

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES SUPERCONDUCTORES BASADOS EN HG

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

Los materiales superconductores de fórmula general $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ con $1 < n < 7$ fueron descubiertos por Putilin y colaboradores en 1993 ⁽¹⁾. El primer término de la serie con una T_c 94 K fue sintetizado a presión atmosférica, mientras que los otros términos fueron obtenidos bajo condiciones de síntesis a altas presiones (1.2 a 6 GPa). Sin embargo, la obtención de muestras monofásicas ha constituido un problema difícil de resolver.

En nuestro laboratorio se sintetizaron materiales correspondientes a los términos $n = 1$ y $n = 3$ de composición general: $\text{HgBa}_2\text{CuO}_y$ y $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ dopados con Re. y en el caso de $n = 1$ con diferentes contenidos de Hg. Las muestras fueron preparadas por la técnica de reacción de estado sólido a partir de un precursor sin Hg. El objetivo del trabajo es la obtención de muestras del compuesto $\text{Hg}_{1-x}\text{M}_x\text{Ba}_2\text{CuO}_y$ puro para el posterior estudio de la estabilidad de estos materiales en función del dopante.

Superconducting materials of general formula $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ with $1 < n < 7$ have been found by Putillin et al in 1993 ⁽¹⁾. The first term of this series with a $T_c = 94$ K was synthesized at ambient pressure, while the others were obtained at high pressures (1.2 to 6 GPa). However, it is very difficult to obtain stable and single phase materials.

We have synthesized Re doped samples corresponding to $n = 1$ and 3 with general composition $\text{Hg}(\text{Re})\text{Ba}_2\text{CuO}_y$ and $\text{Hg}(\text{Re})\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$. On the other hand samples with $n=1$ were prepared with different Hg content. Samples were prepared through SSR. The aim of this work is to obtain single phase $\text{Hg}_{1-x}\text{M}_x\text{Ba}_2\text{CuO}_y$ samples to following study the influence of M on the chemical stability of this compound.

Introducción

Las principales propiedades de estos materiales son: la más alta temperatura crítica de transición para el compuesto $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (134 K a presión atmosférica y 164 K a altas presiones) y una densidad de corriente crítica de 1×10^6 A/cm² en películas delgadas de Hg-1212 a 100 K.

Sin embargo, las dificultades en la preparación de muestras monofásicas y de alta densidad son algunos de los obstáculos para estudiar las propiedades de estos materiales. Por un lado el Hg y sus compuestos se encuentran entre los más tóxicos de los materiales inorgánicos y por otro lado fue necesario realizar síntesis en altas presiones a fin de obtener fases puras y de alta densidad. Otra dificultad adicional a las mencionadas es la baja estabilidad química de estos materiales ⁽²⁾.

Debido a la coordinación lineal de los átomos de Hg en la estructura, estos sistemas admiten variaciones importantes de la no-estequiometría catiónica. En particular los elementos de transición demuestran una gran capacidad a ocupar los sitios del Hg (a pesar de su menor tamaño comparado con el del átomo de Hg).

Recientemente se ha comunicado que la sustitución parcial de Hg por Re, V, Mo, W, Ti y Cr estabiliza la fase superconductora y permite realizar la síntesis a presión atmosférica. Los materiales así obtenidos presentan propiedades superconductoras similares a aquellos

obtenidos bajo altas presiones ⁽³⁾ y no se degradan cuando son expuestos a la atmósfera.

Debido a las dificultades anteriormente mencionadas no existen aún en la literatura estudios detallados de la influencia de las variables de composición (catiónica y aniónica) sobre las propiedades superconductoras lo que da lugar a un amplio campo de investigación.

Experimental

Se prepararon muestras correspondientes a los términos $n = 1$ y $n = 3$ de composición general: $\text{HgBa}_2\text{CuO}_y$ y $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ dopados con Re y en el caso de $n = 1$ con diferentes contenidos de Hg. Las muestras fueron preparadas por la técnica de reacción de estado sólido a partir de un precursor sin Hg.

Las muestras fueron caracterizadas por difracción de R-X utilizando un equipo Philips PW-1700, microscopía electrónica de barrido y microanálisis elemental (análisis EDS).

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

Resultados

A- Síntesis y caracterización del material superconductor $\text{Hg}_x\text{Re}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_y$ (Hg-1201)

Para la síntesis del material tipo Hg-1201 dopado con Re, se mezcló el precursor de composición nominal $Ba_2Re_zCuO_y$ con HgO en proporción $1/x$ ($x = 0.6, 0.65, 0.675, 0.7$).

Debido a la alta reactividad a la humedad y CO_2 del ambiente del precursor todo el proceso debe llevarse a cabo en una caja de guantes. Los polvos se prensaron en pastillas que luego fueron encapsuladas en tubos de cuarzo en vacío. Estas ampollas selladas fueron introducidas en un recipiente de acero inoxidable para realizar el tratamiento térmico final de síntesis.

Se realizaron estudios similares en las muestras con diferentes contenidos de Hg. A partir de los diagramas de difracción se determinó que la muestra de mayor pureza fue la correspondiente a $x = 0.675$ aunque no existen diferencias significativas en los parámetros de red calculados (ver fig. 1).

Utilizando el microscopio de barrido se observó en las muestras la presencia de la fase Hg-1201 con granos entre 1 y 10 μm . Los análisis EDS indicaron una gran dispersión en el contenido de Hg de los mismos. Excepto en la muestra con Hg = 0.675, se pudo observar la presencia de impurezas de Ba-Cu-O como pequeñas partículas segregadas alrededor de los granos (ver fig. 3).

Las transiciones superconductoras de estas muestras varían entre 92 y 98 K, siendo la de menor temperatura la correspondiente a la muestra dopada con Re (ver fig. 4). Las fracciones Meissner variaron entre 25 y 90% y se encontró que disminuyen con el tiempo notablemente sobre todo en muestras sin Re lo que indicaría una rápida degradación de las mismas en el ambiente (ver fig. 5).

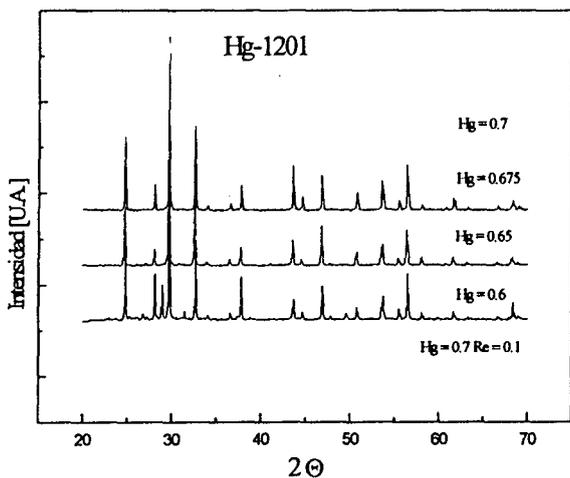


Figura 1. Diagrama de difracción de rayos-X de la muestra de composición nominal $Hg_xRe_zBa_2CuO_y$ ($x=0.6, 0.65, 0.675, 0.7$ y $z=0, 0.1$)



Figura 2. Micrografía obtenida en el microscopio electrónico de barrido para la muestra $Hg_{0.675}Ba_2CuO_y$.

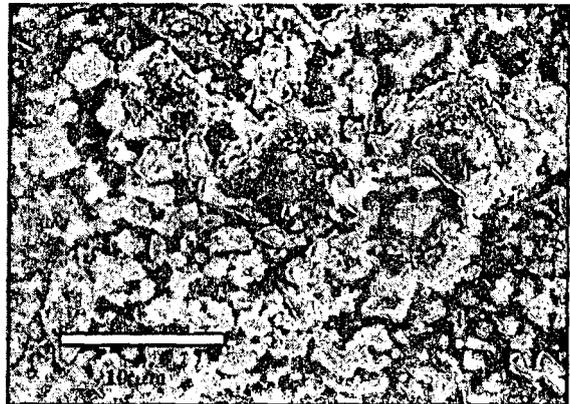


Figura 3. Micrografía obtenida con el microscopio electrónico de barrido para la muestra $Hg_{0.7}Re_{0.1}Ba_2CuO_y$.

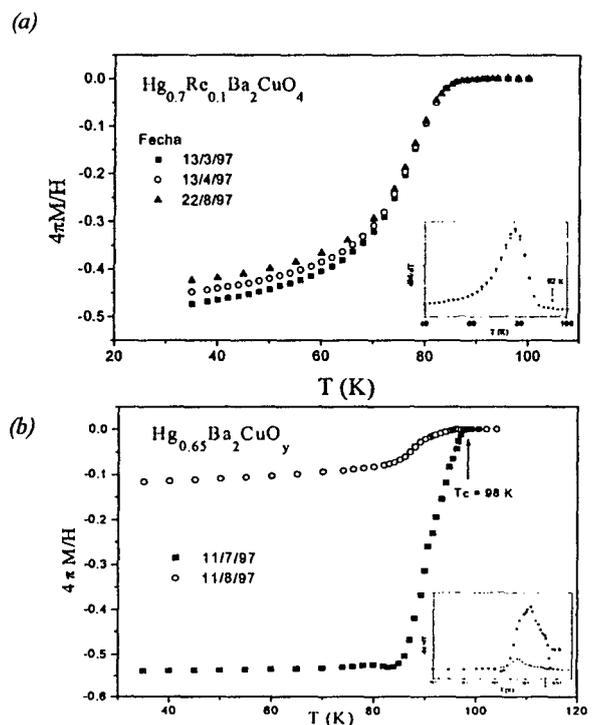


Figura 4. Fracción Meissner en función de T en procesos de enfriamiento con campo ($H = 5$ G) medidas con diferentes intervalos de tiempo para muestras: (a) con Re, (b) sin Re

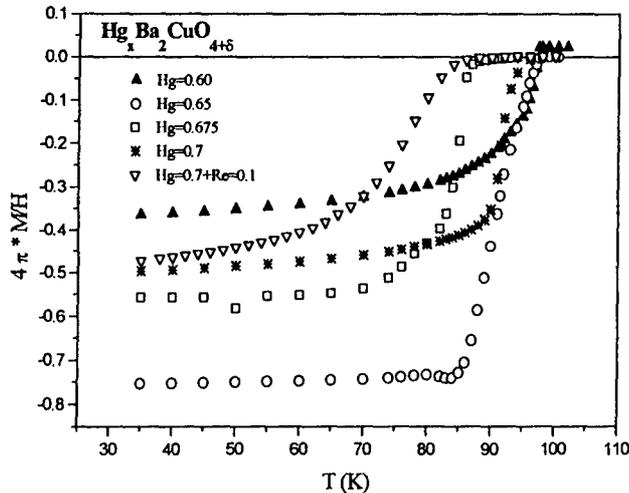


Figura 5. Fracción Meissner en función de T en procesos de enfriamiento con campo ($H = 5 \text{ G}$) para muestras del tipo Hg-1201

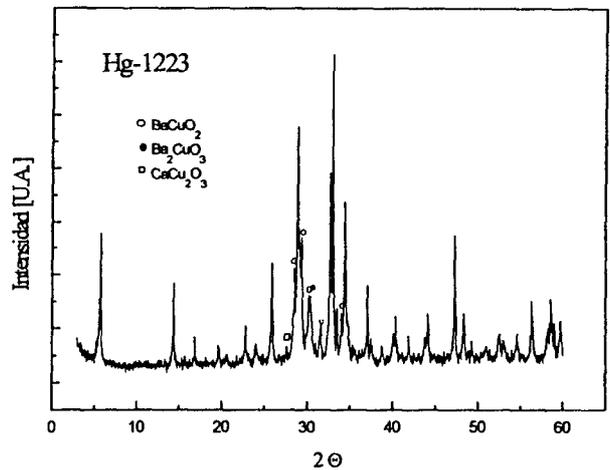


Figura 6. Diagrama de difracción de rayos-X de la muestra de composición nominal $\text{Hg}_{0.7}\text{Re}_{0.1}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$. Se puede observar mayoritariamente la fase 1223 y reflexiones adicionales minoritarias (BaCuO_2 , Ba_2CuO_3 y CaCu_2O_3)

B- Síntesis y caracterización del material superconductor $\text{Hg}_{0.7}\text{Re}_{0.1}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (Hg-1223)

Para la síntesis del material tipo Hg-1223, se mezcló el precursor de composición nominal $\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Re}_{0.1}\text{Cu}_3\text{O}_y$ con HgO en proporción 1 / 0.7 siguiendo un procedimiento similar al de la muestra Hg-1201

El espectro de rayos-X de la muestra de composición nominal $\text{Hg}_{0.7}\text{Re}_{0.1}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ indicó mayoritariamente la fase 1223 y reflexiones adicionales minoritarias las cuales fueron asignadas a principalmente a BaCuO_2 y a CaCu_2O_3 y otras reflexiones menores a Ba_2CuO_3 y $\text{Ba}_2\text{CaCuO}_y$, (ver fig. 6). La intensidad relativa de estas reflexiones secundarias es menor al 30%.

La micrografía obtenida con el microscopio de barrido de la fig. 7 muestra una microestructura en forma de grandes placas sobre las cuales aparecen pequeñas partículas redondeadas correspondientes a otra fase. El tamaño de las placas varía entre 5 y 30 μm . Análisis EDS sobre las distintas placas muestran los picos característicos correspondientes al Hg, Re, Ba, Ca y Cu.

La respuesta superconductora del material tipo 1223 fue determinada también mediante magnetización dc utilizando el magnetómetro SQUID.

La fig. 8 muestra la fracción superconductora determinada como $4\pi M/H$ en función de la temperatura para un campo de 5 G (FC process). La T_c obtenida fue de 135 K y la fracción Meissner a 35 K cercana al 75 %.

Los valores más altos de T_c reportados en la literatura para este compuesto están comprendidos entre 128 y 134 K⁽⁴⁾.



Figura 7. Micrografía obtenida con el microscopio electrónico de barrido para la muestra del tipo Hg-1223

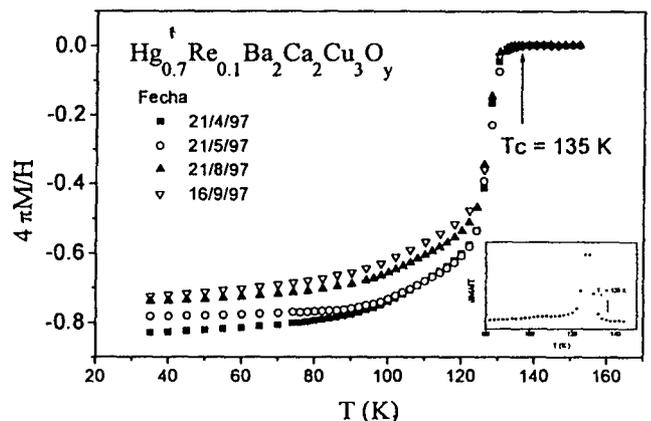


Figura 8. Fracción Meissner en función de T en procesos de enfriamiento con campo ($H = 5 \text{ G}$) para muestras del tipo Hg-1223 medida con diferentes intervalos de tiempo.

Conclusiones

- Se realizó la síntesis del compuesto Hg-1201 obteniéndose mayoritariamente la fase superconductora y un pequeño porcentaje de fases secundarias dependiendo del contenido nominal de Hg. Muestras monofásicas son obtenidas para un rango muy pequeño de estequiometría de Hg. El rango de valores de T_c corresponden a los de la literatura.
- Se realizó la síntesis del compuesto Hg-1223 con la más alta T_c reportada en la literatura (135K) con una transición bien definida y una fracción Meissner del 75%.
- La existencia de no-estequiometría de Hg a la temperatura de síntesis favorecería la formación de una fase pura sólo en muestras con bajo contenido nominal de Hg. La variación de solubilidad de Hg con la temperatura haría que este material segregue óxidos de Ba-Cu los cuales serían los responsables de la rápida degradación de estas muestras a temperatura ambiente.
- Las muestras dopadas con Re alcanzan un alto grado de estabilidad química debido probablemente a la mayor estabilidad de los planos (Hg,Re)-O comparada con la de los planos sin dopar.
- Son necesarios nuevos estudios para determinar las condiciones de síntesis para mejorar la calidad de las muestras. Esto es necesario para poder determinar la influencia de dopantes en la estabilidad química de estos materiales y poder correlacionar las variables de composición con las propiedades físicas.

Agradecemos la colaboración de C. Cotaró y S. Dutrús por las observaciones en el SEM, E. Scerbo por las mediciones de XRD y a L. Civale por las mediciones en el SQUID.

Referencias

- 1 - S.N. Putilin et al., Nature, **363**, 226, (1993).
- 2 - H.M. Shao et al., Physica C **232**, 5, (1994).
- 3 - A. Maignan et al., Physica C **243**, 233, (1995).
- 4 - E. V. Antipov et al, Physica C **215**, 1, (1993).