

VI° SEMINARIO NACIONAL Y II° LATINOAMERICANO  
DE ANÁLISIS POR TÉCNICAS DE RAYOS X

Comité Nacional de Espectroscopia de Rayos X  
Noviembre - 1987

Bahía Blanca - Buenos Aires - Argentina

PREPARACION DE CERAMICOS SUPERCONDUCTORES DE ALTA TEMPERATURA. CARACTERIZACION MEDIANTE DIFRACTOMETRIA DE RAYOS-X

María T. Causa, Silvia M. Dutrús, Daniel Esparza, Carlos Fainstein, María T. Malachevsky, Horacio Salva, Rodolfo Sanchez, Laura B. Steren, Manuel Tovar, Néstor Veglio, Roberto D. Zysler.

Centro Atómico Bariloche, 8400 S.C. de Bariloche, Río Negro, Argentina.

Los cerámicos superconductores de alta temperatura crítica (Wu, 1987) de la familia  $ABa_2Cu_3O_{7-\delta}$  (A = Y o elementos del grupo de las tierras raras) forman una estructura tipo perovskita como se muestra en la figura 1. El arreglo atómico de la celda unidad constituido por tres cubos ligeramente deformados en cuyos centros se ubican los iones de Ba y los iones de A. En los vértices de estos cubos se encuentran los átomos de Cu rodeados de átomos de oxígeno en diversos arreglos. El centro de los planos basales de Cu-O contienen un gran número de vacancias ordenadas en líneas paralelas que producen una distorsión ortorrómbica de la celda unidad.

Hemos preparado una serie de muestras con A = Y, Gd, Eu, Dy, Sm y Er caracterizando su estructura cristalina a temperatura ambiente por difracción de rayos X de polvo con el objeto de analizar el efecto de sustitución de Y por tierras raras. Asimismo hemos observado el efecto de impurezas de Fe en la estructura de los compuestos  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  (YBC) y  $EuBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ .

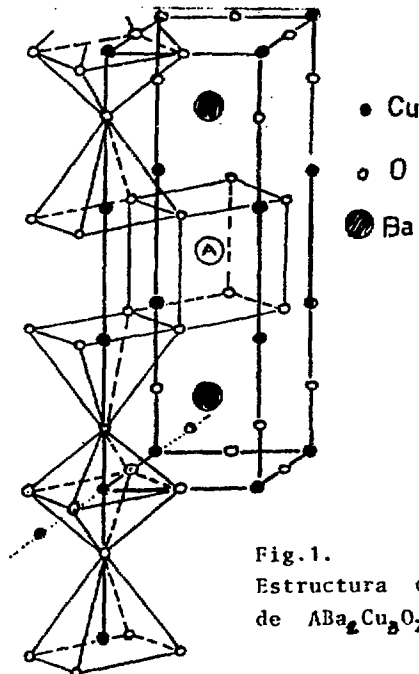


Fig.1.  
Estructura cristalina  
de  $ABa_2Cu_3O_{7-\delta}$

Nota Técnica

Muestras policristalinas fueron preparadas a partir de óxido de itrio ( $Y_2O_3$ ) u óxidos de tierras raras,  $CO_3Ba$  y  $CuO$ . En el caso de compuestos dopados con Fe, la mezcla de  $CuO$  y  $Fe_2O_3$  fue obtenida por coprecipitación de la solución acuosa de sus nitratos. Estos materiales fueron preparados en cantidades estequiométricas, prensadas y luego sinterizadas en atmósfera de  $O_2$  y  $950^\circ C$  durante 12 hs. Las muestras fueron luego enfriadas lentamente hasta temperatura ambiente, siempre en atmósfera de  $O_2$ .

Se prepararon también monocristales de  $YBa_2Cu_3O_x$  y de otros óxidos cerámicos como  $La(1-x)Sr_xCuO_4$  (LSC) por el método de fundente utilizando  $CuO$  como tal. Se están realizando experiencias destinadas a obtener monocristales  $Y(1-x)TR_xBa_2Cu_3O_{7-y}$  dopados con tierras raras ( $TR = Gd, Er$ ), en proporciones variables para el estudio de sus propiedades magnéticas.

I. Compuestos de Tierras raras : Los resultados obtenidos en los diagramas de polvo de rayos X presentados en la Fig. 2 muestran que estos compuestos forman en todos los casos una estructura ortorrómbica cuyos parámetros de red varían en correspondencia con los radios iónicos de los iones Y y de tierras raras trivalentes. Además observamos una disminución de la distorsión ortorrómbica a medida que aumentan los radios iónicos del ión sustituyente A.

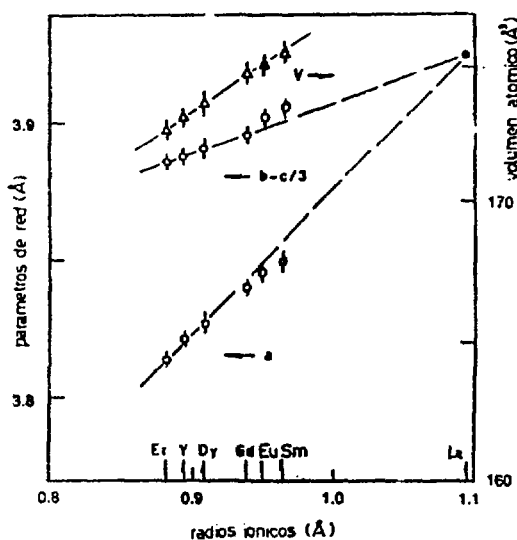


Fig. 2 Parámetros de red para  $ABa_2Cu_3O_x$  vs. radio iónico trivalente de A. Se muestra para comparación A = La de estructura tetragonal.

II.  $YBa_2Cu_3O_x$  dopado con Fe : Los espectros de polvo de rayos X se realizaron en función de la concentración de Fe identificando dos regiones (Fig. 3), la primera observada para concentraciones  $0 \leq x \leq 0.01$  corresponde a una estructura ortorrómbica, estable a temperatura ambiente para el compuesto sin dopar. En esta región la distorsión ortorrómbica se ve reducida con la adición de Fe. También se observa un lento incremento del volumen de la celda unidad con la concentración de Fe lo que nos indica la incorporación de los átomos de Fe en la estructura.

Para concentraciones de Fe de  $x = 0.03$  se observa una fase tetragonal. El compuesto YBC puro se obtiene también en una fase tetragonal cuando es templado desde temperaturas superiores a  $800^\circ C$  en atmósfera con baja presión parcial de  $O_2$ . Los parámetros de red de ambas fases tetragonales son similares aunque ligeramente mayores en el caso de los compuestos con Fe.

Consideramos que este cambio de fase se origina en la incorporación de una mayor cantidad de O2 en las vacancias de la estructura ortorrómbica ( $x = 0$ ) debido al carácter trivalente de los iones de Fe en este material (Bauminger, 1987).

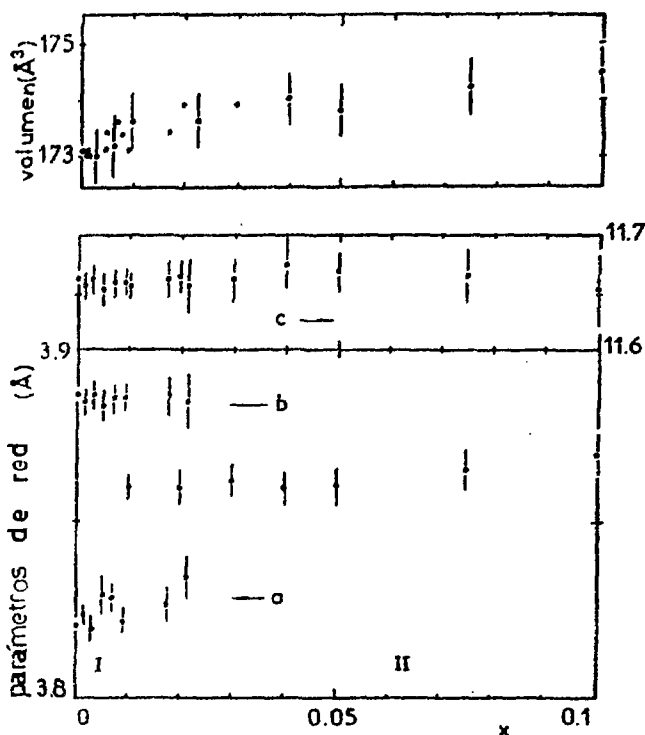


Fig. 3. Parámetros de red y volúmen de celda unidad vs. concentración de Fe

Las muestras con concentraciones  $0.01 < x < 0.03$  se obtuvieron en una u otra estructura, sin haber podido establecer una relación definida con la concentración nominal de Fe.

Los diagramas de polvo muestran en nuestros materiales la presencia de otra fase, que hemos identificados principalmente como : a) la fase cúbica  $BaCuO_2$ , b) la fase "verde" ortorrómbica  $Y_2BaCuO_5$  y c) la fase tetragonal  $YBa_3Cu_2O_7$ .

Los espectros de rayos X fueron comparados con una muestra patrón preparada a partir de una mezcla de las tres fases mayoritarias presentes en nuestras muestras. De ello resulta una estimación del contenido de fases impuras en un rango 0.5 % a 6 % en peso.

III. Fabricación de monocristales: Se utilizó el método de fundente (Kaiser, 1987) para el crecimiento de monocristales obteniéndose buenos resultados. Las muestras se prepararon a partir de una mezcla de  $BaCO_3$ ,  $Y_2O_3$  y  $CuO$  en una proporción tal que significa un exceso de  $CuO$  de 40 % en peso respecto a la relación estequiométrica requerida para el compuesto YBC (Fig. 4). La mezcla se hizo reaccionar a  $1200^\circ C$  durante 4 hs. en una atmósfera de aire y luego se realizó un enfriamiento lento de aproxi-

madamente 4 °C/hs. ( Fig. 5 ).

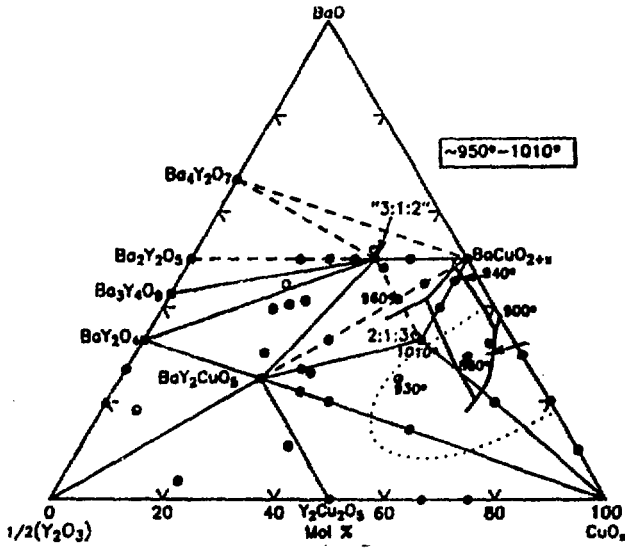


Fig. 4 Diagrama de fase de óxidos de Y-Ba-Cu

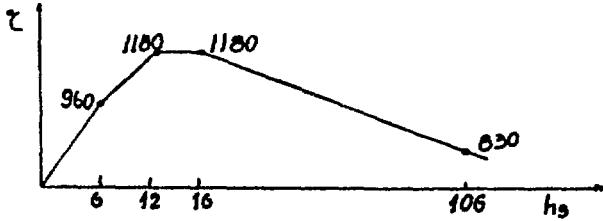


Fig. 5 Diagrama de temperatura vs. tiempo para crecimiento de monocristales

Los monocristales obtenidos tienen una dimensión aproximada del orden de  $2 \times 3 \times 1$  mm<sup>3</sup> para  $\text{La}(1-x)\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  y  $3.7 \times 2 \times 1$  mm<sup>3</sup> para  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ . Las experiencias se realizaron en crisoles de alúmina y la extracción se hizo en forma mecánica.

Se llevaron a cabo mediciones de resistividad con el método tradicional de cuatro puntas en el rango de temperaturas: desde ambiente hasta temperatura de helio líquido (4.1 K). Las muestras de LSC indicaron un comportamiento superconductor con una temperatura de transición  $T_c$  de aproximadamente 20 K. Sin embargo las muestras de YBC no indicaron transición superconductor en el rango de temperaturas analizado. Se están llevando a cabo en el Centro Atómico de Constituyentes estudios con microsonda de los monocristales formados para determinar su composición. Resultados preliminares han mostrado que entre los monocristales obtenidos de la manera descrita hay dos tipos de composición, una que corresponde a la concentración nominal  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  y otra deficiente en Ba. Posiblemente esta deficiencia en Ba esté relacionada con el hecho de no observar una transición superconductor en el rango escogido para las mediciones de resistividad. Se están realizando ensayos para determinar la correlación entre composición y comportamiento superconductor en los cristales obtenidos.

Referencias :

- Bauminger, E.R. y colaboradores. Trabajo enviado a Phys. Rev. (1987)  
Beno, M. y colaboradores. Trabajo enviado a Appl. Phys. Lett. (1987)  
Kaiser, D.L. y colaboradores. Trabajo enviado a Appl. Phys. Lett.  
( 1987).  
Shimizu y colaboradores , J. Appl. Phys., 26, may. 1987.  
Wu, M.K. y colaboradores; Phys. Rev. Lett. , 58 , 908 (1987).