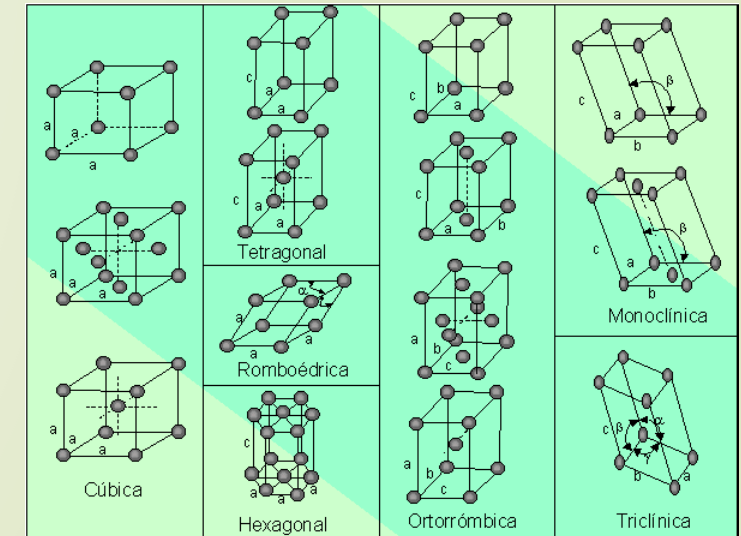
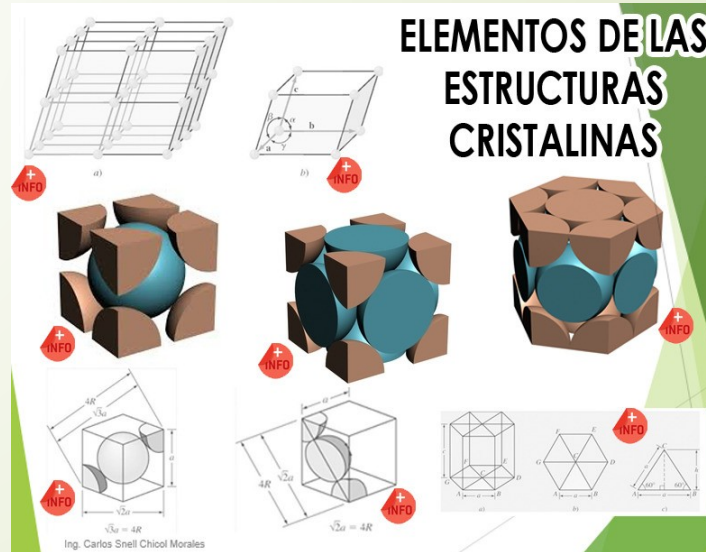
Pureza:

- Depende del laboratorio en que se compre.
- Las pequeñas impurezas $>1\%$, pueden afectar las mediciones eléctricas, porque unas inhiben el fenómeno de la superconductividad.
- Las impurezas magnéticas, que son detectadas por los equipos de medición hasta 0.1% , pueden afectar la medición.



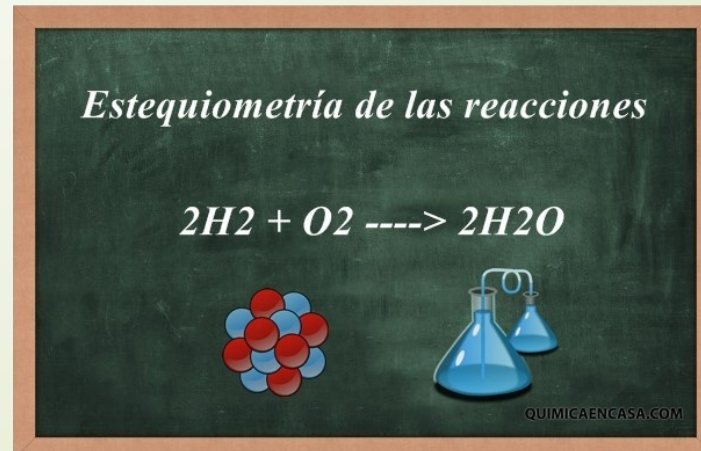
Tamaño de los cristales:

- Policristales: son cristales de varias dimensiones.
- Homogenizar el tamaño de cristal de todos los reactivos que se van a utilizar.
- Diferentes geometrías de cada uno de los policristales de partida.
- Mejorar el área de contacto entre los cristales involucrados.



Influencia del medio ambiente en los reactivos utilizados

- ▶ Humedad (lluvia).
- ▶ Materiales estequiometricos: es el cálculo de las relaciones cuantitativas entre los reactivos y productos en el transcurso de una reacción química.
- ▶ Materiales no-estequimétricos: compuestos químicos en los cuales los elementos que los forman no mantienen proporciones simples y enteras, sino mixtas y variables.



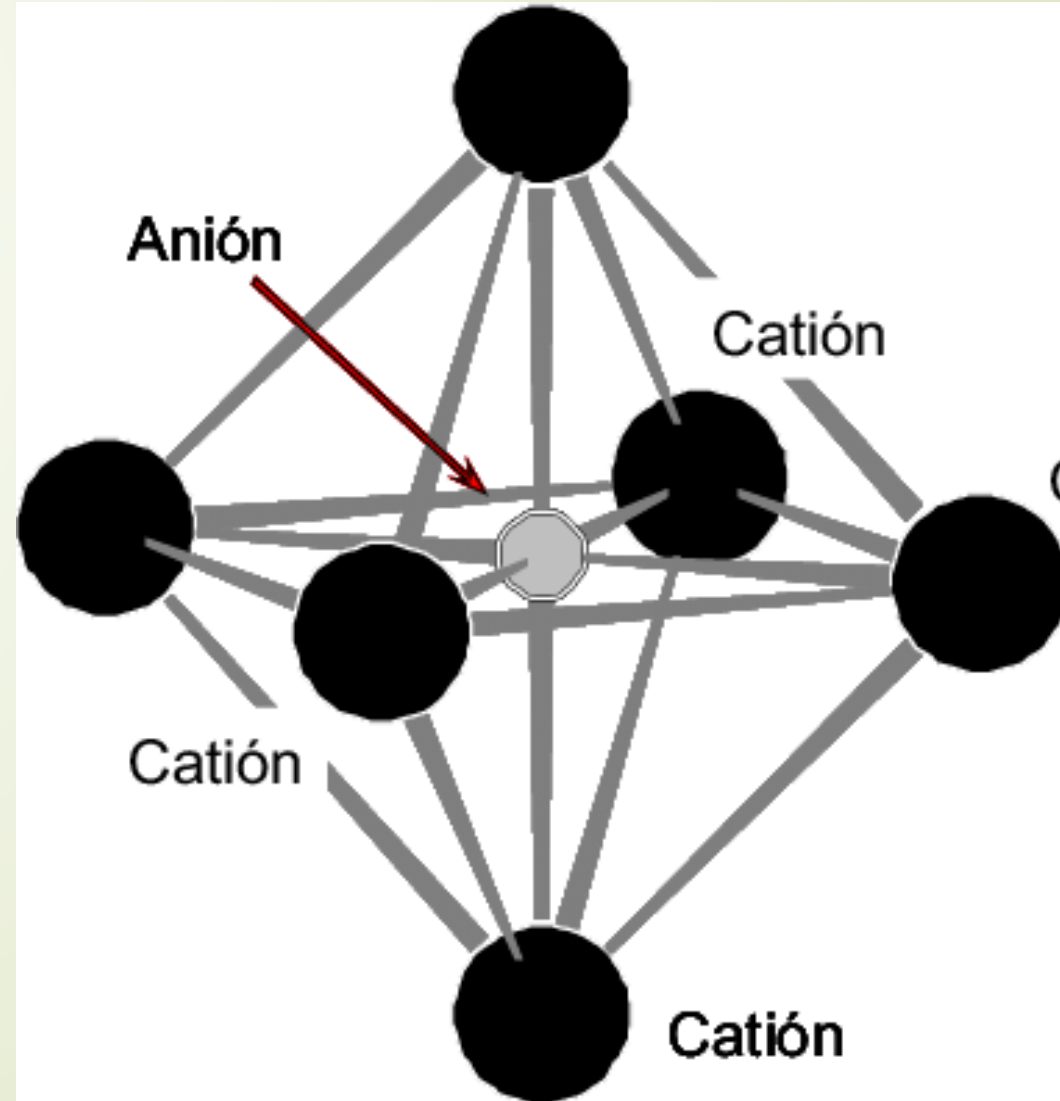
Disolvente:

- Acetona. Dependiendo de la cantidad, la evaporación comparada con la del alcohol, en las mismas condiciones externas, es más rápida.
- Alcohol. Favorece la medición de las propiedades eléctricas en los materiales óxidos.



Número de coordinación:

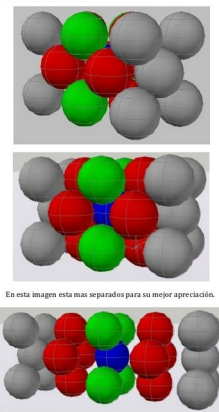
- Para sustituciones catiónicas.
- Tamaño de radio catiónico similar.
- Número de coordinación similar, facilita la sustitución catiónica.



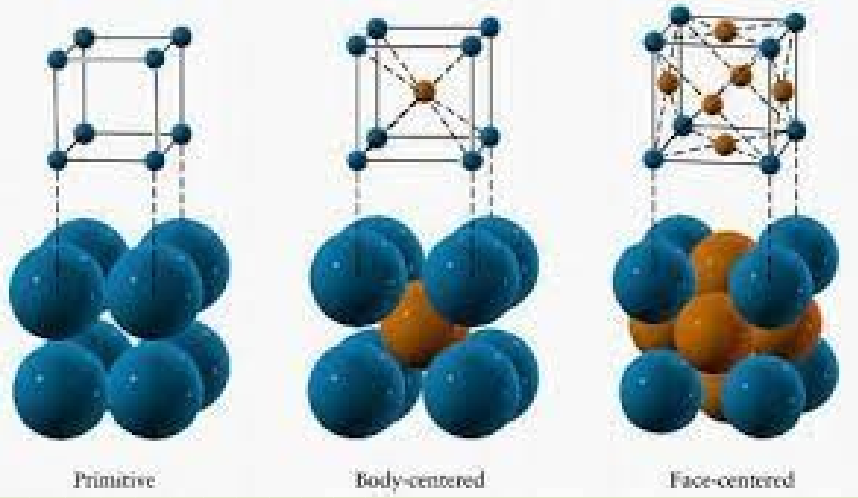
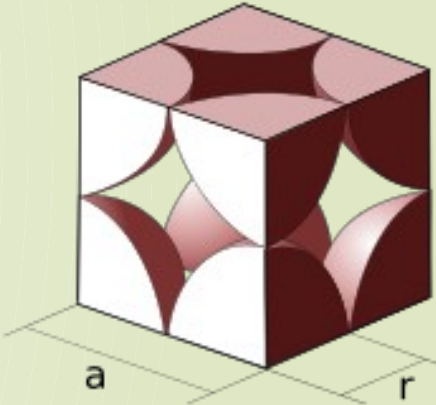
Facilidad en la sustitución catiónica:

Aguirre Nájera Adán Enrique 09170918 13 de febrero del 2010
Ing. Mecatrónica Ciencia e Ingeniería de los Materiales

Al unirte con otra célula para formar la red cristalina el átomo azul ahora toca cuatro átomos por el frente, cuatro por los lados y cuatro por detrás. Entonces creo que con esto se demuestra que el número de átomos que tocan a nuestro átomo de referencia es 12.
Por tanto su número de coordinación es 12.



En esta imagen está más separados para su mejor apreciación.



Medio reductor:

- Abrir el frasco de reactivos en una campana con la menor hidratación y si se puede tener un flujo de argón, para que el reactivo no absorba moléculas de agua.
- Conservar la parte estequiométrica.
- Reactivos que modifican su estado de oxidación al darle aire del ambiente.
- Descomposición de los reactivos con el aire: por dar una ejemplo está el La_2O_3 con el paso del tiempo se forma el $\text{La}(\text{OH})_3$.
- Oxisales: carbonatos, nitratos, sulfatos, cloratos, etc.



Medio oxidante:

- Aire
- Flujo de oxígeno.



es y tanques de oxígeno

Más ▾

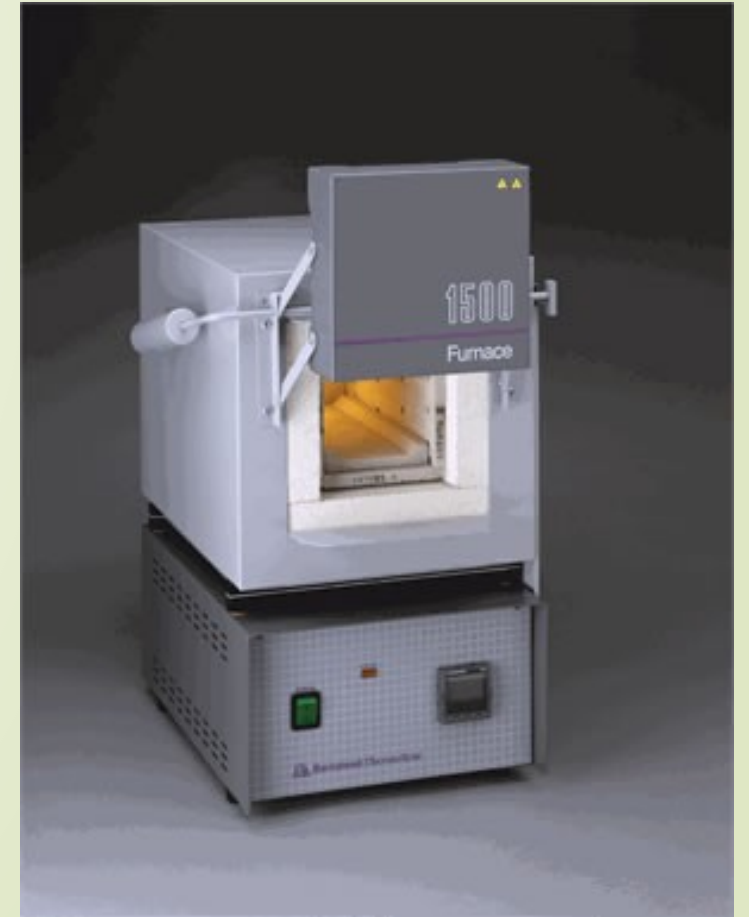
Contenedores:

- Inertes al el material que se va a trabajar.
- Medio ambiente.
- Bajas temperaturas.
- Altas temperaturas.



Equipos para su fabricación:

- ▶ Parillas.
- ▶ Estufa.
- ▶ Hornos o muflas.





Consideraciones para procesar el material:

- Mezclado aire, Reductor (hidrógeno, nitrógeno, argón) u oxidante (oxígeno).
- Disolvente.
- Tiempo de mezclado.
- Polvo (policristales).
- Pastilla, barra (conformado).



Equipo de seguridad:

- Bata.
- Guantes de plástico: polvos, ácidos y disolventes.
- Guantes para alta temperatura.
- Cubrebocas.
- Caretas.
- Pinzas.



- Bi_2O_3
- $2 \text{Sr}(\text{CO}_3)$: dishidratat.
- $2 \text{Ca}(\text{CO}_3)$: dishidratat.
- 3CuO
- $X=10$



“

Gracias por su atención

”

Elizabeth Chavira Martínez.

E-mail: chavira@unam.mx

Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

Oficina: A002