

Síntesis y propiedades estructurales del sistema superconductor $\text{La}_{1,5+x}\text{Ba}_{1,5+x-y}\text{Ca}_y\text{Cu}_3\text{O}_z$

Synthesis and Structural Properties of $\text{La}_{1,5+x}\text{Ba}_{1,5+x-y}\text{Ca}_y\text{Cu}_3\text{O}_z$ Superconductor System

Iván Supelano García^{a,*}
Armando Sarmiento Santos^b
Carlos Arturo Parra Vargas^c
David Landínez Téllez^d
Jairo Roa Rojas^d

Recepción: 09-ago-12
Aceptación: 19-nov-12

Resumen

En este artículo se analiza el sistema $\text{La}_{1,5+x}\text{Ba}_{1,5+x-y}\text{Ca}_y\text{Cu}_3\text{O}_z$, con base en la producción de muestras que se encuentran en el rango de fase única, fase pura, propuesta por West [1]. El análisis estructural fue realizado mediante difracción de rayos X (DRX), logrando establecer un primer indicio de la presencia de fase pura en el sistema $\text{La}_{1,5+x}\text{Ba}_{1,5+x-y}\text{Ca}_y\text{Cu}_3\text{O}_z$, el cual fue corroborado a partir del refinamiento Rietveld. Los parámetros estructurales de las muestras producidas se obtuvieron por el método estándar de reacción de estado sólido. Este primer indicio fue confirmado también con medidas de microscopía electrónica de barrido (SEM), y la composición elemental se verificó a través de energía por dispersión de rayos X (EDX). Finalmente, y teniendo en cuenta los análisis efectuados, se puede concluir que la mayoría de las muestras presentan características superconductoras de alta anisotropía planar, y que, aunque el rango total propuesto por West corresponde a sistemas superconductores, no todas las muestras registran fase pura.

Palabras clave: superconductor, CLBCO, fase pura, DRX.

Abstract

In this paper it is analyzed the system $\text{La}_{1,5+x}\text{Ba}_{1,5+x-y}\text{Ca}_y\text{Cu}_3\text{O}_z$, based on the production of samples that are in the range of single phase, pure phase, proposed by West [1]. The structural analysis was carried out starting from X Rays Diffraction (XRD), being able to establish a first indication of the presence of pure phase in the system $\text{La}_{1,5+x}\text{Ba}_{1,5+x-y}\text{Ca}_y\text{Cu}_3\text{O}_z$, which was corroborated through the refinement Rietveld. Structural parameters of the samples were obtained by the standard method of reaction of solid state. This

^aFísico de la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, joven investigador Grupo Superficies Electroquímica y Corrosión.

*Correo electrónico: ivsuga@gmail.com

^bDoctor de la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Grupo Superficies Electroquímica y Corrosión.

^cDoctor de la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Grupo Física de Materiales.

^dDoctor de la Universidad Nacional de Colombia, Grupo Física de Nuevos Materiales.

first indication was also corroborated with measures of Scanning Electronic Microscopy (SEM), and the elementary composition was verified through Energy for Dispersion of X Rays (EDX). Finally, and having into account the carried out analysis, it is shown that most of the samples present superconductor characteristics of high planar anisotropy and that although the total range proposed by West corresponds to superconductor systems, not all the samples present pure phase.

Key words: superconductor, CLBCO, pure phase, XRD.

1. Introducción

Dos características fundamentales de los óxidos superconductores de alta temperatura crítica (OSATc) son su pequeña longitud de coherencia y su alta anisotropía. Uno de los sistemas más extensamente estudiados es el ortorrómbico $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ (YBCO). Este presenta algunas características interesantes: el compuesto parece ser más anisotrópico cuando su estructura pasa de ortorrómbica a tetragonal. El sistema $CaLaBaCu_3O_{7-\delta}$ (CLBCO) es un superconductor de tipo TR: 123 con $T_c = 78$ K. (cuando $7 - \delta = 6,90$), que posee una estructura tetragonal para todos los valores posibles de oxígeno [2]. Siendo estructuralmente similar al YBCO deficiente de oxígeno, el CLBCO se ha convertido en un excelente sistema para estudiar sus propiedades superconductoras y el efecto de las fluctuaciones superconductoras.

El CLBCO fue descubierto en 1988 por W. T. Fu [3] y D. M. De Leeuw [4], a través de estudios de sustitución y dopaje de los compuestos TR-123. Ellos observaron que el $LaBaCaCu_3O_x$ posee una estructura tetragonal isomórfica, tipo $YBaCu_3O_{7-\delta}$, con el Ca y el La localizados en los sitios de Y y de Ba, presentando una temperatura crítica de aproximadamente 80 K. La fase tetragonal representa simetría de grupo espacial P4/mmm. Este compuesto es denominado comúnmente de TR: 1113 o CLBCO y es un prototipo de TR: $Ba_2Cu_3O_7$, donde 40% del sitio de TR es ocupado por el ion de Ca y el 60% restante es ocupado por el ion de La. Uno de los sitios de bario es ocupado por una distribución de iones de Ca y La. Esta distribución hace que los sitios de oxígeno O(4) y O(5), en las cadenas, estén aleatoriamente ocupados, formando así una estructura tetragonal independientemente del contenido de oxígeno [12, 13]. Al contrario de la estructura de los elementos TR-123, el CLBCO presenta una estructura siempre tetragonal independientemente del contenido de oxígeno con $a = b = 3,8655$ Å. y $c = 11,6354$ Å., el contenido de oxígeno en ese compuesto es de aproxima-

damente 7.0. West y otros propusieron el diagrama de fase para el sistema $La_{1,5+x}Ba_{1,5+x-y}Ca_yCu_3O_z$, en condiciones normales de presión a una temperatura de 950 °C con $0 < x < 0,5$ y $0 < y < 0,5$ [20]. West observó que la estructura del sistema $La_{1,5+x}Ba_{1,5+x-y}Ca_yCu_3O_z$ puede coexistir con pequeñas cantidades de $BaCuO_2$, Ca_2CuO_3 y CuO , y que para ser obtenida una estructura monofásica es preciso usar $x < 0,3$ y $0,2 < y < 0,5$, lográndose una temperatura crítica mayor a 77 K. con $x = 0,5$ y $y = 0,5$. Los resultados se esquematizan en la figura 1, ampliando la escala de la zona de fase pura.

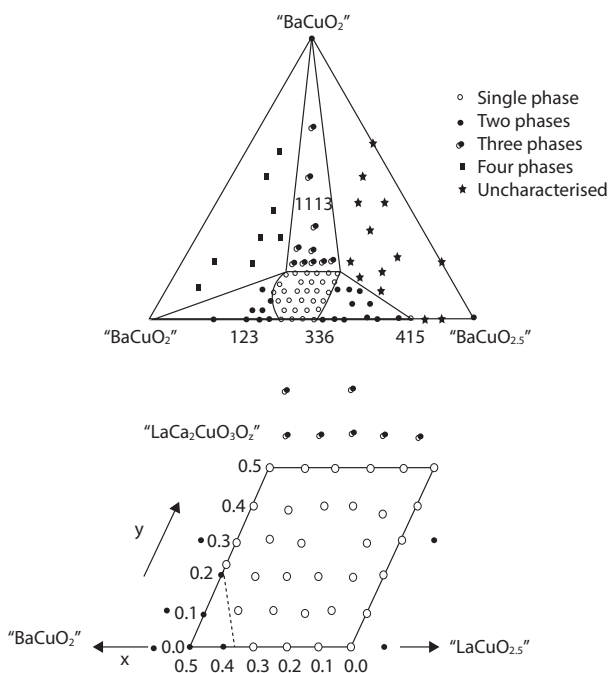


Figura 1. Diagrama de fase pseudoternario para el sistema

$La_{1,5+x}Ba_{1,5+x-y}Ca_yCu_3O_z$.

2. Metodología

Las muestras superconductoras de $La_{1,5+x}Ba_{1,5+x-y}Ca_yCu_3O_z$ fueron preparadas por medio del método de reacción de estado sólido. Donde los óxidos de CaO (99.9%), La_2O_3 (99.99%), $BaCO_3$ (99.99%) y CuO (99.99%) fueron llevados al horno

para ser secados por aproximadamente tres horas, y una vez estos se encontraban a temperatura ambiente, fueron pesados en la proporciones estequiométricas adecuadas. Después de secados y pesados, los óxidos fueron macerados en mortero de ágata, con el fin de obtener un polvo más homogéneo. Tras la pulverización, las muestras fueron prensadas en forma de pastillas cilíndricas y llevadas al tratamiento térmico. Las muestras fueron pulverizadas, homogeneizadas y empastilladas después de cada tratamiento térmico.

El primer tratamiento térmico, la calcinación, se hizo a una temperatura de 850-900 °C en atmósfera ambiente, durante 24 horas, con su correspondiente pulverización y pesaje intermedios. La sinterización se trabajó a 900 °C durante 24 horas en atmósfera ambiente. Un tercer tratamiento térmico (onación) fue realizado en flujo de oxígeno, disminuyendo la temperatura desde 900 °C a temperatura ambiente y una disminución gradual con una razón de 90 °C por hora.

Para las medidas de difracción se utilizó un difractómetro comercial de rayos X con radiación K_{α} , de Cu con longitud de onda 1.5406 Å. Todas las muestras fueron analizadas mediante la técnica de difracción de rayos X (DRX) con un paso $\Delta\theta = 0.02$, en el rango de 20 a 80 grados y un tiempo de conteo de 3 s. El análisis de microscopía electrónica de barrido se hizo con un equipo FEI QUANTA 200 de la Universidad Nacional de Colombia. En todas las muestras se efectuó un procedimiento similar, observándolas a diferentes aumentos: 1000X, 3000X y 6000X, por medio de los métodos de electrones secundarios (referenciado en las micrografías como ETD). Igualmente se estudiaron las muestras a partir de la técnica EDX, con el fin de detectar la presencia de los elementos constituyentes de estas.

3. Resultados y discusión

Este sistema fue analizado a partir de bases de datos cristalográficas, tales como la ICSD, y fue comparado con el modelo propuesto por West [1] y otros [3]. El modelo final utilizado se resume en la tabla 1. El resultado de los difractogramas obtenidos para las muestras de $\text{La}_{1,5+x}\text{Ba}_{1,5+x-y}\text{Ca}_y\text{Cu}_3\text{O}_z$ (figura 3), es muy consistente con lo esperado, pues evidencia la estructura tetragonal predicha por West [1].

Los difractogramas experimentales fueron comparados con los modelos estructurales propuestos por West [2]. A partir de estos modelos se generó la celda unitaria del CLBCO, la cual fue comparada con cada difractograma, y, finalmente se concluyó, de la misma manera que West, que el modelo consistente correspondía al de los datos consignados en la tabla 1. En esta tabla se consigna el grupo espacial, que corresponde a la estructura tetragonal, los parámetros de red, la posición atómica de cada uno de los iones en la celda y su factor de ocupación. A partir de estos datos fue posible modelar la estructura ideal en el programa *PowderCell 2.3*, denominada modelo teórico para efectos del refinamiento de los datos de difracción. La estructura ideal del sistema $\text{La}_{1,5+x}\text{Ba}_{1,5+x-y}\text{Ca}_y\text{Cu}_3\text{O}_z$, así como su difractograma más probable, se pueden ver en la figura 2. Una primera inspección a los difractogramas experimentales permite afirmar que las muestras producidas sí corresponden a una estructura con las características esperadas. En la figura 3 se presentan todos los difractogramas obtenidos experimentalmente, y se diferencia cada muestra con un color diferente.

Tabla 1. Representación propuesta por West para las muestras de $\text{La}_{1,5+x}\text{Ba}_{1,5+x-y}\text{Ca}_y\text{Cu}_3\text{O}_z$.

a(Å)	b(Å)	c(Å)	Grupo espacial	
3.8742	3.8742	11.7138	P4/mmm	
Ion	X	Y	Z	FO
La	0.5	0.5	0.500	0.50
Ca	0.5	0.5	0.500	0.50
Ba	0.5	0.5	0.181	0.75
La	0.5	0.5	0.181	0.25
Cu ₁	0.0	0.0	0.000	1.00
Cu ₂	0.0	0.0	0.345	1.00
O ₁	0.0	0.5	0.000	0.50
O ₂	0.0	0.5	0.389	1.00
O ₃	0.0	0.0	0.155	1.00

Una comparación más estricta de todas las muestras se presenta en la figura 4, en la que las muestras se representan en diferente color, de acuerdo con la simbología manejada. El análisis de esta imagen permite concluir que las muestras son de fase pura, pues presentan las mismas características de otras muestras del mismo sistema $\text{La}_{1,5+x}\text{Ba}_{1,5+x-y}\text{Ca}_y\text{Cu}_3\text{O}_z$. De las muestras producidas, la única que presenta picos de impureza que no corresponden a la estructura ideal, es la composición $\text{LaBa}_{1,7}\text{Ca}_{0,3}\text{Cu}_3\text{O}$. Las fases mayoritarias fueron determinadas a partir del software *DRXwin* y *RunCrefit*, y se estableció que

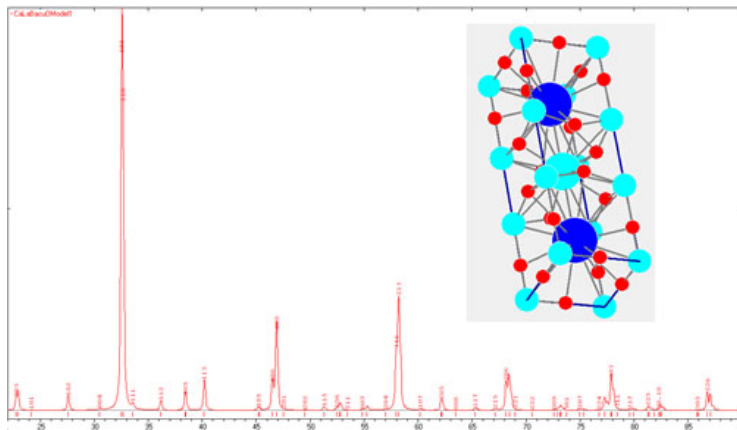


Figura 2. Modelo ideal utilizado para comparar con los difractogramas experimentales.

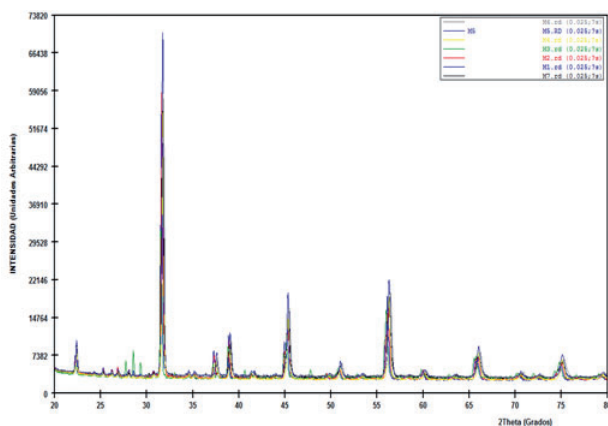


Figura 3. Resultados experimentales para las muestras de $\text{La}_{1,5+x}\text{Ba}_{1,5+x-y}\text{Ca}_y\text{Cu}_3\text{O}_z$.

las impurezas presentes corresponden a fases minoritarias de BaCuO_2 , CuO y Ca_2CuO_3 .

En la figura 5 se muestra el resultado del refinamiento Rietveld para la composición $\text{LaBa}_{1,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Cu}_3\text{O}_7$, donde la línea roja corresponde al patrón teórico ajustado en el programa GSAS, las X representan el patrón experimental, la línea verde significa el *background*, y la línea azul la diferencia entre el patrón ajustado y el patrón experimental. En la tabla 2 se muestran los resultados obtenidos para los parámetros de red y los parámetros χ^2 y $R(F^2)$ del refinamiento Rietveld para el sistema $\text{La}_{1,5+x}\text{Ba}_{1,5+x-y}\text{Ca}_y\text{Cu}_3\text{O}_z$.

De los resultados en la tabla 2, se observa que la variación de Ba y Ca en el sistema no afecta de forma notoria los parámetros de red, lo cual es un indicio de la estabilidad estructural del sistema y de su alta anisotropía planar $a \gg c$.

De los análisis de las micrografías, y de los difractogramas de las mismas, se puede establecer que el sistema $\text{La}_{1,5+x}\text{Ba}_{1,5+x-y}\text{Ca}_y\text{Cu}_3\text{O}_z$, presenta una fase superconductora pura, lo cual comprueba las afirmaciones realizadas anteriormente. En las figuras 6 y 7 se puede ver una representación típica de las características morfológicas de este tipo de muestras. De estas figuras se puede establecer que la fase superconductora se conformó de una manera similar en cada muestra [8, 9]. Igualmente se corroboró que no hubo presencia de impurezas en las mismas y que estas muestras cumplían con la estequiometría esperada en cada una de ellas. La técnica EDX permitió establecer el porcentaje en peso de los elementos químicos en cada muestra (sus resultados se consignan en la tabla 3).

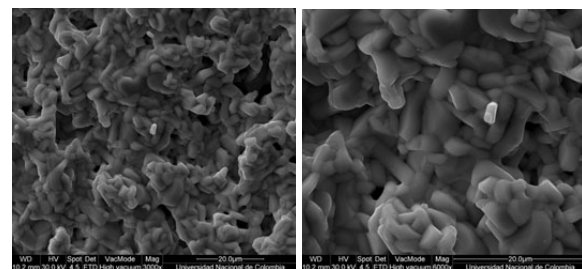


Figura 6. Micrografías obtenidas para el sistema $\text{LaBa}_{1,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Cu}_3\text{O}_z$.

En la tabla 4 se consignan los resultados obtenidos para los valores de la temperatura crítica. Estos resultados fueron determinados a partir de medidas de magnetización reportadas en artículos anteriores [8-9].

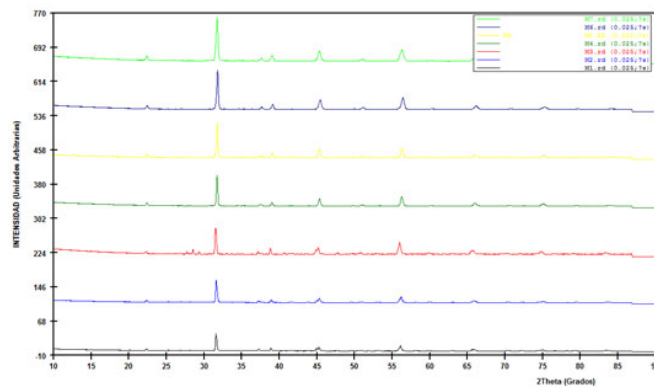


Figura 4. Contraste de los difractogramas de las muestras de $\text{La}_{1.5+x}\text{Ba}_{1.5+x-y}\text{Ca}_y\text{Cu}_3\text{O}_z$.

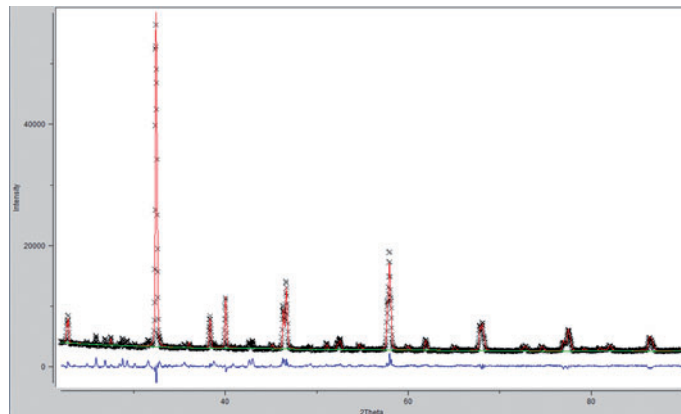


Figura 5. Refinamiento Rietveld para la composición $\text{LaBa}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Cu}_3\text{O}_7$.

Tabla 2. Resultados del refinamiento Rietveld de rayos X para el sistema $\text{La}_{1.5+x}\text{Ba}_{1.5+x-y}\text{Ca}_y\text{Cu}_3\text{O}_z$.

Sistemas	χ^2	R(F*2)	a(Å)	b(Å)	c(Å)	δ	δ	δ	V(Å ³)
$\text{LaBa}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Cu}_3\text{O}$	1.212	0.0284	3.897(0)	3.897(0)	11.772(9)	90	90	90	178.7953
$\text{LaBa}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Cu}_3\text{O}$	1.328	0.3185	3.888(3)	3.888(3)	11.751(3)	90	90	90	177.6704
$\text{LaBa}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Cu}_3\text{O}$	1.532	0.5294	3.899(8)	3.899(8)	11.777(2)	90	90	90	179.1128
$\text{La}_{1.2}\text{Ba}_{1.5}\text{Ca}_{0.3}\text{Cu}_3\text{O}$	1.324	0.1472	3.887(5)	3.887(5)	11.665(5)	90	90	90	176.2967
$\text{La}_{1.3}\text{Ba}_{1.2}\text{Ca}_{0.3}\text{Cu}_3\text{O}$	1.270	0.0859	3.891(7)	3.891(7)	11.653(0)	90	90	90	176.4885
$\text{La}_{1.5}\text{BaCa}_{0.5}\text{Cu}_3\text{O}$	1.347	0.0565	3.887(1)	3.887(1)	11.639(9)	90	90	90	175.8736
$\text{La}_{1.5}\text{Ba}_{1.1}\text{Ca}_{0.5}\text{Cu}_3\text{O}$	1.168	0.0498	3.900(9)	3.900(9)	11.666(9)	90	90	90	177.5355

Tabla 3. Resultados obtenidos por la técnica EDX para el sistema $\text{La}_{1.5+x}\text{Ba}_{1.5+x-y}\text{Ca}_y\text{Cu}_3\text{O}_z$.

Sistema	% O	% Ca	% Ba	% La	% Cu
$\text{LaBa}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Cu}_3\text{O}_z$	12.46	1.99	33.87	24.22	27.46
$\text{LaBa}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Cu}_3\text{O}_z$	14.47	4.22	32.03	22.55	26.72
$\text{LaBa}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Cu}_3\text{O}_z$	12.31	1.14	33.91	24.18	26.82
$\text{La}_{1.2}\text{Ba}_{1.5}\text{Ca}_{0.3}\text{Cu}_3\text{O}_z$	12.21	1.12	31.88	26.44	28.35
$\text{La}_{1.3}\text{Ba}_{1.2}\text{Ca}_{0.3}\text{Cu}_3\text{O}_z$	13.13	1.14	29.89	27.22	28.62
$\text{La}_{1.5}\text{BaCa}_{0.5}\text{Cu}_3\text{O}_z$	16.45	2.01	28.76	27.28	25.5
$\text{La}_{1.5}\text{Ba}_{1.1}\text{Ca}_{0.5}\text{Cu}_3\text{O}_z$	16.09	2.00	29.99	28.28	24.2

Tabla 4. Resultados obtenidos para las temperaturas críticas.

Sistema	x	y	Tc(K)
$\text{LaBa}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Cu}_3\text{O}_z$	0.5	0.5	72,20
$\text{LaBa}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Cu}_3\text{O}_z$	0.5	0.4	70,16
$\text{LaBa}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Cu}_3\text{O}_z$	0.5	0.3	76,20
$\text{La}_{1.2}\text{Ba}_{1.5}\text{Ca}_{0.3}\text{Cu}_3\text{O}_z$	0.3	0.3	65,23
$\text{La}_{1.3}\text{Ba}_{1.2}\text{Ca}_{0.3}\text{Cu}_3\text{O}_z$	0.2	0.5	78,19
$\text{La}_{1.5}\text{BaCa}_{0.5}\text{Cu}_3\text{O}_z$	0.0	0.5	78,21

4. Conclusiones

Por medio del método de reacción de estado sólido se obtuvieron muestras para el sistema

$\text{La}_{1.5+x}\text{Ba}_{1.5+x-y}\text{Ca}_y\text{Cu}_3\text{O}_z$, y se demostró que efectivamente todas las muestras sinterizadas poseen la estructura cristalina esperada [1].

Los análisis de microscopía electrónica de barrido permitieron ver una representación típica de las características morfológicas de materiales superconductores, estableciendo que la fase superconductora se conformó de una manera similar en cada muestra. Igualmente se corroboró que hubo presencia de impurezas en las mismas y que estas muestras cumplían con la estequiometría esperada en cada una de ellas. La técnica EDX permitió establecer el porcentaje de los elementos químicos en cada muestra.

El refinamiento Rietveld de las medidas de difracción de rayos X, así como de las de microscopía electrónica de barrido, permitió inferir de manera indudable que las muestras producidas del sistema $La_{1,5+x}Ba_{1,5+x-y}Ca_yCu_3O_z$ son efectivamente de fase pura, lo cual confirmó que todas las muestras corresponden a una estructura tetragonal con grupo espacial P4/mmm. Los resultados permiten establecer que el sistema $La_{1,5+x}Ba_{1,5+x-y}Ca_yCu_3O_z$ corresponde a la relación esperada entre los parámetros estructurales, por lo cual puede ser denominado de alta anisotropía [8-9].

Referencias

- [1] J. M. S. Skakle y A. R. West, "Superconducting $La_{1,5-x}Ba_{1,5+x-y}Ca_yCu_3O_z$ solid solutions II. Oxygen content and crystal structure", *Physica C*, vol. 227, pp. 336-342, julio, 1994.
- [2] J. M. S. Skakle y A. R. West, "Superconducting $La_{1,5-x}Ba_{1,5+x-y}Ca_yCu_3O_z$ solid solutions I. Phase diagram, cation stoichiometry and T_c data", *Physica C*, vol. 220, pp. 187-194, febrero, 1994.
- [3] J. J. Sholtz, E. N. Vn Einige, R. J. Wijngaarden, R. Griessen y D. M. de Leeuw, "Pressure dependence of T_c and H_{c2} of $CaLaBaCu_3O_7$ up to 50 GPa", *Physica C*, vol. 198, pp. 231-236, agosto, 1996.
- [4] T. Yagi, M. Domon, Y. Okajima y K. Yamaya, "Effect of oxygen deficiency on the normal and superconducting properties of $CaLaBaCu_3O_y$ ", *Physica C*, vol. 173, pp. 453-457, febrero, 1991.
- [5] K. Yamaya, T. Yagi, M. Domon y Y. Okajima, "Transport properties near superconducting-nonsuperconducting phase boundary in $CaLaBaCu_3O_y$ ", *Solid State Comm.*, vol. 87, pp. 1113-1116, septiembre, 1993.
- [6] C. Dong, J. K. Liang, G. C. Che, S. S. Xie, Z. X. Zhao, Q. S. Yang, Y. M. Ni y G. R. Liu, "Superconductivity and crystal structure in the $La-Ba-Cu-O$ system", *Phys. Rev. B*, vol. 37, pp. 5185-5192, abril, 1988.
- [7] T. Wada, N. Suzuki, A. Maeda, T. Yabe, K. Uchinokura, S. Uchida y S. Tanaka, "Preparation and properties of superconducting $La_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ ($0 \leq x \leq 0,5$) ceramics sintered in N_2 gas atmosphere", *Phys. Rev. B*, vol. 39, pp. 9126-9138, mayo, 1989.
- [8] C. Parra, J. Pimentel Jr y P. Pureur, "Magnetization Fluctuation Analysis and Superconducting Parameters of $La_{1,5-x}Ba_{1,5+x-y}Ca_yCu_3O_z$ Superconductor", *J. Supercond Nov Magn*, enero, 2012.
- [9] C. A. Parra, J. L. Pimentel Jr y P. Pureur, "Behavior of the irreversibility line in the new superconductor $La_{1,5+x}Ba_{1,5+x-y}Ca_yCu_3O_z$ ", *Physica B*, vol. 407 pp. 3128-3130, enero, 2012.