

SECUENCIA DEL ESTUDIO EN SUPERCONDUCTORES DE $Bi - Sr - Ca - Cu - O$.

Elizabeth Chavira Martínez.

Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México,

Apartado postal 70-360, 04510 México D. F., MEXICO.

En este trabajo se presentan los resultados de las propiedades superconductoras del sistema $Bi - Sr - Ca - Cu - O$, al realizar sustituciones parciales de cationes.

Las sustituciones estequiométricas realizadas fueron cationes de (Pb, Sb) en sitios de bismuto; La, Pr, Ti, Ce y K en la posición del estroncio; Eu y Na en los lugares del calcio y el Fe en sitios de cobre. Se observó que al sustituir el La y Pr se incrementa la temperatura crítica (T_c) en las estructuras de uno y dos planos de $Cu - O_2$.

I. INTRODUCCION.

El estudio de los materiales cerámicos superconductores es un tópico de actualidad muy amplio y de gran interés. Por una parte las investigaciones se concentran en los aspectos químicos, tales como la síntesis de los materiales, la creación de nuevas estructuras cristalinas, los diagramas de equilibrio de fases, la estabilidad termodinámica y la cinética de los procesos de reacción. La otra parte son las propiedades magnéticas y de transporte tanto en el estado normal como en el superconductor, porque sirven para aclarar aspectos de los mecanismos microscópicos que inducen los comportamientos físicos tan notables que se presentan en estos cupratos.

A raíz del descubrimiento de los nuevos óxidos superconductores $La_{2-x}Ba_xCuO_{4-d}$ (Bednorz et al., 1986), se inicia una serie de eventos muy importantes que marcan avances espectaculares en las transiciones superconductoras.

En la actualidad los sistemas superconductores que proporcionan las temperaturas críticas más altas, son los compuestos cerámicos basados en bismuto (Michel et al., 1987, Maeda et al., 1988) y talio (Sheng et al., 1988). En estas series de óxidos se han encontrado a la fecha, las más altas temperaturas críticas de 110 K y 125 K respectivamente. La fórmula general para los compuestos a base de bismuto se puede escribir de la siguiente manera:

$Bi_2(Sr, Ca)_{n+1}Cu_nO_{2n+4}$ con $n = 1, 2$ y 3 , donde las composiciones que presentan propiedades superconductoras son: $\{(2:2:0:1), (2:2:1:2) \text{ y } (2:2:2:3)\}$.

Las estructuras cristalinas que presentan estos óxidos son muy parecidas. Están constituidas de planos de $Bi_2 - O_2$ alternados y perovskitas de $(Ca, Sr)O - CuO_2$. Los átomos de (Ca, Sr) estabilizan la estructura deseada y son responsables de las sustituciones químicas en varios sitios

de la red. La presencia de los planos de $Cu - O_2$ en la estructura cristalina son la parte esencial para la superconductividad; ya que la temperatura crítica se incrementa con el aumento del número de planos $Cu - O_2$, a través de la adición o eliminación de átomos de oxígeno o la sustitución de algunos iones metálicos como iones heterovalentes.

Entre los muchos aspectos interesantes que se presentan en los sistemas cerámicos superconductores a base de cobre (Sleight, 1989), se encuentra que las propiedades de transporte se deben tanto a electrones como a huecos. La razón de este comportamiento físico radica fundamentalmente en la forma de la densidad de estados al nivel de Fermi, la cual depende básicamente de la hibridación de los orbitales del cobre y oxígeno. En la estructura cristalina estos orbitales forman enlaces de carácter fuertemente covalente que comparten sus electrones o huecos.

En el caso del compuesto $(La_{2-x}Sr_x)CuO_{4-d}$, al aumentar el contenido de Sr sucede que se incrementa en contenido de huecos en los planos de $Cu - O_2$ obteniéndose un sistema cuyas propiedades están regidas por el transporte de huecos. La contraparte de este ejemplo, es el compuesto de $(Nd_{2-x}Ce_x)CuO_{4+d}$, donde la sustitución de iones Nd ($3+$) por iones cuadrivalentes, como es el caso del Ce , ocasiona que se inyecte un electrón extra hacia los planos de $Cu - O_2$, ocasionando por consiguiente que este sistema conduzca por electrones. Las características de transporte electrónico (Batlogg, 1991), en lo que respecta al tipo de portadores en ambos compuestos, han sido verificadas por mediciones del efecto Hall y el coeficiente de Seebeck.

Ha sido completamente reconocido que los planos de $Cu - O_2$ son la parte esencial para la superconductividad (Lynn, 1990) y en general para el transporte en el estado normal. Una forma de estudiar las propiedades superconductoras como normales es modificando la concentración de

portadores de carga en los planos de $Cu-O_2$, a través de la adición o eliminación de átomos de oxígeno o la sustitución de algunos iones metálicos.

La motivación de nuestro trabajo de investigación es comprender, con más detalle, la forma en la cual los sistemas formados por $Bi-Sr-Ca-Cu-O$ cambian sus características químicas y físicas cuando diferentes especies atómicas sustituyen algunos sitios en la estructura cristalina. Estas sustituciones traen como consecuencia que los compuestos formen soluciones sólidas, varíen su cinética de formación del compuesto y la estabilidad termodinámica, cambien sus propiedades de transporte y algunas veces incrementen su temperatura crítica de transición superconductor.

La importancia de los estudios sustitucionales consiste en que, al hacer sustituciones en sistema no superconductores (La_2CuO_4) o superconductores de baja T_c ($BaPb_{1-x}Bi_xO_3$), se pueda incrementar el número de portadores de carga, favoreciendo así las propiedades eléctricas.

Se realizaron diferentes sustituciones de cationes en la estructura cristalina, con el fin de estabilizar las fases superconductoras ya conocidas o encontrar nuevas fases superconductoras de más alta temperatura crítica.

II. PARTE EXPERIMENTAL.

La preparación de las muestras policristalinas se realizó por reacción al estado sólido a partir de los óxidos u oxisales correspondientes. La mayoría de los reactivos fueron deshidratados de 1 a 3 horas a temperaturas de $300-700^\circ C$. Las reacciones se llevaron a cabo en crisoles de alúmina de alta pureza, iniciando con un calentamiento lento hasta aproximadamente $800^\circ C$ (según la composición) por 12 horas para expeler el gas (CO_2), seguido de una molienda. El material una vez prereaccionado, se pastilla y se coloca a temperaturas mayores de $860^\circ C$ (la temperatura varía según el sistema en estudio) con el objeto que la reacción se complete. Por pueba y error se encontró el tiempo y la temperatura óptimos para completar la reacción. Se observó que el enfriamiento brusco (o templado) era el más adecuado para la obtención de las fases. Con este tipo de enfriamiento, a la temperatura ambiente, se observó el equilibrio existente entre las fases a altas temperaturas (860 grados centígrados).

El proceso de óxido/reducción fue por medio de flujo de oxígeno/argón a temperaturas alrededor de $800^\circ C$, ya que a menores temperaturas no se observaban grandes cambios en sus propiedades.

La identificación de las fases se llevó a cabo por el

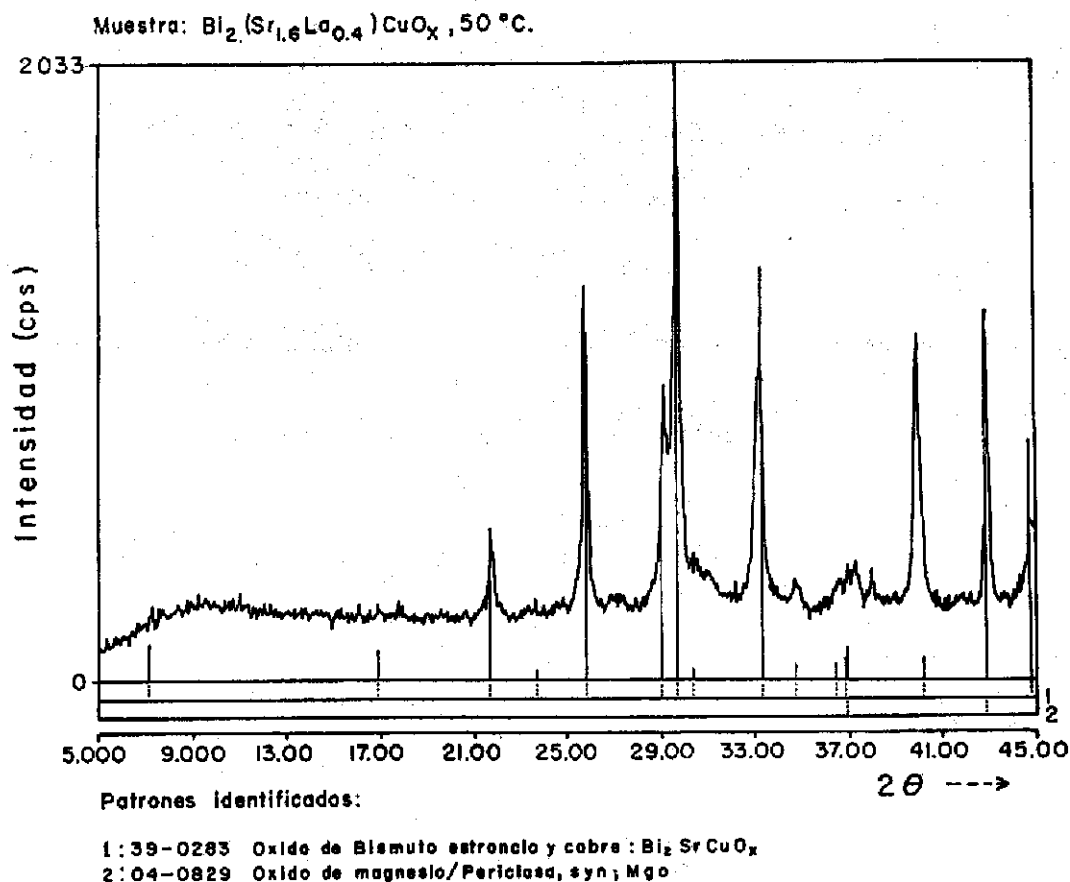


Figura 1. Difractograma de la composición $Bi_2(Sr_{1.6}La_{0.4})CuO_{6+y}$ antes del calentamiento.

método de polvos, usando un difractómetro SIEMENS D-500, con radiación monocromática $CuK_{\alpha 1}$ de alta resolución. También se utilizó un difractómetro de rayos-X (DRX) en polvos de alta temperatura SIEMENS D5000 tipo Θ/Θ , equipado con una banda calefactora de platino, un termopar 10%Rh/Pt y un contador proporcional de posición más sensible que el D500. El parámetro que se varió fue la temperatura. La DRX a alta temperatura se llevó a cabo en atmósfera de aire y rangos de temperatura de 50-1050°C. La velocidad de calentamiento fue de 10°C/s, para que la transferencia de calor a la muestra fuera homogénea. Ya que durante las mediciones es posible observar si ocurren saltos en los valores de la temperatura y el equipo automáticamente deja de funcionar. Esta variación de temperatura se puede deber a que la muestra no fue calentada homogéneamente y es por eso que el calentamiento no debe ser muy rápido.

Para las mediciones de resistencia en función de la temperatura se empleó la técnica de cuatro puntas, que elimina el error de medida debido a la resistencia de contacto entre la muestra y las puntas. Se realizó la medida, colocando cuatro electrodos de alambre de cobre, sobre una de las caras de la pastilla, paralelos entre sí y dejando un espacio entre cada uno de ellos, pegándolos con una capa delgada de pasta de plata. A los dos alambres, ubicados en los extremos se les aplicó una corriente eléctrica y a los otros dos, situados en el centro, se les midió la diferencia de potencial que presentó la muestra.

III. RESULTADOS Y DISCUSION.

En esta sección se presentan los resultados de los sistemas estudiados. Algunos de estos sistemas son nota-

bles, porque forman soluciones sólidas y esto es importante porque se puede favorecer alguna propiedad específica (eléctrica, magnética, etcétera) al diseñar un nuevo material. En algunos sistemas se estudió, el diagrama de equilibrio de fases observando cambios cinéticos y termodinámicos al efectuar sustituciones catiónicas, lo cual nos ayudó a obtener una sola fase. Encontramos correlaciones interesantes que podrán dar lugar al inicio de una mejor comprensión del transporte en las cerámicas superconductoras, así como al estudio de los procesos de transición hacia el comportamiento aislante. No hay que olvidar que muchos de los problemas que aquí tocamos se encuentran en una etapa incipiente del conocimiento. A continuación se muestran los resultados obtenidos de los sistemas estudiados.

SISTEMA $A_2(Sr_{2-x}La_x)Ca_{n-1}Cu_nO_y$; $A = Bi$ o (Bi, Pb) , $n = 1, \dots, 3$ y $y = 6, 8$.

Se estudiaron tres sistemas:

1. El primero fue $Bi_2(Sr_{2-x}La_x)CuO_{8+y}$ donde se encontró la formación de una solución sólida, de intervalo $0.4 < x < 0.6$, e isoestructural a la fase de composición (2 : 2 : 0 : 1). Se determinó que la estructura era ortorrómbica. Se observó que, al oxigenar las muestras, se aumentó la temperatura crítica. La composición $Bi_2(Sr_{1.6}La_{0.4})CuO_{8+y}$ presentó la máxima temperatura crítica de $T_c(R = 0) = 30$ K que, hasta el momento, ha sido la T_c más alta observada para la fase de un plano de $Cu - O_2$. De los valores de resistencia obtenidos, se observó que, al incrementar el contenido de La , el sistema presenta una transición de superconductor a semiconductor (Chavira, 1991). Una posible explicación de este fenómeno

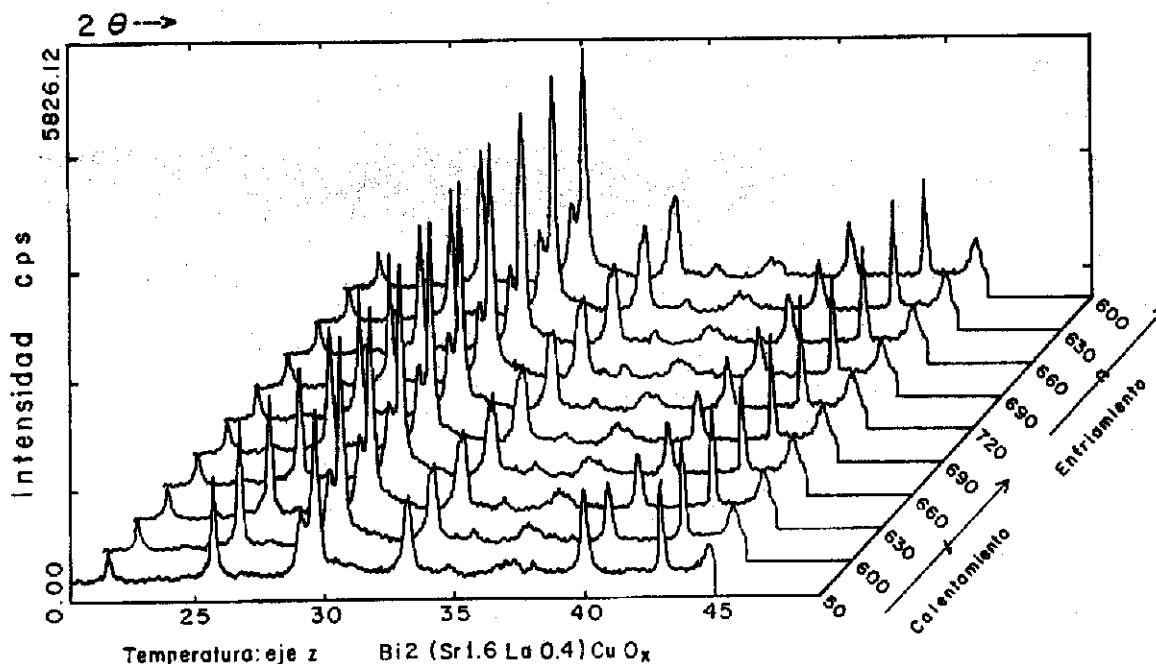


Figura 2. Difractogramas durante el ciclo de calentamiento/ enfriamiento.

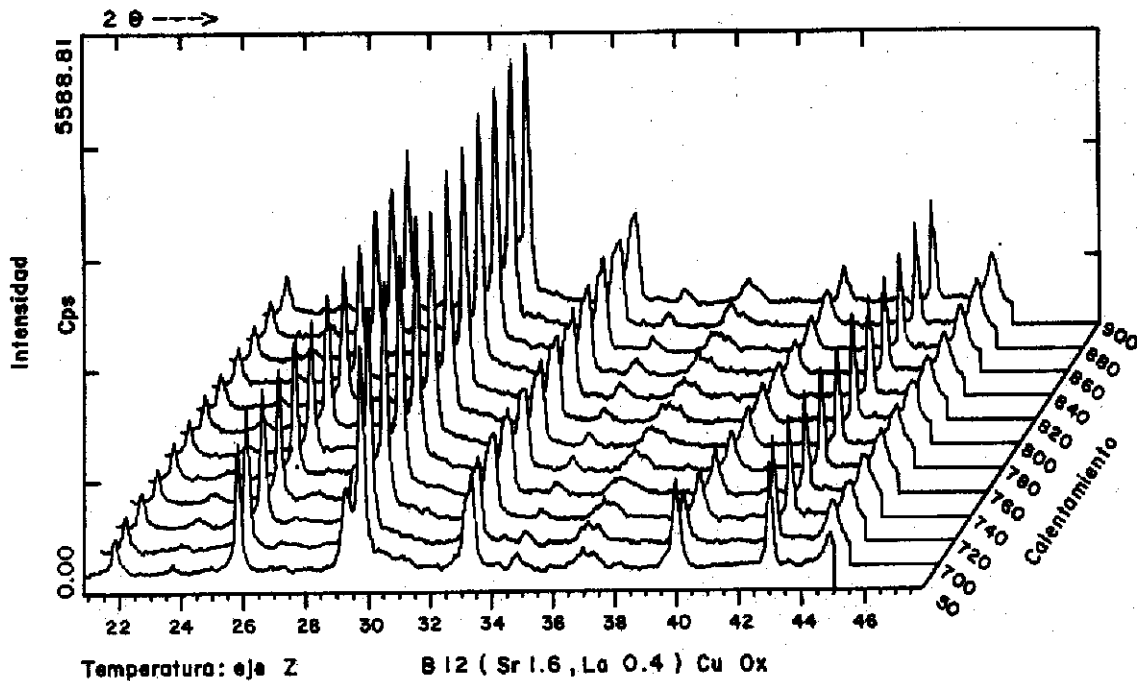


Figura 3. Difractogramas durante el calentamiento hasta 900°C.

es que, al irse incrementando el contenido de *La* en el sistema, la valencia formal del cobre favorece la concentración de huecos y se observa superconductividad, pero a medida que la valencia del cobre se aproxima a 2, el sistema muestra un comportamiento semiconductor (Maeda et al., 1990, Saggio et al., 1989).

Tuvimos la oportunidad de realizar algunas pruebas con el DRX a alta temperatura de la composición $Bi_2(Sr_{1.6}La_{0.4})CuO_{8+y}$. La muestra en polvo se depositó sobre un sustrato de óxido de magnesio (periclasa, sintética (syn.)) para tener un mejor contacto térmico entre la muestra y la banda de calentamiento. En la Figura 1, se observan las reflexiones pertenecientes al óxido de bismuto estroncio cobre de estequiometría (2 : 2 : 0 : 1) (1) como una sola fase y el óxido de magnesio *MgO* (2) a una temperatura de 50°C. La Figura 2 muestra los difractogramas de la muestra a varias temperaturas en el proceso de calentamiento y enfriamiento hasta una temperatura de 720°C muestran que el comportamiento de todos los picos es igual, es decir, los picos no varían en posición y no aparecen otros picos. La diferencia que se observa entre el difractograma obtenido a 50°C y los difractogramas obtenidos en el calentamiento de 700°C hasta 900°C es el grosor en los picos de intensidades menores al 1% (Figura 3). Al aumentar la temperatura hasta 1050°C se observa un cambio en la muestra (semifusión), del difractograma se ve que los picos correspondientes a la reflexión (001) son los que aumentan de tamaño, esto es, se tiene una orientación preferencial del eje *c* (ver Figura 4).

Las curvas de resistencia con temperatura, los difractogramas que muestran la presencia de la solución sólida y el diagrama de equilibrio de fases cuaternario parcial, en el subsolidus se encuentran reportados en Chavira, 1991.

2. El segundo sistema estudiado fue el $(Bi_{1.7}Pb_{0.3})(Sr_{2-x}La_x)CuO_{8+y}$, presentó la coexistencia de dos fases (2 : 2 : 0 : 1) y (2 : 2 : 1 : 2) en el intervalo $0.4 < x < 0.6$. Se observó, que ambas fases presentan cambios en los parámetros de la red. Existe una región donde coexisten las dos soluciones sólidas. Para esta serie de composiciones la temperatura crítica más alta encontrada fue de 30.2 K a resistencia cero. Probablemente el efecto del *Pb* en este sistema es el que cambia los portadores de carga que no favorecen las propiedades superconductoras.

3. Se estudió el sistema $Bi_2(Sr_{2-x}La_x)CaCu_2O_{8+y}$, presentó un intervalo de solubilidad de $0.1 < x < 0.5$, e isoestructural a la fase (2 : 2 : 1 : 2) de simetría ortorrómbica. Su comportamiento es semiconductor. Cuando *n* toma valores mayores a 1, en el equilibrio, se observa la presencia de la fase isoestructural a (2 : 2 : 1 : 2), *CaO* y *CuO*.

En general, para los tres sistemas se observó que los cambios de los parámetros de red se correlacionan con el radio iónico del *La* dentro de la estructura. Es probable que el reemplazo de un catión de mayor carga *La* (3+) por uno de menor carga *Sr* (2+), sea una alternativa para incrementar la densidad de huecos en los planos de *Cu-O₂* y favorecer de esta manera la superconductividad.

SISTEMA (*Bi, Pb*) - (*Sr, Pr*) - *Ca* - *Cu* - *O*.

Se estudió el efecto de la sustitución del *Sr* por *Pr* sobre las propiedades superconductoras en las siguientes series de compuestos:

1. En la composición $(Bi_{1.7}Pb_{0.3})(Sr_2Pr_{0.5})Cu_3O_y$, se observó una sola fase isoestructural a (2 : 2 : 0 : 1) de

Muestra: $\text{Bi}_2(\text{Sr}_{1.6}\text{La}_{0.4})\text{CuO}_x$; 1020-50

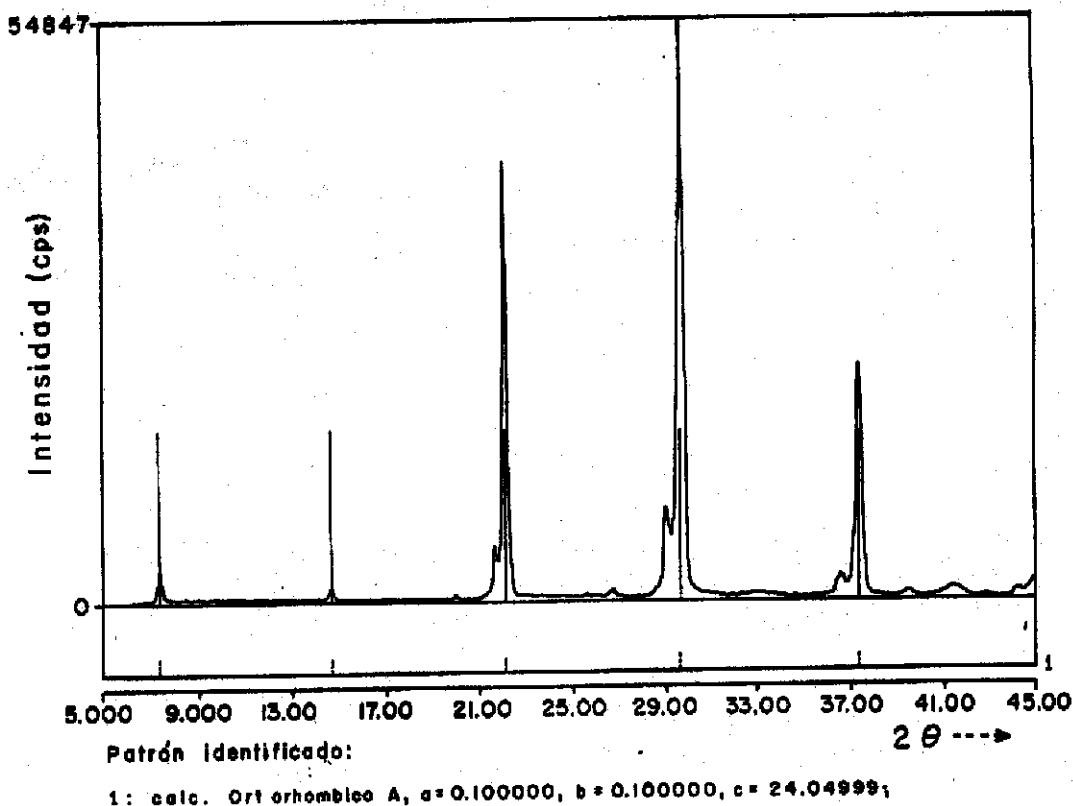


Figura 4. Difractograma de 1020°C a 1050°C con orientación preferencial de las reflexiones (00l).

simetría ortorrómbica, donde tiene diferente estequiometría para que se observe esa composición y es por eso que se piensa que existe una área de solución sólida.

2. Para la serie $(\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3-x}\text{Pr}_x)\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ la fase obtenida fue isoestructural a la composición (2 : 2 : 1 : 2) y cuando $x = 0.2$ se observó un máximo de T_c de 100 K.

3. Por último se estudió el sistema $(\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3})(\text{Sr}_{2-x}\text{Pr}_x)\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, (BPSPCCO_{ss}) $0 < x < 0.6$ en aire, flujo de oxígeno y flujo de argón. Se observó que era isoestructural a la fase (2 : 2 : 1 : 2) y se les designó los índices (hkl) satisfactoriamente de acuerdo a la celda unitaria de simetría ortorrómbica. La máxima temperatura de transición superconductor observada para este sistema fue a $x = 0.2$, con una $T_c(R = 0) = 102$ K. En flujo de oxígeno a pesar de que se tenga la estructura, la T_c decrece considerablemente. Esta disminución se puede asociar a varios factores: uno es el cambio del estado de oxidación del Pr, Bi y Pb; a la reducción de huecos en los planos de $\text{Cu}-\text{O}_2$ o la creación de muchos huecos que no favorecen a la superconductividad, es decir, se obtienen T_c 's menores de las esperadas para la estructura que se forma. En flujo de argón se observó que se inhibe por completo la superconductividad. Se notó que si las muestras se vuelven a poner con flujo de oxígeno, las propiedades superconductoras ya no son las mismas, es por eso que probablemente las propiedades eléctricas de este sistema no son reversibles. En general, las causas por las cuales se parte de una estequiometría y al final del proceso se obtiene una fase pura

con otra estequiometría pueden ser las siguientes: La impureza de otra fase sea menor de un 3% que no se pueda observar por DRX. Las líneas correspondientes a las impurezas quedan apantalladas con las intensidades de los picos de la fase sinterizada. La cantidad de calcio y cobre en exceso sea tan pequeño que no se pudo detectar por DRX.

SISTEMA $\text{Bi}_2(\text{Sr}_{2-x}\text{A}_x)\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$: $A = \text{Ti}, \text{Ce}$ y $x = 0.15$.

Con Ti se determinó que la simetría era ortorrómbica, donde al medirse los parámetros de la red se observó un cambio en los valores de éstos, por lo que pensamos que el ión sí entra en la estructura. En aire se observó una T_c de 70 K y en flujo de argón de 72 K por lo que el catión en un ambiente reductor favorece las propiedades eléctricas.

La sustitución de Ce prevee una T_c más baja que del caso anterior, en aire es de 46 K y en flujo de argón es de 50 K. En general, la substitución de los cationes de valencia (4+) en un ambiente de reducción, favorece las propiedades eléctricas del material, observandose un aumento en la temperatura crítica. Falta por encontrar la estequiometría adecuada para obtener una sola fase.

SISTEMA $(\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x)(\text{Sr}_{2-x}\text{M}_x)(\text{Ca}_{2-y}\text{N}_y\text{Cu}_3\text{O}_z$: $M = \text{K}, \text{N} = \text{Na}$, $0.1 < x < 1$ y $0 < y < 0.4$.

Se encontró que con K las muestras se hidrataban más

rápida mente que con Na y ésto se pensó porque al colocarlas en un portamuestras de rayos-X el polvo se desprendía. Se observó que la transición superconductor a 30 K. Se determinó una simetría pseudotetragonal de parámetros $a = b = 5.392 \text{ \AA}$ y $c = 30.14 \text{ \AA}$.

Para los sistemas con Na se observó superconductividad a 20-45 K en el intervalo $0.1 < x < 0.4$. Se observó un desplazamiento en las distancias interplanares en el intervalo $0 < x < 0.2$, indicándonos la existencia de una solución sólida. El mecanismo que se propone es el siguiente: en la estructura cristalina existe una sustitución de un átomo de calcio por dos átomos de sodio y así se obtiene una estructura eléctricamente neutra.

SISTEMA $(Bi_{2-x}(Pb, Sb)_x)Sr_2Ca_nCu_{n+1}O_y$: $n = 2, 3$ y $0 < x < 0.5$.

La sustitución del Bi por Pb y Sb permitió aumentar la cinética de formación de la fase (2 : 2 : 2 : 3). Se necesitó menor tiempo de síntesis (3 días) para obtener la fase de mayor temperatura (2 : 2 : 2 : 3). Las temperaturas críticas están en el intervalo de 32-107 K.

SISTEMA $Bi_2Sr_2(Ca_{2-x}Eu_x)Cu_3O_y$: $0.1 < x < 0.4$.

Por el desplazamiento observado de los parámetros de la red con composición x , pensamos que el catión entra a formar parte de la estructura cristalina. Sin embargo, las temperaturas críticas observadas fueron bajas alrededor de 10 K.

SISTEMA $(Bi_{1.8}Pb_{0.6})Sr_2Ca_2(Cu_{3-x}Fe_xO_y)$: $0.15 < x < 0.40$.

El hierro sustituye al cobre en la estructura cristalina, destruyendo por completo las propiedades superconductoras. Observamos que el equilibrio termodinámico de los sistemas se alcanzó en tiempos muy largos de reacción de 60 días aproximadamente. Se observó que la fase era isoestructural a (2 : 2 : 1 : 2) de simetría ortorrómbica. Al aumentar el contenido de hierro se observó la presencia de otra fase, cuya estructura no fue posible determinar.

IV. CONCLUSIONES.

1. Sistema $Bi_2(Sr_{2-x}La_x)CuO_{6+y}$: $0 < x < 0.60$. Determinamos que la fase es isoestructural a la composición (2 : 2 : 0 : 1) y logramos estabilizar la fase en forma pura. En flujo de oxígeno obtuvimos una temperatura crítica de $T_c(R=0)=30$ K que, hasta el momento, ha sido la temperatura más alta reportada para la estructura de un plano de $Cu - O_2$.

2. Sistema $(Bi_{1.7}Pb_{0.3})(Sr_{2-x}Pr_x)Ca_2Cu_3O_{10+y}$: $0 < x < 0.50$. Determinamos que la fase es isoestructural a (2 : 2 : 1 : 2). Observamos una solución sólida de intervalo $0.18 < x < 0.40$, proponemos que el Sr es substituido por el Pr , al mismo tiempo se crean vacantes manteniéndose la neutralidad eléctrica. Obtenemos una $T_c(R=0)=102$ K para la celda de dos planos de $Cu - O_2$, la cual, hasta

el momento es una de las temperaturas críticas más altas reportadas en la literatura, para esta estructura.

3. Sistema $(Bi_{2-w}Pb_w)(Sr_{2-x}La_x)CuO_{6+y}$: $w = 0.3$ y $0.10 < x < 0.60$. Observamos que la fase isoestructural a (2 : 2 : 0 : 1) tiende a formarse primero, y después de someterla a temperaturas cercanas a $860^\circ C$ por tiempos prolongados, el La actúa como un átomo de Ca , formando la fase isoestructural (2 : 2 : 1 : 2). El calentamiento de oxígeno no incrementa la T_c . La máxima temperatura observada en este caso es $T_c(R=0)=30.2$ K.

4. Sistema $Bi_2(Sr_{2-x}La_x)Ca_nCu_{n+1}O_y$: $n = 1, \dots, 3$ y $0.10 < x < 0.50$. Para $n = 1$ determinamos que la fase es isoestructural a (2 : 2 : 1 : 2) y forma una solución sólida de intervalo $0.10 < x < 0.50$. No observamos superconductividad y el proceso de transporte es de tipo semiconductor.

5. Podemos concluir, que al realizar sustituciones de las especies catiónicas como el La y Pr en el sistema $(Bi, Pb) - Sr - Ca - Cu - O$, y por el hecho de que los valores de las temperaturas críticas se incrementan, el proceso físico está relacionado con el aumento de la densidad de huecos en los planos de $Cu - O_2$, debido a la optimización del bombeo de portadores desde los planos de $(Bi, Pb)_2 - O_2$ a través de un mejor acoplamiento. Tal como sucede en el sistema de $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ por la presencia en ese caso del bario.

La autora desea agradecer al Dr. G. Zorn de Siemens AG, Corporate Research and Development, Munich, Germany por su contribución de las mediciones en difracción de rayos-X a altas temperaturas, a I. Q. Leticia Baños por la ayuda técnica y al PAPID IN104292, IN103092 por la ayuda financiera.

BIBLIOGRAFIA.

- Batlogg B., (1991), Physics Today 44-50.
- Bednorz J. B., et al., (1986), Z. Phys. B 64, 189-93.
- Chavira E., (1991), Tesis de doctorado, Facultad de Química. U.N.A.M.
- Lynn J. W., (1990), High Temperature Superconductivity, Springer-Verlag.
- Maeda A., et al., (1988), JJAP 27, L209.
- Maeda A., et al., (1990), Phys. Rev. B 41 (10) 6418-33.
- Michel C., et al., (1987), Z. Phys. B 68 421.
- Saggio J. A., et al., (1989), J. Amer. Ceram. Soc., 72, 849.
- Sheng Z. Z., et al., (1988), Phys. Rev. Lett. 60, 2539.
- Sleight A. W., (1989), Physica C 162-164, 3-7.
- Wu M. H., (1987) Phys. Rev. Lett. 58, 908.