

00585 1
29

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

**ESTUDIO SUBSTITUCIONAL EN
SUPERCONDUCTORES DEL TIPO**

Bi - Sr - Ca - Cu - O.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADEMICO DE
DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS (QUIMICA INORGANICA)

P R E S E N T A

ELIZABETH CHAVIRA MARTINEZ

1991

TESIS CON
FALSA FE CRIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

CONTENIDO

RESUMEN	4
SUMMARY	6

CAPITULO

1 INTRODUCCION.	
1.1. Materiales cerámicos superconductores	7
1.2. Portadores de carga en los cerámicos superconductores	10
1.3. El transporte electrónico	12
1.4. La superficie de Fermi en los cupratos	14
1.5. Referencias	19
2 CRISTALOQUIMICA DE LOS NUEVOS MATERIALES SUPERCONDUCTORES.	
2.1. Introducción	21
2.2. Compuestos con estructura $\text{Ln}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-y}$; Ln = La, ..., Gd; M = Ca, Sr, Ba, Na, K, Ce, Th, Pr	23
2.3. La familia del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	27
2.4. Serie de compuestos de $\text{M}_2(\text{Sr}, \text{Ba})_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$; M = Bi o Tl y n = 1 (2:2:0:1), 2 (2:2:1:2) y 3 (2:2:2:3)	28
2.5. Compuesto $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$	34
2.6. Referencias	35
3 METODOS EXPERIMENTALES.	
3.1. Introducción	39
3.2. Reactivos utilizados	39
3.3. Síntesis de materiales cerámicos	40
3.3.1. Calibración de muflas	40
3.3.2. Método de preparación de muestras	41
3.3.3. Oxigenación	42
3.4. Métodos de caracterización	43
3.4.1. Análisis por difracción de rayos-X	43
3.4.1.a. Identificación de fases	43

3.4.1.b. Asignación de los índices de Miller a los patrones de difracción de rayos-X y cálculo de los parámetros de la red	44
3.4.2. Identificación de soluciones sólidas	46
3.4.3. Mediciones de resistencia en función de la temperatura	46
3.5. Referencias	47

4 CRISTALOQUIMICA DE LA FASE SUPERCONDUCTORA (2:2:0:1) EN EL

SISTEMA $A_2Sr_{2-x}La_xCa_{n-1}Cu_nO$; $A = Bi$ o (Bi, Pb) y $n = 1, \dots, 3$.

4.1. Introducción	48
4.2. Antecedentes	49
4.3. Sistema $Bi_2(Sr_{2-x}La_x)CuO_{6+y}$; $0 < x < 0.6$.	
4.3.1. Parte experimental	50
4.3.2. Resultados y discusión	51
4.3.3. Conclusiones	59
4.4. Sistema $(Bi_{2-w}Pb_w)(Sr_{2-x}La_x)CuO_{6+y}$; $w = 0.3$ y $0.1 < x < 0.6$.	
4.4.1. Parte experimental	59
4.4.2. Resultados y discusión	60
4.4.3. Conclusiones	63
4.5. Sistema $Bi_2(Sr_{2-x}La_x)CaCu_n$; $n = 1, \dots, 3$ y $0.1 < x < 0.5$.	
4.5.1. Antecedentes	63
4.5.2. Parte experimental	63
4.5.3. Resultados y discusión	64
4.5.4. Conclusiones	67
4.6. Referencias	67

5 SOLUCION SOLIDA ISOESTRUCTURAL A (2:2:1:2) EN EL SISTEMA (Bi, Pb)-(Sr, Pr)-Ca-Cu-O.

5.1. Introducción	69
5.2. Antecedentes	69
5.3. Procedimiento experimental	70
5.4. Resultados y discusión	71
5.5. Conclusiones	83
5.6. Referencias	83

CONCLUSIONES	85
-------------------------------	-----------

APENDICE	87
--------------------	----

A. SINTESIS Y CARACTERIZACION DE OTROS SISTEMAS.

A. 1. Introducción	87
A. 2. Sistema $(\text{Bi}_{2-x}[\text{Pb,Sb}]_x)\text{Sr}_2\text{Ca}_n\text{Cu}_{n+1}\text{O}_y$: $n = 2,3$ y $0 < x < 0.5$.	
A. 2. 1. Antecedentes	88
A. 2. 2. Parte experimental	91
A. 2. 3. Resultados y discusión	91
A. 2. 4. Conclusiones	96
A. 3. Sistema $(\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.6})\text{Sr}_2\text{Ca}_2(\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x)\text{O}_{10\pm y}$: $0.15 < x < 0.4$.	
A. 3. 1. Antecedentes	96
A. 3. 2. Parte experimental	98
A. 3. 3. Resultados y discusión	98
A. 3. 4. Conclusiones	100
A. 4. Sistema $\text{Bi}_2(\text{Sr}_{2-x}\text{A}_x)\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$: $\text{A} = \text{Ti}, \text{Ce}$ y $x = 0.15$.	
A. 4. 1. Parte experimental	100
A. 4. 2. Resultados y discusión	101
A. 4. 3. Conclusiones	101
A. 5. Sistema $\text{Bi}_2\text{Sr}_2(\text{Ca}_{2-x}\text{M}_x)\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$: $\text{M} = \text{Eu}$ y $0.1 < x < 0.4$.	
A. 5. 1. Parte experimental	102
A. 5. 2. Resultados y discusión	102
A. 5. 3. Conclusiones	104
A. 6. Sistema $(\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x)(\text{Sr}_{2-x}\text{M}_x)(\text{Ca}_{2-y}\text{N}_y)\text{Cu}_3\text{O}_{10-z}$: $\text{M} = \text{K}, \text{N} = \text{Na}$ y $0.1 < x < 1$.	
A. 6. 1. Parte experimental	104
A. 6. 2. Resultados y discusión	105
A. 6. 3. Conclusiones	109
A. 7. Referencias	110

RESUMEN

En este trabajo se presentan los resultados que se obtienen al realizar sustituciones de diferentes cationes en las estructuras cristalinas del sistema $Bi-Sr-Ca-Cu-O$ que exhiben superconductividad. Las sustituciones que se llevaron a cabo son las siguientes:

Se sustituye Sr por La, se encuentra la formación de una solución sólida $Bi_2(Sr_{2-x}La_x)CuO_{6+y}$; $0.4 < x < 0.6$, isoestructural a la fase de composición (2:2:0:1), que tiene una T_c (R=0) = 30 K en flujo de oxígeno. Hasta el momento ésta ha sido la T_c más alta observada para la fase (2:2:0:1).

El sistema $(Bi_{1.7}Pb_{0.3})(Sr_{2-x}La_x)CuO_{6+y}$ presenta multifases de (2:2:0:1) y (2:2:1:2) con T_c (R=0) = 30.2K.

El sistema $Bi_2(Sr_{2-x}La_x)Ca_nCu_{n+1}O$, cuando $n = 1$, forma una solución sólida: $0.1 < x < 0.5$, isoestructural a (2:2:1:2) de comportamiento semiconductor. Para $n > 1$ se observa (2:2:1:2), CaO y CuO.

Al sustituir Sr por Pr, se obtiene la solución sólida $(Bi_{1.7}Pb_{0.3})(Sr_{2-x}Pr_x)Ca_2Cu_3O_{10+y}$; $0.18 < x < 0.40$ e isoestructural a (2:2:1:2). Si $x = 0.20$, se encuentra la T_c más alta de 102K.

Substituyendo Bi por (Pb,Sb) se observa la formación de multifases y una T_c (R=0) = 107K en tres días de reacción.

Al sustituir Cu por Fe no se observa superconductividad. Sin embargo, se sintetiza la fase con Fe (no superconductora).

Substituyendo Sr por Ti y Ce, hasta el momento no reportado, se obtiene una mezcla de fases, teniendo como fase mayoritaria a (2:2:1:2) donde la T_c varía de 46 a 72K en flujo de argón.

Al sustituir Ca por Eu, aun no reportado, se encuentran multifases (2:2:1:2) y (2:2:2:3), aunque esta presente la estructura de alta T_c sin embargo las temperaturas críticas son bajas.

Por primera vez substituyendo Sr y Ca por K y Na, se encuentra que el Na forma una solución sólida isoestructural a (2:2:1:2) de comportamiento superconductor a semiconductor. El K forma una fase isoestructural a (2:2:1:2) cuando Sr:K están en relación 1:1.

Por último discutimos el efecto de los cationes que son

substituidos en la estructura cristalina del sistema *Bi-Sr-Ca-Cu-O* con las propiedades superconductoras que presentan.

SUMMARY

We report studies of cationic substitution in the superconductivity structures of the *Bi-Sr-Ca-Cu-O* system.

When La substitute Sr we found a solid solution: $\text{Bi}_2(\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x)\text{CuO}_{6+y}$; $0.40 < x < 0.60$, isostructural to (2:2:0:1) phase. A maximum $T_c(R=0) = 30\text{K}$ was obtained for a (2:2:0:1) single phase, after oxygen annealing. This is to our knowledge the highest T_c observed in this phase.

In $(\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3})(\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x)\text{CuO}_{6+y}$ system we observed multiphases (2:2:0:1) and (2:2:1:2) with $T_c(R=0) = 30.2\text{K}$.

In the $\text{Bi}_2(\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x)\text{Ca}_n\text{Cu}_{n+1}\text{O}_y$ system, when $n = 1$ we observed a solid solution: $0.1 < x < 0.5$ and isostructural to (2:2:1:2) of semiconducting behaviour. If $n > 1$ results (2:2:1:2) phase, CaO and CuO.

The effect of Pr substitution we obtain a solid solution $(\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3})(\text{Sr}_{2-x}\text{Pr}_{2-x})\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$; $0.18 < x < 0.40$ and isostructural to the (2:2:1:2) phase. When $x = 0.20$ the highest $T_c(R=0) = 102\text{K}$ is obtained showing a (2:2:1:2) single phase.

Also we substitute (Pb,Sb) by Bi and we get multiphases and a $T_c(R=0) = 107\text{K}$ with 72 hours of reaction.

Trying to substitute Fe by Cu we do not get superconductivity. Although, we synthesize the Fe phase (no superconducting).

Replacemente Ti, Ce by Sr (actually any report is present), we obtain multiphases and the T_c 's $46\text{K} \leq T_c(R=0) \leq 72\text{K}$ in argon.

When we exchange Eu by Ca (actually any report is present), we found multiphases (2:2:1:2) and (2:2:2:3), in spite of the fact the structure of the highest T_c 's is present but the T_c 's are low.

The substitution of K and Na by Sr and Ca (any report is present), in Na we found a solid solution isostructural to (2:2:1:2) phase with a superconducting-semiconducting behaviour. T_c 's 45K. In K we found an isostructural (2:2:1:2) phase in the rate 1:1 of Sr:K.

Finally we discuss the effect of the cationic substitution on the *Bi-Sr-Ca-Cu-O* system in the superconducting properties.

CAPITULO 1.

1. INTRODUCCION.

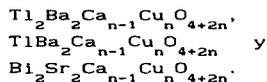
1.1 Materiales cerámicos superconductores.

El estudio de los materiales cerámicos superconductores es un tópico de actualidad muy amplio y de gran interés. Por una parte los estudios se concentran en los aspectos químicos del problema, tales como la síntesis óptima de los materiales, el estudio de la creación de nuevas estructuras cristalinas, el estudio de diagramas de equilibrio de fases de coexistencia cristalográfica. Así como los aspectos substitutionales de diversas especies atómicas, en los límites de existencia de soluciones sólidas y los cambios que éstas ocasionan a nivel fisicoquímico, e. como la estabilidad termodinámica, y la cinética de los procesos de reacción. Otro punto de vista más amplio se da en el estudio de la ciencia de materiales; ahí, las propiedades magnéticas y de transporte tanto en el estado normal como superconductor son temas de gran relevancia, porque sirven para aclarar los aspectos microscópicos de los mecanismos que inducen los comportamientos físicos tan notables que se presentan en estos cupratos.

El año de 1986 marca el inicio de una etapa muy importante para el mundo de la superconductividad, Bednorz y Müller⁽¹⁾ descubren que los compuestos formados con la composición $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4-d}$ presentan una transición superconductor a alrededor de los 30K, temperatura sin precedente y que rebasa por más de 7.5K a cualquier otro compuesto superconductor conocido. El de mayor T_c antes del descubrimiento era el Nb_3Ge de la familia de los compuestos con estructura A-15, que rebasa por más de 17K a cualquier otro óxido superconductor conocido a la fecha como el formado por $\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x\text{BiO}_3$, con estructura cristalina de perovskita cúbica.

A raíz del descubrimiento de esos nuevos óxidos superconductores, se inician una serie de eventos muy importantes que marcan avances espectaculares en las transiciones superconductoras. C. W. Chu⁽²⁾ y

colaboradores encuentran materiales con temperaturas cercanas a los 95K. En esta nueva serie de compuestos se observa que el material superconductor puede ser formado con relativa facilidad si se sintetizan compuestos con alguna de las muchas tierras raras, bario y cobre en la estequiometría $RE_1Ba_2Cu_3O_{7-d}$. La estructura cristalina que presentan estos óxidos, parte del ensamble de tres celdas básicas de una perovskita, en dos de ellas el átomo central es el bario, mientras que en la tercera es la tierra rara. Un compuesto típico de esta clase es el ahora famoso compuesto sintetizado por el grupo de Chu y conocido como el compuesto [1:2:3] y cuya fórmula está dada por: $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-d}$. Posteriormente al descubrimiento de los compuestos de Chu, y a una distancia casi exacta de un año se descubren dos nuevas familias de compuestos muy similares entre ellas; los compuestos basados en talio⁽³⁾, y los compuestos basados en bismuto⁽⁴⁾. En esta serie de óxidos se han encontrado a la fecha, las más altas temperaturas críticas. Las fórmulas que indican la composición del compuesto están dadas por:



Nótese que las especies atómicas que las componen son talio, bario, calcio, cobre y oxígeno, por un lado y bismuto, estroncio, calcio, cobre y oxígeno en la otra familia. Aquí en estos compuestos ya no encontramos al átomo de tierra rara, sin embargo seguimos encontrando alcalinoterreos, y por supuesto, tenemos como ingredientes fundamentales al cobre y al oxígeno. Al igual que en los compuestos de Bednorz y Müller y en los [1:2:3] de Chu, se encuentra también que estas estructuras cristalinas están formadas por arreglos de apilamientos de estructuras perovskitas. En ellas se tiene que el átomo central de la celda cúbica unitaria puede ser bario y calcio, o calcio y estroncio, según el compuesto de que se trate, el talio o el bismuto se encuentran en las estructuras formando planos ya sea de Tl_2-O_2 , o Bi_2-O_2 . Los planos de talio o bismuto separan a la celda unitaria en dos subceldas, cada una conteniendo de uno a tres planos de $Cu-O_2$. Estos planos están relacionados con la temperatura crítica, se observa experimentalmente que la T_c se escala proporcionalmente con el número

de planos, desde uno a tres planos. Compuestos basados en talio o bismuto con un número mayor de tres planos de Cu-O_2 por subcelda son cinéticamente muy difíciles de formar y termodinámicamente muy inestables. Esto es un problema de equilibrio termodinámico de la estructura cristalina. Una causa de la inestabilidad se debe a que las energías libres de formación de las fases superconductoras con diferente número de planos son muy parecidas y es por eso que es difícil prepararlas en forma pura. Sin embargo, se han sintetizado compuestos a base de talio con cuatro planos de Cu-O_2 , y, aunque con menor frecuencia, también se han reportado en compuestos basados en bismuto. En el caso de estos últimos es más difícil la estabilización de la estructura de más alta temperatura crítica, debido a que la separación entre subceldas es tan solo del orden de 3 - 5 Å, siendo por consiguiente fácil romper la estructura en esas regiones por la debilidad de los enlaces ahí formados. En el caso del compuesto basado en bismuto los enlaces que separan a las subceldas son siempre dobles capas de planos formados por $\text{Bi}_2\text{-O}_2$. Por otra parte, en el caso del compuesto basado en talio, la separación entre subceldas puede estar formada por planos simples o dobles de $\text{Tl}_2\text{-O}_2$. En esta última familia de compuestos a base de Tl, si consideramos hasta tres planos Cu-O_2 , el número de compuestos que se forman serán seis, mientras que en los sistemas basados en bismuto únicamente se forman tres.

La familia de los compuestos cerámicos basados en talio y bismuto son en la actualidad los sistemas superconductores que proporcionan las temperaturas críticas más altas, en la Tabla 1 se muestran las temperaturas críticas que se obtienen para estos compuestos.

Nótese que en sistemas formados por tres planos de Cu-O_2 se obtienen las temperaturas críticas de 125K y 110K para compuestos basados en Tl y Bi respectivamente. El por qué en los basados en talio se obtienen temperaturas críticas mayores es una de las incógnitas que en el futuro deberán resolverse con el advenimiento de un modelo teórico. Este modelo debe explicar tanto el por qué del comportamiento superconductor como la influencia de la estructura cristalina, y su relación con algún tipo de interacciones, electrónicas o magnéticas. Esta interrelación de un gas de Fermi, con los bosones de la estructura cristalina y las características propias de las diferentes especies

atómicas, principalmente del cobre y del oxígeno, deberán ocasionar tanto las características del estado normal, altamente anómalo, como del estado superconductor.

TABLA 1.

Temperaturas críticas de los sistemas $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4+2n}$ ⁽⁴⁾ y $\text{Tl}_{1,2}\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4+2n}$ ⁽³⁾, cuando $n=1, 2$ y 3 .

composición	T_c (K)
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$	7
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$	80
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$	110
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_6$	80
$\text{Tl}_1\text{Ba}_2\text{CuO}_5$	10
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$	110
$\text{Tl}_1\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$	90
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$	125
$\text{Tl}_1\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$	113

1.2 Portadores de carga en los cerámicos superconductores⁽⁵⁾.

Entre los muchos aspectos interesantes que se presentan en los sistemas cerámicos superconductores a base de cobre se encuentra que las propiedades de transporte se deben a electrones como a huecos. La razón de este comportamiento físico radica fundamentalmente en la forma de la densidad de estados al nivel de Fermi, la cual depende básicamente de la hibridación de los orbitales de cobre y oxígeno. Estos orbitales forman en la estructura cristalina enlaces de carácter altamente covalentes que comparten completamente sus electrones o huecos. En el caso del compuesto a base de $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-d}$, al aumentar el contenido de Sr sucede que se incrementa el contenido de huecos en las regiones de Cu-O_2 obteniéndose por tanto un sistema cuyas propiedades están regidas por el transporte de huecos. La contra parte de este ejemplo es el compuesto $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+d}$, donde la sustitución de Nd (+3) con un ión cuadrivalente como es el caso del Ce ocasiona que

se inyecte un electrón extra hacia los planos de Cu-O_2 , ocasionando por consiguiente que este sistema conduzca con electrones. Las características de transporte, en lo que respecta a tipo de portadores en ambos compuestos, han sido verificadas en experimentos realizados mediante el efecto Hall y el coeficiente Seeback.

Tradicionalmente se usa la nomenclatura de materiales tipo- p y tipo- n cuando los portadores mayoritarios de carga son hoyos y electrones respectivamente. Una forma de esquematizar los materiales de tipo- p y tipo- n se muestra en la Figura 1. En esta figura, se dibuja la estructura de bandas de óxidos de cobre de tipo- p ($\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-d}$) y tipo- n ($\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+d}$), aunque la simetría de la figura es exagerada, pero importante para entender estos materiales. Para un fácil entendimiento se sugiere que la simetría de la banda de antienlace π^* observada entre los portadores de huecos y electrones no sea considerada. La escala de portadores de carga sólo se deja en el eje horizontal, ya que la escala del eje vertical vendría a ser confusa, pues estos materiales son muy inhomogeneos. Uno de los factores que causan las inhomogeneidades son los defectos, importantes en las propiedades magnéticas y eléctricas de estos materiales.

En la parte del centro del diagrama, todos los cobres son divalentes y la banda de antienlace σ^* está separada, observandose el comportamiento de un aislante antiferromagnético. Los estados cerca del nivel de Fermi surgen de los orbitales $2p$ de oxígeno y $3d$ del cobre. Los portadores, ya sean huecos o electrones, destruyen el estado antiferromagnético. Adicionando electrones ocurre la reducción de Cu^{II} , los materiales son de tipo- n y si quitamos electrones a Cu^{II} éste se oxida, y el material será de tipo- p . Podemos observar que la modificación en el número de portadores ya sean huecos o electrones en el sistema produce superconductividad. Al ir aumentando el número de portadores huecos o electrones se obtienen materiales con altos niveles de portadores. Esto se puede observar en el diagrama, ya que la separación de la banda de antienlace σ^* desaparece a niveles muy altos de portadores.

Existen desviaciones en la simetría del diagrama mostrado en la Figura 1 cuando en los materiales de tipo- n , el estado aislante antiferromagnético desaparece más lentamente que en los materiales de

tipo-p. En el estado superconductor se observa un intervalo más estrecho de portadores de carga de electrones que de huecos, y la T_c se eleva sólo cerca de 25K en lugar de 35K para el caso de los materiales de tipo-p. Esta falta de simetría puede estar relacionada al hecho que los estados de antienlace σ^* generalmente surgen de los átomos de cobre y menos de los átomos de oxígeno.

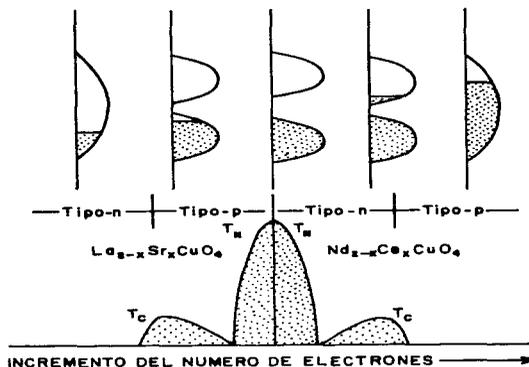


Figura 1. Parte superior, estructura de bandas y parte inferior diagrama de fases del sistema $R_{2-x}M_xCuO_{4\pm d}$.

1.3 El transporte electrónico⁽⁶⁾.

Para ilustrar como las propiedades magnéticas y de transporte cambian al variar la concentración de portadores de carga (sean huecos o electrones), se muestra en el diagrama de la Figura 2, un comportamiento típico de algunos cupratos, basado en el sistema $La_{2-x}Sr_xCuO_{4-d}$. Cabe aclarar que el hecho de substituir al ión

trivalente (La) por un ión divalente (Sr) ocasiona cambios en las poblaciones de portadores de carga al nivel de Fermi, los cuales básicamente dependen de la hibridación de orbitales de cobre y oxígeno y del entorno del campo cristalino, como más adelante explicamos. Volviendo a la Figura 2, notamos que para bajas concentraciones de huecos la temperatura de ordenamiento antiferromagnético esto es, la temperatura de Neel, rápidamente comienza a disminuir, hasta caer a cero. Por otra parte también podemos notar que para concentraciones de huecos de $0 \rightarrow 0.1$ aproximadamente el comportamiento del material es el de un aislante de Mott. Es interesante considerar que para concentraciones menores de 0.10 huecos el comportamiento del sistema sigue al de un vidrio de espines. En esta región, el sistema presenta antiferromagnetismo a corto alcance y sigue comportándose como un aislante. Comportamiento bastante anómalo, puesto que desde el punto de vista simple de teoría de bandas, el material debería comportarse como un sistema con conductividad metálica. Sin embargo, no nos debe extrañar este comportamiento, puesto que es claro que una de las grandes incógnitas, es el entendimiento de los sistemas tipo Mott desde el punto de vista microscópico. Siguiendo con la descripción de la Figura 2, al cambiar de 0.10 hasta aproximadamente 0.20 la concentración de huecos, el sistema pasa de ser un sistema aislante a un sistema con características metálicas a altas temperaturas y superconductoras a bajas temperaturas. Notamos que el comportamiento *tipo metálico* a altas temperaturas no es enteramente clásico, esto es, no sigue el comportamiento de un metal convencional, sino que su resistencia en función de la temperatura sigue aproximadamente la expresión $\rho(T) = AT$, en donde **A** es una constante, y **T** es la temperatura. Mientras que en un metal, es bien sabido la relación es más general e igual a $\rho(T) = A + B T^N$, en esta expresión **A** y **B** son dos constantes y **N** es un exponente que indica como las dispersiones electrónicas ocasionadas por las vibraciones de la red cambian con la temperatura. **A** sería una constante que indica como los defectos en el sistema metálico ocasionan resistencia a muy bajas temperaturas. Las consecuencias físicas que traen involucradas la expresión para la resistividad son varias. Primero, notamos que aparentemente la menor influencia de dispersiones en los portadores de carga, en este caso

huecos. como sucede en los metales. Segundo, desde el punto de vista de las dispersiones que experimentan los huecos, el sistema se encuentra en el limite limpio, lo cual a su vez indica que el camino libre medio es grande comparado con el tiempo de dispersión de portadores. Por último, para terminar con esta descripción también notamos en la Figura 2 que al sobrepasarse la concentración de huecos, el sistema deja de ser superconductor, y cambia a un comportamiento muy similar al de un metal convencional.

El comportamiento de la resistividad en función de la temperatura en las regiones marcadas en la gráfica como 1, 2 y 3 se ilustra en la parte superior, aquí se indica claramente como evoluciona la resistividad con la temperatura, y los comportamientos a que cada región da lugar.

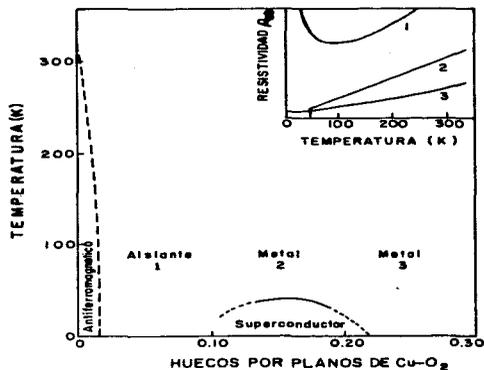


Figura 2. Diagrama de fases.

1.4 La superficie de Fermi en los cupratos⁽⁷⁾.

La forma de la superficie de Fermi en estos materiales surge como una consecuencia de la fuerte hibridación entre las funciones de onda

de los orbitales 3d del Cu de simetría $x^2 - y^2$ y los orbitales 2p del oxígeno de simetría x y y de enlace σ_{pd} , los cuales al mezclarse producen la densidad de estados permitidos. La forma detallada para explicar este proceso puede hacerse usando un modelo de Hubbard de una banda y aplicar el modelo a un sistema de dos bandas.

Las propiedades superconductoras dependen de los cambios de la estructura electrónica cerca de la superficie de Fermi. En estos materiales estos cambios son por la concentración de vacantes de oxígeno y sustituciones de iones en la estructura cristalina.

La estructura de bandas del La_2CuO_4 para la fase de simetría tetragonal presenta 17 bandas que se centran por debajo del nivel de Fermi. Dos bandas corresponden a los estados de enlace y antienlace del orbital Cu_{3d} con simetría $x^2 - y^2$ y el orbital O_{2p} de simetría x y y a lo largo de los enlaces Cu-O más próximos al plano xy. La banda de antienlace se encuentra llena a la mitad y es la importante para las propiedades superconductoras y magnéticas del sistema La_2CuO_4 . Las otras quince bandas intermedias corresponden a los estados de no enlace $\text{Cu}_{3d} - \text{O}_{2p}$ y los de enlaces σ_{pd} débiles en el eje c.

Los átomos de oxígeno son los que participan activamente en los estados de enlace y antienlace. El compuesto $\text{La}_2\text{CuO}_{3.75}$ se ha observado también que las vacantes de oxígeno alteran la estructura de bandas cerca del nivel de Fermi y al mover un átomo de oxígeno se reduce el número de coordinación de los átomos de cobre vecinos, provocando que la banda de conducción se haga más ancha.

Por otra parte los átomos de lantano contribuyen muy poco a las bandas de conducción, por lo que la sustitución del lantano trivalente con elementos divalentes (Sr o Ba) o tetravalentes se describe por el modelo de bandas rígidas. En este modelo se trabaja cerca del nivel de Fermi, solo los estados de antienlace de Cu_{3d} y O_{2p} son los relevantes. El compuesto $\text{La}_{2-x}(\text{Ba},\text{Sr})_x\text{CuO}_{4-y}$ cuando $x > 0.2$ cristaliza en simetría tetragonal y cuando $x \leq 0.2$ presenta una distorsión ortorrómbica debido a la rotación del octaedro del oxígeno. La T_c depende de la cantidad de Sr o Ba y de la concentración de vacantes de oxígeno. Se alcanza la máxima T_c cerca de $x = 0.15$. Para $x > 0.15$ la concentración de vacantes de oxígeno se incrementa y la T_c cae rápidamente a cero.

En el caso de los compuestos como el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ se encuentran dos tipos de átomos de cobre, uno que forma los planos Cu-O_2 bidimensionales y otro las cadenas Cu-O unidimensionales. Para $x = 0$, se observan vacantes de oxígeno en las cadenas Cu-O . Al incrementarse x hasta 1, los átomos de oxígeno se mueven a los sitios vacíos y se lleva a cabo la transformación tetragonal - ortorrómbica. Cuando $x = 1$ se observa que los estados cercanos al nivel de Fermi son los de las bandas de los planos Cu-O_2 . Para la simetría tetragonal $x = 0$, faltan átomos de oxígeno en las cadenas y las bandas de las cadenas Cu-O están ausentes. Las bandas de los planos Cu-O_2 se encuentran desplazadas del nivel de Fermi debido a la ionización de los átomos de oxígeno faltantes. Debido a lo anterior se observan cambios en la superficie de Fermi y el número de huecos en las bandas de los planos de Cu-O_2 . Las cadenas Cu-O tienen un comportamiento metálico que favorecen el acoplamiento interplanar a lo largo de los planos Cu-O_2 elevando la T_c .

En los compuestos de Bi-Sr-Ca-Cu-O se han calculado las estructuras electrónicas de las fases de uno y dos planos de Cu-O_2 y se han comparado con el propósito de observar la variación y diferencia de sus temperaturas de transición superconductoras. Se encuentra que en ambos compuestos, las bandas de Cu-O_2 son idénticas, pero los planos de Bi_2-O_2 que se encuentran entre los planos Cu-O_2 son metálicos en la estructura con dos planos de Cu-O_2 , mientras que son aislantes para la estructura con un plano de Cu-O_2 . La diferencia en estos óxidos superconductores es la presencia de bandas p del bismuto que interactúan con las bandas de antienlace de los planos Cu-O_2 produciendo una estructura de bandas complicada. Se ha notado que las diferencias de las estructuras electrónicas debido a los planos de Bi_2-O_2 , pueden ser importantes para obtener altas temperaturas de transición superconductoras.

La situación es similar para el sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ en donde las cadenas Cu-O son metálicas y la característica metálica empiezan a desaparecer cuando el oxígeno se mueve de las cadenas, en ese caso las cadenas se tornan aislantes y el material deja de ser superconductor.

La naturaleza metálica en los planos Bi_2-O_2 en $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ o las cadenas Cu-O en $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ está directamente ligada al número de huecos en los planos Cu-O_2 , por lo que se cree que su función es

aumentar la transferencia de carga hacia los planos de Cu-O_2 .

En los compuestos de Tl-Ba-Ca-Cu-O también se han reportado las estructuras electrónicas para los compuestos de uno y dos planos de Cu-O_2 . Las bandas del plano Tl_2-O_2 se encuentran relativamente más altas en energía que las bandas de valencia del plano Bi_2-O_2 , por lo que los estados $\text{Tl}_{6s}-\text{O}_{2p}$ cruzan el nivel de Fermi. La densidad de carga muestra un acoplamiento fuerte entre los dos planos Tl_2-O_2 . La T_c se correlaciona con la naturaleza metálica de las bandas Tl_2-O_2 , similarmente a lo que ocurre en los compuestos de bismuto.

Para concluir con esta descripción que sustenta la motivación de nuestro trabajo cabe mencionar que el papel de los defectos hasta ahora ha sido poco caracterizado. En el caso de los superconductores basados en $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4+2n}$ a altas temperaturas los defectos son estables termodinámicamente debido a la contribución de la entropía en la energía libre de formación de las fases. Se ha observado que los defectos son dislocaciones en el límite del apilamiento y son ordenados en dos dimensiones, sin embargo en tres dimensiones son desordenados. También se ha visto que los defectos, no son estables a bajas temperaturas.

Se ha observado que las fases superconductoras del sistema $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4+2n}$ son soluciones sólidas con composición variable. En el caso de la solución sólida, los defectos se eliminan por la separación de la fase para dar los compuestos terminales. A altas temperaturas se encuentra un intervalo grande de solubilidad que es estable termodinámicamente mientras que si se sintetiza a bajas temperaturas desaparece la solubilidad sólida en el equilibrio, y predomina otra fase o una mezcla de fases. Se ha observado que la superconductividad existe en un intervalo pequeño de la solución sólida formada por enfriamiento rápido de la muestra.

Por último ha sido completamente reconocido que los planos Cu-O_2 son la parte esencial para la superconductividad y en general para el transporte en el estado normal. Una forma por tanto de estudiar tanto las propiedades superconductoras como normales es modificando la concentración de portadores de carga en los planos de Cu-O_2 , a través de la adición o eliminación de átomos de oxígeno o la sustitución de

algunos iones metálicos como iones heterovalentes, tales como Ba^{+2} por La^{+3} en La_2CuO_4 , o Ce^{+4} por Nd^{+3} en Nd_2CuO_4 . El Ba actúa como un portador de huecos, y el Ce de electrones. La temperatura de transición superconductor se maximiza en un intervalo pequeño de concentración de huecos (o electrones), alrededor de 0.15 - 0.20 (Figura 2).

Una de las metas principales en el desarrollo de este trabajo de investigación es comprender con mayor detalle la forma en la cual los sistemas formados por *Bi-Sr-Ca-Cu-O* cambian sus características químicas, fisicoquímicas y físicas cuando diferentes especies atómicas substituyen algunas partes de la estructura cristalina. Estos cambios substitucionales traen como consecuencia que los compuestos evolucionen hacia soluciones sólidas, varíen sus cinéticas de formación y estabíldades termodinámicas, cambíen sus propiedades de transporte y en algunas instancias incrementen sus temperaturas críticas de transición superconductor.

La importancia de los estudios substitucionales consiste en que, al hacer substituciones en sistemas no superconductores (La_2CuO_4) o superconductores de baja T_c ($BaPb_{1-x}Bi_xO_3$), se puede incrementar el número de portadores de carga, favoreciendo así las propiedades eléctricas.

Se realizaron diferentes substituciones de cationes en la estructura cristalina, con el fin de estabilizar las fases superconductoras ya conocidas o encontrar nuevas fases, superconductoras de más alta temperatura crítica.

Se efectuaron substituciones con los siguientes cationes: La, Pr, Ti, Ce, K en Sr; (Pb,Sb) en Bi; Fe en Cu y Eu, Na en Ca. En algunos de estos sistemas encontramos los límites de solubilidad y su estabilidad térmica en función de la composición de las soluciones sólidas estudiadas.

El presente trabajo está organizado como sigue:

El capítulo 2 inicia con un esbozo de los aspectos cristaloquímicos de los nuevos materiales superconductores en donde describimos los compuestos más representativos como $Ln_{2-x}M_xCuO_{4-y}$, la familia del $YBa_2Cu_3O_7$, la serie de compuestos de $M_2(Sr,Ba)_2Ca_{n-1}Cu_nO_y$; $M = Bi$ o Tl y $n = 1$ (2:2:0:1), 2 (2:2:1:2) y 3 (2:2:2:3) y el compuesto

$Ba_{1-x}K_xBiO_3$ por no tener planos de $Cu-O_2$.

En el capítulo 3 se describen los métodos experimentales utilizados. La síntesis de materiales cerámicos. Los métodos de caracterización, tal como: el análisis por difracción de rayos-X y las mediciones de resistencia eléctrica en función de la temperatura.

El capítulo 4 trata sobre aspectos de cristalografía de la fase superconductora (2:2:0:1) en el sistema $A_2(Sr_{2-x}La_x)Ca_{n-1}Cu_nO_y$: $A = Bi$ o (Bi,Pb) , $n = 1, \dots, 3$; en el sistema $Bi_2(Sr_{2-x}La_x)CuO_{6+y}$: $0 \leq x \leq 0.6$, que es importante porque se logra obtener la fase en forma pura y presenta la temperatura crítica más alta observada para la estructura de un plano de $Cu-O_2$; en el sistema $(Bi_{2-w}Pb_w)(Sr_{2-x}La_x)CuO_{6+y}$: $w = 0.3$ y $0.1 \leq x \leq 0.6$; en el sistema $Bi_2(Sr_{2-x}La_x)Ca_nCu_{n+2}O_y$: $n = 1, \dots, 3$ y $0.1 \leq x \leq 0.5$. Consta de parte experimental, resultados y discusión y al final se encuentran las conclusiones.

En el capítulo 5 se analiza la solución sólida isoestructural a (2:2:1:2) en el sistema $(Bi,Pb)-(Sr,Pr)-Ca-Cu-O$, que es novedosa porque presenta un incremento en la temperatura de transición superconductora en la estructura de dos planos de $Cu-O_2$.

Finalmente concluimos con una descripción de los logros de este trabajo, y también se incluyen las perspectivas futuras en investigaciones que pudieran dar lugar a ampliar este tópico tan importante dentro de los estudios básicos multidisciplinarios de química, ingeniería física y ciencia de materiales.

Como información adicional está el apéndice que incluye inicios en aspectos también relacionados con la química y fisicoquímica de algunos otros materiales, obviamente muchos de estos trabajos se encuentran en su etapa preliminar, pero probablemente en el futuro se ampliarán.

1.5 Referencias.

1. J. B. Bednorz and K. A. Müller, Z. Phys. **B 64**, 189 - 93 (1986).
2. M. H. Wu, J. R. Aschburn, C. J. Torney, P. H. Hor, R. C. Meng, L. Gao, Z. H. Huang, Y. Q. Wang, and C. W. Chu, Phys. Rev. Lett. **58**, 908 (1987).
3. Z. Z. Sheng, and A. M. Hermann, Nature **332**, 138 (1988). S. 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).
4. C. Michel, H. Hervieu, M. M. Borel, A. Gardin, F. Deslandes, J. Provost, and B. Raveau, Z. Phys. B 68, 421 (1987). H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukitoki, and T. Asano, JJAP 27, L209 (1988).
 5. A. W. Sleight, Physica C 162 - 164, 3 - 7 (1989).
 6. B. Batlogg, Physics Today 44 - 50 (1991).
 7. J. W. Lynn, HIGH TEMPERATURE SUPERCONDUCTIVITY, Sringer - Verlag (1990).

CAPITULO 2.

2. CRISTALOQUIMICA DE LOS NUEVOS MATERIALES SUPERCONDUCTORES.

2.1. Introducción.

Como se apuntó, la familia de las cerámicas llamadas perovskitas consiguió una gran atención cuando en 1986 J. G. Bednorz y K. A. Müller⁽¹⁾ descubrieron un material (LBCO) que era superconductor a temperaturas superiores a las alcanzadas por otros materiales hasta entonces e isoestructural a la perovskita de tipo K_2NiF_4 ⁽²⁻⁴⁾. Por ello, estas cerámicas fueron la llave de esta nueva clase de superconductores de alta temperatura, revitalizando así el desarrollo y tecnología de la superconductividad.

En si, las perovskitas - tanto naturales como sintéticas - presentan una variedad de propiedades eléctricas como conductoras⁽⁵⁾, aislantes⁽⁶⁾, semiconductoras⁽⁷⁾, ferroeléctricas⁽⁸⁾, conductoras superiónicas⁽⁹⁾ y ahora superconductoras de alta temperatura⁽¹⁾.

Hazen⁽¹⁰⁾ comenta que la diversidad de sus propiedades se debe a modificaciones de la estructura ideal de la perovskita, pero hasta el momento no se conoce una correlación directa entre una determinada modificación que produzca, automáticamente, a un grado particular de conductividad eléctrica.

A continuación se describen las estructuras perovskitas existentes, desde la simple (estructura cúbica *ideal*⁽¹¹⁾, Figura 2.1) hasta la compleja⁽¹²⁾ (cuando A y B son átomos diferentes), así como las distorsiones que presentan.

Este tipo de estructura cúbica *ideal* tiene como fórmula general ABX_3 de celda cúbica primitiva, donde los átomos A y B son cationes y X aniones. El catión A se encuentra en el centro del cubo, en $(1/2, 1/2, 1/2)$, equidistante a 12 aniones y de mayor tamaño que B. En los vértices del cubo se encuentra B $(0,0,0)$ en coordinación octaédrica con los aniones. X está en los puntos medios de las aristas del cubo $(1/2, 0, 0; 0, 1/2, 0; 0, 0, 1/2)$ en donde cada anión tiene 2 átomos B como sus vecinos más cercanos y 4 átomos A coplanares.

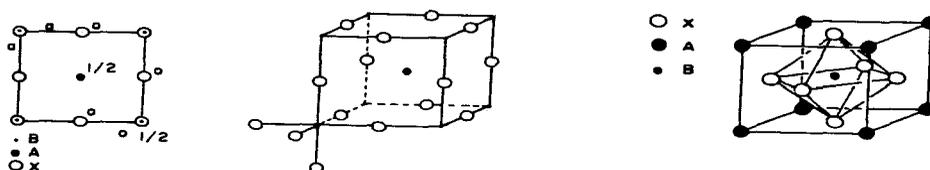


Figura 2.1. Estructura de perovskita cúbica *ideal*. De izquierda a derecha: a) representación en un plano (x,y), b) el catión A está en el centro y B en las aristas del cubo y c) el catión B está en el centro y A en las aristas.

Si la estructura de perovskita cúbica se enfría de alta temperatura a ambiente, se forma una estructura de menor simetría (tetragonal, monoclinica, etcétera) ya que los átomos se acomodan de diferente forma variando así la simetría de la estructura. Si se cambia el tamaño de los átomos, la estructura sufre distorsiones.

Una forma de distorsión es aquella en que el catión A es demasiado pequeño en relación a B, provocando que los aniones X y los cationes B se trasladen.

Otra forma es cuando se desvían de la composición *ideal* (1:1:3), cuando los lugares A o B, son ocupados por un catión de valencia mixta BaBiO_3 [$(\text{Ba}_2\text{Bi}^{3+}\text{Bi}^{5+}\text{O}_6)$]; o cuando en la posición A los cationes son múltiples $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$, formando una perovskita desordenada o con sitios vacantes en la estructura.

Una forma de entender las distorsiones de la estructura perovskita cúbica *ideal*, es considerarla como un compuesto cristalino iónico. Así, podemos usar la relación que conecta los radios iónicos de los cationes A y B y los aniones X de la siguiente forma:

$$r_A + r_B = \sqrt{2(r_B + r_X)} ,$$

donde r = radio iónico.

Cuando esto se cumple, se tiene una estructura cúbica *ideal*, pero si la relación no se cumple, se introduce el factor de tolerancia t que fluctúa de 1.0 a 0.8 y la expresión queda de la forma:

$$rA+rB = t\sqrt{2(rB+rX)}.$$

Se ha considerado que para la estructura cúbica *ideal* el valor de sea $t > 0.89$. Sin embargo, este es un punto discutible, ya que Evans⁽¹³⁾, opina que los valores de A varían de 1.0 a 1.4 Å y los de B de 0.45 a 0.75 Å. En general, los resultados varían dependiendo de los valores de radios iónicos que se consideren, como por ejemplo los de Goldschmidt, Pauling⁽¹⁴⁾, etcetera.

2.1. Compuestos con estructura $\text{Ln}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-y}$: Ln = La, ..., Gd; M = Ba, Sr, Ca, Na, K, Ce, Th, Pr.

Los superconductores de fórmula $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$: M = Ba, Sr, Ca o (2:1:4), son una modificación del La_2CuO_4 , que es un aislante e isoestructural a K_2NiF_4 .

En la estructura La_2CuO_4 , los átomos de cobre están coordinados a 6 átomos de oxígeno, que se encuentran en las esquinas del octaedro distorsionado, elongado en los extremos. Dos átomos de oxígeno se encuentran alejados de los átomos de cobre, en las posiciones extremas del octaedro y los otros cuatro átomos de oxígeno están cerca del cobre, todos los átomos se encuentran alineados en el plano. Los planos de Cu-O_2 están en el espacio intermedio de las dos capas de lantano y oxígeno. (ver Figura 2.2)

La distorsión que presenta el octaedro fue asociada al Jahn-Teller⁽¹⁵⁾, por Bednorz y Müller⁽¹⁾. Este efecto se considero importante para explicar la superconductividad⁽¹⁶⁾ en los óxidos a base de lantano. El efecto Jahn-Teller⁽¹⁵⁾ es producido al interactuar fuertemente los electrones de los átomos de cobre y oxígeno en la red cristalina.

Posteriormente^(17,18), debido a los experimentos realizados, se encontró que en la región de los planos de Cu-O_2 es donde se localizan los portadores de carga que propician la superconductividad en los óxidos de alta T_c .

CORDINACION DE LANTANO - OXI -
GENO

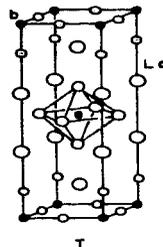
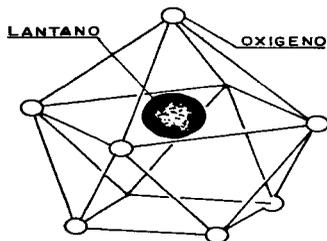


Figura 2.2. Estructura del La_2CuO_4 . De izquierda a derecha: a) coordinación del átomo de lantano - oxígeno y b) proyección del compuesto La_2CuO_4 .

El óxido de lantano y cobre por sí mismo (es un aislante) no un superconductor, debido a la interacción que existe entre los electrones de la capa externa de los átomos vecinos de cobre. Cada átomo de cobre dona dos electrones al oxígeno y retiene nueve electrones en su capa externa. Los nueve electrones tienen un momento magnético. La energía de sus interacciones se minimiza, cuando ocho de los nueve electrones se aparean: así sus momentos magnéticos se cancelan, al alinearse en direcciones opuestas. Cuando los electrones no apareados sobrantes de los átomos de cobre vecinos interactúan entre sí y se alinean, sus momentos magnéticos apuntan en direcciones opuestas. A este tipo de alineamiento, se le conoce como antiferromagnético.

Los materiales cuyos valores de resistividad eléctrica están en el intervalo de 10^{14} a 10^{22} ohm-cm se denominan aislantes, cuando están en 10^{-6} ohm-cm son conductores y en el intervalo de 10^{-2} a 10^9 ohm-cm son semiconductores, a temperatura ambiente.

Desde hace tres años en que se encontraron los superconductores de alta temperatura crítica de tipo $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$, existe una clasificación similar a la de los semiconductores convencionales, si

los portadores de carga son huecos o vacantes se llama superconductor de tipo-p, y si son electrones de tipo-n. Sin embargo, algunos investigadores⁽¹⁶⁾, piensan que las evidencias de que los portadores de carga sean electrones en las cerámicas superconductoras de alta temperatura crítica, no son concluyentes. En cuanto el superconductor descubierto por Berdnorz y Müller⁽¹⁾, el sistema $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$, debido a que se reemplazan algunos átomos de lantano por bario, se cree que el bario extrae electrones de la banda de valencia, generando huecos (similares a los semiconductores convencionales de tipo-p).

El LBCO mantiene la electroneutralidad: si un átomo de cobre cambia su estado de oxidación de +2 a +3, por cada átomo de bario que substituye a uno de lantano en la estructura. El electrón extraído del cobre no está localizado, va a la banda de conducción. Se ha observado que cuando los átomos de cobre alcanzan una valencia crítica, cerca de +2.2, desaparece el antiferromagnetismo y aparece la superconductividad.

En la estructura del LBCO se puede observar que el cobre está coordinado a seis átomos de oxígeno, que forman las esquinas del octaedro. El número de coordinación se incrementa con el tamaño del átomo: los átomos de lantano son de mayor tamaño que los átomos de cobre y están coordinados por nueve átomos de oxígeno (ver Figura 2.2). Los átomos de bario, que son de tamaño similar a los átomos de lantano, también están coordinados por nueve átomos de oxígeno.

En la red cristalina, los átomos de bario pueden ocupar los sitios de los átomos de lantano y distribuirse al azar. Tal distribución en la estructura favorece la formación de una solución sólida. Cava⁽¹⁶⁾ propone que la formación de una solución sólida es importante para que ocurra la superconductividad, aunque ésta no es una condición necesaria.

Como el estroncio y el calcio son isovalentes y el tipo de enlaces químicos que forman son similares, es posible formar una solución sólida en LCO, reemplazando algunos lantanos. Cuando se substituye Sr, se encuentra el intervalo de solución sólida más grande y la composición $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$ exhibe una temperatura crítica de 40K.

Sleight et al.⁽¹⁹⁾ han argumentado, que la superconductividad en el sistema $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ está relacionada con el carácter fuertemente electropositivo del átomo M, que estabiliza a Cu^{+3} y que hace a los

enlaces CuO más covalentes. Esta hipótesis se basa en la observación de que al sustituir Pb^{2+} y Cd^{2+} ⁽²⁰⁾ en La_2CuO_4 no aumenta la superconductividad. Subramanian et al. ⁽²¹⁾ substituyen sodio y potasio dentro de LCO, donde observan que su temperatura crítica es cerca de 40K (con Na) y 4.2K (con K).

Hasta 1988, todos los superconductores de alta temperatura crítica conocidos eran de tipo-p y no se esperaba que pudieran existir superconductores de óxido de cobre de tipo-n. Tokura et al. ⁽²²⁾ reporta nuevos compuestos envenenados con Ce^{4+} , de fórmula $Ln_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$, donde Ln corresponde a Pr, Nd o Sm. Estos forman una solución sólida $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ cuando $x=0.17$, alcanzan una temperatura crítica cercana a los 25K. En ellos los portadores son electrones ⁽²³⁾.

Este material tiene la estructura Nd_2CuO_4 (fase T'), isoestructural a K_2NiF_4 , en donde el ión Nd (pequeño) está coordinado a ocho átomos de oxígeno y los átomos de cobre están coordinados a cuatro átomos de oxígeno en una geometría cuadrada, como se puede ver en la Figura 2.3. Químicamente, $Ln_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$ es similar a la familia La_2CuO_4 (fase T).

Existe un informe de James et al. ⁽²⁴⁾ que cuando el oxígeno es substituido por fluor en el compuesto de Nd_2CuO_4 se obtiene superconductividad.

Por su complejidad, estos materiales permanecen sujetos a intensa investigación, ya que sus características químicas y la naturaleza de los portadores de carga aún no se han podido comprender completamente.

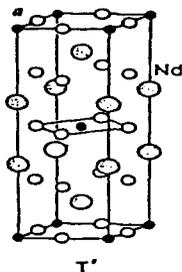


Figura 2.3 Estructura cristalina del compuesto Nd_2CuO_4 .

2.3. La familia del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.

La segunda clase de cerámicas superconductoras de alta T_c son del tipo $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ con temperatura crítica cercana a 92K. De la relación estequiométrica, se le da el nombre de compuestos 1-2-3. Ln puede ser casi cualquiera de los lantanidos, el más común es el itrio, que fue el primer compuesto en que Wu et al.⁽²⁵⁾ encontraron comportamiento superconductor.

El $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ tiene una red cristalina ordenada de planos de iones itrio, bario y cobre como se puede ver en la Figura 2.4.

Los iones de itrio (+3) son pequeños y están coordinados a ocho átomos de oxígeno y los átomos de bario (+2) a diez átomos de oxígeno cuando $y = 7$. Entre los planos de itrio y bario, se encuentran los átomos de cobre que están coordinados con oxígeno en forma de pirámide (planos). Entre dos capas consecutivas de bario, los átomos de cobre están coordinados con átomos de oxígeno formando cadenas.

El enlace Cu-O tiene la peculiaridad de llenar un espacio tridimensional con la combinación de cadenas unidimensionales y planos bidimensionales.

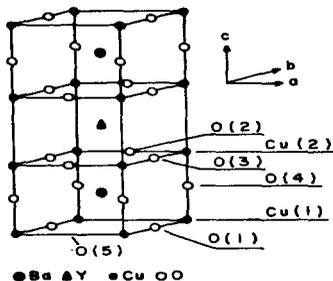


Figura 2.4. Estructura cristalina del compuesto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$.

En $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ el cobre tiene valencia promedio de +2.33, si $y = 0$ (siete de los catorce electrones requeridos por el oxígeno son

provistos por un átomo de itrio y dos átomos de bario, los siete electrones restantes son donados por tres átomos de cobre). Diversos trabajos han mostrado que los átomos de cobre en las cadenas y los planos se han oxidado aproximadamente con la misma valencia⁽¹⁶⁾.

Los siete átomos de oxígeno, son particularmente cruciales para la superconductividad en $YBa_2Cu_3O_{7-y}$. Cuando el contenido de oxígeno se reduce de 7 a 6, se forma un material aislante $YBa_2Cu_3O_6$. La disminución del contenido de oxígeno no afecta directamente los planos de $Cu-O_2$, pero contando las cargas, los átomos de cobre en los planos tienen una valencia +2. En esta configuración los electrones están localizados en forma antiferromagnética.

Cuando se incrementa el contenido de oxígeno en $YBa_2Cu_3O_6$, éste se adiciona directamente en las cadenas, oxidando al cobre de +1 a +2. Si el contenido de oxígeno alcanza el nivel de 6.5, el compuesto tiene una temperatura de transición de 60K. Este comportamiento está relacionado, probablemente, con el cambio de estructura, de tetragonal a ortorrómbica, arriba de $750^\circ C$ ⁽²⁶⁾, aunque el volumen de la celda no se ve afectado por la transición de fase. Los parámetros de la red en la fase tetragonal son $a = 3.881(3) \text{ \AA}$ y $c = 11.883 \text{ \AA}$ ⁽²⁷⁾.

Al continuar aumentando el contenido de oxígeno, las cadenas continúan creciendo. Cuando se obtiene la estructura de cadenas ocupadas, la temperatura de transición superconductoras es de 90K. Se obtiene una estructura ortorrómbica con parámetros de red $a = 3.837 \pm 1 \text{ \AA}$, $b = 3.879 \pm 1 \text{ \AA}$ y $c = 11.734 \pm 3 \text{ \AA}$, para la que se han sugerido los siguientes grupos espaciales P_{mmn} , P_{mn2} o P_{222} . De ellos, el grupo espacial que se utiliza es el P_{mmn} .

2.4. Serie de compuestos de $M_2(Sr, Ba)_2Ca_{n-1}Cu_nO_y$: $M = Bi$ o Tl y $n = 1$ (2:2:0:1), 2 (2:2:1:2) y 3 (2:2:2:3).

Los primeros óxidos superconductores que contienen bismuto, fueron las perovskitas $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ ⁽²⁸⁾. Después se descubrieron cerámicas que presentan alta temperatura de transición superconductoras alrededor de 40K y se trató de substituir el bismuto, como es el caso

de la familia del compuesto $(La_{2-x}Sr_x)CuO_4$, resultando una T_c de 42K⁽²⁹⁾. Varios grupos, trataron de substituir el itrio por el bismuto en la familia del compuesto $YBa_2Cu_3O_x$, obteniendo como resultado la formación de la fase $BaBiO_3$. También, se publicó el nuevo compuesto $Bi_2Sr_2Cu_2O_{7+y}$ ⁽³⁰⁾ de subcelda ortorrómbica con $a = 5.32 \text{ \AA}$, $b = 26.6 \text{ \AA}$ y $c = 48.8 \text{ \AA}$, de T_c alrededor de 7 a 22K. Posteriormente se encontró, que la composición con propiedades superconductoras era $Bi_2Sr_2CuO_{6+y}$ ⁽³¹⁻³³⁾ con $c = 24.4 \text{ \AA}$ ⁽³¹⁾. La incorporación de Ca al sistema Bi-Sr-Cu-O, produjo altos valores de T_c 110K⁽³⁵⁾. Más tarde, se detectó una T_c más alta que la del compuesto $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ ⁽²⁸⁾, en el sistema $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ ⁽³⁴⁾ con T_c alrededor de 30K, este sistema no tiene planos de $Cu-O_2$.

Resumiendo, el sistema de interés es el *Bi-Sr-Ca-Cu-O* y se puede expresar como la serie $Bi_2(Sr,Ca)_{n+1}Cu_nO_{2n+4}$ con $n = 1, 2$ y 3 . Las estructuras cristalinas superconductoras se pueden escribir como: $Bi_2Sr_2CuO_6 - (2:2:0:1)$ de 8K, $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8 - (2:2:1:2)$ de 80K y $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10} - (2:2:2:3)$ de 110K, respectivamente.

Las estructuras cristalinas que se muestran en la Figura 2.5, se construyeron alterando los planos de Bi_2O_2 y perovskitas $(Sr,Ca)O - CuO_2$.

Tallon et al.⁽³⁶⁾ observaron, que la temperatura crítica depende marcadamente de la relación Sr/Ca y el contenido de oxígeno. Krakauer et al.⁽³⁷⁾ suponen, que el bismuto tiene una valencia de +3 y que actúa como tierra rara trivalente, proveyendo electrones al plano de $Cu-O_2$ y estabilizando la estructura que tiene gran carácter iónico.

Los defectos naturales de esta serie de compuestos son muy severos porque se tienen dificultades estructurales^(38,39); uno de éstos es que en una composición dada, existe un crecimiento interno de dos⁽⁴⁰⁾ fases superconductoras [(2:2:0:1) $c = 24.4 \text{ \AA}$ y ((2:2:1:2) $c = 30.6 \text{ \AA}$]. Esto hace que la preparación de una fase superconductoras pura sea difícil de obtener.

Estudios detallados del crecimiento interno^(41,42) permitieron ver que el material de alta temperatura, 110K, aparentemente se separa del material de 80K.

Muchos grupos han duplicado resultados de superconductividad en

el sistema BSCCO, por lo que en la Tabla 2.1 se presenta un pequeño resumen de la composición y condiciones de síntesis, aunque la tabulación no es exhaustiva en cuanto a la preparación de las muestras y el análisis elemental de la relación de concentración de los átomos. Como se puede observar de la Tabla 2.1 son necesarios más estudios para comprender con detalle a este sistema.

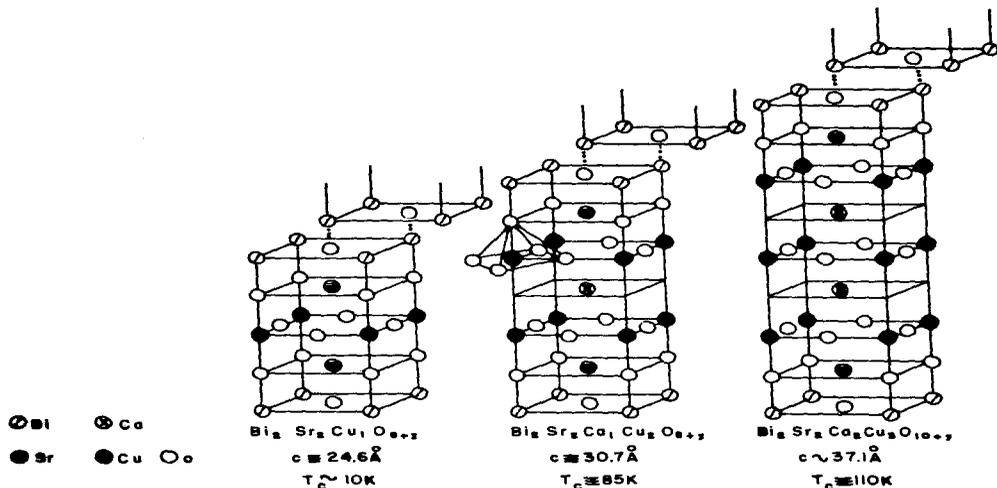


Figura 2.5. Estructuras cristalinas de la serie $\text{Bi}_2(\text{Sr}, \text{Ca})_{n+1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$.

TABLA 2.1.

De izquierda a derecha: las composiciones producidas por diferentes grupos de investigación, temperatura crítica (K), temperatura de reacción (°C) y referencias.

Composición				T _c (K)	T _{reac.} (°C)	Referen- cia.
Bi,	Sr,	Ca,	Cu			
2,	2,	0,	2	7 - 22	900	(30)
1,	1,	0,	1	—	880	(31)
1,	1,	0,	1	—	1300	(41)
2,	2,	0,	1*	—	900	(42)
2,	2,	0,	1	9	700 - 830	(43)
4,	9,	0,	1	—	750 - 800	(44)
2,	7,	0,	2	—	750 - 800	(44)
2,	2,	0,	1*	9	750 - 800	(44)
2,2-x,	0,	1,	*	—	—	(45)
2,2-x,	0,	1		10 - 2.4	950	(46)
2,	2,	0,	1	9	950	(47)
2,	2,	0,	1	—	650 - 900	(32)
1,	1,	0,	1	—	650 - 900	(32)
2,2-x,	0,	1		8.5 - 6.5	—	(48)
2+x,	2-x,	0,	1	—	800	(49)
2+x,	2-x,	0,	1	—	—	(50)
1,	1,	1,	2	70 - 80	880	(35)
4,	3,	3,	4	85	885	(37b)
1,	1,	1,	1	85	—	(51)
1,	1,	1,	3	—	—	(51)
2,	2,	1,	2	—	—	(51)
2,	2,	1,	2	85	—	(31)
2.2,	2.0,	8,	2	84	—	(52)
1,	1,	2,	2	69	860	(53)
2,2-x,	x,	2		91	900	(54)
1,	1,	1,	2	75	865	(55)
1,1.5,	1,2.5			—	900	(56)
1,	1,	1,	2	55	—	(57)
1,	1,	1,	3	75	—	(57)
2,	2,	2,	2	15	—	(57)
1,	1,	1,	2	78	—	(58)

* monocristales.

Materiales de $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_y$ y $TlBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_y$.

Los óxidos de cobre que contienen bismuto y talio⁽⁵⁹⁾ son de interés, porque las estructuras cristalinas que presentan son muy

similares entre sí y son los compuestos estables que presentan las temperaturas de transición superconductoras más altas. En general, la simetría de las redes cristalinas es ortorrómbica o tetragonal.

Estos compuestos se pueden representar por la fórmula general $M_2Ba_2(Sr)Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ con $M = Tl$ o Bi y $n = 1 - 5$. Aunque, para $n = 4$ y 5 , no se han podido sintetizar como una sola fase o en un porcentaje suficiente como para poder medir sus propiedades.

La diferencia que existe entre los compuestos superconductores de talio y los de bismuto, es que el sistema con talio exhibe la temperatura crítica más alta de 125K y se cree que esto se debe al tamaño del eje c . Por ejemplo, para la composición (2:2:0:1): en talio (TBCCO)⁽⁶⁰⁾ con simetría tetragonal $a = 3.87 \text{ \AA}$ y $c = 23.24 \text{ \AA}$, mientras que con bismuto de simetría ortorrómbica $a = 5.36 \text{ \AA}$, $b = 5.37 \text{ \AA}$ y $c = 24.62 \text{ \AA}$. Por lo que, el enlace Tl-O en los planos de Tl-O está más fuertemente enlazado entre sí que el equivalente en los planos de Bi-O.

Hazen et al.⁽⁶¹⁾ identificaron dos fases $Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$ y $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$, ambas con estructura tetragonal, relacionadas con la estructura del sistema Bi:Sr:Ca:Cu:O. El sistema de composición (2:2:2:3) es el que tiene la mayor T_c .

En estos materiales, el talio está coordinado al oxígeno en un octaedro y una de las aristas del octaedro de Tl-O forma un plano que reposa en la pirámide del plano Cu-O₂. El calcio está formando un cubo y el bario tiene una coordinación nueva. Es difícil de concluir si las capas de talio están completamente ocupadas⁽⁶²⁾ por el factor de ocupación que tienen el talio y el calcio, ya que para los átomos de calcio el factor de ocupación es mayor que para los átomos de talio, pero el talio podría ocupar sitios de calcio por su radio iónico similar, $Tl = 0.98 \text{ \AA}$, $Ca = 1.12 \text{ \AA}$, $Ba = 1.42 \text{ \AA}$.

Se ha observado que en varias sustituciones⁽⁶³⁾ el Tl tiene una valencia +3 con radio iónico de $(Tl^{3+}) = 0.95 \text{ \AA}$, y está en el rango de los radios iónicos de los elementos de las tierras raras (1.016 - 0.85 \AA).

Se puede puntualizar que existen problemas inherentes asociados con los óxidos de bismuto y talio :

i) el crecimiento interno de fases en el material policristalino: en películas delgadas, durante la preparación o calentamiento, existiendo regiones correspondientes a diferentes composiciones

químicas pero de fases con estructura relacionada. Por ejemplo, la fase (2:2:2:3) contiene cantidades significantivas de (2:2:1:2) y (2:2:0:1) o (1:2:2:3), (1:2:1:2), etcétera. El origen es termodinámico, ya que las energías libres de formación de las diferentes fases son muy parecidas. Por ello las composiciones iniciales (por ejemplo: (1:1:1:2), (1:2:1:2), (2:2:3:4), etcétera) en los óxidos de bismuto o talio pueden favorecer una fase superconductorora pero no es fácil obtener una fase pura en un material policristalino.

i) desorden posicional: esto fácilmente ocurre en los sitios del catión del grupo II, por su isovalencia (Sr ocupa sitios de Ca, Ba ocupa sitios de Sr) y en muchos casos, vacantes en los sitios de bismuto y talio. Las vacantes se pueden crear a partir del contenido de oxígeno en la fase, por la valencia del talio y el cobre en estos óxidos. La estequiometría en oxígeno, en muchos de los sistemas, no se determina exactamente.

ii) morfología: los compuestos de talio en comparación con los compuestos de bismuto, no presentan ninguna tendencia laminar (mica).

iii) toxicidad del talio: el Tl_2O_3 se descompone a una temperatura de 875 °C, con alta presión de vapor. El talio es altamente tóxico y puede entrar al cuerpo sólo por la inhalación de los vapores de Tl_2O_3 o por contacto. Por eso es necesario manipular los óxidos de talio con cuidado, bajo condiciones controladas en el laboratorio y por estas limitantes, los superconductores de óxido de talio no han sido muy usados.

Desde un punto de vista estructural, todos los superconductores de alta temperatura crítica que se han descrito, están constituidos de planos de $Cu-O_2$. Tienen además las siguientes características en común:

i) Son mezclas de óxidos complejos, teniendo una estructura cristalina perovskita o relacionada a ella. Se supone que los átomos metálicos del grupo II (Ca, Sr, Ba), estabilizan la estructura deseada. Adicionalmente, son responsables de sustituciones químicas en varios sitios de la red.

ii) La presencia de los planos $Cu-O_2$, responsables del comportamiento metálico y seguramente la superconductividad; ya que la T_c se incrementa con el aumento en el número de planos $Cu-O_2$ ($n \leq 3$).

iii) El estado electrónico de los planos $Cu-O_2$ determina la

cantidad de carga sobre estos y la temperatura de transición del compuesto, por lo que se llega a un máximo en el número de planos que no favorecen las propiedades eléctricas.

2.5. Compuesto $Ba_{1-x}K_xBiO_3$.

El compuesto $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ ⁽³⁵⁾, tiene la particularidad de ser un material con estructura cúbica *ideal*. Exhibe la temperatura de transición superconductor más alta reportada ($T_c = 30K$, para $x \approx 0.4$), para cualquier superconductor que no contenga óxido de cobre^(34,64,65).

Una característica relevante de este compuesto $Ba_{1-x}K_xBiO_3$, es la ausencia de los planos metal - oxígeno bidimensionales, que se cree son un factor esencial para que se produzca una alta T_c en las cerámicas superconductoras de óxido de cobre. En este material no existen momentos magnéticos locales, es diamagnético⁽⁶⁶⁾ y no hay evidencia del orden magnético estático⁽⁶⁷⁾. El mecanismo de apareamiento magnético que se propuso para los superconductores de óxido de cobre, no se aplica para estos materiales $Ba_{1-x}K_xBiO_3$.

Varias mediciones en el sistema $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ de sus propiedades físicas, apuntan a un mecanismo superconductor mediado por fonones⁽⁶⁸⁻⁷⁰⁾.

El sistema $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ se ha estudiado generalmente en forma de policristales, esto es debido a que este material presenta problemas para ser sinterizado. Uno de los problemas es la hidratación⁽⁷¹⁾ de los reactivos antes de preparar la muestra, una vez preparado el compuesto, éste es estable en aire.

La superconductividad sólo ocurre en la fase cúbica ($x \geq 0.37$) y desaparece abruptamente, observando la transición de fase de superconductor a semiconductor, cuando la concentración de potasio va decreciendo^(65,72).

El comportamiento de $Ba_{1-x}K_xBiO_3$, es similar al del $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ ⁽²⁸⁾, ya que la superconductividad ocurre cerca de la transición metal - aislante, asociada a una transición de fase estructural^(73a) (cúbica - monoclinica^(73b)).

El sistema $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ presenta un efecto isotópico

considerablemente alto ($\alpha \approx 0.4^{(68)}$), encontrado al substituir ^{16}O por su isótopo ^{18}O en la composición $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{BiO}_3$ ($T_c = 28\text{K}$) y se observó que al substituir un 65 % de oxígeno la T_c disminuye aproximadamente 0.45K, consistente con el mecanismo mediado por fonones $^{(66,69)}$.

Pei et al. $^{(74)}$ estudiaron el diagrama de fases del sistema $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$, como función de la composición y temperatura. Determinaron cinco estructuras diferentes (distorsiones de la estructura perovskita cúbica ideal): i) fase cúbica, ii) fase ortorrómbica, iii) fase monoclinica centrada en el cuerpo, iv) fase romboedral y v) fase monoclinica primitiva.

Un resultado importante reportado por Pei et al. $^{(74)}$ fue la identificación de la supercelda de la fase semiconductora adyacente a la fase superconductor (cúbica).

Pei et al. $^{(74)}$ concluyen que una diferencia importante entre los sistemas superconductores de bismuto con óxido de cobre y sin cobre es que: en el caso de $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$, se observa la T_c más alta adyacente a la transición de la fase semiconductor, en tanto que en los superconductores de óxido de cobre, la T_c decrece constantemente y la superconductividad desaparece antes de que ocurra la fase antiferromagnética.

Por lo anterior, algunos grupos de investigadores están estudiando la transición metal - aislante con el fin de entender el mecanismo de la superconductividad en $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$.

En el siguiente capítulo se informa de los métodos experimentales que se utilizaron para el estudio del sistema Bi-Sr-Ca-Cu-O.

2.6. Referencias.

1. J. G. Bednorz and K. A. Müller, Z. Phys. B 64, 189 (1986).
2. A. Rabenau and P. Eckerlin, Acta Cryst. 11, 304 (1958).
3. M. Foex, A. Mancheron and M. Line, Comptes. Rend. 250, 3027 (1960).
4. National Bureau of Standards, Monograph 25, Sec. 10, 45 (1972).
5. C. Barret and T. B. Massalski, STRUCTURE OF METALS, Pergamon (1982).
6. J. P. McKelvey, FISICA DEL ESTADO SOLIDO Y SEMICONDUCTORES, 1er. Ed. Limusa (1966).
7. D. A. Wright, SEMICONDUCTORS, Methuen (1966).
8. H. Uesaka, Ferroelectrics 7 [3] 351 (1974).
9. J. B. Goodenough, H. Y-P. Hong and J. A. Kafalas, Mat. Res. Bull.

- 11, 203 (1976).
10. R. M. Hazen, Scientific American [143], 46 - 54 (1988).
11. A. R. West, BASIC SOLID STATE CHEMISTRY, Wiley (1988).
12. C. Piña, Quim. Inorgánica VI, Cuadernos de posgrado 29, Facultad de Química, UNAM, 56 - 68 (1990).
13. C. R. Evans, AN INTRODUCTION TO CRYSTAL CHEMISTRY, Cambridge Univ. Press, 2nd ed., 167 - 170, 179, 201 (1966).
14. F. A. Wells, MODELS IN STRUCTURAL INORGANIC CHEMISTRY, Oxford, 243-246 (1970).
15. H. A. Jahn and E. Teller, Proc. Roy. Soc. **A161**, 220 (1973).
16. R. J. Cava, Scientific American **263**, [2], 24 - 31 (1990).
17. W. C. Mackrod, Supercond. Sci. Technol. **1**, 343 - 348 (1989).
18. L. J. De Jongh, Physica C **152**, 171 (1988).
19. A. Sleight, M. A. Subramanian, and J. Gopalakrishnan, Proc. of Int. Conf. on Superconductivity, Interlaken B31 (1988).
20. J. Gopalakrishnan et al., J. Solid State Chem. **80** [1] 156 - 160 (1989).
21. M. A. Subramanian et al., Science **240**, 495 (1988).
22. Y. Tokura, H. Takagi, and S. Uchida, Nature **337**, [26], 345 - 348, (1989).
23. P. Grant, Ceram. Supercond. Progress in High Temp. Supercond., **26**, 1 - 15 (1990).
24. A. James, D. Murphy, S. Zahurak, Nature **338** [6218] 765 - 768 (1989).
25. M. H. Wu, J. R. Aschburn, C. J. Torny, P. H. Hor, R. C. Meng, L. Gao, Z. H. Huang, Y. Q. Wang, and C. W. Chu, Phys. Rev. Lett. **58**, 908 (1987).
26. J. D. Jorgensen, Argon Natl. Lab., preprint (1987).
27. G. Roth, D. Ewart et al., Zeitschr. f. Phys. **B 69**, 21 (1987).
28. A. W. Sleight, J. L. Gillson, and P. E. Bierstedt, Solid State Comm. **17**, 27 - 8 (1975).
29. C. Michel, J. Provost, F. Deslandes, B. Raveau, J. Beille, R. Cabanel, P. Lejay, A. Sulpice, J. L. Tholence, R. Tournier, B. Chevallier, G. Demazeau, and J. Etourneau, Z. Phys. **B68**, 417 (1987).
30. C. Michel et al., Z. Phys. **B 68**, 421 (1987).
31. J. Aximitsu, A. Yamazaki, H. Sawa, and H. Fuyika, JJAP **26**, [12] L2080 - L2081 (1987).
32. R. S. Roth, C. J. Rawn, and L. A. Bendersky, J. Mater. Res. **5**, [1] 46 - 52 (1990).
33. D. C. Sinclair, J. T. S. Irvine, and A. R. West, JJAP **29** [11] L2002 - L2005 (1990).
34. L. F. Mattheis, E. M. Gyorgy, and D. W. Johnson, Jr., Phys. Rev. B **37**, 3745 81988).
35. H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi, and T. Asano, JJAP **27**, L209 (1988).
36. J. L. Tallon et al., Nature **333**, 153 (1988).
37. H. Krakauer et al. Phys. Rev. Lett. **60**, 1665 (1988). J. M. Tarascon et al., Phys. Rev. **B 37**, 9382 (1988). H. Krakauer, W. E. Pickett and R. E. Cohen, Physica C **162**, 1419 (1989). T. M. Shaw, S. A. Shvashankar, S. T. La Placa, J. J. Cuomo, T. R. Mc Guire, R. A. Roy, K. H. Kelleher, and D. S. Yee, J. Mater. Res. **5** [6] 1176 - 1184 (1990).
39. D. R. Veblen, P. J. Heaney, R. J. Angel, L. W. Finger, R. M. Hazen, C. T. Prewitt, N. L. Ross, C. W. Chu, P. H. Hor, and R. L. Meng, Nature **332**, 334 (1988).
40. M. A. Subramanian, C. C. Torardi, J. C. Calabrese, J.

- Gopalakrishnan, K. J. Morrissey, T. R. Askew, R. B. Flippen, U. Chowdhry, and A. W. Sleight, *Science* **239**, 1015 (1988).
41. A. B. Harker, P. H. Kobrin, P. E. D. Morgan, J. F. De Natale, J. J. Ratto, I. S. Gergis, and D. G. Howitt, *Phys. Rev. B* **42**, 6259 (1990).
42. S. Ikeda, H. Ichinose, T. Kimura, T. Matsumoto, H. Maeda, Y. Ishida, K. Ogawa (enviado) *JJAP*.
43. B. C. Chakoumakos, P. S. Ebeey, B. C. Sales, and E. Sander, *J. Mater. Res.* **4** [4] 767 - 80 (1989).
44. J. A. Sagio, K. Sujata, J. Hahn, S. J. Hwu, K. R. Poeppelmeier, and T. O. Mason, *J. Am. Ceram. Soc.* **72** [5] 849 - 53 (1989).
45. K. Torrance, K. Kitazawa, J. M. Tarascon, J. R. Jorgensen, and M. Thompson, *Mater. Res. Soc. Proc.* **156**, Pittsburgh, PA (1989) en prensa.
46. B. C. Sales, E. Sander, and B. C. Chakoumakos, *Mater. Res. Soc. Proc.* **156**, Pittsburgh, PA (1989).
47. E. Sonder, B. C. Chakoumakos, and B. C. Sales, *Phys. Rev. B* **40** [10] 6872 - 77 (1989).
48. S. Martin, A. T. Fiory, R. M. Fleming, L. F. Schneemeyer, and J. V. Waszczak, *Phys. Rev. B* **41** [1], 846 - 9 (1990).
49. D. C. Sinclair, J. T. S. Irvin, and A. R. West, *JJAP* **29** [11] L2002 - L2005 (1990).
50. A. T. Fiory, M. A. Paabnen, R. R. Ruel, L. F. Schneemeyer, and J. V. Waszczak, *Phys. Rev. B* **41** [7] 4805 - 7 (1990).
51. R. M. Hazen et al., *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1174 (1988).
52. S. A. Sunshine et al., *Phys. Rev. B* **38**, 893 (1988).
53. T. M. Shaw et al. *J. Mater. Res.* **4** [2] 248 - 256 (1989).
54. M. A. Subramanian et al., *Science* **239**, 1015 (1988).
55. K. Kuwahara et al., *Progress in High Temp. Supercond.* **9** (1988).
56. P. E. Morgan et al., *MRS, Spring Meeting*, April (1988).
57. B. Seebacher et al., *Physica C* **153 - 155**, 615 - 6 (1988).
58. I. Z. Kostadinov et al., *Physica C* **153 - 155**, 627 - 8 (1988).
59. S.S Parkin, V. Y. Lee, E. M. Engler, A. I. Nazzal, T. C. Huang, G. Gorman, R. Savoy, and R. Beyer, *Phys. Rev. Lett.* **60** 2539 (1988).
60. C. C. Torardi, M. A. Subramanian, J. C. Calabrese, J. Gopalakrishnan, E. M. Mc Carron, K. J. Morrissey, T. R. Askew, R. B. Flippen, U. Chowdhry, and A. W. Sleight, *Phys. Rev. B* **38** 225 (1988).
61. R. M. Hazen et al., *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1657 (1988).
62. C. C. Torardi et al., *Science* **240**, 631 (1988).
63. M. A. Subramanian et al., *Nature* **332**, 420 (1988).
64. R. J. Cava, B. Batlogg, J. J. Krajewski, R. C. Farrow, L. W. Rupp, Jr., A. E. White, K. T. Shortt, W. F. Peck, Jr., and T. Y. Kometani, *Nature* **332**, 814 (1988).
65. D. G. Hinks, B. Dabrowski, J. D. Jorgensen, A. W. Mitchell, D. R. Richards, Shiyou Pei and Donglu Shi, *Nature* **333**, 836 (1988).
66. S. Kondoh, M. Sera, Y. Ando, and M. Sato, *Physica C* **154**, 469 (1989).
67. Y. Uemura, B. J. Sternlieb, D. E. Cox, J. H. Brewer, R. Kadono, J. R. Kempton, R. F. Kief, S. R. Kreitzman, G. M. Luke, P. Mulhero, T. Risseman, D. L. Williams, W. J. Kossler, X. H. Yu, C. E. Stronach, M. A. Subramanian, J. Gopalakrishnan, and A. W. Sleight, *Nature* **335**, 151 (1988).
68. D. G. Hinks, D. R. Richards, B. Dabrowski, D. T. Marx, and A. W. Mitchell, *Nature* **335**, 419 (1988).
69. B. Batlogg, R. J. Cava, L. W. Rupp, Jr., A. M. Mujsce, J. J. Krajewski, J. P. Remieka, W. F. Peck, Jr., A. S. Cooper, and G. P. Espinosa, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 1670 (1988).

70. O. Navarro and R. Escudero, *Physica C* **170**, 405 - 410 (1990).
71. E. Chavira, K. M. Tambwe-Lolo, M. Muralidhar, V. I. Deediu, I. M. El-Azizi, S. Moon and N. E. Leyarovska, ICTP, Workshop on High Temp. Supercond. (Basic Activities), Trieste, Italy, (en prensa) (1991).
72. B. Dabrowski, D. G. Hinks, J. D. Jorgensen, R. K. Kalia, P. Vashishta, D. R. Richards, D. T. Marx, and A. W. Mitchell, *Physica C* **156**, 24 (1988).
73. (a) S. Uchida, K. Kitazawa, and S. Tanaka, *Phase Transitions* **8**, 95 (1987); (b) L. F. Mattheiss, and D. R. Hamann, *Phys. Rev. B* **26**, 2686 (1982).
74. S. Pei, J. D. Jorgensen, B. Dabrowski, D. G. Hinks, D. R. Richards, A. W. Mitchell, J. M. Newsam, S. K. Sinha, D. Vaknin, and A. J. Jacobson, *Phys. Rev. B*, **41** [7], 4126-41 (1990).

CAPITULO 3.

3. METODOS EXPERIMENTALES.

3.1. Introducción.

En este capítulo, se describe la forma de preparación de las muestras y se discuten los procesos utilizados en este trabajo para obtener información sobre la estructura y propiedades de los sólidos. Se empleó la combinación de dos técnicas: análisis por difracción de rayos-X y mediciones de resistencia eléctrica en función de la temperatura, para poder obtener una mejor y más completa caracterización de las muestras.

La forma en que normalmente se presentan las muestras es de policristales de tamaño microscópico (10^{-6} m), y una de las maneras de estudiarlas es por difracción de rayos-X, por el método de polvos. Con esta técnica es posible observar si los policristales contienen más de una fase, ya que sus propiedades (mecánicas, eléctricas, etcétera) dependen de las características de cada fase por separado o en conjunto. También se midieron sus propiedades de transporte eléctrico.

3.2. Reactivos utilizados.

En la siguiente Tabla 3.1 se listan los reactivos utilizados, su pureza, lugar de procedencia y temperatura de fusión.

La mayoría de los reactivos fueron secados de 2 a 3 horas a temperaturas de 300 - 500°C en muflas (Lindberg, $\pm 4.0^\circ\text{C}$). Excepto el La_2O_3 , dado que el reactivo comercial contiene $\text{La}(\text{OH})_3$. Esto fue observado por difracción de rayos-X.

Para obtener el óxido a partir del hidróxido se introdujo a la mufla a una temperatura de 1050°C de 5 a 12 horas. Después de este tratamiento, se determinó por difracción de rayos-X la composición del óxido de lantano en forma pura.

TABLA 3.1.

Reactivos utilizados para la preparación de las muestras.

Fórmula	Nombre, pureza, fuente y punto de fusión (°C)
Bi_2O_3	Oxido de bismuto (III), 99.999 %, ALDRICH, 860 ± 3°C.
SrCO_3	Carbonato de estroncio, 99.9 %, KUJUNDO CHEM. LAB., 1340 ± 5°C.
CaCO_3	Carbonato de calcio, 99.0 %, BAKER, 1339 ± 3°C.
CuO	Oxido de cobre, 99.6 %, BAKER, 1326 ± 0.2°C.
PbO	Oxido de plomo, 99.0 %, BAKER, 886 ± 5°C.
Pr_6O_{11}	Oxido de praseodimio (III, IV), 99.9 %, ALDRICH.
La_2O_3	Oxido de lantano, 99.9 %, ALDRICH, 2307 ± 5°C.
Sb_2O_3	Oxido de antimonio (III), 99.9 %, ALDRICH, 656 ± 3°C.
FeO	Oxido de hierro (III), 99.9 %, ALDRICH, 1369±1°C.
Eu_2O_3	Oxido de europio (III), 99.9 %, ALDRICH.
TiO_2	Oxido de titanio (IV), 99.9 %, BAKER, 1825±5°C.
CeO_2	Oxido de cerio (IV), 99.9 %, ALDRICH, 2600±3°C.
Na_2CO_3	Carbonato de sodio, 99.0 %, BAKER, 851 ± 2°C.
K_2CO_3	Carbonato de potasio, 98.0 %, BAKER, 891°C.

3.3. Síntesis de materiales cerámicos.

3.3.1. Calibración de muflas.

Se usaron muflas estándares, las cuales se calibraron de dos formas, ya que el intervalo de temperatura en las muflas variaba mucho con la posición de las muestras:

1. utilizando un termopar *chromel-allumel* conectado a un multímetro

(marca OMEGA modelo 650/660 previamente calibrado, precisión $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$), localizando así la zona al centro de la mufla de menor cambio en temperatura, de $\pm 4^{\circ}\text{C}$. Esto es muy importante, ya que las muestras se calentaron a temperaturas cercanas de su punto de fusión ($\pm 30^{\circ}\text{C}$) y si la variación de la temperatura es muy grande las pastillas se funden. Observamos que las pastillas fundidas de las fases cristalinas (2:2:2:3), (2:2:1:2) y (2:2:0:1) no son superconductoras.

2. usando pastillas de un compuesto estándar como el NaCl (punto de fusión 801°C) de referencia y comparando las lecturas de temperatura que marcaba la mufla con el punto de fusión del compuesto (pastilla doblada) y la exactitud de la lectura fue aproximadamente de $\pm 4^{\circ}\text{C}$. Así, las temperaturas que se reportan tienen un error experimental de $\pm 4^{\circ}\text{C}$.

3.3.2. Método de preparación de muestras.

Para la preparación de muestras policristalinas, se utilizó la reacción al estado sólido, que consiste en pesar estequiométricamente los reactivos de 1 a 5 gramos, en una balanza analítica (modelo S2000, BOSCH, precisión $\pm 0.0005\text{ g}$). Los reactivos previamente secos* y pesados se mezclaron en un mortero de ágata, para reducir el tamaño de partícula y así aumentar el área de contacto. El calentamiento se llevó a cabo en crisoles de alúmina de alta pureza, en aire. Inicialmente, el calentamiento fue lento desde 600°C a 800°C por 12 horas para expeler el gas (CO_2), seguido de una molienda.

El material, una vez homogeneizado y prereaccionado, se pastilla (con dimensiones de 1 cm^2 en área por 0.35 cm de espesor) en una prensa hidráulica (marca ERCO, modelo PH-21 T) a una presión de $3 - 5\text{ Ton/cm}^2$ (ya que si se les aplica mayor presión $7 - 10\text{ Ton/cm}^2$, las pastillas se desfolian; (probablemente el material, sea de tipo laminar) y se coloca

*el aspecto de los reactivos secos no es homogéneo, es por eso que se procede a reducir su tamaño de partícula.

en una mufla a una temperatura máxima de 860°C con el objeto que la reacción se complete. Esta temperatura varia según el sistema en estudio. En estos sistemas se observa que, si se eleva la temperatura a más de 860°C , se produce pérdida de bismuto o plomo (ya que la temperatura esta muy cercana a su punto de fusión), dependiendo de la composición.

Los policristales fueron sinterizados (con el propósito de incrementar el contacto intergranular) directamente de los óxidos, sin alcanzar la temperatura de fusión. Por prueba y error se encontraron el tiempo y la temperatura de calentamiento óptimo para completar la reacción. Durante el calentamiento, se molieron varias veces las pastillas para favorecer la homogeneidad de las fases y la velocidad de reacción.

También se observa que la estabilidad de las fases superconductoras depende mucho del tipo de enfriamiento utilizado. Se observa que el enfriamiento brusco (o templado) es el más adecuado para la obtención de las fases. Con este tipo de enfriamiento, a la temperatura ambiente se observa, el equilibrio existente entre las fases a temperaturas altas (860°C).

El proceso de enfriamiento brusco que se llevó a cabo fue el siguiente: las pastillas que se encontraban reaccionando en navecillas de alúmina se sacaban rápidamente de la mufla a alta temperatura y se colocaban en una placa de cobre metálico, a la temperatura ambiente.

3.3.3. Oxigenación.

El procedimiento de oxidación fue por medio de flujo de oxígeno (Linde, grado seco) y de reducción por flujo de argón (Linde, grado de alta pureza). Se llevó a cabo de la siguiente manera: las muestras fueron colocadas en un contenedor de alúmina e introducidas a un tubo de cuarzo de 5 cm de diámetro por 50 cm de largo, tapado en los extremos con algodón refractario y en el cual se hacía circular el gas, a temperaturas de $800 - 820^{\circ}\text{C}$ por 2 - 6 horas con argón y a $800 - 820^{\circ}\text{C}$ con oxígeno, seguido de un enfriamiento brusco, como se señaló con anterioridad.

Para estos sistemas, se observa que la temperatura óptima para

cambiar sus propiedades de transporte es alrededor de 800°C. Se hicieron pruebas a temperaturas más bajas (400°C) y no se observó cambio en las mediciones de resistencia en función de la temperatura. Para estas estructuras (2:2:0:1), (2:2:1:2) y (2:2:2:3), a bajas temperaturas, creemos que la movilidad del oxígeno es muy lenta. Es por eso que el oxígeno no entra a la estructura.

La técnica utilizada para desoxigenar o reducir las muestras, fue por medio de una bomba mecánica de vacío. En un tubo de cuarzo (3 cm de diámetro por 30 cm de largo) cerrado en uno de los extremos y del otro extremo con un orificio se conecta la manguera de la bomba de vacío. Una vez colocadas las muestras en el tubo, se introducen a la mufla a una temperatura de 400 - 450°C por espacio de 30 min. Para comprobar si el procedimiento alteraba la estructura, las muestras se analizaron por difracción de rayos-X, observando un cambio en los parámetros de la red.

3.4. Métodos de caracterización.

3.4.1. Análisis de fases por difracción de rayos-X.

3.4.1.a. Identificación de fases.

La identificación de fases se llevó a cabo por el método de polvos, usando un difractómetro SIEMENS D-500, con radiación monocromática Cu $K_{\alpha 1}$, de alta resolución. Equipado con una computadora (IBM, AT) y adaptado a un programa *DIFFRAC*⁽¹⁾.

El programa *DIFFRAC*⁽¹⁾ está constituido de las siguientes partes:

- i) EDM (selecciona los parámetros que se van a medir).
- ii) DCM (contiene los datos experimentales).
- iii) EVA (evalúa las gráficas).
- iv) MAINT (contiene la base de datos de las tarjetas del *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JPDS)).

Los difractogramas que se obtuvieron fueron de:

- i) los reactivos empleados, para ver su pureza, hidratación y estructura.
- ii) las muestras que presentaban fases puras o mezcla de fases,

tratadas a diferentes temperaturas. Siguiendo las etapas de formación de las fases presentes, para cada composición y variando sus condiciones de medición debido al grado de cristalinidad.

Para los sistemas a base de bismuto, observamos que sólo es posible detectar aproximadamente un 3 - 4 % de impurezas de reactivos que no reaccionó. Si la impureza es menor a ese porcentaje no se observa en el espectro.

La forma en que se procedió para encontrar la cantidad de óxido que no reaccionó fue, tomando una muestra de fase pura (2:2:0:1), (2:2:1:2) y (2:2:2:3) a la cual se le agregó el óxido de bismuto, cobre o plomo en forma pura. Hasta que se observa la presencia de las tres líneas del espectro de rayos-X más intensas de los óxidos correspondientes.

Primero se agregó el 1 % de uno de los tres óxidos y en el difractograma no se observó la presencia del óxido, subsecuentemente se fue incrementando la cantidad de óxido hasta llegar a un 3 - 4 % de óxido el cual presenta en el espectro de la fase pura de una a tres líneas interplanares del óxido.

3.4.1.b. Asignación de los índices de Miller a los patrones de difracción de rayos-X y cálculo de los parámetros de la red.

Como las muestras utilizadas fueron sólidos cristalinos, la identificación se llevó a cabo por difracción de rayos-X (DRX) empleando el método de polvos. Cada policristal tiene un patrón de polvos de rayos-X característico. Usando el procedimiento adecuado las fases pudieron ser identificadas rápidamente. En algunos sistemas se observaron fases desconocidas, así que se procedió a buscar similitudes con otras estructuras, para determinar si eran isoestructurales, aunque para algunos sistemas no fue posible determinar las fases desconocidas.

Para obtener un listado de las intensidades observadas experimentalmente (I/I_0) se usaron los difractogramas obtenidos. Sin embargo algunas veces, las condiciones en que fueron corridos los difractogramas el aparato no marcó las intensidades, por ser de muy

baja intensidad ($I/I_0 < 1$) y pertenecer a la estructura en estudio, es por eso que se procedió a estimarlas visualmente.

Por el programa LAZY-PULVERIX⁽²⁾, diseñado para generar los espaciamentos interplanares 'd' y sus respectivos índices de Miller (*hkl*) para una celda unitaria dada. Para ver si correspondía el programa generado con el difractograma obtenido experimentalmente, se compararon los valores de los espaciamentos 'd' observados con los espaciamentos 'd' calculados y así se veía si la posición de los átomos en la celda y el grupo espacial seleccionados para esa composición dada eran los correctos.

El programa LAZY-PULVERIX fue hecho por Yvon et al.⁽²⁾, se dan datos de las posiciones de los átomos de la celda y se varía el grupo espacial. Se obtienen las líneas del difractograma, los índices (*hkl*), las distancias interplanares 'd' y las intensidades. Así se comparan los resultados experimentales con los difractogramas obtenidos por el programa LAZY-PULVERIX y se observa que el grupo espacial que más se aproxima a los espectros de rayos-X experimentales es el $Fm\bar{3}m$ ⁽³⁾ de simetría ortorrómbica.

Los espaciamentos 'd' de los patrones en polvos y los parámetros de la red de las estructuras reportadas, se realizaron considerando las correcciones del error instrumental ($\pm 0.005 \text{ \AA}$) esto es adicionando un patrón estándar interno, KCl ($a = 6.2931 \text{ \AA}$) o SiO_2 (α -cuarzo). Así, los valores de los espaciamentos 'd' observados se corrigieron con las líneas del estándar interno. Una vez obtenidos los espaciamentos 'd' corregidos, se procedió a calcular los parámetros de la celda unitaria con el programa PARAM⁽⁴⁾.

El programa se compone de dos partes:

1. Se obtienen los valores de los parámetros de la red y el volumen de la celda unitaria, proporcionando la radiación utilizada, la simetría de la celda y los valores de los ángulos de los índices (*kh*) utilizados.
2. Se obtienen las distancias interplanares, proporcionando la posición de los átomos en la estructura, simetría de la celda y el valor de las reflexiones de la estructura. Esto solo procede para estructuras que tienen como máximo tres átomos.

Para los sistemas en estudio, se observó en los espectros de

rayos-X, que la celda que mejor se ajustaba era la ortorrómbica de grupo espacial $F_{mmm}^{(3)}$, aunque en algunos casos se eligió una celda pseudotetragonal⁽⁵⁾.

3.4.2. Identificación de soluciones sólidas.

El método experimental que se usó para estudiar las soluciones sólidas fue el de difracción de rayos-X en polvos. Se utilizaron dos procedimientos para observar las ss.

Una fue analizando cualitativamente los patrones de polvos de la estructura cristalina, sin medir los patrones detalladamente, sino sólo observando el desplazamiento interplanar 'd', al superponer los espectros de las diferentes composiciones estudiadas.

La segunda forma fue la medición cuidadosa del patrón de polvos para obtener información acerca de la composición de la solución sólida. Normalmente, se observa la contracción o expansión de la celda unitaria al variar la composición del compuesto que forma la ss, esto se obtiene por las mediciones de los parámetros de red o de los espaciamentos interplanares 'd' con composición x.

3.4.3. Mediciones de resistencia en función de la temperatura.

Las muestras que se utilizaron para realizar las mediciones de resistencia eléctrica fueron en forma de pastilla de varias dimensiones (del orden 2.16 1.30 9.39 mm³, 0.95 1.57 0.90 mm³, etcétera), sinterizadas a temperaturas de 800 - 860°C por debajo de su punto de fusión (de 10 a 30°C), el intervalo de temperatura depende del sistema en estudio.

Se empleó la técnica de cuatro puntas, que elimina el error de medida debido a la resistencia de contacto entre la muestra y las puntas⁽⁶⁾.

Para realizar la medida se colocan cuatro electrodos de alambre de cobre (AWG 38), sobre una de las caras de la pastilla, paralelos

entre sí y dejando un espacio entre cada uno de ellos, pegandolos con una capa delgada de pasta de plata (DEMETRON). A los dos alambres ubicados en los extremos se les aplica una corriente eléctrica y los otros dos situados en el centro se mide la diferencia de potencial que aparece sobre la muestra.

Si la muestra tiene una resistencia mayor a 1 Ω , se emplea una fuente de corriente directa que genera de 100 nA hasta 10 mA.

Se usa corriente alterna para muestras que tienen una resistencia menor de 1 Ω , se emplea un multímetro (HP-3456 A) con resolución de 0.1 μ V por medio de un puente de baja resistencia (Barras-Provence), con sensibilidad de 10^{-7} ohms, al que se conectan las muestras. Es posible medir dos muestras a la vez. El termopar es de cromel/Au-7% Fe calibrado a una precisión de ± 0.1 K.

Las mediciones se realizaron para cada composición de los sistemas que se estudiaron, en un refrigerador de ciclo cerrado, conectado a una microcomputadora (HP-9845 B) la cual almacena datos del voltaje y la corriente, los cuales los procesa automáticamente para obtener el valor de la resistencia, posteriormente son graficados en función de la temperatura. El barrido de temperaturas fue desde 300 hasta 15K.

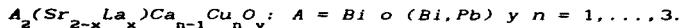
En los siguientes capítulos y apéndice se muestran los resultados obtenidos usando los métodos descritos en esta sección.

3.4. Referencias.

1. SOCABIN SARL - 9 bis, villa du Bel-Air - 75012 Paris, Francia.
2. K. Yvon, W. Jairschko, and E. Parthé, J. Appl. Crystallogr. **10**, 73 (1977).
3. R. M. Hazen et al. Phys. Rev. Lett. **60**, 1657 (1988).
4. Programa PARAM, elaborado por: J. García, F. Cruz y A. Serra, Facultad de Física, Univ. de la Habana, Cuba.
5. D. C. Sinclair, J. T. S. Irvine and A. R. West, JJAP **29** [11], L2002 - L2005 (1990).
6. R. Oviedo, SUPERCONDUCTIVIDAD EN COMPUESTOS CERAMICOS CON ESTRUCTURA Nd_2CuO_4 , tesis U.N.A.M., 1990.

CAPITULO 4.

4. CRISTALOQUIMICA DE LA FASE (2:2:0:2) EN EL SISTEMA



4.1. Introducción.

En este capítulo se informa de los efectos, tanto sobre la estructura cristalina como las propiedades físicas^(1,2), de substituir Sr por La en BSCCO, representado por la siguiente fórmula general: $A_2(Sr_{2-x}La_x)Ca_{n-1}Cu_nO_y$ donde $A = Bi \text{ o } (Bi, Pb)$ y $n = 1, \dots, 3$.

Se estudiaron tres sistemas:

1. El primero fue $Bi_2(Sr_{2-x}La_x)CuO_{6+y}$ donde se encuentra la formación de una solución sólida, de intervalo $0.4 < x < 0.6$, e isoestructural a la fase de composición (2:2:0:1) del sistema BSCCO. Se observa que al oxigenar las muestras se mejora la temperatura crítica. La composición $Bi_2(Sr_{1.6}La_{0.4})CuO_{6+y}$ presenta la máxima temperatura crítica de $T_c(R=0) = 30 \text{ K}$, que hasta el momento, ha sido la T_c más alta observada para la fase (2:2:0:1).
2. El segundo sistema estudiado es el $(Bi_{1.7}Pb_{0.3})(Sr_{2-x}La_x)CuO_{6+y}$, que presenta la coexistencia de dos fases (2:2:0:1) y (2:2:1:2) para $0.4 < x < 0.6$. Se observa que ambas fases presentan un desplazamiento en sus parámetros de red y es por eso que se considera una región en donde coexisten dos soluciones sólidas. Para esta serie de composiciones la temperatura crítica más alta encontrada es de 30.2K a resistencia cero.
3. Por último, se estudia el sistema $Bi_2(Sr_{2-x}La_x)CaCu_2O_{8+y}$, presentando un intervalo de solubilidad de $0.1 < x < 0.5$, e isoestructural a la fase (2:2:1:2). Su comportamiento es semiconductor. Cuando n toma valores mayores de 1, en el equilibrio, se observa la presencia de fase isoestructural a (2:2:1:2), CaO y CuO .

En general, para los tres sistemas se observa que los cambios de los parámetros de red se correlacionan con el radio iónico del lantano dentro de la estructura. Es probable que la introducción de un catión

de mayor carga (La^{3+}) por uno de menor carga (Sr^{2+}), provee una alternativa para incrementar la densidad de huecos en los planos de Cu-O_2 y favorecer de esta manera la superconductividad.

4.2. Antecedentes.

Con el descubrimiento de superconductores de alta temperatura de transición entre los compuestos basados en $\text{Bi}^{(3-5)}$, no se ha tenido interés de la fase (2:2:0:1) de 8K. Esto se debe a su baja T_c que presenta y a su metaestabilidad, sin embargo su estudio es importante, para elucidar el mecanismo que causa esa gran diferencia de temperaturas de transición superconductoras observada en las otras dos fases (2:2:1:2) de 80K y (2:2:2:3) de 110K presentes en el sistema Bi-Sr-Ca-Cu-O .

Es bien sabido que cambios del comportamiento de los planos $\text{Bi}_2 - \text{O}_2$ en la estructura electrónica cerca de la superficie de Fermi, pueden ser posibles con las sustituciones catiónicas de elementos de valencia mixta⁽⁶⁾. Con tales cambios se pretende estudiar la posible alteración de la densidad de huecos en los planos de Cu-O_2 y por ende, las propiedades superconductoras.

Se estudiaron las siguientes serie de sistemas:

- a) Bi-Sr-Cu-O .
- b) $(\text{Bi, Pb})\text{-Sr-Cu-O}$.
- c) Bi-Sr-Ca-Cu-O .

Donde se sustituyó átomos de lantano por átomos de estroncio. Se encuentra la estabilidad de las fase [(2:2:0:1) y (2:2:1:2)] en equilibrio termodinámico con composición y se miden sus propiedades de transporte.

Al realizar los experimentos presentados en esta tesis aparecieron en la literatura informes relacionados a este sistema.

Akimitsu⁽⁷⁾ reporta una $T_c \cong 10\text{K}$ en el sistema $\text{Bi}(\text{Sr}_{0.9}\text{La}_{0.10})\text{CuO}_y$. Onada et al.⁽⁸⁾ estudian el sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{SrCuO}_y$ en un intervalo de $0.0 < x < 1$, observan en algunas composiciones, pequeñas cantidades de SrCu_2O_2 . Además la sustitución parcial de bismuto por lantano da un valor de $T_c^{(\text{medio})}$ intermedio cerca de 20K.

Kijima et al.⁽⁹⁾ estudian la composición $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_z\text{CuO}_y$ ($x = 0.3 - 0.6$, $z = 0.2 - 0.3$), encuentran una caída de 27K y a $R = 0$ de 5K, con estructura cristalina ortorrómbica de dimensiones $a = 0.538$, $b = 5.42$ x n y $c = 2.43$ nm donde n es 4.3.

Den et al.⁽¹⁰⁾ estudian el sistema $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2.7-0.3}\text{La}_{0.3}\text{Cu}_2\text{O}_y$ y encuentran que tiene una T_c de 9K. También, proponen que la fase de composición (2:3:0:2) tiene la concentración de huecos más alta. La concentración 'p' la miden en el plano $[\text{Cu-O}]^{+p}$ cuando $x = 0.0$ y $p = 0.3$. La relación entre 'p' y la composición 'x' es la siguiente: $p = 0.3 - x/2$. El ión con que se envenena tiene un efecto en el factor $x/2$.

Ku et al.⁽¹¹⁾ reportan el sistema $\text{Bi}_2(\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x)\text{CuO}_{6-y}$ en el que observan una región de fase pura en el rango de composición de $0.0 < x < 1$. La temperatura crítica más alta que reportan a $R = 0$ es de 19K cuando $x = 0.5$.

A diferencia de Ku et al.⁽¹¹⁾, Darriet et al.⁽¹²⁾ reportan que la formación de la solución sólida en $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+d}$: $0.2 < x < 1$ es de solubilidad parcial y no total como obtienen Ku et al.⁽¹¹⁾ Además isoestructural a BSCO de estructura ortorrómbica. Las muestras son preparadas a 800°C y en los espectros de rayos-X no se observan cambios.

Den et al.⁽¹³⁾ estudiaron el sistema de Bi-Sr-La-Cu-O y encuentran una $T_c \approx 8\text{K}$, sin analizar la estructura.

Es probable que todas esas irregularidades en la observación de las diferentes temperaturas se deban a que el sistema no se encuentra completamente en equilibrio termodinámico.

En nuestro caso se obtuvo una temperatura crítica de 30K ($R = 0$), que hasta el momento, esta ha sido la T_c más alta observada para la estructura de un plano de Cu-O_2 .

4.3 Sistema $\text{Bi}_2(\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x)\text{CuO}_{6+y}$: $0 < x < 0.6$.

4.3.1. Parte experimental.

El proceso experimental que se emplea en este sistema, está descrito en el capítulo 3, con algunas variantes.

Inicialmente, las mezclas de diferentes composiciones fueron pastilladas y calentadas lentamente desde una temperatura de 600°C hasta 800°C por 12 horas, después las pastillas fueron molidas y nuevamente pastilladas. La temperatura de reacción fue de 860°C por 1 a 60 días, seguidas de un enfriamiento brusco.

En particular, este sistema presenta un equilibrio termodinámico lento y por ello fue necesario utilizar largos tiempos de reacción para obtener la fase (2:2:0:1) en forma pura.

El procedimiento de oxigenación que se lleva a cabo es el que se indica en la Sección 3.3.3.

4.3.2. Resultados y discusión.

Durante el estudio de este sistema, se encuentra la formación de una solución sólida e isoestructural a la fase (2:2:0:1). La solución sólida se representa con la siguiente fórmula general: $\text{Bi}_2(\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x)\text{CuO}_{6+y}$ (BSLCO_{ss}). El intervalo es entre $0.4 < x < 0.6$, tanto en aire como en flujo de oxígeno.

En la Tabla 4.1 se muestran, algunas características de las composiciones preparadas del sistema BSLCO_{ss}, con respecto a su temperatura crítica y fases en equilibrio al ser enfriadas rápidamente, observadas por difracción de rayos-X tanto en aire como en flujo de oxígeno.

De la Tabla 4.1, se ve que el incremento en el contenido de La, incrementa las temperaturas críticas hasta llegar a un máximo: cuando $x = 0.4$, $T_c(R=0) = 28\text{K}$ en aire y $T_c(R=0) = 30\text{K}$ en flujo de oxígeno. De los valores de resistencia obtenidos, se observa que el sistema presenta una transición superconductor a una semiconductor, esto también ha sido observado por Maeda y colaboradores⁽⁶⁾. Una posible explicación de este fenómeno es que al irse incrementando el contenido de La en el sistema, la valencia formal del cobre favorece la concentración de huecos y se observa una superconductividad, pero a medida que la valencia de cobre se aproxima a 2, el sistema muestra un comportamiento semiconductor^(6,14).

La Figura 4.1, muestra las mediciones de resistencia de algunas

composiciones en función de la temperatura. El ancho de la transición se atribuye a posibles inhomogeneidades en la muestra, como tamaño de partícula, hidratación, etcétera.

Tabla 4.1.

Características del sistema $\text{Bi}_2(\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x)\text{CuO}_{6+y}$ en aire y flujo de oxígeno: composición (x), temperatura crítica (K) y fases observadas por difracción de rayos-X.

Composición x	en aire		en oxígeno	
	T_c (K)	Fases	T_c (K)	Fases
0.0	—	B+SC	—	SC
0.1	15	B+H+A	17.5	B+H
0.2	21	B+H	21.0	B+H
0.3	24	B+H	21.0	B+H
0.4	28	B	30.0	B
0.5	26	B	25.0	B
0.6	—	B	—	B

B: (2:2:0:1), SC: fase semiconductor⁽¹⁴⁾, H: (2:2:1:2) y A: (2:2:2:3).

De acuerdo al análisis por difracción de rayos-X se observa fases cristalinas isoestructurales a las composiciones (2:2:0:1), (2:2:1:2) y (2:2:2:3).

Cuando $x = 0.0$ se obtiene la fase (2:2:0:1) reportada por Roth et al.⁽¹⁵⁾, de comportamiento semiconductor⁽¹⁴⁾. Para esta composición la temperatura que se utiliza es de 800°C por 1 a 90 días, ya que se observa que a temperaturas más elevadas, la muestra empieza a fundir.

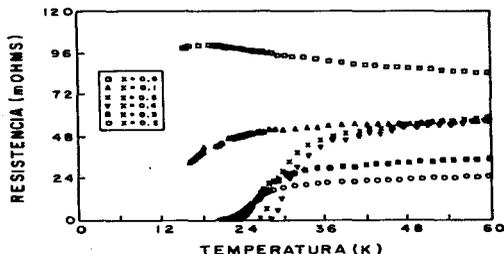


Figura 4.1. Curvas de resistencia *versus* temperatura de las composiciones $0.1 < x < 0.6$ del sistema BSLCO_{ss}.

Probablemente no se obtiene la fase de comportamiento superconductor que existe en $BSCO_{ss}$, debido a que se utiliza una temperatura de sinterización más elevada que la reportada por Sinclair et al.⁽¹⁶⁾

Para $0.1 < x < 0.3$ se observa la mezcla de dos o tres fases isoestructurales a las composiciones: (2:2:0:1), (2:2:1:2) y (2:2:2:3).

Este resultado es interesante por tres motivos:

- i) las fases isoestructurales de composición (2:2:1:2) y (2:2:2:3) pueden ser termodinámicamente estables sin la presencia de calcio en el sistema $Bi_2(Sr_{2-x}La_x)CuO_{6+y}$.
- ii) la temperatura de reacción que se utiliza (860°C), las estabiliza a la temperatura de 860°C, en que se enfría la muestra.
- iii) el átomo de lantano actúa como calcio y se forman las fases superconductoras isoestructurales a las composiciones (2:2:1:2) y (2:2:2:3).

Cuando la estabilidad termodinámica de la fase (2:2:0:1) es mayor que las otras dos fases (2:2:1:2) y (2:2:2:3), la fase (2:2:0:1) predomina y se forma pura, esto sucede cuando $x > 0.4$.

A partir de $x = 0.4$, obtenemos la fase de composición (2:2:0:1) en forma pura y observamos un desplazamiento de los ejes cristalográficos por lo que determinamos la formación de una solución sólida. Este desplazamiento se observa de los difractogramas obtenidos experimentalmente de las muestras preparadas, y se muestra en la Figura 4.2.

Probablemente el oxígeno favorece las propiedades superconductoras en el sistema $BSLCO_{ss}$, a temperaturas cercanas al punto de fusión (900°C) de las muestras, ya que puede cambiar los estados de oxidación del Bi, Pb y Cu las cuales propician el mecanismo de bombeo de huecos a los planos de $Cu-O_2$.

La diferencia que presentaron los patrones de DRX cuando las muestras fueron colocadas en flujo de oxígeno, fue la presencia de las líneas de mayor intensidad, probablemente se forma un polimorfo o una superestructura de la fase (2:2:0:1) y que es la que propicia la temperatura crítica elevada. Para el estudio del polimorfo es necesario conocer el diagrama de fases en equilibrio termodinámico, sería necesario realizar un trabajo exhaustivo en la determinación del

diagrama de fases.

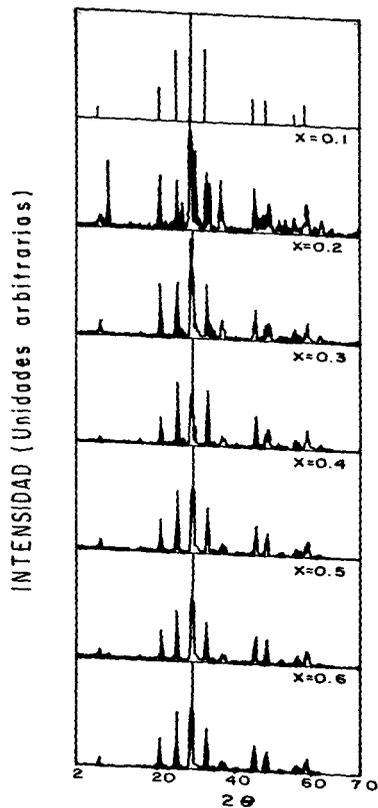


Figura 4.2. Espectros de difracción de rayos-X, usando el método de polvos. En la parte superior está representado el patrón generado por el programa LAZY-PULVERIX de la fase de composición (2:2:0:1) en el sistema BSCO.

En la Tabla 4.2, se reportan los valores de las distancias interplanares 'd', e intensidades (I/I_0) calculadas como observadas, así sus respectivos índices (hkl).

Tabla 4.2.

Patrón de difracción de rayos-X en polvos de la composición $\text{Bi}_2(\text{Sr}_{1.6}\text{La}_{0.4})\text{CuO}_{6+y}$.

	d(obs.)	I(obs.)	d(calc.)	I(calc.)	h k l
1.	12.2180	12.6	12.3000	9.86	0 0 2
2.	4.0877	37.6	4.1000	15.12	0 0 6
3.	3.7805	1.0	3.7841	3.57	1 1 1
4.	4.5369	64.0	3.4699	64.98	1 1 3
5.	3.0687	64.3	3.0750	29.00	0 0 8
6.	3.0204	100.0	3.0221	100.00	1 1 5
7.	2.7259	20.0	2.7090	34.16	0 2 0
8.	2.7064	39.0	2.7070	34.08	2 0 0
9.	2.6788	1.0	2.6456	1.87	0 2 2
10.	2.6635	1.0	2.6437	1.86	2 0 2
11.	2.5888	12.7	2.5893	5.82	1 1 7
12.	2.4670	1.0	2.4791	0.20	0 2 4
13.	2.4605	1.0	2.4776	0.20	2 0 4
14.	2.4594	14.1	2.4600	4.77	0 0 10
15.	2.2606	1.0	2.2602	1.99	0 2 6
16.	2.2553	1.0	2.2590	1.99	2 0 6
17.	2.0329	29.1	2.0500	2.61	0 0 12
18.	2.0098	1.0	2.0319	16.11	2 0 8
19.	1.9378	10.0	1.9312	12.83	1 1 11
20.	1.9241	21.7	1.9148	20.85	2 2 0
21.	1.9002	1.0	1.8921	0.13	2 2 2
22.	1.8433	1.0	1.8283	0.04	2 2 4
23.	1.8070	11.4	1.8206	1.51	2 0 10
24.	1.7001	1.0	1.7090	0.02	1 3 1
25.	1.6992	16.1	1.6965	7.41	1 1 13
26.	1.6810	5.0	1.7080	0.02	3 1 1
27.	1.6802	14.9	1.6770	4.25	1 3 3
28.	1.6240	21.2	1.6255	9.14	2 2 8
29.	1.6239	10.0	1.6179	9.29	1 3 5
30.	1.6050	1.0	1.6171	9.26	3 1 5
31.	1.5504	10.0	1.5392	1.08	3 1 7
32.	1.5475	1.0	1.5375	2.63	0 0 16
33.	1.3949	1.0	1.3993	1.55	2 2 12
34.	1.3584	1.0	1.3595	1.86	3 1 11

La celda unitaria es de simetría ortorrómbica.

Las posiciones de los picos fueron corregidos con KCl como se indica en la Sección 3.4.1.

Las Tablas 4.3 y 4.4 muestran los valores de los parámetros de la

red, el volumen con composición (x) en aire y flujo de oxígeno.

Tabla 4.3.

Parámetros de la red del sistema BSLCO_{SS} de celda unitaria ortorrómbica e isoestructural a la fase (2:2:0:1).

Composición				Parámetros de la red (Å)			Volumen
1/2Bi ₂ O ₃ :SrO:1/2La ₂ O ₃ :CuO				a(±0.001)	b(±0.001)	c(±0.01)	(Å ³)
40	: 40:	0	:20	5.375	5.360	23.76	684.5
40	: 38:	2	:20	5.370	5.408	24.39	708.6
40	: 36:	4	:20	5.368	5.392	24.29	703.2
40	: 34:	6	:20	5.378	5.395	24.48	710.5
40	: 32:	8	:20	5.375	5.398	24.35	706.7
40	: 30:	10	:20	5.388	5.412	24.38	711.1
40	: 28:	12	:20	5.375	5.401	24.43	709.4

Tabla 4.4.

Parámetros de red en flujo de oxígeno del sistema BSLCO_{ss}.

Composición				Parámetros de la red (Å)			Volumen
1/2Bi ₂ O ₃ :SrO:1/2La ₂ O ₃ :CuO				a(±0.001)	b(±0.001)	c(±0.01)	(Å ³)
40	: 40:	0	:20	5.348	5.388	23.17	667.9
40	: 38:	2	:20	5.323	5.335	23.94	680.1
40	: 36:	4	:20	5.324	5.349	23.94	681.9
40	: 34:	6	:20	5.331	5.349	23.75	677.4
40	: 32:	8	:20	5.385	5.402	23.49	683.4
40	: 30:	10	:20	5.338	5.361	23.36	668.8
40	: 28:	12	:20	5.359	5.380	23.53	678.7

Una forma de ilustrar la variación de los parámetros de la red se muestra en las Figuras 4.3 y 4.4. Se observa un efecto no monotono cuando $x \leq 0.40$ y posiblemente es debido a la presencia de la formación de la solución sólida que a la vez propicia una alta temperatura de transición superconductor.

De estos parámetros, podemos ver que a medida que se aumenta el contenido de lantano, la estructura tiende hacerse más ortorrómbica, no favoreciendo las propiedades eléctricas, por lo que es probable que exista un límite de defectos que favorecen a las propiedades eléctricas o bien que la transición tetragonal - ortorrómbica favorece la

superconductividad. Al igual que Sleight⁽¹⁶⁾ consideramos que es necesario tener un determinado número de defectos (dislocaciones o puntuales) para que se lleve a cabo la superconductividad, ya que si se obtiene la estructura sin defectos, esta no presenta propiedades de transporte.

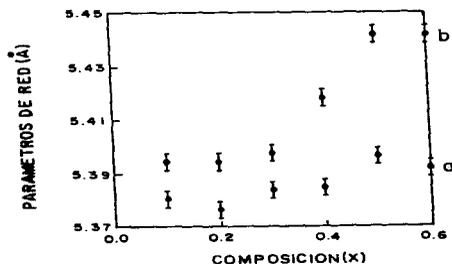


Figura 4.3. Gráfica de los ejes cristalográficos a y b del sistema BSLCO_{ss}.

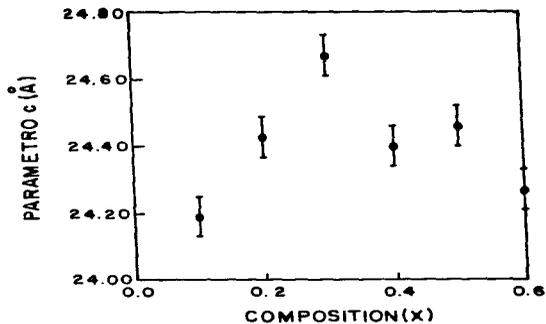


Figura 4.4. Gráfica del eje cristalográfico c del sistema BSLCO_{ss}.

La solución sólida se esquematiza en el diagrama de fases cuaternario 'parcial' en el 'subsólido' a 860°C en aire (ver Figura

4.5). Parte de este diagrama fue reportado por Sinclair et al.⁽¹⁷⁾.

En el diagrama de fases cuaternario *parcial* indicamos la región de la solución sólida. Los cuadros semillenos indican la presencia de varias fases (ver Tabla 4.1) y los cuadros llenos de una sola fase de composición (2:2:0:1).

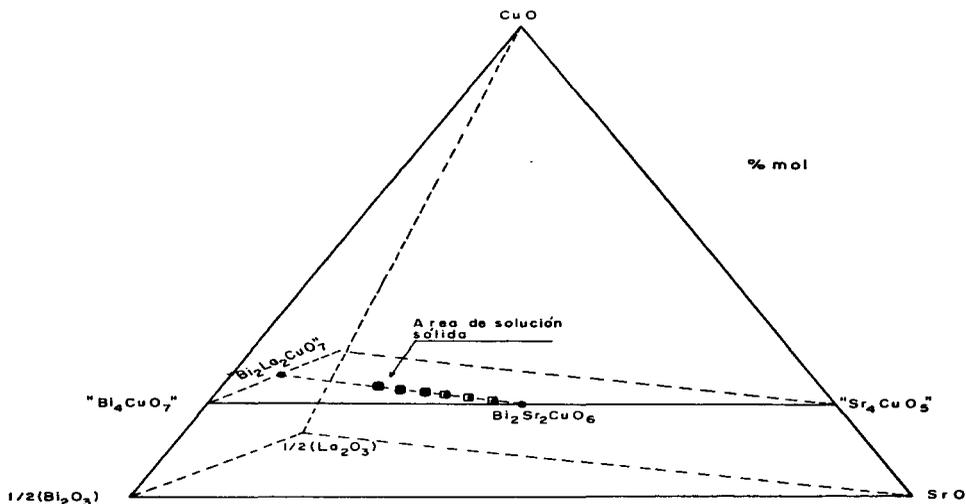


Figura 4.5. Diagrama de fases cuaternario '*parcial*'.

Sería necesario verificar si existe la unión ' $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ - $\text{Bi}_2\text{La}_2\text{CuO}_7$ ' como una línea o un área. Como la composición $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ que presenta una región de solución sólida^(14,15,17), se espera que posiblemente sea un área. Porque Roth et al.⁽¹⁵⁾ presentan el estudio del sistema ternario $1/2(\text{Bi}_2\text{O}_3)$ -SrO-CuO y encuentran una área de solución sólida de composición (2:2:1), donde presenta una pequeña desviación en su estequiometría y probablemente sea de CuO menor a 1%

mol.

Creemos que nuestro objetivo se alcanzó, no sólo por la introducción de La en la estructura, sino porque los tiempos largos de reacción permitieron que las muestras policristalinas mejoraran sus propiedades macroscópicas, como la producción de una mejor conectividad y menor porosidad en los policristales.

Además el lantano probablemente favorece la cinética de formación del compuesto (2:2:0:1) en forma pura, porque Roth et al.⁽¹⁵⁾ encontraron una deficiencia de oxígeno que probablemente disminuye la cinética de formación de la composición (2:2:0:1).

4.3.3. Conclusiones.

Podemos concluir que la estabilidad termodinámica de la fase pura (2:2:0:1) se obtiene por dos medios a la vez: enfriando las muestras rápidamente y calentamiento prolongado (a 860 °C por 60 días).

También, que existe un límite de sustitución de La en la estructura, para que esta presente un comportamiento superconductor. Más allá de este límite, la estructura sigue aceptando la introducción de La, pero ahora con un comportamiento semiconductor.

Encontramos que la estructura del sistema $\text{Bi}_2(\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x)\text{CuO}_{6+y}$ es isoestructural a la fase (2:2:0:1) de simetría ortorrómbica y posible grupo espacial F_{mmm} . También se determinó el intervalo de la solución sólida de $0.40 < x < 0.60$.

4.4. Sistema $(\text{Bi}_{2-w}\text{Pb}_w)(\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x)\text{CuO}_{6+y}$: $w = 0.3$ y $0.1 < x < 0.6$.

4.4.1. Parte experimental.

La forma de preparación de las muestras de este sistema difirió ligeramente de la descrita en la Sección 3.3.2 ya que, después de que los reactivos fueron pesados, se mezclaron y se pastillaron. El inicio

del calentamiento fue de 600°C llegando hasta 800°C, incrementando la temperatura lentamente. Después de aproximadamente 6 horas, las muestras se sacaron de la mufla y se molieron. Una vez homogenizado el tamaño de partícula, las muestras se volvieron a pastillar y se les fue elevando la temperatura hasta 860°C, dejándolas por espacio de 15 a 180 días.

El proceso de oxigenación que se llevó a cabo es el descrito en la Sección 3.3.3; para este sistema el tiempo de duración en flujo de oxígeno fue de 2 horas.

Las posiciones de los picos fueron corregidos con KCl como se indica en la Sección 3.4.1.

4.4.2. Resultados y discusión.

En este sistema se estudiaron las composiciones que están descritas en la Tabla 4.5, en aire.

Tabla 4.5.

Algunas características del sistema $(\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3})(\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x)\text{CuO}_{6+y}$ en aire: composición (x), temperatura crítica (K), fases observadas en difracción de rayos-X y el tratamiento térmico como la temperatura (°C) y tiempo de reacción (días).

Composición x	T _c (K)	Fases observadas en DRX	Tratamiento térmico T (°C) t (día)	
0.1	15 ^{calda}	2:2:0:1+2:2:1:2	860	15
	20 ^{calda}	2:2:0:1+2:2:1:2	860	180
0.2	20 ^{calda}	2:2:0:1+2:2:1:2	860	15
	18 ^{R=0}	2:2:0:1+2:2:1:2	860	180
0.3	24 ^{R=0}	2:2:0:1+2:2:1:2	860	180
0.4	30 ^{R=0}	2:2:0:1+2:2:1:2	860	180
	15 ^{calda}	2:2:0:1+2:2:1:2	860	180
0.5	30 ^{calda}	2:2:0:1+2:2:1:2	860	180
0.6	15 ^{calda}	2:2:0:1+2:2:1:2	860	180

Se encuentra que la máxima temperatura crítica a resistencia cero es de 30.2K. Notamos que las muestras son isoestructurales a las fases de composición (2:2:0:1) y (2:2:1:2). También se observa en los difractogramas de rayos-X (Figura 4.6), la fase (2:2:0:1) que está en

mayor proporción a la otra fase (2:2:1:2), afectando así la temperatura de transición superconductor.

De la Figura 4.6 se observa en la parte superior el patrón de rayos-X generado por el programa LAZY-PULVERIX y le prosiguen los difractogramas del sistema $(\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3})(\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x)\text{CuO}_{6\pm y}$ con $0.1 < x < 0.6$.

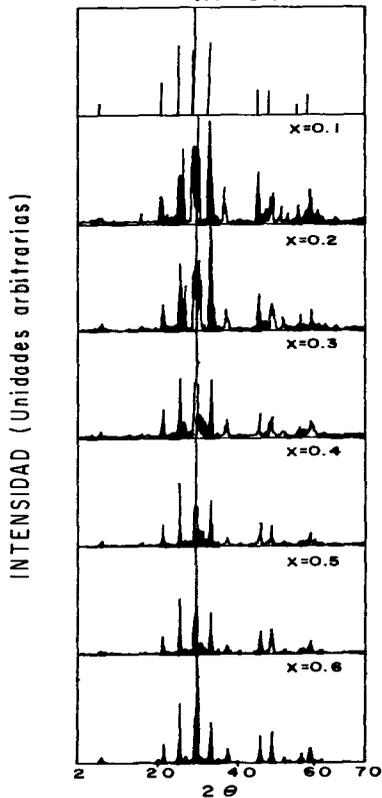


Figura 4.6. Difractogramas de rayos-X en aire del sistema $(\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3})(\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x)\text{CuO}_{6\pm y}$.

El hecho de que en largos tiempos de reacción se alcance la estabilidad termodinámica de las dos fases (2:2:0:1) y (2:2:1:2) parece indicar que se trata del área de dos fases. Otra evidencia es la disminución y el aumento de los ejes cristalográficos a y b con composición (x).

Si observamos la Tabla 4.6, podemos ver que existe una variación en los parámetros de la red y volumen de la fase (2:2:0:1) con composición x . Esa variación es explicable si asumimos que nos encontramos en el área de formación de dos soluciones sólidas, ya que observaríamos cualitativamente el desplazamiento de la fase (2:2:1:2). Faltaría por determinar esa área, lo que sólo es posible estudiando su diagrama de fases.

Tabla 4.6.

Variación de los parámetros de la red con composición, isoestructural a la composición (2:2:0:1) del sistema $(\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3})(\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x)\text{CuO}_{6+y}$.

Composición x	Parámetros de la celda unidad			Volumen (Å^3)
	$a(\pm 0.001)$	$b(\pm 0.001)$	$c(\pm 0.03)$ (Å)	
0.1	5.383	5.393	24.01	697.02
0.2	5.370	5.385	24.06	695.75
0.3	5.364	5.380	23.53	679.03
0.4	5.372	5.395	23.51	681.36
0.5	5.384	5.406	23.75	691.21
0.6	5.385	5.402	23.31	678.10

Al observar las curvas de resistencia en función de la temperatura obtuvimos un decrecimiento gradual en la caída de la temperatura de transición superconductor, sin que alcanzara a caer la curva hasta resistencia cero. Sólo observamos $R = 0$ cuando $x = 0.2, \dots, 0.4$ con 180 días de reacción.

Examinamos por difracción de rayos-X este sistema al llevarse a flujo de oxígeno y no se observaron cambios en las estructuras [(2:2:0:1) y (2:2:1:2)]. Las mediciones de resistencia en función de la temperatura mostraron caídas de las curvas, sin llegar ninguna de ellas a ser superconductoras. Probablemente el efecto del Pb en este sistema es el que cambia los portadores de carga que favorecen las propiedades eléctricas y es por eso que no se obtienen buenas propiedades superconductoras.

4.4.3. Conclusiones.

Se observa que la fase isoestructural a la composición (2:2:0:1) tiende a formarse primero, y después de un calentamiento prolongado el La actúa como Ca, para formar la fase isoestructural de composición (2:2:1:2).

El calentamiento en oxígeno a 800°C por 2 horas no incrementa la temperatura crítica como en el caso del sistema anterior. Creemos que esto se debe a la coexistencia de las dos fases presentes.

4.5. Sistema $\text{Bi}_2(\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x)\text{Ca}_n\text{Cu}_{n+1}\text{O}_y$: $n = 1, \dots, 3$ y $0.1 < x < 0.5$.

4.5.1. Antecedentes.

Nos interesó observar los cambios de las propiedades del estado normal, en el sistema de fórmula general $\text{Bi}_2(\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x)\text{Ca}_n\text{Cu}_{n+1}\text{O}_y$ cuando n varía.

Parte de este sistema lo han reportado Den et al.⁽¹⁰⁾ y Zhengnan et al.⁽¹⁸⁾ difiriendo de los resultados reportados en este trabajo. Por ejemplo Den et al.⁽¹⁰⁾ reporta los compuestos $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CaCu}_2\text{O}_y$, preparando las mezclas hasta 820°C, con bajas T_c cerca de 9K. Zhengnan et al.⁽¹⁸⁾ prepararon muestras de composición nominal $(\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x)_{2.2}\text{Sr}_{1.8}\text{CaCu}_2\text{O}_y$ ($x=0, 5, 10, 15, 20, 25, 30\%$). La forma de preparación fue de 800°C por 4 horas en aire, seguido de un calentamiento a 877°C por 40 horas, enfriando lentamente hasta 500°C por 7 horas y de ahí en adelante se dejó por 40 horas en flujo de oxígeno. Estos dos trabajos varían de la forma en que se prepararon las muestras y en los cationes que se substituyeron. Ninguno de estos sistemas presentan propiedades superconductoras.

4.5.2. Parte experimental.

El método de preparación de las muestras que se llevó a cabo fue el mismo que se especifica en la Sección 3.3.2. Estas muestras no se

sometieron a una atmósfera de oxígeno. Las posiciones de los picos fueron corregidos con KCl como se indica en la Sección 3.4.1.

4.5.3. Resultados y discusión.

En la Tabla 4.6, se muestran algunas características del sistema $\text{Bi}_2(\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x)_n\text{CaCu}_{n+1}\text{O}_y$ en función de la composición. Para este caso, la fase que se observa, es identificada como isoestructural a la composición (2:2:1:2) de simetría ortorrómbica. En el periodo de uno a cuatro días de reacción, para todos los valores de n , no se alcanza el equilibrio termodinámico de ninguna de las fases presentes. Pero cuando $n = 1$, se obtiene el equilibrio termodinámico de la fase de composición (2:2:1:2), a una temperatura de 860°C tras 66 días de reacción. Así que una característica del lantano es para que entre a la estructura, se requiere tiempos de reacción prolongados, para que el sistema alcance el equilibrio termodinámico.

De la Tabla 4.7 se observa que para $n = 1$ y 2 se tiene un máximo de temperatura crítica y se lo atribuimos a la presencia de la fase de composición (2:2:1:2).

Aunque una forma de acelerar el equilibrio termodinámico, es elevar la temperatura, sin embargo en estos sistemas no es posible porque se tiene el problema de la volatilización de uno o más de los componentes del sistema, como por ejemplo, el bismuto, plomo, etcétera.

De acuerdo a los espectros de rayos-X para $n = 1$ se observa una solubilidad completa, ya que desde $0 < x < 1$ se obtiene una sola fase isoestructural a (2:2:1:2). La Tabla 4.8 presenta los valores del patrón de polvos del sistema $\text{Bi}_2(\text{Sr}_{1.6}\text{La}_{0.4})_n\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$, en donde se indican los índices (hkl), los espaciamentos ' d ' observados y calculados y las intensidades observadas y calculadas.

Se supone que el posible grupo espacial para este sistema es el F_{mmm} , porque es con el que mejor se acoplan las distancias interplanares ' $d(\text{calc.})$ ' del programa LAZY-PULVERIX.

Tabla 4.7.

Características del sistema $\text{Bi}_2(\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x)\text{Ca}_n\text{Cu}_{n+1}\text{O}_y$: composición, fases identificadas por DRX, temperatura y tiempo de reacción así como también la temperatura de transición superconductoras.

Composición		Fases observadas	Tratamiento térmico		$T_c(R=0)$
n	x	por DRX	T ($^{\circ}\text{C}$)	tiempo (d)	T_c (K)
1	0.10	2201+CuO+CaO	855	1	—
	0.15	2212	860	66	25
	0.20	2201+Cu+CaO	855	1	—
	0.30	2201+2212+CaO	855	1	27
		2212	860	66	—
	0.40	2201+2212	860	4	19
		2212	860	66	—
	0.50	2201+2212	860	4	15
		2212	860	66	—
	2	0.10	2212+2223+CuO+CaO	860	4
2212+CuO+CaO			860	66	—
0.20		2201+2212	860	4	28
		2212+CuO+CaO	860	66	—
0.30		2201+2212	860	4	28
		2212+CuO+CaO	860	66	—
0.40		2201+2212	860	4	15
		2212+CuO+CaO	860	66	—
0.50		2201+2212	860	4	15
		2212+CuO+CaO	860	66	—
3	0.10	2201+2212+2223+CuO	860	4	24
		2212+CuO+CaO	860	66	—
	0.20	2201+2212+2223+CuO	860	4	—
		2212+CuO+CaO	860	66	—
	0.30	2201+2212+2223+CuO	860	4	—
		2212+CuO+CaO	860	66	—
	0.40	2201+2212+2223+CuO	860	4	—
		2212+CuO+CaO	860	66	25
	0.50	2201+2212+2223+CuO	860	4	—
		2212+CuO+CaO	860	66	—

Se observa la formación de una solución sólida, al observar el comportamiento de los parámetros de la red (a , b y c) en función de la composición (x) que son los datos que se dan en la Tabla 4.9.

Como se ve en la Tabla 4.9, la expansión o contracción no es la misma para los tres ejes. Los ejes a y b se expanden y el eje c se contrae.

En esta serie se obtiene la estabilidad termodinámica de la fase (2:2:1:2), que es difícil de lograr en el sistema cuaternario⁽⁶⁾, tras largos tiempos de reacción, pero las propiedades superconductoras no se favorecen.

Tabla 4.8.

Patrón de difracción de rayos-X de polvos del sistema $\text{Bi}_2(\text{Sr}_{1.6}\text{La}_{0.4})\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ (860 °C/66 d).

	<i>h k l</i>	<i>d</i> (calc.)	<i>d</i> (obs.)	<i>I</i> (calc.)	<i>I</i> (obs.)
1.	0 0 2	18.5000	14.1999	33.51	46.6
2.	0 0 10	3.7000	3.7649	25.29	67.0
3.	1 1 3	3.6574	3.5472	24.58	47.1
4.	1 1 7	3.1012	3.2176	100.0	99.5
5.	0 0 12	3.0833	3.0239	21.93	89.0
6.	1 1 9	2.8022	2.8594	60.16	100.0
7.	0 2 0	2.7090	2.6958	60.70	93.2
8.	2 0 0	2.7070	2.6943	60.59	87.0
9.	0 0 14	2.6429	2.6545	18.52	15.2
10.	1 1 11	2.5273	2.5293	50.67	68.6
11.	2 0 6	2.4787	2.4252	0.14	20.9
12.	2 0 12	2.0343	2.0251	20.10	55.0
13.	2 2 0	1.9148	1.9197	46.50	42.4
14.	0 0 20	1.8500	1.8002	2.32	28.3
15.	3 1 5	1.6681	1.6565	5.24	21.5
16.	2 2 12	1.6267	1.6305	7.81	23.0
17.	1 3 9	1.5814	1.6033	5.68	27.2
18.	3 1 11	1.5259	1.5377	7.20	30.4

Celda unidad ortorrómbica: $a = 5.388 \pm 0.001 \text{ \AA}$
 $b = 5.391 \pm 0.001 \text{ \AA}$
 $c = 28.39 \pm 0.01 \text{ \AA}$

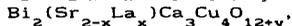
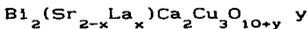
Possible grupo espacial F_{mm} .

Tabla 4.9.

Valores de los parámetros de la red (*a*, *b* y *c*) y volumen con composición (*x*) del sistema $\text{Bi}_2(\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x)\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$.

Composición <i>x</i>	Parámetros de la celda unidad <i>a</i> (±0.001) <i>b</i> (±0.001) <i>c</i> (±0.05) (Å)			Volumen (Å ³)
0.10	5.376	5.389	30.14	873.19
0.15	5.319	5.342	28.21	801.56
0.30	5.329	5.351	28.15	801.79
0.40	5.360	5.363	28.11	808.04
0.50	5.362	5.376	28.09	809.72
0.60	5.370	5.3800	27.89	805.75

Para las series:



en tiempos cortos de reacción (24 h) se obtuvieron mezcla de fase y en tiempos largos de reacción (66 d) una fase (2:2:1:2) y óxidos de calcio y cobre por lo que es posible que estemos en una región donde predominan los tres componentes.

4.5.4. Conclusiones.

Examinando el efecto del Ca en el sistema, asumimos que la primera fase que se forma es la (2:2:0:1). Para la serie $\text{Bi}_2(\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x)\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ se observa la formación de una solución sólida completa. Se obtiene la fase isoestructural a la composición (2:2:1:2), pero no se mejora la T_c .

En las otras series estudiadas, en 66 días de reacción, identificamos la formación de la fase con composición (2:2:1:2), CaO y CuO.

En el siguiente capítulo se informa de la solución sólida isoestructural a la composición (2:2:1:2) en el sistema (Bi,Pb)-(Sr,Pr)-Ca-Cu-O.

4.6. Referencias.

1. E. Chavira, A. Gama, and R. Escudero, Ceram. Supercond. Progress on High Temp. Supercond. **26**, 187 - 194 (1990).
2. E. Chavira, A. Gama, and R. Escudero, Progress on High Temp. Phys. **25**, 639-644 (1990).
3. C. Michel, M. Hervieu, M. M. Borel, A. Grandin, F. Deslandes, J. Provost, and B. Raveau, Z. Phys. **B 68**, 421 (1987).
4. J. M. Tarascon, W. R. McKinnon, P. Barboux, D. M. Hwang, B. G. Bagley, L. H. Greene, G. Hull, Y. LePage, N. Stoffel, and M. Giround, Phys. Rev. **B 38**, 8885 (1988).
5. A. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukitoki, and T. Asano, JJAP **27**, L209 (1988).
6. A. Maeda, M. Hase, I. Tsukada, K. Noda, S. Takebayashi, and K.

- Uchinokura, Phys. Rev. B **41** (10) 6418 - 6433 (1990).
7. J. Akimitsu, JJAP series 1, Superconducting Materials, 19-23 (1988).
 8. M. Onoda, M. Sera, K. Fukuda, S. Kondoh, M. Sato, T. Den, H. Sawa, and J. Akimitsu, Solid State Comm. **66**, [2], 189-193 (1988).
 9. T. Kijima, J. Tanaka, and Y. Bando JJAP **27**, [6], L1035-L1037, (1988).
 10. T. Den, and J. Akimitsu, JJAP **28**, [2], L193-196 (1989).
 11. H. C. Ku, J. B. Shi, G. H. Hwang, M. F. Tai, S. W. Hsu, D. C. Ling, M. J. Shieh, T. Y. Lin, and T. J. Watson-Yang, Proc. of the Taiwan International Symposium on Superconductivity (April 17-19, 1989), Progress in High Temp. Superconductivity, 19 eds. H. C. Ku and P. T. Wu, JJAP2 **28** [6] L923 - L925 (1989).
 12. J. Darriet, C. J. P. Soethout, B. Chevalier, and J. Etourneau, Solid State Comm. **69**, [11], 1093-1096 (1989).
 13. T. Den, A. Yamazaki, and J. Akimitsu, JJAP **27**, [9], L1620-L1622 (1988).
 14. J. A. Saggio, K. Sujata, J. Hahn, S. J. Hwu, K. R. Poeppelmeier, and T. O. Mason, J. Amer. Ceram. Soc. **72**, 849 (1989).
 15. R. S. Roth, C. J. Rawn, and L. A. Bendersky, J. Mater. Res. **5**, [1], (1990).
 16. A. W. Sleight, Physics Today **24** - 30, 1991.
 17. D. C. Sinclair, J. T. S. Irvine, and A. R. West, JJAP **29** [11] L2002 - L2005 (1990).
 18. Q. Zhengnan, B. Okai, J. Tanaka, H. Nozaki, M. Ohta, and M. Matsunaga, JJAP **28**, [7], L1131 - L1134 (1989).

CAPITULO 5.

5. SOLUCION SOLIDA ISOESTRUCTURAL A (2:2:1:2) EN EL SISTEMA (Bi,Pb)-(Sr,Pr)-Ca-Cu-O., Pb)-(Sr,Pr)-Ca-Cu-O.

5.1 Introducción.

Se estudia el efecto de la sustitución del Sr por Pr sobre las propiedades superconductoras del sistema Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O. Se obtiene una solución sólida parcial de fórmula general $(\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3})(\text{Sr}_{2-x}\text{Pr}_x)\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ de intervalo $0.18 < x < 0.40$, e isoestructural a la fase de composición (2:2:1:2) de 80K. Se encuentra la temperatura crítica más alta de 102K cuando $x = 0.20$. Probablemente la variación de la temperatura crítica se determina por cambios en la densidad de huecos en los planos Cu-O_2 . También se dan resultados de otras composiciones estudiadas.

5.2. Antecedentes.

Goodenough y sus colaboradores⁽¹⁻³⁾ describen una serie de sustituciones realizadas en los sistemas BSCO y BSCCO con Pr. 1) Para el sistema $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-y}\text{Pr}_y\text{CuO}_6$ ($0.3 \leq y \leq 0.6$) encuentra una T_c^{inicial} de 27K y cuando $y = 0.3$ y obtiene una sola fase. 2) En el sistema $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-1-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{2-2+y}\text{Cu}_2\text{O}_{8+2x}$, con $y = 0.2$, $T_c^{\text{inicial}} = 85\text{K}$; $y = 0.3$, $T_c^{\text{inicial}} = 82\text{K}$ y $y = 0.4$, $T_c^{\text{inicial}} = 70\text{K}$. Se observa que sólo obtienen caídas iniciales y no a resistencia igual a cero como se presenta en este trabajo.

El informe más reciente fue de Rao et al.⁽⁴⁾ quienes estudian el sistema $\text{Bi}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ (Ln = tierras raras, $0 < x < 1.0$) que posee la estructura $\text{Bi}_2\text{CaSr}_2\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$. Observan que cuando se sustituye Pr o Nd, el volumen de la celda unitaria se incrementa y que no hay

cambio en la morfología del cristal con la substitución completa del Ln por Ca aunque los óxidos no exhiben superconductividad.

5.3. Procedimiento experimental.

El método de preparación de las muestras se describe en la Sección 3.3.2, con las siguientes modificaciones:

- 1) El material fue pastillado a 4 Ton/cm^2 seguido de un tratamiento térmico, que se realizó calentando lentamente desde temperatura ambiente hasta 820°C por 12 horas, para que ocurriera de manera controlada la descomposición de las oxisales, ya que si se omitía este paso las pastillas explotaban. Después de esta temperatura las pastillas son molidas, prensadas y de nuevo calentadas a 860°C por 7 días. Durante este tiempo se molieron periódicamente para mantener una mayor área de contacto superficial y facilitar la reacción entre los sólidos. Las muestras fueron enfriadas rápidamente para obtener la fase de mayor temperatura de transición superconductora. Con este procedimiento se obtuvieron mejores resultados.
- 2) La síntesis fue llevada a cabo a una temperatura de 810°C por 16 - 20 horas y se sinterizaron a 860°C por 7 días, enfriandolas bruscamente como se describió previamente. Este procedimiento fue el que dio mejor resultado.

La oxigenación se llevó a cabo en forma similar a la que se señaló en la Sección 3.3.3, a una temperatura de $800 - 820^\circ\text{C}$ por 5 - 6 horas y después enfriándolas rápidamente.

La serie $(\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3})(\text{Sr}_{2-x}\text{Pr}_x)\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ se preparó dos veces para ver si su comportamiento superconductor era repetitivo y encontramos que presentan una temperatura crítica más alta. Aunque con el paso del tiempo (6 meses) al medio ambiente las muestras llegan a cambiar sus propiedades superconductoras, su temperatura crítica es menor a las obtenidas inicialmente.

5.4. Resultados y discusión.

Se estudió la composición $(\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3})(\text{Sr}_{2-x}\text{Pr}_x)\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$, sin Ca, y por difracción de rayos-X, y sólo se observa la fase de 8K. Las mediciones de transporte muestran una caída a 20K, por lo que probablemente se deba a lo siguiente:

- 1) la estructura de la fase de composición (2:2:0:1) - 8K con Pr tiene diferente estequiometría para obtener una sola fase.
- 2) es una área y no un punto en donde se obtiene la estructura (2:2:0:1) en forma pura.

Al adicionar Ca, las muestras presentan la fase (2:2:1:2) de 80K en forma pura, con una temperatura de transición alrededor de 75K con mezcla de fases. Esta es una evidencia de que los átomos de Ca son necesarios para obtener la estructura de la fase de 80K, para este sistema. Aunque existe un informe de Raveau (que no fue publicado), en que afirma que el calcio no es necesario para obtener la fase de T_c más alta.

Al mismo tiempo se estudiaron las series:

- a) $(\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3-x}\text{Pr}_x)\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$, $0.05 < x < 1$.
- b) $(\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3})(\text{Sr}_{2-x}\text{Pr}_x)\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$, $0 < x < 0.6$.
- c) otras regiones del diagrama.

La serie que presenta mayor temperatura crítica fue $(\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3})(\text{Sr}_{2-x}\text{Pr}_x)\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$.

- a) $(\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3-x}\text{Pr}_x)\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$, $0.05 < x < 1$.

Para la serie $(\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3-x}\text{Pr}_x)\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ preparamos las composiciones $x = 0.05, 0.10, 0.20, 0.25, 1.0$. Se observa por DRX que la fase obtenida era isoestructural a la composición (2:2:1:2) de 80K, para todas las composiciones. Se examina el desplazamiento de los parámetros de la red a , b y c y se obtiene un intervalo de solución sólida de $0.05 < x < 0.20$. El comportamiento de los ejes de las otras composiciones $0.25 < x < 1$ era anómalo y se encuentra solo la fase de 80K en donde podemos decir que la solubilidad es de un intervalo $0.05 < x < 1$. Cuando $x = 1.0$ la muestra no es superconductora.

Los valores de los parámetros de la red y volumen en función de la composición (x), en aire y en flujo de oxígeno se muestran en la Tabla 5.1 del sistema BPPSCCO.

La muestra de composición $x = 0.10$ no se oxigenó por quedar muy poca muestra; es por eso que no se escriben los valores de los ejes cristalográficos en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1.

Parámetros de red del sistema $(\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3-x}\text{Pr}_x)\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$.

en aire	x	0.05	0.10	0.20	0.25
a(±0.001)		5.539	5.549	5.555	5.552
b(±0.001)		5.543	5.553	5.558	5.556
c(±0.01)		31.35	31.35	31.33	31.44
V (Å ³)		964.6	965.8	967.5	970.1
en oxígeno	ñ öşüiëñö				
a(±0.001)		5.534	—	5.545	5.423
b(±0.001)		5.537	—	5.549	5.403
c(±0.01)		31.36	—	31.28	31.15
V (Å ³)		960.9	—	962.5	912.8

La Figura 5.1 muestra el comportamiento de la temperatura crítica T_c en función de la composición (x), en donde se observa un máximo a 100K en la temperatura crítica cuando $x = 0.2$ en el sistema $(\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3-x}\text{Pr}_x)\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$. Esto no indica que es la composición ideal para que presente alta T_c . Suponemos que se debe a que el Pr ayuda a los planos de $\text{Bi}_2 - \text{O}_2$ a que generen el número adecuado de huecos en los planos de $\text{Cu}-\text{O}_2$ para que se lleve a cabo la superconductividad. Probablemente se podría comprobar haciendo mediciones de termopotencia.

b) $(\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3})(\text{Sr}_{2-x}\text{Pr}_x)\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$, $0 < x < 0.6$.

En la serie $(\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3})(\text{Sr}_{2-x}\text{Pr}_x)\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ al prepararla por primera vez ($x = 0.05, 0.15, 0.20, 0.25$) encontramos temperaturas críticas altas (comparadas con las temperaturas críticas que se han reportado para esa estructura). Por ello fue necesario repetir el sistema estudiando más composiciones.

La Tabla 5.2 muestra algunas características de $(\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3})(\text{Sr}_{2-x}\text{Pr}_x)\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ como la composición (x), la temperatura crítica (en $R = 0$) y las fases observadas por difracción de

rayos-X en aire y flujo de oxígeno.

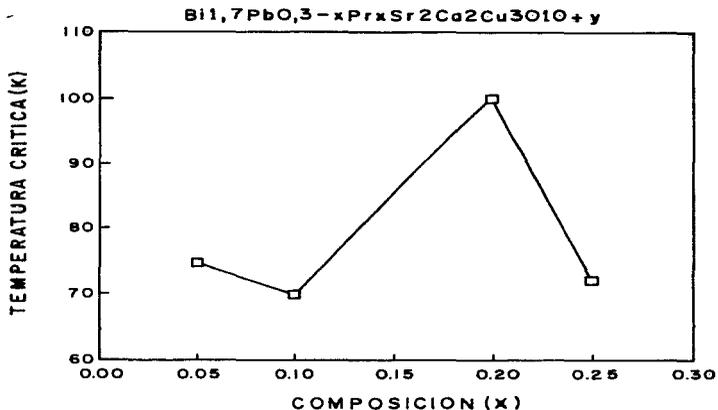


Figura 5.1. Comportamiento de la T_c versus composición (x) del sistema BPPSCCO.

Tabla 5.2

Características del sistema $(\text{Bi}_{1,7}\text{Pb}_{0,3})(\text{Sr}_{2-x}\text{Pr}_x)\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$.

Composición x	en aire		en oxígeno	
	T_c (K)	Fases	T_c (K)	Fases
0.00	100.0	H + A	96.0	H + A
0.05	95.0	H + A	94.0	H + A
0.18	75.8	H	70.0	H
0.20	102.0	H	65.0	H
0.22	75.3	H	58.0	H
0.30	71.6	H	45.0	H
0.40	52.0	H	38.0	H

donde H=2:2:1:2 y A=2:2:2:3.

Cuando $x = 0.0$ y 0.05 se nota que la temperatura crítica no es pequeña en comparación con la que se observa para la estructura (2:2:1:2), parece indicar que se debe a la presencia de la fase (2:2:2:3) de 110K como impureza de las muestras.

Notamos que cuando se incrementa el valor de x , T_c también aumenta. La máxima temperatura de transición superconductor observada para este sistema fue a $x = 0.20$, con una $T_c(R=0) = 102K$ y fase de (2:2:1:2) de 80K en forma pura. La máxima sustitución de Pr que presenta superconductividad es $x = 0.40$. Para $x \geq 0.50$ las mediciones de resistencia en función de la temperatura muestran comportamiento semiconductor.

Posiblemente la fase observada en el sistema $BPSPCCO_{ss}$ es isoestructural a la fase (2:2:1:2) de 80K, porque a todos los picos les corresponde un índice (hkl) para la celda unitaria de simetría ortorrómbica.

En las Figuras 5.2 y 5.3 se muestran los difractogramas de algunas composiciones del sistema $BPSPCCO_{ss}$ preparadas en aire y en flujo de oxígeno.

Los asteriscos muestran las reflexiones de la fase isoestructural a la (2:2:1:2) de 80K, que corresponde a la celda unitaria ortorrómbica, y las flechas indican las reflexiones (2:2:2:3) de 110K que van disminuyendo hasta la desaparición completa cuando $x = 0.18$.

La única diferencia observada en los difractogramas de las muestras preparadas en aire y en flujo de oxígeno, es el cambio de intensidad en las reflexiones de la estructura (2:2:1:2), este comportamiento lo atribuimos a efectos de orientación preferencial (texturización), al orden - desorden por el intercambio de cationes en la estructura, (pero esto no se puede afirmar ya que no se ha estudiado con detalle) o a impurezas con estructura similar a la composición (2:2:1:2) en donde hay traslape de picos.

La T_c decrece considerablemente después de que se ha calentado la muestra en atmósfera de oxígeno. Esta disminución se puede asociar a varios factores: uno es el cambio del estado de oxidación del Pr, Bi y Pb; a la reducción de la densidad de huecos en los planos $Cu-O_2$ o la creación de muchos huecos que no favorecen a la superconductividad.

En la Tabla 5.3 indicamos los valores de las reflexiones que presenta el patrón de polvos de la composición

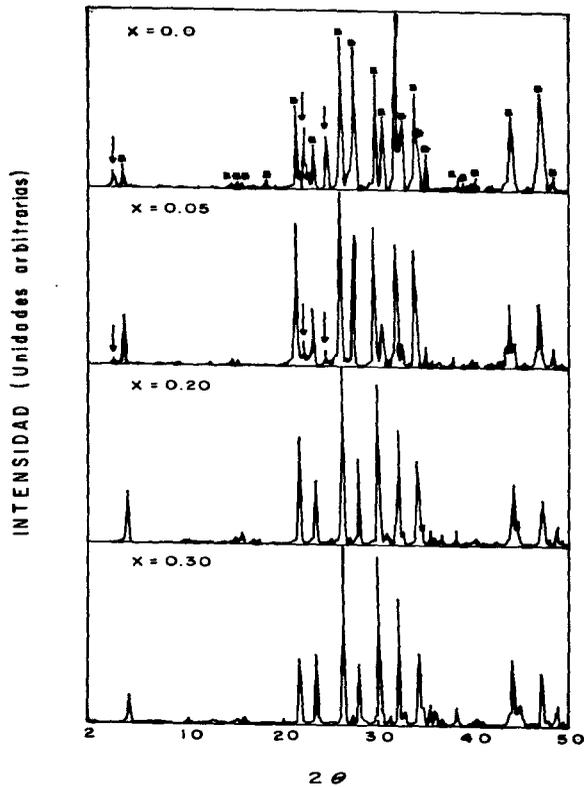


Figura 5.2. Difractogramas del sistema BPSPCCO_{1-x} en aire.

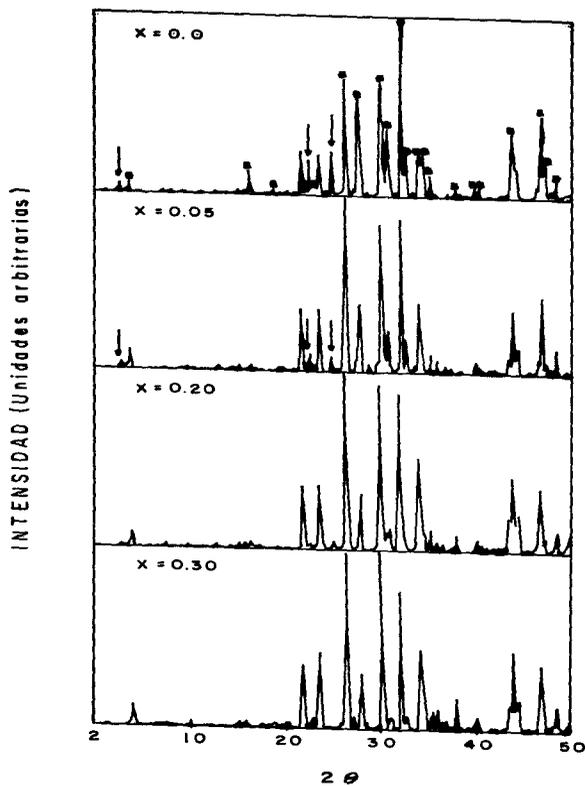


Figura 5.3. Difractogramas del sistema BPS/PCCO_{xx} en flujo de oxígeno.

Tabla 5.3.

Patrón de difracción de rayos-X en polvos de la composición
 $(\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3})(\text{Sr}_{1.8}\text{Pr}_{0.2})\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$.

	$d(\text{obs.})$	$1/l_0$	$h\ k\ l$
1.	15.4867	42.5	0 0 2
2.	5.1039	15.4	0 0 6
3.	3.8433	65.5	0 0 8
4.	3.5857	43.0	1 1 3
5.	3.2461	100.0	1 1 5
6.	3.0707	56.5	0 0 10
7.	2.8809	96.8	1 1 7
8.	2.7047	70.5	0 2 0
9.	2.7000	68.0	2 0 0
10.	2.6573	< 1	0 2 2
11.	2.5555	50.2	0 0 12
12.	2.1994	< 1	2 0 8
13.	2.0288	41.0	2 0 10, 0 2 10
14.	2.0085	< 1	1 1 3
15.	1.9119	32.6	2 2 0
16.	1.8582	19.7	2 0 12
17.	1.8036	26.9	1 1 15
18.	1.7054	< 1	2 2 8
19.	1.6432	19.4	3 1 5, 1 3 5
20.	1.6326	< 1	2 2 10
21.	1.5943	22.8	3 1 7, 1 3 7
22.	1.5764	< 1	0 2 16
23.	1.5318	20.7	2 2 12
24.	1.3530	< 1	1 3 13

$(\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3})(\text{Sr}_{1.8}\text{Pr}_{0.2})\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ isoestructural a la composición (2:2:1:2), y se les designa los índices (hkl) satisfactoriamente de acuerdo a la celda unitaria de simetría ortorrómbica; el valor de sus parámetros son los siguientes: $a = 5.398 \pm 0.001 \text{ \AA}$, $b = 5.409 \pm 0.001 \text{ \AA}$ y $c = 30.69 \pm 0.01 \text{ \AA}$.

La conducta de los parámetros de la red de los policristales con composición (x) preparados en aire y flujo de oxígeno se muestran en las Figuras 5.4 y 5.5.

El comportamiento que se observa en los ejes a y b es la tendencia de la estructura cristalina a cambiar su simetría de ortorrómbica a tetragonal en presencia de oxígeno. El eje a se acerca al eje b y c va decreciendo con composición (x), este hecho se puede interpretar como una indicación de que los iones $\text{Pr}^{3+/4+}$, $\text{Bi}^{3+/5+}$ y

$Pb^{2+/4+}$ funcionan con valencia mixta.

El comportamiento de los parámetros de la red, cuando las muestras son calentadas en flujo de oxígeno, es esencialmente el mismo que con las muestras que no han sido oxigenadas.

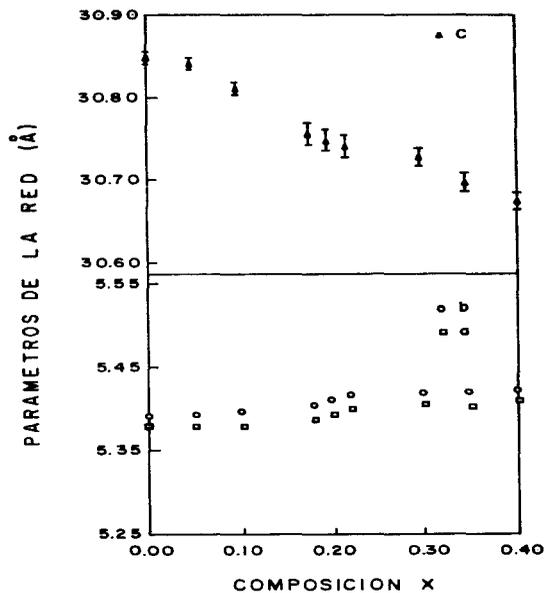


Figura 5.4. Parámetros de red (a, b y c) en función de la composición (x) del sistema BPSPCCO en aire.

Se caracterizó la formación de una solución sólida parcial, donde el Pr sustituye al Sr y se propone un mecanismo complejo de solución sólida, donde el catión de menor carga (Sr), se substituye por uno de mayor carga (Pr) y al mismo tiempo se crean vacantes aniónicas, manteniéndose el balance de carga, en la fórmula general $(\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3})(\text{Sr}_{2-x}\text{Pr}_x)\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ para el intervalo $0.18 < x < 0.50$. Consideramos que el sistema no exhibe una solubilidad sólida completa porque con $x < 0.05$ se encuentra como impureza la fase (2:2:2:3).

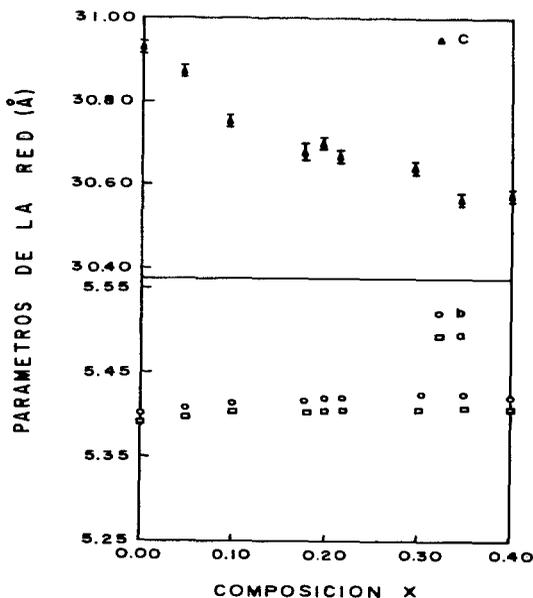


Figura 5.5. Parámetros de red (a, b y c) en función de la composición (x) del sistema BPSPCCO_{ss} en flujo de oxígeno.

Las distancias interplaneres ($d(\text{calc.})$) y las intensidades ($I(\text{calc.})$) calculadas se dan en la Sección 4.5.3 Tabla 4.2.

En las Figuras 5.6 y 5.7 mostramos una serie de curvas de resistencia en función de la temperatura cuando $x = 0.05, 0.18, 0.20$ y 0.40 en aire y oxígeno.

En estas curvas se observa que incrementando el contenido de Pr, la T_c va aumentando hasta obtener un máximo en $x = 0.20$, $T_c(R=0) = 102\text{K}$ y después decrece hasta obtener finalmente un comportamiento semiconductor.

Se comparan las curvas en flujo de oxígeno con las de aire, se observa que la transición superconductor es más ancha (impurezas, hidratación, etc.), así que probablemente, el oxígeno para este sistema no favorece las propiedades superconductoras. Sería conveniente hacer mediciones de susceptibilidad magnética para saber si toda la muestra es superconductor o no lo es. Cuando $x = 0.20$ se logra la concentración óptima de huecos para que el sistema presente buenas propiedades eléctricas.

Este sistema BPSPCCO_{ss} se prueba en flujo de argón y se observa que se inhibe totalmente la superconductividad. También se nota que si las muestras otra vez se vuelven a poner en flujo de oxígeno, las propiedades superconductoras ya no son las mismas, bajaban mucho de su valor inicial, es por eso que probablemente las propiedades eléctricas de este sistema no son reversibles.

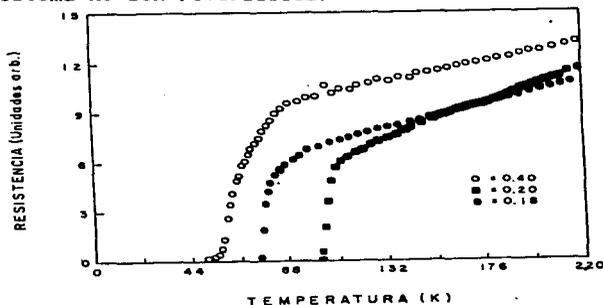


Figura 5.6. Curvas de resistencia versus temperatura del sistema BPSPCCO_{ss} cuando x toma los valores de 0.05, 0.18, 0.20 y 0.40. En aire.

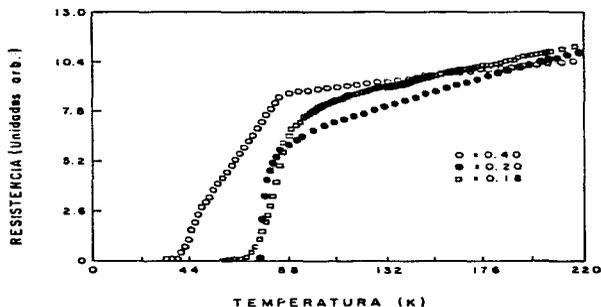


Figura 5.7. Curvas de resistencia *versus* temperatura en flujo de oxígeno del sistema BPSCCO_{xx}.

En general, las causas por las cuales se parte de una estequiometría y al final del proceso se obtiene una fase pura con otra estequiometría son las siguientes:

1. las impurezas de otras fases son tan pequeñas ($\approx > 3 \%$) que no se observan por difracción de rayos-X, o probablemente las líneas correspondientes a las impurezas quedan apantalladas con las intensidades de los picos obtenidos de la fase sintetizada.
2. el exceso de calcio y cobre, probablemente actúen como flujo y estén en fase amorfa no pudiéndose detectar por difracción de rayos-X.
3. probablemente a la par se forma la fase pura del sistema $[\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Cu}_2\text{O}_{2+8y}]^{(1)}$ que también presenta la estructura (2:2:1:2), no pudiéndose detectar la fase, ya que las distancias de las reflexiones son prácticamente las mismas, sin embargo no se pudo determinar. Por otro lado el sistema $[\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Cu}_2\text{O}_{2+8y}]^{(1)}$ no da temperaturas críticas altas, aunque para $x = 0.20$ da la máxima T_c de 85K.
4. la muestra está muy bien homogenizada y la cantidad de calcio y cobre en exceso sea muy pequeña que no se puede detectar por difracción de rayos-X.

Para comprobar si la estequiometría de partida fue la correcta para obtener la composición (2:2:1:2), se preparo la composición

$(\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3})(\text{Sr}_{1.8}\text{Pr}_{0.2})\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ y se obtuvo la mezcla de fases (2:2:0:1) y (2:2:1:2) esto parece indicar que al substituir Sr por Pr, la estequiometria de las fases superconductoras cambia.

Se observa que estas muestras cambian sus propiedades superconductoras con el tiempo⁽⁵⁾ despues de sies meses de ser preparadas. La temperatura critica va decreciendo con composición en lugar de tener un máximo de temperatura critica como en el caso anterior como se observa en las Tabla 5.2 se obtiene un máximo cuando $x = 0.05$ y se debe a la presencia de la fase de alta temperatura crítica. Al observar el comportamiento de los parámetros de red con composición (x) se nota que cambian mucho y se atribuye a la valencia mixta que presentan el Pr, Bi y Pb. En la Tabla 5.4 se muestran los valores de los parámetros de red de las muestras en aire.

Después de un cierto tiempo (6 - 12 meses), en que nuevamente fueron obtenidos los espectros de DRX, se encontró que los parámetros a , b y c de las fases (2:2:2:3) y (2:2:1:2) presentes tienen diferentes valores, esto parece indicar que en cada composición (x) los átomos de praseodimio, bismuto o plomo tienen diferentes estados de oxidación.

Tabla 5.4.

Comportamiento de los ejes cristalográficos a , b y c después de 6 meses de haber reaccionado el sistema BPSPCCO.

..

Composición x	DRX	Parámetros de red			Volumen (Å^3)
		$a(\pm 0.001)$	$b(\pm 0.001)$	$c(\pm 0.05)\text{Å}$	
0.05	H+A	5.430	5.436	30.98	914.45
0.18	H	5.432	5.435	30.60	903.40
0.20	H	5.435	5.449	31.09	920.74
0.30	H	5.408	5.425	30.53	895.70
0.40	H	5.442	5.449	30.70	910.36

c) Otras regiones del diagrama.

Por último, se presenta otra serie de composiciones que fueron estudiadas y que exhiben superconductividad. Algunas están muy cerca en composición de las ya reportadas^(6,7) en la Tabla 5.2. La Tabla 5.5 muestra algunas características de las composiciones estudiadas como su temperatura crítica, temperatura y tiempo de reacción.

Se observa que el predominio de las composiciones (2:2:1:2) y (2:2:2:3) comprenden una región amplia del diagrama, por lo que parece

interesante trabajar otras regiones para encontrar la zona de composición que presente la temperatura superconductoras más alta.

Tabla 5.5.

Características generales de las composiciones de estudio.

Bi ₂ O ₃ :PbO: SrO: Pr ₆ O ₁₁ : CaO: CuO	T _c (K)	Temp. (°C)	tiempo(d)
19 : 3: 20 : 0.30 : 23:34	72	860	30
7 : 5: 7 : 0.20 : 32:48	58	860	30
	28	870	6
19 : 3: 20 : 0.10 : 23:34	43	870	6
5 : 4: 23 : 2.80 : 26:39	18	860	30
5 : 4: 23 : 2.30 : 26:39	15	860	30

5.5. Conclusiones.

Observamos que al substituir Sr por Pr, el método de preparación utilizado resultó ser muy eficientes para obtener muestras puras de fase (2:2:1:2) superconductoras, más fácil y en un tiempo de reacción más corto (7 días).

Se tiene el inconveniente de partir de una estequiometría diferente. Sin embargo, estudiando con más detalle termodinámicamente el diagrama de equilibrio de fases se podrá elucidar ese problema.

En el apéndice se dan los resultados de otros sistemas estudiados. Estos sistemas presentan bajas o nulas temperaturas críticas. Sin embargo, la mayoría de los sistemas presentan la formación de soluciones sólidas y esto es importante porque favorecen las propiedades magnéticas, mecánicas, etcétera.

5.6. Referencias.

1. X. X. Tang, A. Manthiram, and J. B. Goodenough, *Physica C* **161**, 574 - 580 (1989).
2. A. Manthiram and J. B. Goodenough, *Physica C* **162 - 164**, 69 (1989).
3. A. Manthiram and J. T. Goodenough, *Appl. Phys. Lett.* **53**, 420 (1988).
4. C. N. R. Rao et al., *Supercond. Sci. Technol.* **3**, 242 - 48 (1990).
5. L. M. León y R. Escudero, *Termopotencia en compuestos*

superconductores del tipo $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$, XXXIII Congreso Nacional de Física, Ensenada, B. C. (1990).

6. A. Gama, E. Chavira, and R. Escudero, Ceram. Supercond. Progress in High Temp. Supercond., **26**, 177 - 186 (1990).

7. A. Gama E. Chavira, and R. Escudero, Phys. Rev. **B 42**, [4], 2161 - 2165 (1990).

CONCLUSIONES

El trabajo expuesto en esta tesis tiene importantes repercusiones que son consecuencia de haber seguido dos líneas de investigación complementarias. Por un lado, la cristaloquímica. Esto es, los procesos de síntesis de materiales con diferentes sustituciones catiónicas, el estudio de los diagramas de equilibrio de fases, y los cambios cinéticos y termodinámicos que se introducen al efectuar esas sustituciones. La cinética de las reacciones químicas usando la técnica de reacciones al estado sólido. En resumen, el estudio del problema de sintetizar materiales cerámicos con la mayor temperatura crítica posible.

Por otro lado, nos planteamos el estudio de las propiedades físicas que se presentan en estos materiales, como las propiedades de transporte, son los procesos de bombeo de huecos hacia los planos de Cu-O_2 , causantes directos de las propiedades de transporte y de las propiedades superconductoras, el gran reto. En ellos, encontramos correlaciones interesantes que podrán dar lugar al inicio de una mayor comprensión del transporte en las cerámicas superconductoras, así como al estudio de los procesos de transición hacia el comportamiento aislante. No hay que olvidar que muchos de los problemas que aquí tocamos se encuentran en una etapa incipiente del conocimiento. Las contribuciones de este trabajo pueden ser resumidas en los siguientes aspectos:

1. Sistema $\text{Bi}_2(\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x)\text{CuO}_{6+y}$: $0 < x < 0.60$.

Determinamos que la fase es isoestructural a la composición (2:2:0:1) y logramos estabilizar la fase pura (2:2:0:1). En flujo de oxígeno obtuvimos una temperatura crítica de $T_c(R=0) = 30\text{K}$ que, hasta el momento, ha sido la temperatura más alta reportada para la estructura de un plano de Cu-O_2 .

2. Sistema $(\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3})(\text{Sr}_{2-x}\text{Pr}_x)\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$: $0 < x < 0.50$.

Determinamos que la fase es isoestructural a (2:2:1:2). Observamos una solución sólida: $0.18 < x < 0.40$, proponemos que el Sr es

substituido por el Pr, al mismo tiempo se crean vacancias manteniéndose la neutralidad eléctrica. Obtenemos una $T_c(R=0) = 102K$ para la celda de dos planos de $Cu-O_2$ y consideramos que la temperatura es elevada.

3. Sistema $(Bi_{2-w}Pb_w)(Sr_{2-x}La_x)CuO_{6+y}$: $w = 0.3$ y $0.10 < x < 0.60$.

Observamos que la fase isoestructural a (2:2:0:1) tiende a formarse primero, y después de un calentamiento prolongado el La actúa como Ca y se forma la fase isoestructural a (2:2:1:2). El calentamiento en oxígeno no incrementa la T_c como en el caso del sistema BSLCO₈₈ y se lo atribuimos a la presencia del Pb en la estructura. La máxima temperatura observada es $T_c(R=0) = 30.2K$. Estamos en una área donde coexisten dos soluciones sólidas (2:2:0:1) y (2:2:2:3).

4. Sistema $Bi_2(Sr_{2-x}La_x)Ca_nCu_{n+1}O$: $n = 1, \dots, 3$ y $0.10 < x < 0.50$.

Para $n = 1$ determinamos que la fase es isoestructural a (2:2:1:2) y forma una solución sólida de intervalo $0.10 < x < 0.50$. El comportamiento es de tipo semiconductor.

5. En general pensamos que cambiamos la densidad de huecos en los planos de $Cu-O_2$ al realizar sustituciones de los cationes de La y Pr en el sistema (Bi,Pb)-Sr-Ca-Cu-O, ya que los valores de la temperatura de transición superconductoras son altos.

CAPITULO 6.

A.1. Introducción.

En este capítulo, se describen los sistemas que presentan bajas o nulas temperaturas críticas. Sin embargo, algunos de estos sistemas son notables, porque presentan la formación de una solución sólida y esto es importante porque puede favorecer algunas propiedades específicas (eléctricas, magnéticas, etcétera) usadas para diseñar nuevos materiales.

En el sistema de antimonio (A.22), se obtuvo como temperatura crítica más alta 107K, se observó por DRX una mezcla de fases y se encontró una nueva fase a la que se identificó con simetría monoclinica.

El sistema con hierro (A.3), se estudió para determinar si este elemento se incorporaba en la estructura del sistema, sustituyendo al cobre, lo cual ocurre, pero esto no favorece la superconductividad.

Para los sistemas con titanio y cerio (A.4), se observó como afectaba a la superconductividad al cambio tan brusco de valencia. Se obtuvo una mezcla de fases superconductoras similares a (2:2:1:2) y (2:2:2:3) y se observó que la T_c aumentaba en atmósfera de argón.

Se estudió el sistema con europio (A.5) y se encontró la formación de una mezcla de fases superconductoras. Probablemente la composición de partida no fue la adecuada para formar una sola fase (que fuera superconductora o no).

Al substituir sodio y potasio (A.6), se encontró que el Na forma una solución sólida parcial a 800°C y la fase es isoestructural a (2:2:1:2). El K sustituye al Sr en proporción 1:1 y la fase que se forma es isoestructural a la composición (2:2:1:2).

A.2. Sistema $(\text{Bi}_{2-x}[\text{Pb,Sb}]_x)\text{Sr}_2\text{Ca}_n\text{Cu}_{n+1}\text{O}_y$: $n=2, 3$ y $0 < x < 0.5$.

A.2.1. Antecedentes.

En una investigación previa⁽¹⁾ se había estudiado la sustitución de antimonio por bismuto, sin plomo, como en este caso. Aquel interés surgió, por el informe de Hongbao et al.⁽²⁾, en que presentan transiciones superconductoras de 130-160K, fué por eso que se trató de reproducir los resultados al igual que otros investigadores.

Hongbao et al.⁽²⁾ informan, la composición $(\text{Bi}_{1.9-x}\text{Pb}_x\text{Sb}_{0.1})\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ que presenta multifases y cuando $x = 0.3$ y 0.4 la $T_c(R=0) = 132\text{K}$. Usando otras condiciones de reacción⁽³⁾ reportan una $T_c(R=0) = 164\text{K}$.

Spencer et al.⁽⁴⁾, estudiaron la composición $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.3}\text{Sb}_{0.1}\text{Ca}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ preparada por el método de coprecipitación a 540°C por 5 horas, seguido de un calentamiento a 800°C por 12 horas y 850°C por 60 horas, enfriando lentamente hasta llegar a la temperatura de 350°C por 8 horas, seguido de un enfriamiento rápido. Para obtener mayor cantidad de fase (2:2:2:3), incorporaron una pequeña cantidad de antimonio en la fase superconductoras. Midiendo una $T_c \approx 106\text{K}$.

Dabrowski et al.⁽⁵⁾, no encontraron evidencia de la existencia de alguna transición superconductoras arriba de 110K. La solubilidad del antimonio en la fase (2:2:2:3) no se pudo detectar, porque estaba por debajo de su límite de detección por difracción de rayos-X, a pesar de que se variaron las condiciones de calentamiento para observar la existencia de la fase. Por Mössbauer, encontraron que el estado de oxidación del antimonio era (+5). Las composiciones estudiadas fueron las siguientes:

$\text{Pb}_{0.3}\text{Bi}_{1.6}\text{Sb}_{0.2}\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, de $T_c \approx 75 - 100\text{K}$ y $\text{Pb}_{0.3}\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.3}\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, $T_c \approx 75\text{K}$.

Bartolomé et al.⁽⁶⁾, estudiaron la composición $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.2}\text{Sb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, $T_c \approx 107\text{K}$. En donde, por difracción de rayos-X, detectaron que la fase mayoritaria se podían colocar los índices (hkl) de acuerdo a la celda tetragonal de parámetros $a = b = 0.5414\text{ nm}$ y $c = 3.699\text{ nm}$ con impureza de Ca_2CuO_3 y una fase que no se identificó.

Dou et al. ⁽⁷⁾, analizaron el sistema $(\text{Bi,Pb,Sb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-y}$ del que deducieron que el antimonio era pentavalente, por la reducción que presentaron los parámetros de la celda unidad. Observando que en el proceso de preparación, el antimonio aparentemente aceleraba la formación de la fase de composición (2:2:2:3), ya que a 860°C sin antimonio, el tiempo de formación de la fase (2:2:2:3) era de 100 horas y con antimonio solo se requerían 60 horas para obtener el mismo volumen ($> 95 \%$) de fase (2:2:2:3); concluyeron, que el átomo de antimonio substituye al átomo de cobre y no al átomo de bismuto, porque encontraron una disminución en el contenido de cobre en la fase superconductor (2:2:2:3). Cuando $x \geq 0.8$, la muestra tiene comportamiento de un aislante.

Seebacher et al. ⁽⁸⁾, investigaron la composición $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{1.7}\text{Ca}_{2.1}\text{Cu}_3\text{O}_x$ donde encontraron que era un material de polifásico (2:2:1:2) y (2:2:2:3) con una cantidad minoritaria de CuO . $T_c(\text{R}=0) = 106\text{K}$.

Lou et al. ⁽⁹⁾, prepararon las siguientes composiciones:
 $(\text{Bi}_{0.85}\text{Pb}_{0.10}\text{Sb}_{0.05})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$,
 $(\text{Bi}_{0.70}\text{Pb}_{0.20}\text{Sb}_{0.10})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ y
 $(\text{Bi}_{0.70}\text{Pb}_{0.15}\text{Sb}_{0.15})_2\text{Sr}_{1.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Cu}_3\text{O}_y$
 que presentaron multifases, $T_c^{\text{inicial}} = 125\text{K}$ y observaron un comportamiento semiconductor cuando $\text{Sb} \geq 10 \%$.

Kobayashi et al. ⁽¹⁰⁾ estudiaron $\text{Bi}_{1.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, $T_c \approx 106\text{K}$ y $\text{Bi}_{1.9-x}\text{Pb}_x\text{Sb}_{0.1}\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($0.20 < x < 0.40$) sin que presente superconductividad.

Chandrachool et al. ⁽¹¹⁾ obtuvieron una T_c de 132K con la composición $\text{Bi}_{1.9}\text{Sb}_{0.1}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ en el que predominó la fase (2:2:2:3) y estaba ausente la transición 105 - 110K, que aparentemente favorecía la transición 132K. El mejoramiento de estos resultados lo atribuyeron, a desordenes estructurales (como la inconmensurabilidad de la celda unitaria) o las razones eléctricas adicionales asociadas con la adición de antimonio a la estructura.

Yang et al. ⁽¹²⁾ observaron las composiciones:
 $\text{Bi}_{2(1-x)}\text{Pb}_{2x}\text{Sb}_{2y}\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_z$ ($0.2 \leq x \leq 0.3$, $0.03 < y < 0.08$) y
 $\text{Bi}_{2(1-x)}\text{Pb}_{2x(1-y)}\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_z$ ($0.2 \leq x \leq 0.3$, $0.2 \leq y \leq 0.7$), donde la substitución de un 5 % de antimonio favorecía la formación de la fase

superconductor (2:2:2:3).

Xu et al.⁽¹³⁾, investigaron las composiciones $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.3}\text{Sb}_{0.1}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_x\text{O}_y$ en las que se obtuvieron la fase cercana a ser pura de la composición (2:2:2:3); en $(\text{Bi}_{0.85}\text{Pb}_{0.1}\text{Sb}_{0.5})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ observaron una caída a 125 K, las fases (2:2:1:2), (2:2:0:1) y una fase monoclinica que era aislante. La distorsión de la fase (2:2:2:3) causó la transición superconductor de 130K.

Heiras et al.⁽¹⁴⁾, analizaron el sistema $\text{Bi}_a\text{Pb}_b\text{Sb}_c\text{Sr}_e\text{Cu}_f\text{O}_y$ con $1.5 \leq a \leq 2.0$, $0 \leq b \leq 0.4$, $0 \leq c \leq 0.3$, $1.6 \leq d \leq 2.0$, $1.6 \leq e \leq 2.0$ y $2.8 \leq f \leq 3.6$; y concluyen que la $T_{c,0} = 108\text{K}$ es completamente independiente de la sustitución del átomo de antimonio en el sistema estudiado.

Cheng et al.⁽¹⁵⁾, prepararon muestras de composición: $(\text{Bi}_{1.9}\text{Pb}_{0.38}\text{Sb}_{0.30}\text{Sr}_x)_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3.2}\text{O}_{10-y}$; $x = 0.1, 0.2, 0.3$, cuando $\text{Sb} = 0.1$ $\text{Pb} = 0.38$, $T_c = 102\text{K}$, si $\text{Sb} = 0.30$ y $\text{Pb} = 0.30$, $T_c = 90\text{K}$. Por difracción de rayos-X, observaron las fases (2:2:0:1), (2:2:1:2), (2:2:2:3) y una nueva fase que superconducía cerca de 77K, perteneciente al sistema de simetría monoclinica con composición (promedio) $\text{Bi}_{32}\text{Pb}_3\text{Sb}_7\text{Sr}_{29}\text{Ca}_{23}\text{Cu}_{107}\text{O}_x$.

Ummat et al.⁽¹⁶⁾, estudiaron la composición $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.3}\text{Sb}_{0.1}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ en la que observaron, al enfriar la muestra lentamente, que se detectaban dos fases: una de celda tetragonal centrada en la cara de composición (2:2:2:3) con $a = b = 5.41 \text{ \AA}$ y $c = 37.1 \text{ \AA}$ y la otra fase de composición (2:2:1:2) con $a = b = 5.41 \text{ \AA}$ y $c = 30.7 \text{ \AA}$. Aunque no determinaron si el antimonio, está o no en la estructura. No observaron evidencia de la fase de 134K.

Li et al.⁽¹⁷⁾, examinaron el sistema estudiado por el grupo de Hongbao et al.⁽³⁾. Ellos observaron la fase de 90K y 120K y propusieron que correspondía a la fase de composición (2:2:1:2) de 80K y (2:2:2:3) 110K del sistema Bi-Sr-Ca-Cu-O. Observaron la fase de 140 K, pero desconocían su estructura, porque el contenido de esta fase de alta temperatura crítica (140K), no era suficiente para determinar la estructura por difracción de rayos-X en polvos.

Estos fueron algunos reportes del sistema (Bi,Pb,Sb)-Sr-Ca-Cu-O en lo que observamos que los datos difieren unos de otros. Los resultados que aquí reportamos, muestran la formación de una nueva

solución sólida isoestructural a la composición (2:2:2:3), y la presencia de la fase que identificamos con simetría monoclinica.

A.2.2. Parte experimental.

Se prepararon dos sistemas, el segundo sistema contiene al primero, por lo que se da el esquema de preparación de los dos sistemas estudiados.

La forma de preparación de las muestras para el sistema $(\text{Bi}_{1.9-x}\text{Pb}_x\text{Sb}_{0.1})\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ donde $x = 0.2, 0.3, 0.4$; se llevó a cabo por el método descrito en la Sección 3.3.2, con la siguiente variante: el material una vez mezclado fue pastillado y puesto a reaccionar. El proceso de calentamiento utilizado fue el siguiente: de temperatura ambiente hasta 750°C y se dejó por 5 horas, después se elevó la temperatura hasta 820°C dejándose unas 16 horas y se siguió elevando la temperatura hasta llegar a 860°C por 3 días, enfriando las muestras rápidamente.

El calentamiento que se llevó a cabo para el sistema $(\text{Bi}_{2-x}[\text{Pb},\text{Sb}]_x)\text{Sr}_2\text{Ca}_n\text{Cu}_{n+1}\text{O}_{10-y}$ fué el siguiente: de temperatura ambiente se llegó hasta 820°C , dejando las muestras por 12-16 horas, después se enfrió rápidamente, se molió la mezcla, se pastilló y se volvió a colocar en la mufla para que continuara la reacción. Por último, las muestras fueron enfriadas rápidamente, como se describe en la Sección 3.3.2.

En la preparación del material se observó con cuidado la pérdida de peso (correspondiente al desprendimiento del CO_2), ya que el antimonio tiene un punto de fusión más bajo que los otros elementos que componen al sistema, por lo que baja la temperatura de formación del sistema.

A.2.3. Resultados y discusión.

Como se indicó anteriormente, el sistema

$(\text{Bi}_{2-x}[\text{Pb,Sb}]_x)\text{Sr}_2\text{Ca}_n\text{Cu}_{n+1}\text{O}_y$; $n = 2, 3$ y $0.1 < x < 0.5$ contiene al sistema $(\text{Bi}_{1.9-x}\text{Pb}_x\text{Sb}_{0.1})\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ donde $x = 0.2 - 0.4$, esto fue porque al parecer el informe de la $T_c = 132\text{K}^{(2)}$ se procedió a realizar las composiciones cercanas a la reportada y después se preparó un sistema más complejo que abarcara más composiciones variando el contenido de todos los cationes y así poder estudiar la variación de sus propiedades eléctricas. En las Tablas A.1 y A.2 se muestran los mejores resultados obtenidos.

En la Tabla A.1, se dan las características del sistema $(\text{Bi}_{2-x}[\text{Pb,Sb}]_x)\text{Sr}_2\text{Ca}_n\text{Cu}_{n+1}\text{O}_y$ cuando $n = 2$ y $0.1 < x < 0.5$, como su temperatura crítica a $R = 0$, la temperatura y tiempo de reacción, así como las estructuras observadas por difracción de rayos-X. De aquí se puede observar, que la máxima temperatura crítica alcanzada fué de 107K de composición nominal $(\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.3}\text{Sb}_{0.1})\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ en 72 horas a 860°C , observándose como fase mayoritaria la fase superconductora isoestructural a la composición (2:2:2:3).

Por difracción de rayos-X, se determinó que las fases presentes son isoestructurales a las fases superconductoras de composición (2:2:2:3) y (2:2:1:2). También se observó, una nueva fase que más tarde fué reportada por Cheng et al.⁽¹⁵⁾ y Li et al.⁽¹⁷⁾ con una simetría monoclinica.

La Tabla A.2 muestra la composición (x) y las fases observadas por difracción de rayos-X.

Se observa, lo mismo que Dou et al.⁽⁷⁾, al agregar antimonio al sistema, este altera de alguna forma la cinética de la reacción y favorece la formación de la fase superconductora (2:2:2:3), aunque no se obtenga en forma pura. Por lo que pensamos, que para este sistema la fase superconductora de mayor temperatura tiene otra composición.

En la Tabla A.3 se muestra la temperatura crítica y los ejes cristalográficos (a, b, c) de algunas composiciones estudiadas de la fase isoestructural de la composición (2:2:2:3).

TABLA A.1.

Características del sistema $(\text{Bi}_{2-x}[\text{Pb,Sb}]_x)\text{Sr}_2\text{Ca}_n\text{Cu}_{n+1}\text{O}_y$.

$(\text{Bi}_{2-x}[\text{Pb,Sb}]_x)\text{Sr}_2\text{Ca}_n\text{Cu}_{n+1}\text{O}_{10+y}$			
$n=2, 0.1 < x < 0.5.$			
Composición			
Bi_2O_3	PbO	Sb_2O_3	$\text{SrO}:\text{CaO}:\text{CuO}$
T _c (R=0) Tratamiento térmico Fase			
(K) T (°C) tiempo (h) DRX			
1.9	:0.1:	0.0	: 2 : 2 : 3
65.0		860	576 2212+2223+M
1.9	:0.0:	0.1	: 2 : 2 : 3
52.7		850	480 2212+2223+M
1.85	:0.05:	0.2	: 2 : 2 : 3
—		850	fundida
1.8	:0.1:	0.2	: 2 : 2 : 3
32.0		850	480 2212+2223+M
1.7	:0.2:	0.1	: 2 : 2 : 3
—		870	4 2223+M
104.0		860	72 2212+2223+M
97.0		860	2880 2212+2223+M
92.0*		860	480 2223+M
90.0*		860	360 2212+2223+M
87.0*		860	2880 2212+2223+M
1.7	:0.1:	0.2	: 2 : 2 : 3
59.0		870	4 2212+2223+M
1.6	:0.3:	0.1	: 2 : 2 : 3
107.0		860	72 2223+M
104.4		860	350 2212+2223+M
104.0		860	360 2223+M
102.0		860	360 2212+2223+M
80.0		860	2880 2212+2223+M
70.0		850	20 2212+2223+M
69.0		860	5760 2223+M
1.6	:0.3:	0.2	: 2 : 2 : 3
36.0		850	480 2212+2223+M
1.6	:0.2:	0.2	: 2 : 2 : 3
76.0		870	4 2223+M
1.6	:0.1:	0.3	: 2 : 2 : 3
—		870	4 2223+M
1.6	:0.1:	0.2	: 2 : 2 : 3
—		870	4 M
1.5	:0.4:	0.1	: 2 : 2 : 3
99.0		860	480 2223+M
84.0		860	360 2223+M
75.0		869	5760 2223+M
71.0		855	20 2212+2223+M
1.5	:0.4:	0.2	: 2 : 2 : 3
—		850	480 2212+2221+M
1.5	:0.3:	0.2	: 2 : 2 : 3
90.0		870	4 2212+2223+M
1.5	:0.2:	0.3	: 2 : 2 : 3
—		870	4 M
1.5	:0.1:	0.4	: 2 : 2 : 3
—		870	4 M

Nota: Bi_2O_3 y Sb_2O_3 se multiplica por (1/2), M= fase monoclinica,

= oxigenada y -= desoxigenada.

Tabla A.2.

Algunas características del sistema $(\text{Bi}_{2-x}[\text{Pb}, \text{Sb}]_x)\text{Sr}_2\text{Ca}_n\text{Cu}_{n+1}\text{O}_{10-y}$.

$(\text{Bi}_{2-x}[\text{Pb}, \text{Sb}]_x)\text{Sr}_2\text{Ca}_n\text{Cu}_{n+1}\text{O}_{12\pm y}$									
$n=3, 0. < x < 0.5.$									
Composición						Fases observadas por DRX			
(1/2Bi ₂ O ₃):PbO:(1/2Sb ₂ O ₃):SrO:CaO:CuO									
1.7	:0.2:	0.1	: 2 :	3 :	4	2:2:2:3	+	2:2:1:2	+ M
1.7	:0.1:	0.2	: 2 :	3 :	4	2:2:2:3	+	2:2:1:2	+ M
1.6	:0.3:	0.1	: 2 :	3 :	4	2:2:2:3	+	2:2:1:2	+ M
1.6	:0.2:	0.2	: 2 :	3 :	4	2:2:2:3	+	2:2:1:2	+ M
1.6	:0.1:	0.3	: 2 :	3 :	4	2:2:2:3	+	2:2:1:2	+ M
1.5	:0.4:	0.1	: 2 :	3 :	4	2:2:2:3	+	2:2:1:2	+ CuO
1.5	:0.3:	0.2	: 2 :	3 :	4	2:2:2:3	+	2:2:1:2	+ M + CuO
1.5	:0.2:	0.3	: 2 :	3 :	4	2:2:1:2	+	M	
1.5	:0.1:	0.4	: 2 :	3 :	4	2:2:1:2	+	M	

Nota: M representa la fase de estructura monoclinica.

Existen composiciones que están muy cercanas a la región de la fase pura de composición (2:2:2:3) y es por eso que algunas muestras presentan una sola fase (con muy poco de fase monoclinica) y al presentar esta característica se determinó una región de solución sólida de composición $(\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_{x-0.1}\text{Sb}_{0.2})\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$: $0.2 < x < 0.4$, isoestructural a la fase superconductor de composición (2:2:2:3).

Al trabajar varias composiciones, se observó que una vez formadas las fases superconductoras era difícil perder antimonio del sistema, hasta 850 - 860°C (según composición).

Como se observa en la Figura A.1, el eje c va descendiendo mientras que los ejes a, b no varían mucho, por lo que creemos que el átomo de antimonio entra en la estructura de composición (2:2:2:3).

En la Figura A.2. se muestran las curvas de resistencia en función de la temperatura de las siguientes composiciones: 1). $(\text{Bi}_{1.6}[\text{Pb}_{0.2}\text{Sb}_{0.2}])\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ con una temperatura crítica de 76K y 2). $(\text{Bi}_{1.6}[\text{Pb}_{0.3}\text{Sb}_{0.1}])\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ con una temperatura crítica de 107K.

Tabla A.3.

Parámetros de red en función de su composición del sistema
 $(\text{Bi}_{2-x}[\text{Pb},\text{Sb}]_x)\text{Sr}_2\text{Ca}_n\text{Cu}_{n+1}\text{O}_{10-y}$.

$(\text{Bi}_{2-x}[\text{Pb},\text{Sb}]_x)\text{Sr}_2\text{Ca}_n\text{Cu}_{n+1}\text{O}_{10-y}$					T_c (K)	a ($\pm 0.001\text{\AA}$)	b ($\pm 0.001\text{\AA}$)	c ($\pm 0.01\text{\AA}$)
Composición Bi_2O_3 : PbO : Sb_2O_3 : SrO : CaO : CuO								
1.9	:0.0:	0.1	: 2 :	2 : 3	52.7	5.743	5.796	36.33
1.8	:0.1:	0.2	: 2 :	2 : 3	32.0	5.392	5.393	37.04
1.7	:0.2:	0.1	: 2 :	2 : 3	104.0	5.376	5.403	37.09
					97.0	5.360	5.389	36.99
					92.0	5.345	5.377	36.95
					90.0	5.376	5.385	37.01
					87.0	5.392	5.393	37.04
1.7	:0.1:	0.2	: 2 :	2 : 3	59.0	5.360	5.411	37.04
1.6	:0.3:	0.1	: 2 :	2 : 3	107.0	5.555	5.401	37.03
					104.4	5.360	5.382	36.92
					104.0	5.376	5.388	36.94
					102.0	5.360	5.385	36.98
					80.0	5.360	5.392	36.95
					70.0	5.376	5.401	36.97
					69.0	5.360	5.383	37.04
1.6	:0.2:	0.2	: 2 :	2 : 3	76.0	5.555	5.581	37.07
1.6	:0.1:	0.3	: 2 :	2 : 3	—	5.408	5.415	37.04
1.5	:0.4:	0.1	: 2 :	2 : 3	99.0	5.360	5.382	36.96
					84.0	5.376	5.325	37.00
					75.0	5.392	5.404	37.03
					71.0	5.360	5.385	37.04
					—	5.376	5.399	37.00
					—	5.361	5.377	37.91
1.5	:0.3:	0.2	: 2 :	2 : 3	90.0	5.376	5.411	36.59

Nota: • oxigenadas, -• desoxigenadas y negritas es una ss.

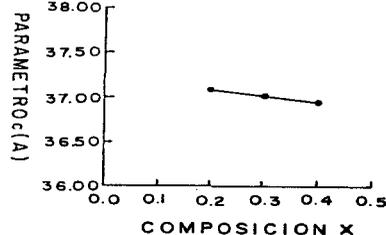
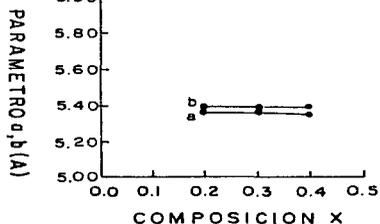


Figura A.1. Ejes cristalográficos a, b y c del sistema
 $(\text{Bi}_{2-x}[\text{Pb},\text{Sb}]_x)\text{Sr}_2\text{Ca}_n\text{Cu}_{n+1}\text{O}_{10-y}$.

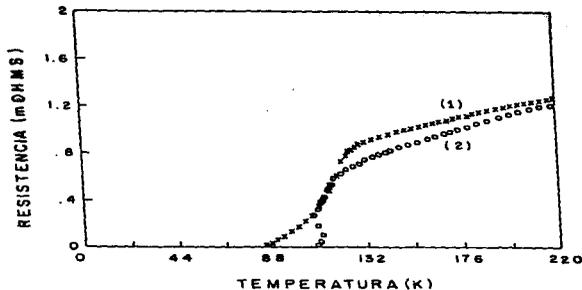


Figura A.2. Curvas de resistencia versus temperatura. (1).- $(\text{Bi}_{1.6}[\text{Pb}_{0.2}\text{Sb}_{0.2}])\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$. (2).- $(\text{Bi}_{1.6}[\text{Pb}_{0.3}\text{Sb}_{0.1}])\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$.

A.2.3. Conclusiones.

La sustitución de Bi por Pb y Sb permiten incrementar la cinética de la reacción, para la formación de la fase (2:2:2:3).

Se necesita menor tiempo de síntesis (3 días) para obtener la fase de composición (2:2:2:3).

La temperatura de sinterización fue de 860 - 870°C, cercana al punto de fusión de la fase (2:2:2:3).

Las temperaturas de transición superconductoras están en el intervalo $32\text{K} < T_c < 107\text{K}$.

A.3. Sistema $(\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.6})\text{Sr}_2\text{Ca}_2(\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x)\text{O}_{10+y}$.

A.3.1. Antecedentes.

A partir del descubrimiento de los superconductores BSCCO se trató de estudiar el efecto de impurezas magnéticas en el sistema. A continuación se enumeran algunos trabajos relacionados con las sustituciones de iones con propiedades magnéticas (Fe, Co, etcétera).

Le Page et al.⁽¹⁸⁾ estudiaron la composición $\text{Bi}_{10}\text{Sr}_{15}\text{Fe}_{10}\text{O}_{46}$ mostrando que es isoestructural al superconductor (2:2:0:1) de 8K. Determinaron en un monocristal su simetría ortorrómbica de parámetros de red $a = 27.245 \text{ \AA}$, $b = 5.4617 (6) \text{ \AA}$ y $c = 31.696 (4) \text{ \AA}$ con grupo espacial B222. Observaron una superestructura, que correspondía a la inserción de un oxígeno por cada diez átomos de bismuto. Se determinó que el hierro tenía valencia de (+3) en la composición $\text{Bi}_{10}\text{Sr}_{15}\text{Fe}_{10}\text{O}_{46}$.

Tarascon et al.⁽¹⁹⁾ estudiaron el sistema $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_y$ ($\text{M} = \text{Co}$ y Fe). Encontraron la formación de dos soluciones sólidas, con Fe llegando hasta $x = 0.5$ y con Co, $x = 1$. La *ss* con hierro, resultó ser isoestructural a la fase (2:2:0:1). Cuando $0 < x < 0.2$ la estructura era monoclinica y si $0.3 < x < 0.5$ la estructura era ortorrómbica. Por mediciones de Mössbauer, determinaron que el hierro adopta el estado de oxidación de (+3). Las dos *ss* encontradas resultaron tener comportamiento de un aislante.

Otro trabajo que presenta Tarascon et al.⁽²⁰⁾ fue la sustitución de Fe, Co y Mn en el compuesto $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-n}\text{Cu}_n\text{O}_y$; $n = 1, 2$ y 3 . Encontraron tres nuevas fases que no son superconductoras: $\text{Bi}_2\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_y$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CoO}_y$ y $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{MnO}_y$. Para hierro: cuando $n = 1$ la sustitución fue parcial y cuando $n = 2, 3$ las fases son más estables. Crecieron monocristales de composición $\text{Bi}_2\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_y$, determinaron que la simetría era ortorrómbica con parámetros de red $a = 27.245 (9) \text{ \AA}$, $b = 5.461 (6) \text{ \AA}$ y $c = 31.696 (4) \text{ \AA}$ de grupo espacial B222.

Shoda et al.⁽²¹⁾ prepararon tres fases: i) el sistema Bi-Sr-Ca-Fe-O de composición: $\text{Bi}_2(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})_{2.8}\text{Fe}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_y$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2.5}\text{Fe}_{0.3}\text{Fe}_{3x}\text{O}_y$ de simetría pseudotetragonal, con parámetros de red $a = b = 5.46 \text{ \AA}$ y $c = 31.4 \text{ \AA}$; ii) el sistema Bi-Sr-Fe-O de composición $\text{Bi}_2\text{BiSr}_{2.4}\text{Fe}_{0.3}\text{Fe}_3\text{O}_y$, isoestructural a (2:2:2:3), pseudotetragonal $a = b = 5.58 \text{ \AA}$ y $c = 40.0 \text{ \AA}$; y por último iii) el sistema Bi-Ca-Fe-O de composición $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2.3}\text{Fe}_{1.3}\text{O}_y$, isoestructural a la composición (2:2:0:1), pseudotetragonal de ejes $a = b = 5.47 \text{ \AA}$ y $c = 22.4 \text{ \AA}$. Pero estos compuestos no presentan superconductividad.

Retax et al.⁽²²⁾ reportan la preparación de $\text{Bi}_2\text{Sr}_4\text{Fe}_3\text{O}_y$, isoestructural a $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, difícil de preparar en una monofase.

Como se puede observar de lo antes descrito, el hierro no favorece las propiedades superconductoras.

A la par que otros investigadores nos interesó estudiar el efecto

del hierro en la estructura y sus propiedades físicas. Encontrando que este entra a la estructura sin favorecer las propiedades superconductoras.

A.3.2. Parte experimental.

El proceso de preparación de las muestras para el sistema $(\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.6})\text{Sr}_2\text{Ca}_2(\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x)\text{O}_{10+y}$: $0.15 < x < 0.40$, fue como el que se describe en la Sección 3.3.21. La temperatura de reacción fue de 850°C por 57 días. El tipo de enfriamiento que se utilizó fue rápido. El estándar interno utilizado para hacer las correcciones de las distancias interplanares fue el KCl. Al tener las muestras de reacción se midió su resistencia a dos puntas y fue del orden de 2 - 5 $\text{k}\Omega$ (demasiado alta), por lo que no se midieron sus propiedades eléctricas a bajas temperaturas.

A.3.3. Resultados y discusión.

Se estudió el sistema de fórmula general $(\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.6})\text{Sr}_2\text{Ca}_2(\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x)\text{O}_{10+y}$. Por difracción de rayos-X se observó que la fase presente era isoestructural a la composición (2:2:1:2) de simetría ortorrómbica, con una impureza cuya estructura no fue posible determinar. Observamos que la impureza crecía al aumentar el contenido de hierro, por lo que creemos que es un compuesto que contiene hierro, pero faltan más estudios para poder determinar la composición y la estructura.

En la Tabla A.4, listamos los valores de las distancias interplanares, intensidades e índices de Miller (h & l) del sistema $(\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.6})\text{Sr}_2\text{Ca}_2(\text{Cu}_{2.7}\text{Fe}_{0.3})\text{O}_y$ isoestructural a la fase de composición (2:2:1:2).

Pensamos que la concentración de huecos disminuye por la valencia mixta que presenta el hierro (+2/+3) y el sistema pierde sus propiedades superconductoras.

En las etapas intermedias observamos mezcla de fases superconductoras isoestructurales a (2:2:0:1), (2:2:1:2) y (2:2:3:2), después de dos meses se obtiene la fase de composición (2:2:1:2).

TABLA A.4.

Patrón de difracción de rayos-X de $(\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.6})\text{Sr}_2\text{Ca}_2(\text{Cu}_{2.7}\text{Fe}_{0.3})\text{O}_y$.

$(\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.6})\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_y$			
	$d(\text{obs.})$	I/I_0	$h\ k\ l$
1.	15.0348	36.7	0 0 2
2.	6.4013	9.7	0 0 6
3.	4.3080	13.4	0 0 8
4.	3.8172	87.1	0 0 10
5.	3.6923	15.9	1 1 13
6.	3.5620	40.4	1 1 15
7.	3.2299	100.0	1 1 7
8.	3.0565	80.2	1 1 9
9.	3.8699	88.1	0 2 0
10.	2.8376	30.0	2 0 0
11.	2.6926	83.9	0 2 2
12.	2.6526	27.5	0 0 14
13.	2.5498	62.8	0 2 4
14.	2.2010	12.9	1 1 13
15.	2.1108	16.1	1 1 15
16.	2.0413	24.0	0 0 18
17.	2.0229	40.6	0 2 12
18.	1.9068	40.3	2 2 0
19.	1.8909	18.0	1 1 17
20.	1.8529	19.0	2 2 4
21.	1.8455	18.3	0 0 20
22.	1.8108	19.8	2 2 6
23.	1.8003	35.7	2 2 8
24.	1.7072	15.1	1 1 19
25.	1.6418	24.0	1 3 5
26.	1.6292	20.3	1 3 7
27.	1.5903	25.5	1 1 21
28.	1.5617	18.0	2 2 14
29.	1.5304	25.5	1 3 11

Los parámetros de la celda de simetría ortorrómbica son: $a = 5.675 \pm 0.001 \text{ \AA}$, $b = 5.734 \pm 0.001 \text{ \AA}$, $c = 30.04 \pm 0.05 \text{ \AA}$ y $V = 977.91 \text{ \AA}^3$.

A.3.4. Conclusiones.

El hierro sustituye al cobre en la estructura cristalina, destruyendo por completo las propiedades superconductoras.

Observamos que el equilibrio termodinámico del sistema $(\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.6})\text{Sr}_2\text{Ca}_2(\text{Cu}_{2.7}\text{Fe}_{0.3})\text{O}_y$ se alcanzó en tiempos largos de reacción de 60 días a 860°C .

A.4. Sistema $\text{Bi}_2(\text{Sr}_{2-x}\text{A}_x)\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$: A = Ti, Ce y x = 0.15.

A la fecha en el sistema BSCCO no se han reportado substitutiones de los cationes de Ti y Ce en las estructuras superconductoras de composición (2:2:0:1), (2:2:1:2) y (2:2:2:3).

A.4.1. Parte experimental.

El método de preparación de las muestras utilizadas varió del descrito en la Sección 3.3.21. Una vez pesados los reactivos en proporciones estequiométricas, el material fue pastillado a 4 Ton./cm^2 seguido de un tratamiento térmico de temperatura ambiente hasta 820°C , para que la velocidad de calentamiento fuera lenta 10°C/h , por espacio de 18 horas. Después, el material fue pesado y calentado a 860°C por 7 días. Las muestras se enfriaron rápidamente de 860°C hasta temperatura ambiente.

Posteriormente se siguió otro tratamiento consistente en colocar las muestras en flujo de argón a 820°C por espacio de 6 horas, seguido de un enfriamiento brusco.

Para la corrección de las distancias interplanares de la red se usó como patrón de estándar interno el SiO_2 (α -cuarzo).

A.4.2. Resultados y discusión.

Al estudiar la composición $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.85}\text{Ti}_{0.15}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$, por difracción de rayos-X se determina que la simetría era ortorrómbica y los valores de los ejes $a = 5.445 \pm 0.001 \text{ \AA}$, $b = 5.425 \pm 0.001 \text{ \AA}$ y $c = 31.02 \pm 0.01 \text{ \AA}$.

Haciendo una comparación de los parámetros de la red del sistema Bi-Sr-Ca-Cu-O se observa un cambio en los valores de éstos, es por eso que probablemente el Ti sí entra en la estructura. Una dificultad es que se tiene mezcla de fases [(2:2:2:3) y (2:2:1:2)]. También, se observa una temperatura de transición superconductor de $T_c(R=0) = 70\text{K}$ en aire. Al colocar la muestra en flujo de argón la temperatura de transición ascendió a $T_c(R=0) = 72\text{K}$. Probablemente los cationes (+4), en un ambiente reductor, favorecen las propiedades eléctricas del material.

Para la composición $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ se determinó una estructura ortorrómbica, con $a = 5.477 \pm 0.001 \text{ \AA}$, $b = 5.457 \pm 0.001 \text{ \AA}$ y $c = 30.77 \text{ \AA}$. Se observa la mezcla de fases [(2:2:2:3) y (2:2:1:2)] donde la fase (2:2:1:2) es la que predomina. El comportamiento superconductor aparece a $T_c(R=0) = 46\text{K}$ en aire y en flujo de argón a $T_c(R=0) = 50\text{K}$.

Es conveniente estudiar la estequiometría adecuada para obtener las fases en forma pura y que, a la vez, sean superconductoras.

A.4.3. Conclusiones.

En general la sustitución de los cationes de valencia (+4) como titanio y cerio, en ambiente de reducción, favorece las propiedades eléctricas del material.

Las condiciones de reacción que favorecen la sustitución de los iones de titanio y cerio son a 860°C por 7 días de reacción, si se les deja menos tiempo aparecen los óxidos de titanio y cerio que no han reaccionado. Es por eso que es importante el tiempo de reacción para la sustitución.

A.5. Sistema $\text{Bi}_2\text{Sr}_2(\text{Ca}_{2-x}\text{M}_x)\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$: $\text{M}=\text{Eu}$ y $0.1 < x < 0.4$.

Este sistema se estudió con el interés de observar el cambio de las propiedades superconductoras al substituir cationes de valencia (+3) por otro de valencia (+2). Se tiene como antecedente que el calcio y el europio forman una solución sólida.

A.5.1. Parte experimental.

Para la preparación de las muestras policristalinas después de que los reactivos son mezclados, se procede a pastillarlos y colocarlos en la mufla a 500°C , elevando la temperatura lentamente hasta llegar a 800°C . Se dejaron por varias horas (12-16). Se retiran de la mufla, se mezclan y pastillan de nuevo. La máxima temperatura a que se colocaron las muestras fué de 860°C por varios días (30-60).

Se analizaron por difracción de rayos-X, el estándar interno utilizado fue el KCl y se realizaron mediciones de resistencia en función de la temperatura.

A.5.2. Resultados y discusión.

Al estudiar el sistema BSCECO por difracción de rayos-X se observó la existencia de una mezcla de fases superconductoras, isoestructurales a las composiciones (2:2:1:2), (2:2:3:2), presentandose como fase mayoritaria la composición (2:2:1:2).

En la Tabla A.5 se reportan las distancias interplanares, intensidades e índices de Miller (h, k, ℓ) de la composición $\text{Bi}_2\text{Sr}_2(\text{Ca}_{1.8}\text{Eu}_{0.2})\text{Cu}_3\text{O}_y$.

Se determinó que la estructura era de simetría ortorrómbica, y que los ejes cristalográficos tienen los valores de $a = 5.657 \pm 0.001 \text{ \AA}$, $b = 5.738 \pm 0.001 \text{ \AA}$, $c = 30.16 \pm 0.05 \text{ \AA}$ y $V = 979.54 (\text{ \AA})^3$.

Se observa que las intensidades experimentales y calculadas son

diferentes, por lo que pensamos lo siguiente:

- i) las impurezas de otras fases se traslapan con los picos de la estructura en estudio (2:2:1:2).
- ii) probablemente estamos en la región en la que existe la mezcla de fases (2:2:1:2) y (2:2:2:3) las cuales tienen reflexiones muy similares y puede haber traslape de algunos picos.
- iii) la existencia de un polimorfo al entrar el europio a la estructura de la fase de composición (2:2:1:2) superconductora.

TABLA A. 5.

Patrón de difracción de rayos-X para la composición $\text{Bi}_2\text{Sr}_2(\text{Ca}_{1.8}\text{Eu}_{0.2})\text{Cu}_3\text{O}_y$.

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2(\text{Ca}_{1.8}\text{Eu}_{0.2})\text{Cu}_3\text{O}_y$			
	$d(\text{obs.})$	I/I_0	$h\ k\ l$
1.	15.0973	23.9	0 0 2
2.	5.0821	13.5	0 0 8
3.	3.8152	60.7	1 1 13
4.	3.5718	46.6	1 1 15
5.	3.2353	100.0	1 1 7
6.	3.0555	61.5	1 1 9
7.	2.8717	96.6	0 2 0
8.	2.8289	26.0	2 0 0
9.	2.6983	83.4	0 0 14
10.	2.6531	26.7	0 2 4
11.	2.5469	57.3	1 1 13
12.	2.0238	40.7	2 2 0
13.	2.0047	26.1	1 1 17
14.	1.9102	42.7	1 1 19
15.	1.8544	18.8	2 2 10
16.	1.8003	39.0	1 3 7
17.	1.6839	14.6	1 1 21
18.	1.6448	23.9	1 3 9
19.	1.5908	22.8	2 2 14
20.	1.5595	15.4	0 0 24
21.	1.5290	27.2	1 3 11

A.5.3. Conclusiones.

Por el desplazamiento observado en los parámetros de red con composición x , pensamos que el europio entra a formar parte de la estructura.

En la etapa intermedia de reacción observamos la mezcla de fases de composición (2:2:0:1), (2:2:1:2) y (2:2:2:3), después de 30 - 60 días observamos la fase (2:2:1:2) como fase mayoritaria con temperatura crítica baja. (10K).

A.6. Sistema $(\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x)(\text{Sr}_{2-x}\text{M}_x)(\text{Ca}_{2-y}\text{N}_y)\text{Cu}_3\text{O}_{10-z}$: $M = \text{K}$, $N = \text{Na}$ y $0.1 < x < 1$.

A.6.1. Parte experimental.

Los sistemas $(\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x)(\text{Sr}_{2-x}\text{M}_x)(\text{Ca}_{2-y}\text{N}_y)\text{Cu}_3\text{O}_{10-z}$: $M = \text{K}$, $N = \text{Na}$ y $0.1 < x < 1$ se prepararon con más cuidado que los sistemas anteriores, porque como se sabe los iones de potasio y sodio propician el decremento del punto de fusión de los óxidos cerámicos de alta temperatura, al formar parte de la estructura.

La forma de preparación fue la siguiente: una vez deshidratados los reactivos correspondientes se procedió a pesarlos, mezclarlos e inmediatamente colocarlos en la mufla a 300°C. Se calentaron lentamente de 300°C hasta 700°C por espacio de 12 horas. Al sacarlos de la mufla se procedió a pesarlos y calcular si la pérdida de peso correspondía al gas (CO_2) desprendido o a alguno de los reactivos presentes (potasio o sodio).

Se observa para el sistema BPSKCCO con $x = 0.5$ no tenía el peso adecuado por lo que se lo atribuimos a la pérdida de potasio en la estructura, y ésto se notó en los resultados que obtuvimos al medir sus parámetros de red.

Se procedió a mezclar las pastillas y de nuevo pastillarlas. Para el sistema BPSCNCO se encontró que su temperatura de reacción era de 840°C, así que se dejó por 9 días y la temperatura de sinterización fue de 850°C dejándose 7 días.

Para el sistema BPSKCCO, las temperaturas de reacción utilizadas fueron 750°C por 19 horas y 800°C por 6 horas. La diferencia de temperaturas utilizada con respecto al otro sistema BPSCNCO fue más baja, porque se detectó pérdida en peso de potasio en la composición cuando $x = 0.5$.

Cada vez que se retiraban las muestras de la mufla para molerlas y pastillarlas y así poder continuar la reacción, se procedía a pesarlás.

Como patrón estándar interno se utilizó el KCl.

A simple vista se observó que las muestras eran porosas y se pensó que era debido a la hidratación por estar en contacto con el aire.

Se realizaron mediciones de resistencia en función de la temperatura, en las que se observó que las muestras se hidrataban muy rápidamente y era difícil la medición de sus propiedades eléctricas, por lo que se pensó que se tiene que adaptar un sistema en el que permita que las muestras no se hidraten y así poder medir sus propiedades eléctricas sin ningún problema.

A.6.2. Resultados y discusión.

Sistema $(\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3})(\text{Sr}_{2-x}\text{K}_x)\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-y}$.

Al estudiar el sistema BPSKCCO se encontró que las muestras se hidrataba más rápidamente que las del sistema BPSCNCO. Se observó que se desmoronaban fácilmente al tenerlas en el portamuestras después de haber sido reaccionadas.

Por difracción de rayos-X se observó las composiciones (2:2:1:2:) y (2:2:2:3), isoestructurales con simetría pseudotetragonal⁽²³⁾ y muy pocas impurezas.

La Tabla A.6 muestra algunas características del sistema BPSKCCO: composición (x), fases observadas por difracción de rayos-X, parámetros de red, volumen y temperatura crítica.

TABLA A.6.

Características del sistema $(\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3})(\text{Sr}_{2-x}\text{K}_x)\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-y}$.

Composición x	Fases	Parámetros de red		Volumen (Å ³)	T _c (K)
		a(±0.001) Å	c(0.05) Å		
0.1	H+A+I	5.389	30.58	888.29	—
0.2	H+A+I	5.392	30.61	890.47	—
0.3	H+A	5.391	30.60	889.74	—
0.4	H+A	5.395	30.68	893.21	30 ^{calda}
0.5	H+A	5.366	30.71	884.53	—
0.7	H+A	5.395	30.62	891.56	—
1.0	H	5.397	30.59	891.37	—

Para la impureza observada no se determinó el tipo de estructura, ya que no correspondía a ningún compuesto reportado por las tarjetas JCPDS.

En la Tabla A.7 mostramos el patrón de polvos observado experimentalmente para la composición cuando $x = 1$ e isoestructural a la composición (2:2:1:2).

Se determinó una simetría pseudotetragonal⁽²³⁾ de parámetros $a = b = 5.392 \pm 0.001 \text{ \AA}$, $c = 30.14 \pm 0.05 \text{ \AA}$ y $V = 876.579 \text{ (\AA}^3\text{)}$.

El sistema BPSCNCO presentó un comportamiento superconductor en el intervalo $0.10 < x < 0.40$. En los difractogramas de rayos-X, se observa un desplazamiento de las distancias interplanares en el intervalo $0 < x < 0.2$, por lo que se determina la formación de una solución sólida. También se observó que las fases presentes son isoestructurales a las composiciones (2:2:1:2) y (2:2:2:3).

El mecanismo de que proponemos para la solución sólida es el siguiente: en la estructura cristalina existe una sustitución de un átomo de calcio por dos átomos de sodio y se obtiene una estructura eléctricamente neutra.

La Tabla A.8 muestra el patrón de polvos obtenido para la composición $(\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.2})\text{Sr}_2(\text{Ca}_{1.9}\text{Na}_{0.1})\text{Cu}_3\text{O}_y$ a 800°C e isoestructural a la fase de composición (2:2:1:2) de simetría pseudotetragonal⁽²³⁾.

TABLA A.7.

Patrón de difracción de polvos de la composición
 $(\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3})(\text{SrK})\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ a 800°C .

$(\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3})(\text{SrK})\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$			
	$d(\text{obs.})$	I/I_0	hkl
1.	15.0850	50.0	002
2.	5.0931	13.5	011
3.	4.9206	14.4	006
4.	3.8265	100.0	008
5.	3.5602	29.6	113
6.	3.2304	68.1	115
7.	3.0626	97.1	0010
8.	2.8706	52.3	117
9.	2.7905	23.9	020
10.	2.6985	23.9	022
11.	2.5480	50.7	119
12.	2.4352	7.6	021
13.	2.3235	9.3	208
14.	2.0232	16.0	2010
15.	2.0028	9.8	1113
16.	1.9092	18.8	220
17.	1.8517	9.1	2012
18.	1.7960	13.0	1115

Sistema $(\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.2})\text{Sr}_2(\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x)\text{Cu}_3\text{O}_y$.

Los valores de los ejes cristalográficos calculados para la simetría pseudotetragonal son: $a = b = 5.372 \pm 0.001 \text{ \AA}$, $c = 30.14 \text{ \AA}$ y $V = 1209.739 \text{ (\AA}^3\text{)}$.

La Figura A.3 muestra algunas curvas de resistencia en función de la temperatura para el sistema $(\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.2})\text{Sr}_2(\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x)\text{Cu}_3\text{O}_y$.

En la Tabla A.9 damos algunas características con respecto a las fases observadas por DRX, los parámetros de red, así como su temperatura crítica (a $R=0$ si no se indica).

TABLA A.8.

Patrón de difracción de rayos-x de la composición
 $(\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.2})\text{Sr}_2(\text{Ca}_{1.9}\text{Na}_{0.1})\text{Cu}_3\text{O}_y$ a 800°C.

$(\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3})\text{Sr}_2(\text{Ca}_{1.9}\text{Na}_{0.1})\text{Cu}_3\text{O}_y$			
	$d(\text{obs.})$	I/I_0	hkl
1.	15.0850	50.0	002
2.	5.0931	13.5	011
3.	4.9206	14.4	006
4.	3.8265	100.0	111
5.	3.5602	29.6	113
6.	3.2304	68.1	115
7.	3.0626	97.1	0010
8.	2.8706	52.3	117
9.	2.7905	23.9	020
10.	2.6887	57.2	022
11.	2.6497	16.4	0012
12.	2.5530	60.9	119
13.	2.4305	12.6	021
14.	2.0232	30.2	2010
15.	1.9043	27.0	220
16.	1.8534	10.6	2012
17.	1.8034	25.3	1115

TABLA A.9.

Características del sistema $(\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.2})\text{Sr}_2(\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x)\text{Cu}_3\text{O}_y$.

$(\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.2})\text{Sr}_2(\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x)\text{Cu}_3\text{O}_{10-y}$					
Composición	Fases	Parámetros de red		Volumen	T_c
x		$a(\pm 0.001)$	$c(0.05)\text{Å}$	(Å^3)	(K)
0.1	H	5.383	30.16	874.32	45
0.2	H	5.378	30.23	874.63	40 ^{caída}
0.3	H+A	5.390	30.34	881.84	43
0.4	H+A	5.374	30.03	867.62	20
0.5	H+A	5.395	30.58	890.28	—
0.7	H+A	5.397	30.79	897.42	—

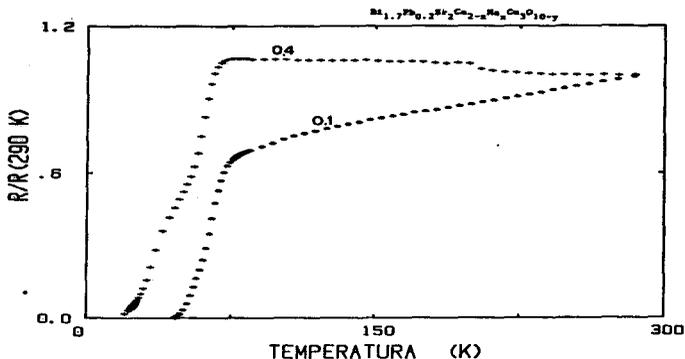


Figura A.3 curvas de resistencia *versus* temperatura cuando $x = 0.1$ y 0.4 del sistema $(\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.2})\text{Sr}_2(\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x)\text{Cu}_3\text{O}_y$.

A.6.3. Conclusiones.

Sistema $(\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3})(\text{Sr}_{2-x}\text{K}_x)\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-y}$.

Observamos la coexistencia de dos fase isoestructurales a las composiciones (2:2:1:2) y (2:2:2:3).

Cuando $x = 1.0$ se logra la substitución 1:1 de Sr:K, una sola fase isoestructural a la composición (2:2:1:2).

En el intermedio de la reacción aparece una nueva fase, todavia no identificada cuando $0.5 < x < 0.7$.

Es un material dificil de manipular porque se hidrata fácilmente.

Sistema $(\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.2})\text{Sr}_2(\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x)\text{Cu}_3\text{O}_y$.

El sodio no incrementa al temperatura critica, $20\text{K} < T_c < 45\text{K}$.

Se determinó la formación de una solución sólida con fórmula general $(\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.2})\text{Sr}_2(\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x)\text{Cu}_3\text{O}_y$ de intervalo $0 < x < 0.20$.

Proponemos que el mecanismo de la solución sólida es que el ion calcio es substituido por dos iones de sodio.

Hay que tener en cuenta que este sistema se hidratan, por lo que es necesario colocarlo en un ambiente seco.

A.7. Referencias.

1. E. Chavira, Tesis de maestría, Facultad de Química, U.N.A.M. (1989).
2. L. Hongbao, C. Liezhao, Z. Ling, M. Zhiqiang, L. Xiaoxian, Y. Zhidong, X. Bai, M. Xianglei, Z. Guen, R. Yaozhong, C. Zhaojia, Z. Yuheng, Solid State Comm. 69 [8], 867-868 (1989).
3. L. Hongbao, C. Liezhao, M. Zhiqiang, Z. Ling, Z. Weijie, L. Jiang, X. Bai, M. Xianglei, L. Blyou, R. Yaozhong, C. Zhaojia and Z. Yuheng, enviado Physica C.
4. N. D. Spencer, S. D. Murphy, G. Shaw, A. Gould, E. M. Jackson and S. M. Bhagat, J JAP 2 28 [9] 1564 - 1567 (1989).
5. B. Dabrowski, D. R. Richard, D. G. Hinks, R. H. Hannon, W. Peng, H. Lee, A. P. Genis, V. J. Melim, and C. W. Kimball, Physica C 160, 281-6 (1989).
6. J. Bartolomé, F. Lera, R. Navarro, C. Rillo, J. M. Gonzalez-Calbet, J. Ramirez, M. Vallet, M. Carrera, J. Fontcuberta, X. Granados, X. Obradors, and F. Pérez, M²SHISC, Stanford (1989).
7. S. X. Dou, Y. J. Sheng, H. K. Liu, C. C. Sorrell, and N. Savvides, Physica C 160 [5 - 6] 533 - 540 (1989).
8. B. Seebacher, B. Jobst, G. Zorn, and M. Wilhelm, Konferenz der Europäischen Keramischen Gesellschaft vom 18-23.6.89 in Maastricht.
9. J. S. Luo, D. Michel, and J-P. Chevalier, Appl. Phys. Lett. 55, [14], 1448-50 (1989).
10. N. Kobayashi, H. Kawabe, K. Kusaba, M. Kikuchi, Y. Syono, and Y. Muto, M²S-HTSC, Stanford (1989).
11. M. R. Chandrachod, I. S. Mulla, A. P. B. Sinha, Appl. Phys. Lett. 55, [14], 1472-3 (1989).
12. Z. J. Yang, H. Bratsberg, T. H. Johansen, N. Norman, J. Taftø, G. Helgesen, I. Lorentzen, and A. T. Skjeltrop, M²S-HTSC, Stanford (1989).
13. Q. Xu, G. Meng, D. Peng, P. Yang, C. Xia, Y. Run, L. Zhou, Z. Wang, L. Cao, Z. Chen, J. Lu, L. Yang, Y. Huang, C. Fan, and Y. Zhang, Physica C 168 [5 - 6] 489- 492 (1990).
14. J. Heiras, W. Krauss, and C. Politis, International J. of Modern Phys. B 4, [1], 131-41 (1990).
15. Q. Xu, T. Cheng, X-G. Li, L. Yang, C. Fan, H. Wang, Z. Mao, D. Peng, Z. Chen, and Y. Zhang, Supercond. Sci. Technol. 3, 373-6 (1990).
16. P. K. Ummat, W. R. Datars, V. V. Gridin, and C. V. Strager, Solid State Commun. 74, [9], 983-6 (1990).
17. Y. Li, F. Chenggao, L. Fanghua, C. Tingzhu, Z. Guen, C. Zhaojia, M. Zhiqiang, and Z. Yuheng, Modern Phys. Lett. B 4, [5] 363-7 (1990).
18. Y. Le Page, W. R. Mc Kinnon, J. M. Tarascon, and P. Barboux, Phys. Rev. B 40 [10] 6810-16 (1989).
19. J. M. Tarascon, P. F. Miceli, P. Barboux, D. M. Hwang, G. W. Hull,

M. Giroud, L. H. Greene, Y. Le Page, W. R. Mc Kinnon, E. Tselepis, G. Pleizier, M. Eibschutz, D. A. Neuman, and J. J. Rhyne, *Physica C* **162**, 1267 (1989). 20. J. M. Tarascon, Y. Le Page, W. R. Mc Kinnon, E. Tselepis, P. Barboux, B. G. Bagle, and R. Ramesh, serã publicado en *Proc. MRS*, April 23-28 (1989). 21. K. Shoda, M. Tsutsumi, Y. Matsui, and S. Horiuchi, *JJAP* **29** [2], L287-90 (1990). 22. R. Retoux, C. Michel, M. Hervieu, N. Nguyen, and B. Raveau, *Solid State Commun.* **69**, 599 (1989). 23. C. Nangung, J. T. S. Irvine, E. E. Lachowski, and A. R. West, *Supercond. Sci. Technol.* **1**, 140-44 (1989).