

SINTESIS DE LAS CERAMICAS SUPERCONDUCTORAS $RBa_2Cu_3O_{7-x}$ (R=Y, La) BAJO CONDICIONES 'SUAVES' DE REACCION

C. Tabares-Muños, V. Pacheco-Espejel, M. Sosa-Rivadeneira y M.E. Mendoza-Alvarez

Instituto de Física, Universidad Autónoma de Puebla
Apdo. Postal J-48, Puebla, Pue. México.

La obtención de la fase ortorrómbica superconductora de los óxidos mixtos $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ y $LaBa_2Cu_3O_{7-x}$ es muy sensible a las condiciones experimentales de la reacción en estado sólido y tratamientos térmicos posteriores. Los resultados de la síntesis, caracterización química, estructural y eléctrica presentados en este trabajo muestran que es posible reducir la temperatura a la cual se realiza la reacción así como el número y tiempo de sinterizados para obtener la fase superconductora.

INTRODUCCION

Desde que fué reportado el comportamiento superconductor en el óxido mixto $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ($YBCO$) con una temperatura crítica $T_c = 90K^1$ han sido preparados diversos compuestos lantánidos isoestructurales con fórmula general $RBa_2Cu_3O_{7-x}$ donde $R = Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb$ y Lu con una $T_c = 90K^2$.

La sustitución del itrio por el lantano en el $YBCO$ es excepcional ya que se pueden obtener dos fases superconductoras con la "misma" estequiometría, una tetragonal $P4/m$ cuya T_c máxima reportada es de 50 K y otra ortorrómbica $Pmmm$ con una T_c máxima de 72 K³. La transición de fase estructural tetragonal — ortorrómbica ocurre a 700°C para $YBCO^4$ y a 350°C para $LBCO^5$.

Las condiciones reportadas para la síntesis, sinterización y oxigenación de ambos compuestos implican el empleo de temperaturas elevadas y largos tratamientos térmicos⁶⁻⁸ siendo en pocos casos considerado el hecho de que el $YBCO$ presenta una fusión incongruente⁹ y que en el caso del sistema $La_2O_3 - BaO - CuO$ se forma una solución sólida $(Ba_{2-z}La_z)LaCu_3O_{7-x}$ ($z = 0.095$ a 0.578)¹⁰.

El objetivo del presente trabajo fué encontrar condiciones más "suaves" y de mayor rendimiento para la obtención de estos superconductores, ya que además de evitar la formación de fases indeseables tales como: Y_2BaCuO_5 , $BaCuO_2$, Y_2BaO_4 , $Y_2Ba_2O_5$, Y_2BaO_7 , $Y_4Ba_3O_9$ para el caso del $YBCO^{11}$ y de $BaCuO_2$ y La_2CuO_4 en el caso del $LBCO^{12}$, ésta información contribuye al afinamiento de los diagramas de fases correspondientes con miras a la obtención de monocristales de buena calidad.

PARTE EXPERIMENTAL

La síntesis fué realizada por medio de la reacción en estado sólido de los óxidos correspondientes y del $BaCO_3$ en cantidades estequiométricas. En el caso del $LBCO$ se realizaron algunas síntesis con una previa coprecipitación de los oxalatos de La, Ba y Cu . Los reactivos usados fueron de la marca Aldrich, con una pureza del 99.99%. Una vez realizada la reacción, los productos se molieron en un mortero de ágata y se empastillaron a una presión aproximada de 90 Kg/cm². Los gases empleados en los tratamientos térmicos fueron de alta pureza y con un flujo de 2 psi. La temperatura fué medida con un termopar cromel-alumel (síntesis) y Pt-Pt/Rh (sinterización y oxigenación). Las condiciones empleadas se resumen en las Tablas 1 y 2.

La cuantificación del contenido de oxígeno se realizó por yodometría¹¹; los difractogramas de rayos X se obtuvieron en un difractómetro automático para polvos, usando radiación de CuK_α , 30 kV, 20 mA, con una detección de $2-4 \times 10^3$ impulsos/seg, con un barrido entre $2\theta = 10^\circ$ y 70° ; para las mediciones de la resistencia en función de la temperatura (método de cuatro puntas), se colocaron electrodos con pintura de plata (Epo-Tek 417) y alambre de Cu blindado, la corriente aplicada a las muestras fué de 10 mA con una fuente de corriente continua (Keithley 224), el voltaje fué medido con un nanovoltímetro (Keithley mod. 180); el sistema de enfriamiento (Air Products) provisto con un termopar cromel-alumel.

RESULTADOS Y DISCUSION

Las tres reflexiones más intensas para $YBCO$ están en $2\theta = 32.8^\circ, 58.3^\circ$ y 46.7° ; la fase ortorrómbica de este

compuesto se caracteriza por reflexiones dobles centradas en $2\theta = 46.7^\circ$ y 58° .¹⁴ La figura 1(a) corresponde a un difractograma de una muestra preparada bajo las condiciones reportadas usualmente en la literatura (ver Tabla 1 síntesis S3) y la 1(b) presenta el difractograma obtenido de una muestra sintetizada bajo condiciones suaves (ver en la Tabla 1 síntesis S4). Es evidente en ambas la presencia de la fase ortorrómbica, aunque hay una mejor definición en los dobletes de la muestra proveniente de la síntesis S4.

El $LaBa_2Cu_3O_{7-y}$ tiene un patrón de difracción cuyas tres reflexiones más intensas están en $2\theta = 32.3^\circ, 57.5^\circ$ y 46.2° ; la fase ortorrómbica presenta dobletes en $2\theta = 46.6^\circ, 57.8^\circ$ y 67.5° .⁸ Un difractograma típico de este compuesto se muestra en la figura 2(a) el cual concuerda con los reportados en la literatura, los difractogramas 2(b) y 2(c) corresponden a una muestra tratada en atmósfera de O_2 y N_2 respectivamente, en ambos casos se observan las reflexiones de la fase ortorrómbica, la diferencia en ellos radica en la supresión de las reflexiones que se encuentran en $2\theta = 28.8^\circ, 29.5^\circ$ y 30.5° cuando se trabaja en atmósfera de N_2 , y que se han reportado como características de la fase $BaCuO_2$, que es una fase que compete con la fase superconductor y que por consiguiente al eliminarla deberíamos observar un aumento en el rendimiento de la reacción, sin embargo esto no es evidente en los difractogramas, lo que permite suponer que ésta fase indeseable está presente en pequeñas cantidades.

La figura 3 muestra las curvas del comportamiento del voltaje en función de la temperatura para muestras de $YBCO$ (a) y (b) y para muestras de $LBCO$ (c) y (d). En ellas se observan T_c (onset) del orden de 90 K para $YBCO$ y 80 K para $LBCO$.

CONCLUSIONES

Es posible obtener las cerámicas ortorrómbicas superconductoras $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ y $LaBa_2Cu_3O_{7-y}$ realizando la reacción de estado sólido a temperaturas del orden de los 900°C , tiempos de sinterización cortos y oxigenando en una sola ocasión a una temperatura inferior a la temperatura de la transición estructural tetragonal-ortorrómbica.

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Gerardo Contreras (ESFM-IPN) por la realización de los difractogramas de rayos X. Este trabajo fué parcialmente financiado por el CONACyT (Convenio P228CCOX880574) y la DGICSA-SEP (Convenio 008-01-0141).

REFERENCIAS

1. M.K. Wu, J.R. Ashburn, C.J. Torng, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, Z.G. Huang, Y.Q. Wang y C.W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 908 (1987).

2. J.T. Market, Y. Dalichaouch y M.B. Maple en "Physical Properties of High Temperature Superconductors I" D.M. Ginsberg Editor, World Scientific, Singapur (1989).
3. Y. Song, J.P. Golben, S. Chittipeddi y J.R. Gaines, *Phys. Rev. B* **38**, 4605 (1988).
4. D. Shi, *Phys. Rev. B*, **39**, 4299 (1989).
5. M. Izumi, K. Uchinokura, A. Maeda y S. Tanaka, *Jap. J. Appl. Phys.* **26**, 9 L1555 (1987).
6. C.A. Costa, M. Ferretti, C.L. Olcese, M.R. Cimberle, C. Ferdeghini, G.L. Nicchiotti, A.S. Siri y C. Rizzuto, *J. Cryst. Growth* **85**, 623 (1987).
7. P.J. Ouseph y M.R. O'Bryan, *Phys. Rev. B* **41**, 4123 (1990).
8. A. Maeda, T. Yabe, K. Uchinokura y S. Tanaka, *Jap. J. Appl. Phys.* **26**, 8, L1368 (1987).
9. H.J. Scheel y F. Licci, *J. Cryst. Growth* **85**, 607 (1987).
10. C. Dong, J.K. Liang, G.C. Che, S.S. Xie, Z.X. Zhao, Q.S. Yang, Y.M. Ni y G.R. Liu, *Phys. Rev. B* **37**, 5182 (1988).
11. T.W. Huang, N.C. Wu, Y.H. Chou, W.T. Lin, T.C. Wu, T.S. Chin, P.T. Wu, H.H. Yen y Y.C. Chen, *J. Cryst. Growth* **91**, 402 (1988).
12. T. Itoh, M. Uzawa y H. Uchikawa, *J. Cryst. Growth* **91**, 397 (1988).
13. D.C. Harris, M.E. Hills y T.A. Hewston, *J. Chem. Ed.* **64**, 10, 847 (1987).
14. P.K. Gallagher, H.M. O'Bryan, S.A. Sunshine y D.W. Murphy, *Mat. Res. Bull.* **22**, 7 (1987).

TABLA 1 CONDICIONES DE SINTESIS YBCO

SINTESIS	T_{REAC} (°C)	TIEMPO (HRS)	No.DE SINT.	T_{SINT} (°C)	TIEMPO (HRS)	No.DE OXIG.	T_{OXIG} (°C)	TIEMPO (HRS)
S1	950	9.8	4	950	15.5	3	450	8
				920	22.5		450	5
				910	21		460	3.7
				910	26			
S2	970	14.8	3	920	22.5	2	460	7.5
				910	21		410	3
				910	26			
S3	910	11	5	940	9	2	360	4
				905	10		450	3.5
				920	10			
				940	9			
				960	2.5			
S4	950	10.5	3	870	15	1	440	8.3
				860	17.5			
				890	16.5			

TABLA 2 CONDICIONES DE SINTESIS LBCO

SINTESIS	T_{REAC} (°C)	TIEMPO (HRS)	No.DE SINT.	T_{SINT} (°C)	TIEMPO (HRS)	No.DE OXIG.	T_{OXIG} (°C)	TIEMPO (HRS)
SLa-2*	860	12	3	860	12	2	390	4.5
							300	1
SLa-3**	860	12	3	860	12	2	390	4.5
							300	1
SLa-4**	900	5	3	950	12	1	300	1
				950	12			
				900	2(N_2)			
SLa-5*	860	1	2	260	1(O_2)	2	250	1
				860	12		250	1
				860	6(O_2)			
SLa-6**	900	5	3	950	12	2	250	1
				860	6(O_2)		250	5
				860	6(O_2)		400	0.5

* COPRECIPITACION + REACCION EN EDO. SOLIDO

** REACCION EN ESTADO SOLIDO

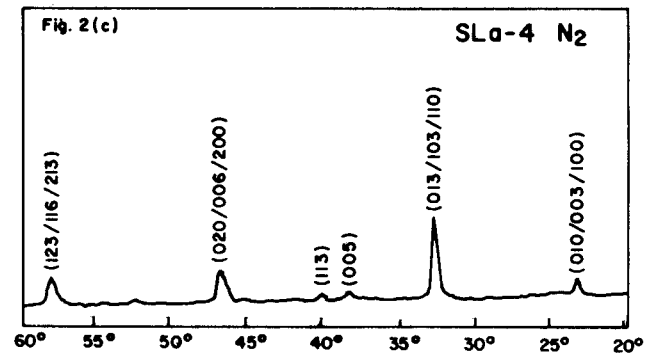
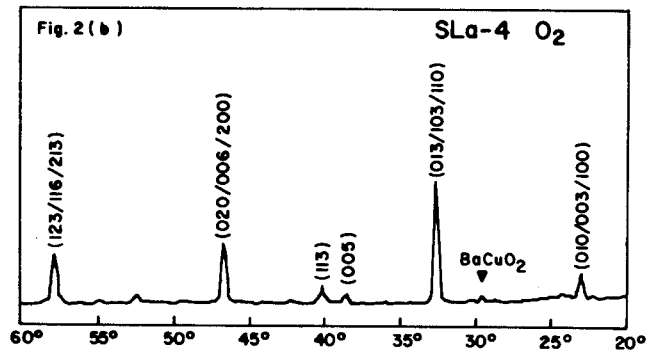
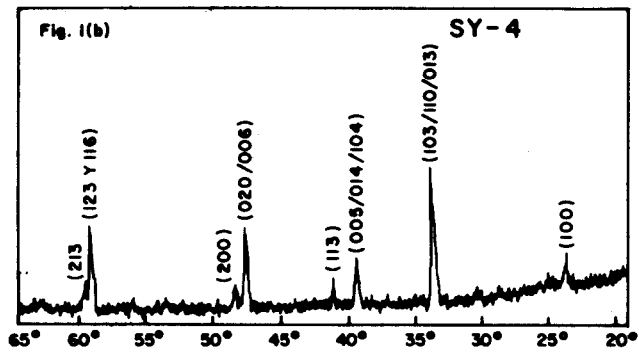
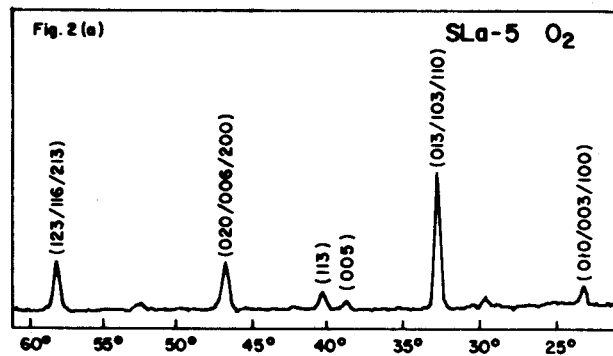
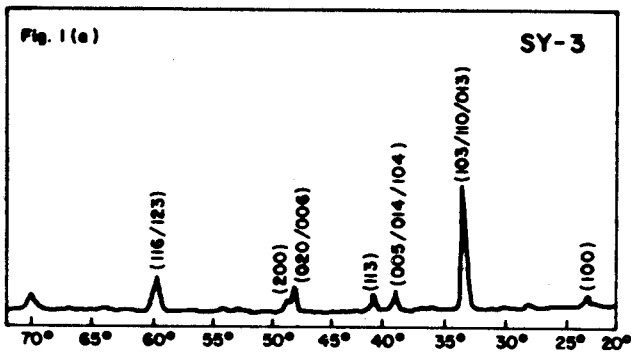


FIGURA 1: Difractogramas de rayos X de YBa₂Cu₃O_{7-x} obtenido por reacción en estado sólido a (a) 950 °C, cinco sinterizados y dos oxigenaciones y (b) 910 °C, tres sinterizados y una oxigenación.

FIGURA 2: Difractogramas de rayos X de LaBa₂Cu₃O_{7-y} obtenido (a) por coprecipitación y posterior reacción en estado sólido a 860 °C, dos sinterizados y dos oxigenaciones; (b) y (c) reacción en estado sólido directa a 900 °C, sinterizado en atmósfera de oxígeno y nitrógeno respectivamente.

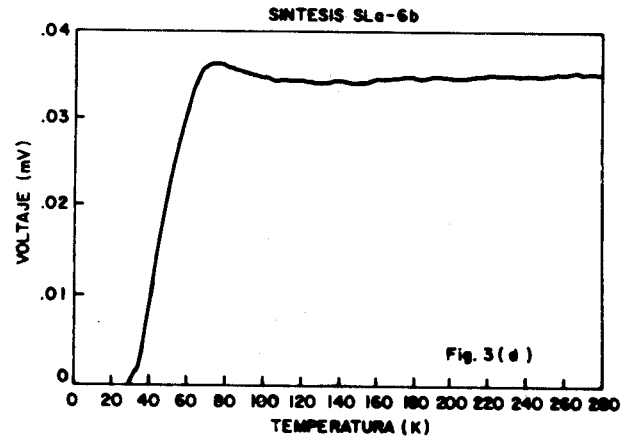
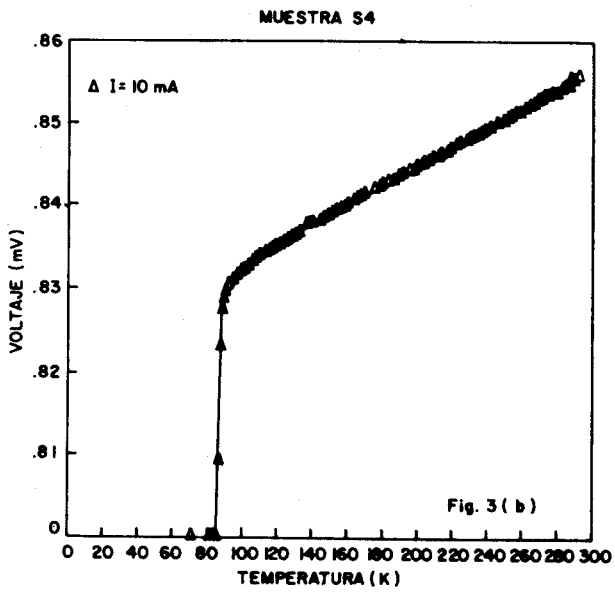
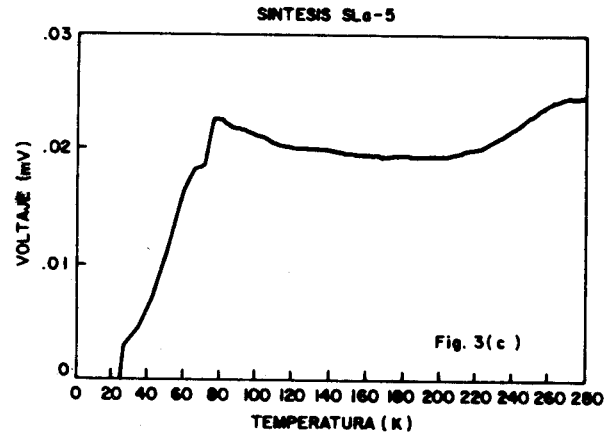
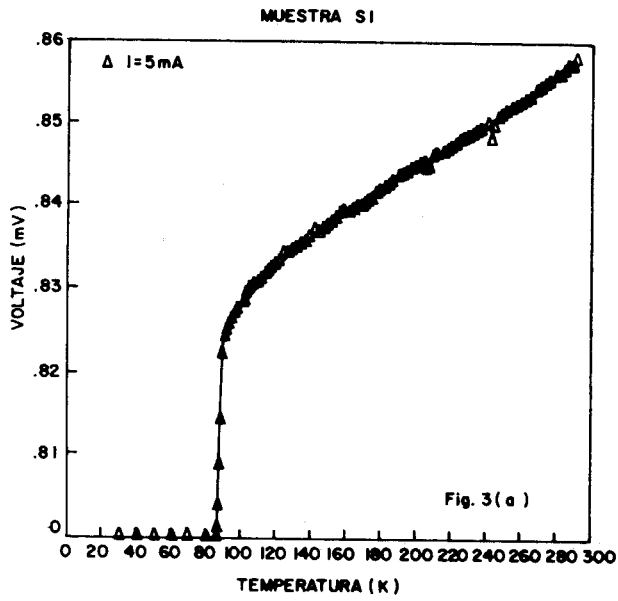


FIGURA 3: Curvas voltaje vs. temperatura de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (a) síntesis S1, (b) síntesis S4; y de $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ (c) síntesis SLa-5 y (d) síntesis SLa-6.