

SITIOS INTERSTICIALES VS. SITIOS SUBSTITUCIONALES EN $\text{BiSr}_2\text{Ca}[\text{Cu}_{(1-x)}\text{Fe}_x]_2\text{O}_y$, PARA $0 < x < 0.25$.

S. Duhalde, C. Saragovi

*Departamento de Física, Comisión Nacional de Energía Atómica,
Avda. Libertador 8250, 1429 Buenos Aires.*

y C. Fainstein

*Centro Atómico Bariloche, Comisión Nacional de Energía Atómica,
8400, San Carlos de Bariloche.*

Difractometría de Rayos X y Espectrometría Mössbauer fueron realizadas en muestras del óxido cerámico de composición nominal Bi Sr Ca Cu O dopado con Fe, sustituyendo Cu en la fórmula hasta 25%. Los resultados de Difractometría de Rayos X señalan que el incremento de dopaje favorece el incremento de la fase n=1 relativo a la fase n=2. El espectro Mössbauer, a temperatura ambiente, puede ajustarse con dobletes D1, D2 y D3, correspondiendo los dos primeros a Fe en la fase n=2, y el último a Fe en la fase n=1. La localización de los iones Fe en los planos CuO_2 , y su efecto en propiedades estructurales y electrónicas en estos cerámicos es discutida en el presente trabajo.

INTRODUCCION

La aparición de materiales con propiedades físicas anómalas ha sido siempre uno de los mejores incentivos para progresar en el conocimiento de las ciencias físicas. Actualmente, la familia de óxidos cerámicos superconductores constituye sin duda un claro ejemplo de lo anterior. Estos materiales presentan complejas propiedades mecánicas, eléctricas y magnéticas. Además, la adición de impurezas o defectos en estos materiales altera las mencionadas propiedades físicas, nuevamente constituyendo un método adecuado para su estudio. En este trabajo comentaremos resultados de Difracción de Rayos X (DRX), Resistividad en función de Temperatura (R vs T) y Espectrometría Mössbauer (E.M.) en el cerámico superconductor $\text{BiSr}_2\text{Ca}_2[\text{Cu}_{(1-x)}\text{Fe}_x]_2\text{O}_y$, para $x < 25\%$.

Este trabajo es una extensión de resultados anteriores con $x < 5\%$ [1,2].

RESULTADOS EXPERIMENTALES

Las muestras del cerámico, con impurezas de Fe, fueron preparadas a partir de mezclas de óxidos y carbonatos, como describiéramos en trabajos anteriores [2]. Para cada concentración hemos utilizado, i) una muestra sin impurezas como referencia y ii) las muestras fueron templadas en aire desde la máxima temperatura utilizada (1125K). Las muestras para E.M. fueron preparadas con

óxidos de hierro enriquecido con ^{57}Fe .

Resultados DRX indican que las muestras corresponden a la fase n=2 ($\text{BiSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$) para concentraciones de Fe inferiores al 5%. Para concentraciones mayores de 5% coexisten las fases n=1 ($\text{BiSr}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$) y n=2. Dentro del error en nuestros datos la fase n=1 aumenta con el agregado de hierro. Por encima de 20% Fe aparecen picos de difracción extra, aún no identificados; descartamos esas muestras del presente análisis dado que la aparición de otros posibles sitios para el dopante complicaría la correlación que pretendemos establecer entre los resultados de Espectrometría Mössbauer y el efecto de dopaje en las fases n=1 y n=2. Con respecto a los parámetros de red, para la fase n=2, los parámetros a y b permanecen invariantes; el parámetro c cambia ligeramente para concentraciones mayores de 10%, reduciéndose de 3.073 nm a 3.050 nm.

Las medidas de R vs T indican que las muestras dopadas hasta 5% tienen un comportamiento tipo metálico y temperatura de transición (T_c) estable aunque el ancho de la transición se incrementa. Para concentraciones hasta 10%, el comportamiento de la resistencia comienza a ser tipo semiconductor, siendo posible aún definir T_c . Para concentraciones mayores de 10% el comportamiento es tipo semiconductor no siendo posible definir T_c hasta la menor temperatura que hemos utilizado, 4K [2,3].

Los resultados de Espectrometría Mössbauer

para muestras con hasta 5% Fe han sido dados en la referencia 2, para temperaturas desde ambiente hasta 80K. Para concentraciones mayores, los espectros también pueden ajustarse con tres dobletes: D_1, D_2, D_3 (Fig.1). El doblete D_1 corresponde a Fe en sitio intersticial en el plano CuO_2 y el doblete D_2 a Fe substituyendo Cu en el plano, en ambos casos en la fase $n=2$. El doblete D_3 se asocia con Fe substituyendo Cu en el plano en la fase $n=1$.

En la Tabla 1 se muestra el desdoblamiento cuadrupolar (QS), el ancho de línea (G) y el desplazamiento isomérico (IS) para cada doblete, referido este último a Fe metal a temperatura ambiente en mm/s. En las últimas dos columnas se muestran las abundancias relativas, $A_1/AT, A_2/AT$ y A_3/AT , con $AT = A_1 + A_2 + A_3$ obtenidas de las áreas de los correspondientes dobletes $D_i (i=1,2,3)$ suponiendo iguales valores de f para los mismos.

DISCUSION

Con referencia a los valores A_1/AT de la Tabla 1 pueden definirse tres regiones: una para $x < 5\%$, una segunda región para $x > 10\%$, y una intermedia $5\% < x < 10\%$. Para concentraciones menores de 5% los resultados de Difracción de Rayos-X y Resistencia vs Temperatura, son similares a los correspondientes para la muestra sin impurezas, mostrando que la fase $n=2$ no cambia. En esta región la relación entre sitios intersticiales y sitios substitucionales es casi constante e igual a la unidad. Un pequeño incremento en esta relación se observa para $x=5\%$. Para concentraciones mayores de 10%, Difracción de Rayos-X indica la presencia cada vez mayor de la fase $n=1$ relativa a la fase $n=2$. Las mediciones de resistencia muestran un comportamiento de tipo semiconductor, hasta la menor temperatura alcanzada de 4K. Para concentraciones entre 10% y 15% la relación A_1/A_2 es constante e igual a cuatro. Este importante in-

cremento en el número de sitios intersticiales respecto de los sitios substitucionales (de uno a cuatro) puede relacionarse con los resultados de EM y DRX como sigue. En la Tabla 1 damos los anchos de línea de los diferentes dobletes en función de la concentración relativa de Fe. Estos datos pueden entenderse para $x > 10\%$, si se consideran otros tipos de sitios intersticiales disponibles y que difieran ligeramente entre sí. En esta región coexisten ambas fases y para $x > 15\%$ otras fases comienzan a aparecer, que no debe descartarse puedan contener parte del Fe adicionado. En la región intermedia sólo las fases $n=1$ y $n=2$ del cerámico BSCCO están presentes, con la primera aumentando con x respecto a la segunda fase. Se observa también en esta región el cambio en el comportamiento resistivo (del tipo metálico a tipo semiconductor) para $T > T_c$, al mismo tiempo que T_c decrece y el ancho de la transición aumenta, usualmente asociado a la presencia cada vez mayor de la fase $n=1$. Finalmente, en esta región se observa también un repentino incremento (85% y 57%) en los anchos de línea G_1 y G_2 . En conclusión, nuestros resultados muestran que para concentraciones de Fe inferiores a 5%, y para la fase $n=2$, los iones de Fe se encuentran en los planos CuO_2 ocupando, en igual proporción, sitios substitucionales y sitios intersticiales. Para concentraciones mayores de 5% hay un repentino incremento de sitios intersticiales ocupados respecto sitios substitucionales. Al alcanzar el valor $x=10\%$ esta relación se estabiliza en el valor cuatro. Estos resultados acompañan al cambio en las propiedades de transporte en función del incremento relativo de Fe.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos al CONICET por su apoyo a este trabajo, mediante PID 304390085 y PIA 004027788.

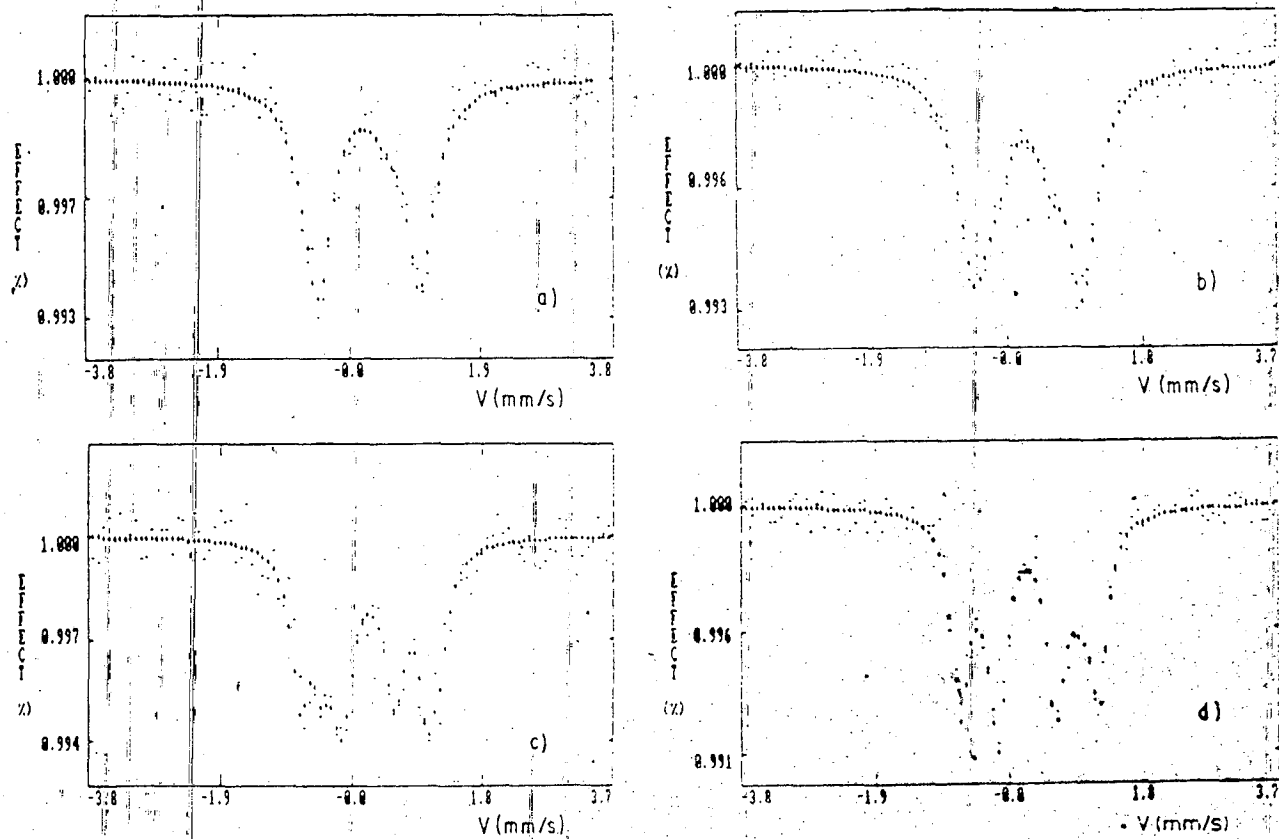


Figura 1: Espectros Mössbauer a T ambiente:
a) $x=10\%$, b) $x=15\%$, c) $x=20\%$, d) $x=25\%$.

r	QS1	IS1	Γ 1	QS2	IS2	Γ 2	QS3	IS	Γ 3	A1/AT	A2/AT	A3/AT
a)	b)	b)	b)	b)	b)	b)	b)	b)	b)			
0.5	1.89	0.21	0.35	1.30	0.28	0.33	-	-	-	0.51	0.49	-
2	1.96	0.21	0.37	1.34	0.29	0.33	-	-	-	0.51	0.49	-
5	1.82	0.21	0.43	1.30	0.32	0.34	0.78	0.28	0.47	0.45	0.34	0.21
10	1.82	0.21	0.63	1.40	0.26	0.44	0.86	0.21	0.4-	0.59	0.15	0.26
15	1.96	0.24	0.62	1.51	0.27	0.45	0.78	0.23	90.3	0.45	0.12	0.43
20	1.92	0.23	0.65	1.52	0.28	0.44	0.76	0.22	9	0.45	0.09	0.45
25	1.96	0.25	0.58	1.48	0.23	0.45	0.80	0.22	0.45	0.44	0.09	0.44

Tabla I: Parámetros Mössbauer a T ambiente. El IS está referido a Fe metálico a T ambiente. Los errores en los valores QS, e IS son (0.02) y (0.02) respectivamente, a) = %, b) = mm/s.

REFERENCIAS

1. N.E.Massa, S.M.Duhalde, C.Fainstein, S.Saragovi y P.G.Etchegoin. Aceptado para publicación en *Ferroelectrics* 1991.

2. C.Saragovi, C.Fainstein, P.G.Etchegoin y S.Duhalde. *Physica C* 168, 493, (1990).

3. C.Saragovi, C.Faistein y S.Duhalde, aceptado para publicación en *Hyperfine Interactions* 1991.