

Síntesis, Estructura, Superconductividad, Espectroscopía Mössbauer y Magnetismo del Estado Normal del compuesto $\text{CaLaBaCu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7-\delta}$ con $0,00 \leq x \leq 0,21$

Angel Bustamante Domínguez¹, J. Albino Aguiar² y David A Landinez Tellez².

Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Mayor de San Marcos

Apartado Postal 14-0149, Lima-14, Perú.¹

Departamento de Física, Universidade Federal de Pernambuco

50670-901 Recife PE, Brasil.²

SUMILLA: *CaLaBaCu₃O_{7- δ} (CLBCO) superconductor is a prototype of the YBa₂Cu₃O_{7- δ} structure, in which Y and Ba sites have been partially replaced by Ca and La in such a way that 40% of the Ca are located in Y-site. CLBCO has a tetragonal structure independent of the δ value. In this work we report X-ray diffraction, ac magnetic susceptibility, Mössbauer spectroscopy and normal state magnetism studies in CaLaBaCu_{3-x}Fe_xO_{7- δ} compounds with $0,00 \leq x \leq 0,21$. The T_c decreases with increasing Fe content. For the pristine sample ($x = 0,00$) T_c is 79 K while 39 K for the $x = 0,21$ sample. The room temperature Mössbauer spectra of the samples present four doublets labelled A, B, E, F, and C corresponding to different local Fe environments, and did not show any magnetic component. The normal state magnetism data above 80 K, follow the well-known Curie-Weiss relation.*

1. INTRODUCCION

Desde el descubrimiento de los óxidos superconductores de alta T_c (OSAT_c), los estudios de las sustituciones en diferentes posiciones estructurales han sido muy útiles para entender mejor los aspectos básicos de la superconductividad en estos compuestos [1, 2]. Los iones de cobre poseen una gran importancia en la estructura del sistema ya que la superconductividad es supuestamente

originada en lo planos de Cu-O₂. En cuanto en casi todos los compuestos de OSA T_c , existe sólo un tipo de combinación para un enlace de Cobre, llamado plano CuO₂, en los compuestos TR:123 (TR= Tierra Rara) existe dos tipos de combinaciones: un enlace en forma de cadena, llamada como Cu(1), y la estructura planar llamada Cu(2). Cu(1) posee una coordinación planar con cuatro vecinos, y una coordinación para el Cu(2) que es piramidal con base

cuadrada y con cinco vecinos. La coordinación del cobre planar permanece prácticamente invariante, en cuanto la de la cadena sufre grandes cambios con las sustituciones o con variaciones en el contenido de oxígeno. Para sustituciones en los sitios Cu(1) o Cu(2) por elementos metálicos del tipo 3d tienen su propia importancia debido a que todos ellos poseen tamaño iónico y estructura orbital semejante. Sustituciones de metales 3d en los

sitios de Cobre han sido estudiadas extensamente para los compuestos ortorrómbicos TR:123 [1-5]. En estos sistemas, Ni y Zn substituyen los sitios de Cu(2) y los iones trivalentes Fe y Co substituyen preferentemente los sitios de Cu(1) [3,4,5]. En la Fig. 1 se muestra la estructura del compuesto Y:123 tanto en su fase tetragonal como ortorrómbica.

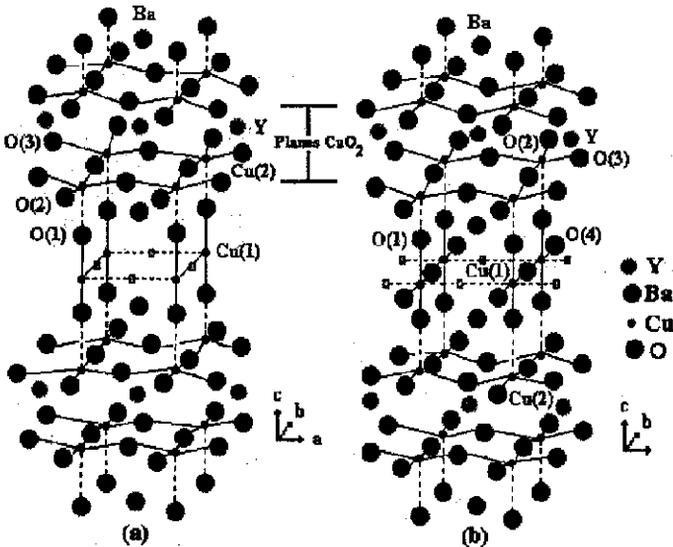


Fig. 1. Estructura cristalina de los compuestos a) YBa₂Cu₃O₆ tetragonal y b) YBa₂Cu₃O₇ ortorrómbica (el símbolo □ representa las vacancias).

Una combinación bastante nueva de la composición TR:123, que forma una estructura tetragonal es el compuesto CaLaBaCu₃O_{7-δ}. Pocos reportes aparecen en la literatura sobre sustituciones de metal 3d en el compuesto CaLaBaCu₃O₇ [6,7]. En dos trabajos anteriores J. Albino et al. Estudiaron la sustitución de Zn y Co en lugar del Cu en el mismo compuesto [8,9]. En este trabajo presentamos los resultados de la sustitución de Fe en lugar del Cu en el compuesto CaLaBaCu₃O₇. Nosotros observamos que esta sustitución disminuye la T_c del sistema puro de un modo semejante

como en el sistema ortorrómbico TR:123 [2,3,5]. El magnetismo en el estado normal sigue una tendencia de Curie-Weiss en término de un momento magnético localizado en el ión de Fe, semejante a como fue observado previamente para los sistemas ortorrómbicos TR:123 [8]. Los espectros Mössbauer fueron obtenidos para todas las muestras dopadas y fueron ajustadas usando dobletes cuadrupolares simétricos (denominados de especies A, B, E, F y C) que corresponden a las diferentes configuraciones del oxígeno para el átomo de Fe localizado en el sitio del Cu.

2. EXPERIMENTAL

Las muestras con composición $\text{CaLaBaCu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_7$ (donde $0,00 \leq x \leq 0,21$) fueron preparados por reacción de estado sólido. Se usó difracción de rayos X (DRX) para determinar la pureza de la fase y los parámetros de red en todas las muestras. Los espectros fueron obtenidos usando un difractómetro Philips PW 1830/25 y con la radiación $K\alpha$ del cobre, y un monocromador de grafito. La DRX de todas las muestras son características de una fase pura con estructura RE:123 tetragonal.

Medidas de susceptibilidad magnética ac fueron realizadas usando un magnetómetro SQUID de la Quantum Design con una amplitud de campo ac de 0,1 Oe y frecuencia 31Hz para temperaturas entre 100K a 5K. Para el magnetismo de en el estado normal, las

muestras fueron estudiadas en un campo dc de 3KOe en el rango de temperatura de 80 a 300 K. Los espectros Mössbauer fueron obtenidos en muestras en polvo usando una geometría de transmisión y una fuente de ^{57}Co en una matrix de rodio (Rh); la señal del excitador (driver en inglés) es de forma triangular y de aceleración constante y el espectrómetro es de la Nuclear Science and Engineering. Los valores de los corrimientos isoméricos están dados relativos al hierro metálico ($\alpha\text{-Fe}$) a 293K.

3. DISCUSION DE LOS RESULTADOS

En la Fig. 2 presentamos los difractogramas del compuesto $\text{CaLaBaCu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_7$ para $x=0,00$, 0,06 y 0,12 y que corresponden al sistema puro y al sistema dopado con 2% y 4% de ^{57}Fe respectivamente y que reemplazan a los átomos de cobre.

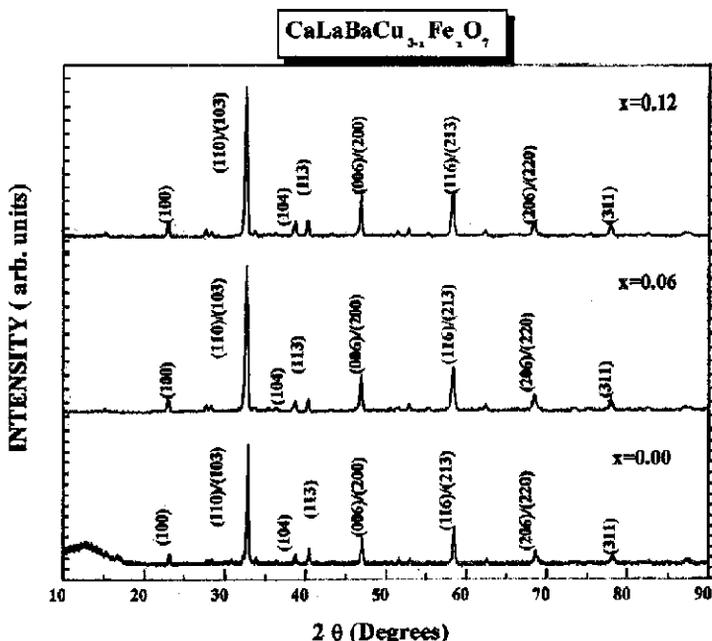


Fig. 2. Difracción de rayos-X del compuesto $\text{CaLaBaCu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_7$

Todos los difractogramas presentan picos bien definidos, lo que demuestra una buena cristalización de las muestras. Los difractogramas fueron indexados en una estructura perovskita tetragonal tomando en cuenta por lo menos quince picos de los cuales los principales son: (100), (110), (103), (014), (113), (006), (200), (116), (213), (206), (220) y (311), con el grupo espacial P4/mmm, para lo cual se usaron los programas INDEX.EXE (que permite hallar los índices h, k, l) y CELREF.EXE (que permite determinar los valores a, b y c de la red cristalina). En la

tabla 1 son presentados los parámetros de la red cristalina y están en concordancia con los reportados en la literatura [10-14]. La disminución del parámetro c de la red cristalina en relación al compuesto $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ denominado 123 se debe al hecho de que los radios iónicos del Ca^{2+} ($r_{Ca^{2+}}=1,00\text{\AA}$) y del La^{3+} ($r_{La^{3+}}=1,03\text{\AA}$) es ligeramente mayor que la del V^{3+} ($r_{V^{3+}}=0,90\text{\AA}$) en una coordinación 6 [15] pero mucho menor que la del Ba^{2+} cuyo radio iónico es de $1,52\text{\AA}$ [16, 17]. Un refinamiento más preciso en la que usaremos el método de RIETVELD está en proceso.

Tabla. 1.- Parámetros de la red cristalina

Muestra	a(Å)	b(Å)	c(Å)
x=0,00	3,8690		11,6450
x=0,06	3,8704		11,6405
x=0,12	3,8702		11,6404
$YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (16)	3,82	3,88	11,68

Los resultados de la susceptibilidad magnética ac para todas las muestras de $CaLaBaCu_{3-x}Fe_xO_7$ con x=0,00, 0,03, 0,06, 0,09, 0,12, 0,15 y 0,21 son mostrados en la Fig. 3. La temperatura de transición T_c para estos sistemas se definió como el "onset" de la transición diamagnética. Para la muestra pura, i.e x=0,00 la temperatura crítica es 78K, este valor está de acuerdo con otras publicaciones. La sustitución progresiva del hierro en los sitios del cobre disminuye linealmente en este sistema, ver la Fig. 3. Un gráfico de T_c vs la concentración del dopante (x) para todas las muestras vemos en la Fig. 4. Los valores cuantitativos para el T_c son presentados en la tabla 2.

La sustitución del Fe^{3+} en el sitio del Cu^{2+} disminuye el número de portadores móviles, esto se debe al llenado de los huecos (holes en inglés) necesario para mantener el equilibrio de cargas, siendo una de las posibles causas en la disminución de la T_c .

La sustitución del hierro crea desorden en la estructura cristalina debido a su tamaño iónico por ser diferente del átomo hospedero, siendo otra posible causa en la disminución del T_c .

Un momento magnético es creado en el compuesto probablemente debido al Fe^{3+} introducido, y es bien sabido de la teoría de Abrikosov y Gorkov que la interacción directa de los iones magnéticos con los electrones superconductores quiebra los pares de Cooper y consecuentemente causa una disminución en el T_c .

La disminución sistemática del T_c en las muestras dopadas se puede explicar usando las siguientes razones :

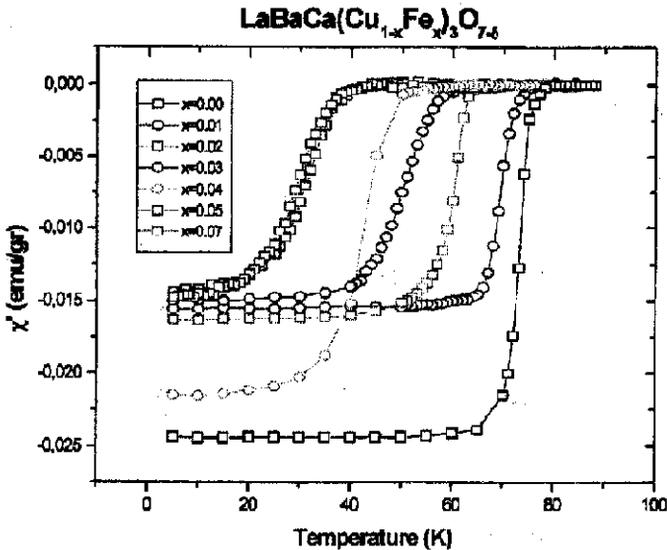


Fig. 3. Susceptibilidad ac versus temperatura para el compuesto $\text{CaLaBaCu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_7$ con diferentes valores de x .

En la Fig. 5 mostramos el magnetismo en el estado normal, para un campo aplicado de 3 KOe, todas las curvas siguen la ley de Curie-Weiss

$$\chi = \chi_0 + C/(T - \theta_p) \quad (1)$$

donde χ_0 es la susceptibilidad magnética independiente de la temperatura, C es la constante de Curie y θ_p es la temperatura de Curie-Weiss. Todos los iones en la celda

unitaria del sistema puro $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_7$ son no magnéticos y consecuentemente no dan lugar a una dependencia para la susceptibilidad del tipo Curie-Weiss. De hecho la muestra pura no sigue esta dependencia, consecuentemente nosotros concluimos que la dependencia de la susceptibilidad magnética con la temperatura se debe a los iones de Fe sustituidos. Los parámetros obtenidos ajustando los datos experimentales en la ecuación (1) están dados en la tabla 2.

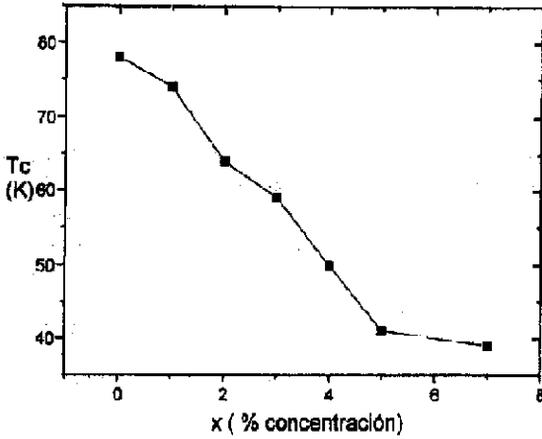


Fig. 4. Variación de la temperatura crítica del compuesto $\text{CaLaBaCu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_7$ con diferentes valores de la concentración x de ^{57}Fe .

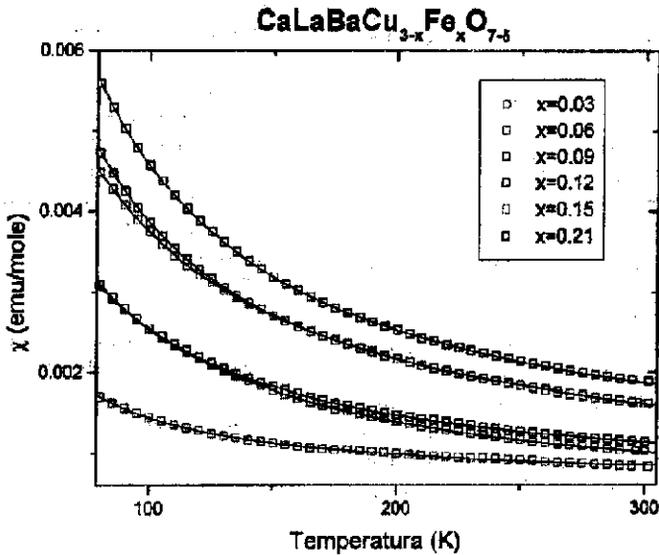


Fig. 5. Magnetización de con campo de 3 KOe versus temperatura para el compuesto $\text{CaLaBaCu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_7$ con diferentes valores de x .

Los momentos magnéticos μ_B son presentados por ión de hierro, se puede observar que μ_B disminuye sistemáticamente con el incremento del dopaje, una tendencia similar fue observada en el sistema TR:123 [18]. La explicación posible es el campo eléctrico cristalino (CEC), que hace un blindaje del momento efectivo del ión magnético. El CEC aumenta con el incremento en la concentración de la impureza magnética.

En las figuras 6 y 7 presentamos los espectros Mössbauer a temperatura ambiente. Los espectros fueron ajustados usando el método de mínimos cuadrados (programa NORMOS). Cada espectro experimental fue ajustado con cuatro dobletes cada uno teniendo iguales intensidades y anchos de líneas. Las especies son designados como A, B, E, F y C en la tabla 3. Cada componente del espectro corresponde a los átomos de hierro en las posiciones del Cu (1) ó Cu (2) de la estructura superconductor similar al 123, ampliamente estudiadas [19-22].

La componente A predomina en todos los espectros y corresponde a los iones de Fe^{3+} en la posición del Cu (1) en una coordinación de multiplicidad 4 (cuadrado planar) con respecto al oxígeno. La especie B esta asignada a los iones de Fe^{3+} en la posición del Cu (1) con coordinación 5 (pirámide cuadrada) con el sitio O(5) ocupado. El corrimiento isomérico (IS) de las especies A y B corresponden a un estado de espín intermedio ($S_z=3/2$).

La especie E es característica de aglomerados (cluster en inglés) de Fe en los sitios del Cu (1). La especie F corresponde a los iones de Fe^{3+} en una coordinación de multiplicidad 5 con los átomos de oxígeno en una pirámide cuadrada la cual puede existir en las posiciones del Cu (2). Su corrimiento isomérico corresponde al ión de Fe^{3+} en un estado de alto espín ($S_z=5/2$).

La especie C corresponde a la sustitución del Fe en el sitio del Cu (2), en una coordinación quasi-octaedral con los átomos de oxígeno, la cual puede existir en las posiciones del Cu(2) ó Cu(1). El corrimiento isomérico corresponde al ion de Fe^{3+} con estado de alto espín ($S_z=5/2$). Este hecho se debe a la presencia del Ca^{2+} cerca a los planos CuO_2 .

El análisis de las áreas de las componentes muestra, que la especie A da la contribución principal (alrededor de 40-50%) para cada espectro experimental. También las líneas de los dobletes C, E y F se solapan mucho uno al otro. El ancho de línea del doblete C excede al de los otros por un factor 1,5. Esto puede ser explicado por las causas siguientes:

- i) Por el desorden en la distribución de las vacancias alrededor de los átomos resonantes la que conduce a una distribución del gradiente de campo eléctrico (EFG).

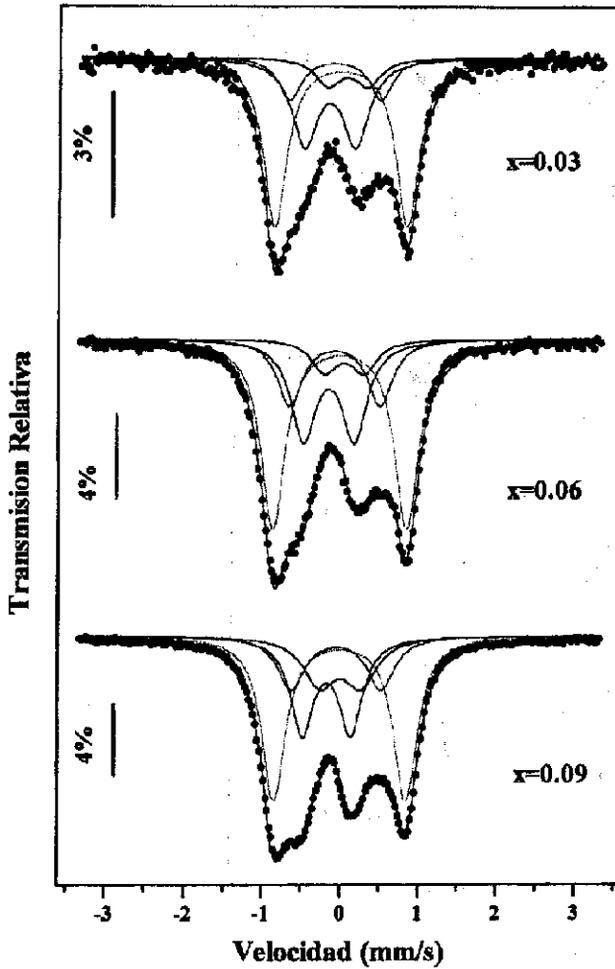


Fig. 6 Espectros Mössbauer a temperatura ambiente del compuesto $\text{CaLaBaCu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_7$ para diferentes valores de x , donde se observan las especies A, B, E y F.

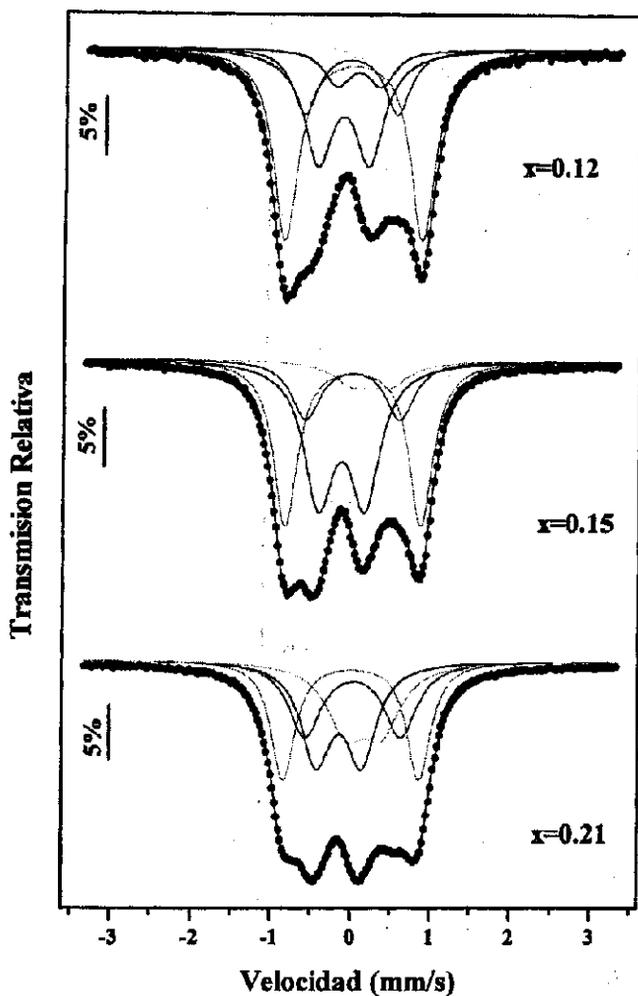


Fig. 7 Espectros Mössbauer a temperatura ambiente del compuesto $\text{CaLaBaCu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_7$ para diferentes valores de x ; donde se observa n las especies A, B, E, F y C.

ii) Por la contribución de las componentes no resueltas que corresponden a una coordinación cuasi-octaedral que pueden existir en las posiciones del Cu(2) y Cu(1).

Tabla 2. Datos magnéticos cuantitativos para el compuesto $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{Fe}_x\text{O}_7$

Fe1%	74	5,9	0,07466	13,4	4,460	80-300
Fe2%	64	2,2	0,2419	-4,45	5,676	80-300
Fe3%	59	4,9	0,19255	6,52	4,1344	80-300
Fe4%	50	4,6	0,35831	-9,11	4,885	80-300
Fe5%	40	5,5	0,31713	-4,25	4,110	80-300
Fe7%	39	5,7	0,3860	-7,44	3,832	80-300

Tabla 3. Parámetros Mössbauer para el compuesto $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{Fe}_x\text{O}_7$ con $x = 0,03, 0,06, 0,09, 0,12, 0,15$ y $0,21$ a TA.

IS = Corrimiento Isomérico (mm/s) en relación al Fe metálico, QS = Desdoblamiento Cuadrupolar (mm/s),

T = Ancho de línea en la altura media (mm/s), A = Área Relativa(%).

Muestras	A				B				E				F				C					
	IS	QS	T	A	IS	QS	T	A	IS	QS	T	A	IS	QS	T	A	IS	QS	T	A		
$x=0,03$ (1%)	0,101	1,70	0,36	51	0,021	1,17	0,35	12	-0,044	0,65	0,40	28	0,182	0,51	0,40	09						
$x=0,06$ (2%)	0,104	1,71	0,37	48	0,037	1,16	0,38	17	-0,037	0,65	0,38	26	0,155	0,51	0,40	09						
$x=0,09$ (3%)	0,115	1,69	0,37	43	0,068	1,15	0,42	16	-0,055	0,62	0,36	24	0,120	0,53	0,50	17						
$x=0,12$ (4%)	0,104	1,72	0,38	46	0,060	1,16	0,37	15	-0,032	0,64	0,44	30	0,155	0,55	0,40	09						
$x=0,15$ (5%)	0,125	1,70	0,36	38	0,114	1,18	0,43	16	-0,019	0,58	0,45	38					0,341	0,45	0,60	08		
$x=0,21$ (7%)	0,122	1,70	0,36	27	0,142	1,20	0,50	23	-0,033	0,57	0,45	27					0,278	0,45	0,60	23		

AIS=±0,002mm/s (representa el error experimental estimado para el IS) ΔQS=±0,01mm/s (representa el error experimental estimado para el QS)
 AA=±3% (representa el error experimental estimado para la área). ΔT=±0,01mm/s (representa el error experimental estimado para T)

4. CONCLUSIONES

Mostramos que la sustitución de Fe ocurre isoestructuralmente en los sitios de Cu en el sistema $\text{CaLaBaCu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_7$ hasta el siete por ciento de la concentración del sustituyente. La temperatura de transición superconductor T_c disminuye con el aumento en la concentración de Fe de un modo semejante a otras combinaciones RE:123. Creemos que las causas principales de la disminución de T_c es la disminución de los huecos debido a la sustitución $\text{Cu}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ junto con el desorden creado por la diferencia del tamaño iónico entre los iones de Fe y Cu. El magnetismo en el estado normal de las muestras sustituidas muestra una dependencia de la susceptibilidad magnética con la temperatura del tipo Curie-Weiss, debido al momento magnético del ión Fe presente en el material. El momento magnético por ión de Fe, disminuye con el aumento de la concentración del Fe sustituyente, probablemente debido a efectos del campo cristalino. Los espectros Mössbauer fueron ajustados usando dobletes cuadrupolares simétricos (denominados de especies A, B, E, F, y C) y que corresponden a diferentes configuraciones del oxígeno para el átomo de Fe localizado en el sitio del Cu.

5. AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a las profesoras Izabel de Souza Acevedo, Rosa B. Scorzelli y Elisa B. Saitovitch del Laboratorio de Espectroscopia Mössbauer del Centro Brasileiro de Pesquisas Fisicas (CBPF) de la ciudad de Rio de Janeiro - Brasil, por la gentileza de proporcionarnos el compuesto $^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$. También nuestro agradecimiento a Manoel Rothier del Instituto de Física de la Universidad Federal de Rio de Janeiro - Brasil, por los difractogramas de rayos-X. El presente trabajo fue financiado por las agencias Brasileñas CNPq, FACEPE y la FINEP. D. A. Landinez Tellez agradece al CNPq y a la Agencia Colombiana de Ciencias.

6. REFERENCIAS

- [1] R. J. Cava, B. Batlogg, D. W. Murphy, S. Shunshine, T. Siegrist, J. P. Remick, S. Zahurak y G. P. Espinosa, *Phys. Rev. Lett.* 58 (1987) 1676.
- [2] Y. Tokura, J. B. Torrance, T. C. Huang y A. I. Nazal, *Phys. Rev. B* 38 (1988) 7156.
- [3] D. M. de Leeuw, C. H. A. Mutsaers, H. A. M. van Hal, H. Verweij, A. H. Carim y H. C. A. Smoorenburg, *Physica C* 156 (1988) 126.
- [4] W. T. Fu, H. W. Zandbergen, C. J. van der Beek y L. J. de Jongh, *Physica C* 156 (1988) 133.
- [5] Y. Syono, M. Kikuchi, K. Oh-ishi, K. Hiraga, H. Arai, Y. Matsui, N. Kobayashi, T. Sasaoka y Y. Muto, *Jpn. J. Appl. Phys.* 26 (1987) L498.
- [6] T. Watanabe, K. Kawase, I. Shiono, H. Yumoto, J. Furukawa y T. Tsukamoto, *Physica C* 185-189 (1991) 557.
- [7] R. Singh, R. Lal, U. C. Upreti, D. K. Suri, A. V. Narlikar, V. P. S. Awana, J. Albino Aguiar y Md. Shahabuddin, *Phys. Rev. B* 55 (1997) 1216.
- [8] V. P. S. Awana, D. A. Landinez Tellez, J. M. Ferreira, J. Albino Aguiar, R. Singh y A. V. Narlikar, *Mod. Phys. Lett. B* 10 (1996) 619.
- [9] V. P. S. Awana, Rajvir Singh, D. A. Landinez Tellez, J. M. Ferreira, J. Albino Aguiar y A. V. Narlikar, *Physica C* 277 (1997) 265.
- [10] D. M. de Leeuw, C. H. A. Mutsaers, H. A. M. van Hal, H. Verweij, A. H. Carim y H. C. A. Smoorenburg, *Physica C* 156 (1988) 126.
- [11] W. T. Fu, H. W. Zandbergen, C. J. Van der Beek y L. J. De Jongh, *Physica C* 156 (1988) 133.
- [12] E. R. Bauminger, D. Edery, I. Felner y I. Nowik, *Hyperfine Interactions* 55 (1995) 11.
- [13] R. A. Gunasekaran, I. K. Gopalakrishn, P. V. P. S. Sastry, J. V. Yakmi and R. M. Iyer, *Physica C* 199 (1992) 240; R. A. Gunasekaran, J. V. Yakmi and R. M. Iyer, *Physica C* 208 (1993) 143.
- [14] S. Engelsberg, *Physica C* 176 (1991) 451.
- [15] R. D. Shannon y C. T. Prewitt, *Acta Crystallographica*, B25 (1969) 925.
- [16] V. P. S. Awana y A. V. Narlikar, *Physical review B*, vol 49 (1994) 6353.
- [17] M. Pissas, G. Kallis, E. Moraitakis, D. Niarchos, A. Simopoulos, *Physica C* 234 (1994) 127.
- [18] J. L. Peng, P. Kalvins, R. N. Shelton, H. B. Radousky, P. A. Hahn, L. Bermudez and M. Costantino, *Phys. Rev. B* 39 (1989) 9074.
- [19] E. Baggio-Saitovitch, I. Souza Azevedo, and R. B. Scorzelli, H. Saitovitch, S. F. da Cunha, A. P. Guimarães, P. R. Silva, and A. Takeuchi, *Physical Review B* 37 (1988) 7967.
- [20] E. R. Bauminger, D. Edery, I. Felner and I. Nowik, *Hyperfine Interactions* 55 (1990) 1195.
- [21] P. Boolchand, and D. McDaniel, in: *Studies of High Temperature Superconductors*, vol 4 ed. A. V. Narlikar (Nova, New York, 1990) p. 143.
- [22] H. Oesterreicher, M. Smith and D. Taylor, *J. Mag. Mag. Mat.* 104-107 (1992) 497.