

PRODUCCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LA PEROVSKITA SUPERCONDUCTORA $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

J. P. Peña⁽¹⁾, D. Martínez B.^(1,2), J.L. Pimentel Jr⁽³⁾, P. Pureur⁽³⁾ y C.A. Parra Vargas⁽¹⁾

⁽¹⁾Escuela de Física, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, COLOMBIA

⁽²⁾Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia, COLOMBIA

⁽³⁾Instituto de física, Universidade federal do Rio Grande do Sul, BRASIL

E-mail (J.P. Peña): jullypena@hotmail.com

RESUMEN

Se presenta el proceso de producción del superconductor tipo perovskita $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ por el método estándar de reacción de estado sólido (SSR) sinterizado a diferentes temperaturas, así como su caracterización estructural, composicional y morfológica; se presentan además, estudios del comportamiento resistivo del material evidenciando su transición superconductora con una temperatura crítica (T_c) de 92,74 K, se analiza también el comportamiento magnético al someter la muestra producida a campos magnéticos bajos medios y altos encontrando los valores de temperatura de irreversibilidad y T^ a la cual, la magnetización es independiente del campo; para esto, se emplean las técnicas experimentales de Difracción de Rayos X DRX, Dispersión de Rayos X EDX, Microscopía Electrónica de Barrido MEB, medición de resistividad por el método de las cuatro puntas y medidas de magnetización respectivamente. Se utiliza el software GSAS para hacer refinamiento tipo Rietveld de los difractogramas obtenidos con DRX y se reportan los parámetros estructurales encontrados.*

Palabras clave: superconductor, caracterización superconductora, temperatura de irreversibilidad.

1. INTRODUCCIÓN

Desde que en 1987 se superó la barrera de los 77 K (temperatura de ebullición del nitrógeno) para los valores de T_c con el compuesto superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (Y123) [1], este se ha convertido en un material altamente estudiado así como los demás compuestos de la familia $\text{TRBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (TR123) donde TR corresponde a las tierras raras Yb, Sm, Nd, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Lu e Y con las que este sistema es superconductor [2]; estos son compuestos cerámicos tipo perovskita triple, todos superconductores tipo II de alta temperatura cuyo carácter superconductor depende del contenido variable de oxígeno y del ion TR [3]. Los compuestos $\text{TRBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ están formado por una serie de láminas con dos tipos de acoplamiento de Cu y O: uno en planos y otro en cadenas (Fig. 1). A los planos CuO_2 se les atribuye la superconductividad, están localizados entre los dos que contienen Ba y O y uno de Y, las denominadas cadenas CuO se asumen como “reservorios de carga” [4].

La estructura del sistema $\text{TRBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ depende del contenido de oxígeno en las cadenas CuO siendo tetragonal para $\delta > 0,5$ y ortorrómbica para $\delta < 0,5$, de estas, solamente la estructura ortorrómbica permite la superconductividad [1]; el paso de tetragonal a ortorrómbica es un cambio de fase estructural que ocurre durante un proceso de oxigenación entre 500 °C y 700 °C

[1, 5]; para $\delta=1$ el sistema corresponde a un material aislante antiferromagnético, para $\delta=0,6$ el material tiene comportamiento metálico con $T_c=0$ K, finalmente, para $\delta<0,6$ el material es un superconductor cuya T_c aumenta según disminuya el valor de δ [4].

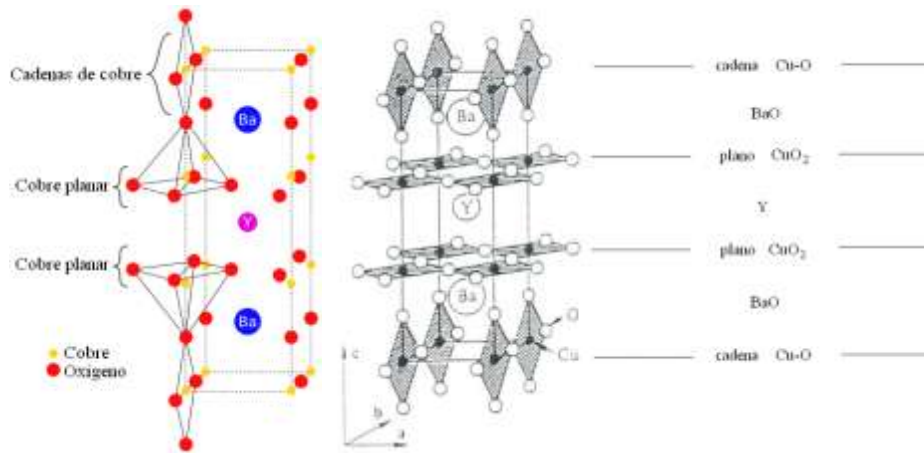


Figura 1. Estructura laminar de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [4]

Los valores de T_c de materiales del sistema TR123 (de alrededor de 90 K) dependen, además del contenido de oxígeno, del ión TR, asociándose una disminución de la T_c con el aumento del radio iónico[7]. Los sistemas TR123 poseen alta anisotropía y carácter superconductor cuasi bidimensional, poseen, longitud de coherencia corta ($\xi \sim 10$ Å) y profundidad de penetración grande ($\lambda \sim 3000$ Å) [4]; permanecen en el estado superconductor con campos aplicados de hasta 150 T y transportan densidades de corriente del orden de 10^7 A/cm² en el plano ab y de 10^5 A/cm² en la dirección c [4].

Comportamiento magnético de los HTSC

Todos los HTSC son superconductores tipo II que excluyen completamente el campo magnético solamente por debajo del campo crítico inferior (H_{c1}), presentan una región intermedia en la que el campo penetra en forma de vórtices y vuelven al estado normal por encima del campo crítico superior (H_{c2}) [1]. Para $H > H_{c1}$, en la región intermedia o mixta, el campo entra cuantizado, tal que, cada vórtice permite el paso de un fluxón de campo magnético [2] y se organizan en una disposición hexagonal formando una figura regular conocida como red de Abrikosov [2]; cuando la densidad de campo aumenta, también lo hace la densidad de vórtices y así hasta alcanzar el H_{c2} .

Cuando un superconductor se enfría desde la temperatura ambiente, en presencia de un campo magnético aplicado (medida FC field cooled); el campo magnético es expelido completamente cuando se alcanza la T_c , así, esta puede determinarse reconociendo el punto donde la magnetización (y la susceptibilidad magnética) se anula completamente (Fig. 2); por otro lado, es posible medir el apantallamiento magnético enfriando la muestra por debajo de su T_c en ausencia de campo y posteriormente, aplicar uno (medida ZFC zero field cooled). En la práctica se enfría la muestra en presencia de campo, y luego, este se retira y se deja aumentar la temperatura de la muestra, con esto se obtiene un diagrama como el mostrado en la Fig. 2 en el que puede identificarse un parámetro conocido como temperatura de irreversibilidad T_{irr} que es diferente para cada valor de campo aplicado [8].

Si se grafica la H vs. T_{irr} se encuentra lo que se conoce como línea de irreversibilidad que divide las fases de anclaje y libertad de los vórtices en los superconductores tipo II, por encima de esta línea (debajo de H_{c2}) no hay anclaje y el comportamiento es reversible, por debajo (arriba de

H_{c1}) el comportamiento es irreversible y las supercorrientes pueden fluir por el volumen del superconductor [8].

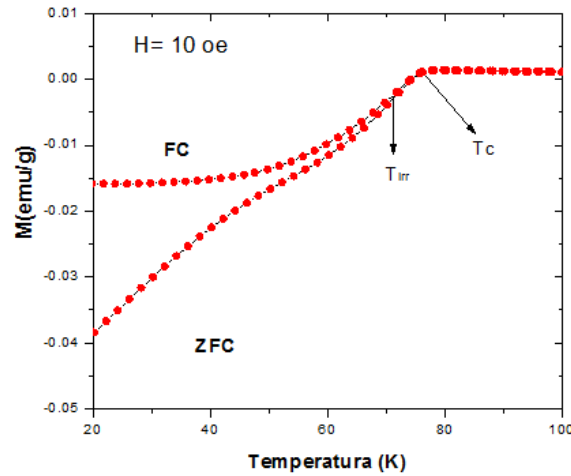


Figura 2. Curvas FC y ZFC para el superconductor $\text{La}_{0.5}\text{Dy}_{0.5}\text{BaCaCu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [6].

En general, las propiedades superconductoras de un material, se ven afectadas por el efecto de fluctuaciones térmicas alrededor de la T_c ; una de las variables más adecuadas para el estudio de fluctuaciones termodinámicas en los HTSC, es la variación de la magnetización $M_{ab}(T, B)$ con campos (H) perpendiculares a los planos ab ; estas fluctuaciones pueden ser cuantificadas a través del llamado exceso de magnetización $\Delta M_{ab}(T, H) = M_{ab}(T, H) - M_{abB}(T, H)$, donde $M_{abB}(T, H)$ es la magnetización asociada al estado normal en caso que no se diera la transición superconductoras, es decir, la contribución extrapolada por encima de la temperatura de transición de campo medio con $H=0$ (T_{c0}) donde los efectos de fluctuaciones son despreciables [35], estas fluctuaciones son estudiadas mediante el modelo propuesto por Bulevskii, Ledvij y Kogan [9] en 1992.

Este modelo predice la existencia de una temperatura T^* , inferior a T_{c0} , a la cual el exceso de magnetización $\Delta M_{ab}^* = \Delta M_{ab}(T^*)$ es independiente del campo magnético [10] tal que, si se hacen varias curvas de ΔM_{ab} vs. T , para diferentes campos, todas se cruzan en T^* . Así, varias curvas isotermas de M vs. $\ln B$ permiten determinar el valor de temperatura (T^*) para el cual la magnetización se muestra como una función constante (de valor ΔM_{ab}^*), esto permite encontrar entre otros, el valor de la distancia entre planos superconductores s , la longitud de penetración planar $\lambda_{ab}(T)$ y la longitud de coherencia $\xi_{ab}(T)$ [9].

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se produjo una muestra de $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ utilizando precursores secados a 200 °C por 20 min en la pureza y cantidad mostradas en la Tabla 1 de acuerdo con cálculos estequiométricos realizados con anterioridad. Los precursores fueron mezclados y macerados por 2 horas en mortero de ágata y prensados a 3 Ton, obteniéndose una pastilla cilíndrica que fue sometida a procesos de descarbonatado, calcinado y sinterizado. Finalmente, la muestra fue sometida a un proceso de oxigenación según se muestra en la Figura 3.

Tabla 1. Óxidos utilizados para la preparación de la muestra $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Precursor	Pureza (%)	Cantidad (g)
Sm_2O_3	99,990	0,2876
BaCO_3	99,800	0,6521
CuO	99,995	0,3936

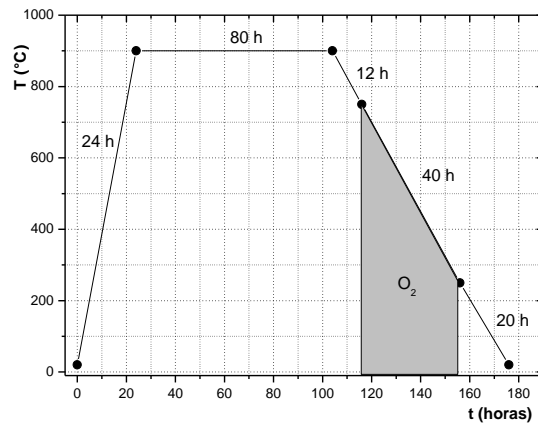


Fig. 3. Rampa de temperatura para proceso de oxigenación.

La muestra obtenida fue sometida a RX en un equipo XPERT PRO de ánodo de Cobre ($k\alpha_1 = 1,5406 \text{ \AA}$) obteniéndose un difractograma que fue refinado utilizando el software GSAS, después, se tomaron micrografías SEM en un microscopio electrónico de barrido FEI QUANTA 200 en atmósfera de alto vacío a una presión de $7,8 \times 10^{-5}$; posteriormente se midió la resistividad en función de la temperatura en un equipo que implementa el método de las cuatro puntas y finalmente, se hicieron medidas de magnetización en un magnetómetro comercial SQUID modelo MPMS-5S de Quantum Design.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se obtuvo una pastilla cilíndrica de 0,91 g. El difractograma obtenido y su comparación con un patrón teórico (reproducido en el software PCW24) se muestran en la Fig. 4. El proceso de refinamiento Rietveld hecho en el programa GSAS, permitió obtener los parámetros estructurales indicados en la tabla 2. El refinamiento permitió determinar que la muestra obtenida presenta una fase mayoritaria (74,893%) del material $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ortorrómbico del grupo espacial 47 y una fase minoritaria (25,107%) de BaCuO_2 cúbico del grupo 229 con parámetros de ajuste $\chi^2=1,459$ y $R=0,300$.

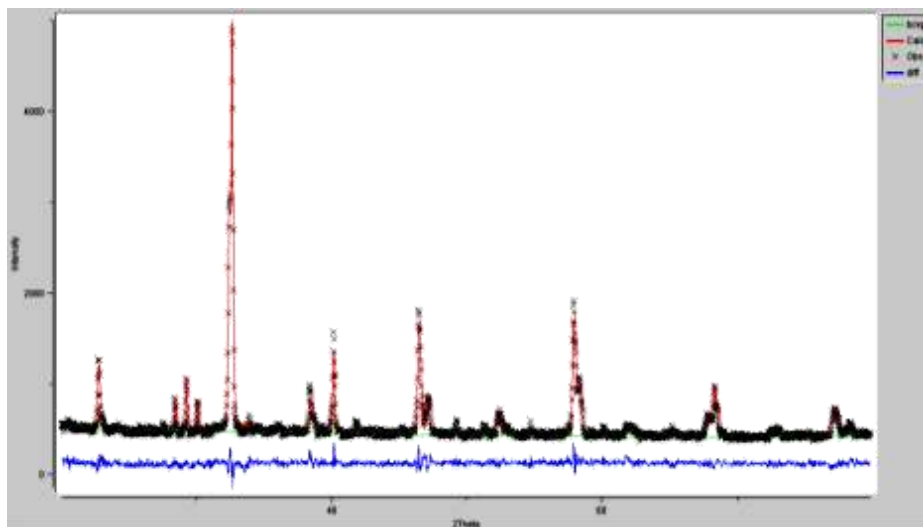


Fig. 4. Comparación de los difractogramas teórico y experimental después del refinamiento con $\chi^2=1,459$ y $R=0,300$ (verde: background, rojo: calculado, negro: observado, azul: diferencia).

Tabla 2. Parámetros estructurales obtenidos del refinamiento del difractograma de la Fig. 4

Parámetro	Valor (Å)
<i>a</i>	3,856690 ±0,000130
<i>b</i>	3,904066 ±0,000154
<i>c</i>	11,733466±0,000376

En la Fig. 5 se muestran las micrografías obtenidas de la superficie de la muestra de Sm123, estas corresponden a micrografías típicas de cerámicas superconductoras, se evidencia el crecimiento de cristales en forma de granos con un tamaño unificado, que, debido a la forma de su crecimiento, parecen fundirse unos con otros y dificultan su identificación individual, esto contribuye con el aumento de la T_c debido a que disminuye el área total de superficies de grano que dificultan la ocurrencia de la superconductividad.

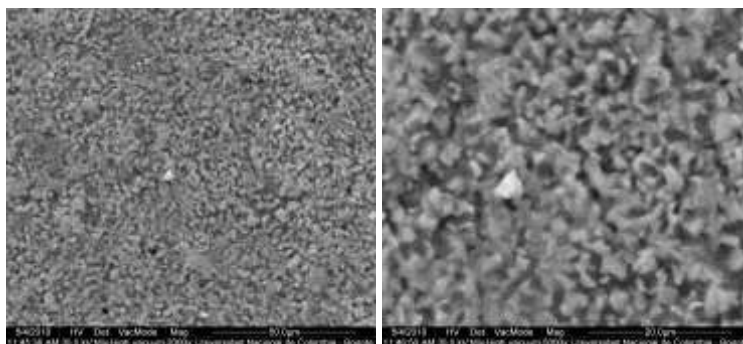


Figura 5. Micrografías SEM de la muestra producida a 2000x (izquierda) y 5000x (derecha).

Los anteriores resultados son compatibles con los reportados por otros autores para la estructura y morfología de sistemas TR123 [2,5,7].

Estudios composicionales con una sonda EDX permitieron determinar la composición elemental porcentual de la superficie con 8,53% de oxígeno (O), 35,60% de Bario (Ba), 13,19% de Samario (Sm) y 43,69% de Cobre (Cu). En la Fig. 6 se muestra la curva ρ vs. T para la muestra de $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ en la que se evidencia la transición al estado superconductor (hallada utilizando el criterio de la derivada) a los 92,74 K. El compuesto obtenido tiene una fase superconductor que no se ve, en mayor medida, afectada por las inclusiones de otras fases ni por la formación granular, aún así, estos factores pueden ser los causantes del valor, ligeramente menor que la reportada anteriormente de 93,5 K [9] para otra muestra de este mismo material; debe tenerse en cuenta que el comportamiento granular es un factor determinante en el estudio de los HTSC.

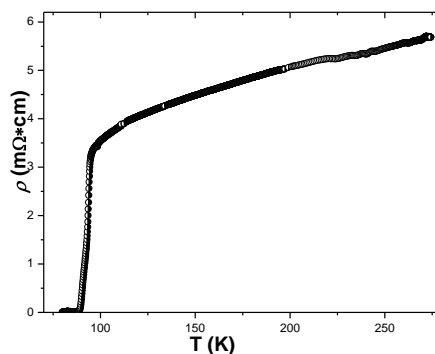


Fig. 6. Transición al estado superconductor.

En la tabla 3 se reportan los valores de temperatura de irreversibilidad encontrados en curvas FC y ZFC para diferentes campos magnéticos; en la fig. 7 se muestra el comportamiento de la línea de irreversibilidad, la cual es muy similar a la reportada para el $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ en [11], para el $\text{Y}_1\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ en [12] y para el $\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ en [13], observándose la diferencia del comportamiento bajo la aplicación de campos bajos (Almeida-Thouless) y altos (Kosterlitz-Thouless).

Tabla 3. Temperatura de irreversibilidad encontrada para diferentes campos en el Sm123.

H (Oe)	T _{irr} (K)
100	91,79380
500	89,17630
2000	86,42430
7000	81,50100
10000	81,23680

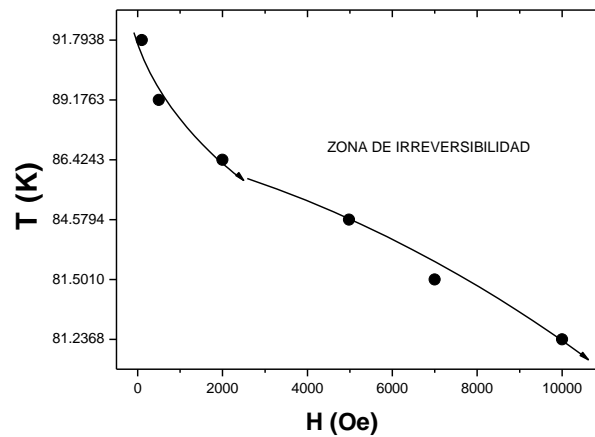


Fig. 7. Línea de irreversibilidad para el Sm123.

En la fig. 8 se muestra la gráfica ΔM vs. T para la muestra de Sm123 en la que se indica la temperatura T^* a la cual la dependencia de la magnetización con el campo magnético se anula, esta corresponde a un valor de 91,78 K.

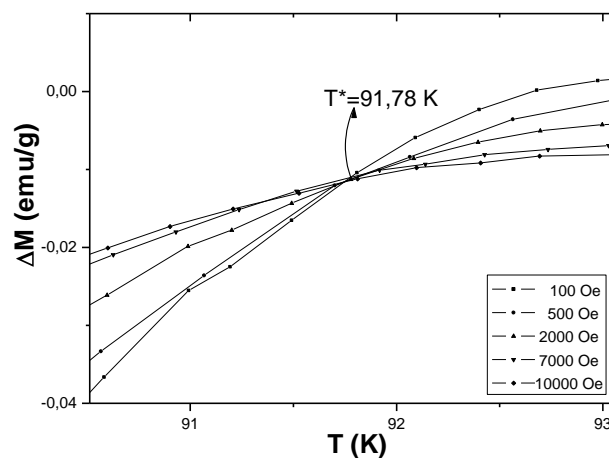


Fig. 10. T^* para el Sm123.

Curvas FC y ZFC para los campos indicados en la tabla 4, permitieron determinar valores de temperatura crítica T_c que en promedio permiten indicar una $T_c \sim 90,42$ K la cual es 2,32 K menor que la encontrada con medidas de resistividad y difiere en un 3,29 % de los 93,5 K reportados en [2].

4. CONCLUSIONES

Se produjo el sistema superconductor $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ con una $T_c = 92,74$ K para el cual, según la línea de irreversibilidad, el límite de campos bajos está alrededor de 2000 Oe, el límite de campo medios entre 2000 Oe y 5000 Oe y campos superiores después de este valor.

En este sistema la magnetización es independiente del campo a los 91,78 K.

REFERENCIAS

- [1] High-temperature superconductivity. Gerald Burns. Academic Press Inc. San Diego 1992.
- [2] J.M. Tarascon, W.R. McKinnon, L.H. Greene, G.W. Hull, E.M. Vogel. Oxygen and rare-earth doping of the 90-K superconducting perovskite $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. *Phys. Rev. B*, 36(1):226-234 (1987)
- [3] Superconductivity. Charles Poole, Horacio Farach, Richard Creswick y Ruslan Prozorov. Academic Press Publications. Oxford 2007.
- [4] Introduction to superconductivity and high T_c materials. Michael Cyrot y Davor Pavuna. World Scientific Publishing Co. Singapore 1992.
- [5] D. Martínez B., C.A. Parra Vargas, D.A Landínez Téllez, J. Roa rojas. Producción y caracterización del material superconductor $\text{Yb}_{0,6}\text{Sm}_{0,4}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. *Revista Colombiana de Física*, 40-1:101-103 (2008)
- [6] C.A. Parra Vargas, D.A. Landínez Téllez, and J. Roa-Rojas., Crystallographic analysis, transport features and magnetic properties of the $\text{CaLaBaCu}_{3-x}\text{Ga}_x\text{O}_{7-d}$ superconducting material, *REVISTA MEXICANA DE FISICA S* **53** (7) 91–94 (2007)
- [7] Deawha Soh, Zhanguo Fan. Study on YbBaCuO superconductor of $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-BaCO}_3\text{-CuO}$ system. *Physica C*, 337:292-296 (2000)
- [8] Fundamentals of magnetism and magnetic measurements. Featuring quantum design's magnetic property measurement system. Mike McElfresh. Purdue University (1994).
- [9] L.N. Bulaevskii, M. Ledvij, V.G. Kogan. Fluctuations of vortex in layered high- T_c superconductors. *Phys. Rev. Lett*, 68(25):3773-3776 (1992)
- [10] N. Chikumoto, M. Murakami, M. Konczykowski, Y. Terai. Comparative study of the magnetization behavior of the heavy-ion irradiated and the neutron-irradiated RE-123. *Physica B*, 284-288:875-876 (2000)
- [11] T. Ishida, K. Okuda, Y. Kazumata, S. Okayasu y O. Michikami. Irreversibility lines of $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ films bombarded by 230 MeV Au^{14+} ions criterion dependence. *Physica C* 247. 206-214.(1995)
- [12] E. Nazarova, A. Zaleski y K. Buchkov. Doping dependence of irreversibility line in $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. *Physica C* 470. 421-427 (2010). *Current applied physics* 10. 1345-1348. (2010).
- [13] Dawood Ahmad, Tae Kwon Son, Insuk Park G.c. Kim y Y.C. Kim. The doping dependence of irreversibility line in grain-aligned $\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ high- T_c superconductor. *Current applied physics* 10. 1345-1348. (2010)