

Efectos de la presencia de una fase líquida en el cerámico

superconductor $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Cu}_x\text{O}_y$

A. SERQUIS, F. PRADO, C. GONZÁLEZ-OLIVER Y A. CANEIRO

CENTRO ATÓMICO BARILOCHE E INSTITUTO BALSEIRO

AV. BUSTILLO KM. 9.5 - (8400) SAN CARLOS DE BARILOCHE - RÍO NEGRO - ARGENTINA

e-mail: serquis@cab.cnea.edu.ar

Resumen

Muestras de $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Cu}_x\text{O}_y$ con contenido de Cu controlado ($x=1.00$ y 1.02) fueron preparadas por la técnica de descomposición de nitratos (DN). Las muestras se caracterizaron por difracción de rayos-X (XRD), análisis térmico diferencial (DTA), microscopía electrónica de barrido (SEM) y magnetización d.c.

La cinética de densificación de las muestras fue estudiada a velocidad constante con un dilatómetro. Las diferentes etapas de densificación fueron detectadas y analizadas de acuerdo a los modelos de densificación existentes en la literatura. Se observó que la presencia de una fase líquida en muestras con $x > 1$ promueve una mayor sinterización aumentando el tamaño de grano y la homogeneidad de la distribución de Ce.

Abstract

Samples of $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Cu}_x\text{O}_y$ with precise control of Cu content ($x=1.00$ and 1.02) were prepared by nitrate decomposition method (DN). Samples were characterized by x-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and d.c. magnetization.

The densification kinetics of these samples was studied at constant heating rate with a dilatometer. The different sintering regimes were detected and analysed according to the available densification models. It was observed that the liquid phase in the $x > 1$ samples leads to a better densification, bigger grain size and Ce homogeneity.

Introducción

Los cupratos superconductores pertenecientes a la familia $\text{Ln}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_y$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Pr}$; $\text{M} = \text{Ce}, \text{Th}$), con estructura T' , fueron descubiertos por Tokura et al [1] en 1989. Es bien conocida la extrema sensibilidad de la respuesta superconductora de estos materiales a pequeñas variaciones del contenido de dopante y de oxígeno [1-2]. Por otro lado, además de la importancia del dopaje con Ce y de la no-estequiometría de oxígeno, recientemente fue reportado que es necesario un pequeño exceso de Cu para obtener muestras superconductoras [3-4].

Es evidente la necesidad de contar con adecuados métodos de síntesis que garanticen homogeneidad y control de la composición catiónica a fin de correlacionar variaciones de

composición dentro del 1% con las propiedades físicas. En nuestro laboratorio se han puesto a punto métodos de síntesis por vía química que permiten controlar el contenido de Cu dentro de 0.2% [5-6].

También es necesario realizar un estudio detallado de las distintas etapas que caracterizan el proceso de síntesis del material con el objeto de controlar su microestructura. Esto es posible con la ayuda de modelos teóricos que tienen en cuenta los principales mecanismos de difusión para describir la sinterización [7-8].

Los cálculos hechos a partir de esos modelos de difusión aplicados a mediciones dilatométricas y las observaciones de las muestras sinterizadas permitieron

correlacionar la microestructura de las muestras con las diferentes etapas del proceso.

Pudo confirmarse que la microestructura de muestras con $x > 1.00$ y $x \leq 1.00$ son marcadamente diferentes. Esto es debido a la existencia de un eutéctico en el diagrama de fases binario $(\text{Nd,Ce})_2\text{O}_3\text{-CuO}$ a $T = 1040^\circ\text{C}$ en aire [9]. Para muestras con exceso de Cu ($x > 1.00$) la existencia de una fase líquida promueve la densificación, homogeneización y crecimiento de grano. Por otro lado para muestras con defecto de Cu ($x < 1.00$) la ausencia de esta fase líquida se traduce en granos pequeños y muestras de baja densidad.

Experimental

Se prepararon polvos de $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Cu}_{1+\delta}\text{O}_y$ mediante las técnica de descomposición de nitratos (DN) [3] utilizando como materiales de partida Nd, Ce y Cu metálico en los restantes. Todos los materiales usados fueron de alta pureza.

La formación de la fase T' fue seguida mediante difracción de R-X utilizando un equipo Philips PW-1700. El diagrama de difracción de todas las muestras corresponde a una fase simple (T') con un parámetro de red acorde con aquellos existentes en la literatura para un contenido de Ce de 0.15.

Las muestras en polvo, obtenidas a 900°C , fueron prensadas con 1 Ton/cm^2 y calcinadas a 1000°C para medir las propiedades superconductoras y otras fueron usadas para las mediciones de dilatometría o para los tratamientos indicados.

La cinética del proceso de sinterización fue monitoreada con un dilatómetro (Dilatronic - THETA Instruments) a una velocidad de calentamiento constante de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ en una atmósfera de O_2 hasta 1150°C .

Las muestras sinterizadas fueron incluidas y pulidas para ser observadas por SEM (Microscopio Electrónico de Barrido - Philips 515).

Las muestras reducidas fueron preparadas mediante un tratamiento a 900°C y

una PO_2 de 10^{-5} atm. durante 24 hs. seguido de un templado a temperatura de N_2 líquido.

La transición al estado superconductor en muestras con exceso de Cu fue observada a través de mediciones de magnetización utilizando un magnetómetro Quantum Design DC SQUID.

Resultados

En estudios previos fue demostrado [3-6] que muestras de $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Cu}_{1+\delta}\text{O}_y$ con $0.95 \leq 1+\delta \leq 1.00$ no presentaban superconductividad para este rango de concentración de Cu, mientras que muestras con $x > 1.00$, sí exhibían una respuesta diamagnética importante, mostrando la presencia de superconductividad en el volumen de la muestra (fig. 1). Pudo ser confirmado además que la ausencia de superconductividad en muestras con $x \leq 1$ no es un problema de granularidad [5] y que puede estar relacionado con una pequeña noestequiometría de Cu en la fase T'.

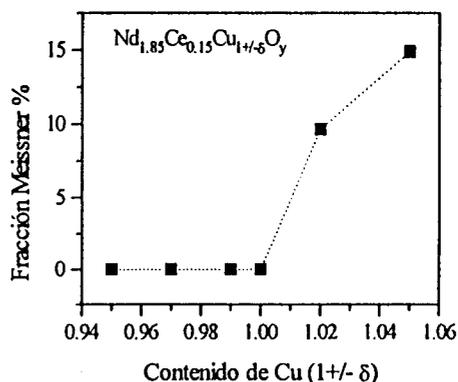


Fig 1. Fracción Meissner en función del contenido de Cu para muestras preparadas por descomposición de nitratos

En la fig. 2 se muestra $\Delta l/l_0$ y $d(\Delta l/l_0)/dT$ en función de T para las muestras de con $x = 1.00$ y 1.02 . Se puede observar que la contracción lineal comienza entre los 850 y 900°C . Estos datos se utilizaron junto con los siguientes modelos para calcular las energías de activación de cada etapa del proceso de sinterización.

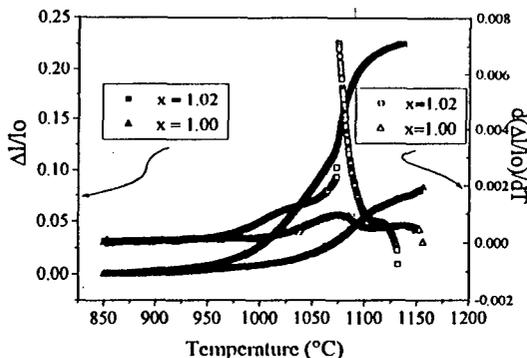


Fig 2. $\Delta l/l_0$ y $d(\Delta l/l_0)/dT$ en función de T para muestras de $Nd_{1.85}Ce_{0.15}Cu_xO_y$ medidas con una velocidad de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. en O_2

Etapa inicial en sinterización de estado sólido (solid state sintering)

A partir del modelo de Coble para condiciones isotérmicas pueden derivarse las ecuaciones para el caso de velocidad constante de calentamiento [10,11]

Para difusión en borde de grano:

$$\ln X = \ln \left[T \left(\frac{\Delta l}{l_0} \right)^{2.06} \frac{d(\Delta l/l_0)}{dT} \right] = A_1 - \frac{Q_G}{RT} \quad (A1)$$

Para difusión volumétrica:

$$\ln Y = \ln \left[T \left(\frac{\Delta l}{l_0} \right)^{1.03} \frac{d(\Delta l/l_0)}{dT} \right] = A_2 - \frac{Q_V}{RT} \quad (A2)$$

donde Q_G y Q_V son las correspondientes energías de activación, R es la constante de los gases y A_1 y A_2 son constantes que dependen de los coeficientes de difusión de cada proceso, las energías interfaciales (sólido-vapor), la velocidad de calentamiento y el tamaño de grano.

Etapa intermedia en sinterización de estado sólido (solid state sintering)

A partir del modelo de Coble para condiciones isotérmicas pueden derivarse las ecuaciones para el caso de velocidad constante de calentamiento [10,11]

Para difusión en borde de grano:

$$\ln W = \ln \left[-T \left\{ 1 - \frac{0.62}{(1+y)^3} \right\}^{1/2} \left\{ \frac{1}{(1+y)^4} \right\} \frac{dy}{dT} \right] = A_3 - \frac{Q_G}{RT} \quad (A3)$$

Para difusión volumétrica:

$$\ln W = \ln \left[-T \left\{ \frac{1}{(1+y)^4} \right\} \frac{dy}{dT} \right] = A_4 - \frac{Q_V}{RT} \quad (A4)$$

Etapa de sinterización por fase líquida

A partir del modelo de Frenkel para condiciones isotérmicas pueden derivarse las siguientes ecuaciones para el caso de velocidad constante de calentamiento [12].

$$\ln L = \ln \left(T y^2 \frac{dy}{dT} \right) = A_5 - \frac{Q}{RT} \quad (A5)$$

Tabla 1- Energías de activación aproximadas calculadas de acuerdo a los modelos correspondientes a las distintas etapas del proceso de síntesis

$Nd_{1.85}Ce_{0.15}Cu_{1.00}O_y$		
Rango ($^\circ\text{C}$)	Modelo	Energía (Kcal/mol)
854-1008	A1 (GB)	120
	A2 (V)	67
1008-1067	A3 (GB)	90
	A4 (V)	88
1057-1093	A5 (LP)	70
$Nd_{1.85}Ce_{0.15}Cu_{1.02}O_y$		
Rango ($^\circ\text{C}$)	Modelo	Energía (Kcal/mol)
927-994	A1 (GB)	213
	A2 (V)	144
987-1017	A3 (GB)	80
	A4 (V)	77
1050-1080	A5 (LP)	73

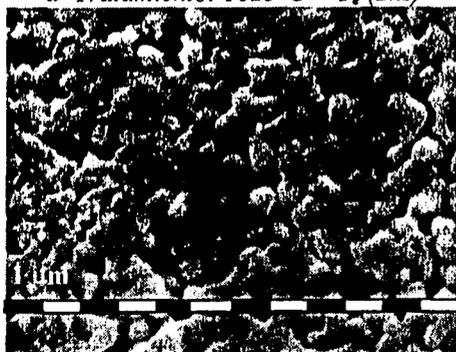
Conclusiones

Ambas muestras en la etapa inicial de sinterización, según el modelo difusivo, tienen una energía de activación menor para la difusión por volumen que por bordes de grano.

En la etapa intermedia de densificación por estado sólido tanto los mecanismos de difusión por borde de grano como volumétricos podrían ser responsables de la densificación (disminución de porosidad conjuntamente con un incipiente crecimiento de



a- Tratamiento: $1025^{\circ}\text{C} < T_e$ (2hs)

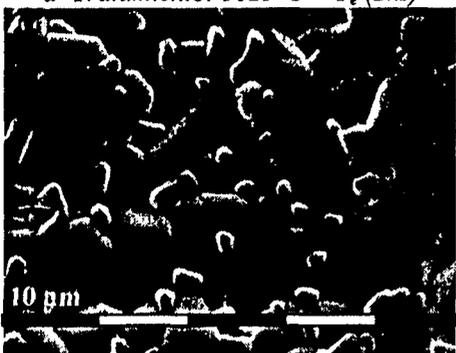


b- Tratamiento: $1100^{\circ}\text{C} > T_e$ (2hs)

Fig 3- Fotografía de SEM de muestras de $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Cu}_{1.00}\text{O}_y$ en O_2



a- Tratamiento: $1025^{\circ}\text{C} < T_e$ (2hs)



b- Tratamiento: $1100^{\circ}\text{C} > T_e$ (2hs)

Fig4- Fotografía de SEM de muestras de $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Cu}_{1.02}\text{O}_y$ en O_2

grano) ya que las energías de activación correspondientes son muy similares.

A partir de 1050°C (una temperatura 30°C menor que la correspondiente al eutéctico) aparece un nuevo mecanismo que puede estar asociado a la formación de un líquido viscoso. La presencia de este líquido en la muestra con $x = 1.00$ podría deberse a inhomogeneidades en la distribución de Cu dentro de la muestra. Esto pudo también ser observado en el SEM donde se pudo apreciar una gran diferencia en la densificación de distintas zonas (ver fig. 3). A partir de la temperatura correspondiente al eutéctico (1080°C) aparece un nuevo mecanismo en la muestra con $x = 1.02$ con una pendiente muy negativa en la $d(\Delta l/l_0)/dT$ que podría estar relacionada con un rápido crecimiento de los granos promovido por la presencia de la fase líquida en los bordes de grano (ver fig.4).

Agradecemos la colaboración de Silvia Dutrus y C. Cotaro para las observaciones en el SEM y a L. Civale por las mediciones en el SQUID.

REFERENCIAS

- [1] Y. Tokura, H. Takagi and S. Uchida, Nature **337** (1989) 345.
- [2] F. Prado, A. Caneiro, J. Briatico and A. Serquis, Sol. State Comm. **94** (1995) 75.
- [3] F. Prado, J. Briatico, A. Caneiro, M. Tovar and Causa, Sol. State Comm. **90** (1994) 695.
- [4] F. Prado, J. Briatico, A. Serquis, A. Caneiro, M. Tovar, and M.T. Causa, Physica C **235-240** (1994) 785.
- [5] A. Serquis, F. Prado and A. Caneiro, enviado a Physica C.
- [6] A. Serquis, F. Prado and A. Caneiro, Physica C **253** (1995) 339.
- [7] R.L. Coble, J. Appl. Phys. **32** (1961) 787-792.
- [8] W.D. Kingery, J. Appl. Phys **30** (1959) 301.
- [9] Itoh and M. Kusuashi, Physica C **185-189** (1991) 919.
- [10] W.S. Ypung and I.B. Cutler, J. Am. Ceram. Soc. **53** (1970) 659-663.
- [11] C. González-Oliver, J. Fiscina., E. Oliber, D. Russo and D. Esparza, Thermochimica Acta **203** (1992) 353- 360.
- [12] J. Frenkel, J. Phys. **9** (1945) 385-396.