

## PRODUCCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL NUEVO SISTEMA SUPERCONDUCTOR $\text{Yb}_{0,5}\text{Ho}_{0,5}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

### PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF THE NEW SUPERCONDUCTOR SYSTEM $\text{Yb}_{0,5}\text{Ho}_{0,5}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

**Jully P. Peña\*<sup>1</sup>, José Otálora<sup>1</sup>, Davian Martinez<sup>1,2</sup>, Jairo Roa<sup>2</sup> y Carlos A. Parra<sup>1</sup>**

(1) Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Escuela de Física, Grupo de Física de Materiales, Av. Central del norte, Edificio de laboratorios 2º piso, Tunja - Colombia

(2) Universidad Nacional de Colombia, Departamento de Física, Grupo de Física de Nuevos Materiales, Carrera 45 No 26-85, Edificio Uriel Gutiérrez, Bogotá - Colombia

\*autor de contacto (e-mail: jully.pena@uptc.edu.co)

*Recibido: 09/02/2011 - Evaluado: 21/03/2011 - Aceptado: 05/04/2011*

#### RESUMEN

Se reporta la caracterización del nuevo sistema superconductor  $\text{Yb}_{0,5}\text{Ho}_{0,5}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  perteneciente a la familia de cupratos de alta temperatura TR123; el material fue producido utilizando el método de reacción de estado sólido (SSR) con una temperatura de sinterizado de 910 °C. Se muestra la caracterización morfológica referente al comportamiento granular utilizando la técnica de Microscopía electrónica de barrido (SEM); la caracterización estructural, se logra sometiendo la muestra a difracción de rayos X (DRX) y se obtienen los parámetros estructurales implementando el método de refinamiento Rietveld en el software GSAS, el material resulta poseer celdas unitarias ortorrómbicas tipo perovskita con un comportamiento superconductor que se evidencia en la curva de resistividad como función de la temperatura cuya derivada presenta un punto crítico en el valor correspondiente a la temperatura crítica  $T_c$  92,61 K.

#### ABSTRACT

The characterization of the new superconductor system  $\text{Yb}_{0,5}\text{Ho}_{0,5}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  belonging to the high temperature cuprates family TR123 is reported; the material was produced by the solid state reaction method (SSR) with a sintered temperature of 910 °C. The morphological characterization with respect to the granular behavior using the Scanning Electron Microscopy (SEM) technique is showed; the structural characterization is obtained submitting the specimen to X Rays Diffraction (DRX) and the structural parameters are got implementing the Rietveld refinement method in software GSAS; the material results to possess orthorhombic unitary cells type perovskite with a superconductor behavior which is evident on the resistivity as a function of the temperature curve whose derivate presents a critical point on the value of the critical temperature  $T_c$  92,61 K.

Palabras clave: superconductividad; reacción de estado sólido; superconductores de alta temperatura crítica; TR123

Keywords: superconductivity; solid state reaction; high critical temperature superconductors; TR123

## INTRODUCCIÓN

En el campo de la superconductividad, los óxidos superconductores de alta temperatura (OSATc) son de gran interés por sus particulares características eléctricas y magnéticas; además, el hecho de no requerir sistemas de enfriamiento con helio líquido para permanecer en el estado superconductor los hace más fáciles de manejar en el ámbito experimental.

Los primeros superconductores de alta temperatura fueron encontrados en 1986 cuando Bednorz y Müller, de los laboratorios IBM descubrieron los primeros compuestos basados en óxido de cobre con una temperatura crítica de alrededor de 30 K en la cerámica LaBaCuO (Bednorz y Müller, 1986); antes de esto, el compuesto con mayor  $T_c$  registrada era el Nb<sub>3</sub>Ge con 23,2 K aproximadamente (Burns, 1992), posteriormente, en 1987 se superó la barrera de los 77 K (temperatura de ebullición del nitrógeno) con una  $T_c$  de 92 K el compuesto YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (Y123), un año más tarde, se descubrieron cupratos superconductores de bismuto y telurio con temperaturas críticas de 110 K y 125 K respectivamente (Burns, 1992). A partir del descubrimiento del Y123, la búsqueda de nuevos superconductores de alta temperatura por diferentes métodos de producción, ha avanzado rápidamente y se han encontrado materiales con  $T_c$  de hasta 150 K en compuestos que contienen Hg (Cytrot y Pavuna 1992; Burns 1992; Poole et al., 2007).

La familia TR123 (TR corresponde a las tierras raras Yb, Sm, Nd, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Lu e Y) posee la fórmula química TRBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> y es conocida con este nombre por sus proporciones de TR, Ba y Cu (Tarascon et al., 1987); estos son materiales cerámicos basados en óxido de Cobre cuyo carácter superconductor depende de la cantidad de oxígeno y del ion TR (Poole et al., 2007). Aquí se presenta la producción de un nuevo sistema superconductor de la familia TR123 con proporción 1:1 de iones Yb:Ho. Los superconductores de la familia TR123 son todos tipo II y poseen la estructura de una perovskita triple (Hazen, 1988). Los compuestos TRBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> poseen una estructura laminar con dos tipos de enlaces entre átomos de Cu y O, uno en planos y otro en cadenas; estos acoplamientos son cruciales para la ocurrencia de la superconductividad siendo los planos CuO<sub>2</sub> a los que se atribuye este comportamiento y las cadenas CuO se asumen como "reservorios de carga" (Rose-Innes y Rhoderick, 1978).

La estructura del sistema TRBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> 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 con dos planos superconductores por cada celdilla (Burns, 1992); los valores de  $T_c$  de materiales del sistema TR123 dependen, además del contenido de oxígeno, del ión TR, asociándose una disminución de la  $T_c$  con el aumento del radio iónico, así, el sistema Yb123 es el que, entre los sistemas TR123, posee la menor  $T_c$  siendo el iterbio el que posee mayor radio (1,94 Å) (Soh y fanl, 2000).

### Reacción de estado sólido SSR

Es un método experimental para la preparación de muestras sólidas a partir de precursores también en estado sólido muy común para la fabricación de superconductores cerámicos; involucra un proceso de descarbonatado, un proceso de calcinado y un proceso de sinterizado se realiza para incrementar la velocidad de reacción y favorecerla en el material que no se sintetizó con el calcinado (Calister, 1999), durante el sinterizado pequeñas partículas (granos) en estado sólido se unen entre sí por difusión como consecuencia del aumento de energía térmica, el aumento de movilidad atómica permite que la tensión superficial consolide los granos y reduzca la porosidad (Calister, 1999), este proceso facilita la liberación a la atmosfera del oxígeno contenido inicialmente en los precursores y, como consecuencia la muestra obtenida de TRBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> resulta ser deficiente de oxígeno y estructura tetragonal; por este motivo, posterior al proceso de producción de superconductores por SSR, es necesario un proceso adicional de oxigenación entre 500 °C y 700 °C aproximadamente (Burns, 1992; Martinez et al., 2008), con el que se fuerza la entrada de átomos de O en los reservorios (cadenas CuO) de la estructura tetragonal para inducir el cambio de fase a ortorrómbica y que esta adquiera así el carácter superconductor.

### Método de Rietveld

Es un modelo matemático basado en el método de mínimos cuadrados (Rietveld, 1969), que permite ajustar difractogramas teóricamente predichos a los experimentales con el fin de caracterizar estructuralmente un compuesto; se basa en la parametrización de las observaciones directas de los difractogramas en un modelo iterativo para ajustar teóricamente parámetros de red, deslizamientos atómicos, anisotropía, tensiones de la red, etc., al perfil del difractograma experimental suponiendo que este corresponde a la suma de un número de reflexiones de Bragg centradas en sus posiciones angulares respectivas; se hace hasta obtener un modelo refinado para la estructura cristalina, efectos de difracción ópticos, factores instrumentales y las características de la muestra simultáneamente (Young, 1993).

En el método Rietveld, la cantidad que se minimiza para el ajuste de mínimos cuadrados es una función residuo (Rietveld, 1969). En general, el método Rietveld trata de minimizar la diferencia entre el perfil observado y el calculado a través de métodos de cálculo (generalmente Newton-Rapson), con el fin de determinar el conjunto de parámetros que minimizan el  $\chi^2$  (Rietveld, 1969). Empíricamente se considera terminado un refinamiento cuando cumplen que  $R \ll 1$  pero mayor que cero y  $\chi^2 \sim 1$  (Young, 1993).

### MATERIALES Y MÉTODOS

Se produjo una muestra de  $\text{Yb}_{0,5}\text{Ho}_{0,5}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  con precursores en polvo que se indican en la Tabla 1.

Tabla 1: Compuestos utilizados para la preparación de la muestra  $\text{Yb}_{0,5}\text{Ho}_{0,5}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Precursor	Pureza (%)
$\text{Yb}_2\text{O}_3$	99,900
$\text{Ho}_2\text{O}_3$	99,990
$\text{BaCO}_3$	99,990
$\text{CuO}$	99,995

Estos fueron secados a 200 °C y pesados de acuerdo a la estequiometría requerida, posteriormente fueron mezclados y macerados por 2 horas y compactados a 3 Ton, la muestra obtenida fue sometida a procesos de descarbonatado y calcinado a 890 °C por 24 horas y sinterizado 2 veces a 910 °C por 24 y 36 horas haciendo un proceso de macerado (por 1 hora) y prensado entre un proceso térmico y otro; no se recurrió a procesos de oxigenación.

Después de cada proceso térmico, la muestra fue sometida a difracción de rayos x en un equipo XPERT PRO con ánodo de Cobre ( $k\alpha_1 = 1,5406 \text{ \AA}$ ); el difractograma de la muestra resultante fue refinado implementando el método Rietveld en el software GSAS y se comparó con patrones teóricos elaborados en PCW24.

La muestra final fue llevada para caracterización morfológica en un microscopio electrónico de barrido FEI QUANTA 200 en atmósfera de alto vacío a una presión de  $7,8 \times 10^{-5}$  Torr usando dos detectores de estado sólido (campo ancho y reducido) y su composición superficial se examinó con una sonda EDX y el software "EDX Control Software 1.00".

Finalmente, la muestra fue llevada a una sonda de enfriamiento con nitrógeno líquido y se midió su resistividad como función de la temperatura en un equipo que implementa el método de las cuatro puntas con contactos de presión aplicando una corriente de 100 mA y una diferencia de potencial de 5 mV sobre la superficie.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Medidas de DRX permitieron obtener el difractograma que se encuentra representado en negro en la Figura 1 que fue comparado con un patrón teórico calculado (línea roja), este proceso permitió determinar que, a pesar de no haber sido sometida a un proceso de oxigenación, la muestra posee una estructura ortorrómbica del grupo espacial 47 con una orientación preferencial en el plano 001 cuyos parámetros de red se indican en la Tabla 2.

Tabla 2: Parámetros estructurales de la muestra de  $\text{Yb}_{0,5}\text{Ho}_{0,5}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  producida.

Parámetro	Longitud (Å)
<i>a</i>	$3,8220 \pm 9,3000\text{E-}5$
<i>b</i>	$3,8830 \pm 12,800\text{E-}5$
<i>c</i>	$11,685 \pm 8,1000\text{E-}5$

El refinamiento permitió determinar que estos parámetros corresponden a una celda con los átomos y posiciones que se indican en la Tabla 3 con factores térmicos de 0 en todos los casos.

Tabla 3: Posiciones atómicas para las celdas de la muestra producida

Tipo de Átomo	Nombre	x	y	z	Multiplicidad	Ocupación
Yb	YB	0,500000	0,500000	0,500000	1	0,5
Ho	HO	0,500000	0,500000	0,500000	1	0,5
O	O7- $\delta$	0,500000	0,000000	0,613948	2	1,0
Cu	Cu2	0,000000	0,000000	0,644254	2	1,0
Cu	Cu1	0,000000	0,000000	0,000000	1	1,0
Ba	BA	0,500000	0,500000	0,815015	2	1,0
O	O1	0,000000	0,500000	0,000000	1	1,0
O	O2	0,000000	0,000000	1,258008	2	1,0
O	O3	0,000000	0,500000	0,655932	2	1,0

Las micrografías obtenidas con SEM se muestran en la Figura 2. En estas, se evidencia una fase mayoritaria de composición aparentemente homogénea y una pequeña formación (indicada en la figura 2b) cuyo crecimiento cristalino difiere del resto del material; en general, el crecimiento de los granos en la fase mayoritaria es irregular y con granos de tamaño variado, se observan además los cuellos de botella característicos de los procesos de sinterizado, puede afirmarse que la morfología que se observa es similar a la de otros compuestos superconductores policristalinos tipo TR123 (Tarascon et al. 1987; Martínez et al., 2008; Fujimoto et al., 2006).

Análisis de EDX permitieron determinar la composición de las superficies de la Figura 2 encontrándose espectros cuyos elementos presentes y porcentaje de peso (Wt%) se indican en la Tabla 4. Se evidencia que la fase mayoritaria, contiene los elementos en la proporción esperada para la sustancia que se pretendía obtener y se confirma su homogeneidad composicional; hay evidencia que los cristales formados con un crecimiento diferente corresponden a otra fase que por su alto contenido de Ba, C y O se atribuye a inclusiones de los precursores iniciales que quedaron sin reaccionar (específicamente a  $\text{BaCO}_3$  y  $\text{CuO}$ ) y/o a la formación de una mínima porción de la fase  $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .

En la Figura 3 se evidencia el comportamiento de la resistividad eléctrica con la temperatura, la gráfica muestra una caída abrupta en 92,61 K (este valor fue determinado por el criterio de la derivada y se estimó un ancho de transición de 2 K) que corresponde a la temperatura crítica; este estudio de la resistividad pone en evidencia el

carácter superconductor de la muestra que había sido previsto desde el análisis de los resultados de DRX que permitieron determinar la estructura ortorrómbica.

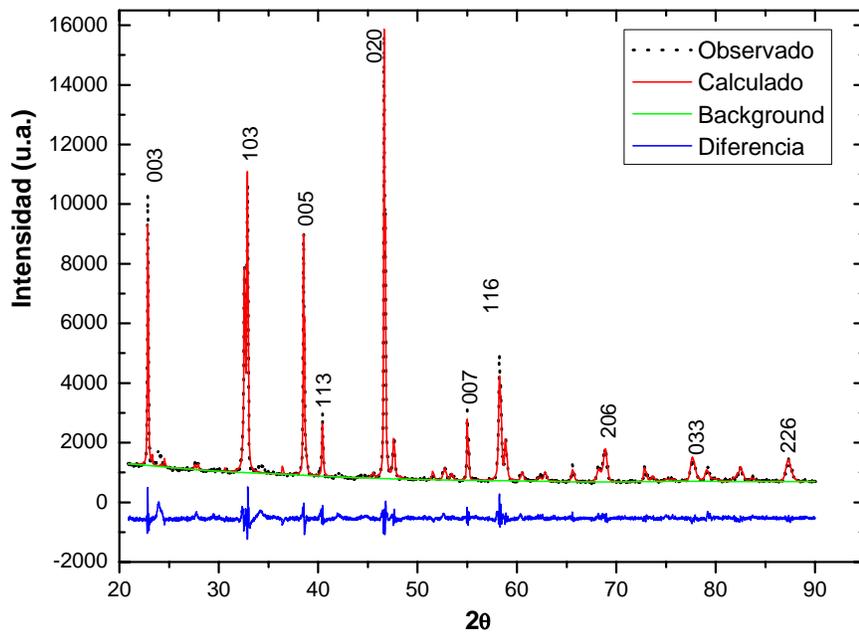


Fig. 1: Resultado del refinamiento Rietveld con ajuste  $\chi^2=2,250$  y  $R^2=0,062$ ; se indican los índices de los picos más relevantes.

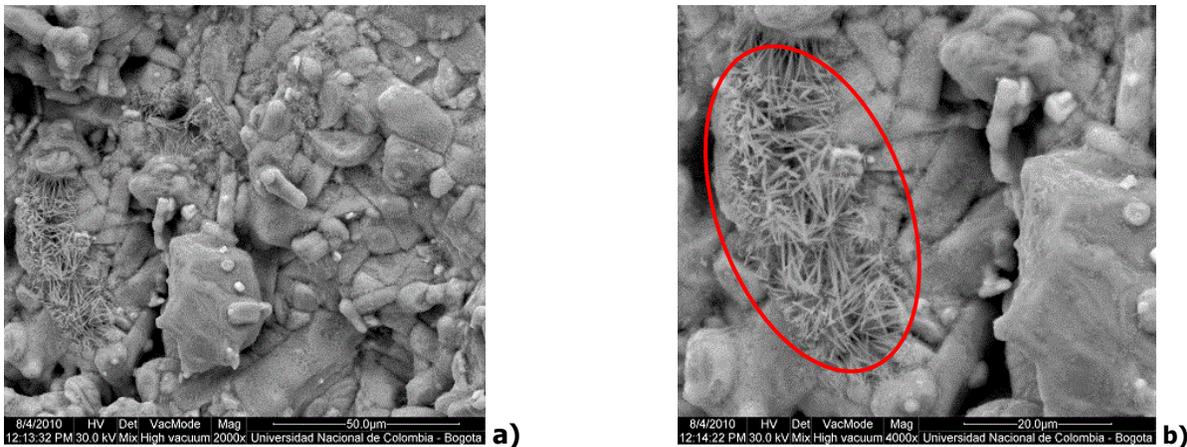


Fig. 2: Micrografías de la muestra  $Yb_{0,5}Ho_{0,5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  a a) 2000x y b) 4000x se muestra una inclusión con un crecimiento cristalino diferente al resto de la fase presente.

La  $T_c$  encontrada para el sistema  $Yb_{0,5}Ho_{0,5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  producido, es superior a la reportada para una muestra de  $YbBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  (87 K) preparada por el mismo método y muy similar a la de un muestra de  $HoBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  (92,9 K) (Tarascon et al., 1987). Lo anterior puede explicarse por la mayor cantidad de Ho en una de las fases

indicadas en las micrografías SEM; según los resultados de EDX resumidos en la tabla 3, una de las fases presenta un contenido nulo de Yb con presencia de Ho indicando una mayor tendencia del sistema a la formación de celdas Ho123 que Yb123, esto se atribuye a la menor distorsión que implica la acomodación en la celda de un ión Ho cuyo radio iónico es alrededor de un 10% menor que el de Yb.

Tabla 4: Porcentaje de peso (%Wt) de los elementos presentes en la superficie de la muestra producida.

Elemento	%Wt de los elementos presentes en la fase mostrada en la Figura 2a)	%Wt de los elementos presentes en la formación cristalina que se muestra en la Figura 2b)
C	1,81	10,12
O	7,40	23,49
Ba	32,86	53,73
Ho	11,92	4,03
Yb	15,07	0,00
Cu	30,95	8,63

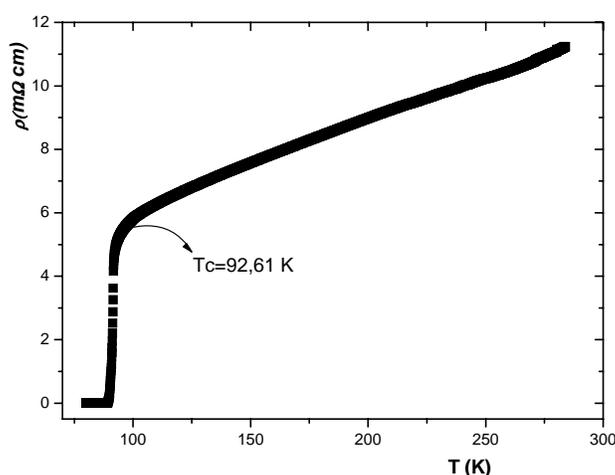


Fig. 3: Resistividad eléctrica de la muestra  $\text{Yb}_{0,5}\text{Ho}_{0,5}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  como función de la temperatura.

## CONCLUSIONES

Se produjo una muestra superconductora del sistema  $\text{Yb}_{0,5}\text{Ho}_{0,5}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  con  $T_c$  de 92,61 K correspondiente a una estructura ortorrómbica de parámetros estructurales  $a=3,823 \text{ \AA}$ ,  $b=3,883 \text{ \AA}$  y  $c=11,685 \text{ \AA}$ , similar en forma y estructura a otros sistemas TR123 reportados. Este sistema, a diferencia de otros sistemas superconductores TR123 producidos por SSR, no requiere de un proceso de oxigenación para adquirir la estructura ortorrómbica superconductora, puede concluirse que la reacción de los iones Yb-Ho en proporción 1:1 no facilita la liberación de átomos de oxígeno en los procesos térmicos por lo que la estructura resultante es no deficiente de oxígeno; los resultados son compatibles con la teoría conocida de las perovskitas triples de cobre oxígeno según la cual, solamente la estructura ortorrómbica permite la superconductividad, además, el valor de temperatura crítica evidencia la dependencia de este parámetro con el ión de tierra rara. Una optimización de las proporciones Yb:Ho permitiría eventualmente, aumentar el valor de la temperatura crítica sin recurrir a procesos de oxigenación adicionales.

**REFERENCIAS**

- Bendorz, J.G.; Müller, K.A. (1986); *Possible high T<sub>c</sub> superconductivity in the Ba-La-Cu-O system*. Physica B: 64, 189-193.
- Burns, G. (1992); High-temperature superconductivity; Academic Press Inc. San Diego, pp. 51-65.
- Callister Jr., W.D. (1999); Materials science and engineering: an introduction. 5a edición. John Wiley & Sons. Inc. New York, pp. 206-220.
- Cyrot, M.; Pavuna, D. (1992); Introduction to superconductivity and high T<sub>c</sub> materials; World Scientific Publishing Co. Singapore, pp. 167-200.
- Fujimoto, H.; Shimada, H.; Yoshizawa, S. (2006); *Preparation and properties of large single domain DyBaCuO superconductor*. Physica C: 445-448, 366-370.
- Hazen, R.M. (1988); *Perovskites*. Scientific American: 258(6), 52-61.
- Martinez, D.; Parra, C.A.; Landínez, D.A.; Roa, J. (2008); *Producción y caracterización del material superconductor Yb<sub>0,6</sub>Sm<sub>0,4</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>*. Revista Colombiana de Física: 40(1), 101-103.
- Poole, C.; Farach, H.A.; Creswick, R.; Prozorov, R. (2007); Superconductivity. Academic Press Publications. Oxford, pp. 195-227.
- Rietveld, H.M. (1969); *A profile refinement method for nuclear and magnetic structures*. J. Appl. Cryst.: 2, 65-71.
- Rose-Innes, A.C.; Rhoderick, E.H. (1978); Introduction to Superconductivity. Pergamon Press, Oxford, pp. 15-35.
- Soh, D.; Fan, Z. (2000); *Study on YbBaCuO superconductor of Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaCO<sub>3</sub>-CuO system*. Physica C: 337, 292-296.
- Tarascon, J.M.; McKinnon, W.R.; Greene, L.H.; Hull, G.W.; Vogel, E.M (1987); *Oxygen and rare-earth doping of the 90-K superconducting perovskita YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>*. Phys. Rev. B: 36(1), 226-234.
- Young, R.A. (1993); The Rietveld Method, Oxford Science Publications, pp. 15-19.

