

BLOQUE V.- MATERIALES CERÁMICOS

Tema 17.- Cerámicas Funcionales

Bibliografía:

- Solid State Chemistry and its applications: Anthony R. West (ed Wiley, (1990)
- “Solid State Chemistry: An introduction”, L. Smart and E. Moore. 1992 (Cap. 8)
- “Superconductividad”, M.A. Alario, J.L. Vicent. Ed. Eudema Universidad, 1991

BLOQUE V.- MATERIALES CERÁMICOS

Cerámicas Superconductoras

- 1911.- descubrimiento del efecto de la superconductividad
4.2K
Hg → Hg (resistencia nula, sin pérdida de energía)
- 1957.- John Bardeen, Leon Cooper y Robert Schrieffer (P. Nobel) ⇒ Teoría "estructura microscópica" de la superconductividad
- 1986.- Bednorz&Müller (P. Nobel) : descubrimiento de los superconductores (óxidos metal.) de alta temperatura (P. Nobel)
Ba-La-Cu-O ($T_c \cong 30K$)

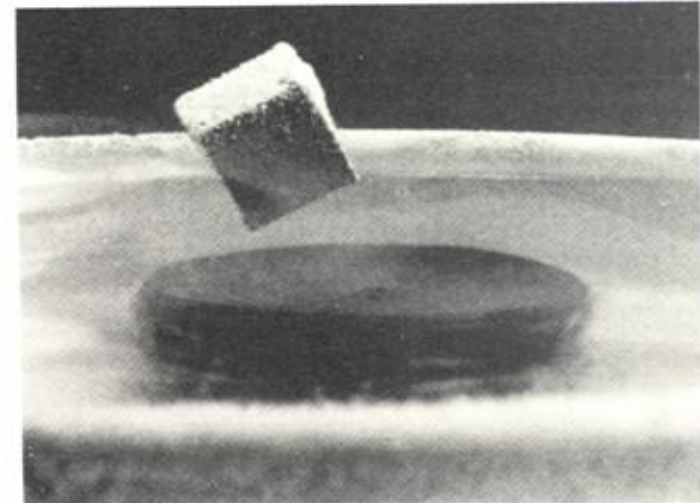


Figura 8.4 Imán permanente que flota encima de una superficie superconductora.

- Desaparición de resistencia eléctrica a $T < T_c$
-(T_c : temperatura crítica)

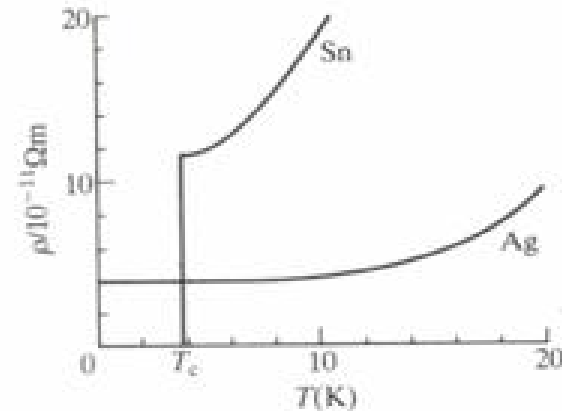


Figura 8.1 Gráfica de la resistividad, ρ , en función de la temperatura, T , que muestra la caída a cero a la temperatura crítica, T_c , para un superconductor, y la resistividad finita de un metal normal en el cero absoluto.

- Diamagnético perfecto, $\chi = -1$
(expulsa todo el flujo magnético de su interior)

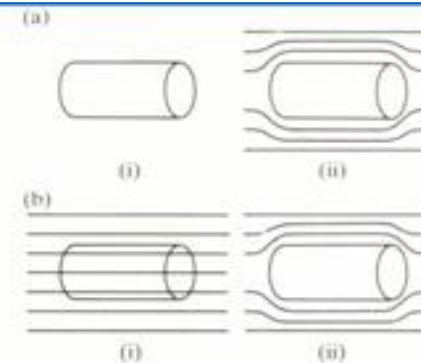
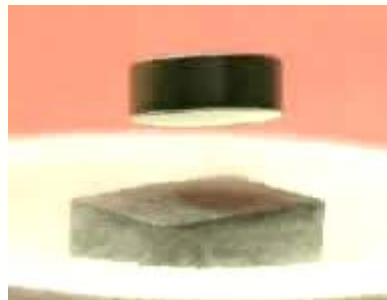


Figura 8.3 (a) (i) Superconductor sin campo magnético. Cuando un campo se aplica en (ii) el flujo magnético se repele. (b) (i) Sustancia superconductora por encima de la temperatura crítica, T_c , en un campo magnético. Cuando la temperatura cae por debajo de la crítica (ii), el flujo magnético es repelido del interior. Ambos se denominan efectos Meissner.

Tipos de Materiales superconductores

≈ 26 elementos metálicos
Cientos de aleaciones

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu								

Metales	T _c , K	H ₀ [*] , T
Niobio, Nb	9,15	0,1960
Vanadio	5,30	0,1020
Tántalo, Ta	4,48	0,0830
Titanio, Ti	0,39	0,0100
Estaño	3,72	0,0306
Compuestos Intermetálicos	T _c , K	
Nb ₃ Ge	23,2	
Nb ₃ Sn	21	
Nb ₃ Al	17,5	
NbTi	9,5	
Compuestos Cerámicos	T _c , K	
Tl ₂ Ba ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _x	122	
YBa ₂ Cu ₃ O ₇	90	
Ba _{1-x} K _x BiO _{3-y}	30	

0-10K

10-25 K

30-150K

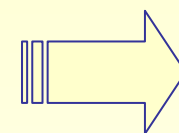
- Al Superconductor
- Si Superconductor a presión elevada o en películas delgadas
- Li Metálicos pero sin que se observe superconducción
- B Elementos no metálicos
- Fe Elementos con un orden magnético

Figura 8.2 Elementos superconductores.

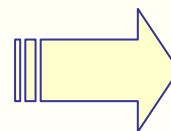
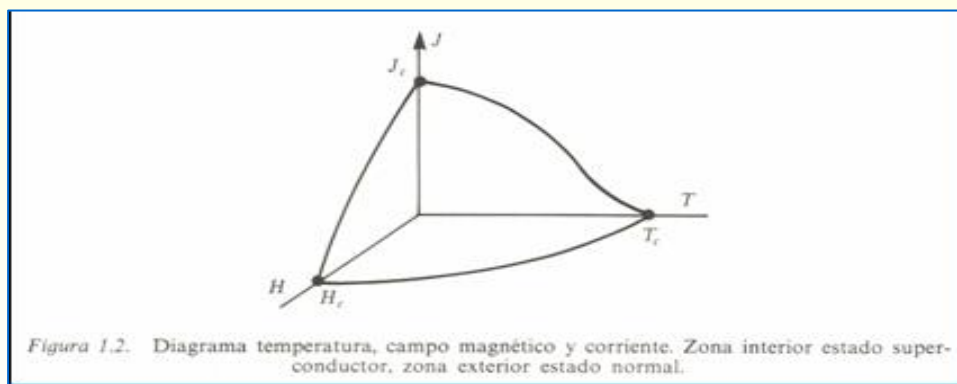
H₀^{*} = campo crítico en Teslas (T) a 0K

Parámetros críticos

- Aplicación de un campo magnético creciente $> H_c$ (campo crítico)
- Densidades de corriente altas $> J_c$ (corriente crítica) (efecto Silsbee)
- Temperaturas $> T_c$



Estado "NORMAL"



Estado
"SUPERCONDUCTOR":

• ↑ T_c
• ↑ H_c
• ↑ J_c

Tipo I:

- elmtos. metálicos simples (no transición) (Sn, Al, Pb, Hg, In, ...)
- Bajas T_c

Tipo II:

- elmtos. metálicos transición (Nb, V, Nb₃Ge, Ni₃Sb, YBacuo...)
- Superiores T_c (> que tipo I)
- Superiores H_c (> que tipo I)

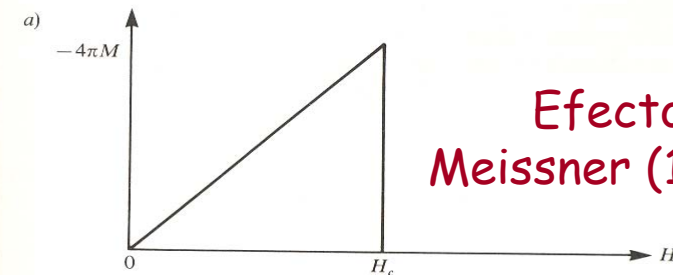


Figura 2.6a. Imanación frente a campo magnético aplicado para un superconductor de tipo I.

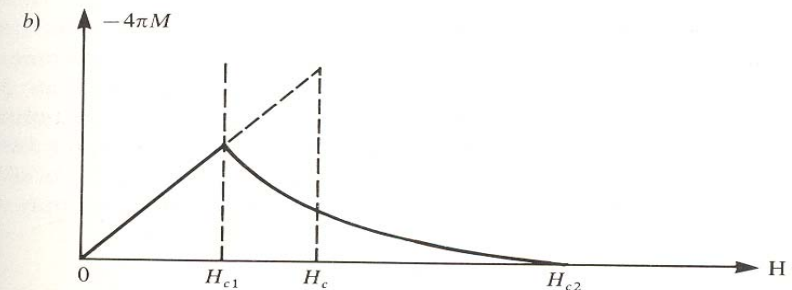
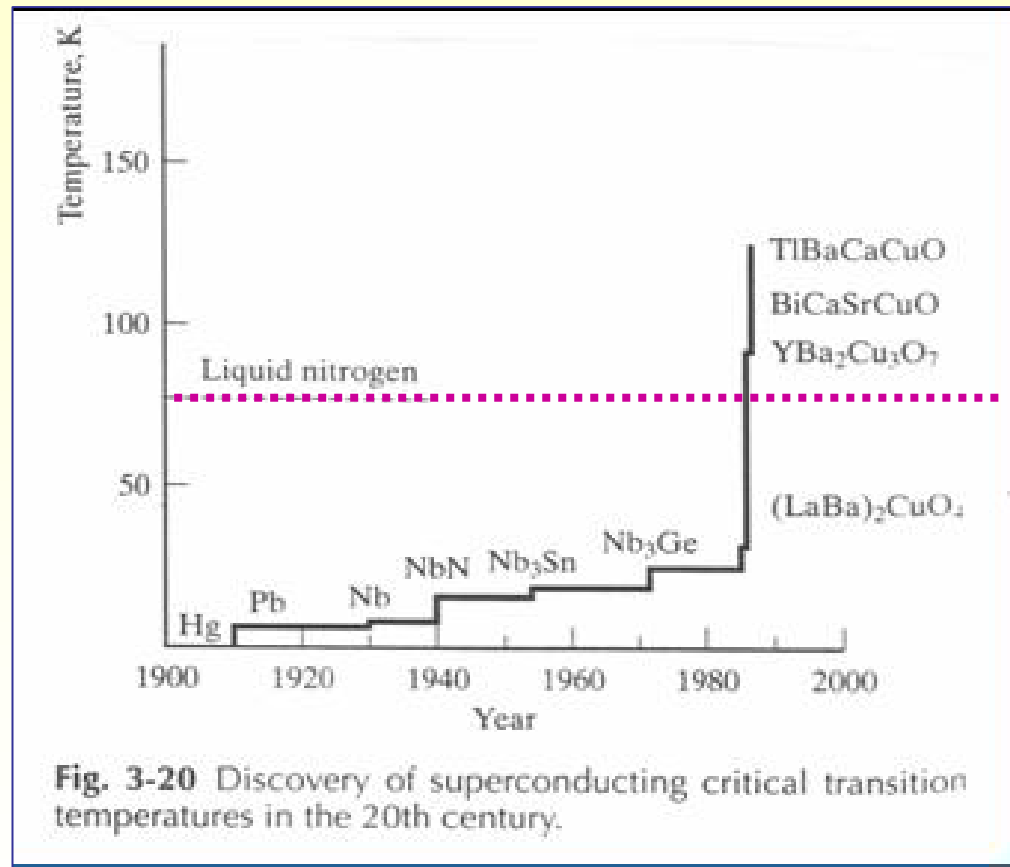
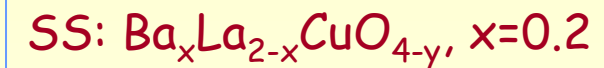


Figura 2.6b. Imanación frente a campo aplicado para un superconductor de tipo II.

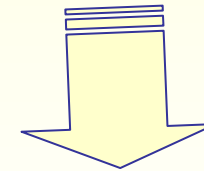
Evolución Histórica:



- Balacuo: $T_c \cong 35-40$ K



- Ybacuo: $T_c \cong 93-95$ K

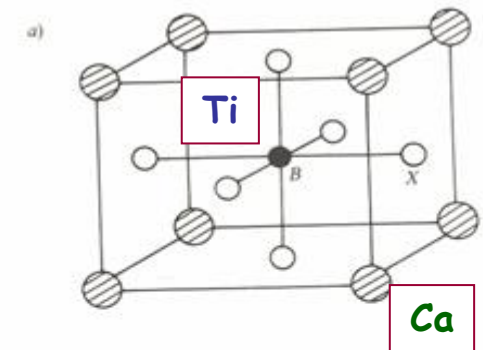
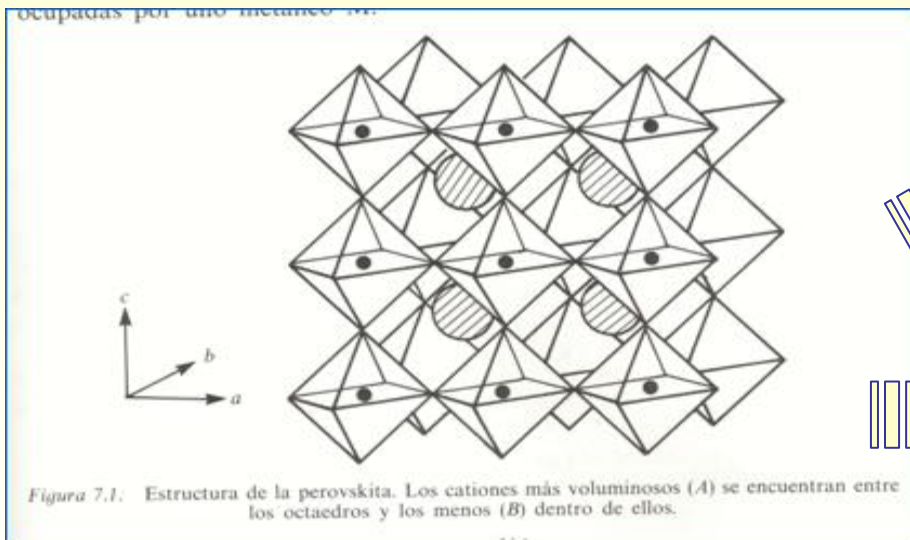


- derivan estructura "Perovskita"
- "No estequiométricos en oxígeno"

Estructura Perovskita (ABX_3): $CaTiO_3$

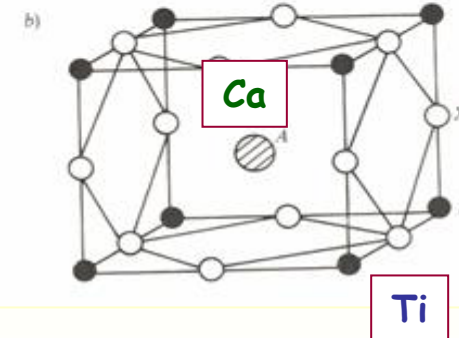
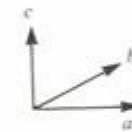
Cationes A (Ca) (más voluminoso): entre octaedros

Cationes B (Ti): dentro octaedros de Oxig.



Tipo B (Ti):
NC-O: 6
NC-Ca: 8

Centro B:
tipo B"



"Centro A:
tipo A"

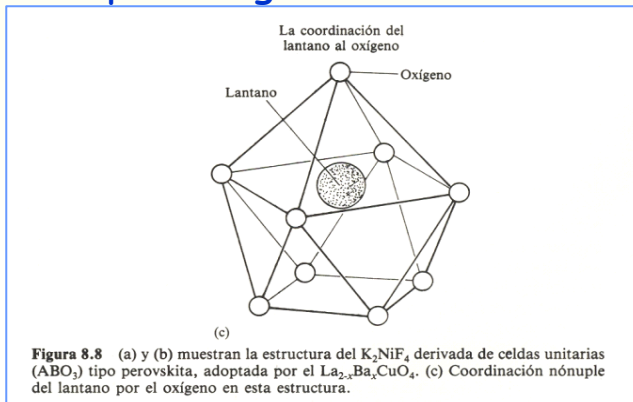
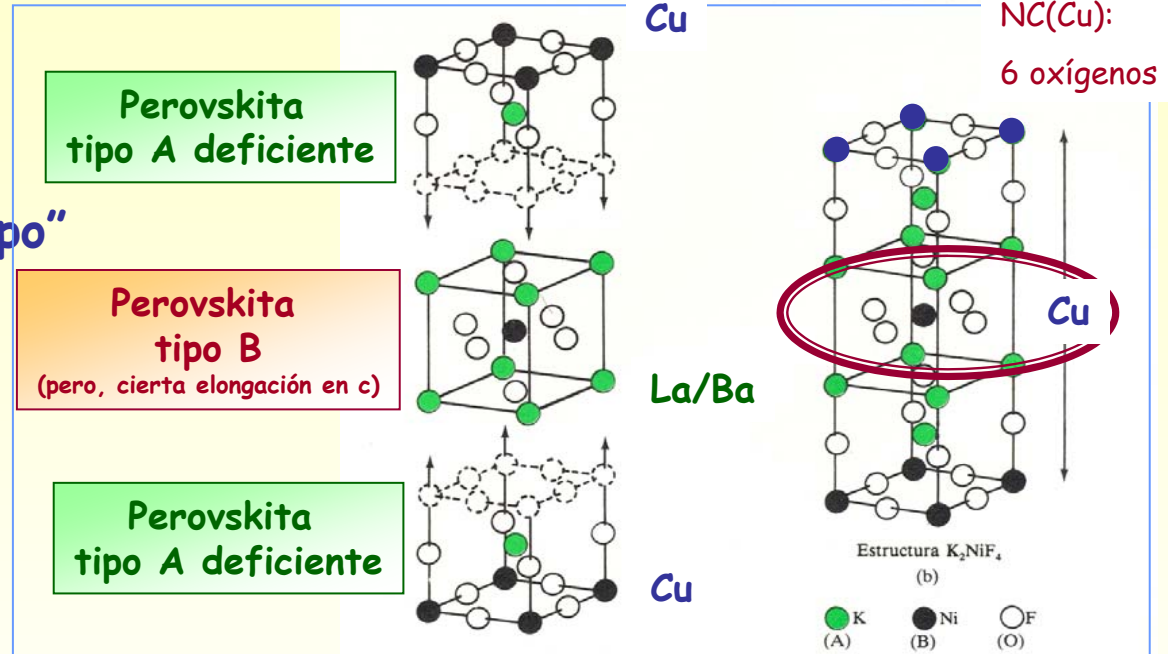
Tipo A (Ca):
NC-Ti: 8
NC-O: 12

Balacuo ($\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$), $x=0.2$, $T_c=45\text{K}$

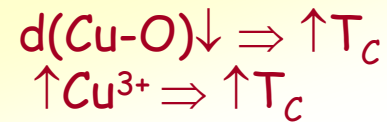
- Estrut. tipo K_2NiF_4 \Rightarrow
- Celda: "tetrag. centrada cuerpo"

Posiciones A (K): La / Ba
aleatoriamente $R_{\text{La}} \approx R_{\text{Ba}}$
Posiciones B (Ni): Cu

• Átomos A (La/Ba): NC-
O=9, mientras Estruct.
Perovskita NC-A por oxígenos:
12



Se ha observado:



Atm de Cu y cuatro
Oxígenos \Rightarrow "planos" \Rightarrow
"propiedades
superconductoras"

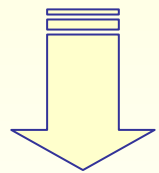
YBacu ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$), 1-2-3

⇒ Estrut. Similar $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ →

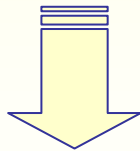
Celda ortorrómbica
 $a=3.820\text{Å}$
 $b=3.887\text{Å}$
 $c=11.687\text{Å}$

3 Perovskita
 tipo A
 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$
 (Cu^{3+} y Cu^{4+})

Superestructura triple (eje c)



3 Perovskita
 tipo A
 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$
 (Cu^{2+} y Cu^{3+})



!! Ba y Y ordenados (eje c) !!

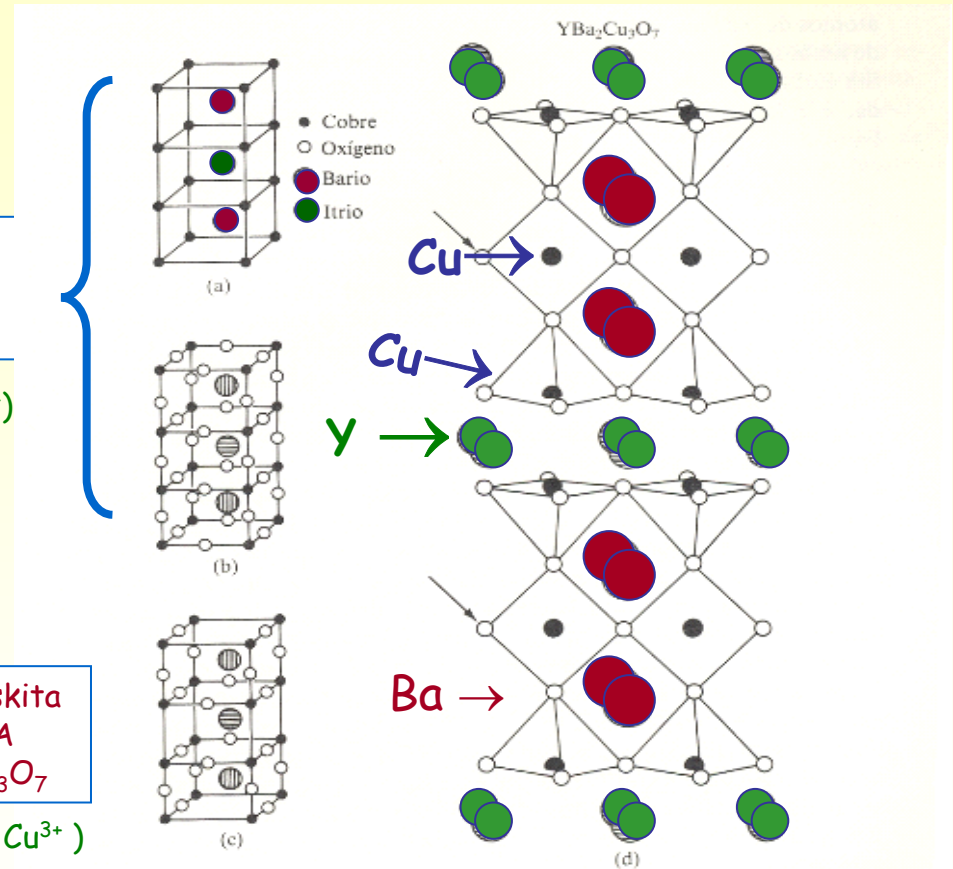


Figura 8.9 Estructura del 1-2-3: (a) posiciones metálicas; (b) celda unitaria idealizada del hipotético compuesto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$, basado en tres celdas unitarias de perovskita tipo A; (c) estructura idealizada del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$; (d) estructura del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$; se muestran los planos cobre-oxígeno formados por las bases de las pirámides, con los diamantes cobre-oxígeno en medio.

YBacu ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$), 1-2-3

- \approx Estrut. $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$
- Estruct. Perovskita $\text{ABO}_3(\text{B}:\text{Cu})$
- Celda ortorrómbica

$a=3.820\text{\AA}$
 $b=3.887\text{\AA}$
 $c=11.687\text{\AA}$

3 Perovskita
tipo A
"YBa₂Cu₃O₉"

(Oxígeno: $\frac{1}{2}$ aristas)

~~(Cu³⁺ y Cu⁴⁺)~~

Superconductividad \Rightarrow direcciones // a los planos de Cu (pirámides de Cu-O y que están separadas por átomos de Ytrio)

tipo A
"YBa₂Cu₃O_{7-x}"

(deficiente en Oxígeno)

(Cu²⁺ y Cu³⁺)

!! Ba y Y ordenados (eje c) !!

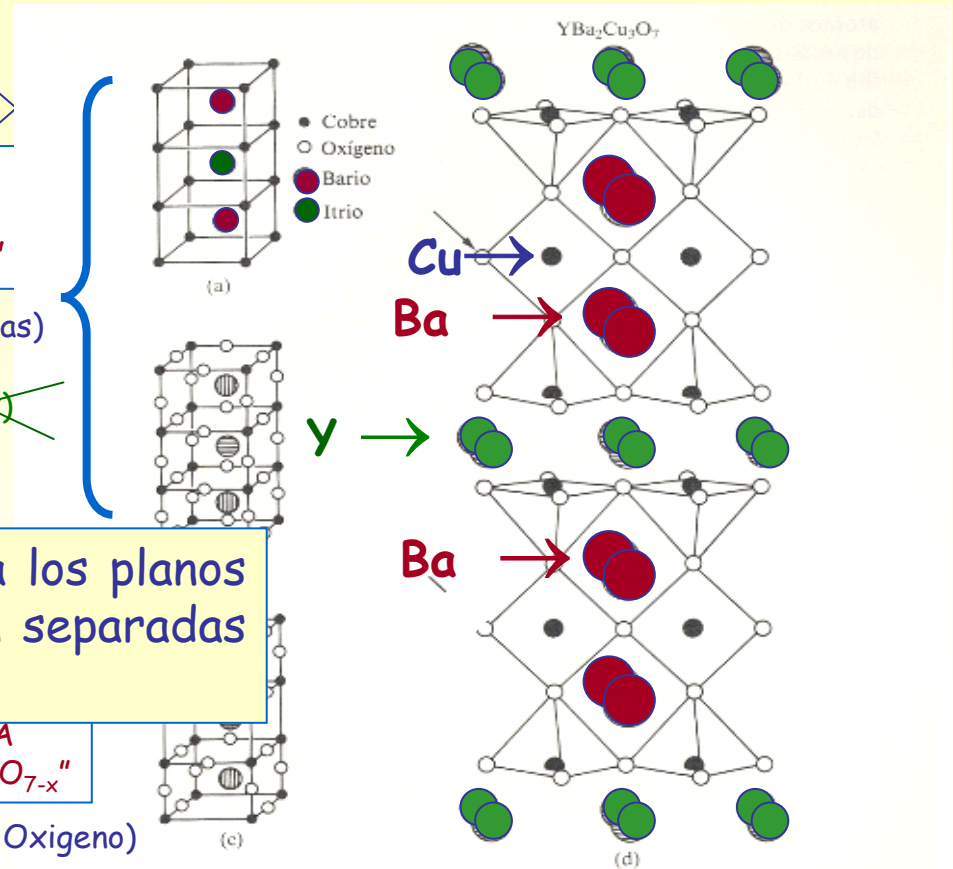
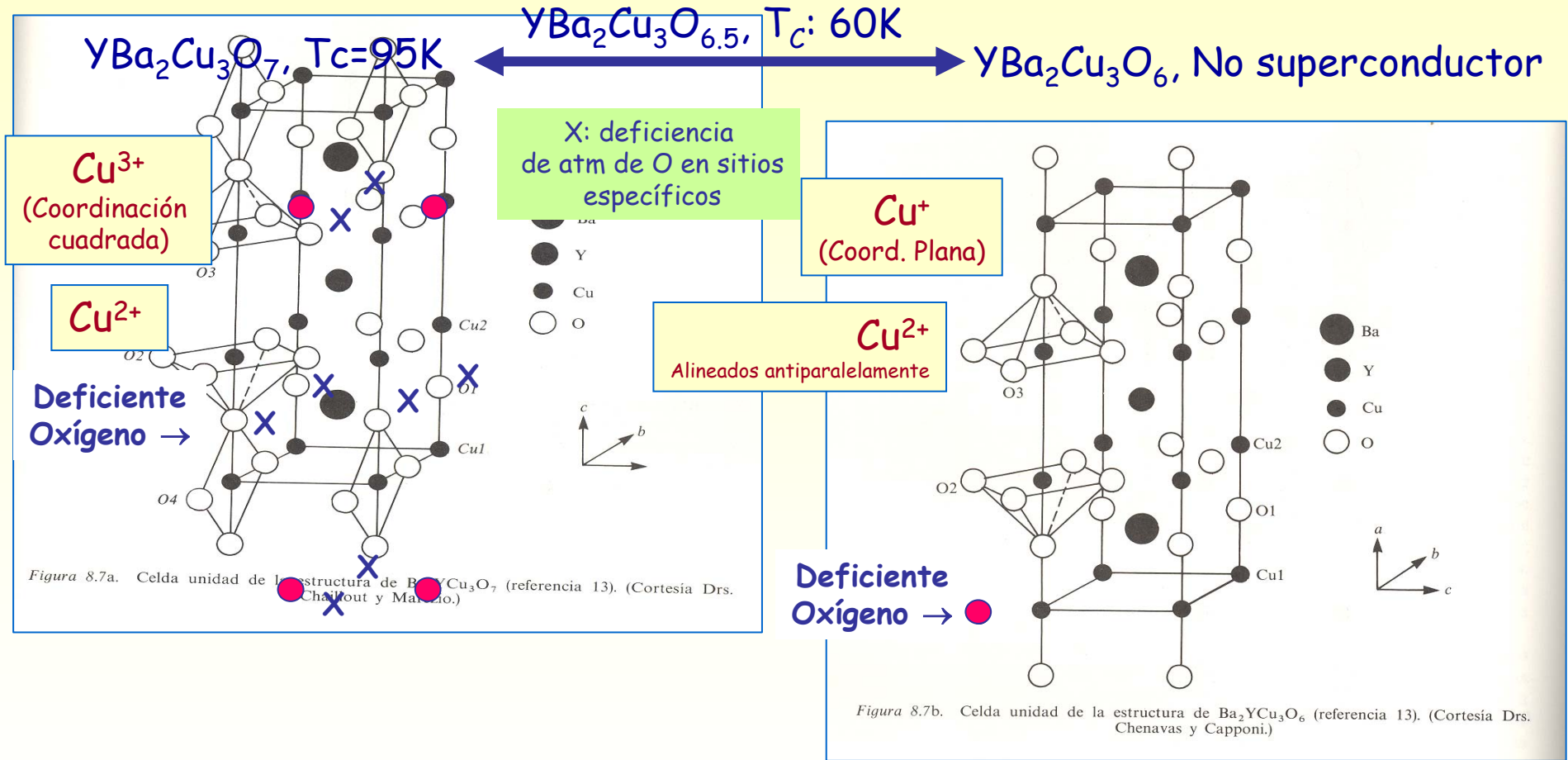


Figura 8.9 Estructura del 1-2-3: (a) posiciones metálicas; (b) celda unitaria idealizada del hipotético compuesto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$, basado en tres celdas unitarias de perovskita tipo A; (c) estructura idealizada del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$; (d) estructura del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$; se muestran los planos cobre-oxígeno formados por las bases de las pirámides, con los diamantes cobre-oxígeno en medio.

¿Deficiencia en oxígeno?



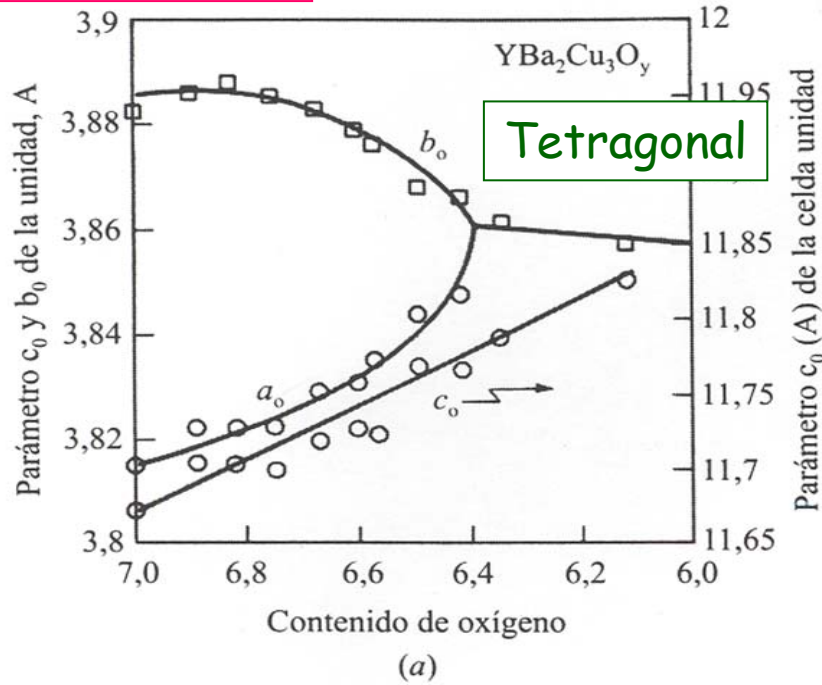
Espines Cu²⁺: ANTIFERROMAGNÉTICO
⇒ (alineación antiparalela de los espines)

Presencia de capas de Cu-O situadas entre planos de otros elementos.

La superconductividad tiene lugar en estos planos,

Los elementos presentes y las distancias entre los planos cambian la temperatura de transición superconductora

Ortorrónica



Superconductor

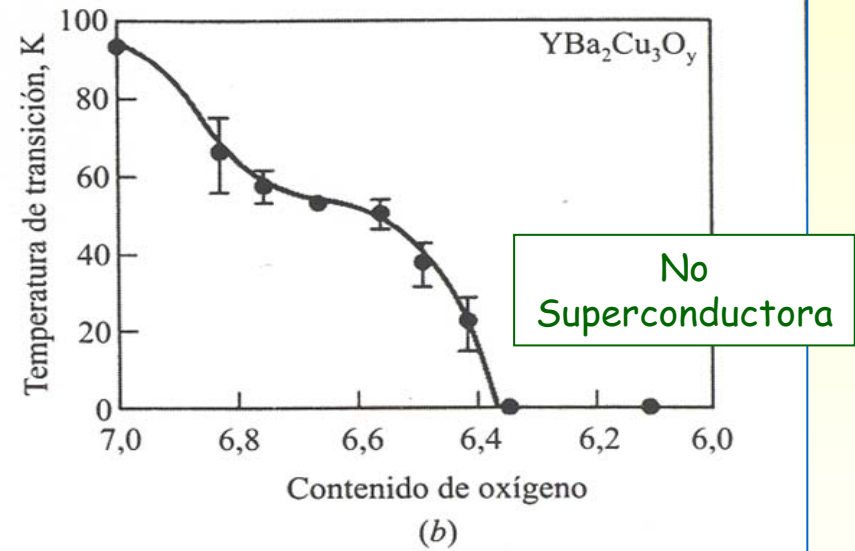


Figura 7.31. (a) Contenido de oxígeno en función de la constante de la celda unidad para el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$. (b) Contenido de oxígeno en función de T_c para $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$. (Según J. M. Tarascon y B. G. Bagley, *MRS Bull.*, enero 1989, pág. 55.)

Basadas en:

- Carencia de resistencia eléctrica.
- Capacidad de crear imanes superconductores.
- Efecto Meissner \Rightarrow ! **Levitación** ! (\Rightarrow expulsar el flujo magnético)
- Efecto Josephson \Rightarrow conmutación a alta veloc. de tensiones sin consumo de E_g .

Criterios estrictos de Selección:

- Transportar corrientes de más de 10^9 Am^{-2} .
- Soportar campos magnéticos altos (hasta 5T).
- Propiedades mecánicas \Rightarrow motores y generadores
- Posibilidad en conformado en forma de alambre, cinta o película delgada

1. Mezcla de polvo y un polímero que se moldea, forma apropiada (prefilado o laminado, compactación), se sinteriza.
 1. Hilos y cintas
2. Ablación laser
 1. Preparar películas delgadas
3. Tape Casting (Colado en barbotina)
 1. Preparar láminas superconductoras de gran superficie con un espesor determinado.
4. Métodos electroquímicos
 1. Electrodeposición: aplicando un potencial reductor.
 2. Electroforesis: aplicando una diferencia de potencial

Trenes levitados (MAGLEV)- Efecto Meissner

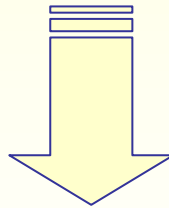
- Circulan suspendidos encima de un rail por fuerzas magnéticas.
- Utilizan imanes superconductores de baja temperatura \Rightarrow sustitución por HTSC abarataría los costes de refrigeración
- Alcanzan velocidades de hasta 400Km/h (Japón/Alemania/UK)



Speed record of a five-car train : 552 km/h in 1999

Superimanes

- Se construyen con alambres de NbTi o Nb₃Sn (**tipo II**).
- Transportan densidades de corrientes \gg a los cables de Cu, sin necesidad de amplificadores de núcleos de hierro.
- Con escasas pérdidas de energía y producen poco calor



Sustitución por HTSC

Generadores: producción de E_g al girar un imán dentro de una bobina

- Fabricados con imanes de baja temperatura \Rightarrow eficiente y barato
- Ahorro: sólo 1% \Rightarrow No compensa, no existen en funcionamiento

Líneas de suministro

- Nula resistencia eléctrica, frente a pérdidas del 5 y 8% de los alambres de Cu y Al.
- Pequeña pérdida de E_g cuando llevan corriente alterna, debida a la producción de ondas de radio.
- Poco probable su uso en torres metálicas, ya que el cable no es lo suficientemente fuerte (\downarrow prop. Mecánicas) \Rightarrow Posible Solución: enterramiento $\Rightarrow \uparrow$ coste

Almacenamiento de Energía Eléctrica

- Existe Unidad de almacenamiento de Energía supermagnética (SMES) sin pérdida de energía
- Utiliza aleación de NbTi refrigerado con He_{líquido}.
- Se utilizan ladrillos de Al muy puro en las paredes, que sirven de sumidero de calor y electricidad en caso de liberación.
- Podrían utilizarse para suavizar la transmisión de energía generada por fuentes muy erráticas.

Ordenadores superconductores (Efecto Josephson)

- Capa delgada aislante entre capas de material superconductor
- Conmutan tensiones a altas velocidades.
- Bajo consumo de energía.
- Proyecto de IBM: Imposibilidad de fabricar memoria cache pequeña, fiable y de alta velocidad.
- Los japoneses continúan investigando

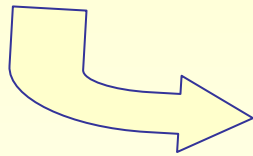
BLOQUE V.- MATERIALES CERÁMICOS

Conductores Iónico Cerámicos

Bibliografía:

- "Solid State Chemistry: An introduction", L. Smart and E. Moore. 1992 (Cap. 3)
- "Solid State Chemistry and its applications", A.R. West. 1984 (Cap 13)

"Materiales que presentan conductividad y es debida al movimiento de átomos o iones en el sólido (a temp \ll Temp fusión)"



- difusión de átomos (Coeficiente de difusión, D)
- conductividad iónica bajo la influencia de un C.E. externo

Metales: conductores electrónicos (portadores $\Rightarrow e^-$ en la bandas)

Cerámicos: conductores electrónico y/o iónicos (portadores \Rightarrow "iones")

Conceptos básicos de conductividad

Conductividad específica: ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ o Sm^{-1})

$$\sigma = n \times |Z_e| \times \mu$$

- n: nº de portadores de carga/unidad de volumen
- Z_e : carga de los portadores
- μ : movilidad portadores (velocidad de deriva en C. E. cte.)

Típicos valores de la conductividad

	Material	Conductividad ($S m^{-1}$)
Conductores Iónicos	Cristales Iónicos	$<10^{-16}-10^{-2}$
	Electrolitos Sólidos	$<10^{-1}-10^3$
	Electrolitos (líquidos) fuertes	$<10^{-1}-10^3$
Conductores electrónicos	Metales	$<10^3-10^7$
	Semiconductores	$<10^{-3}-10^4$
	Aislantes	$<10^{-10}$

$\sigma = f(\text{temperatura})$

$\uparrow\uparrow\sigma \Rightarrow \uparrow\uparrow$ temperatura,
excepto Metales: $\uparrow\uparrow\sigma \Rightarrow \downarrow\downarrow$ temperatura

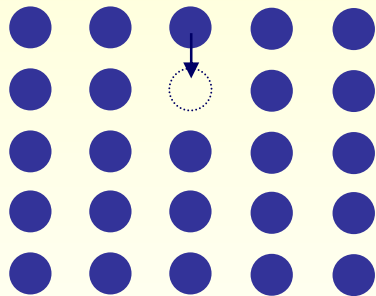


E_a : E_g para el salto de una posición ocupada a una vacía

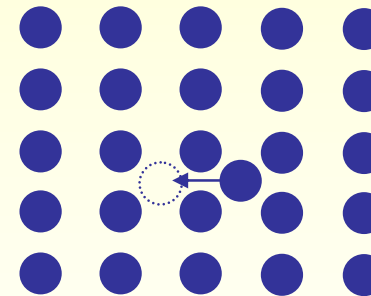
Mecanismos de difusión/movimiento iones dentro del sólido

- Movimiento por vacantes

- Movimiento por intersticiales



Movimiento de iones
o
movimiento vacantes



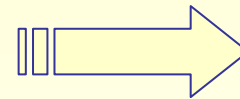
$$r_i < r_{\text{atom}}$$

¿Por qué?

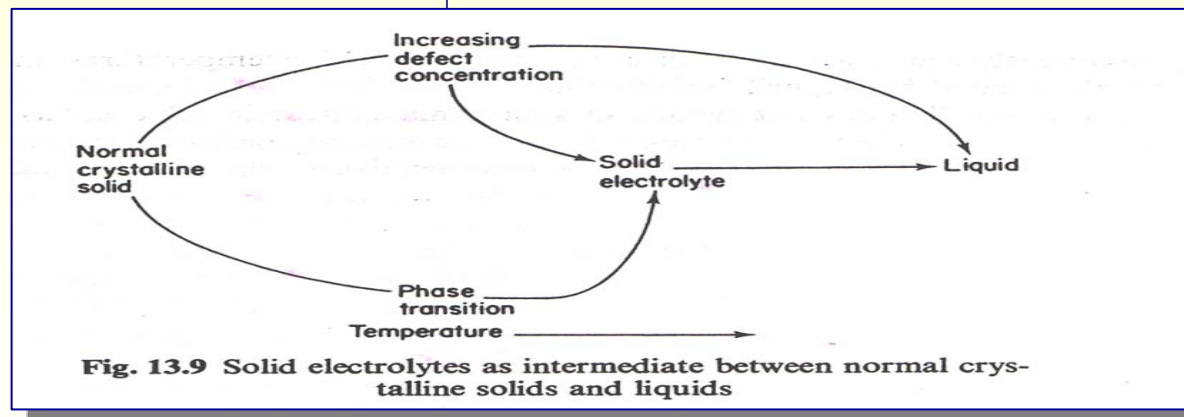
- $\uparrow\uparrow$ Temp. \Rightarrow $\uparrow\uparrow$ Concentración defectos
- Estructuras cristalinas

– Túneles

– Capas o planos



“Movimiento de iones”



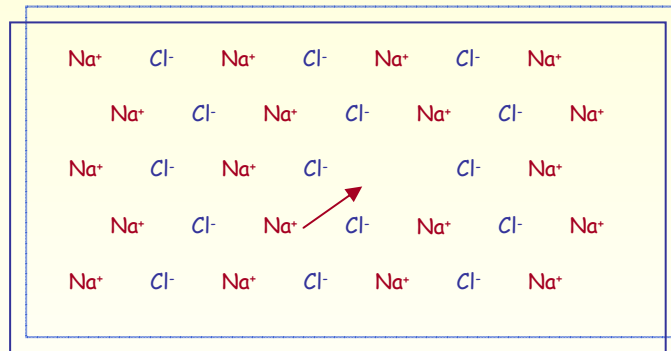
Por VACANTES

NaCl

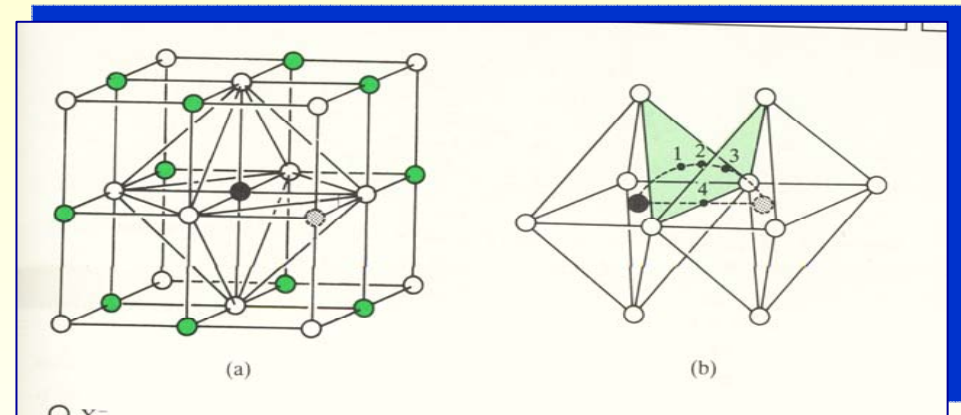
(Estructura tipo NaCl \Rightarrow defectos Schottky)

$\uparrow\uparrow\sigma \Rightarrow \uparrow\uparrow$ vacantes catiónicas

Movilidad: $\text{Na}^+ \gg \text{Cl}^-$



! Vacante catiónica !



! Trayectoria del Na^+ !

Durante el movimiento se ocupan posiciones intersticiales vacías

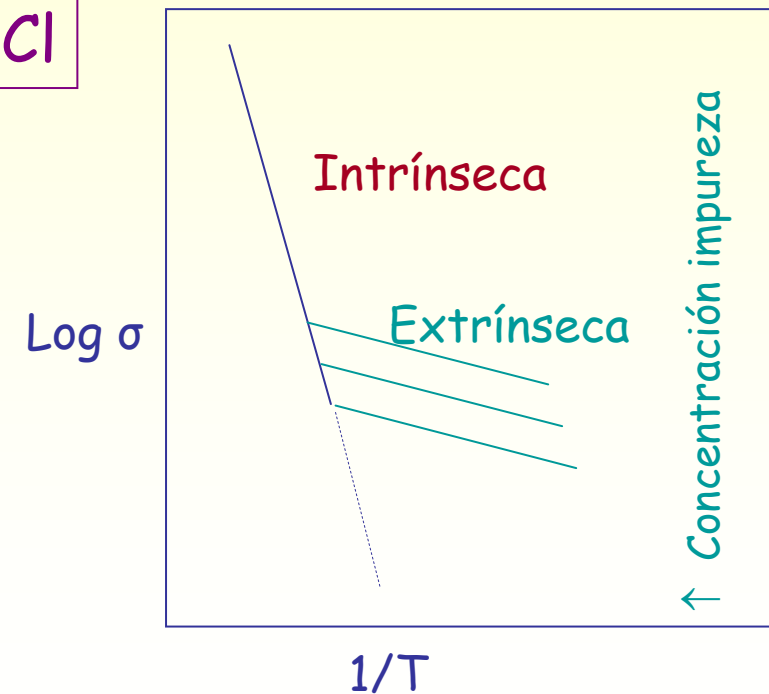
Creación vacantes $\Rightarrow \uparrow \uparrow \sigma$

- Tratam. Térmicos: $\uparrow \uparrow$ Temp. $\Rightarrow \uparrow \uparrow$ vacantes intrínsecas
- DOPADO con Impurezas aliovalentes $\Rightarrow \uparrow$ vacantes extrínsecas (neutralidad)

$$n_s = N \exp\left(-\frac{\Delta H_{Schottky}}{2KT}\right)$$



Conductividad iónica en cristales NaCl dopados

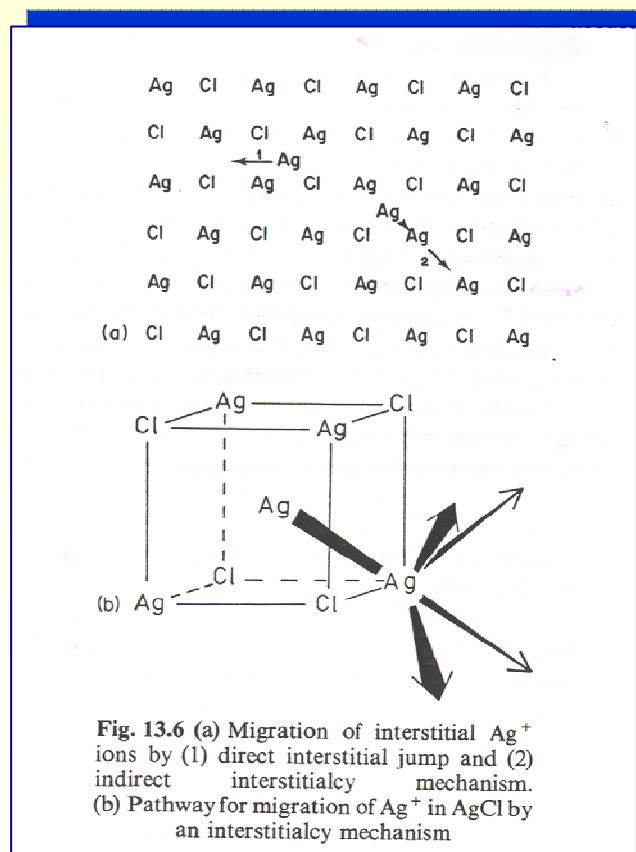


Por INTERTICIALES

AgCl

(estructura tipo NaCl \Rightarrow defectos Frenkel)

$\sigma \Rightarrow$ movilidad Ag^+ intersticial $>$ movilidad vacantes Ag^+



Mecanismos:

- Directo: 1)
- Indirecto: 2): Experimentalmente

Con creación vacantes:

Impurezas aliovalentes \Rightarrow \uparrow vacantes extrínsecas
(neutralidad)



$$[\text{Ag}^+]_{\text{Interstitial}} \times [\text{Ag}^+]_{\text{vacantes}} = \text{cte}$$

$\uparrow \text{Cd}^{2+}$ (Región I: extrínseca) $\Rightarrow \uparrow\uparrow [\text{Ag}^+]_{\text{vacantes}} \Rightarrow \downarrow\downarrow [\text{Ag}^+]_{\text{Interstitial}} \Rightarrow \downarrow\downarrow\sigma$

$\uparrow\uparrow\uparrow \text{Cd}^{2+}$ (Región II: extrínseca) $\Rightarrow \uparrow\uparrow [\text{Ag}^+]_{\text{vacantes}} \Rightarrow \uparrow\uparrow\sigma$

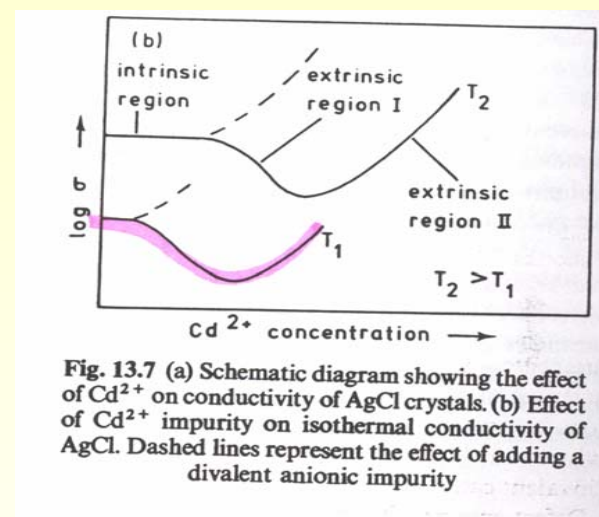
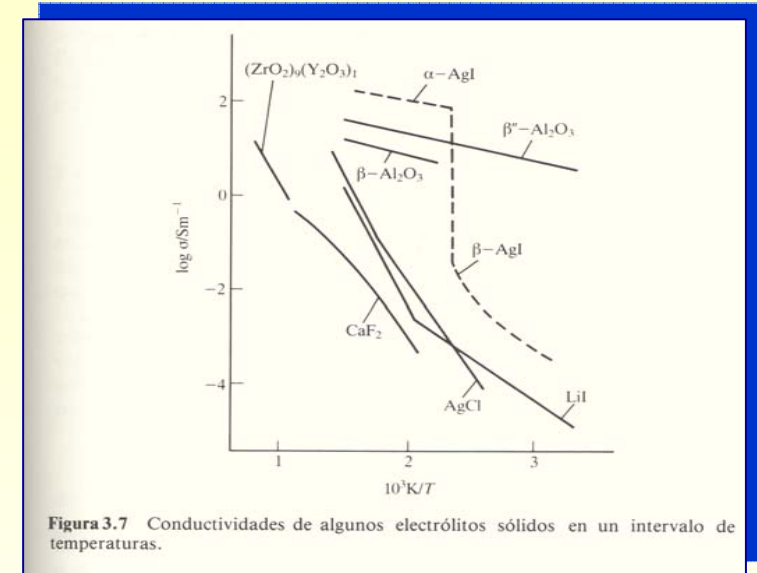


Fig. 13.7 (a) Schematic diagram showing the effect of Cd^{2+} on conductivity of AgCl crystals. (b) Effect of Cd^{2+} impurity on isothermal conductivity of AgCl. Dashed lines represent the effect of adding a divalent anionic impurity

- Sólidos con una **elevada conductividad iónica**, intermedios entre cristales típicamente iónicos y electrolitos líquidos

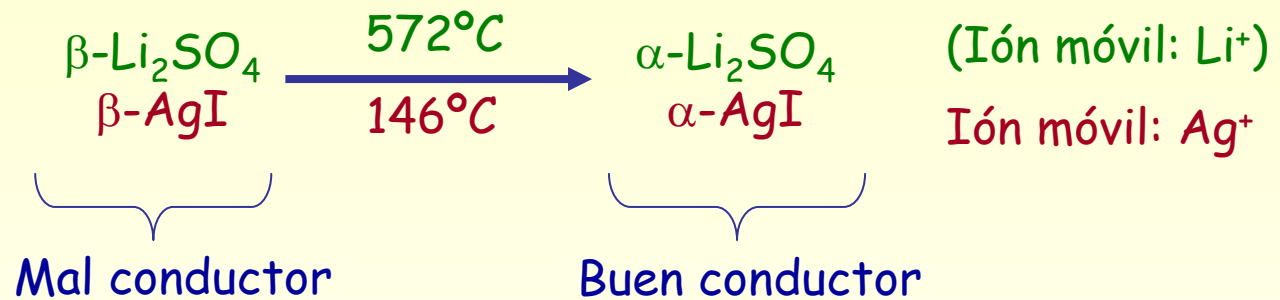
¿A que se debe esta elevada $\sigma_{\text{iónica}}$?

- **Estructuras especiales:** "Subred regular" con iones en posiciones fijas + "Subred líquida" que permiten el movimiento libre de iones.
- **Gran concentración de especies móviles y pequeña energía de activación para los iones**



- Existen a $\uparrow\uparrow T$

– \Rightarrow Transformaciones polimórficas



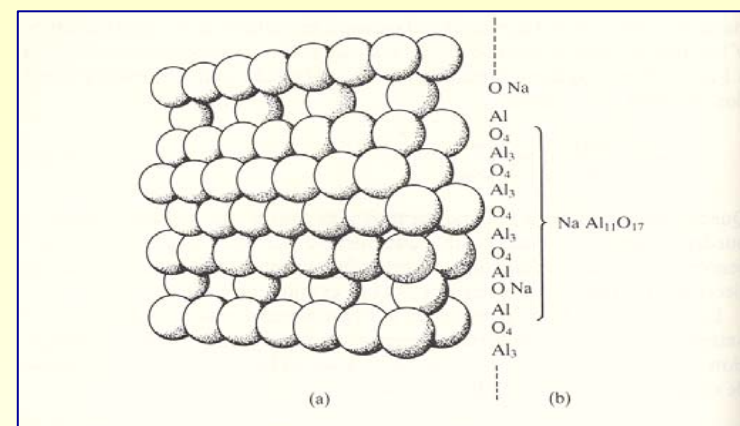
– $\Rightarrow \uparrow\uparrow$ concentración de defectos con la temperatura

Excelente conductor iónico: ZrO_2 ($T \cong 600^\circ\text{C}$, $\uparrow\uparrow$ vacantes aniónicas)

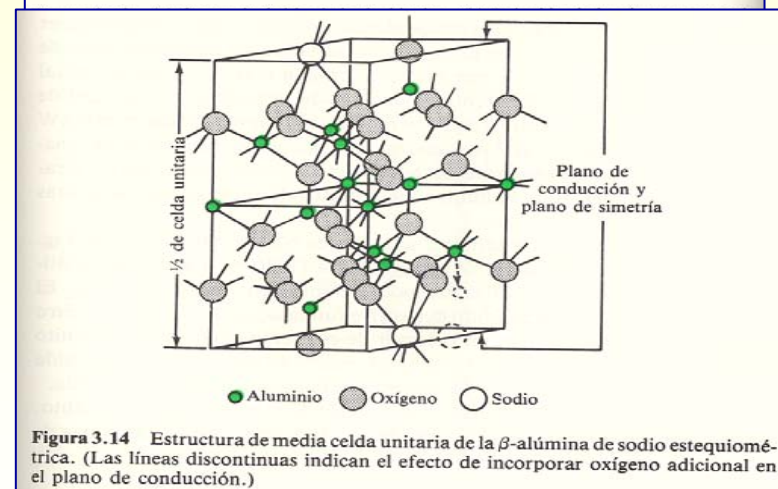
- $(\text{M}_2\text{O} \cdot n\text{X}_2\text{O}_3)$, $n = 5-11$
M = cation monovalente (alcalinos, Cu^+ , Ag^+ , NH_4^+ , ...)
X = cation trivalente (Al^{3+} , Ga^{3+} , Fe^{3+} , ...)
- **Impte:** β -alúmina de sodio (M= Na^+ y X= Al^{3+})
 $(\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3) \rightarrow \text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$
- Diferentes variedades:
 β : $n = 8-11$,
 β'' : $n = 5-7$ (rica en sodio): más conductora ($\text{M}_2\text{O} \cdot 5-6 \text{X}_2\text{O}_3$)
- Forma No Estequiométrica: $\uparrow\uparrow\text{Na} \Rightarrow \uparrow\sigma$ (neutralidad $\uparrow\uparrow\text{Oxido}$), $\Rightarrow 5$ capa deficiente de óxido

β -alúmina (Na^+ móviles)

- Estructura en capas: capas compactas de O^{2-} , pero a cada quinta capa le faltan tres cuartas partes de oxígenos. Na^+ ocupan posiciones en la capa deficiente de oxígeno. Las otras cuatro capas: Al^{3+} en h_0 y h_+ (\cong bloques de espinela MgAl_2O_4).



- Ion Na^+ (fácil migración por los planos \Rightarrow sólo planos de conducción):
 - Abundancia de vacantes
 - $\text{Na}^+ < \text{O}^{2-}$



- Existen soluciones sólidas:
 - Tamaño óptimo:
 - $\uparrow \sigma$ y $\downarrow E_a$ (Na^+ y Ag^+)
 - Tamaño mayor
 - $\downarrow \sigma$ y $\uparrow E_a$ (K^+ y Tl^+)
 - Tamaño menor
 - $\downarrow \sigma$ y $\uparrow E_a$ (Li^+)

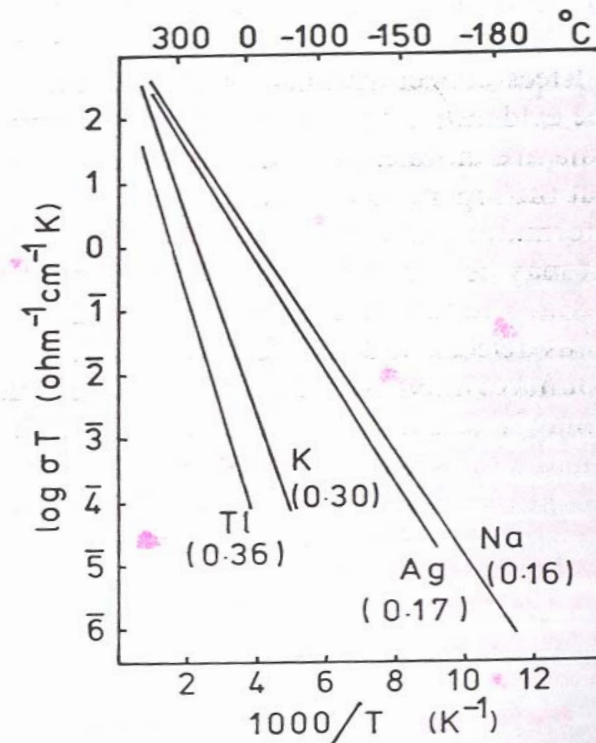
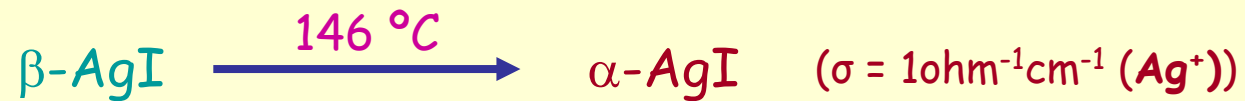


Fig. 13.14 Conduction of some single crystal β -aluminas. Activation energies, in electronvolts, are in parentheses. (From Whittingham and Huggins, 1972, p. 139)



Wurtzita: hcp de I⁻
Ag⁺ en h₊

bcc de I⁻
Ag⁺ distribuida estadísticamente entre 32
posiciones (12 h₊ + 24h_{trigonales})

¿Por qué?

- carga iones baja: Ag⁺
- Baja coordinación durante movimiento (Ag⁺ desde h₊ a h₊ pasando por posiciones trigonales)
- anión muy polarizable: I⁻.
- ↑↑ n^o posiciones vacías

Otros conductores relacionados con α -AgI

Estructura Aniónica			
Bcc	Fcc	Hcp	otras
α -AgI	α -CuI	β -CuBr	RbAg ₄ I ₅
α -CuBr	α -Ag ₂ Se		
α -Ag ₂ S	α -Cu ₂ Se		
α -Ag ₂ Se	α -Ag ₂ HgI ₄		

- Estabilización α-AgI a baja temp. ⇒ Sustituciones aniónicas o catiónicas

RbAg₄I₅: 1:4 de RbI:AgI (σ = 0.25 ohm⁻¹cm⁻¹ a RT)

Estructura: Ag⁺ en h₊ distribuidos al azar en una red de I⁻ con Rb en h₀

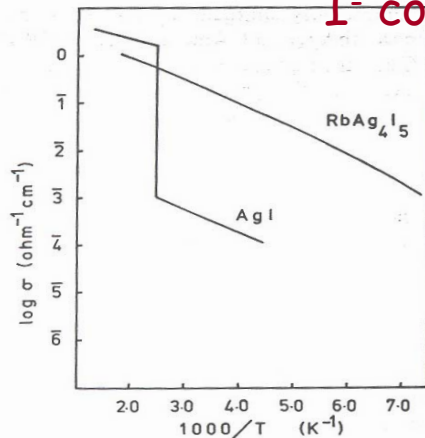


Fig. 13.16 Conductivity of Ag⁺ in AgI and RbAg₄I₅

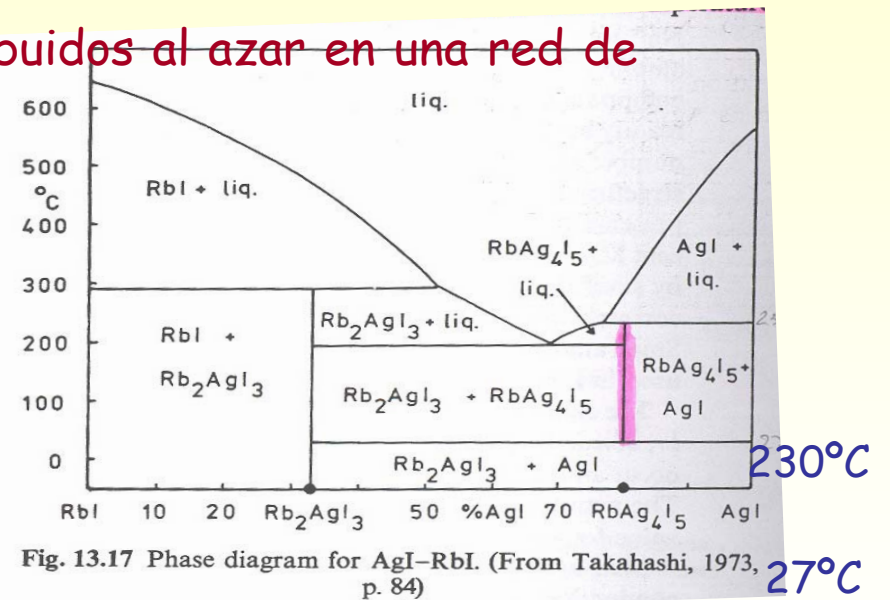


Fig. 13.17 Phase diagram for AgI-RbI. (From Takahashi, 1973, p. 84)

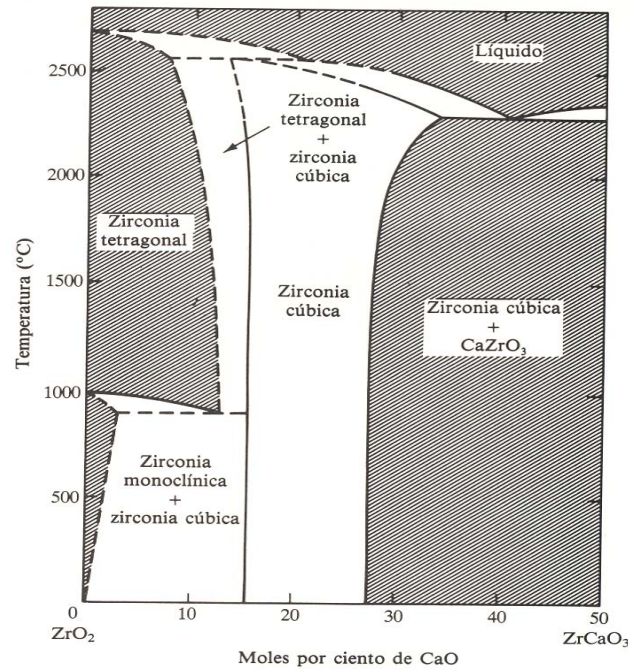
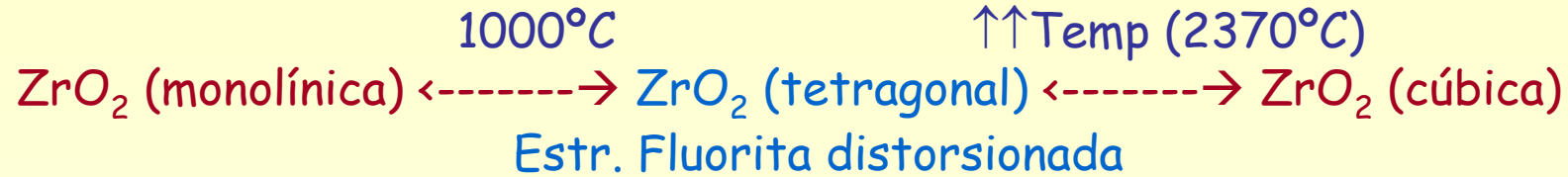


Figura 3.11 Diagrama de fases del sistema pseudobinario CaO- ZrO_2 . La fase cúbica de zirconia estabilizada con calcio ocupa la banda central del diagrama y es estable hasta alrededor de $2400^\circ C$.

$ZrO_2 + 15-28\% CaO \Rightarrow$ estabilización de la fase cúbica a RT

Sustitución de Zr^{4+} por $Ca^{2+} \Rightarrow$ vacantes de O^{2-}



Nivel dopado $\uparrow\uparrow \Rightarrow \uparrow\uparrow$ vacantes



Buen conductor aniónico

- Ventajas:
 - Es material refractario ($1500^{\circ}C$)
 - Es muy buen conductor iónico de oxígeno

$$1000^{\circ}C: 85\% ZrO_2 + 15\% CaO \quad \sigma_{max} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1} (E_a=1.3 \text{ eV})$$

- Desventajas:
 - No es tan buen conductor iónico como los electrolitos de sodio y plata
- Otros:
 - Toria (ThO_2)
 - Hafnia (HfO_2)