

"EFECTO DE CERAMICAS REFRACTARIAS SOBRE LAS PROPIEDADES  
DEL SUPERCONDUCTOR  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$  " I.  $Al_2O_3$

P. Del Angel, J. M. Domínguez, C. Falcony<sup>+</sup>, O. Guzmán, A. Montoya  
y L. Vicente<sup>++</sup>.

Instituto Mexicano del Petróleo, ICA, Apdo. postal 14-805,  
07730 México, D.F.

Resúmen:

Se ha estudiado de manera sistemática el efecto de la adición de alúmina sobre las propiedades del superconductor  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ . Los sólidos fueron caracterizados por medio de difracción de rayos X, microscopía electrónica de transmisión y de barrido con EDS y medidas de resistencia. Se observan pérdidas parciales de resistencia junto con un decremento de la temperatura crítica de transición al estado superconductor. Se concluye que las pérdidas parciales de resistencia pueden ser resultado de fases parcialmente SC atrapadas en masas cerámicas no SC.

INTRODUCCION

Desde el descubrimiento de la perovskita superconductor (SC)  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$  (1-3) se ha manifestado gran interés en sus propiedades debido a la simplicidad de su síntesis, su temperatura de transición SC ( $T_c=90$  K) y su carácter no metálico. Tratando de elucidar el posible mecanismo causante del estado superconductor, se ha estudiado el efecto de la sustitución de algunos elementos; así, se han reportado los efectos de la sustitución del Cu por una gran variedad de elementos metálicos (4-6) (Fe, Co, Ni, Zn, Ga, Al). La adición sistemática de estos elementos hace decrecer progresivamente la temperatura de transición, en tanto que la sustitución del catión Y, aún por tierras raras fuertemente magnéticas, parece tener poco efecto en la  $T_c$ . Por otra parte, la presencia de impurezas y defectos estructurales también puede tener influencias en las propiedades superconductoras.

Otro tipo de estudio que es de importancia para el uso futuro de este superconductor es su reactividad (7) con respecto a diferentes sustratos. Esto es fundamental en la preparación de monocristales y películas delgadas, donde deben minimizarse las reacciones SC/sustrato. En este trabajo se ha realizado una investigación sistemática de la influencia sobre las propiedades del SC citado de sustratos usados comúnmente

en la química de sólidos. En esta primera parte abordamos el caso de la alfa alúmina ( $\alpha-Al_2O_3$ ).

EXPERIMENTAL

Para examinar el efecto de la cerámica sobre el SC, se prepararon una serie de mezclas de  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$  ortorrómbico (lo denotaremos por fase 123) y  $\alpha$ -alúmina en diferentes proporciones en peso (en nuestra notación, por ejemplo  $x=0.1$  significa 90% de 123 y 10% de alúmina). Las muestras fueron empastilladas y se sometieron a un tratamiento de 950 °C durante 15 hrs con flujo de oxígeno.

El compuesto 123 se preparó a partir de  $Y_2O_3$ , CuO y  $BaCO_3$  por medio de la técnica de reacción en estado sólido. El análisis de difracción de rayos X mostró que las muestras preparadas correspondieron a la fase ortorrómbica 123.

La caracterización de las muestras 123/alúmina se llevó a cabo por: 1) difracción de rayos X para la identificación de las fases, 2) microscopía electrónica de transmisión y de barrido con EDS para la información morfológica, distribución de las fases y análisis composicional y 3) medidas de resistencia.

RESULTADOS

1.-DIFRACCION DE RAYOS X.

La fig. 1 muestra la comparación entre el patrón de difracción de la fase 123 y las

+ CINVESTAV - I.P.N.

++ Dirección:

Facultad de Química, UNAM.

las diferentes muestras tratadas. Como puede apreciarse, la mayoría de las reflexiones de la fase 123 se conservan siempre, pero se observa un decremento en la intensidad de los picos, lo que puede interpretarse como un efecto de "apantallamiento" debido a la presencia de la fase alúmina. A medida que aumenta la concentración de impurezas se observa la aparición de fases nuevas. Un estudio detallado nos llevó a identificar las fases  $BaAl_2O_4$  y  $Ba_3Al_2O_6$ . Hay más evidencia adicional proporcionada por la técnica de EDS como se verá en la sección siguiente.

La cantidad de las diferentes fases presentes se manifiesta por la intensidad de los picos de difracción; los más grandes corresponden a la fase 123.

La conclusión que resulta de esto, es que el sistema consta básicamente de una matriz de 123 y pequeñas cantidades (que aumentan proporcionalmente con la cantidad de alúmina incorporada) de las otras fases que se forman como productos de reacción.

## 2.- MICROSCOPIA ELECTRONICA (TEM Y SEM).

Por medio de los patrones de difracción electrónica se llevó a cabo la identificación de la fase 123. Además se obtuvo la distribución de las diferentes fases presentes. La fig. 2 es una fotomicrografía de una de las muestras tratadas. Un análisis "puntual" (500 Å) mediante EDS con un programa de software cuantitativo muestra que la razón atómica Y:Ba:Cu es 0.18:0.32:0.46 lo que concuerda bien con la estequiometría de la fase 123. La fase 211 ( $Y_2BaCuO_5$ ) está presente en muy pequeñas cantidades y el análisis detallado de los patrones de difracción muestra que se encuentran presentes también cristales de  $BaAl_2O_4$  y  $Ba_3Al_2O_6$ .

La distribución elemental sobre diversas áreas del material sintetizado fué obtenida mediante la técnica de mapeos de rayos X; esta modalidad permite apreciar la distribución espacial de los elementos que componen la muestra: Y, Ba, Cu, y Al, de manera que es posible determinar el estado de agregación de impurezas (aluminio en este caso). La fig. 2 contiene además la serie de mapeos de emisión de rayos X por elemento, de los cuales se deduce una distribución homogénea del aluminio y una concentración heterogénea de los elementos Y, Ba, Cu.

## 3. MEDIDAS DE RESISTENCIA.

Estas medidas se realizaron utilizando el método estándar de los cuatro puntos. La fig. 3 muestra la dependencia de R con la temperatura para las diferentes muestras. Hay dos aspectos importantes:

i) La  $T_c$  decrece sistemáticamente al aumentar el contenido de la impureza, pero se pasa de un comportamiento metálico

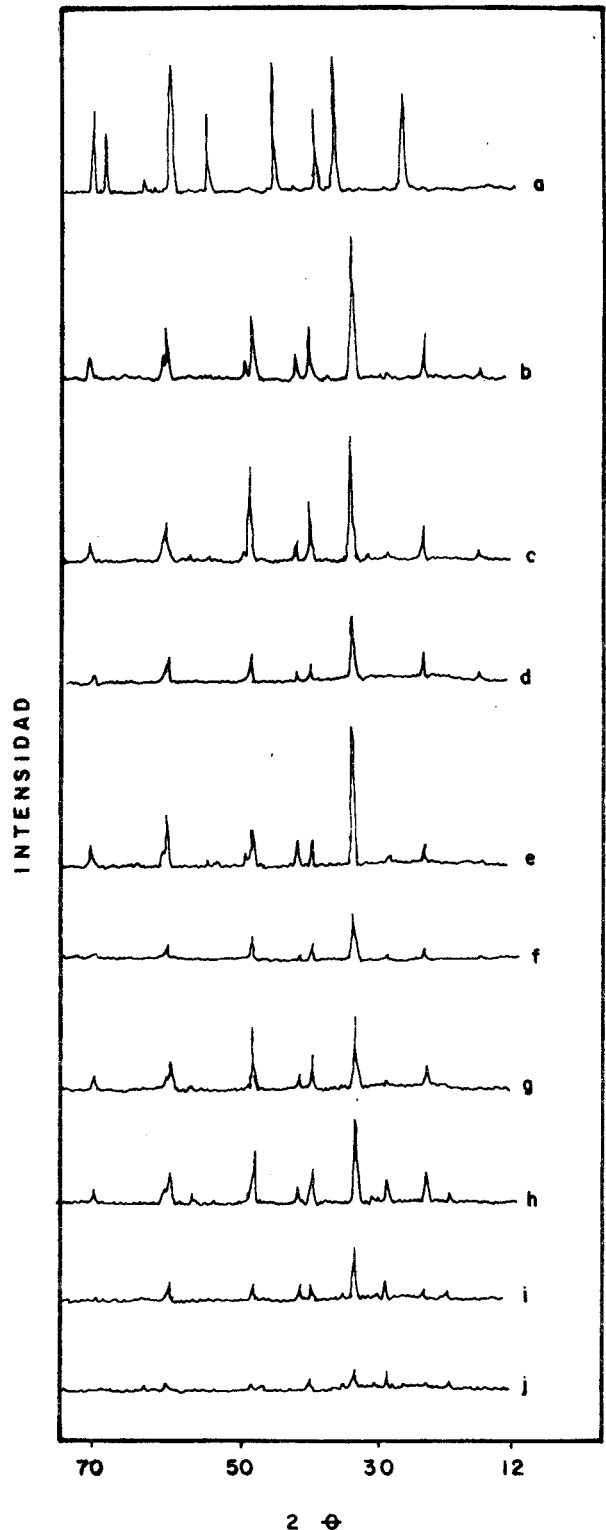


Fig. 1. Patrones de difracción de rayos X. a) alfa alúmina, b) fase 123, c)  $x=0.005$ , d)  $x=0.01$ , e)  $x=0.03$ , f)  $x=0.05$ , g)  $x=0.07$ , h)  $x=0.09$ , i)  $x=0.12$ , j)  $x=0.15$ .

se inicia en  $T = 65 \text{ K}$  y  $(T_c)_{R=0} = 56 \text{ K}$ . Para  $x = 0.09$ , la segunda caída  $R=0$  se inicia en  $T = 43 \text{ K}$  y  $(T_c)_{R=0} = 18 \text{ K}$ . Finalmente, como se ha ya mencionado, para  $x = 0.12$  el sistema deja de ser SC.

#### DISCUSION GENERAL Y CONCLUSIONES.

En el sistema 123/ $\alpha$ -alúmina sometido al tratamiento indicado, se forman fases nuevas, como la fase 211 y las fases  $\text{BaAl}_2\text{O}_3$  y  $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ .

La presencia creciente de estas fases está relacionada directamente con la disminución de la  $T_c$ . Entonces, la interpretación de las caídas de resistencia en función de la temperatura se daría en términos de un modelo de percolación, no en el sentido usual de una transición brusca a medida que se añaden impurezas, sino en el sentido de que las fases formadas (que son aislantes) obstruyen posibles "caminos de conducción eléctrica", modificando el carácter metálico (a semiconductor y luego aislante) de la muestra original. El comportamiento  $R$  vs  $T$  es una caracterización global de las trayectorias de conducción que en última instancia deben depender de la interconexión entre los granos superconductores.

#### REFERENCIAS.

1. C.W. Chu, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, Z.U. Huang y Y.Q. Wang, Phys. Rev. Lett. 54, 405 (1987).
2. M.K. Wu, J.R. Ashburn, C.J. Torng, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, Z.J. Huang, Y.Q. Wang y C.W. Chu, Phys. Rev. Lett. 58, 908 (1987).
3. R.J. Cava, R.B. Van Dover, B. Batlogg y E.A. Reitman, Phys. Rev. Lett. 58, 408 (1987).
4. J.M. Tarascon, P. Barboux, P.F. Miceli, C.H. Green, G.W. Hull, M. Eibschutz y S.A. Sunshine, Phys. Rev. B37, 7458 (1987).
5. Y. Maeno, T. Tomita, M. Kyogoku, S. Awaji, Y.A. Oki, K. Hoshino, A.A. Minami y T. Fujita, Nature 328, 512 (1987).
6. Y. Maeno, M. Kato, Y. Aoki y T. Fujita, Jpn. Journ. Appl. Phys. 26, L1982 (1987).
7. C.T. Cheung y E. Ruchenstein, J. Mat. Res. 4, 1 (1989).

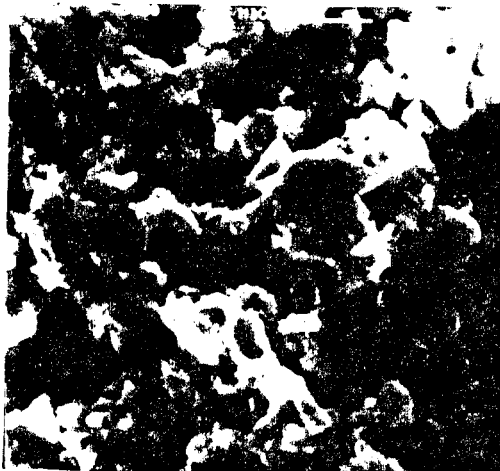


Fig. 2.a) Fotomicrografía de una muestra de 123/alúmina..

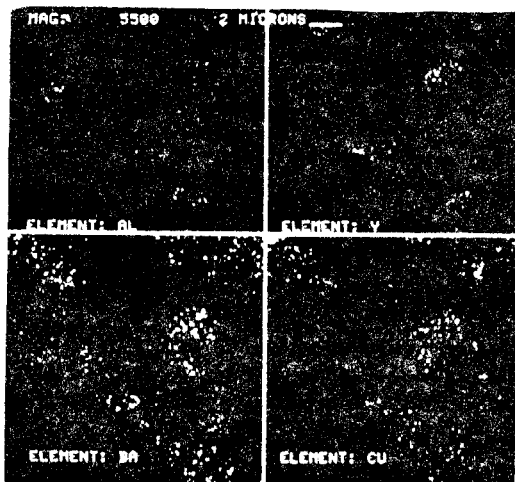


Fig. 2.b) Serie de mapeos de emisión de rayos X para los elementos Al, Y, Ba, Cu.

( $R$  disminuye al disminuir  $T$ ) para  $x = 0.03$  a otro característico de los semiconductores ( $R$  aumenta al disminuir  $T$ ) para  $x = 0.05, 0.07, 0.09$ , entonces, se tiene pues una semiconductividad incipiente. Para  $x = 0.12$  el material se ha vuelto completamente semiconductor (no hay  $T_c$  de transición) y a concentraciones mayores de impurezas, el sólido se convierte en un perfecto aislante.

ii) la transición se realiza en dos escalones; el primero de ellos se inicia siempre a  $90 \text{ K}$ . La interpretación más adecuada es la presencia de fases mezcladas. Una de ellas es claramente la fase 123 con  $T_c$  de  $90 \text{ K}$ . La segunda caída de resistencia depende del valor de  $x$ . En efecto, para  $x = 0.03$

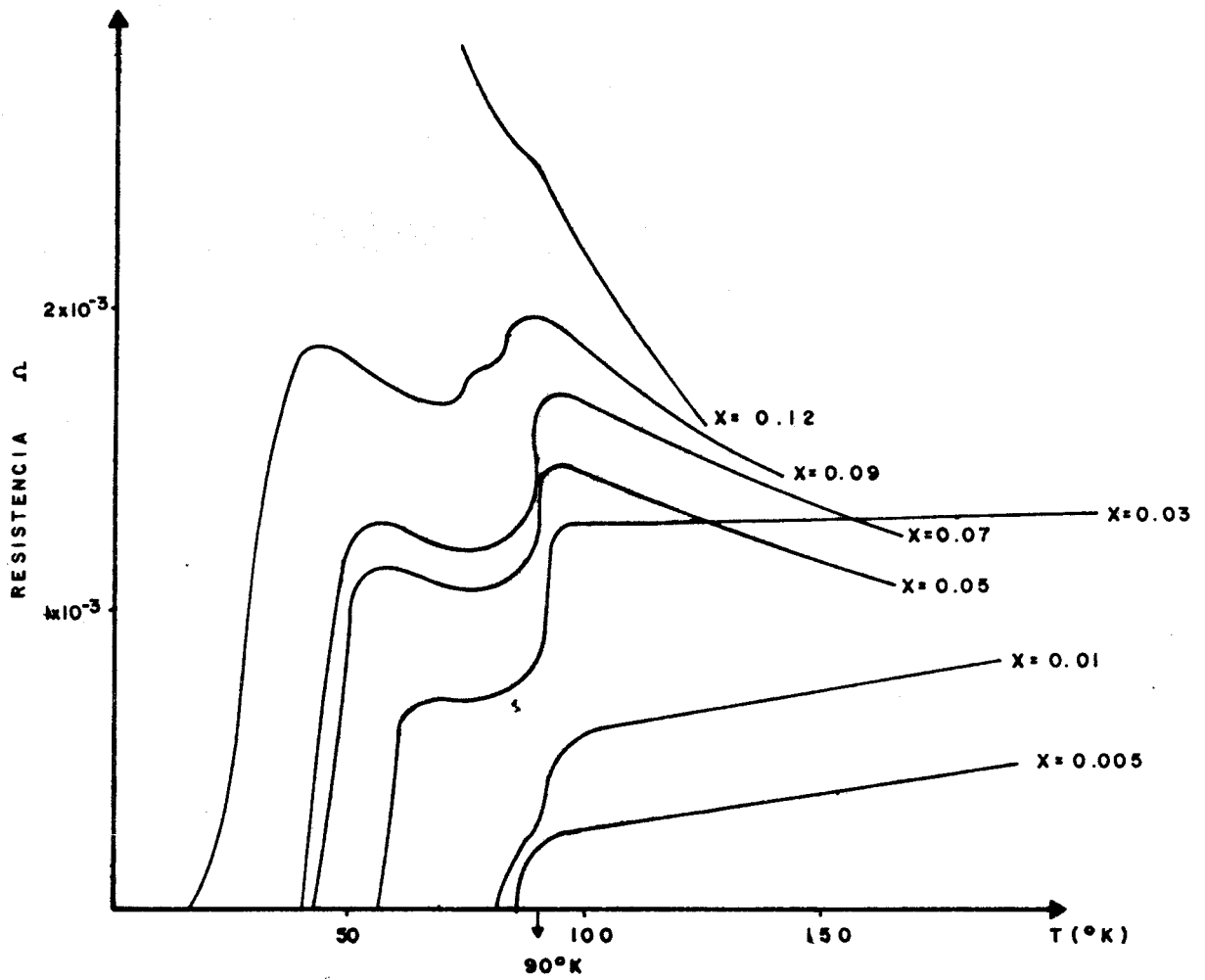


Fig. 3 Curva de Resistencia vs Temperatura para diferentes muestras. Algunas curvas han sido multiplicadas. Así, hay un factor de 2 para la curva de  $x=0.03$ , de 10 para  $x=0.05$ , de 50 para  $x=0.07$ , de 500 para  $x=0.09$  y de  $1.5 \times 10^5$  para  $x = 0.12$ .