

Un nuevo conductor de litio: $\text{Li}_{0,38}\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$

M. A. SEÑARIS-RODRIGUEZ, A. VAREZ, E. MORAN, M. A. ALARIO-FRANCO

Departamento de Química Inorgánica. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Complutense. 28040 Madrid

J. SANTAMARIA

Departamento Física Aplicada III, Facultad de Ciencias Físicas. Universidad Complutense. 28040 Madrid

RESUMEN.—Un nuevo conductor de litio: $\text{Li}_{0,38}\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$.

Se han realizado experimentos de espectroscopía de impedancia compleja en el material $\text{Li}_{0,38}\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$. Los resultados indican que éste se comporta como conductor iónico a temperaturas superiores a 400 K; la energía de activación para este proceso de conducción resulta ser de 0,8 eV, comparable a la de otros buenos conductores iónicos.

1. INTRODUCCION

En trabajos anteriores se ha demostrado la posibilidad de insertar litio en el superconductor de alta temperatura $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, obteniendo materiales de composición nominal $\text{Li}_x\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($0 \leq x \leq 2$), que no sólo siguen siendo superconductores ($T_c \approx 90$), para $x \leq 1$, sino que además presentan conductividad iónica de litio (1). En un estudio detallado de la respuesta dieléctrica de este material se demostró que la conducción de los iones litio comienza a temperaturas por encima de 400 K y que la energía de activación del proceso de conducción resulta ser de 0,7 eV (2).

Desde el punto de vista estructural se observó que la presencia de litio promueve, a temperatura ambiente, modificaciones microestructurales en la matriz del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ («123»), apareciendo las estructuras $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-y}$ («247») y $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ («124») como defectos extensos o como intercrecimientos (3). Estos tres compuestos «123», «247» y «124» son miembros de la serie homóloga $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_{6+n}\text{O}_{14+n}$, con $n=0, 1$ y 2 , respectivamente. Con el doble objetivo de sintetizar miembros superiores de esta familia y de estudiar su respuesta dieléctrica, se utilizó el $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ como material de partida para la reacción de inserción.

A nivel microestructural se observó la formación de intercrecimientos desordenados de las nuevas fases $\text{YBa}_2\text{Cu}_5\text{O}_y$ («125») y $\text{YBa}_2\text{Cu}_6\text{O}_x$ («126»), miembros de dicha familia con $n=4$ y $n=6$ (4), y su comportamiento como conductor iónico se presenta a continuación.

2. EXPERIMENTAL

La muestra $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ se preparó a partir de una mezcla estequiométrica de nitratos siguiendo el método de Pooke (4). Como agente de inserción se empleó n-butil-litio disuelto en hexano, realizándose la reacción a temperatura ambiente y en atmósfera de nitrógeno. El proceso de inserción que tiene lugar es:



La cantidad de litio insertado se determinó mediante una valoración iodométrica, según referencia 1.

Las medidas eléctricas se realizaron sobre pastillas, de material policristalino prensado, de 13 mm de diámetro y 1,5 mm de espesor, sobre los que se definieron contactos utilizando pintura de plata. Las pastillas se montaron en un dispositivo cerrado herméticamente a través del cual se hizo circular un flujo de nitrógeno durante todo el experimento. Se han realizado medidas de impedancia compleja utilizando un analizador de impedancia HP-4192A, controla-

ABSTRACT.—New lithium conductor: $\text{Li}_{0,38}\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$.

Dielectric response experiments performed on $\text{Li}_{0,38}\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ show that this material becomes an ionic conductor at $T > 400$ K. The activation energy for the ionic conduction process is 0.8 eV, a value comparable to that displayed by good ionic conductors.

do automáticamente, en el rango de frecuencias $10\text{-}10^7$ Hz y a temperaturas que varían entre 400 y 600 K.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

En las figuras 1 y 2 se ha representado la parte real, ϵ' , e imaginaria, ϵ'' , de la permitividad frente a la frecuencia del material $\text{Li}_{0,38}\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ a diferentes temperaturas.

En ellos se puede observar la presencia de una fuerte dispersión a baja frecuencia, siguiendo la ley universal del comportamiento dieléctrico para sistemas con cargas quasi-libres (6):

$$\epsilon(\omega) = A_n(i\omega)^{n-1} \quad [1]$$

donde A_n es una constante, $i = (-1)^{0,5}$, y n es un parámetro que está relacionado con el grado de correlación del movimiento y varía entre 0 y 1.

La parte imaginaria presenta una dependencia lineal con la frecuencia, en escala logarítmica, con valores de n cercanos a cero

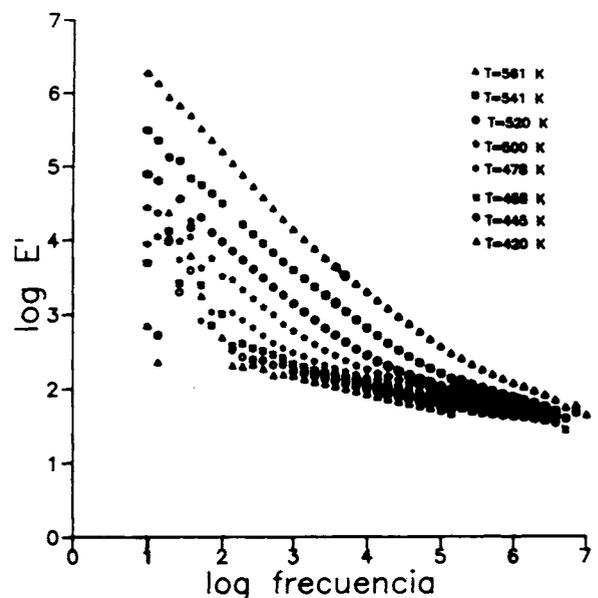


Fig. 1.—Variación de la parte real de la permitividad con la frecuencia en escala logarítmica a diferentes temperaturas del material $\text{Li}_x\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$.

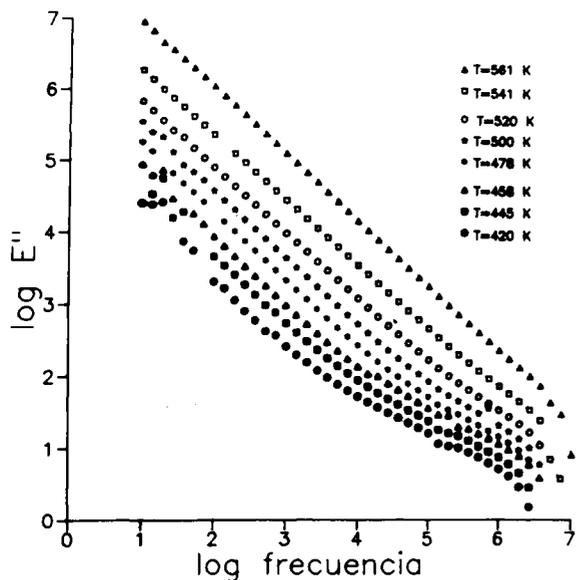


Fig. 2.—Representación en escala logarítmica de la parte imaginaria de la permitividad frente a la frecuencia.

en todo el rango de temperaturas; este comportamiento es característico de un mecanismo de conducción en continua que enmascara la respuesta dieléctrica. Por otro lado, la parte real de la permitividad presenta valores del parámetro n que varían entre 0 y 0,7, dependiendo del rango de frecuencias y temperaturas (fig. 1). Con objeto de establecer si el comportamiento observado se debe exclusivamente a un mecanismo de conducción del volumen o lleva asociados efectos de barrera en serie asociados a fronteras de grano o electrodos, se ha realizado un análisis de los datos en la representación de impedancia compleja. En la figura 3 se muestran diagramas de impedancia compleja correspondientes a diferentes temperaturas. Todos ellos son semicírculos achatados característicos de conductores iónicos (6). Para las temperaturas de 445 K y 458

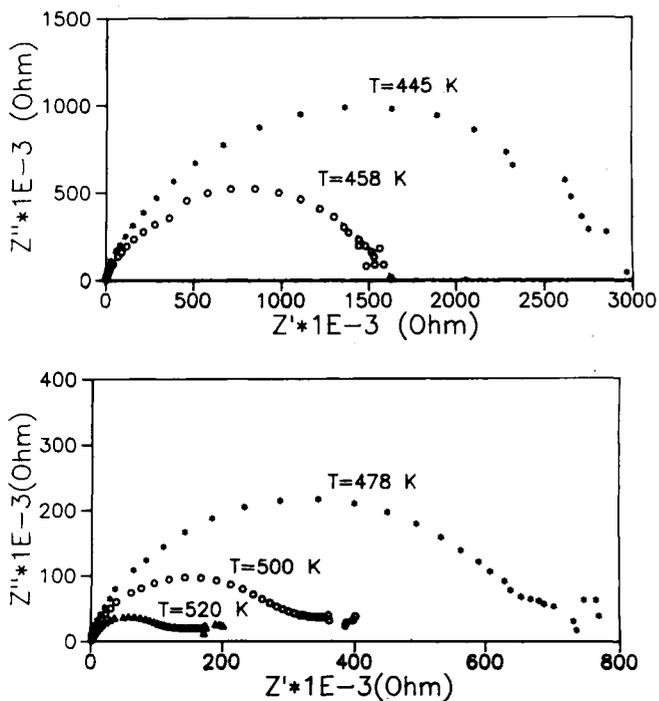


Fig. 3.—Diagramas de impedancia compleja: a) a $T \leq 460$ K. Se puede apreciar un único semicírculo, asignable al volumen. b) a $T \geq 460$ K. Se aprecia el inicio de un segundo semicírculo debido a efectos de barrera.

K, se puede apreciar la aparición de un solo semicírculo, correspondiente al volumen; sin embargo, a temperaturas superiores se observa el inicio de un segundo semicírculo a baja frecuencia, asignable a efectos de barrera (probablemente asociados a fronteras de grano), en serie con el volumen.

La conductividad iónica del volumen puede obtenerse de la extrapolación a frecuencia cero del semicírculo del volumen.

La variación de la conductividad en alterna con la frecuencia (fig. 4) muestra un comportamiento coherente con lo anterior: para temperaturas en las que los diagramas de impedancia muestran un único semicírculo, la conductividad sigue una ley del tipo:

$$\sigma(\omega) = \sigma_0 + A\omega^n \quad [3]$$

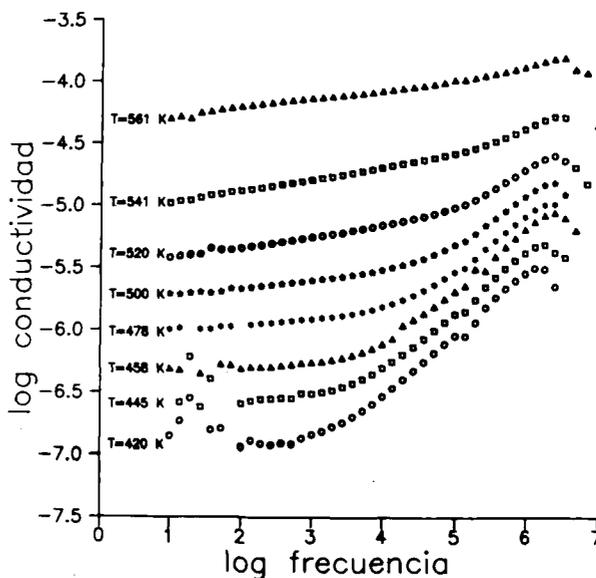


Fig. 4.—Variación de la conductividad con la frecuencia en escala logarítmica a diferentes temperaturas. Podemos apreciar la inclinación del plateau a $T \geq 460$ K debido a los efectos de frontera de grano.

donde σ_0 es la conductividad en continua, A es un parámetro dependiente de la temperatura y n toma valores entre 0 y 1. Sin embargo, para temperaturas superiores a 478 K, en las que se aprecia el efecto de barrera (inicio del segundo semicírculo), la conductividad responde a una expresión del tipo:

$$\sigma(\omega) = \sigma_0(\omega) + A\omega^n \quad [4]$$

Se puede pensar que en este margen de temperaturas la conductividad en continua está enmascarada por la contribución del efecto de barrera a bajas frecuencias. Esto hace que el *Plateau* característico de la conductividad en continua presente cierta dispersión y por ello no es posible obtener la conductividad del volumen por extrapolación a frecuencia cero de los diagramas de conductividad en alterna.

El modelo de barrera tipo paralelo propuesto por Almond (7) para obtener la conductividad en sistemas cualitativamente similares al nuestro, no puede ser —sin embargo— aplicado en este caso, al estar la conductividad limitada por efectos de frontera de grano (en serie con el volumen). Por ello hemos obtenido los valores de la conductividad a partir de los diagramas de impedancia compleja del semicírculo de altas frecuencias. Estos valores presentan una dependencia tipo Arrhenius con la temperatura (fig. 5), obteniéndose una energía de activación de 0,8 eV, atribuible a un mecanismo de conducción de iones. En este contexto, cabe destacar que esta energía de activación es similar a la obtenida para el material homólogo $\text{Li}_x\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

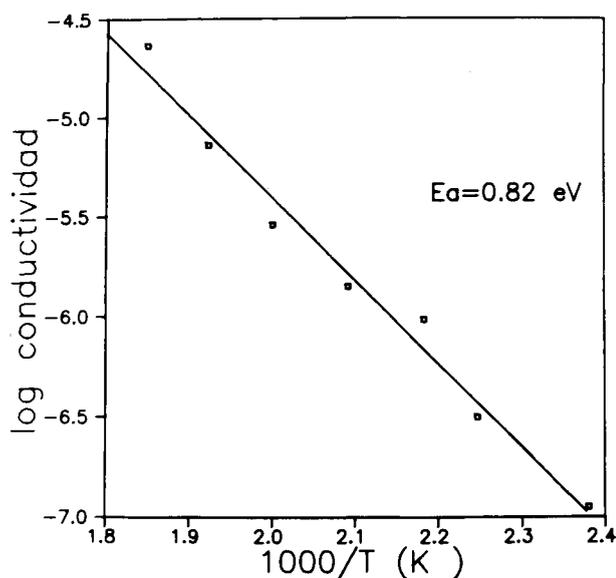


Fig. 5.—Variación de la conductividad en continua con la temperatura.

BIBLIOGRAFIA

1. ALARIO-FRANCO, M. A., MORÁN, E., VÁREZ, A., SANTAMARÍA, J. y SÁNCHEZ-QUESADA, F.: Lithium insertion in $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-\delta}$. *Solid State Ionics*, 44 (1990), 73-80.
2. VÁREZ, A., MORÁN, E., ALARIO-FRANCO, M. A., SANTAMARÍA, J., GONZÁLEZ-DÍAZ, G. y SÁNCHEZ-QUESADA, F.: Ionic conductivity of lithium inserted $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-\delta}$. *J. Solid Stat. Comm.*, 76 (1990), 917-920.
3. SEÑARÍS-RODRÍGUEZ, M. A., HETHERINGTON, C. J. D., VÁREZ, A., MORÁN, E. y ALARIO-FRANCO, M. A.: The structural consequences of the chemical reaction of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ with n-butyllithium. *J. of Solid Stat. Chem.* (en prensa).
4. SEÑARÍS-RODRÍGUEZ, M. A., CHIPPINDALE, A. M., VÁREZ, A., MORÁN, E. y ALARIO-FRANCO, M. A.: A novel «126» phase of the family of $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_{6+n}\text{O}_{14+n}$ high-temperature superconducting materials. *Physica C*, 172 (1991), 477-480.
5. POOKE, D. M., BUCKLEY, R. G., PRESLAND, M. R. y TALLON, J. L.: Bulk superconducting $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-\delta}$ and $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ prepared in oxygen at 1 atm. *Phys. Rev.*, B41 (1991), 6616-6620.
6. JONSCHER, A. K.: Dielectric relaxation in solids. *Chelsea Dielectric Press*, London.
7. ALMOND, D. P., HUNTER, C. C. y WEST, A. R.: *J. Mat. Sci.*, 19 (1984), 3236-3248.

BOL.SOC.ESP.CERAM.VIDR. 30 (1991) 6. 504-507

Electrical conductivity of glasses and glass-ceramics in the $\text{Li}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ system

J. Ma. RINCON

Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC. Arganda del Rey, Madrid

ABSTRACT.—Electrical conductivity of glasses and glass-ceramics in the $\text{Li}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$.

Electrical conductivity measurements at ambient temperature on $10\text{Li}_2\text{O} \cdot (20-40) \text{CdO} \cdot (70-50)\text{SiO}_2$ (wt%) glasses have been carried out after several controlled nucleation and crystallization thermal treatments. The conductivities on original glasses are in the $-7.50-10.60 \times 10^{-13} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ range, while the values for the wide family of different glass-ceramics obtained from thermal treatments are in the $1.2-4.06 \times 10^{-13} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ interval. The relation between conductivity and crystalline phases composition (mainly, lithium disilicate and lithium metasilicate) is finally discussed.

1. INTRODUCTION

The crystallisation behavior of original glasses and glass-ceramics from the $\text{Li}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$ system, such as density, thermal expansion, microhardness, and flexure rupture modulus, has been described previously (1, 2).

Both effects of Cd^{2+} ions as very polarizable cations (3) and Li^+ as very movable cations can give interesting electrical properties

RESUMEN.—Conductividad eléctrica y materiales vitrocerámicos de $\text{Li}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$.

Se han realizado medidas a temperatura ambiente de la conductividad eléctrica de vidrios de composición: $10\text{Li}_2\text{O} \cdot (20-40) \text{CdO} \cdot (70-50)\text{SiO}_2$ (% en peso) después de ser sometidos a diversos tratamientos térmicos de nucleación y cristalización controlada. La conductividad de los vidrios originales alcanza valores entre $-7,50$ y $10,60 \times 10^{-13} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, mientras que para la amplia gama de materiales vitrocerámicos obtenidos por tratamientos térmicos varía entre $1,2$ y $4,06 \times 10^{-13} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Se discute en este trabajo la relación entre los diversos valores de conductividad con el contenido y composición de las fases cristalinas que se forman en estos materiales que son fundamentalmente disilicato y metasilicato de litio.

to these materials. Otherwise, Li_2O in glasses and $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ or $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ crystalline phases in glass-ceramics are promising compounds as nuclear fuel for fusion reactors. The simultaneous presence of a neutron absorber such as CdO ($\sigma=2354$ b) can be very interesting considering this nuclear application. Therefore, electrical properties have been determined. The effect of the thermal neutron irradiation on physical and technological properties have been described in previous papers (4, 5).