

Síntesis y Caracterización de $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Cu}_{1+\delta}\text{O}_y$

A. SERQUIS, F. PRADO 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

En este trabajo se prepararon muestras de $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Cu}_{1+\delta}\text{O}_y$ preparadas por reacción de estado sólido (RES), descomposición de nitratos (DN) y mediante la técnica de solidificación de disoluciones líquidas *-liquid-mix-* (TSDL). Las mismas fueron caracterizadas a través de RX, SEM, EDS y magnetización dc.

Los distintos resultados indican que las muestras preparadas por TSDL se obtuvo la formación de la fase T' a una temperatura de síntesis menor que la correspondiente a los otros métodos; además, la distribución de Ce en estas muestras ser más homogénea y la transición al estado superconductor la más angosta.

Las preparación de muestras por reacción de estado sólido, técnica generalmente utilizada, con transiciones superconductoras angostas, requirió una temperatura de síntesis superior a la del punto eutéctico, existente en el sistema $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{O}_3$ - CuO, para obtener una mayor homogeneidad en la distribución de Ce.

Por otro lado la descomposición de nitratos permite la obtención de muestras de mejor calidad que por reacción de estado sólido.

Abstract

In this work samples of $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Cu}_{1+\delta}\text{O}_y$ were prepared by solid state reaction (SSR), nitrate decomposition method (NDM) and liquid-mix method (LMM) and characterized by XRD, SEM, EPMA, DTA and d.c. magnetization.

The results indicate that in LMM samples the T' structure is obtained at the lowest temperature. Besides, this samples have a very narrow superconducting transition due to a better distribution of the Ce content.

In SSR samples it is necessary a synthesis temperature higher than the eutectic one, existing in the binary $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{O}_3$ - CuO phase diagram, to get good superconducting transition through a better Ce homogeneity.

On the other hand, NDM samples are better than SSR ones.

PACS: 74.62

Introducción

Los cupratos superconductores pertenecientes a la familia $\text{Ln}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_y$ (Ln= Nd, Sm, Eu, Pr; M= Ce, Th) fueron descubiertos por Tokura et al [1] en 1989. La estructura cristalina de estos materiales es del tipo Nd_2CuO_4 (fase T') siendo una de sus características principales la ausencia de oxígenos en la posición apical de los átomos de Cu de los planos Cu-O. La transición al estado superconductor es obtenida en muestras con valores de x entre 0.13 y 0.18 después de un tratamiento térmico adicional a una temperatura entre 900 y 1050°C en una

presión parcial de oxígeno (PO_2) entre 10^{-3} y 10^{-6} atm.[1] (tratamiento de reducción). Durante este tratamiento, el contenido de oxígeno del material es levemente modificado removiéndose oxígenos intersticiales en exceso de la estructura cristalina [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].

Los átomos de Ce (Th) con estado de oxidación +4 reemplazan a los átomos de las tierras raras con estado de oxidación +3 en la estructura T', generando portadores de tipo n. Se sabe también que el parámetro de red c

de la estructura disminuye linealmente con la concentración de Ce hasta un valor de $x = 0.2$ [4].

Usualmente la síntesis de estos cerámicos se realiza mediante la técnica de reacción de estado sólido (RES), utilizando como materiales de partida Nd_2O_3 , CeO_2 y CuO . Sin embargo, debido a la baja solubilidad del Ce dentro de la estructura T' , se requiere por este método temperaturas de síntesis muy elevadas ($\cong 1100^\circ C$) para obtener muestras microestructuralmente homogéneas.

Por otro lado, en el caso de muestras con exceso de cobre, es conveniente que la temperatura máxima de síntesis no supere los $1040^\circ C$, temperatura correspondiente al punto eutéctico existente en el diagrama de fases del sistema $Nd_{1.85}Ce_{0.15}O_3-CuO$, con el objeto de evitar la formación de una fase líquida que es rica en cobre y disuelve cantidades no controladas de Nd y Ce.

El objetivo de este trabajo fue caracterizar la microestructura de muestras de $Nd_{2-x}Ce_xCuO_y$ con el mismo contenido nominal de Ce ($x = 0.15$) preparadas por diferentes métodos (RES, DN y TSDL) poniendo especial atención en la distribución de Ce y su efecto en las propiedades superconductoras.

Experimental

Se prepararon polvos de $Nd_{1.85}Ce_{0.15}Cu_{1+\delta}O_y$ mediante las técnicas de reacción de estado sólido (RES), descomposición de nitratos (DN) [3] y de solidificación de soluciones líquidas (TSDL) utilizando como materiales de partida Nd_2O_3 , CeO_2 y CuO en el primer caso y Nd, Ce y Cu metálico en los restantes. Todos los materiales usados fueron de alta pureza. Para cada método se utilizó una secuencia de tratamientos térmicos a temperaturas crecientes y diferentes tiempos con moliendas intermedias. En la tabla 1 puede verse el detalle de los mismos.

RES		DN		TSDL	
Temp($^\circ C$)	t(hs)	Temp($^\circ C$)	t(hs)	Temp($^\circ C$)	t(hs)
950	20	650	24	450	24
1000	20	850	12	610	24
1030	40	1000	48	850	12
1070	20	1020	12	1000	48

Luego de cada tratamiento la formación de la fase T' fue seguida mediante difracción de R-X utilizando un equipo Philips PW-1700.

En algunos casos las muestras fueron prensadas en pastillas y sinterizadas para luego ser incluidas y pulidas. Las mismas fueron observadas por SEM (Microscopio Electrónico de Barrido - Philips 515) y analizadas por microanálisis dispersivo en energía (EDS) y en longitud de onda (WDS) utilizando espectrómetros EDAX 9900 y MICROSPEC respectivamente.

Las muestras reducidas fueron preparadas mediante un tratamiento a $900^\circ C$ 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 y discusión

En los diagramas de difracción de las figuras 1, 2 y 3 se muestra la evolución en la formación de la fase T' , luego de cada tratamiento térmico, para cada uno de los métodos de síntesis utilizados. En la figura 1 se presentan los diagramas de difracción correspondientes a la muestra RES. A $950^\circ C$ la fase T' ya está formada, sin embargo se ve claramente en $2\theta \sim 28.6^\circ$ un máximo de difracción que corresponde al CeO_2 , como se muestra en el detalle insertado en la fig. 1.

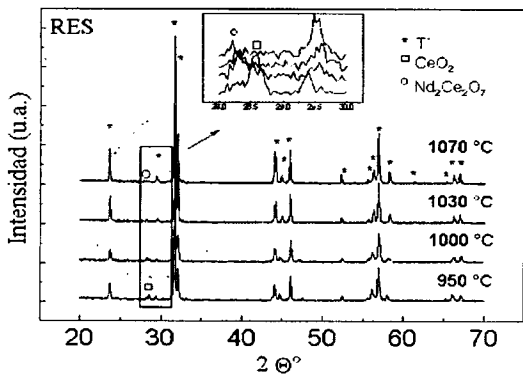


Fig. 1- Diagramas de difracción de RX obtenidos para la muestra preparada por reacción de estado sólido

A temperaturas más elevadas se observa que el Ce comienza a solubilizarse parcial de Ce que se manifiesta en la variación del parámetro de red *c*, en la desaparición del pico de CeO₂ y en la aparición de un máximo de Nd₂Ce₂O₇ en 2θ ~ 28.2°. La presencia de esta fase persiste hasta después del tratamiento a 1070°C, siendo una clara evidencia de lo difícil que resulta para el Ce disolverse en la estructura T', cuando el precursor es CeO₂ y el método de síntesis la reacción de estado sólido.

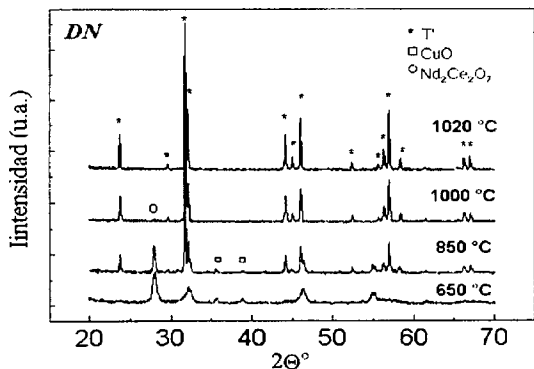


Fig. 2- Diagramas de difracción de RX obtenidos para la muestra preparada por descomposición de nitratos

En la figura 2, se muestran los espectros de RX de una muestra DN. Puede observarse que a 600 °C junto con la formación de la fase T' aparecen fases espurias como CuO y Nd₂Ce₂O₇. Estos compuestos adicionales a la fase T' comienzan a disolverse en la misma al

incrementar la temperatura del tratamiento. La presencia de CuO fue detectada hasta el tratamiento térmico realizado a 850 °C mientras que trazas de Nd₂Ce₂O₇ fueron encontradas inclusive luego del tratamiento a 950 °C. En algunos casos la eliminación del Nd₂Ce₂O₇ requirió realizar un recocido adicional a 1020 °C.

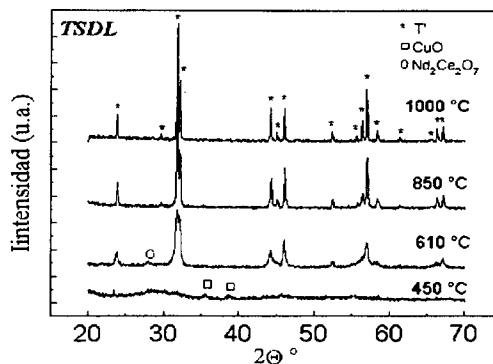


Fig. 3- Diagramas de difracción de RX obtenidos para la muestra preparada por liquid-mix

En la figura 3 puede verse que, en la muestra LM, la formación de la fase T' comienza a 650°C. También se observa la presencia de máximos de difracción correspondientes a Nd₂Ce₂O₇ y CuO. Sin embargo, las intensidades relativas de estos picos son mucho menores que en las muestras preparadas por nitratos. Las reflexiones pertenecientes a Nd₂Ce₂O₇ desaparecen luego del tratamiento a 950°C y en algunas ocasiones luego del tratamiento a 850°C. Por último, puede observarse que luego de calentar la muestra a 1000°C el diagrama de difracción de RX slo muestra máximos de difracción correspondientes a la fase T'.

Los parámetros de red calculados para estas muestras, después del tratamiento a mayor temperatura, son:

Muestra	Parámetro a	Parámetro c
LM-1000	3.942	12.076
DN-1020	3.943	12.072
RES-1070	3.944	12.086

La distribución de Ce dentro de la estructura T', según el método de síntesis, fue

analizada mediante WDS. Este estudio fue realizado en muestras preparadas por RES, DN y TSDL con contenido de Cu nominal $1 + \delta = 1$. Las mismas fueron pulidas y luego atacadas químicamente para revelar los granos cerámicos. En toda la superficie se tomaron, para cada muestra, 90 granos cerámicos al azar y se registró el número de cuentas/seg. correspondientes al Ce.

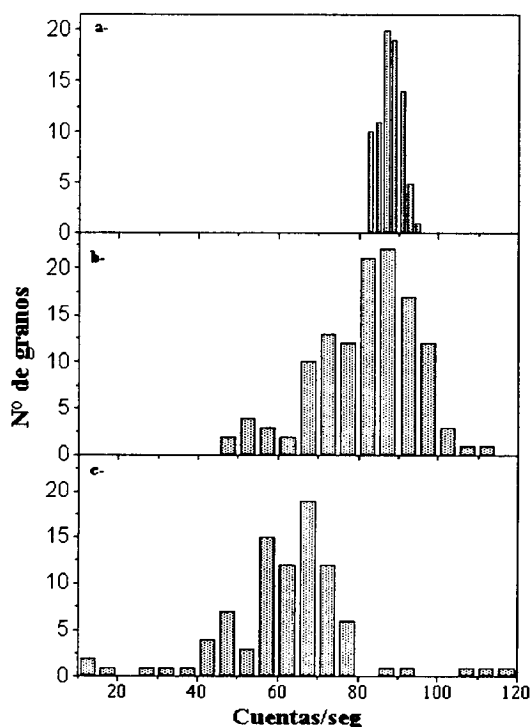


Fig. 4- Número de granos vs. cuentas/seg. (distribución de Ce) para los métodos de preparación: a- liquid-mix, b- descomposición de nitratos, c- reacción de estado sólido

En la fig. 4 se muestra el número de granos vs. cuentas/seg. en forma de histograma para los tres métodos de preparación. Se puede notar que la distribución de Ce en la muestra LM es mucho más homogénea que en aquellas preparadas por los otros métodos. Si asumimos que el valor medio en cuentas/seg de la muestra LM corresponde al valor nominal para $x = 0.15$ puede deducirse que la muestra RES tiene un contenido de Ce menor que el nominal, lo que está indicando que la difusión de Ce en la fase T' no es completa. Las observaciones en el SEM y el análisis por EDS en la muestra RES corroboraron la

presencia de fases espurias como $Nd_2Ce_2O_7$ y compuestos pertenecientes al sistema $CeO_2-Nd_2O_3$ [6].

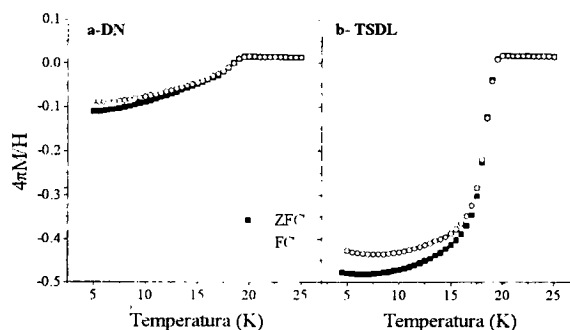


Fig. 5- Magnetización de vs. temperatura ($H = 10$ G) para muestras de $Nd_{1.85}Ce_{0.15}Cu_{1+\delta}O_y$ ($\delta = 0.02$) preparadas por a- TSDL b- DN

La fig. 5 muestra la magnetización de en función de la temperatura para muestras LM y DN en corridas ZFC y FC a 10 G. A pesar de que en todos los casos se observa la transición superconductor con una $T_{co} \cong 20K$, el ancho de la transición varía notablemente, siendo mucho más angosta la correspondiente a la muestra LM, en acuerdo con las distribuciones de Ce observadas mediante WDS. El ancho de la transición en la curva de magnetización obtenida para la muestra DN puede entenderse considerando una distribución de zonas superconductoras, donde a cada una se le puede asignar una temperatura crítica que está directamente correlacionada con el contenido de Ce de esa zona [7].

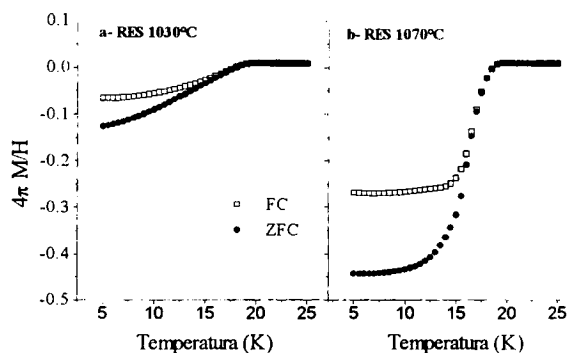


Fig. 6- Magnetización de vs. temperatura ($H = 10$ G) para muestras de $Nd_{1.85}Ce_{0.15}Cu_{1+\delta}O_y$ ($\delta = 0.02$) preparadas por reacción de estado sólido a distintas temperaturas de síntesis a- 1030°C b-1070°C.

En la fig. 6(a) y (b) se observa la transición superconductor de la muestra RES con un contenido de Cu nominal $1+\delta=1.02$ tratada a 1030 y 1070°C respectivamente. El ancho de la transición superconductor es mucho más angosto en el segundo caso. Esto puede deberse a que, al superar la temperatura del eutéctico, la fase líquida rica en Cu contribuye a una mejor distribución del Ce en los granos superconductores.

Conclusiones

Los métodos de síntesis juegan un rol fundamental en la obtención de muestras con óptimas propiedades superconductoras. La observación de fases puras por difracción de RX no constituye el único criterio que debe tenerse en cuenta para caracterizar materiales superconductores. Es evidente que los tres métodos de síntesis presentan diagramas finales de R-X similares con prácticamente los mismos parámetros de red. Sin embargo, las características microestructurales son marcadamente diferentes como lo demuestra la distribución de Ce por EPMA y el ancho de la transición superconductor.

De este trabajo se desprende que los mejores resultados, en cuanto a homogeneidad de Ce y propiedades superconductoras, se obtienen para muestras preparadas por TSDL, seguidas por las muestras preparadas por DN. Estos dos métodos permiten también, un control preciso de la estequiometría catiónica cuando se utilizan metales como elementos de partida. De esta manera se evita la presencia de especies absorbidas en los óxidos como carbonatos, CO_2 y H_2O , que dificultan el control de la estequiometría catiónica. Para obtener propiedades similares, las muestras preparadas por reacción de estado sólido deben ser tratadas a temperaturas por encima del eutéctico. Esto produce (para muestras con $\delta > 0$) la formación no deseada de la fase líquida rica en cobre, la cual disuelve

cantidades no controladas de Nd y Ce de la fase T.

Agradecimientos - Agradecemos el financiamiento de CONICET, CNEA y de la Comisión de las Comunidades Europeas (DGXII Contrato CII*CT92-0087).

Agradecemos también a L.Civale por el apoyo recibido en mediciones de magnetización y a C. Cotaro y S.Dutrus por las observaciones en el SEM.

Referencias

1. Y. Tokura et al., *Nature* **337** (1989) 345.
2. F. Prado et al., *S.S.Comm.* **94** (1995) 75.
3. F. Prado et al., *S.S.Comm.* **90** (1994) 695.
4. T.C.Huang et al., *PhysicaC* **158**(1989) 148.
5. M.J.Sayagués, Tesis Doctoral Univ. Comp. de Madrid, 1992.
6. C.N.Pieczulewski et al., *J.Am.Ceram. Soc.* **73** (1990) 2141.
7. M. Suaadi et al., *Physica C*, en prensa.