



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

SUPERCONDUCTIVIDAD EN EL SISTEMA

A-SR-BA-CA-CU-O; A = Bi, Pb y Sb.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADEMICO DE

MAESTRO EN CIENCIAS EN QUIMICA

INORGANICA (CERAMICA)

P R E S E N T A

ELIZABETH CHAVIRA MARTINEZ

M-89852

1989



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE

RESUMEN	2
INTRODUCCION	3
CAPITULO 1. ANTECEDENTES.	
1.A SUPERCONDUCTIVIDAD	5
1.A.1 Superconductividad y sus características	8
1.A.2 Propiedades termodinámicas de los superconductores	12
1.B CERAMICAS SUPERCONDUCTORAS.	
1.B.1 Estructuras ABX ₃	19
1.B.2 Sistema Ba-La-Cu-O	20
1.B.3 Sistema Y-Ba-Cu-O	21
1.B.4 Sistema Bi-Sr-Ca-Cu-O	22
1.B.5 Sistema Tl-Ba-Ca-Cu-O	25
CAPITULO 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.	
2.1 Preparación de muestras	27
2.2 Análisis de muestras	29
CAPITULO 3. RESULTADOS Y DISCUSION.	
3.1 Sistema Bi-Sr-Ca-Cu-O	32
3.2 Sistema Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O	37
CONCLUSIONES	46
APENDICE A	48
APENDICE B	49
APENDICE C	51
BIBLIOGRAFIA	67

RESUMEN

En este trabajo se describen las propiedades estructurales y de transporte de las cerámicas superconductoras de alta temperatura crítica (T_c) del tipo A-Sr-Ba-Ca-Cu-O con A= Bi, Pb, (Bi,Pb) y Sb. El estudio está enfocado hacia el sistema Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O, y las condiciones ideales para sinterizarlo, con el fin de obtener la fase de más alta T_c . Se describe la forma de preparación de las muestras, se observa que la formación de las fases es independiente del método de preparación pero depende del tiempo de reacción y se discute cómo influye el Pb en las propiedades termodinámicas y cinéticas.

Se identifican las fases de 80 K y 110 K por difracción de rayos-X usando el método de polvos. Con el programa LAZY-PULVERIX se generan los difractogramas, coincidiendo con los obtenidos experimentalmente. Para ambas fases el grupo espacial es $Fmmm$, celda unitaria ortorrómbica con $a=5.41\text{\AA}$, $b=5.42\text{\AA}$ y $c=30.90\text{\AA}$ para la fase de 80 K y $c=37.00\text{\AA}$ para la fase de 110 K.

ABSTRACT

In this work we describe the structural and transport properties of the high T_c superconducting ceramics of the type A-Sr-Ba-Ca-Cu-O with A= Bi, (Bi,Pb), Pb and Sb. The study was focus towards the Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O system and to determine the optimum synthetizing procedure leading to the highest T_c . We describe the method of preparation of the samples, and we conclude that the formation of the phases is independent of the preparation method, but it depends on the reaction time, and the Pb influences on the thermodynamic and kinetic properties.

The 80 K and 110 K phases were identified by X-ray power diffraction. The LAZY-PULVERIX program was used to generate diffraction patterns, that coincide with the experimental ones. For both structures the space group was $Fmmm$, orthorhombic celd with $a=5.41\text{\AA}$, $b=5.42\text{\AA}$ and $c=30.90\text{\AA}$ for the 80 K phase and $c=37.00\text{\AA}$ for the 110 K one.

INTRODUCCION

Los superconductores son materiales de gran interés tanto científico como tecnológico, por las propiedades de transporte que presentan.

Hasta antes de 1986 los materiales de mas alta temperatura crítica (T_c) eran los A15 (el de mayor T_c es el Nb_3Ge , $T_c=23$ K), pero en 1986 Bednorz y Müller realizando investigaciones en materiales cerámicos, encontraron un superconductor de mas alta temperatura crítica, $T_c=30$ K en el sistema La-Ba-Cu-O (con estructura tipo perovskita, ABX_3), es a partir de este momento que los óxidos superconductores adquieren mayor importancia.

A los compuestos de lantano lo siguen los de Y-Ba-Cu-O con $T_c=90$ K, los de Bi-Sr-Ca-Cu-O con $T_c=110$ K y los de Tl-Ca-Ba-Cu-O con $T_c=125$ K. Los compuestos a base de Bismuto son el objeto de estudio de este trabajo.

Los primeros estudios basados en Bismuto fueron realizados por Michel et al. en la composición $Sr_2Bi_2Cu_2O_{7-x}$ obteniendo una temperatura crítica de 20 K, posteriormente el grupo de Maeda et al., encontro una $T_c=110$ K para el sistema Bi-Sr-Ca-Cu-O.

De los estudios realizados por Michel et al., nos interesamos en estudiar el sistema A-Sr-Ca-Cu-O donde A= Bi, Pb, (Bi,Pb) y Sb.

Las cerámicas superconductoras de alta temperatura de transición son un grupo relativamente nuevo de materiales cerámicos. Por lo que se cree que aumentará la diversidad de sus aplicaciones tecnológicas.

La exposición de este trabajo estará estructurada de la siguiente forma:

En el capítulo 1 se dan los antecedentes de la superconductividad y de las cerámicas superconductoras.

En el capítulo 2 se menciona el procedimiento experimental que incluye la preparación y análisis de las muestras.

En el capítulo 3 se presentan los resultados y la discusión de los sistemas estudiados.

Por último se dan las conclusiones, así como los apéndices y la bibliografía referente a este trabajo.

CAPITULO I

ANTECEDENTES

1.A. SUPERCONDUCTIVIDAD.

En el año de 1908 Kamerlingh Onnes (1) logró licuar el helio y con esto hizo posible el estudio de las propiedades de los sólidos a bajas temperaturas. En 1911 estudió el comportamiento eléctrico de algunos metales a bajas temperaturas y encontró que, para ciertos metales como Hg y Pb repentinamente la resistencia caía a cero.

Al estado al cual el metal pierde su resistencia, Kamerlingh Onnes lo denominó el estado superconductor. Observó que si se hace fluir a través de un alambre superconductor una corriente mayor que un cierto valor crítico, la resistencia reaparece. A éste valor de corriente lo llamó la corriente crítica. También encontró que, si un campo magnético se aplica a un superconductor y este excede de un cierto valor, el estado superconductor se destruye. A este valor de campo magnético se le dio el nombre de campo magnético crítico.

Por muchos años se creyó que los superconductores se diferenciaban de los metales normales solo por que tenían resistencia cero. Este concepto cambió en el año de 1933, cuando Meissner y Ochsenfeld encontraron que un superconductor siempre repele el campo magnético.

Ehrenfest y Ruttgers en 1933 presentaron una descripción termodinámica del estado superconductor y en 1934 fue perfeccionada por Gorter y Casimir. Los hermanos Heinz y Fritz London en 1935, presentaron una teoría fenomenológica de las propiedades electromagnéticas de los superconductores. Con esta teoría se predijo que el campo magnético no desaparece en la superficie del superconductor, sino que decae exponencialmente en

el interior del material. Esto fue confirmado por Schoenberg en 1940.

En la década de los cuarenta se descubrieron nuevos materiales superconductores, sin embargo, casi no se avanza en el conocimiento de los mecanismos microscópicos involucrados en la superconductividad.

En el año de 1950, experimentos con varias mezclas isotópicas de mercurio, indicaron que la temperatura crítica depende de la masa isotópica de la muestra. Esto fue propuesto por Fröhlich en el mismo año, justo antes de que el efecto isotópico se observara experimentalmente.

Corak (2) en 1953 efectúa el primer experimento en el cual se muestra que el calor específico varía exponencialmente con el inverso de la temperatura. Este resultado indica que, en los superconductores, existe una brecha energética en el espectro de bandas de energía de los electrones de conducción. Una de las características de la brecha es que, cuando el superconductor se enfría por debajo de la temperatura crítica superconductora, la brecha de energía se agranda gradualmente y llega a su máximo en el cero absoluto. A temperaturas muy bajas, sólo unos cuantos electrones pueden ser excitados térmicamente a estados sobre la brecha, esto trae como consecuencia que la conductividad térmica electrónica y el amortiguamiento electrónico de ondas ultrasónicas sean muy pequeños.

En 1957 J. Bardeen, L. N. Cooper y J. R. Schieffer (3) proponen un modelo microscópico (modelo BCS) para el estado superconductor; con él, logran predecir y describir muchas de las propiedades del estado superconductor.

El estado superconductor se encuentra en la naturaleza en dos tipos característicos de superconductores, llamados tipo I y tipo II. Cuando el camino libre medio electrónico es reducido por las impurezas o por el tamaño de la muestra, se observa que la

JURADO

Presidente: DRA. JULIA TAGUENA.

1er. vocal: M. en C. PATRICIA QUINTANA OWEN.

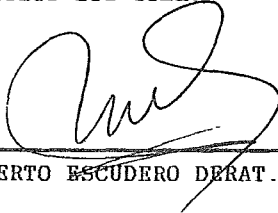
Secretario: M. en C. MARIA ASUNCION CASTELLANOS ROHAN.

Suplente: DRA. MARIA EUGENIA LOPEZ MORALES.

Suplente: DR. DAVID RIOS JARA.

Lugar donde se desarrolló el tema:
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES.

Asesor del tema:



DR. ROBERTO ESCUDERO DERAT.

Sustentante:



ELIZABETH CHAVIRA MARTINEZ.

DEDICO ESTA TESIS CON TODO CARINO A:

MI ESPOSO:

ORACIO

Y

PADRES:

ENRIQUE

Y

LUZ MARIA.

AGRADEZCO

En especial al Dr. Roberto Escudero por su participación y apoyo durante el desarrollo de este trabajo.

Al Dr. David Ríos Jara por su valiosa participación.

A Luis Manuel León por realizar gran parte de las mediciones de resistencia contra temperatura.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales por hacer uso de sus instalaciones.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo económico de la beca otorgada.

Parte de los resultados de esta tesis han sido utilizados para la publicación de los siguientes artículos científicos:

1. E. Chavira, R. Escudero, D. Ríos-Jara and L. M. León. HIGH T_c SUPERCONDUCTIVITY IN THE Bi-Sr-Ca-Cu-O SYSTEM. Proceedings of the First Latin-American conference on High Temperature Superconductivity, R. Nicholsky, A. R. Barrio, O. F. Lima and R. Escudero (eds.), Progress in High Temperature Superconductivity, vol.9, pp. 279-282 (World Scientific Publishing, Singapore, 1988).

2. E. Chavira, R. Escudero, D. Ríos-Jara and L. M. León. THE INFLUENCE OF LEAD ON THE FORMATION OF THE 110-K SUPERCONDUCTING PHASE IN THE Bi-Sr-Ca-Cu-O COMPOUNDS. Phys. Rev. B38, 9272 (1988).

3. R. Escudero, E. Chavira and D. Ríos-Jara. ON THE ISOLATION OF THE 110-K PHASE OF Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O COMPOUNDS. Appl. Phys. Lett., en prensa.

ver Apéndice A.

longitud de penetración de campo magnético λ_L (λ_L distancia a la cual el campo decae) es mayor que la longitud de coherencia ξ (ξ distancia a la cual la brecha energética no cambia drásticamente con el campo magnético). Cuando esto pasa el campo magnético puede penetrar parcialmente en el superconductor, sin destruir totalmente sus propiedades superconductoras. A estos materiales se les conoce como superconductores de tipo II. Sus propiedades termodinámicas y de transporte son muy diferentes a los superconductores puros o de tipo I. El hecho de que soporten campos críticos más altos que los superconductores tipo I, les da una gran importancia tecnológica.

Landau y Ginsburg en 1950 proponen una teoría que describe a estos superconductores. Górkov en 1959 demostró que esta teoría es una consecuencia de la teoría BCS en los límites apropiados.

Se conocen varios elementos superconductores (ver Tabla 1). Es importante señalar que: a) los elementos con temperaturas de fusión baja como el Al, Zn, Sn, Hg, Pb, Tl, In, Ga, etc. se les denomina superconductores blandos o de tipo I, y b) los elementos con temperaturas de fusión alta como el V, Ta, W, Os, Rb, Nb, etc. son los superconductores duros o de tipo II.

También existen los siguientes grupos de superconductores:

a) Aleaciones, mezclas, o compuestos (todos ellos metálicos). Se han preparado aproximadamente unos mil, y han sido útiles en aplicaciones tecnológicas.

b) Superconductores de fermiones pesados. Son aleaciones o compuestos relativamente nuevos y sus temperaturas de transición son generalmente menores de 1 K. Una característica importante es que sus masas electrónicas efectivas pueden ser hasta mil veces mayores que la masa del electrón. Su comportamiento superconductor es muy diferente a los superconductores anteriores, por lo que no son descritos por la teoría BCS.

c) Cerámicas superconductoras a base de Bi-Pb-Ba-O. Sus

temperaturas de transición están alrededor de 12 K.

d) Cerámicas superconductoras de alta T_c a base de cobre. Fueron descubiertas en 1986, y actualmente han encontrado nuevas familias con hasta temperaturas de transición de 125 K. El motivo de esta tesis es el estudio de la familia $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$.

1.A.1 SUPERCONDUCTIVIDAD Y SUS CARACTERISTICAS.

Superconductividad es el nombre que se le da, a una combinación de propiedades eléctricas y magnéticas, que presentan algunos compuestos y elementos, cuando éstos se enfrían por debajo de cierta temperatura (temperatura crítica).

Características de los superconductores:

1.A.1.1) Resistencia cero.

En los superconductores, a diferencia de los conductores perfectos, la resistencia no tiende lentamente a cero conforme la temperatura se acerca al cero absoluto, sino que pierden toda traza de resistencia eléctrica, a partir de cierta temperatura, como lo ilustra la Figura 1.

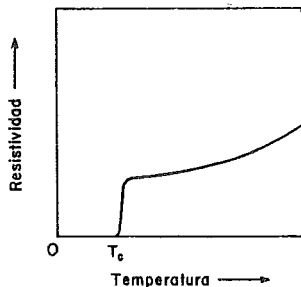


Fig.1 Transición al estado superconductor observada en la curva de resistencia contra temperatura.

1.A.1.2) Temperatura crítica.

Es la temperatura a la cual el material se hace

superconductor y es característica de cada material. En general, esta temperatura no es muy sensible a pequeñas cantidades de impureza, sin embargo, las impurezas magnéticas abaten rápidamente la temperatura crítica.

1.A.1.3) Efecto Meissner.

Se conoce como efecto Meissner a la expulsión del flujo magnético del interior del superconductor. Una de las propiedades magnéticas de un conductor perfecto es que la densidad de flujo magnético en cada punto de su interior no varía con el tiempo. Analicemos dos secuencias diferentes de eventos.

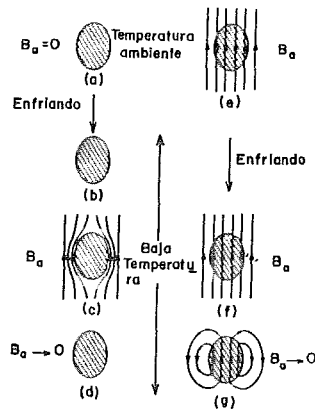


Fig.2 Comportamiento de un conductor perfecto en presencia de campo magnético externo.

En la primera supongamos que (ver Figura 2 (a)-(d): a) un metal a temperatura ambiente, b) en ausencia de campo magnético, se enfría un metal hasta una temperatura en que su resistencia es cero, c) se aplica un campo magnético B_a al metal. Como la densidad de flujo dentro del metal no puede cambiar, esta debe continuar siendo cero, aún después de la aplicación del campo magnético. d) finalmente el campo magnético se hace cero. La situación dentro del metal tampoco debe cambiar y el flujo no

queda atrapado dentro del metal.

Analicemos la segunda secuencia (ver Figura 2 (e)-(g): e) Se aplica un campo magnético, B_a , a un metal, el cual está a una temperatura en la que su resistencia es distinta de cero. En esta situación el campo magnético penetra en el metal. f) ahora, llevamos al metal a la temperatura en la que su resistencia es cero. En esta situación, la densidad de flujo dentro del metal no cambia y continúa siendo diferente de cero, g) finalmente el campo magnético aplicado se hace cero. La situación dentro del metal, tampoco debe cambiar y el flujo queda atrapado.

En los superconductores, se presenta una situación muy diferente (ver Figura 3). Si efectuamos la primera secuencia con un superconductor, los resultados serán similares a los obtenidos con el conductor perfecto. Sin embargo, si efectuamos la segunda secuencia, en el momento en que el superconductor alcanza la temperatura de transición, el campo magnético será expulsado del material.

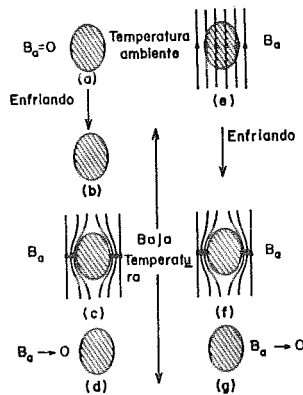


Fig. 3 Comportamiento magnético de un superconductor. Notese que B siempre es cero dentro del superconductor, a la T_c , sin importar la secuencia del proceso.

El hecho de que la magnetización de un superconductor dependa

sólo del valor del campo aplicado y de la temperatura, sin importar el camino que se siguió para llegar a esas condiciones, permite afirmar que la transición del estado superconductor al estado normal es reversible, y que es posible aplicar argumentos termodinámicos a un superconductor que este en equilibrio.

La superconductividad se destruye por la aplicación de campos magnéticos intensos. El valor máximo de campo magnético, a partir del cual se destruye la superconductividad, se le llama campo magnético crítico.

Se ha encontrado experimentalmente que el campo magnético varía con la temperatura de acuerdo a la siguiente expresión:

$$H_c(T) = H_c(0) (1 - (T/T_c)^2)$$

Donde H_c es el campo crítico del material a la temperatura T , $H_c(0)$ es el campo crítico en el cero absoluto, T_c es la temperatura de transición y T es la temperatura del material en grados kelvin.

Este comportamiento lo tienen los superconductores. En la Figura 4 se grafica la expresión anterior.

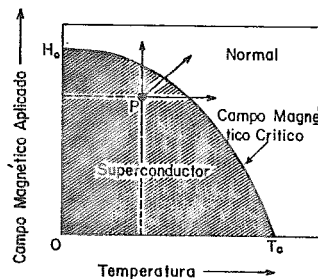


Fig. 4 variación del campo crítico en un superconductor con respecto a la temperatura.

La superconductividad se destruye si se hace circular por el material corrientes muy intensas. Esto sucede si el campo magnético, asociado a la corriente, tiene un valor mayor o igual a H_c en algún punto del material. La densidad de corriente, a partir

de la cuál se destruye la superconductividad, se llama densidad de corriente crítica.

1.A.2 PROPIEDADES TERMODINAMICAS DE LOS SUPERCONDUCTORES.

Energía libre:

Comparamos ahora las contribuciones magnéticas a la energía libre del estado superconductor, con las contribuciones magnéticas a la energía libre del estado normal, cuando ambas fases están bajo la influencia del mismo campo magnético externo H . La energía libre de Gibbs $G(T,H)$ es la variable apropiada para tratar el problema. Definamos por lo tanto, la diferencia de energía libre entre el estado normal y el estado superconductor en ausencia del campo magnético por:

$$G_n(T,0) - G_s(T,0) = \mu_0 (H_c^2/2) \quad (1)$$

donde μ_0 es la permeabilidad del vacío. (1) es la ecuación básica del tratamiento termodinámico desarrollado por Gorter y Casimir. (ver Figura 5).

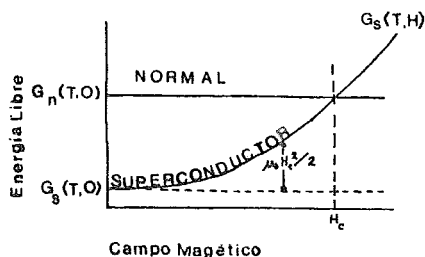


Fig. 5 Efecto del campo magnético aplicado a la energía libre de Gibbs.

Por medio de esta ecuación es posible definir algunas otras variables; como por ejemplo la entropía del sistema:

$$S = - (\partial G / \partial T)_{P,H} \quad (2)$$

en particular, es interesante encontrar la diferencia de entropías entre el estado normal y superconductor.

$$S_n(T,0) - S_s(T,0) = - \mu_0 H_c (dH_c / dT) \quad (3)$$

De los resultados experimentales, sabemos que el campo crítico siempre decrece con el aumento de la temperatura; es decir dH_c/dT siempre es negativo, por lo que el lado derecho de la ecuación (3) siempre deberá ser positivo y entonces la entropía del estado normal siempre será mayor que la del estado superconductor $S_n > S_s$. En este punto es conveniente resaltar que, con argumentos termodinámicos muy simples, aplicados a la variación del campo crítico con la temperatura, podemos inferir que la entropía del estado superconductor es menor que la del estado normal; dicho de otra forma, el estado superconductor es más ordenado que el estado normal. La Figura 6 muestra un ejemplo de la variación de las entropías con la temperatura.

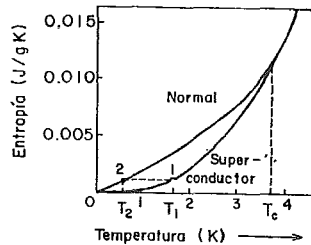


Fig. 6 Entropía vs temperatura para estaño en el estado superconductor.

Debido a que la entropía de los estados normal y superconductor deba ser la misma en el cero absoluto, podemos deducir de (3) que, como el campo crítico H_c no es cero, dH_c/dT debe ser cero en 0 K. Esto está de acuerdo con la observación experimental como se muestra en la Figura 7.

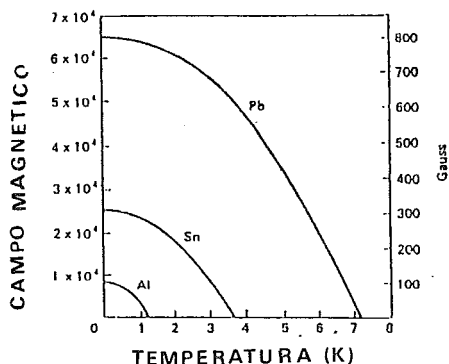


Fig. 7 Campo magnético H_c para Pb, Sn e In.

Otra variable termodinámica de suma importancia es el calor específico, definido como:

$$C = \nu T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \quad (4)$$

donde ν es el volumen de la muestra.

Una transición que satisface la condición de que g y $\partial g / \partial T$ son continuas sin embargo $(\partial^2 G / \partial T^2)$ no lo es, se le llama transición de segundo orden (ver Figura 8). Esta transición tiene dos características importantes, no hay calor latente y hay un cambio finito en el calor específico en la transición.

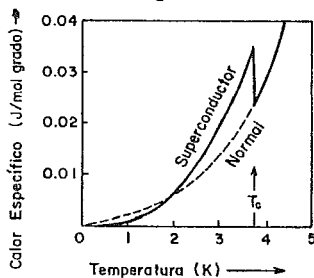


Fig. 8 Transición de la fase superconductor observada con el cambio de calor específico.

El calor específico en el estado superconductor es una excitación de electrones que atraviesan una brecha energética. La

brecha energética, es una característica no universal del estado superconductor.

Continuando con la descripción de un superconductor, una forma útil que proporciona bastante información es considerar que un sistema superconductor a una cierta temperatura T está formado por dos fluidos (modelo Gorter-Casimir): un fluido normal y un fluido superconductor.

El fluido superconductor formará un estado base y el fluido normal un estado excitado. En el estado base se encuentran los electrones superconductores (fluido superconductor) y en el estado excitado se encuentran los electrones normales (fluido normal).

Podemos asociar un parámetro de orden a la fracción de electrones condensados, este parámetro dependerá de la temperatura. La densidad de energía libre de los electrones normales en un superconductor es la misma que los electrones en un metal y está dada por:

$$G_n(T, H_0) = - (\gamma/2) T^2 \quad (5)$$

donde γ es la constante de Sommerfeld.

De la ecuación (1) sabemos que la densidad de energía de los electrones condensados, relativa a los electrones normales ($G_n(T, 0) = 0$), es:

$$G_s(T, 0) = - \mu_0 (H_c^2 / 2) \quad (6)$$

En este modelo se supone que el estado superconductor y el estado normal tienen la misma energía libre debida a la red. Es bien sabido que en el cambio del estado normal al estado superconductor, la red cristalina no sufre modificaciones y todo el proceso de cambio se debe a los electrones; por tanto, podemos escribir que:

$$G_s(T, H)_{red} = G_n(T, H)_{red} \quad (7)$$

El parámetro de orden (W) representará una fracción del total de los electrones del fluido, esta fracción es la fracción de los

superelectrones y la fracción $(1 - W)$ es la fracción de electrones normales. A la temperatura crítica $T = T_c$ y $W = 0$, y a $T = 0$ K, $W = 1$. Tomando en cuenta estas consideraciones la expresión de la energía libre quedará como:

$$G_s(T, H) = G_s(T, 0) + (1 - W)^\alpha (-\gamma/2 T)^2 - W \mu_0 (Hc^2/2) \quad (8)$$

si minimizamos el valor de la energía libre respecto al parámetro de orden podemos obtener suficiente información acerca de la forma funcional del parámetro de orden; o sea:

$$W = 1 - (T/T_c)^{2/1 - \alpha} \quad (9)$$

Sustituyendo el valor de W en la expresión para la energía libre, se calcula la entropía, el calor específico y el campo crítico.

Una de las virtudes de este modelo fenomenológico para la superconductividad, es que permite conocer la forma de la variación de los campos críticos y la longitud de penetración con la temperatura, que más tarde fueron explicados por los hermanos London.

Para explicar la forma de la energía libre en los superconductores tipo II, una teoría actualmente usada es el modelo de Ginzburg-Landau.

En este modelo, Ginzburg y Landau postulan que la energía libre de Gibbs se debe escribir como:

$$G_s(T, H_a) = G_s(T, 0) = \mu_0 (H_a^2 / 2) + \text{termino adicional}, \quad (10)$$

si ahora $H_a = H_c$, podemos usar la expresión (1) para obtener:

$$G_n(T, 0) - G_s(T, 0) = \mu_0 (H_c^2 / 2) + \text{termino adicional}. \quad (11)$$

El término adicional es necesario para incorporar la energía cinética que resulta cuando la densidad de superelectrones varía espacilmente.

$$\text{La densidad de superelectrones} \equiv n_s |\psi|^2 \quad (12)$$

donde ψ es la función de onda macroscópica $\psi(x, y, z)$.

$$\text{Por tanto la energía cinética será } \cong (\nabla \psi)^2 \quad (13)$$

y la energía libre de Gibbs estará dada por:

$$G_s(T,0) = G_n(T,0) + \mu_0 (H_c^2/2) + (1/2m) |(-i\hbar\nabla\psi - (2e/c)\hbar\mathbf{A})|^2 \quad (14)$$

el término $-(2e/c)\hbar\mathbf{A}\psi$ se incluye para que la teoría sea una invariante de norma.

Lo más importante de este modelo es la forma de definir al parámetro de orden, Ginzburg y Landau lo definen como la función de onda macroscópica de los pares de electrones superconductores; el cual deberá ser determinado en cada punto del espacio minimizando la energía libre de Gibbs.

Para transiciones de fase de segundo orden, usando la teoría general de Landau-Lifshitz dice que, cercana a la temperatura de transición, la energía libre de Gibbs se puede expresar en una serie de Taylor del parámetro de orden en términos de potencias cuadráticas ($|\psi|^2$), entonces:

$$G_s(0) = G_n(0) + \alpha(T) |\psi|^2 + (\beta(T)/2) |\psi|^4 + \dots \quad (15)$$

Cerca de T_c , se observa que H_c varía linealmente con $(T_c - T)$. Con esta teoría se puede en efecto realizar toda clase de manipulaciones termodinámicas, sin embargo todas las manipulaciones tienen que estar restringidas a temperaturas cercanas a T_c .

Otro modelo macroscópico es el de los hermanos London, que consiste en describir al estado superconductor como un caso especial de un conductor perfecto.

Para un conductor perfecto ($\rho=0$, $\mathbf{E}=0$), las ecuaciones de movimiento son:

$$\mathbf{E} = 4\pi\lambda_L^2/c^2 \dot{\mathbf{J}} \quad (16)$$

$$\text{con } \lambda_L = \sqrt{(mc^2/4\pi n e^2)}$$

$$(4\pi \lambda/c) \nabla \times \dot{\mathbf{J}} + \dot{\mathbf{H}} = 0 \quad (17)$$

$$\nabla \dot{\mathbf{H}} = \dot{\mathbf{H}}/\lambda^2 \quad (18)$$

donde E es el campo eléctrico, λ_L es la longitud de penetración, c la velocidad de la luz, J la densidad de corriente, m la masa, n el número de electrones por unidad de volumen, e la carga del electrón y H el campo magnético.

La ecuación (16) da la resistencia igual a cero y la ecuación (18), dice que \dot{H} decae exponencialmente dentro del conductor perfecto, la distancia de decaimiento es del orden de λ_L . Para una distancia mayor que λ_L dentro del superconductor $H=0$, lo que implica que $H=H_0=$ cte. dentro del conductor, en contradicción con el efecto Meissner observando experimentalmente para los superconductores.

London sugiere que la teoría para un conductor perfecto lleva como caso límite a explicar el comportamiento de los superconductores ($H_0=0$). Más específicamente sugiere la siguiente ecuación:

$$(4\pi \lambda/c) \nabla \times J + H = 0 \quad (19)$$

La importancia de las ecuaciones (16) y (19), es que describen la resistencia igual a cero y el efecto Meissner respectivamente, para el estado superconductor.

1.B CERAMICAS SUPERCONDUCTORAS.

Hasta antes de 1986 se conocían unos cuantos óxidos que exhibían superconductividad. Un ejemplo es el sistema Li-Ti-O, reportado por Johnson et al. (4), que presenta una T_c de 13.7 K. Este sistema tiene una estructura tipo espinela, y es la que presenta alta T_c . Otros óxidos con estructura perovskita presentan también superconductividad, como el compuesto $SrTiO_3$, con una T_c de 0.7 K (5,6). El compuesto $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ reportado por Sleight et al. (7), presenta una $T_c=13$ K y es una mezcla cristalina homogénea con deficiencia de oxígeno (8).

La mayoría de los materiales cerámicos que presentan superconductividad son derivados de la perovskita. Por lo que es importante describir su estructura.

1.B.1 ESTRUCTURAS ABX_3 .

Dos estructuras están asociadas a compuestos de estequiometría ABX_3 : la perovskita $CaTiO_3$ y la ilmenita $FeTiO_3$.

La estructura perovskita la adoptan pocos compuestos haluros y muchos compuestos óxidos.

La perovskita ideal es cúbica, con un arreglo atómico en donde cada átomo A está coordinado con 12 oxígenos y cada átomo B con 6. Por lo que cada átomo X está unido a 4 átomos de A y a 2 átomos de B. Como es de esperar, el átomo (o ión) más grande, en este caso A, ocupa la posición de más alta coordinación (ver Figura 9) (9).

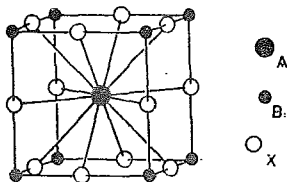


Fig. 9 Estructura perovskita.

Los átomos B ocupan las esquinas de la celda, al átomo A se encuentra al centro del cubo y los átomos X se encuentran en la mitad de las aristas del cubo. Geométricamente la estructura se puede considerar como un arreglo cúbico compacto de los átomos (X+A) donde los átomos B ocupan algunos sitios intersticiales octaédricos.

1.B.2 SISTEMA Ba-La-Cu-O.

Bednorz y Müller (10) en 1986 reportan compuestos con deficiencia de oxígeno en el sistema Ba-La-Cu-O, de composición $Ba_xLa_{5-x}Cu_5O_{5(3-y)}$ ($x=1$), ($y>0$). Identificando tres fases cristalinas: una correspondiente a una red tipo perovskita, similar a la estructura K_2NiF_4 ($a=3.79 \text{ \AA}$ y $c=13.21 \text{ \AA}$) (11), la segunda fase que se presenta depende de la concentración de Ba, y la tercera fase es independiente de la composición de partida. La temperatura más alta observada es del orden de 30 K.

El Compuesto reportado por Bednorz y Müller se deriva de La_2CuO_4 (Figura 10), que tiene comportamiento semiconductor a bajas temperaturas. Cuando se le añaden impurezas de Ba o Sr el compuesto se hace superconductor.

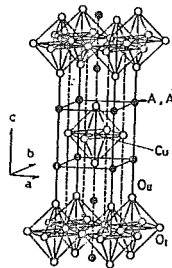


Fig. 10 Estructura La_2CuO_4 .

Cuando $x=0$ se observa una estructura ortorrómbica a temperatura ambiente. Esta simetría ortorrómbica corresponde a una

distorsión monoclinica de la celda tetragonal, y tiende a desaparecer al incrementarse x . Kang et al. (12) muestran que la superconductividad aparece cerca de los dos dominios ortorrómbico y tetragonal y que T_c es máxima en el intermedio. Aunque parece que en el dominio tetragonal T_c disminuye (13).

Una causa posible de este cambio en las propiedades de transporte, es la presencia de cadenas de Cu-O, que produce una tendencia hacia el comportamiento de valencia mixta en los átomos de cobre. El cobre oscila entre los estados de valencia de Cu^{+2} y Cu^{+3} . Las evidencias experimentales indican que el estado de valencia mixta del cobre, junto con la baja dimensionalidad, son características necesarias para que estos materiales sean superconductores (14). Sin embargo no existe una teoría microscópica que explique la relación entre las evidencias experimentales y el mecanismo de las propiedades superconductoras (15).

Ello despertó un gran interés dentro de la comunidad científica y tecnológica, pero ahí no quedó todo, y en pocos meses se descubrieron nuevas cerámicas con temperaturas críticas del orden de 90 K que se discutiran a continuación. Ambos grupos de superconductores (30 K y 90 K) tienen en común la estructura cristalina tipo perovskita.

1.B.3 SISTEMA Y-Ba-Cu-O.

Las evidencias mencionadas anteriormente, las presentan también las cerámicas superconductoras de 90 K. En esta clase de materiales, el compuesto mejor conocido y estudiado es $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($0 < \delta < 1$), conocido como el compuesto 1:2:3.

Estos compuestos tienen una estructura cristalina que puede describirse como un apilamiento de tres elementos perovskita, con deficiencia de oxígeno en los planos basales llamados Cu(I) (ver

Figura 11). La deficiencia de oxígeno en los sitios de Cu(I) se puede alterar dependiendo del proceso de preparación, a temperaturas del orden de 900°C el material presenta una deficiencia de oxígeno más alta (cerca de $\delta=1$) y tiene una estructura tetragonal. Al bajar la temperatura, el contenido de oxígeno empieza a incrementarse, y a temperaturas de alrededor de 750°C ocurre una transición de fase de tetragonal a ortorrómbica. El material adquiere su temperatura de transición óptima cuando el contenido de oxígeno tiene un valor muy cercano a $\delta=0$ (16).

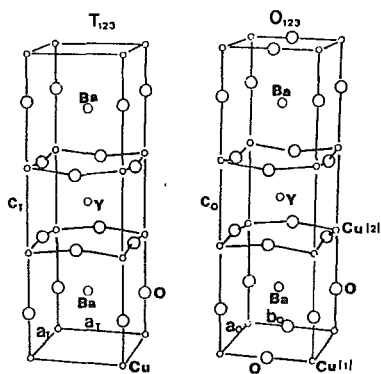


Fig. 11 Estructura del compuesto Y-Ba-Cu-O.

La absorción y desorción de oxígeno en las cadenas Cu-O₂, parece ser que son controladas por los campos eléctricos presentes a lo largo del eje-c (17,18).

1.B.4 SISTEMA Bi-Sr-Ca-Cu-O.

El descubrimiento de la superconductividad a 20 K en los compuestos basados en Bi con composición Sr₂Bi₂Cu₂O_{7-x} por Michel et al. (18) y cerca de 110 K por el grupo de Maeda et al. (19), junto con las mediciones de 125 K en compuestos basados con Tl por

el grupo de IBM-Almaden (20), ha generado un gran número de estudios en estos compuestos (21-25).

Como se verá la diferencia estructural entre los compuestos de Bi y Tl con los 1:2:3, nos ofrece una oportunidad incomparable para examinar la importancia relativa de algunas características estructurales en ambos tipos de sistemas. Por una parte, los compuestos basados en Bi y Tl que presentan estructura cristalina similar, y por la otra los compuestos 1:2:3 que presentan deficiencias sutiles. Por ejemplo, los compuestos de Tl y Bi tienen solo un tipo de configuración en los planos de Cu-O_2 , y en los compuestos 1:2:3 existen dos configuraciones, planos de Cu-O_2 y cadenas de Cu-O . Más aún se ha observado en compuestos de Bi y Tl la temperatura de transición superconductor se incrementa a medida que el número de planos de Cu-O_2 aumenta. Lo que sugiere una correlación entre planos de Cu-O_2 y características superconductoras, como se ha sugerido por varios autores (26,27).

En general el sistema Bi-Sr-Ca-Cu-O, presenta tres fases ortorrómbicas superconductoras diferentes. La fase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_y$ (2:2:0:1) de menor temperatura crítica (22 K), tiene un plano de Cu-O_2 (18) entre dos planos de Bi_2O_2 ; la fase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ (2:2:1:2) con una $T_c=80$ K, tiene dos planos de Cu-O_2 (20,21,28,29); y la fase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (2:2:2:3) designada como la fase de 110 K, tiene tres planos de Cu-O_2 (19,20) en cada media celda unidad (ver Figura 12).

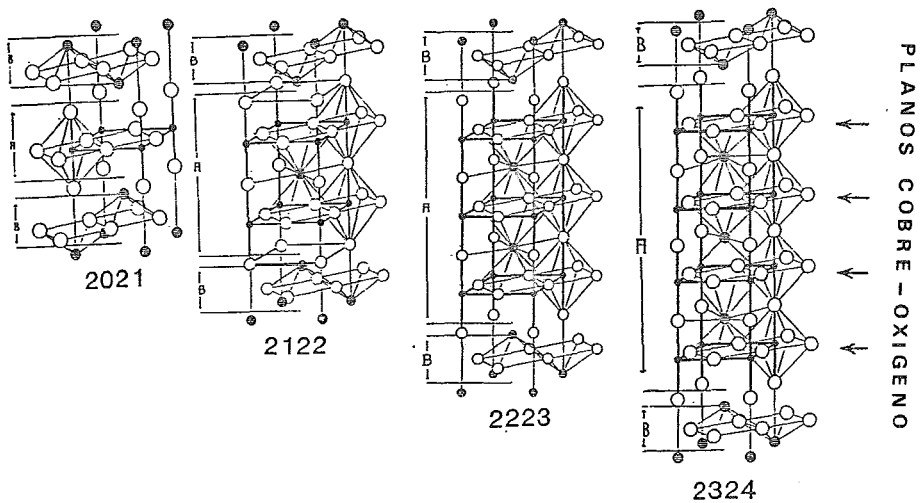


Fig. 12 Estructuras de un plano de Cu-O_2 , dos planos de Cu-O_2 , tres planos de Cu-O_2 y cuatro planos de Cu-O_2 .

En las celdas unitarias de las fases de 80K/110K, se encuentra un desplazamiento de $(a/2 + b/2)$ entre cada dos medias celdas unidad por planos de Bi-O_2 (ver Figura 13).

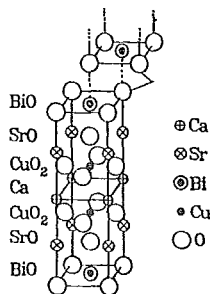


Fig. 13 Desplazamiento entre los planos de Bi-O_2 .

El parámetro c_o de cada estructura ortorrómbica es de aproximadamente 25 Å, 31 Å y 37 Å, para las estructuras de uno, dos y tres planos de Cu-O_2 respectivamente. Hasta la fecha para este sistema no se ha podido obtener la fase de 110 K pura, ya que siempre se ha observado una mezcla de fases.

1.B.5 SISTEMA Tl-Ca-Ba-Cu-O.

El sistema Tl-Ca-Ba-Cu-O presenta una estructura muy similar a los compuestos de Bi. Por ejemplo la estructura de $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_6$ y $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ son esencialmente las mismas, porque tienen planos simples de Cu-O_2 separados por dos planos de Tl-O_2 ó Bi-O_2 . La estructura $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_6$ es tetragonal con $a=3.87$ Å y $c=23.24$ Å. mientras que $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ tiene una simetría estructural menor, con una celda ortorrómbica de parámetros $a=5.36$ Å, $b=5.37$ Å y $c=24.62$ Å. Los planos de Tl-O están más fuertemente enlazados entre sí, que los planos de Bi-O (31).

La difracción de rayos-X para la fase 2:1:2:2 indica una celda unitaria tetragonal con $a=3.857(1)$ Å. Por imágenes de alta resolución a lo largo de la dirección [100] se revela que la estructura 2:1:2:2 consiste de dos planos de cobre, separados por dos unidades de planos de Tl-O.

La celda unitaria para la fase 2:2:2:3 es tetragonal con dimensiones de $a=3.821(2)$ Å y $c=36.23(2)$ Å y por microscopia electrónica de transmisión no se encontró evidencia de una distorsión ortorrómbica.

Recientemente Lui, Wu, Liang y Chen (32) reportan superconductividad a $T_c(R=0)=162$ K, observando el inicio de la caída a 195 K en muestras de composición nominal $\text{TlCa}_4\text{Ba}_3\text{Cu}_6\text{O}_x$. La fase superconductora se identificó tentativamente como una fase de estequiometría 1:2:3:4, de estructura tetragonal $a=b=5.57$ Å y $c=37.7$ Å, con grupo espacial $I4/mcm$. Los autores observan que el

compuesto tiene cuatro planos de Cu-O_2 , lo que es consistente con lo observado para los compuestos de 80, 110 y 125 K, con uno, dos y tres planos de Cu-O_2 , respectivamente.

CAPITULO 2

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 PREPARACION DE MUESTRAS.

Se prepararon varias muestras de diferentes composiciones en proporciones estequiométricas. Los reactivos utilizados fueron Bi_2O_3 (99.999%, ALDRICH), SrCO_3 (99.9%, KUJUNDO CHEM. LAB.), CaCO_3 (99.0%, BAKER), CuO (99.0%, BAKER), PbO (99.0%, BAKER) y $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2 \text{Pb}(\text{OH})$ (99.0%, BAKER). El CaCO_3 se seca antes de pesarlo a temperaturas entre 100 y 300 °C por varias horas porque es higroscópico.

Después de que los reactivos han sido pesados en las cantidades requeridas (aproximadamente de 2 a 3 gramos), se mezclan en un mortero de ágata. Se prefiere un mortero de ágata porque su superficie no es porosa. Para la homogenización de la mezcla se adiciona un líquido orgánico volátil (acetona), para formar una pasta, reducir el tamaño de partícula y aumentar el área de contacto. Durante el proceso de mezclado el líquido orgánico gradualmente se va volatilizando y después de 10 a 15 minutos se evapora por completo. Una vez secas las muestras se colocan en crisoles refractarios de alúmina que son químicamente inertes a los reactivos bajo las condiciones de tratamiento térmico utilizadas.

El tratamiento térmico depende mucho de la reactividad de las materias primas. Por lo que, las muestras preparadas con subacetato de plomo ($\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2 \text{Pb}(\text{OH})$) se calientan lentamente desde temperatura ambiente hasta 400 °C por 12 horas y para las oxisales de CaCO_3 y SrCO_3 , la mezcla se calienta cerca de 700 820 °C por 12 horas. Por lo tanto las descomposiciones ocurren de manera controlada, ya que si se omite este paso y la mezcla es calentada directamente a temperatura alta, la descomposición

ocurre muy vigorosamente con una explosión.

Para iniciar las reacciones químicas entre los óxidos, las muestras son calentadas a temperaturas de 820 a 850 °C por 12 a 16 horas, después son molidas y pastilladas a una presión de 4 - 7 toneladas/centímetro², para aumentar aún más el área y reducir la porosidad, seguida de un calentamiento de 860 - 880 °C para continuar la reacción en estado sólido. Estas reacciones requieren de tiempos largos, de 72 a 600 horas. La reacción se facilita moliendo la muestra periódicamente. Esto es porque durante el calentamiento la sinterización, el crecimiento de grano de los reactantes y la formación de fases que usualmente ocurre en el intermedio de la reacción, causan la reducción del área superficial en la mezcla. El efecto de la molienda periódica es mantener una mayor área de contacto superficial y facilitar la reacción entre los sólidos.

Los métodos de reacción en el estado sólido muestran que los factores termodinámicos y cinéticos son muy importantes. El factor termodinámico considera los cambios en energía libre involucrados para que ocurra o no la reacción y el cinético, la proporción en que la reacción ocurre. Es por eso que nosotros empleamos cuatro métodos diferentes de reacción en la preparación de las muestras en el estado sólido:

1) La reacción directa en el estado sólido de la mezcla de los materiales de partida como el Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 , CuO , PbO y $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2 \text{Pb}(\text{OH})$.

2) La preparación de la solución sólida de $(\text{Ca,Sr})\text{O}$ (33) a 920 °C adicionando Bi_2O_3 y CuO y reaccionando a 860 - 880 °C.

3) La preparación de la solución sólida de los óxidos de bismuto, estroncio y calcio (similar a $\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{0.56}\text{Ca}_{0.39}\text{O}_{3+8}$) (34) que se forma a 840 °C, agregando CuO y reaccionando a 880 °C.

4) La preparación de la mezcla de carbonato de estroncio, carbonato de calcio y óxido de cobre a 980 °C agregando Bi_2O_3 y

reaccionando a 860 - 880 °C.

Observamos que la formación de las fases superconductoras de 80 K y 110 K son independientes del método de preparación utilizado, son más importantes los tiempos de reacción.

Si los tiempos de reacción utilizados son cortos, de 10 minutos a 16 horas, se observa una mezcla de fases superconductoras de 80 K y 110 K. Incrementando los tiempos de reacción en períodos de 72, 192, 360 y 600 horas se observa un aumento en la formación de la fase superconductora de 110 K.

Las muestras fueron enfriadas a temperatura ambiente por dos métodos:

i) Enfriamiento lento. Se deja enfriar la muestra dentro de la mufla hasta que alcance la temperatura ambiente.

ii) Enfriamiento brusco. Desde altas temperaturas se enfría la muestra rápidamente hasta temperatura ambiente en nitrógeno líquido. Esta es una técnica estática, utilizada para observar a temperatura ambiente el equilibrio que existe entre las fases a altas temperaturas. Se observó que la fase superconductora de 110 K es estable a alta temperatura y que la mejor forma de prepararla es enfriándola bruscamente.

Algunas muestras fueron desoxigenadas usándose una bomba de vacío mecánica, en un intervalo de temperatura de 400 - 450 °C por aproximadamente 10 a 30 minutos y después se oxigenaron, observando en algunas muestras un comportamiento interesante en las gráficas de resistencia contra temperatura.

2.2. ANALISIS DE MUESTRAS.

Los productos de las reacciones en estado sólido son policristalinas. Por este método usualmente no se obtienen cristales grandes. La técnica usada para analizar los productos es la difracción de rayos-X por el método de polvos. Esta técnica

permite identificar cualitativamente las fases superconductoras cristalinas puras o mezcla de fases, el material que no ha reaccionado y la formación de fases no superconductoras no reportadas. Sin embargo este método no da un análisis químico del producto.

Las muestras fueron molidas finamente y analizadas después de cada tratamiento térmico por difracción de rayos-X empleando el método de polvos, usando un difractómetro SIEMENS D-500, con radiación monocromática $\text{CuK}\alpha$, diseñado para proveer alta resolución.

En el difractómetro los rayos-X son producidos por una lámpara de cobre, a la cual se le coloca un filtro de níquel (que nos permite seleccionar la radiación $\text{K}\alpha$). Una vez seleccionada la radiación, esta pasa por un monocromador para obtener la radiación $\text{K}\alpha$. Después se coloca la muestra en polvo en un portamuestras que se hace girar, para evitar la orientación preferencial de los policristales. Los policristales van a desviar los rayos a valores particulares de 2θ los cuales son característicos de cada material y son impresos en una gráfica.

Se realizó la corrección de los parámetros de la red usando como patrón estándar interno el SiO_2 (α -cuarzo).

Usando el programa LAZY-PULVERIX (35) que genera teóricamente los patrones de difracción de rayos-X por el método de polvos, se generaron los difractogramas teóricos. Este programa necesita los siguientes datos cristalográficos: los parámetros de la red, el grupo espacial, las posiciones atómicas en la celda unitaria, el porcentaje de ocupación de cada sitio por los átomos y el factor de Debye Waller. Este programa facilitó la interpretación de los difractogramas obtenidos experimentalmente.

Las mediciones de resistencia contra temperatura se hicieron empleando un puente con baja resistencia (Barras-Provence) y sensibilidad de 10^{-7} ohms y un termopar de Au-Fe-Constantan,

calibrado a una precisión de ± 0.01 K, por la técnica de prueba de las cuatro-puntas, utilizando pintura de plata para la unión de los contactos. Las mediciones entre 300 K y 10 K se realizaron en un crióstato de flujo continuo, conectado a una microcomputadora HP-9845B la cual almacena los datos procesándolos automáticamente para obtener gráficas de resistencia contra temperatura.

CAPITULO 3

RESULTADOS Y DISCUSION.

Nuestro interés por las cerámicas superconductoras de bismuto surgió con el reporte de Michel et al. (18), ya que fueron los primeros en estudiar sistemas a base de óxidos de cobre sin tierras raras usando compuestos del tipo $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{Cu}_2\text{O}_{7+\delta}$, con $T_c \approx 20\text{K}$. Empezamos a estudiar los sistemas: $\text{BiM}\text{Cu}_3\text{O}_{6+y}$ ($0.3 < y < 0.4$); $\text{BiM}\text{CuO}_{5+y}$ ($0.1 < y < 0.2$); $\text{Pb}_2\text{M}\text{Cu}_2\text{O}_{5+y}$ ($0.1 < y < 1$); $\text{Sb}_2\text{M}\text{Cu}_2\text{O}_{5+y}$ ($0.1 < y < 0.2$); $\text{Pb}_{0.5}\text{M}\text{Cu}_2\text{O}_{3+y}$ ($0.5 < y < 1.5$); $\text{Pb}_2\text{M}\text{Cu}_2\text{O}_{6+y}$ ($0.1 < y < 2$) y $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ ($0.1 < x < 0.6$, $0.1 < y < 1.6$) donde $\text{M} = \text{Ca}$, Sr , Ba , Mg , (Ca, Sr) , (Ba, Sr) , y (Ca, Ba) . Una lista detallada de los diferentes compuestos estudiados se puede ver en el Apéndice B. Ahí se observa que no todos los sistemas presentan T_c , y esto ayudó a encontrar las condiciones de trabajo como las temperaturas de reacción en relación a la composición.

3.1 SISTEMA Bi-Sr-Ca-Cu-O.

En este sistema se emplearon los cuatro métodos de preparación de muestras mencionados en la sección 2.1, sin observar cambio significativo en la formación de las fases superconductoras de 80 K (2:2:1:2) y 110 K (2:2:2:3).

El intervalo de composiciones de cada componente empleado fué: Bi_2O_3 (4-20 mol %), SrO (5-34 mol %), CaO (9-44 mol %) y CuO (28-63 mol %). Las principales características de los diferentes compuestos estudiados se dan en el Apéndice C Tabla I, donde se listan: la temperatura crítica a resistencia cero, la temperatura de reacción, el tiempo de reacción y las fases resultantes identificadas por difracción de rayos-X (método de polvos).

Se encontró que la formación de las fases superconductoras depende de la composición utilizada, la temperatura de reacción

(en el intervalo de 860-880°C), y los tiempos de reacción. La composición 12.5 Bi₂O₃ : 25.0 SrO : 25.0 CaO : 37.5 CuO mol % o Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O_y dió la más alta T_c=(R=0)=76 K, después de un tiempo de reacción de 72 horas a una temperatura de 865°C.

Se identificó la fase superconductor de 80 K por difracción de rayos-X, comparando los valores de las distancias interplanares (d) reportados por Sunshine et al. (21).

Los parámetros de la red de las estructuras de 80 K y 110 K se midieron utilizando los picos (hkℓ)=(002) con d=15.2648Å, d=18.1583Å respectivamente y sustituyendo los valores en la ecuación $d_{hkl} = [(h^2/a^2) + (k^2/b^2) + (\ell^2/c^2)]^{-1/2}$. Se identificó una celda unitaria ortorrómbica con a=5.414Å, b=5.418Å para ambas estructuras, y c=30.890Å; c=37.000Å para las fases de 80 K y 110 K respectivamente. La celda unitaria de la fase de 110 K se construyó adicionando redes extras de Cu y Ca a la estructura de 80 K, sugerida por varios autores (26,36), dicha estructura se presenta en la Figura 14.

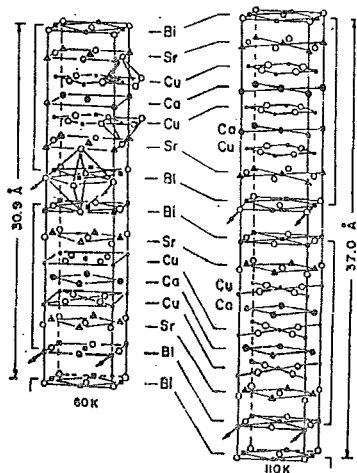


Fig. 14. Estructura de 80 K y 110 K.

Los patrones de difracción de rayos-X para las fases 80K/110K

fueron simulados usando el programa LAZY-PULVERIX (35), con los valores reportados de los coeficientes de Debye-Waller y variando los porcentajes de ocupación de los sitios de Bi y Ca reportados por Sunshine et al. (21) y usando los parámetros medidos.

Se simularon diferentes difractogramas con varios grupos espaciales reportados en la literatura para la estructura de la fase de 80 K y las simulaciones fueron comparadas con los espectros experimentales. En la Figura 15 se muestra el espectro de rayos-X de la fase de 80 K (2:2:1:2) y tres espectros simulados por computadora para los grupos espaciales Fmm (21,22), Cccm (28) y Immm.

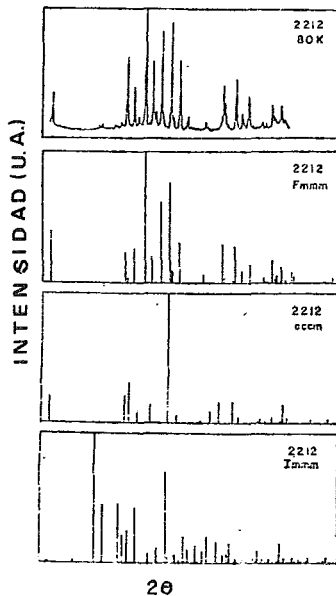


Fig. 15. Espectro de rayos-X de la fase de 80K (2212) y espectros simulados para los grupos espaciales: Fmm, Cccm y Immm.

Como se puede ver en la figura, la mejor opción es el grupo

espacial Fmmm, el cual fue usado para generar los difractogramas de las fases de 80 K y 110 K (ver Apéndice C, Tablas II, III, IV, V).

Se tuvieron dificultades para identificar la presencia de CuO, ya que los picos mas intensos, coinciden con picos que pertenecen a la fase de 110 K, pero con los patrones generados se facilitó su interpretación.

Se utilizaron los dos métodos de enfriamiento antes mencionados. En el enfriamiento lento se observó la formación de la fase de 110 K (2:2:2:3), pero a resistencia cero siempre predominó la fase de menor temperatura crítica. El enfriamiento brusco por otra parte, permitió la obtención de la fase de mayor temperatura crítica a R=0, como se observa en la Figura 16.

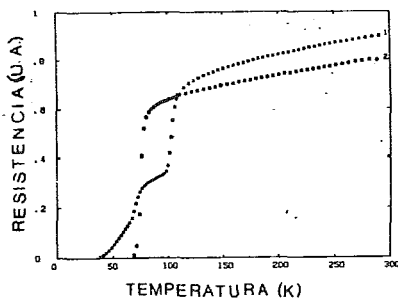


Fig. 16 Curvas de R vs T usando el enfriamiento 1) lento y 2) brusco.

En la Figura 17 se muestran las curvas de Resistencia vs Temperatura de las siguientes composiciones:

i) 14.2 Bi₂O₃:21.4 SrO:21.4 CaO:42.8 CuO mol % o Bi₄Sr₃Ca₃Cu₆O_y, T_c=(R=0)=70 K;

ii) 15.3 Bi₂O₃:23.0 SrO:23.0 CaO:38.4 CuO mol % o Bi₄Sr₃Ca₃Cu₅O_y, T_c=(R=0)=41 K y

iii) 16.6 Bi₂O₃:25.0 SrO:25.0 CaO:33.3 CuO mol % o Bi₄Sr₃Ca₃Cu₄O_y, T_c=(R=0)= 30 K. En donde se observa que la formación de la fase de 110 K depende de la composición.

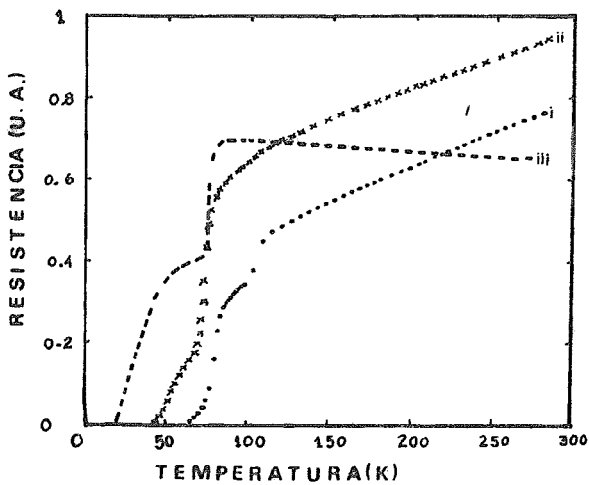


Fig. 17. Curvas de R vs T a i) 70K ii) 40K y iii) 30K.

3.2 SISTEMA Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O.

En este sistema estudiamos la influencia del plomo en la obtención de las fases de 80 K (2:2:1:2) y de 110 K (2:2:2:3).

Las muestras se prepararon por reacciones en el estado sólido a partir de Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 , $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2 \text{Pb}(\text{OH})$ o PbO y CuO , en concentraciones nominales dadas.

Los intervalos de composición utilizados fueron: Bi_2O_3 (5-13 mol %); PbO (1-11 mol %), SrO (16-30 mol %), CaO (15-35 mol %) y CuO (30-40 mol %), como se muestra en la Tabla VI del Apéndice C. La Tabla muestra la composición nominal de las muestras, la temperatura crítica $T_c(\text{R-O})$, la temperatura y el tiempo de reacción, y las diferentes fases detectadas por difracción de rayos-X en cada muestra. De esta tabla podemos observar que la mayoría de los compuestos formados consisten en las fases de 80 K y 110 K.

Observamos que la formación de la fase de 110 K, depende de la composición utilizada, la temperatura y sobre todo del tiempo de reacción. Observándose la formación de fase de 110 K en un 90% para la muestra No. 1 de composición nominal 10.5 Bi_2O_3 : 7.0 PbO : 23.5 SrO : 23.5 CaO : 35.3 CuO mol % o $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, reaccionada a una temperatura de 860°C durante 252 h.

En las muestras no observamos la fase de 20 K por rayos-X, esto se debe probablemente a la inestabilidad de esta fase a alta temperatura (36), que se inhibe por el procedimiento de enfriado rápido en el proceso de preparación de las muestras.

La Figura 18 muestra las curvas de Resistencia vs Temperatura de las composiciones:

- i) 9.0 Bi_2O_3 : 18.1 SrO : 18.1 CaO : 54.5 CuO mol % o $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_6\text{O}_y$, $T_c=68\text{K}$;
- ii) 13.3 Bi_2O_3 : 30.0 SrO : 20.8 CaO : 35.7 CuO mol % o $\text{Bi}_{1.5}\text{Sr}_{1.68}\text{Ca}_{1.17}\text{Cu}_2\text{O}_y$, $T_c=70\text{K}$;
- iii) 11.1 Bi_2O_3 : 2.4 PbO : 24.6 SrO : 24.6 CaO : 37.0 CuO mol % o

$\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, $T_c=95\text{K}$;

iv) $10.5\text{Bi}_2\text{O}_3$: 7.0PbO : 23.5SrO : 23.5CaO : 35.3CuO mol % o

$\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.6}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ donde se observa un incremento en T_c al agregar PbO .

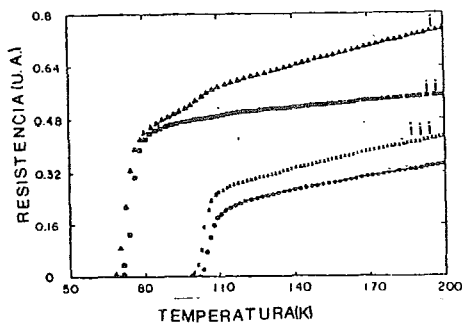


Fig. 18. Curvas de resistencia vs temperatura de las muestras: i) $T_c=68$ K, ii) $T_c=70$ K, iii) $T_c=95$ K y $T_c=104$ K.

Es importante hacer notar que son necesarios tiempos largos de reacción, para obtener altas temperaturas de transición superconductor. La dependencia de T_c con el tiempo de reacción se ilustra en la serie de curvas de la Figura 19, que corresponde a la muestra No.1 en la Tabla VI después de: a) 72 h. ($T_c=95$ K), b) 144 h. ($T_c=99$ K), y c) 240 h ($T_c=104$ K) con el mismo tratamiento térmico a 865°C .

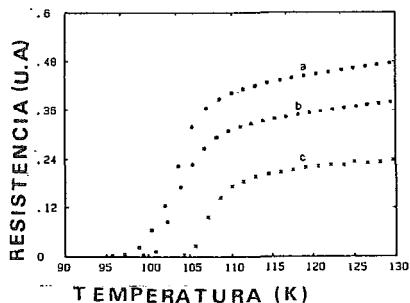


Fig. 19. En las curvas se muestra la dependencia de la T_c con el tiempo de reacción para las muestras: a) de 72 h. ($T_c=95K$), b) 144 h. ($T_c=99K$) y c) 240 h. ($T_c=104K$).

En todas las muestras que contenían Pb, se detectaron mezclas de fases de 80 K y 110 K por difracción de rayos-X. El análisis se hizo comparando los espectros experimentales con los generados. De los espectros experimentales se midieron los parámetros de la red comparando los valores de la distancia interplanar (d) con un patrón estándar interno SiO_2 (α -cuarzo). El resultado de estas medidas resultó en: $a=5.41\pm 0.005\text{\AA}$, $b=5.42\pm 0.005\text{\AA}$ y $c=30.90\pm 0.005\text{\AA}$ para la fase de 80 K y $c=37.18\pm 0.005\text{\AA}$ para la fase de 110 K.

En la Figura 20 se muestra una secuencia de tres difractogramas. En la parte superior el difractograma simulado de la fase de 80 K (2:2:1:2:), en la parte media el difractograma de la muestra No. 1 y en la parte inferior el difractograma simulado de la fase de 110 K (2:2:2:3:). En la parte izquierda del diagrama se observa cómo varía la reflexión (002) de ambas estructuras al ir incrementando los tiempos de reacción a la temperatura de 865 °C.

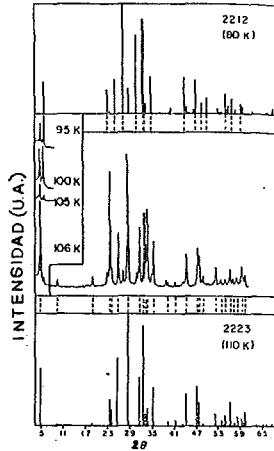


Fig. 20. Secuencia de difractogramas de la fase de 80K, muestra No. 1 con una intercalación de la evolución de la intensidad relativa de la reflexión (002) y de la fase de 110K.

El procedimiento de preparación utilizado en este trabajo, difiere del reportado por Kuwahara et al. (36), para el sistema basado en Bi. Kuwahara et al. obtuvo un valor de $T_c(R=0) = 108 \text{ K}$ en un material policristalino. Observándose en el espectro de difracción de rayos-X la mezcla de fases.

Recientemente se hicieron mediciones de Resistencia vs Temperatura de las muestras No.1 y 2 como se muestra en el siguiente cuadro:

COMPOSICION	TIEMPO DE REACCION A 860°C (horas)	$T_c(R=0)$ (K)	% de fase de 110 K
$\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	432	108.0	50
$\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.6}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	504	108.0	90
$\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.6}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	576	108.7	85
$\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	624	109.1	70

Observamos una inconsistencia entre los resultados de las medidas de T_c con el porcentaje de intensidad relativa de fase de 110 K, y se atribuye a la inhomogeneidad existente de la distribución de fase en la pastilla, por lo que es necesario realizar otros estudios como mediciones de susceptibilidad magnética para saber la cantidad exacta de fase superconductor.

La Figura 21 muestra las curvas de resistencia contra temperatura de las muestras que presentan T_c de 108 K y 109.1 K. De estas curvas se puede deducir una caída cerca de 117 K. Es interesante notar que esta alta caída y temperatura crítica en general solo se ha obtenido en muestras cuando se adiciona plomo en cantidades de 7.0 a 3.6 mol % de PbO.

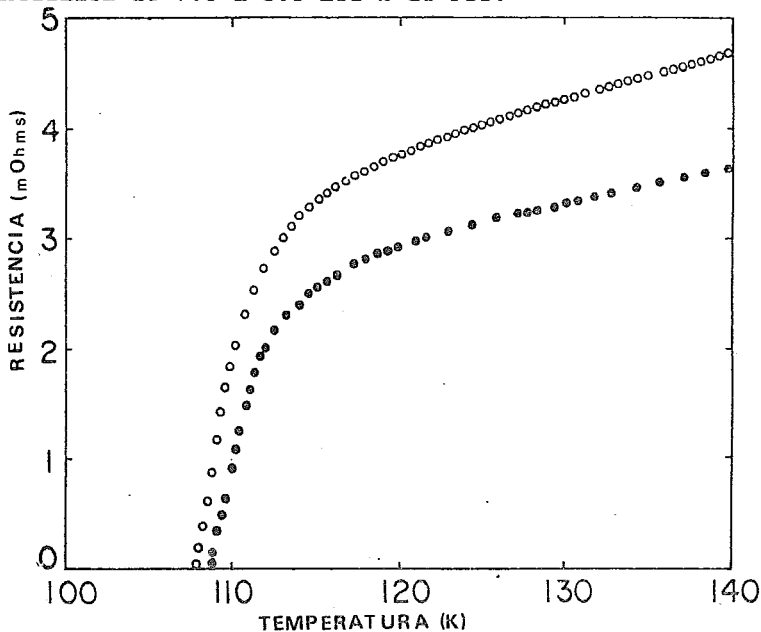


Fig. 21. Curvas de resistencia vs temperatura de $T_c=108$ K y $T_c=109.1$ K.

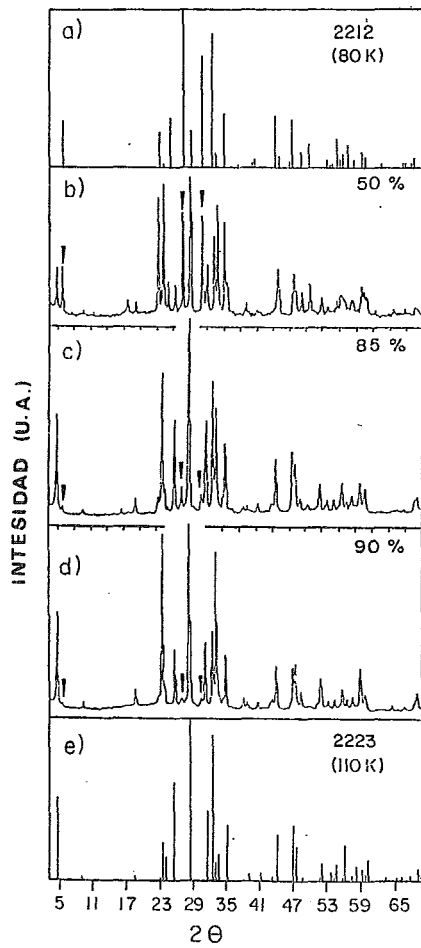


Fig. 22. Comparación de diferentes difractogramas de rayos-X.

En la Figura 22b y 22d se comparan diferentes difractogramas de rayos-X en polvos, con incrementos en proporción de fase de 110 K. Se marcan tres picos con flecha de la fase de 80 K, siguiendo el decrecimiento en fracción de volumen de la fase de 80 K en las muestras. Esos tres picos marcados con flechas corresponden a las reflexiones (002), (115) y (117) de la estructura ortorrómbica de la fase de 80 K. La fracción de volumen relativa de las fases de 80 K y 110 K se han estimado por la comparación de intensidades de los picos (002), (115) y (117) en ambas estructuras [donde (115) y (117) corresponden a los picos más intensos de estas estructuras].

La Figura 22a y 22e muestran los difractogramas en polvos generados de las fases de 80 K y 110 K.

Hemos observado que las intensidades de algunos picos en los difractogramas varían, ya que aparecen más intensos de lo esperado y creemos que sea por una orientación preferencial (texturización) de los policristales.

Como se mencionó anteriormente los compuestos basados en Bi presentan la dificultad de preparar la fase de 110 K pura. Este problema se puede relacionar a la inestabilidad de dicha estructura. Varios autores (34,35) han reportado una enorme diferencia entre el eje c y los ejes a y b (con $c \cong 7a$), que se refleja en el alto grado de desorden entre las diferentes capas de Cu-O, Sr-O, Bi-O y Ca-O.

En los compuestos de Bi las reacciones se llevan a cabo a temperaturas muy cercanas al punto de fusión ($\cong 870^\circ\text{C}$), donde se espera una movilidad iónica alta y un alto grado de desorden en las diferentes capas. Es interesante notar que este tipo de argumentos se pueden usar para entender porque en los compuestos de Tl, las fases superconductoras se puedan preparar más fácilmente que en los compuestos de Bi: el eje c es menor y las reacciones se llevan a cabo a temperaturas suficientemente menores

que el punto de fusión. La estructura con cuatro planos de Cu-O_2 , no se ha observado en compuestos basados en Bi, como en compuestos de Tl (36).

Nobumasa et al. (37) usando microscopía electrónica de alta resolución, encuentra que los átomos de Pb ocupan sitios de Bi. De acuerdo a este hecho experimental nuestra conclusión es que los átomos de Pb se incorporan fácilmente dentro de la estructura por su configuración electrónica similar. Puesto que la configuración electrónica del Bi en estado de oxidación +3 y la del Pb en estado de oxidación +2 es la misma $6s^2 6p^0$.

El hecho de que en los compuestos de Bi al agregar Pb se mejora la obtención de la fase de 110 K, se puede deber a dos diferentes tipos de procesos físicos. Uno puede asociarse con algunos cambios en la cinética de reacción, aumentando la velocidad. Esto se puede observar en los experimentos con muestras preparadas sin Pb, en donde no hay aumento de T_c .

Otro, la estabilidad termodinámica cambia, como se ha observado en muestras con Pb y sin Pb. La fase de 110 K en muestras con Pb se obtiene cuando el material se enfría bruscamente en aire a temperatura ambiente desde la temperatura de sinterización a. En muestras sin Pb, el material enfriado bruscamente nunca da temperaturas de transición mayores de 80 K. Estas muestras se tienen que enfriar lentamente y tratar a 400°C por un tiempo de 72 h., para que la fase de 110 K se forme a expensas de la fase de 80 K (36). Por consiguiente el tratamiento con Pb ordena la fase de 110 K.

Otra característica importante de los compuestos de Bi, es la separación entre los planos de Bi-O, que es cercana a 3.1 \AA . Esto se refleja en dos aspectos diferentes:

i) Entre los planos de Bi-O la energía de enlace, es débil, (38,39) dando al compuesto una apariencia de mica, afectando la

estabilidad a lo largo de la estructura, produciendo grandes cantidades de defectos estructurales e incrementando la resistividad intrínseca en la dirección c , como lo observa Martin et al. (40).

ii) Al introducir Pb a la estructura, como una impureza sustitucional en los sitios de Bi, se incrementa la energía de enlace entre los planos de Bi-O y provoca la estabilidad de la estructura. Así el Pb incrementa la conectividad entre las celdas unitarias y la homogeneidad en la distribución de la fase de 110 K. Este último efecto explica porque en los compuestos de Bi, el Pb incrementa la densidad de corriente (41).

Hybertsen y Mattheiss (42) indican que los planos de Bi-O dopan a los planos de Cu-O con huecos adicionales; esto es, los electrones se transfieren de los planos de Cu-O a los planos de Bi-O. Asumiendo que el Bi tiene una valencia de +3 y es sustituido por Pb (+2), la densidad de huecos se incrementa, como se espera en los planos de Cu-O. Por lo que el Pb promueve la transferencia de electrones a los planos Bi(Pb)-O, como se ha propuesto por Richert y Allen (43). Este hecho puede explicar porque al agregar Pb a los compuestos de Bi se observan en las curvas de resistencia vs temperatura caídas ligeramente más altas que en los mismos compuestos sin Pb.

CONCLUSIONES.

De los resultados obtenidos experimentalmente podemos concluir:

SISTEMA Bi-Sr-Ca-Cu-O.

1. Existen 3 fases superconductoras: una de 20 K, que no se pudo observar tal vez por su inestabilidad; la de 80 K, estable y por último la de 110 K, que no se logró aislar en un 100 %.
2. La temperatura de formación de las fases de 80 K y 110 K, está en el intervalo de 860 - 880 °C y depende de la composición.
3. Apartir de las medidas de difracción de polvos se calculó el parámetro c y se construyó la celda unitaria de la fase de 110 K, adicionando planos de Cu y Ca a la estructura de 80 K.
4. Para $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ se obtuvo una $T_c(R=0)=76$ K, después de sinterizar a 865 °C por 72 horas.

SISTEMA Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O.

1. La temperatura de sinterización para la fase de 110 K es 860 °C con enfriamiento brusco.
2. Se observó un 90 % de fase de 110 K en la composición $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.8}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, sinterizada a 860 °C por 504 horas.
3. La temperatura de transición mas alta encontrada fue de $T_c(R=0)=109.1$ K para la composición $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.9}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, sinterizada a 860 °C por 432 horas.
4. Al agregar Pb los parámetros de la red de ambas fases casi no cambian; estos parámetros son:

Fase de 80 K: $a = 5.41 \pm 0.005$ Å, $b = 5.42 \pm 0.005$ Å

y $c = 30.90 \pm 0.005 \text{ \AA}$.

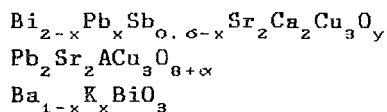
Fase de 110 K: $a = 5.41 \pm 0.005 \text{ \AA}$, $b = 5.42 \pm 0.005 \text{ \AA}$
y $c = 37.18 \pm 0.005 \text{ \AA}$.

y se observa para ambas fases el grupo espacial Fmm con celda unitaria ortorr6mbica.

5. El Pb juega un papel muy importante en la estructura. Pues se tiene que la configuraci3n electr3nica del Bi (+3) y la del Pb (+2) es la misma $6s^2 6p^0$. Por lo que el Pb sustituye al Bi y se incorpora facilmente a la estructura provocando la estabilidad de la fase de 110 K.

Los sistemas anteriormente estudiados dan origen a una serie de mejoras y trabajos futuros como:

1. Medir el contenido de ox3geno por termogravimetr3a y ver como afecta las propiedades el3ctricas.
2. Determinar el contenido de fase superconductor en la muestra realizando mediciones de susceptibilidad magn3tica.
3. Trabajar con otros sistemas como:



cambiando los cationes con valencia de +2 y +3 por cationes de valencia mixta.

4. Usar otros m3todos de reacci3n como la coprecipitaci3n y el transporte qu3mico v3a fase de vapor.

APENDICE A

PUBLICACIONES.

- 1.- HIGH T_c SUPERCONDUCTIVITY IN THE Bi-Sr-Ca-Cu-O SYSTEM.
E. Chavira, R. Escudero, D. Ríos-Jara and L. M. León,
Proceedings of the First Latin-American Conference on High
Temperature Superconductivity, R. Nicolisky, A. R. Barrio, O.
F. Lima and R. Escudero (eds.), Progress in High Temperature
Superconductivity, vol.9, pp. 279-282 (World Scientific
Publishing, Singapore, 1988).

- 2.- INFLUENCE OF LEAD ON THE FORMATION OF THE 110-K
SUPERCONDUCTING PHASE IN THE Bi-Sr-Ca-Cu-O COMPOUNDS.
E. Chavira, R. Escudero, D. Ríos-Jara and L. M. León, Phys.
Rev. B38, pp. 9272-9275 (1988).

- 3.- ON THE ISOLATION OF THE 110-K SUPERCONDUCTING PHASE OF
Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O COMPOUNDS.
R. Escudero, E. Chavira and D. Ríos-Jara, Appl. Phys. Lett.
en prensa.

HIGH T_c SUPERCONDUCTIVITY IN THE Bi-Sr-Ca-Cu-O SYSTEM

E. Chavira, R. Escudero, D. Rios-Jara and L. M. Leon.
Instituto de Investigaciones en Materiales-UNAM.
Apdo. Postal 70-360, 04510 México D.F., México.

ABSTRACT

We have studied some structural and transport characteristics of Bi-based superconducting compounds. In order to analyse structural characteristics and mixtures of phases, X-ray powder diffraction patterns were obtained from the compounds and compared with computer generated ones. Zero resistance at 104K was measured in Pb-doped samples. On the basis of these results, we discuss the influence of Cu-O₂ planes on the superconducting transition temperature.

INTRODUCTION

Since the discovery of high T_c superconductivity in Bi-based compounds, first at 20K by the group of Raveau [1] and later at about 110K by the group of Maeda [2], much work has been done [3-5]. Something fascinating in these new compounds is that they present a different crystallographic structure than that of the 1:2:3 compounds. In particular, they present only one type of Cu-O configuration, the Cu-O₂ planes, while in the 1:2:3 compounds two Cu-O configurations exist, the Cu-O₂ planes and the Cu-O chains. This subtle though important difference allows us to conclude about the relevance of these Cu-O₂ planes in high T_c superconductivity. Moreover, there are several experimental indications about the correlation between the number of Cu-O₂ planes and T_c. Another important difference between these two families of compounds is that, until now, it has become somewhat difficult to prepare the T_c=110K single phase of the Bi-based compounds. In this paper we report some experimental results concerning the preparation of Bi-based compounds and some improvements in T_c attained by the introduction of small quantities of Pb in the samples.

EXPERIMENTAL

In order to study the problem of how to attain the highest transition temperature, we sintered different compositions as shown in Table I. Powders of Bi₂O₃, CaCO₃, SrCO₃, CuO and Pb(C₂H₃O₂)₂·2Pb(OH) were mixed, compressed into pellets, fired and sintered in air between 855°C and 880°C for different total times (see Table I). Parts of the pellets were used to measure resistance versus temperature curves, down to 10K, by using the

Table I. Sample preparation.

No	Compound	Tc(K)	Temp.(°C)	Time(Hr)	Phases*
1)	$\text{Bi}_4\text{Sr}_3\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_v$	30	855	24	H+P
2)	$\text{Bi}_4\text{Sr}_3\text{Ca}_3\text{Cu}_6\text{O}_v$	41	855	264	H+P+C
3)	$\text{BiSrCaCu}_2\text{O}_v$	58	880	16	H+P
4)	$\text{Bi}_4\text{Sr}_3\text{Ca}_3\text{Cu}_6\text{O}_v$	66	855	48	H+P+C
5)	$\text{Bi}_{2.15}\text{Sr}_{1.65}\text{Ca}_{1.17}\text{Cu}_2\text{O}_v$	70	880	32	H+P
6)	$\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_v$	95	865	72	H+A

* H=80K phase, A=110K phase; P=Ca-Bi and C=CuO precipitates.

four point contact technique. Another part of the pellets was used to obtain X-ray powder diffraction patterns, with Cu-K α radiation and a secondary monochromator. X-ray powder diffraction patterns were generated with the aid of the Lazy-Pulverix program [6]. Different diffractograms were obtained for several possible space groups and atom combinations within the 2212 (80K) and the 2223 (110K) structures, and were compared with the experimental ones. The best choice for the space group was Fmmm and it was used in the generated diffractograms presented in this work.

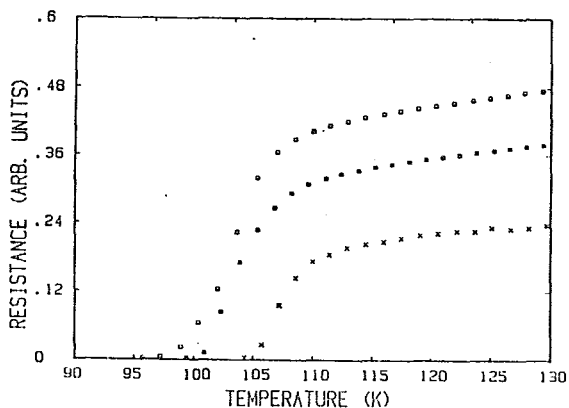


Fig. 1. Resistance versus temperature curves for the sample containing Pb, after 3 days (Tc=95K), 6 days (Tc=99K) and 10 days (Tc=104K) of reaction treatment at 865°C.

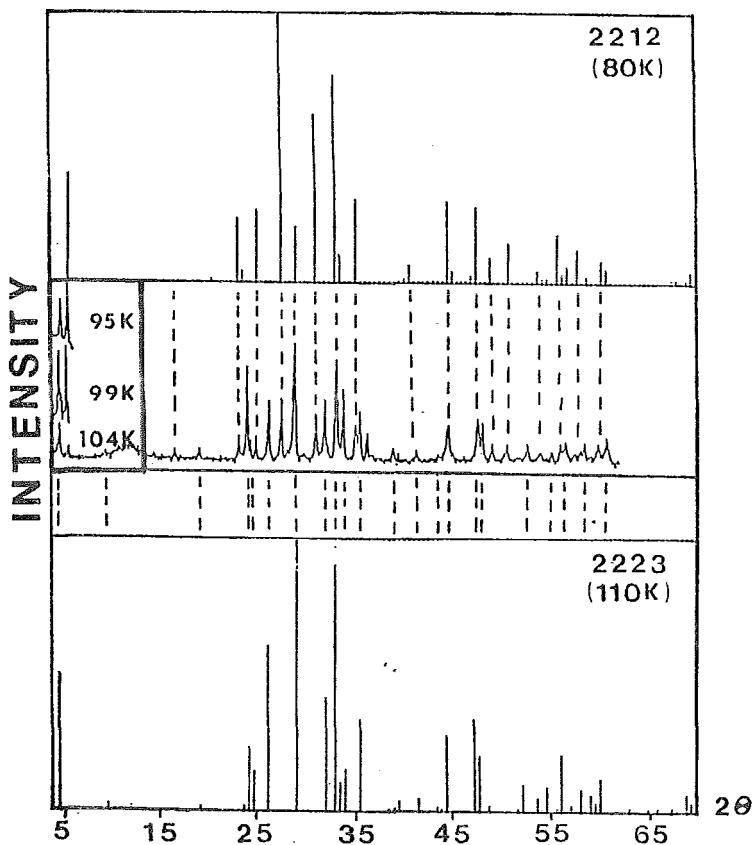


Fig. 2. X-ray diffractogram of the sample containing Pb (center), compared with computer simulated diffractograms of the 2212 (up) and 2223 (down) BiSrCaCuO phases. The insert shows the evolution of the relative intensity of (002) peaks of the 2212 and 2223 phases in the 95, 100 and 105K samples. The bump in intensity at $2\theta \approx 12^\circ$ was produced by the glass support, holding the powder sample.

ACKNOWLEDGEMENTS

Financial support from the PUSATT-UNAM and CONACYT is gratefully acknowledged. We also thank F. Morales for general collaboration.

RESULTS

X-ray diffractograms from samples 1-5 in Table I were all alike, with the characteristic spectra of the 80K phase and some small peaks of Ca-Bi and CuO precipitates. Only sample 6 showed no precipitates, but extra peaks which, as we will show later, were identified as belonging to the 110K phase. It is important to note the increase in T_c (up to 95K) measured for sample 6 containing Pb. When this latter sample was heated again at 865°C for a longer time (10 days), the transition temperature rose to 104K. Samples with the same stoichiometry, but without Pb addition, showed lower T_c after the same heat treatment. Resistance versus temperature curves for sample 6 showing zero resistance at 95K, 99K and 104K are presented in Fig. 1.

Fig. 2 shows the X-ray powder diffractogram of the sample containing Pb (center of the figure), together with computer simulated patterns of the orthorhombic structures of the 80K (up) and 110K (down) phases. The lattice parameters were measured as $a=5.41\text{\AA}$, $b=5.42\text{\AA}$ for both structures and $c=30.9\text{\AA}$ and $c=37.0\text{\AA}$ for the 80K and 110K phases respectively. The unit cell of the 110K phase was constructed by considering extra Cu and Ca layers as suggested by several authors [5,7]. All the peaks in the diffractogram of Fig. 2 can be explained by peaks predicted by the simulated diffraction patterns. These results confirm the correct choice for the 110K structure. The best fittings were obtained by considering some substitution of Ca atoms by Bi or Pb atoms in both structures, as suggested by Sunshine et al for the 80K phase [8]. A more detailed description of these results will appear elsewhere.

To conclude, we observe a dramatic increase in T_c when Pb impurities are added to the Bi compounds. According to this preliminary analysis, Pb could occupy Ca (or Bi) sites. Important enough is that the preparation method used in this work is definitively different from the one presented by Kitazawa [5]. The reason of this could be related with some drastic changes of the mechanisms and the kinetics of the reaction, introduced by the addition of Pb.

REFERENCES

- [1] C. Michel et al., Z. Phys., B68, 421 (1987).
- [2] H. Maeda et al., Jpn. J. Appl. Phys., 27, L209 (1988).
- [3] J. M. Tarascon et al., submitted to Phys. Rev. B.
- [4] R. M. Hazen et al., Phys. Rev. Lett., 60, 1174 (1988).
- [5] K. Kuwahara et al., this volume.
- [6] K. Yvon et al., J. Appl. Cryst., 10, 73 (1977).
- [7] P. Grant, to be published in Science.
- [8] S. A. Sunshine et al., submitted to Phys. Rev. Lett.

Reprinted from

PHYSICAL REVIEW B

CONDENSED MATTER

Volume 38

Third Series

Number 13

1 NOVEMBER 1988

**Influence of lead on the formation of the 110-K superconducting phase
in the Bi-Sr-Ca-Cu-O compounds**

E. Chavira, R. Escudero, D. Ríos-Jara, and L. M. León

*Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 70-360,
04510 México, Distrito Federal, México*

pp. 9272-9275

Published by

THE AMERICAN PHYSICAL SOCIETY

through the

AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS

Influence of lead on the formation of the 110-K superconducting phase in the Bi-Sr-Ca-Cu-O compounds

E. Chavira, R. Escudero, D. Ríos-Jara, and L. M. León

Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 70-360, 04510 México, Distrito Federal, México

(Received 11 July 1988)

The fraction of the 110-K phase in the Bi-Sr-Ca-Cu-O compound is rapidly increased if small amounts of Pb are incorporated in the compound. The maximum $T_c(R=0)$ of 106 K was obtained after a sintering treatment of several days at 860°C. Computer-generated powder diffraction patterns showed, when compared to the measured ones, the possibility for Pb to occupy Ca or Bi sites.

The discovery of superconductivity at 20 K in Bi-based compounds by Raveau an co-workers,¹ about 110 K by the group of Maeda, Tanaka, Fukitoki, and Asano,² together with the $T_c = 125$ K measured in Tl-based compounds by Parkin *et al.*³ has generated a lot of research activity on this new family of high- T_c superconductors.⁴⁻⁸

The structural differences between this new family of compounds and the rare-earth 1:2:3 compounds, offered us an incomparable opportunity to test the relative importance of some structural features in both types of systems. On one hand, Bi- and Tl-based compounds have very similar crystallographic structure, on the other hand, the 1:2:3 compound presents subtle differences. For instance, Tl and Bi compounds have only one type of Cu-O configuration, the Cu-O₂ planes, while in the 1:2:3 compounds two Cu-O configurations exist, the Cu-O₂ planes and the Cu-O chains. The relevance of the Cu-O₂ planes in high- T_c superconductivity is then put forward by this difference. Furthermore, a correlation between the number of Cu-O₂ planes and T_c , has been suggested by several authors.^{9,10}

In this work we focused on the preparation methods which enhance the formation of the 110-K phase in Bi-based compounds. It is clear that this type of study is important at the present time since, until now, it has become somewhat difficult to prepare an isolated phase. This difficulty could be related to the kinetics of the reaction,¹¹ or to the thermodynamical equilibrium of phases in the compound, as proposed by Kuwahara *et al.*¹² In this paper, we report some experimental results concerning the preparation and structural characteristics of Bi-based compounds and some improvements in T_c attained by the introduction of small quantities of Pb in the samples. Similar studies, using Pb additions to the Bi-Sr-Ca-Cu-O compounds have been mentioned in the work of Sunshine *et al.*⁶ However, to our knowledge, no details of the Pb content and its influence have been reported.

Pellets of different compositions were prepared starting from powders of Bi₂O₃, CaCO₃, SrCO₃, and CuO. For the addition of Pb, two starting powders were used PbO and Pb(C₂H₃O₂)₂·2Pb(OH) (lead subacetate). The powders were mixed, compressed into pellets, fired at 800°C for 16 h, and sintered in air at temperatures be-

tween 860°C and 865°C for different periods of time and quenched to room temperature.

A part of each pellet was used to measure the resistance versus temperature characteristic, from room temperature to 10 K, using the four-point contact technique. Another part of the pellets was used to obtain x-ray powder diffraction patterns, with Cu K α radiation and a secondary monochromator.

The lattice parameters were measured for the 80- and 110-K structures and were determined to be $a = 5.41$ Å, $b = 5.42$ Å for both structures and $c = 30.9$ Å and $c = 37.0$ Å, respectively. The unit cell of the 110-K phase was constructed by adding extra Cu and Ca layers to the 80-K structure, as suggested by several authors.^{9,12} The 80- and 110-K structures are presented in Fig. 1. X-ray powder diffraction patterns were simulated by using the Lazy-Pulverix program,¹³ with the values reported by Sunshine *et al.* for the Debye-Waller coefficients.⁶

Different diffractograms were simulated for several reported space groups and atom combinations within the 2:2:1:2 (80-K) and the 2:2:2:3 (110-K) structures, and were compared with the experimental ones. Figure 2 shows a x-ray spectra of the 2:2:1:2 (80-K) phase and three computer simulated spectra, obtained by using the *Fmmm* (Refs. 6 and 8), *Cccm* (Ref. 14), and *Immm* space groups, respectively. It is clear from Fig. 2 that the best choice for the space group is *Fmmm*, and it was used in all the generated diffractograms presented in this work.

Table I shows the nominal composition of the samples, the preparation temperatures and times, the critical temperature $T_c(R=0)$ and the different phases detected in each sample. From this table one can observe that all the compounds consist of 80- and 110-K phases. We can note the absence of the 20-K phase in our samples, probably due to the instability of this phase at high temperature¹² inhibit due to the quenching procedure in the sample preparation process. In particular sample 1 in Table I, with a total of six Copper atoms in its nominal composition, was also found to contain both the 80- and 110-K phases, although the x-ray pattern showed that the 80-K phase was highly majoritary. Two drops in the resistance versus temperature curve were observed for sample 1 at onset temperatures of 110 and 80 K, as shown in Fig. 3 (curve 1). Sample 2, with Cu₂, corresponds to the average

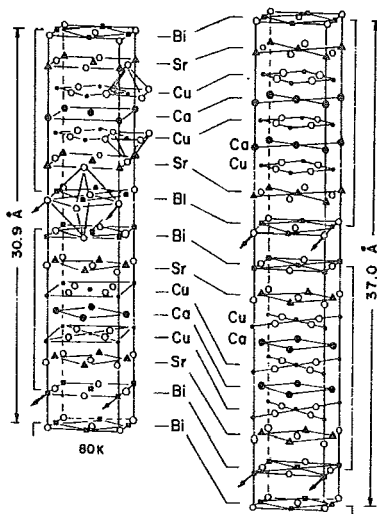


FIG. 1. Crystallographic structures for Bi-Sr-Ca-Cu-O. System on the left is the 80-K compound and system on the right is the 110-K compound.

composition measured by Hazen *et al.*⁵ for the 80-K phase; its resistance versus temperature curve is shown in Fig. 3 (curve 2). The series of samples 3, 4, and 5, with Cu_3 , showed an increase in T_c for decreasing quantities of Bi and increasing quantities of Ca. On the other hand, the series of samples 6, 7, and 8, with Cu_3 , showed also an increase in T_c for decreasing quantities of Bi and increasing quantities of Pb. The resistance versus temperature curve of sample 7 is shown in Fig. 3 (curve 3). Finally,

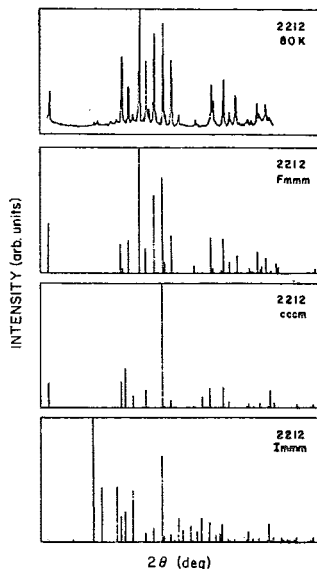


FIG. 2. X-ray spectra of the 2:2:1:2 phase ($T_c = 80$ K) and three computer-generated spectra using the space groups *Fmmm*, *Cccm*, and *Immm*.

samples 9 and 10, with Cu_3 , show the small influence of Pb on T_c when we increase the content of this impurity from 0.3 to 0.6 in the compound with approximated stoichiometry 2:2:2:3. The resistance versus temperature curve for sample 10 is shown in Fig. 3 (curve 4).

It is important to note that very long times of reaction

TABLE I. Sample preparation and characteristics. From left to right: the compound stoichiometry, transition temperature T_c , sintering temperature in °C, sintering time in hours, and the phases and precipitates found by x-ray analysis.

No.	Compound	T_c (K)	Sintering		Phases*
			Temp. (°C)	Time (h)	
1	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_6\text{O}_y$	68	860	12	H+A+C
2	$\text{Bi}_{2.15}\text{Sr}_{1.85}\text{Ca}_{1.17}\text{Cu}_2\text{O}_y$	70	880	32	H+P+C
3	$\text{Bi}_{2.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{1.6}\text{Cu}_3\text{O}_y$	24	850	43	H+P+C
4	$\text{Bi}_{2.2}\text{Sr}_2\text{Ca}_{1.8}\text{Cu}_3\text{O}_y$	30	850	43	H+P+C
5	$\text{Bi}_1\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_3\text{O}_y$	76	865	72	H+A+P
6	$\text{Bi}_{1.95}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{Pb}_{0.05}\text{O}_y$	58	860	192	H+A+P
7	$\text{Bi}_{1.8}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{Pb}_{0.2}\text{O}_y$	95	860	192	H+A+P
8a	$\text{Bi}_{1.7}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{Pb}_{0.3}\text{O}_y$	99	860	192	H+A
8b	$\text{Bi}_{1.7}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{Pb}_{0.3}\text{O}_y$	106	860	192	H+A
9	$\text{Bi}_{1.9}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{Pb}_{0.1}\text{O}_y$	104	860	192	H+A
10	$\text{Bi}_{1.8}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{Pb}_{0.8}\text{O}_y$	104	865	240	H+A

*H=80-K and A=110-K phases; P=Ca-Bi and C=CuO precipitates.

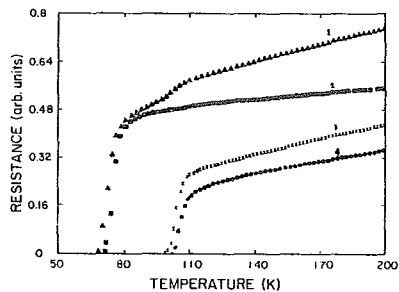


FIG. 3. Resistance vs temperature characteristic of some composition shown in Table I. (1) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_6\text{O}_y$, (2) $\text{Bi}_{2.15}\text{Sr}_{1.68}\text{Ca}_{1.17}\text{Cu}_2\text{O}_y$, (3) $\text{Bi}_{1.8}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{Pb}_{0.2}\text{O}_y$, and (4) $\text{Bi}_{1.8}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{Pb}_{0.6}\text{O}_y$.

are needed to obtain the highest superconducting transition temperatures. The dependence of T_c with the reaction time is well illustrated in the series of resistance versus temperature curves of Fig. 4, which corresponds to sample 10 in Table I after 3 days (curve *a*) ($T_c = 95$ K), 6 days (curve *b*) ($T_c = 99$ K), and 10 days (curve *c*) ($T_c = 104$ K) of reaction treatment at 865°C . Also in Fig. 4 we show sample 8b which showed the highest transition temperature of $T_c = 106$ K (curve *d*).

In all the samples with Pb addition, a mixture of the 80 and 110 K was detected in the x-ray powder diffractograms. We identified these two phases in the samples by comparing the spectra with computer generated diffractograms of the 80- and 110-K phases. Figure 5 shows the x-ray powder diffractogram of sample 10 in Table I (center), compared with computer simulated diffractograms of the 2:2:1:2-80-K phase (up) and the 2:2:2:3-110-K phase (down). The inset in Fig. 5 shows the evolution of the relative intensity of the (002)

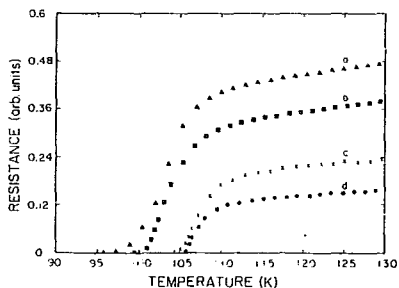


FIG. 4. Resistance vs temperature characteristic of the composition $\text{Bi}_{1.8}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{Pb}_{0.6}\text{O}_y$ with different sintering times at (a) 3 days, (b) 6 days, and (c) 10 days at 865°C . Also shown is the sample with composition $\text{Bi}_{1.8}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{Pb}_{0.2}\text{O}_y$ that has $T_c = 106$ K after 10 days of sintering time at 860°C (curve *d*).

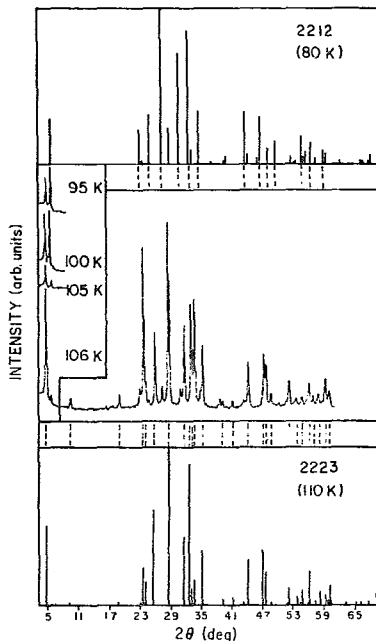


FIG. 5. X-ray powder diffractogram of sample $\text{Bi}_{1.8}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{Pb}_{0.6}\text{O}_y$ compared with simulated diffractograms of the 80- and 110-K phases.

reflections of both structures for increasing reaction times at 865°C .

The preparation procedure used to obtain the different samples in this work differs from the one reported by Kuwahara *et al.*¹² This difference could be due to some drastic changes in the reaction mechanisms and kinetics associated with the introduction of Pb to the samples. Since, for instance, sample 5 with a 2:2:2:3 stoichiometry, but without Pb addition, presents a T_c value of only 76 K. This is due to the high majority proportion of the 80-K phase in the compound. This sample and other samples without Pb were reacted for longer times, and no significant improvement in T_c was observed. This is in agreement with the conclusions by Kuwahara *et al.*¹² who proposed an equilibrium phase diagram for the Bi-based compounds. According to these authors, the 110-K phase (and also the 20-K phase) is not stable at high temperatures where the reaction takes place, thus, a long treatment at about 400°C is needed in order to decompose the 80-K phase into the 110-K phase. It seems, therefore, that in our case, the addition of Pb modifies the general characteristics of the reaction at high temperatures, allowing us to increase the volume fraction of the 110-K phase.

We wish to thank J. Camacho and F. Morales for help in the preparation of the manuscript. This work was supported by the Proyecto Universitario de Investigación sobre Superconductores de Alta Temperatura de Transición, Universidad Nacional Autónoma de México and by Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, México.

- ¹C. Michel, M. Hervieu, M. M. Borel, A. Grandin, F. Deslandes, J. Provost, and B. Raveau, *Z. Phys. B* **68**, 421 (1987).
- ²H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukitoki, and T. Asano, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L209 (1988).
- ³S. S. Parkin, V. Y. Lee, E. M. Engler, A. I. Nazzari, T. C. Huang, G. Gorman, R. Savoy, and R. Beyers, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 2539 (1988).
- ⁴J. M. Tarascon, Y. Le Page, P. Barboux, B. G. Bagley, L. H. Greene, W. R. McKinnon, G. W. Hull, M. Giroud, and D. W. Hwang, *Phys. Rev. B* **37**, 9382 (1988).
- ⁵R. M. Hazen, C. T. Prewitt, R. J. Angel, N. L. Ross, L. W. Finger, C. G. Hadjidakos, D. R. Veblen, P. J. Heaney, P. H. Hor, R. L. Meng, Y. Y. Sun, Y. Q. Wang, Y. Y. Xue, Z. J. Huang, L. Gao, J. Bechtold, and C. W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1174 (1988).
- ⁶S. A. Sunshine, T. Siegrist, L. F. Schneemeyer, D. W. Murphy, R. J. Gava, B. Batlogg, R. B. van Dover, R. M. Fleming, S. H. Glarum, S. Nakahara, R. Farrow, J. J. Kajewski, S. M. Zahurak, J. W. Waszczak, J. H. Marshall, P. Marsh, L. W. Rupp, Jr., and W. F. Peck, *Phys. Rev. B* **38**, 893 (1988).
- ⁷T. M. Shaw, S. A. Shivashankar, S. J. La Placa, J. J. Cuomo, T. R. McGuire, R. A. Roy, K. H. Kelleher, and D. S. Yee (unpublished).
- ⁸P. Bordet, J. J. Capponi, C. Chaillout, J. Chenavas, A. W. Hewat, E. A. Hewat, J. L. Hodeau, M. Marezio, J. L. Tholence, and O. Tranqui, in *Proceedings of the International Conference on High-T_c Superconductors and Materials and Mechanisms of Superconductivity, Interlaken, Switzerland, 1988*, edited by J. Müller and J. L. Olsen [*Physica C* **153-155**, 623 (1988)].
- ⁹P. Grant (unpublished).
- ¹⁰K. Kitazawa, S. Yaegashi, K. Kishio, T. Hasegawa, N. Kanazawa, K. Park and K. Fueki, in *Sintering of Advanced Ceramics*, Proceedings of the American Ceramics Society's Ninetieth Annual Meeting, Cincinnati, Ohio [Adv. Ceram. Mater. (to be published)].
- ¹¹E. Chavira, R. Escudero, D. Ríos-Jara, and L. M. León, in *Proceedings of the Latin-American Conference on High-Temperature Superconductors, Rio de Janeiro, Brasil, 1988*, edited by R. Nicholsky, Progress in High Temperature Superconductivity, Vol. 9 (World Scientific, Singapore, in press).
- ¹²K. Kuwahara, S. Yaegashi, K. Kishio, T. Hasegawa, and K. Kitazawa, in Ref. 11.
- ¹³K. Yuon, W. Jeitschko, and E. Parthé, *J. Appl. Crystallogr.* **10**, 73 (1977).
- ¹⁴M. A. Subramanian, C. C. Torardj, J. C. Calabrese, J. Gopalakrishnan, K. J. Morrissey, T. R. Askew, R. B. Flippen, U. Chowdhry, and A. W. Slight, *Science* **239**, 1015 (1988).

ON THE ISOLATION OF THE 110K SUPERCONDUCTING PHASE OF
Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O COMPOUNDS

R. ESCUDERO, E. CHAVIRA, AND D. RIOS-JARA

Instituto de Investigaciones en Materiales.

Universidad Nacional Autónoma de México.

Apdo. Postal 70-360; 04510 México D.F., México

ABSTRACT

We have prepared 90% single phase bulk samples of the 110K superconducting phase of the Bi-Sr-Ca-Cu-O compounds with different Pb amounts. Critical superconducting temperatures (zero resistance) of up to 109K were measured in the bulk samples. X-ray powder diffraction patterns of the almost isolated 110K phase are presented. Computer simulated diffractograms were obtained, which are in general agreement with the measured ones. A discussion of the role of Pb in the stability of the 110K phase in this compounds is presented.

PACS NUMBERS: 74.10.+v, 74.70.Ya

The discovery of high T_c in Bi [1,2] and Tl [3] based compounds has attracted the attention of many research groups. Few months after their discovery, it became evident the existence of three different phases in these compounds; all three having orthorhombic structures but different c lattice parameters, which are increased by the introduction of additional layers of Cu-O and Ca atoms. These additional layers lead to an improvement of the critical superconducting transition temperatures [4].

In the particular case of the Bi-based compounds, those three phases have been called the 22K, 80K and 110K phases, since drastic drops in the resistance versus temperature curves are observed at approximately those temperatures. The first two phases were quickly isolated and their structure determined [1,5], but for the 110K phase additional work has been needed.

Tarascon et al [6] were able to isolate a small crystal of the 110K phase and $T_c=107K$ was measured; however, in bulk material a mixture of two phase always was detected. Kuwahara et al. [7] measured zero resistance at 108K in bulk material, after a prolonged heat treatment at about $400^{\circ}C$, which induced the formation of the 110K phase from the 80K one. However, again in this case, a clear mixture of both phases was observed in their X-ray powder spectra. More recently, bulk superconductivity at 106K in approximately 60% isolated 110K phase was reported [8], but no complete isolation was attained. In the present work we presents new measurements in bulk samples of Bi-based compounds with up to 90% isolated 110K phase, as observed in X-ray powder diffractograms.

The samples were prepared starting from powders of Bi_2O_3 , $CaCO_3$,

SrCO_3 , and CuO . Pb was added to the samples in the form of PbO or Pb-subacetate. The powders were mixed and compressed into pellets, fired at 800°C for 16 hrs., sintered at 860°C for very long periods of time, and quenched in air at room temperature. A part of each pellet was used to measure resistance versus temperature curves, using the four point contact technique and a close cycle refrigerator. The measurements of the resistance and temperature were realized with a Barras-Provence bridge, whose sensitivity is 10^{-7} ohms, and a thermocouple of Au-Fe-Constantan, calibrated to a precision of $\pm 0.01\text{K}$, respectively. Another part of the pellet was used to obtain the X-ray powder diffraction patterns, with $\text{Cu-K}\alpha$ radiation.

In this paper we report the four most relevant samples from different batches of a wide range of stoichiometries that we studied. Table I shows the nominal composition of the samples, the time of heat treatment at 860°C , the T_c (zero resistance) and the percentage of the 110K phase in the samples. From the table it follows that no clear relationship exists between the percentage of 110K phase observed in the X-ray diffractograms and T_c . This lack of consistence in our observations could be due to inhomogeneities in the distribution of the 110K phase in the bulk pellets, which lead to preferential percolation during the resistance measurements, as will be discussed later.

Fig. 1 shows the resistance versus temperature curves of samples 2 and 4 in Table I. Onset temperatures of about 117K can be deduced from these curves. It is interesting to note that these high onset and critical temperatures can in general only be obtained in bulk material when lead is added in amounts of 0.3 to 0.6 in the nominal composition. Attempts to prepare samples with higher Pb content resulted in

multiphase products, as observed by X-ray diffraction patterns, and a decrease of the critical temperature.

In Fig. 2-b to 2-d we compare different X-ray powder diffractograms, with increasing proportions of the 110K phase. Three peaks of the 80K phase are arrowed in these figures, following the decrease in volume fraction of the 80K phase in the samples. Those three arrowed peaks correspond to the (002), (115) and (117) reflections of the orthorhombic structure of the 80K phase. The relative volume fractions of the 80K and 110K phase were estimated by comparing the intensities of the (002) peaks in both structures and also the (115) and (117) peaks in the 80K and 110K structures respectively (which correspond to the highest intensity peaks in these structures). From these estimations, a percentage of isolation of the 110K phase was obtained and it is shown in Figures 2-b to 2-d for each X-ray spectra. Careful grinding of the samples and the utilization of a rotating specimen holder were expected to decrease preferential orientation of the powder particles during the X-ray measurements. Remaining texture effects can be reasonably supposed to be alike for both phases in the X-ray powder samples. Then, the determination of the volume fraction of the 110 K phase in the samples, is not expected to be appreciably affected by such texture effects.

Fig. 2-a and 2-e are computer generated powder diffractograms of the 80K and 110K phases respectively, obtained by using the Lazy-Pulverix program [9]. In both cases the Fmmm space group and the Debye-Waller parameters given by Sunshine et al. [10] for the 80K phase were considered. The measured lattice parameters were: $a=5.41\text{\AA}\pm 0.005\text{\AA}$, $b=5.42\text{\AA}\pm 0.005\text{\AA}$ for both phases and $c=30.90\text{\AA}\pm 0.005\text{\AA}$ and $c=37.18\text{\AA}\pm 0.005\text{\AA}$

for the 80K and 110K phases respectively, these were determined by comparing d-values with quartz as an internal standard. The a, b lattice parameters appear somewhat surprising since they are quite close to those measured for the 80 K phase (without Pb) by Sunshine et al. [10]. This result will become clarified with the discussion about the role of Pb atoms in the structure that we will present later. It is seen in Fig. 2-e that the general features of the 110K phase powder diffraction pattern are well reproduced.

A remaining problem to be solved in the Bi-based compounds is the difficulty in preparing the 110K single phase material. This difficulty must be related to the inherent instability of the structure, partially due to the enormous difference between the c-axis and the a and b axis ($c \approx 7a$), which is reflected in the high degree of disorder between different layers of Cu-O, Sr-O, Bi-O and Ca, as reported by several authors [11,12]. Moreover, the solid state reaction is accomplished at temperatures quite close to the melting point of the compound ($\approx 870^\circ\text{C}$), where a high ionic mobility is expected and therefore a high degree of disorder in the different layers. It is interesting to note that this kind of arguments can be used to understand why in Tl-based compounds the high T_c phase can be prepared more easily than in Bi-compounds, since in the former the c-axis is smaller and the solid state reaction is performed at temperatures far enough from the melting point. Also, in the Bi-compounds the four Cu-O layered structure has not been observed in large proportions so far, as it has been in Tl-based ones [13]. The improvement of the percolative characteristic at higher temperatures in the Bi compound when lead is added, must be related to different type of physical processes. One may be associated with some

changes in the kinetic of the solid state reaction, which is obviously speeded up; this became evident in our experiments when attempts to prepare samples of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ without lead were tried for the same periods of time, with no improvements in T_c . The thermodynamical stability also is changed, as we observed in samples with and without lead impurities. In the former case the 110K phase is obtained when the material is quenched in air from the sintering temperature to room temperature. In contrast with samples without lead, where the quenched material never gives higher percolative resistance transition temperatures. These samples have to be slowly cooled and annealed at about 400°C by a period of time, in order to accomplish the solid state reaction and allow the 110K phase to grow at expenses of the 80K phase [7]. This treatment leads to the correct stacking ordering of the 110K phase.

Nobumasa et al. [14] using high-resolution analytical electron microscopy find that Pb atoms are located in the Bi-O layers. According with this experimental fact our conclusion is that Pb atoms are easily incorporated into the structure due to their similar outer electronic configuration. Note that the resulting configuration of $6s^2 6p^0$ is the same for Bi in a +3 oxidation state and Pb in +2 state.

Another important characteristic of this Bi-based compounds, is the large separation between the basal Bi-O bilayers, which is about 3.1 \AA . This fact is reflected in two different aspects. First, the weak bonding energy between basal Bi-O bilayers [15,16] gives to the compound a mica-like character and affects the stability of such a long structure, producing big amounts of structural defects and increasing the intrinsic resistivity in the c direction, as was observed by Martin

et al [17]. Second, the introduction of Pb to the structure, as a substitutional impurity in Bi-sites increases the strenght of the bonding between the Bi-O bilayers and improves the stability of the structure; which in turn leads to an increase in the connectivity between unit celds and in the percolative characteristic of the 110K phase. This last effect explains why in the Bi-compound, Pb increases the density of current [18], by decreasing the resistivity along the c direction [17]. This last observation obviously eliminates the possibility that Pb atoms act as a flux or form an amorphous phase between Bi-O layers, because in that case lead oxide would be insulating and therefore it should reduce the connectivity along c direction.

Moreover, assuming that Bi in a +3 valence state is substituted by Pb in a +2 valence state, an increase in the hole density at the Cu-O planes can be expected. Hybertsen and Mattheiss [19] indicate that Bi-O planes dope the Cu-O planes with additional holes; that is, that electrons are transfered from the Cu-O planes to the Bi-O planes. Therefore, Pb in a +2 valence state promotes the electron transfer to the Bi(Pb)-O planes, as proposed by Richert and Allen [20]. This fact could explain why in Pb-added Bi-compounds the observed onset temperatures are slighly higher than those in the same compound without Pb.

Acknowledgments

We wish to thank J. Camacho for help in the preparations of the manuscript. This work was supported by the Proyecto Universitario de Investigaciones sobre Superconductores de Alta Temperatura de Transición, Universidad Nacional Autónoma de México.

REFERENCES

- [1] C. Michel, M. Hervieu, M.M. Borel, A. Grandin, F. Deslandes, J. Provost, and B. Raveau, *Z. Phys.*, **B68**, 421(1987).
- [2] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukitomi, and T. Asano, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L209(1988).
- [3] Z.Z. Sheng and A.M. Hermann, *Nature*, **332**, 138(1988).
- [4] E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, Y. Matsui, M. Onoda, and K. Kato, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L556(1988).
- [5] R.M. Hazen, C.T. Prewitt, R.J. Angel, N.L. Ross, L.W. Finger, C.G. Hadjidakos, D.R. Veblen, P.J. Heaney, P.H. Hor, R.L. Meng, Y.Y. Sun, Y.Q. Wang, Y.Y. Xue, Z.J. Huang, L. Gao, J. Bechtold, and C.W. Chu, *Phys. Rev. Lett.*, **60**, 1174(1988).
- [6] J.M. Tarascon, Y. LePage, P. Barboux, B.G. Bagley, L.H. Greene, W.R. McKinnon, G.W. Hull, M. Giroud, and D.M. Hwang, *Phys. Rev.* **B37**, 9382(1988).
- [7] K. Kuwahara, S. Yaegashi, K. Kishio, T. Hasegawa, and K. Kitazawa, in *Proc. of the I-Latin-American Conf. on High-Temperature Superconductivity*, R. Nicosky, R. A. Barrio, O. F. Lima and R. Escudero. (eds.), *Progress in High Temperature Superconductivity* vol 9, pp.38 (World Scientific Publishing, Singapore, 1988).
- [8] E. Chavira, R. Escudero, D. Ríos-Jara, and L.M. León, *Phys. Rev.* **B38**, 9272(1988).
- [9] K. Yuon, W. Jeitschko, and E. Parthé, *J. Appl. Crystallogr.*, **10**, 73(1977).
- [10] S.A. Sunshine, T. Siegrist, L.F. Schneemeyer, D.W. Murphy, R.J. Cava, B. Batlogg, R.B. Van Dover, R.M. Fleming, S.H. Glarum,

- Waszczak, J.H. Marshall, P. Marsh, L.W. Rupp Jr., and W.F. Peck,
Phys. Rev. B38, 893(1988).
- [11] Y. Gao, P. Lee, P. Coppens, M.A. Subramanian, and A.W.
Sleight, Science, 241, 954(1988).
- [12] H.W. Zandbergen, W.A. Groen, F.C. Mijlhoff, G. Van Tendeloo
and S. Amelinckx, Physica C, 156, 325(1988).
- [13] M. Verwerft, G. Van Tendeloo and S. Amelinckx, Physica C, 156,
607(1988).
- [14] H. Nobumasa, T. Arima, K. Shimizu, Y. Otsuka, Y. Murata and T.
Kawai, to be published in Jpn. J. Appl. Phys.
- [15] C.C. Torardi, M.A. Subramanian, J.C. Calabrese, J.
Gopalakrishnan, E.M. McCarron, K.J. Morrissey, T.R. Askew, R.B.
Flippen, U. Chowdhry, and A.W. Sleight, Phys. Rev. B38, 225(1988).
- [16] Y. Yamada and S. Murase, Jpn. J. of Appl. Phys., 27, L996(1988).
- [17] S. Martin, A.T. Fiory, R.M. Fleming, L.F. Schneemeyer, and J.V.
Waszczak., Phys. Rev. Lett., 60, 2194(1988).
- [18] E. Yanagisawa, D.R. Dietderich, H. Kumakura, K. Togano, H. Maeda,
and K. Takahashi, Jpn. J. Appl. Phys., 27, L1460(1988).
- [19] M.S. Hybertsen and L.F. Mattheiss, Phys. Rev. Lett., 60,
1661(1988)
- [20] B.A. Richert and R.E. Allen, to be published in Phys. Rev. B.

TABLE I

Sample preparation and characteristics. From left to right: the compound stoichiometry, the sintering time at 860°C (in days), the zero resistance critical temperature of the superconducting transition (in K) and the percentage of 110K phase in each compound.

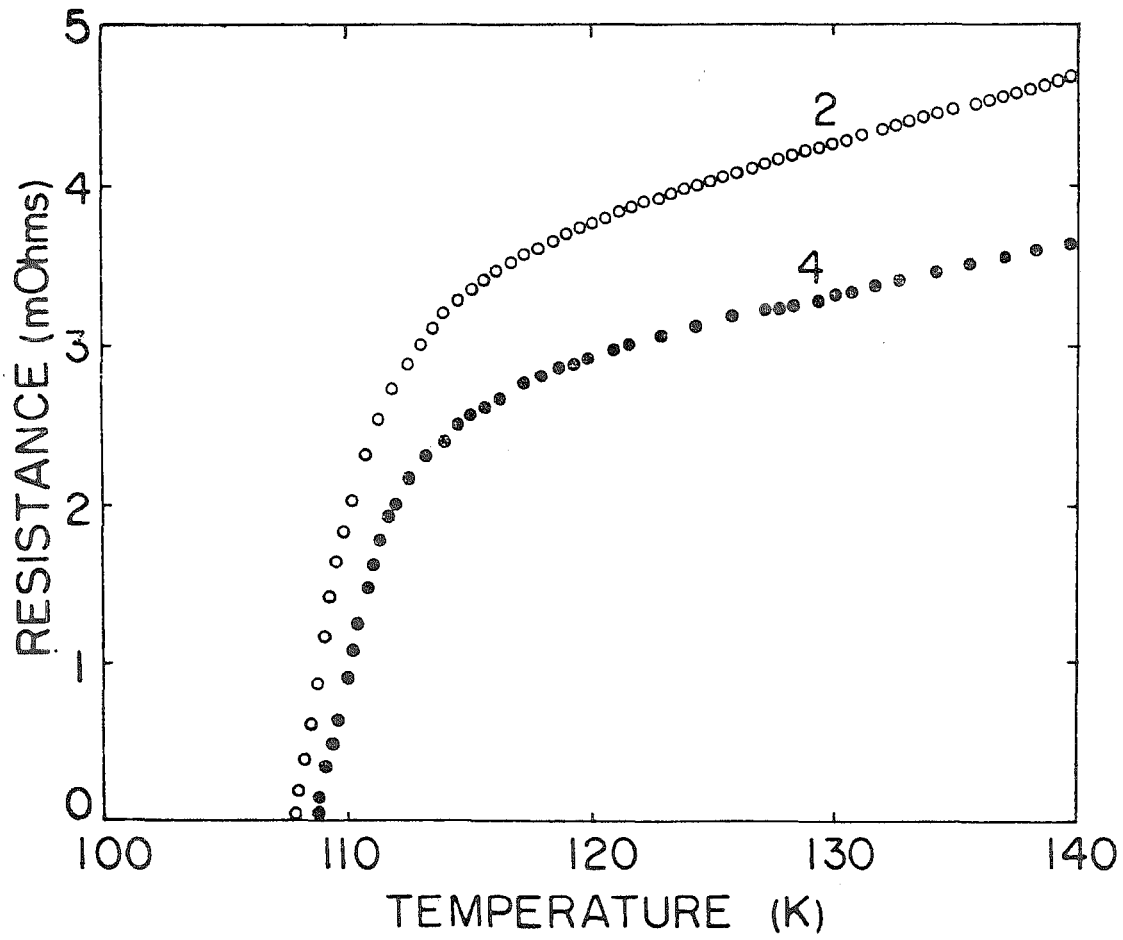
TABLE I

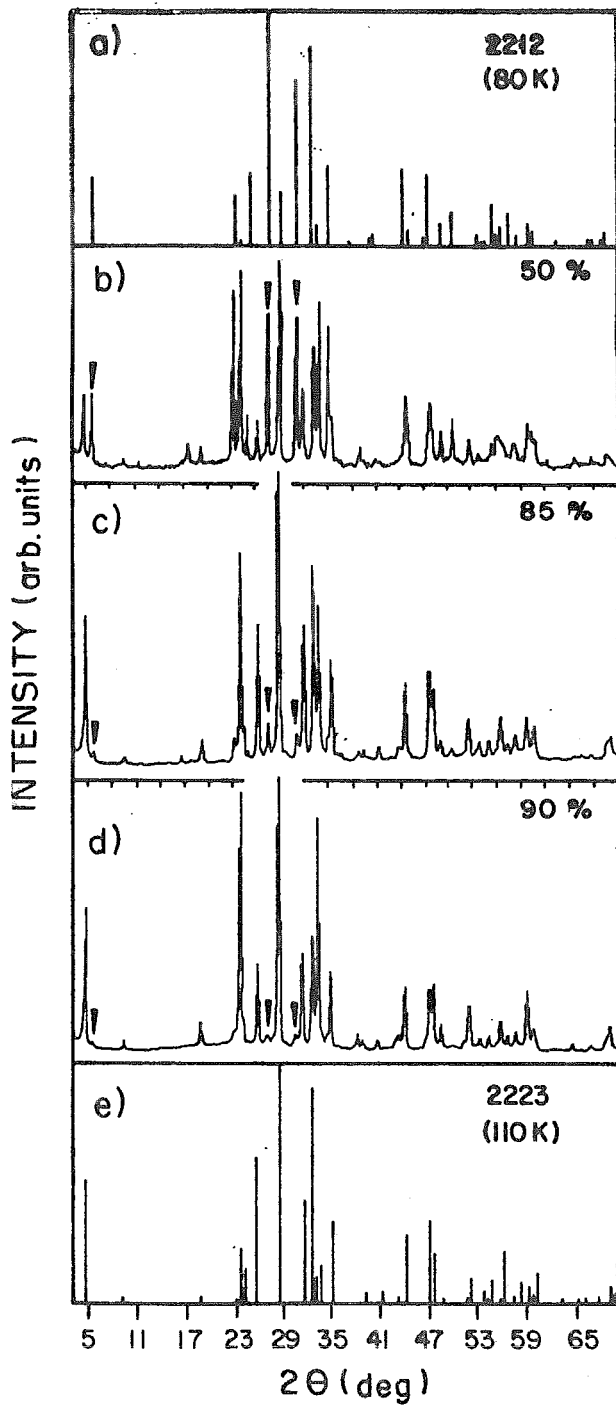
No	Compound	Time at 860 C (days)	Tc(R=0) (K)	% of 110K phase
1	Bi _{1.7} Pb _{0.3} Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _y	18 432 h	106	50
2	Bi _{1.8} Pb _{0.6} Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _y	21 504	108	90
3	Bi _{1.8} Pb _{0.6} Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _y	24 576	108.7	85
4	Bi _{1.7} Pb _{0.3} Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _y	26 624	109.1	70

FIGURE CAPTIONS

Fig. 1 Resistance vs temperature characteristics of samples 2 and 4, whose composition are shown in Table I. For sample 4 $T_c(R=0)$ is 109.1K.

Fig. 2 X-ray powder diffractograms. a) and e) show the computer generated spectra of the 80K and 110K phases respectively, using the space group Fmmm. b) to d) show the increasing proportion of the 110K phase, which for d) is about 90%. The arrows show the evolution of some peaks of the 80K remaining phase.





APENDICE B

OTROS SISTEMAS ESTUDIADOS.

A continuación presentamos las composiciones de otros sistemas que estudiamos:

SISTEMA	COMPOSICION	T _c (K)
BiM ₂ Cu ₃ O _y (6.3 < y < 6.5):	BiBa ₂ Cu ₃ O _y BiBaSrCu ₃ O _y BiBa _{0.6} Ca _{0.6} Sr _{0.6} Cu ₃ O _y	
BiM ₂ CuO _y y=4.5:	BiBaCaCuO _y	
Pb ₂ M ₂ Cu ₂ O _y (5 < y < 6):	PbSrCaCu ₂ O _y Pb ₂ Sr ₂ Cu ₂ O _y Pb ₂ Ca ₂ Cu ₂ O _y Pb ₂ Ba ₂ Cu ₂ O _y Pb ₂ Ba _{1.5} Sr _{0.5} Cu ₂ O _y Pb ₂ BaSrCu ₂ O _y Pb ₂ Mg ₂ Cu ₂ O _y Pb ₂ Ba _{1.85} Sr _{0.15} Cu ₂ O _y Pb ₂ Ba _{1.75} Sr _{0.25} Cu ₂ O _y Pb ₂ Ba _{1.25} Sr _{0.75} Cu ₂ O _y Pb ₂ Sr _{1.85} Ca _{0.15} Cu ₂ O _y Pb ₂ Sr _{1.75} Ca _{0.25} Cu ₂ O _y Pb ₂ Sr _{1.5} Ca _{0.5} Cu ₂ O _y Pb ₂ Sr _{1.25} Ca _{0.75} Cu ₂ O _y Pb ₂ Sr _{0.5} Ca _{1.5} Cu ₂ O _y	
Sb ₂ M ₂ Cu ₂ O _y y=5:	Sb ₂ SrCaCu ₂ O _y Sb ₂ SrBaCu ₂ O _y	

SISTEMA	COMPOSICION	Tc (K)
$Pb_{0.5}M Cu_2O_y$ ($3.5 < y < 4.5$):	$Pb_{0.5}CaCu_2O_y$	
$Pb_{0.5}M Cu_2O_y$ ($3.5 < y < 4.5$):	$Pb_{0.5}SrCu_2O_y$ $Pb_{0.5}BaCu_2O_y$ $Pb_{0.5}CaBaCu_2O_y$	
$Pb_2M Cu_2O_y$ ($6.1 < y < 8$):	$Pb_2Ba_{1.5}Sr_{0.5}Ca_{0.1}Cu_2O_y$ $Pb_2Ba_{1.5}Sr_{0.5}Ca_{0.6}Cu_2O_y$ $Pb_2Ba_{1.5}Sr_{0.5}Ca_{1.5}Cu_2O_y$ $Pb_2Ba_{1.5}Sr_{0.5}Ca_2Cu_2O_y$	
$Bi_{2-x}Sb_xSr_2Ca_2Cu_3O_y$ ($0.1 < x < 0.6$), ($10 < y < 11.6$):	$Bi_{1.9}Sb_{0.1}Sr_2Ca_2Cu_3O_y$ $Bi_{1.8}Sb_{0.2}Sr_2Ca_2Cu_3O_y$ $Bi_{1.7}Sb_{0.3}Sr_2Ca_2Cu_3O_y$ $Bi_{1.6}Sb_{0.4}Sr_2Ca_2Cu_3O_y$ $Bi_{1.5}Sb_{0.5}Sr_2Ca_2Cu_3O_y$ $Bi_{1.8}Sb_{0.6}Sr_2Ca_2Cu_3O_y$	52.7 55.0 39.0 46.0

APENDICE C

TABLA I.- Resultados de los experimentos en equilibrio del sistema Bi-Sr-Ca-Cu-O.

TABLA II.- Datos cristalograficos de la fase superconductora de 80 K $\text{Bi}_{2.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.9}\text{Cu}_2\text{O}_{9.05}$.

TABLA III.- Datos cristalograficos de la fase superconductora de 110 K $\text{Bi}_{2.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{1.6}\text{Cu}_3\text{O}_{10.2}$.

TABLA IV.- Datos del patrón de difracción de rayos-X en polvos de la fase superconductora de 80 K.

TABLA V.- Datos del patrón de difracción de rayos-X en polvos de la fase superconductora de 110 K.

TABLA VI.- Resultados de los experimentos en equilibrio del sistema Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O.

TABLA I.- RESULTADOS DE LOS EXPERIMENTOS EN EQUILIBRIO DEL SISTEMA Bi-Sr-Ca-Cu-O.

COMPOSICION MOL %.	IMPUREZA	Tc (K)	T _{reac.} (°C)	Tiempo (horas)	Resultados	*
Bi ₂ O ₃ : SrO: CaO: CuO						
12.5 : 25.0 : 25.0 : 37.5		76	865	72.0	H+A+C ₇ B ₁₀	q
(2 : 2 : 2 : 3)		73	860	264.0	H+A	q
		70	400	120.0	H	q
13.3 : 30.0 : 20.8 : 35.7		71	800	32.0	H+A	q
(1.5 : 1.68 : 1.17 : 2)		64	880	16.0	H+A	q
		58	860	18.0	H	a,q
		50	870	48.0	H	q
		48	880	16.0	H	q
		48	870	24.0	H+C ₇ B ₁₀	q
		45	880	12.0	H	q
		42	875	1.0	H	q
		40	870	48.0	H	l
		39	870	48.0	H+C ₇ B ₁₀	o,q
		35	920	0.16	H+C ₇ B ₁₀	f,q
		30	890	0.25	H	q
		29	840	3.0	H+C ₇ B ₁₀ +C	q
		28	855	16.0	H	q
		27	875	1.0	H+A	l
		22	840	3.0	H+C ₇ B ₁₀ +C+B	l
		20	875	1.0	H+C ₇ B ₁₀	n
	0.05 BaO	20	880	0.16	H+A+C ₇ B ₁₀	b,q
14.2 : 21.4 : 21.4 : 42.8		70	400	72.0	H	q
(4 : 3 : 3 : 6)		66	855	48.0	H	f,q
		65	855	552.0	H	q
		63	892	120.0	H	q
		59	855	264.0	H	q
		55	855	552.0	H	f,q
		47	855	264.0	H	q
		22	855	240.0	H	c
		20	855	24.0	H+A	d,l
		16	855	16.0	H+C	q
	0.05 Fe ₂ O ₃	18	855	552.0	H+C+D	q
		15	830	13.0	H+C+D	q
	0.025 Fe ₂ O ₃	15	830	13.0	H+C+D ₁	q

COMPOSICION MOL %				IMPUREZA	Tc	T _{reac.}	Tiempo	Resultados	*
BizO ₃	SrO	CaO	CuO		(K)	(°C)	(horas)		
9.0	16.1	18.1	54.5	Al ₂ O ₃	68	860	12.0	H+A	q
(2	: 2	: 2	: 6)		68	860	12.0	H+A+CA+C ₂ C	n
					60	860	25.0	H+A	q
					60	855	14.0	H+A	e, q
					59	855	6.0	H+A	q
					58	855	14.0	H+A	q
					55	860	13.0	H+A	q
					55	860	6.0	H+A	q
					55	855	2.5	H+A	q
					53	860	6.0	H+A	q
					53	860	6.0	H+A	o, q
					52	860	13.0	H+A	l
					50	860	42.0	H+A	q
					49	860	5.0	H+A+C ₇ B ₁₀	q
					49	860	3.0	H+A+C ₇ B ₁₀	q
					49	855	2.5	H+A	g, q
					48	855	30.0	H+C	q
					45	860	6.0	H+C+C ₇ B ₁₀	l
					45	840	12.0	H+C+C ₇ B ₁₀	q
					44	860	6.0	H+C+A ₇ B ₁₀	n
					43	855	15.0	H+C+C ₇ B ₁₀ +B	q
					43	845	30.0	H+C+C ₇ B ₁₀ +B	q
				Al ₂ O ₃	43	840	12.0	H+C ₇ B ₁₀ +B+C	
								+AB+SA+CA	q
					42	835	1.0	H+C+C ₇ B ₁₀ +B	q
					40	820	3.0	H+B+C ₇ B ₁₀	q
					35	880	12.0	H+C+C ₇ B ₁₀ +B	q
					29	810	1.0	H+B+C ₇ B ₁₀	q
					20	800	2.0	H+B+C ₇ B ₁₀	q
16.6	33.3	16.6	33.3		64	855	28.0	H+C ₇ B ₁₀ +B	q
(2	: 2	: 1	: 2)		52	855	21.0	H+C ₇ B ₁₀ +B+C	q
11.1	22.2	22.2	44.4		62	400	72.0	H+A+C ₇ B ₁₀	q
(1	: 1	: 1	: 2)		58	855	16.0	H+A+C ₇ B ₁₀ +B	q
					56	893	120.0	H+A+C ₇ B ₁₀ +B	q
					55	855	16.0	H+A+C ₇ B ₁₀ +B	l

COMPOSICION MOL %				IMPUREZA	Tc	T _{reac.}	Tiempo	Resultados	*
Bi ₂ O ₃ : SrO: CaO: CuO					(K)	(°C)	(horas)		
11.1	:22.2	:22.2	:44.4		51	800	72.0	H+B+C ₇ B ₁₀	q
(1	: 1	: 1	: 2)		50	855	16.0	H+B+C ₇ B ₁₀ ¹⁰	l
					48	880	7.0	H+A+C ₇ B ₁₀ ¹⁰ +B	l
				0.25 Al ₂ O ₃	38	850	12.0	H+C+AB+C ₇ B ₁₀	q
								+SA+CA	q
					38	850	12.0	H+C+AB+C ₇ B ₁₀	l
								+SA+CA	q
				0.05 BaO	29	870	48.0	H+A+C ₇ B ₁₀	q
					26	880	16.0	H+A+C ₇ B ₁₀	q
				0.05 BaO	25	870	12.0	H+A+C ₇ B ₁₀ +B	q
					18	870	24.0	H+A+C ₇ B ₁₀	q
5.8	:23.5	:23.5	:47.0		61	880	24.0	H+A	i,q
(0.5	: 1	: 1	: 2)		60	880	12.0	H+A	h,q
					45	880	12.0	H+A	q
15.7	:21.0	:21.0	:42.1		61	880	12.0	H+A	q
(1.5	: 1	: 1	: 2)		59	880	14.0	H+A	h,q
					54	880	14.0	H+A	g,q
					45	880	14.0	H+A	q
				Al ₂ O ₃	32	850	12.0	H+A+C ₇ B ₁₀ +SA	l
								CA	l
					31	870	12.0	H+C ₇ B ₁₀ +C ₂ C	l
				Al ₂ O ₃	28	850	12.0	H+A+C ₇ B ₁₀ +SA	l
								+CA+AB	l
					25	870	12.0	H+A+C ₇ B ₁₀	q
15.7	:31.5	:10.5	:42.1	0.25Al ₂ O ₃	57	860	12.0	H+C ₇ B ₁₀ +AB+	q
(1.5	: 1.5	: 0.5	: 2)		45	850	12.0	H+AB+C ₇ B ₁₀	l
					39	850	12.0	H+AB+B ₁₀ ¹⁰ SA	q
								+C ₇ B ₁₀	q
14.5	:34.1	:17.0	:34.1		56	870	12.0	H+B+C ₇ B ₁₀	q
(1.7	: 2	: 1	: 2)		48	870	12.0	H+C ₇ B ₁₀	q
					30	860	12.0	H+C ₇ B ₁₀ ¹⁰ +B	q

COMPOSICION MOL %				IMPUREZA	Tc	T _{reac.}	Tiempo	Resultados	*
BizO ₃	SrO	CaO	CuO		(K)	(°C)	(horas)		
12.5	:25.0	:12.5	:50.0		56	880	12.0	H+C ₇ B ₁₀ +B	q
(2	: 1	: 2	: 3)		45	855	12.0	H+B ₇	q
					35	860	12.0	H+C ₇ B ₁₀	q
					10	800	12.0	H+C ₇ B ₁₀ +B	q
20.0	:10.0	:30.0	:40.0		46	800	72.0	H+C ₇ B ₁₀	q
(2	: 1	: 3	: 4)		45	835	12.0	H+C ₇ B ₁₀ +B	q
10.0	:20.0	:10.0	:60.0		30	835	12.0	H+C ₇	l
(2	: 2	: 1	: 6)		45	860	12.0	H+SA+CA+AB	q
4.7	:19.0	:19.0	:57.1	0.25Al ₂ O ₃	45	860	12.0	H+SA+CA+AB	q
(0.5	: 1	: 1	: 3)		42	865	120.0	H+A+C ₇ B ₁₀	q
9.0	:20.2	:30.3	:40.4		42	400	240.0	H+B+C ₇ B ₁₀	q
(1.8	: 2	: 3	: 4)		42	835	12.0	H+C+C ₇ B ₁₀	q
10.5	:21.0	: 5.2	:63.1		36	835	12.0	H+C ₇ B ₁₀	q
(2	: 2	: 0.5	: 6)		41	855	264.0	H+C ₇ B ₁₀ +B	q
15.3	:23.0	:23.0	:38.4		30	893	7.0	H+C ₇ B ₁₀ +B	q
(4	: 3	: 3	: 5)		25	855	552.0	H+C ₇ B ₁₀ +B	q
9.0	:27.0	: 9.0	:54.0		39	830	13.0	H+C ₇ B ₁₀ +B	q
(1.8	: 2	: 1	: 6)		35	830	16.0	H+C	q
14.2	:28.5	:28.5	:28.5		32	855	21.0		q
(4	: 2	: 2	: 2)		12	830	16.0	H+C+D ₂	q
20.0	:20.0	:20.0	:40.0	0.5 MgO	12	830	16.0	H+B+C ₇ B ₁₀	q
(2	: 1	: 1	: 2)	1.0 MgO	--	830	16.0	H+B+C ₇ B ₁₀	q
13.9	:25.3	:22.7	:37.9		30	850	43.0	H+B+C ₇ B ₁₀	q
(2.2	: 2	: 1.8	: 3)		30	855	12.0	H+C ₇ B ₁₀	q
16.6	:25.0	:25.0	:33.3		30	850	12.0	H+C ₇ B ₁₀	q
(4	: 3	: 3	: 4)		20	850	12.0	H+C ₇ B ₁₀	q
					16	840	12.0	H+C ₇ B ₁₀	q
11.1	:14.8	:44.4	:29.6		28	870	12.0	H+C ₂ C+C ₇ B ₁₀	l
(1.5	: 1	: 3	: 2)		24	850	43.0	H+C ₇ B ₁₀	q
17.8	:14.7	:23.5	:44.1		24	840	12.0	H+C ₇ B ₁₀ +C ₂ C	l
(2.4	: 1	: 1.6	: 3)		20	840	12.0	H+C ₇ B ₁₀ +C ₂ C	q
10.0	:20.0	:30.0	:40.0		20	840	12.0	H+C ₇ B ₁₀ +C ₂ C	l
(4	: 2	: 3	: 4)		20	840	12.0	H+C ₇ B ₁₀ +C ₂ C	l
14.2	:14.2	:42.8	:28.5		20	840	12.0	H+C ₇ B ₁₀ +C ₂ C	l
(2	: 1	: 3	: 2)						

*NOTA.

a=desoxigenación + oxigenación 450°C/14h.
b=desoxigenación + oxigenación 440°C/0.5h.
c=enfriado en atmosfera de oxígeno.

d=oxigenación a 400°C/2h.

e=desoxigenación + oxigenación 450°C/0.5h.

f=fusión.

g=oxigenación 450°C/0.25h.

h=desoxigenación + oxigenación 400°C/2.5h.

i=desoxigenación + oxigenación 400°C/4.05h.

j=oxigenación 470°C/12h.

l=enfriado lento.

n=enfriado en nitrógeno líquido.

q=enfriado en aire.

o=oxigenación.

H=fase superconductora de 80 K (2:1:2:2).

A=fase superconductora de 110 K (2:2:2:3).

$C_7B_{10} = Ca_7Bi_{10}O_{22}$.

C=CuO

B= $Bi_2O_2CO_3$.

D= $d=2.77\text{Å}$, $d=2.47\text{Å}$

$D_1 = d=2.47\text{Å}$

CA= $Ca_3Al_2O_6$

$C_2C = Ca_2CuO_3$

AB= $Al_2Bi_{24}O_{30}$

SA= $\alpha-Sr_4Al_2O_6$

$D_2 = d=2.99\text{Å}$

TABLA II. DATOS CRISTALOGRAFICOS DE LA FASE SUPERCONDUCTORA DE 80
 K. $\text{Bi}_{2.1}\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.9}\text{Cu}_2\text{O}_{8.05}$

Celda unitaria: ortorrómbica.

Parámetros de la red: $a= 5.414 \text{ \AA}$, $b= 5.428 \text{ \AA}$, $c= 30.890 \text{ \AA}$

Grupo espacial: Fmmm (No. 69), $Z=4$.

Número y posición de los átomos en la celda unitaria:

Atomo	Posición	Ocupación	No.Tot.	x/a	y/b	z/c	B(\AA)
Bi 1	8.0	1.0	8.0	0.000	0.000	0.1989	5.800
Sr 1	4.0	0.1	0.4	0.000	-0.500	0.0000	3.200
Ca 1	8.0	1.0	8.0	0.000	-0.500	-0.1091	2.300
Bi 2	4.0	0.9	3.6	0.000	-0.500	0.0000	3.200
Cu 1	8.0	1.0	8.0	0.000	0.000	-0.0543	3.500
O 1	16.0	1.0	16.0	-0.250	-0.250	-0.0510	5.700
O 2	8.0	1.0	8.0	0.000	-0.500	-0.1980	9.000
O 3	8.0	1.0	8.0	0.000	0.000	-0.1200	18.000

* REPORTADO POR SUNSHINE et al. (18).

TABLA III. DATOS CRISTALOGRAFICOS DE LA FASE SUPERCONDUCTORA DE
 110 K. $\text{Bi}_{2.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{1.6}\text{Cu}_3\text{O}_{10.2}$

Celda unitaria: ortorrómbica.

Parámetros de la celda: $a = 5.414 \text{ \AA}$, $b = 5.418 \text{ \AA}$, $c = 37.000 \text{ \AA}$.

Grupo espacial: Fmmm (No.69), $Z=4$

Número y posición de los átomos en la celda unitaria:

Atomo	Posición	Ocupación	No.Tot.	x/a	y/b	z/c	B(\AA)
Bi 1	8.0	1.0	8.0	0.000	0.000	-0.2078	5.800
Bi 2	8.0	0.2	1.6	0.000	-0.500	-0.0444	3.200
Sr 1	8.0	1.0	8.0	0.000	-0.500	-0.1337	2.300
Ca 1	8.0	0.8	6.4	0.000	-0.500	-0.0444	3.200
Cu 1	4.0	1.0	4.0	0.000	0.000	0.0000	3.500
Cu 2	8.0	1.0	8.0	0.000	0.000	-0.0889	3.500
O 1	8.0	1.0	8.0	-0.250	-0.250	0.0000	5.700
O 2	8.6	1.0	8.6	0.000	-0.500	-0.2078	9.000
O 3	8.0	1.0	8.0	0.000	0.000	-0.1428	18.000
O 4	16.0	1.0	16.0	-0.250	-0.250	-0.0861	5.700

TABLA IV. Datos del patrón de difracción de rayos-X en polvos de la fase superconductora de 80 K con composición 2:2:1:2 de $(\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{SrO}:\text{CaO}:\text{CuO})$.

dcalc.*	dobs.	h k l	Icalc.*	Iobs.
15.4450	15.2648	0 0 2	29.59	44.9
7.7225	7.2156	0 0 4	0.93	8.0
5.1483	5.1256	0 0 6	0.18	27.9
3.8613	3.8364	0 0 8	22.33	80.0
3.8006	3.8272	1 1 1	2.30	87.9
3.5895	3.5725	1 1 3	32.51	62.9
3.2550	3.2387	1 1 5	100.00	100.0
3.0890	3.0697	0 0 10	22.81	77.9
2.8924	2.8766	1 1 7	72.25	79.8
2.7090	2.6967	0 2 0	43.19	78.7
2.7070	2.6957	2 0 0	43.08	76.0
2.6683	2.6555	0 2 2	4.38	10.0
2.6684	2.6547	2 0 2	4.37	10.0
2.5742	2.5594	0 0 12	13.62	54.4
2.5563	2.5579	0 2 4	0.04	50.0
2.5580	2.5576	1 1 9	20.11	49.9
2.5546	2.5437	2 0 4	0.04	32.2
2.3974	2.3536	0 2 6	0.27	13.3
2.3980		2 0 6	0.27	
2.6446	2.6547	1 1 11	2.03	13.8
2.2176	2.2112	0 2 8	2.70	14.2
2.2165	2.2092	2 0 8	2.69	13.8
2.2064	2.2050	0 0 14	0.14	19.9
2.0367	2.0273	0 2 10	16.51	40.3
2.0359	2.0270	2 0 10	16.48	22.4
2.0191	2.0104	1 1 13	5.54	21.8
1.9306	2.0089	0 0 16	2.52	17.9
1.9148	1.9197	2 2 0	30.19	36.9
1.9003	1.9083	2 2 2	0.29	18.0
1.8661	1.8571	0 2 12	4.44	17.0
1.8654	1.8524	2 0 12	4.43	11.8
1.8586	1.8566	2 2 4	0.02	17.0
1.8137	1.8163	1 1 15	14.08	24.3
1.7947	1.8013	2 2 6	0.02	32.8
1.7161	1.7107	0 0 18	0.02	14.3
1.7155	1.7098	2 2 8	3.46	14.9
1.7108	1.7084	0 2 14	0.06	15.0

dcalc.*	dobs.	h k l	Icalc.*	Iobs.
1.7106	1.7071	1 3 1	0.01	13.0
1.7103	1.7046	2 0 14	0.06	13.7
1.7096	1.7025	3 1 1	0.01	12.8
1.6900	1.6970	1 3 3	1.51	11.1
1.6890	1.6842	3 1 3	1.50	10.9
1.6509	1.6556	1 3 5	8.47	21.2
1.6500	1.6452	3 1 5	8.45	27.4
1.6416	1.6447	1 1 17	24.30	25.5
1.6275	1.6215	2 2 10	7.51	15.2
1.5971	1.5907	1 3 7	6.75	19.7
1.5962	1.5899	3 1 7	6.73	19.2
1.5722	1.5679	0 2 16	1.36	15.2
1.5718	1.5625	2 0 16	1.36	11.5
1.5445	1.5384	0 0 20	3.37	20.7
1.5364	1.5276	2 2 12	4.85	24.4
1.5328	1.5265	1 3 9	3.06	17.1
1.5321	1.5232	3 1 9	3.05	11.6
1.4965		1 1 19	0.13	
1.4625	1.4653	1 3 11	0.34	8.9
1.4619	1.4617	3 1 11	0.34	6.0
1.4497	1.4487	0 2 18	0.05	7.2
1.4494	1.4359	2 0 18	0.05	9.1
1.4462	1.4316	2 2 14	0.15	7.4
1.4041	1.4184	0 0 22	0.39	10.8
1.3897	1.4007	1 3 13	0.58	10.5
1.3891		3 1 13	0.58	
1.3731		1 1 21	0.72	
1.3595		2 2 16	1.48	
1.3545		0 4 0	2.48	
1.3535		4 0 0	2.47	
1.3493		0 4 2	0.01	
1.3483		4 0 2	0.01	

*Obtenidos por el programa LAZY-PULVERIX.

TABLA V. Datos del patrón de difracción de rayos-X de la fase superconductora de 110 K con composición 2:2:2:3 de Bi₂O₃:SrO:CaO:CuO.

d _{calc.} *	d _{obs.}	h k l	I _{calc.} *	I _{obs.}
18.5000	18.1583	0 0 2	33.51	62.0
9.2500	9.1944	0 0 4	3.92	6.8
6.1667	6.1271	0 0 6	0.60	9.7
4.6250	4.6250	0 0 8	2.78	12.9
3.8093		1 1 1	0.30	
3.7000	3.7013	0 0 10	25.29	93.5
3.6574	3.6455	1 1 3	24.58	24.8
3.4012	3.3903	1 1 5	73.33	48.8
3.1012	3.0910	1 1 7	100.00	100.0
3.0833	3.0866	0 0 12	21.93	97.0
2.8022	2.8002	1 1 9	60.16	55.1
2.7090	2.7013	0 2 0	60.73	60.6
2.7070	2.6983	2 0 0	60.59	40.1
2.6804		0 2 2	5.07	
2.6885		2 0 2	5.05	
2.6429	2.6440	0 0 14	18.52	71.9
2.5998	2.5972	0 2 4	0.36	14.8
2.5980		2 0 4	0.36	
2.5273	2.5263	1 1 11	50.67	37.7
2.4802	2.4824	0 2 6	0.41	11.1
2.4887	2.4819	2 0 6	0.14	10.0
2.3375		0 2 8	0.81	
2.3362		2 0 8	0.80	
2.3125	2.3154	0 0 16	17.25	11.5
2.2844	2.2831	1 1 13	21.39	9.2
2.1858	2.1892	0 2 10	2.45	11.9
2.1847	2.1836	2 0 10	2.44	8.9
2.0737	2.0757	1 1 15	2.51	6.2
2.0556	2.0590	0 0 18	1.41	10.6
2.0351	2.0322	0 2 12	20.14	38.1
2.0343	2.0303	2 0 12	20.10	26.3
1.9148	1.9120	2 2 0	46.50	40.9
1.9047	1.9096	2 2 2	0.18	27.5
1.8922	1.8959	1 1 17	12.04	42.7
1.8917	1.8916	0 2 14	6.09	27.8
1.8911	1.8894	2 0 14	6.08	15.2
1.8751		2 2 4	0.09	

dcalc.*	dobs.	h k l	Icalc.*	Iobs.
1.8500	1.8539	0 0 20	2.32	13.0
1.8287	1.8150	2 2 6	0.05	7.2
1.7692	1.7677	2 2 8	0.26	8.0
1.7588	1.7563	0 2 16	0.42	9.1
1.7583	1.7414	2 0 16	0.42	20.4
1.7358	1.7384	1 1 19	10.88	22.2
1.7114	1.7241	1 3 1	0.03	7.5
1.7104	1.7088	3 1 1	0.03	9.5
1.7006	1.6980	2 2 10	4.09	14.4
1.6969	1.6972	1 3 3	0.91	9.5
1.6959	1.6966	3 1 3	0.90	8.0
1.6818	1.6823	0 0 22	0.99	6.0
1.6691	1.6651	1 3 5	5.25	12.0
1.6681	1.6641	3 1 5	5.24	10.3
1.6375	1.6363	0 2 18	0.64	8.0
1.6371		2 0 18	0.64	
1.6297	1.6285	1 3 7	9.17	15.9
1.6289	1.6245	3 1 7	9.15	13.0
1.6267	1.6238	2 2 12	7.81	12.0
1.6006	1.6026	1 1 21	2.95	11.0
1.5814	1.5897	1 3 9	5.68	11.6
1.5806	1.5806	3 1 9	5.67	10.0
1.5506	1.5476	2 2 14	6.41	28.2
1.5417	1.5453	0 0 24	4.71	25.7
1.5277	1.5289	0 2 20	1.36	13.2
1.5274	1.5266	2 0 20	1.36	7.0
1.5266	1.5255	1 3 11	7.22	4.0
1.5259	1.5153	3 1 11	7.20	14.2
1.4832	1.4851	1 1 23	0.31	7.0
1.4749	1.4667	2 2 16	0.37	8.0
1.4678	1.4664	1 3 13	1.04	10.3
1.4672	1.4628	3 1 13	1.04	9.0
1.4289	1.4267	0 2 22	0.40	12.8
1.4286	1.4260	2 0 22	0.40	7.7
1.4231	1.4181	0 0 26	0.71	5.0
1.4071	1.3986	1 3 15	0.20	6.2
1.4065	1.4025	3 1 15	0.20	7.2
1.4011		2 2 18	0.91	
1.3805	1.3815	1 1 25	0.60	6.8
1.3545	1.3532	0 4 0	3.86	4.0

dcalc.*	dobs.	h k l	Icalc.*	Iobs.
1.3535		4 0 0	3.85	
1.3509		0 4 2	0.01	
1.3499	1.3434	4 0 2	0.01	13.6
1.3462	1.3418	1 3 17	1.82	15.0
1.3457	1.3369	3 1 17	1.82	14.7
	1.3362			13.0
	1.3153			17.1
	1.3065			10.0
	1.3058			14.7

*Obtenidos por el programa LAZY-PULVERIX.

TABLA VI. RESULTADOS DE LOS EXPERIMENTOS EN EQUILIBRIO DEL SISTEMA
Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O.

No.	COMPOSICION MOL % Bi ₂ O ₃ : PbO: SrO: CaO: CuO	Tc	Treac.	Tiempo	RESULTADOS	*
		(K)	(°C)	(Horas)		
1	10.5: 7.0:23.5:23.5:35.3 (1.8: 0.6: 2 : 2 : 3)	109	860	384	A + H	
		108.7	860	576	A + H ^v	
		108	860	696	A + H ^v	
		108	860	504	A + H ^v	
		104	860	192	A + H ^v	
		104	865	240	A + H	
		100	861	240	A + H	
		100	400	72	A + H	b
		99	865	144	A + H	
		95	865	72	A + H	
		85	858	192	A + H	
		85	853	192	A + H	
		63	849	192	A + H	
48	868	240	A + H	s		
2	10.4: 3.6:24.5:24.5:36.8 (1.7: 0.3: 2 : 2 : 3)	109	860	624	A + H	
		108	860	624	A + H	n
		106	860	432	A + H	
		106	860	432	A + H	n
		106	860	192	A + H	
		99	860	192	A + H + B + C ₇ B ₁₀	
		94	860	192	A + H + B + C ₇ B ₁₀	
3	11.5: 3.6:24.2:24.2:36.3 (1.9: 0.3: 2 : 2 : 3)	105	860	192	A + H	
		102	860	72	A + H	
		88	860	192	A + H	
		70	850	43	A + H	
4	12.1:0.62:22.3:22.3:33.5 (1.95:0.05: 2 : 2 : 3)	103	860	384	A + H	n
		65	860	384	A + H	
		58	860	192	A + H + B + C ₇ B ₁₀	n
		56	860	192	A + H	
5	11.2: 5.9:23.6:23.6:35.5 (1.9: 0.5: 2 : 2 : 3)	102	860	576	A + H	

No.	COMPOSICION MOL % BizO ₃ : PbO: SrO: CaO: CuO	Tc (K)	T _{reac.} (°C)	Tiempo (Hrs.)	RESULTADOS	*
6	11.3: 4.7:23.9:23.9:35.9 (1.9: 0.4: 2 : 2 : 3)	100	860	576	A + H	
7	11.1: 2.4:24.6:24.6:37.0 (1.8: 0.2: 2 : 2 : 3)	100	860	240	A + H	
		100	860	240	A + H	n
		96	860	432	A + H + B + C ₇ B ₁₀	n
		95	860	192	A + H	
		87	860	192	A + H	n
8	8.5: 5.7:19.0:28.5:38.0 (1.8: 0.6: 2 : 3 : 4)	65	860	432	A + H	
		100	865	240	A + H	
		100	858	192	A + H	
		100	400	24	A + H	a
		96	853	192	A + H	
		92	864	24	A + H	
9	7.2: 4.8:16.0:32.0:40.0 (1.8: 0.6: 2 : 4 : 5)	76	861	240	A + H	
		73	849	192	A + H	
		100	400	24	A + H	a
		97	853	192	A + H	
		92	864	24	A + H	
		66	858	192	A + H	
		62	849	192	A + H	
		39	865	240	A + H	
10	13.8: 9.2:30.7:15.3:30.7 (1.8: 0.6: 2 : 1 : 2)	30	861	240	A + H	
		38	868	240	A + H	
		98	861	240	A + H	
		86	865	240	A + H	
		65	858	192	A + H	
		64	868	240	A + H	
11	13.2: 7.2:24.1: 19.2:36.1 (2.2: 0.6: 2 : 1.6: 3)	60	400	72	A + H	b
		55	849	192	A + H	
		33	853	192	A + H	
		96	860	192	A + H	
		75	850	43	A + H	

No.	COMPOSICION MOL % Bi ₂ O ₃ : PbO: SrO: CaO: CuO	Tc (K)	Tr _{rac} . (°C)	Tiempo (Hrs.)	RESULTADOS	*
12	5.8:11.7:23.5:23.5:35.3 (1 : 1 : 2 : 2 : 3)	95	850	696	A + H	
13	11.6: 2.4:24.5:24.5:36.8 (1.9: 0.2: 2 : 2 : 3)	93	860	576	A + H	
14	11.5: 3.6:24.2:24.2:36.3 (1.9: 0.3: 2 : 2 : 3)	79	860	576	A + H	
15	10.7: 7.0:23.5:23.5:35.3 (1.8: 0.6: 2 : 2 : 3)	77	860	192	A + H + B + C ₇ B ₁₀	n
		75	860	624	A + H + C ₇ B ₁₀	
		75	860	624	A + H + C ₇ B ₁₀	n
		72	860	240	A + H + C ₇ B ₁₀	
		72	860	240	A + H + C ₇ B ₁₀	n
		72	860	192	A + H + C ₇ B ₁₀	n
		70	860	240	A + H + B + C ₇ B ₁₀	
16	11.9: 7.1:23.8:21.4:35.7 (2 : 0.6: 2 : 1.8: 3)	76	860	192	A + H	
		50	850	43	A + H	
17	11.8: 1.2:24.8:37.2:37.2 (1.8: 0.1: 2 : 2 : 3)	65	860	576	A + H	
18	9.7:10.3:22.8:22.8:34.3 (1.7: 0.9: 2 : 2 : 3)	--	850	192	A + H	
		--	850	43	A + H	

*NOTA: A= fase de 110 K; H= fase de 80 K; B= Bi₂O₂CO₃;
C₇B₁₀ = Ca₇Bi₁₀O₂₂; b= tratamiento anterior a 861°C/240 h.
s= semifundida; n= enfriado en N₂ líquido; a= tratamiento
anterior a 864°C/72 h. H_v = fase de 80 K muy débil.

BIBLIOGRAFIA.

- 1.- Shoenberg D.: SUPERCONDUCTIVITY, Cambridge University Press, Second Ed., (1952).
- 2.- Tinkham M.: INTRODUCTION TO SUPERCONDUCTIVITY, Mc Graw Hill, (1975).
- 3.- Bardeen J., Cooper L. N. and Schrieffer J. R.: Phys. Rev. 108, 1175 (1957).
- 4.- Johnston D. D., Prakash H., Zachariasen W. H. and Viswanathan R.: Mat. Res. Bull. 8, 777 (1973).
- 5.- Baratoff A. and Binning G.: Physics 108B, 1335 (1981). Baratoff A., Binning G., Bednorz J. G., Gervais F. and Servoin J. L.: Superconductivity in d- and f-Band Metals, Proc. IV Conf. in Superconductivity in d- and f-Band Metals. Buckel W. and Weber W. (eds), p.419, Kernforschungszentrum Karlsruhe (1982).
- 6.- Binning G., Bartoff A., Hönig H. E. and Bednorz J. G.: Phys. Rev. Lett. 45, 1352 (1980).
- 7.- Sleight A. W., Gillson J. L. and Bierstedt F. E.: Solid State Commun. 17, 27 (1975). Batlogg B.: Physica 128B, 275 (1984).
- 8.- Thanh T. D., Koma A. and Tanaka S.: Appl. Phys. 22, 205(1980).
- 9.- Adams D.: INORGANIC SOLIDS: An introduction to concepts in solid state structural chemistry. London, Wiley, 1974.
- 10.- Bednorz J. G. and Müller J.: Z. Phys. B64, 189 (1986).
- 11.- Michel C. and Raveau B.: Chim. Mn. 21, 407 (1984).
- 12.- Kang W., Collin G., Ribault M., Friedel J., Jerome D., Bassat J. M., Coutures J. P. and Odier Ph.: J. Physique.
- 13.- Michel C., Er-rokho L. and Raveau B.: Mat. Res. Bull. 20, 667 (1985).
- 14.- Raveau B., Michel C., Maignan A., Hervieu M. and Provost: Proc. of the IX Winter Meeting on Low Temp. Phys. Vista Hermosa, Mor. (1988).

- 15.- Escudero R.: Proc. of the IX Winter Meeting on Low Temp. Phys., Vista Hermosa, Mor. (1988).
- 16.- Goodenough J. B. and Manthiram: Proc. of the IX Winter Meeting on Low Temp. Phys., Vista Hermosa, Mor. (1988).
- 17.- Gómez R., Aburto S., Marquina V., Marquina M. L., Jiménez M., Quintanar C., Akachi T., Escudero R., Barrio R. A. and Ríos-Jara D.: Phys. Rev. B36, 7226 (1987).
- 18.- Michel C., Hervieu M., Borel M. M., Gardin A., Deslandes F., Provost J. and Raveau B.: Z. Phys. B68, 421 (1987).
- 19.- Maeda H., Tanaka Y., Fukitoki M. and Asano T.: Jpn. J. Appl. Phys. 27, L209 (1988).
- 20.- Parkin S. S., Lee V. Y., Engler E. M., Nazzari A. I., Huang T. C., Gorman G., Savoy R. and Beyers R.: Phys. Rev. Lett. 60, 2539 (1988).
- 21.- Sunshine S. A., Siegrist T., Schneemeyer L. F., Murphy D. W., Cava J., Batlogg B., Van Dover R. B., Flemming R. M., Glarum S. H., Nakahara S., Farrow R., Kajewski J. J., Zaharak S. M., Waszczak J. W., Marshall J. H., Marsh P., Rupp L. W. Jr. and Peck W. F.: Phys. Rev. B38, 893 (1988).
- 22.- Bordet P., Capponi J. J., Chailout C., Chenavas J., Hewat A. W., Hodeau J. L., Morezio M., Tholence J. L. and Tranqui O.: Proc. of Int. Conf. on High Temp. Supercond., Materials and Mech. of Supercond., Interlaken, Switzerland, march 1988, Müller J. and Disen J. L. (eds) (Physica C 153-155, 623 (1988)).
- 23.- Tarascon J. M., Le Page Y., Barbois P., Bagley B. G., Greene L. H., Mc Kinnon W. R., Hull G. W. and Hwang D. W.: Phys Rev. B37, 9382 (1988).
- 24.- Hazen R. M., Prewitt C. T., Angel R. J., Ross N. L., Finger L. W., Hadjidakos C. G., Veblen D. R., Heaney P. J., Hor P. H., Meng R. L., Sun Y. Y., Wang Y. Q., Xue Y. Y., Huang Z. J., Gao L., Bechtold J. and Chu C. W.: Phys. Rev. Lett. 60, 1174 (1988).
- 25.- Shaw T. M., Shivashankar S. M., La Placa S. J., Cuomo J. J., Mc Guire T. R., Roy R. A., Kelleher K. H., and Yee D. S.: preprint.

26. Grant P.: será publicado.
- 27.- Kitazawa K., Yaegashi S., Kishio K., Kanazawa N., Park K. and Fueki K.: Sintering of Adv. Ceram. Proc. of the Am. Ceram. Soc. IX Annual Meeting Cincinnati, Ohio (Adv. Ceram. Mater. (en prensa)).
- 28.- Subramania M. A., Torardi C. C., Calabrese J. C., Gopalakrishnan J., Morrissey K. J., Askew T. R., Flippen R. B., Chowdhry U. and Slight A. W.: Science 239, 1015 (1988).
- 29.- Takayama-Muromachi E., Uchida Y., Matsui Y., Onoda M. and Kato K.: Jpn. J. Appl. Phys. 27, L365, (1988).
- 30.- Kijima N., Endo H., Tsuchiya J., Sumiyama A., Mizuno M. and Oguri Y.: enviado a Jpn. J. Appl. Phys.
- 31.- Torardi C. C., Subramanian M. A., Calabrese J. C., Gopalakrishnan J., Mc Carron E. M., Morrissey K. J., Askew T. R., Flippen R. B., Chowdhry U. and Sleight A. W.: Phys. Rev. B38, 225 (1988).
- 32.- Liu R. S., Wu P. T., Liang J. M. and Chen L. J.: High Tc UPDATE, Vol.2, No.16 (1988).
- 33.- JCPDS Tarjeta. 23-127.
- 34.- Confiant P., Boivin J. C. and Thomas D.: J. Sol. State Chem. 35, 192 (1980).
- 35.- Yvon K., Jeitschko W. and Parthé E.: J. Appl. Crystallogr. 10, 73 (1977).
- 36.- Kuwahara K., Yaegashi S., Kishio K., Hasegawa T. and Kitazawa K.: Proceeding of the First Latin-American Conference on High Temperature Superconductivity, Nicholsky R., Barrio R. A., de Lima O. F. and Escudero R. (eds.), Progress in High Temperature Superconductivity, Vol.9, p.38 (World Scientific Publishing, Singapore, 1988).
- 37.- Gao Y., Lee P., Coppens P., Subramanian M. A. and Sleight A. W.: Science, 241, 954 (1988).
- 38.- Zandbergen H. W., Groen W. A., Mijlhoff F., Van Tendelo G. and Amelinckx S.: Physica C, 156, No.3, 325 (1988).
- 39.- Verwerft M., Van Tendelo G. and Amelinckx S.: Physica C, 156,

No.4, 607 (1988).

- 40.- Torardi C. C., Subramanian M. A., Calabrese J. C., Gopalakrishnan J., Mc Carron E. M., Morrissey K. J., Askew T. R., Flippen R. B., Chowdhry U. and Sleight A. W.: Phys. Rev. B38, 225 (1988).
- 41.- Yamada Y. and Murase S.: Jpn. J. of Appl. Phys. 27, L996 (1988).
- 42.- Martin S., Fiory A. T., Fleming R. M., Schnneemeyer L. F. and Waszczak J. V.: Phys. Rev. Lett. 60, 2194 (1988).
- 43.- Yanagisawa E., Dietderich D. R., Kumakura H., Togano K., Maeda H. and Takahashi K.: Jpn. J. Appl. Phys. 27, L1460 (1988).
- 44.- Hybertsen M. S. and Mattheiss L. F.: Phys. Rev. Lett. 60, 1661 (1988).
- 45.- Richert B. A. and Allen R. E.: enviado a Phys. Rev. B.