

# SUPERCONDUCTORES $YBa_{2-x}Sr_xCu_3O_{7-y}$ VÍA HIDRÓXIDOS O PRECURSORES $Y_2Cu_2O_5$ Y $Ba_{1-x/2}Sr_{x/2}CuO_2$

E. A. Oliber\*, C. J. R. González Oliver\*\*, D. A. Esparza

División Desarrollo. Departamento de Investigación Aplicada. Centro Atómico Bariloche (CNEA),  
(8400) San Carlos de Bariloche, Argentina.

Se prepararon compuestos en el sistema  $YBa_{2-x}Sr_xCu_3O_{7-y}$  (con  $0 \leq x \leq 1$ ) tanto a partir de  $Y_2O_3$ ,  $CuO$ ,  $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$  y  $Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$  como de  $Y_2Cu_2O_5$  y  $Ba_{1-x/2}Sr_{x/2}CuO_2$  mediante reacciones de estado sólido en oxígeno. A los mismos se les hizo análisis térmico diferencial (ATD) y se sinterizaron en forma de pastillas. A éstas se les realizaron mediciones de susceptibilidad, presentando las muestras con más Sr transiciones más abruptas. Con polvo molido de las mismas se hizo difracción de rayos X (DRX) mostrando la fase 1:2:3 como mayoritaria y muy poca cantidad de fases secundarias, las cuales desaparecen aún más a medida que aumenta el Sr. Según el ATD, las temperaturas de los peritéticos también aumentan con el Sr. De estos resultados, se concluye que el Sr estabiliza la fase 1:2:3.

## I. INTRODUCCIÓN

El objetivo general del trabajo es estudiar el efecto del contenido de Sr:

(i) en la estabilización del fase 1:2:3 en el sistema  $YBa_{2-x}Sr_xCu_3O_{7-y}$  (YBSC), y

(ii) en las propiedades estructurales (DRX), térmicas (ATD) y superconductoras (susceptibilidad).

## II. PREPARACIÓN DE MUESTRAS Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES

### II.A - SISTEMA YBSC VÍA HIDRÓXIDOS

Se utilizaron hidróxidos de Ba y de Sr en vez de los correspondientes carbonatos como drogas de partida, para evitar la presencia de cantidades residuales de tales carbonatos. Esto último se nos presentó en mezclas de formulaciones anteriores en base a carbonatos. En efecto, verificamos que las calcinaciones habituales habían sido insuficientes para descomponer la totalidad de los carbonatos de partida.

Por eso, también, mantuvimos oxígeno puro fluyendo durante los distintos tratamientos salvo en los casos donde explícitamente cambiamos de atmósfera.

Se pesaron y mezclaron en proporciones este-

quiométricas las cantidades necesarias de  $Y_2O_3$ ,  $CuO$ ,  $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$  y  $Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$ . Esto se realizó en las composiciones  $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.5, 0.8$  y  $1.0$  del sistema  $YBa_{2-x}Sr_xCu_3O_{7-y}$ .

Las mezclas se calcinaron en oxígeno. El primer par ( $x = 0.0$  y  $0.1$ ) de muestras fueron hechas a menor temperatura ( $907^\circ C$  durante 12hs), y el resto de las composiciones a mayor temperatura ( $929^\circ C$  durante 12hs). Decidimos hacerlo así porque estimábamos que a mayor contenido de Sr, más altas tendrían que ser las temperaturas de los tratamientos térmicos aplicados<sup>3</sup>, debido al mayor poder refractario del SrO frente al BaO (provenientes de la descomposición de los hidróxidos).

Los polvos calcinados fueron prensados con ayuda de ligante vínlco (P.V.B.) en pastillas de 12.7 mm de diámetro. La presión utilizada fue de aproximadamente 100 MPa durante un lapso de un minuto.

Las pastillas prensadas fueron sinterizadas en oxígeno fluyendo durante todo el tratamiento térmico. Las primeras cuatro composiciones ( $x = 0.0, 0.1, 0.2$  y  $0.4$ ) fueron hechas, como antes, a temperatura menor ( $960^\circ C$  durante 26 hs) y el resto de las composiciones ( $x = 0.5, 0.8$  y  $1.0$ ) fueron hechas a mayor temperatura ( $980^\circ C$  durante 26hs).

Estas selecciones surgen de evitar la formación de fases líquidas las cuales aumentan en el rango de temperaturas a partir de unos  $940^\circ C$  para el  $YBa_2Sr_xCu_3O_{7-y}$  ( $x=0$ ). Por lo antes discutido, reemplazos de Ba por Sr aparentemente disminuyen la tendencia a la formación de fases líquidas debido al incremento en el "liquidus" de composiciones con

(\*) Becario CONICET.

(\*\*) Investigador CONICET.

contenido de Sr distinto de cero. Es decir, es razonable sinterizar composiciones con  $x$  creciente a mayor temperaturas sin producir fases espurias, como se verifica en este trabajo.

A los efectos de poder comparar con los precursores, se prensó y se sinterizó de manera similar una muestra de composición  $x = 0.5$  (vía hidróxidos) a una temperatura de  $980^{\circ}\text{C}$  por 13hs, pero en atmósfera de aire.

### II.B - SISTEMA YBC VIA PRECURSORES BINARIOS YC Y BSC.

Para fijar la composición correspondiente de los precursores binarios a preparar elegimos la composición final  $x = 0.5$ . Esto es, se utilizaron como precursores mixtos los siguientes compuestos:  $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$  (YC) y  $\text{Ba}_{3/4}\text{Sr}_{1/4}\text{CuO}_2$  (BSC).

Luego de pesar y mezclar en proporciones estequiométricas las cantidades necesarias de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , para obtener YC y BSC, respectivamente, ambas mezclas fueron reaccionadas a una temperatura de  $855^{\circ}\text{C}$  durante 8hs en aire, con lo cual se obtuvieron los compuestos YC y BSC respectivos.

Los precursores binarios así obtenidos por reacción de estado sólido fueron a continuación mezclados en proporciones estequiométricas para preparar el compuesto final  $\text{YBa}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ . Esta última mezcla fue reaccionada a una temperatura de  $910^{\circ}\text{C}$  durante 5hs en aire.

El prensado fue hecho en un molde de 12.7 mm de diámetro interno con una presión aproximada de 100 MPa.

Las pastillas así formadas fueron sinterizadas a  $930^{\circ}\text{C}$  durante 20hs en oxígeno, cortadas en barras y resinterizadas a  $980^{\circ}\text{C}$  durante 13hs en aire. Posteriormente fueron reoxigenadas a aproximadamente  $800^{\circ}\text{C}$  durante 5hs en oxígeno.

Como el precursor BSC asociado a una composición  $x$  dada del sistema YBSC necesariamente debe prepararse "ad hoc", preferimos explorar paralelamente el efecto de un exceso del 1% en peso, ya sea de YC como de BSC, con respecto a la anterior mezcla estequiométrica de estos precursores ( $x = 0.5$ ).

### II.C - DETALLES Y MÉTODO EXPERIMENTAL UTILIZADO EN LAS MEDICIONES DE ATD

El estudio termogravimétrico se efectuó con un aparato Netzsch, a  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  de velocidad de calentamiento con flujo de oxígeno puro.

### II.D - DETALLES Y MÉTODO EXPERIMENTAL UTILIZADO EN LAS MEDICIONES DE SUSCEPTIBILIDAD

Las mediciones de susceptibilidad fueron efectuadas en un sistema con amplificador Lock-In y criogenerador APD.

## III. RESULTADOS EXPERIMENTALES

### III.A - CARACTERIZACIÓN DE PROPIEDADES CERÁMICAS.

#### III.A.1 - Diagramas por difracción de rayos X. Fases presentes y parámetros de red.

Como podemos observar en la Fig. 1 los parámetros de red disminuyen con el aumento del contenido de Sr. Estos valores corresponden a la difracción de rayos X realizada sobre polvos molidos a partir de una fracción de pastilla sinterizada en oxígeno.

Las composiciones con  $x \leq 0.4$  corresponden a  $960^{\circ}\text{C}$  durante 26hs, y las composiciones con  $x \geq 0.5$  a  $98^{\circ}\text{C}$ .

En todos los casos se utilizó polvo de silicio puro como referencia interna. Se calcularon los parámetros directamente eligiendo tres picos que tuvieran el mayor aporte a su intensidad por alguna reflexión en planos simples de la red recíproca.

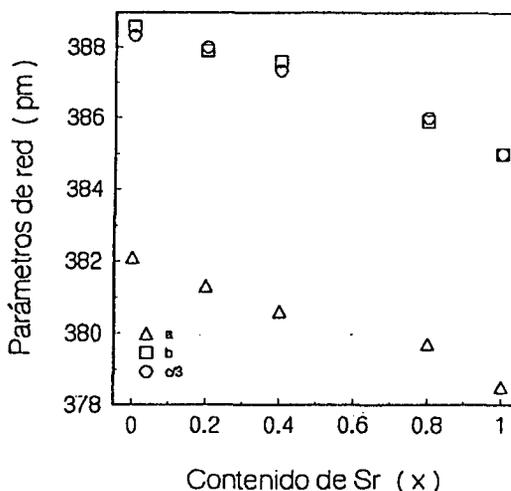


Fig. 1: Parámetros de red  $a$ ,  $b$ ,  $c/3$  vs. contenido de Sr correspondiente a composiciones  $x$  en el sistema  $\text{YBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  vía hidróxidos.

También, en forma directa, calculamos los errores y resultaron del orden del 0.1%.

Es de destacar, también, que éstos mismos espectros de rayos X muestran menos picos espurios de fases secundarias a medida que el contenido de Sr aumenta.

### III.A.2 - Análisis térmico diferencial.

En la Fig. 2 mostramos los picos del análisis térmico diferencial (ATD) que corresponden a la reacción perictética, para distintas composiciones de Sr. En cada caso, se trata de ensayos realizados a una velocidad de calentamiento igual a 5°C/min en atmósfera de oxígeno puro, sobre los polvos preparados por reacción de estado sólido en oxígeno. El primer par de composiciones ( $x = 0.0$  y  $0.1$ ) corresponde a 907°C durante 12hs en oxígeno, y el resto de las composiciones ( $x = 0.2, 0.4, 0.5, 0.8$  y  $1.0$ ) a 929°C durante 12hs en oxígeno.

En la Fig. 3 hemos graficado la temperatura máxima del pico perictético en función del contenido de Sr. En dicha figura podemos apreciar que la temperatura del perictético aumenta en forma no lineal a medida que aumenta el contenido de Sr, y que tal reacción ocurre en forma menos definida para  $x$  creciente.

### III.B - CARACTERIZACIÓN PROPIEDADES SUPERCONDUCTORAS

#### III.B.1 - Susceptibilidad.

En las Figs. 4 y 5 puede observarse la dismi-

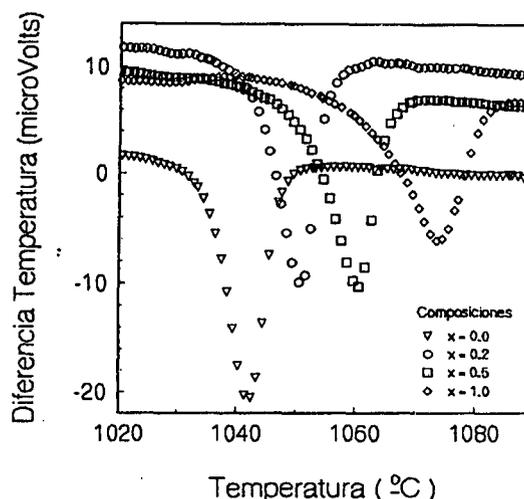


Fig. 2: Curvas de diferencia de temperatura vs. temperatura correspondientes a los picos perictéticos obtenidos por ATD, para algunas composiciones  $x$  en el sistema  $YBa_{2-x}Sr_xCu_3O_{7-y}$  vía hidróxidos, a una velocidad de calentamiento de 5°C/min en atmósfera de oxígeno fluyente.

nución de la temperatura de transición superconductor en función del contenido de Sr. Allí también pueden apreciarse los anchos de transición y los quiebres que presentan las curvas de susceptibilidad para las distintas composiciones.

En la Fig. 6 pueden observarse las curvas de susceptibilidad correspondientes a los precursores, tanto la curva estequiométrica ( $x = 0.5$ ) como la que

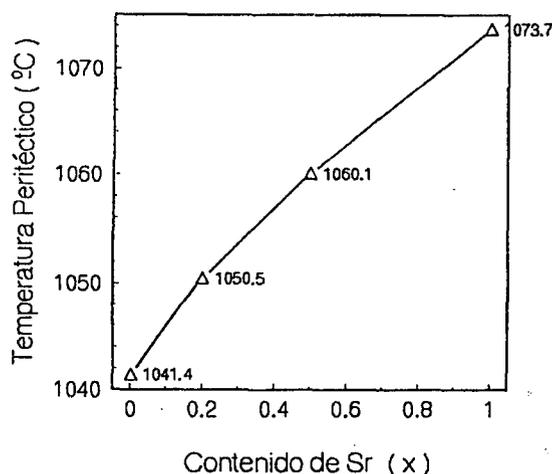


Fig. 3: Temperatura del perictético vs. contenido de Sr correspondiente a la composición  $x$  en el sistema  $YBa_{2-x}Sr_xCu_3O_{7-y}$  vía hidróxidos, tomando como valor de temperatura el valor máximo del pico perictético.

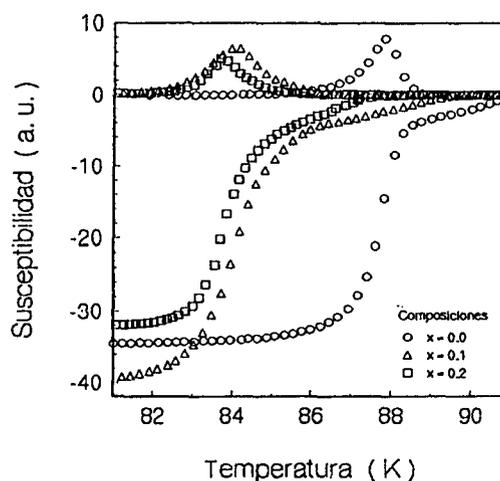


Fig. 4: Curvas de susceptibilidad vs. temperatura, para composiciones  $x$  en el sistema  $YBa_{2-x}Sr_xCu_3O_{7-y}$  vía hidróxidos, correspondientes a muestras sinterizadas a 960°C por 26hs en oxígeno fluyente.

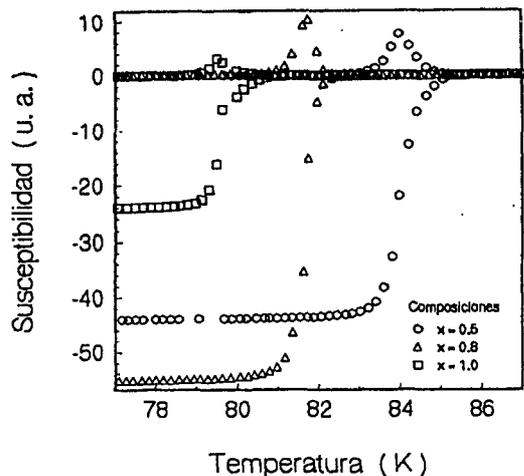


Fig. 5: Curvas de susceptibilidad vs. temperatura, para composiciones  $x$  en el sistema  $YBa_2Sr_xCu_3O_{7-v}$  vía hidróxidos, correspondientes a muestras sinterizadas a  $1020^\circ\text{C}$  por 10hs en oxígeno fluyente.

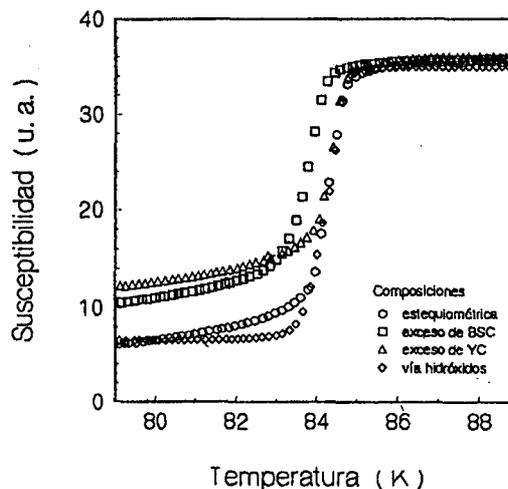


Fig. 6: Curvas de susceptibilidad vs. temperatura, correspondientes a la composición  $x = 0.5$ , para muestras sinterizadas a  $980^\circ\text{C}$  por 13hs en aire estático, ya sea vía precursores (casos estequiométrico, con exceso de YC y con exceso de BSC) o bien vía hidróxidos (solamente el caso estequiométrico).

tiene un exceso del 1% en peso en YC y la que tiene un exceso del 1% en peso de BSC. A modo de comparación se incluye la curva correspondiente a  $x = 0.5$  vía hidróxidos.

#### IV. DISCUSIÓN DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES

El hecho de obtener materiales que conservan la estructura de la fase 1:2:3 al aumentar el contenido de Sr, es un fuerte indicio de que estamos en presencia de una solución sólida donde el Sr sustituye al Ba. Dicho reemplazo provoca una disminución del volumen de la celda unitaria.

Como el radio iónico del Sr es menor que el del Ba, esta sustitución produce una presión química de manera tal que las celdas que contienen Ba presionan sobre las que tienen Sr. Esto produce un reordenamiento de los oxígenos que están en los planos de  $\text{Cu-O}^{1-2}$ , lo cual afecta a la superconductividad. Esto último puede verse en las curvas de susceptibilidad, donde se observa una disminución de la temperatura crítica al aumentar el contenido de Sr.

Por otra parte, la introducción de un ión de menor radio ayuda a que la estructura se reacomode

y se vuelva más compacta (menor volumen de la celda unidad). Esto concuerda con el análisis térmico que nos dice que el material se funde incongruentemente (perictético) a mayor temperatura cuanto mayor es el contenido de Sr. Esto se corrobora también mediante nuestro estudio de sinterizado, que indica que con valores de contenido de Sr crecientes el sinterizado ocurre a mayores temperaturas<sup>4</sup>. Esto puede verse de una disminución del coeficiente de autodifusión del Ba debido a la mayor compactabilidad de la celda unitaria.

En cuanto a las mediciones de susceptibilidad observamos que la transición superconductora es más definida cuanto mayor es la temperatura de sinterizado que podamos emplear, debido a que las muestras con Sr presentan un mayor rango de estabilidad antes de la descomposición perictética.

Con respecto a las muestras preparadas con los precursores YC y BSC, centramos nuestra atención en poner un exceso de uno de ellos a la composición  $x = 0.5$ . En particular para la serie tratada a  $980^\circ\text{C}$  en aire, observamos una mayor densificación cuando ponemos un exceso de YC. A esta temperatura, dicho exceso se ha fundido formando una fase líquida que ayuda a densificar el material, sin cambiar la temperatura de transición superconductora indicando que la fase mayoritaria es esencialmente la misma que en

el caso estequiométrico. En cambio, un exceso de BSC no se funde, por lo cual obstaculiza la obtención de un material de "buena calidad". Esto último puede apreciarse en las curvas de susceptibilidad que se muestran en la Fig. 6. En la misma figura, a modo de comparación hemos incluido la curva correspondiente a  $x = 0.5$  vía hidróxidos, de donde concluimos que este último método es el más conveniente de los dos en cuestión.

#### AGRADECIMIENTOS

Agradecemos los valiosos comentarios de los colegas J. E. Fiscina, M. T. Malachevsky, C. A. D' Ovidio y F. Prado, y a los encargados del servicio de

criogenerador (provisto por el Programa de Superconductividad de la Comisión Nacional de Energía Atómica coordinado por el Dr. F. de la Cruz, División Bajas Temperaturas, Centro Atómico Bariloche) y ATD, Lic. D. Sérafini y Lic. D. Quattrini, respectivamente, por el asesoramiento brindado.

#### REFERENCIAS

- (1) B. W. Veal *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 279-281 (1987).
- (2) P. Karen *et al.*, *J. Sol. St. Chem.* **92**, 57-67 (1991).
- (3) J. Golben *et al.*, *Supercond. Sci. Technol.* **5**, 231-235 (1992).
- (4) C. J. R. González Oliver *et al.*, *Termochimica Acta* **203**, 353-360 (1992).

