

## PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y ELÉCTRICAS DEL SISTEMA $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 1$

P. Delgado<sup>1</sup> y E. Posada<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Física

<sup>2</sup> Centro Internacional de Física

Universidad Nacional de Colombia

### Resumen

Las diferentes propiedades estudiadas en las cerámicas  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , muestran que la adición de praseodimio (Pr) al compuesto  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  (YBCO) afecta las propiedades del sistema superconductor, así como las propiedades en el estado normal. Los resultados de resistividad indican un descenso en la temperatura crítica ( $T_c$ ), y un valor de saturación de 60 % de iones sustituidos, para el cual se rompe el estado superconductor. Los resultados obtenidos por difracción de rayos X (DRX), muestran un incremento lineal en los parámetros de red, por lo tanto, en el volumen de la celda ortorrómbica. Con el estudio morfológico se observa variación en la distribución y tamaño granular.

**Palabras claves:** Superconductor, Semiconductor, Temperatura Crítica, Junturas Josephson.

### Abstract

The different properties studied in ceramics  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , show that the addition of praseodymium (Pr) to the compound  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  (YBCO) affects the properties of the superconducting system, as well as the properties in the normal state. The resistivity results indicate a reduction in the critical temperature ( $T_c$ ), and a value of saturation of 60 % of replaced ions, for which the superconducting state is broken. The results obtained by X-ray diffraction (XRD), show a linear increase in the network parameters, therefore, in the volume of the orthorombic cell. With the morphologic study it is observed variation in the distribution and granular size.

**Keywords:** Superconductor, Semiconductor, Critical Temperature, Josephson's Junctions.

## 1. Introducción

El YBCO es seguramente uno de los superconductores de alta temperatura crítica más estudiado [1-4]. En este sistema se han realizado sustituciones catiónicas tanto en las posiciones del cobre como del itrio y bario, encontrando modificaciones en las propiedades superconductoras y en su estructura cristalina [5-8].

El dopado químico en el YBCO ha sido una de las alternativas para incursionar en la tarea de encontrar nuevos superconductores que presenten mejores propiedades y que tengan mayor aplicabilidad en la industria.

En el caso de la sustitución de itrio por praseodimio se presenta un valor de saturación para el cual el sistema rompe su estado superconductor [6].

En la actualidad este tipo de materiales se usan en la fabricación de juntas Josephson de alta temperatura crítica con barreras de gradación usando un blanco compuesto [10-12]. Las barreras se sintetizan utilizando cerámicas de  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , con una variación de praseodimio, en la cual no se presenta deformación de la red ni otros problemas de incompatibilidad, entonces la interfase estructural es homogénea, de manera que hay un acople natural con las capas  $PrBa_2Cu_3O_{7+\delta}$  y la unión superconductor - normal.

## 2. Procedimiento Experimental

Las muestras de  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  fueron preparadas por el método convencional de sintetización reactiva [4] a  $900^\circ\text{C}$ , se sometieron a un segundo tratamiento térmico en atmósfera de oxígeno con una tasa de enfriamiento de  $5^\circ\text{C}$  por minuto, durante 16 horas.

Se realizó un estudio por XRF haciendo uso del espectrómetro Philips Magix PRO 2240, con el que se determinó la concentración real de itrio y praseodimio en las cerámicas preparadas y la ausencia de

impurezas.

La caracterización eléctrica se realiza por medición de la resistencia eléctrica DC, para ello se utiliza el método de cuatro puntas en el que se aplica una corriente eléctrica de 10 mA y se mide la diferencia de potencial en función de la temperatura. El rango de medición fue de 285 a 20°K a una tasa de 0.2 °/min. Para el estudio estructural se hicieron mediciones en el difractómetro Rigaku con ánodo de cobre y potencia de 40 Kv y 30 mA, la toma del espectro se hizo a una velocidad de barrido de 2 °/min. Para el refinamiento de los datos se utilizó el programa Dicvol 91 [13-15].

Los análisis morfológicos se realizaron por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía de fuerza atómica (AFM).

### 3. Resultados y Discusiones

Los resultados obtenidos de la cuantificación por XRF muestran que la variación de itrio con respecto a la concentración de praseodimio es equivalente a la calculada y pesada en el proceso inicial de preparación; observándose la disminución gradual en la concentración itrio y el aumento gradual de la concentración de praseodimio en las cerámicas.

Los estudios por DRX indican que las muestras presentan esencialmente fases únicas (Figuras 1 y 2), en la parte inferior se presenta el espectro correspondiente al compuesto asignado en la búsqueda cualitativa y que se encuentra relacionado en la base de datos de la ICDD del 2002.

En el difractograma presentado en la Figura 2 se puede observar la coincidencia con el sistema dopado reportado según la ICDD con la referencia 87-1331, además de la ausencia de impurezas por lo menos en el rango de detección de esta técnica .

Con el fin de hacer el estudio sobre la estructura cristalina, es necesario determinar los parámetros de red, para ello, se hace uso del programa Dicvol 91 [13].

Se encontró que todas las cerámicas cristalizan en el sistema ortorrómbico.

En la Figura 2 se puede observar el comportamiento del sistema

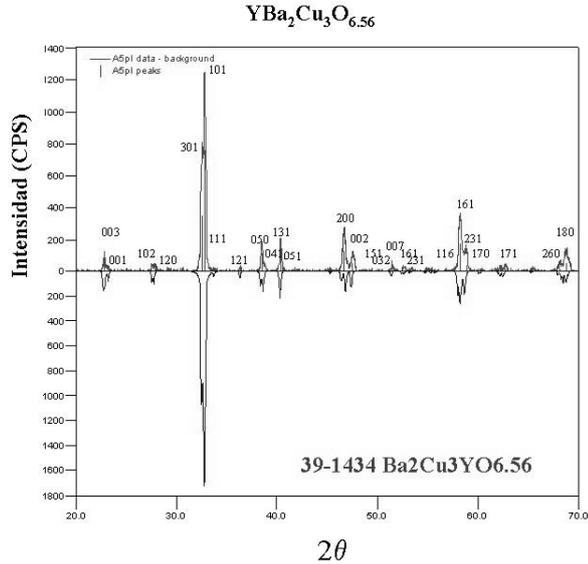


FIGURA 1. Difractograma del YBCO

YBCO en la medida en que se sustituyen los iones de itrio por iones de praseodimio. En él se tiene el comportamiento creciente y lineal de la variación del volúmen de la celda unitaria en la medida en que aumenta la concentración de praseodimio.

Debido a que no hay correlación entre el contenido de praseodimio y la cantidad de la segunda fase presente en los casos en que hay múltiples fases, se puede argumentar que en todas las cerámicas salvo YPr20, el praseodimio llega a ocupar los sitios del itrio en la estructura ortorrómbica.

Las constantes de red para la cerámica YBCO muestran que se realizó una buena oxigenación durante la calcinación al obtener resultados consistentes con los resultados publicados [1-5].

La dependencia lineal de las constantes de red y el volúmen de la celda ortorrómbica indican que la valencia de praseodimio no depende fuertemente del contenido de Pr (Tabla 1).

El estudio por microscopía electrónica de barrido muestra el com-

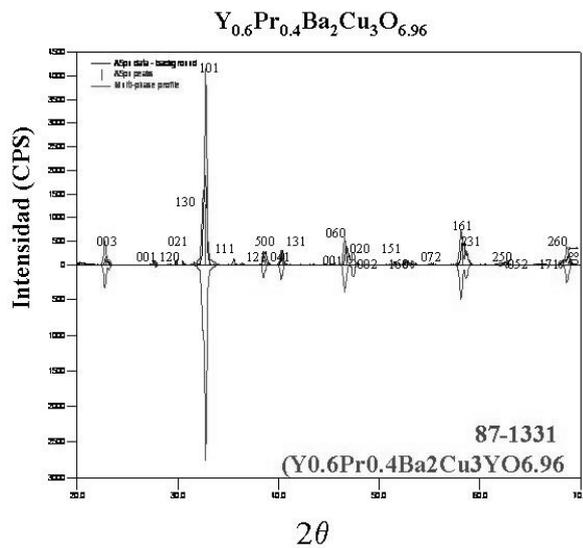


FIGURA 2. Difractograma del YPr40

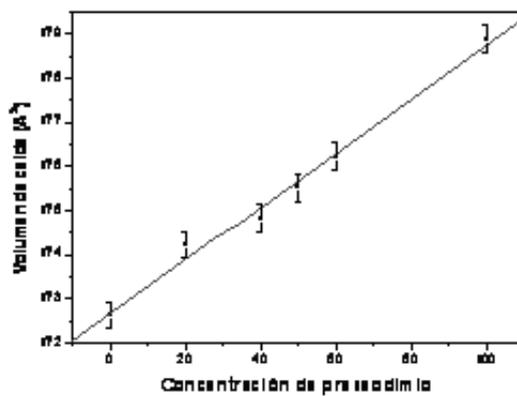


FIGURA 3. Variación del volúmen de la celda unitaria con respecto a la variación en la concentración de praseodimio.

portamiento superficial a  $50\mu\text{m}$  en las cerámicas preparadas.

Con concentraciones entre 20 % y 80 % en iones de praseodimio se observa cómo la homogeneidad en el tamaño de grano varía de igual manera que la distancia intergranular; la formación de cúmulos es menor que en el caso del YBCO.

Muestra	volúmen de celda ( $\text{\AA}^3$ ) $\pm 0,3$	parámetro C( $\text{\AA}$ ) $\pm 0,03$	ortorrumbicidad $O = \frac{b-a}{b+a} \times 100$
YBCO	172.6	11.67	0.6240
YPr20	174.2	11.69	0.3490
YPr40	174.8	11.69	0.5042
YPr50	175.5	11.70	0.6195
YPr60	176.2	11.70	0.5798
PrBCO	178.9	11.73	0.3201

TABLA 1. Parámetros de la celda y la medida de la variación del carácter ortorrómbico de la celda unitaria (factor de ortorrumbicidad) para el sistema  $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .

Para las cerámicas YPr40 y YPr50 además se observa mayor cantidad de cavidades, en otras palabras, las cerámicas se muestran más porosas. Pero cuando se tiene una sustitución del 100 % de los cationes de itrio se observa que la conformación granular presenta las mismas características morfológicas que la observadas en el sistema sin dopar (Figura 3).

Con el fin de soportar los resultados obtenidos por microscopía electrónica de barrido (SEM), se efectúan mediciones por microscopía de fuerza atómica (AFM), las cuales corroboran el comportamiento granular visto por SEM (Figura 4).

Las mediciones de microscopía de fuerza atómica (AFM), se tomaron a modo de contacto. Las condiciones de muestreo para este análisis fueron: área de barrido superficial de  $1.1259 \mu\text{m}$ , con una altura media de  $0.09006 \mu\text{m}$ , el volúmen correspondiente es  $0.09305 \mu\text{m}$  (Figura 5).

Las medidas de resistividad eléctrica para la muestra con  $x = 0$ ,

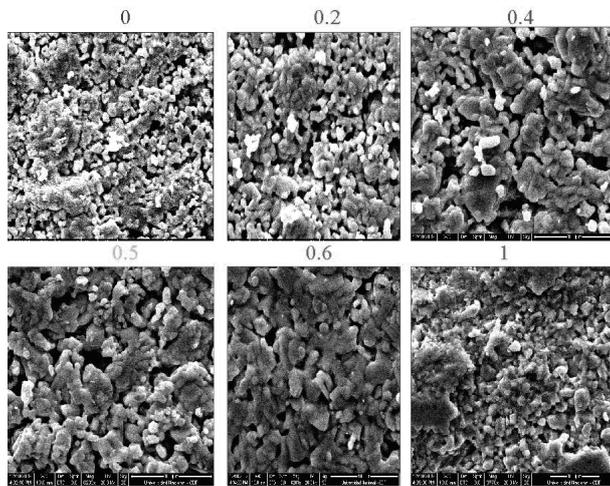


FIGURA 4. Micrografías para las cerámicas de  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ;  $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$ .

es decir cuando se tiene el YBCO sin dopar presentan un comportamiento superconductor, con una temperatura crítica de  $90^\circ K$  (Figura 6).

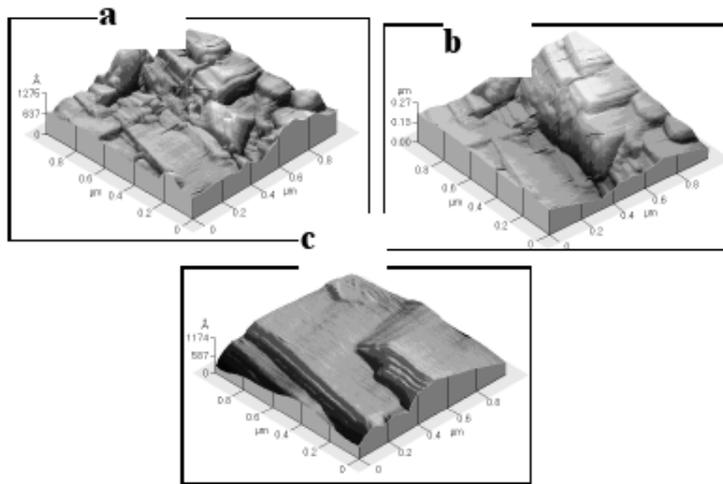


FIGURA 5. Micrografías tomadas por AFM para las cerámicas de  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_7$

Para cuando se tiene el 20% y 40% de iones de praseodimio adi-

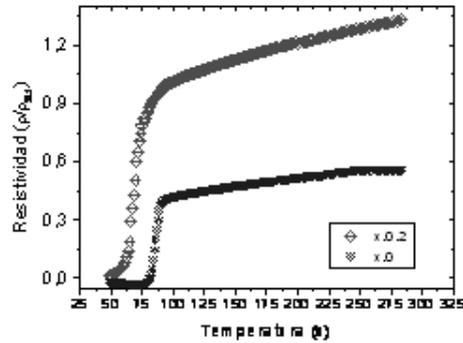


FIGURA 6. Resistividad eléctrica para las cerámicas  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ,  $x = 0, 0.2$

cionados a la estequiometría del YBCO se observa en un amplio rango de temperatura el comportamiento metálico de la cerámica, seguido de una transición corta a 72.7 K. Y 53K respectivamente. Cuando la sustitución es del 50% de cationes de itrio, se tiene un marcado comportamiento semiconductor en un amplio rango hasta obtener la transición al estado superconductor en 41.3K (Figura 7).

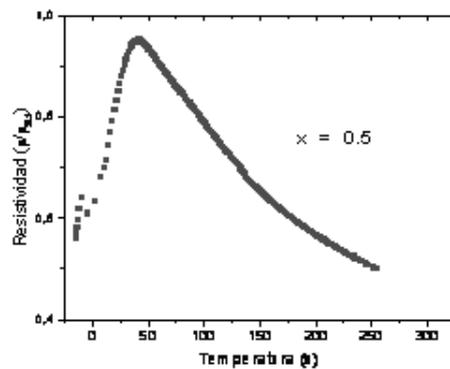
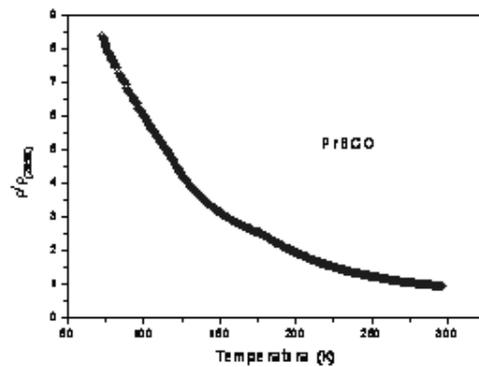


FIGURA 7. Resistividad eléctrica para  $Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  con  $x = 0.5$

Para las concentraciones superiores al 50% de sustitución catiónicas en las posiciones del itrio por praseodimio, se observa el comportamiento típico de un semiconductor (Figura 8).

FIGURA 8. Resistividad eléctrica para  $Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ .

En la Figura 9 se presenta el comportamiento lineal decreciente de la temperatura crítica con el incremento de la concentración de cationes de Pr.

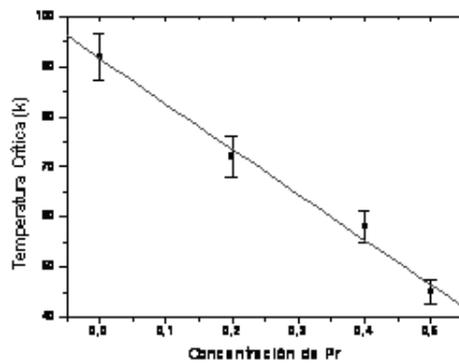


FIGURA 9. Variación de la temperatura crítica con respecto a la concentración de Pr.

#### 4. Conclusiones

En la búsqueda cualitativa por DRX, se puede observar coincidencia de los espectros observados y los reportados según International

Center Data for Diffraction (ICDD). El contenido de oxígeno en todos los casos es un valor variable; lo que nos lleva a pensar que es el oxígeno quien compensa la introducción de cationes de praseodimio dentro de la estructura ortorrómbica sin que ella colapse o se transforme a tetragonal.

Debido a que no hay correlación entre el contenido de preaseodimio y la cantidad de la segunda fase presente se puede argumentar que en todas las cerámicas salvo en el sistema  $Y_{0,8}Pr_{0,2}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ , el preaseodimio llega a ocupar los sitios del itrio en la estructura ortorrómbica.

Las constantes de red para la muestra YBCO confirman que se realizó una buena oxigenación al obtener resultados consistentes con los resultados publicados.

La dependencia lineal de las constantes de red y el volúmen de la celda ortorrómbica indican que la valencia de praseodimio no depende fuertemente del contenido de praseodimio.

Aunque en los resultados obtenidos por SEM se observa un comportamiento similar con lo reportado por AFM: baja granulidad para el sistema cerámico  $Y_{0,4}Pr_{0,6}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ , y alta para los dos casos en que se tienen cerámicas sin dopante (YBCO y PrBCO), no se puede concluir al respecto debido a que no se tiene certeza de que el área de barrido en las dos técnicas sea la misma.

De las mediciones de resistividad se encuentra que el valor de saturación para el cual el sistema rompe su estado superconductor es a partir del 60 % de cationes de itrio sustituidos.

Al correlacionar el resultado obtenido por resistividad eléctrica en las cerámicas  $Y_{0,5}Pr_{0,5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ ,  $Y_{0,4}Pr_{0,6}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ , y  $Pr_{0,2}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ , con el análisis por DRX, hemos concluido que el comportamiento de ellas en el rango de altas temperaturas no se debe a la presencia de segundas fases, lo que conlleva a pensar que la introducción de los iones de praseodimio en la estructura del sistema YBCO desestabiliza los planos superconductores.

Se ha logrado la implementación de un método eficaz para la fabricación de blancos con concentración gradual de praseodimio; ideales

para la fabricación de junturas Josephson.

## Reconocimientos

Dr. J. A . Henao Laboratorio Difracción de Rayos X (UIS) por hacer posible las mediciones por DRX.

CEIF Universidad Nacional sede Bogotá por permitir el uso del espectrómetro de fluorescencia MagixPro, y el microscopio electrónico de barrido (FEI).

Dr. G. Gordillo Laboratorio de Celdas Solares (UN) por permitir el uso del microscopio de fuerza atómica.

## Referencias

- [1] Mayo J. *Superconductivity*, New York, Mc Graw Hill, 1991.
- [2] K. A. Muller y J. G. Bednotz, Z. Phy. B, **64**, 189, (1986).
- [3] R. J. Cava, B. Batlogg, K. M. Rabe, E. A. Rietman, P. K. Gallagher and L. W. Rupp, Physica C, **156**, 523-527(1988)
- [4] W. A. Harrison, Phys. Rev. B, **38**, 1, 270-287 (1988).
- [5] H.C. Yang, L.M. Wang and H.E. Horng, Physica C., 281, (4), 10, 325-334, (1997).
- [6] M. B. Maple, Y. Dalichaouch, J. M. Ferreira, R. R. Hake, B. W. Lee, J. J. Neumeier, M. S. Torikachvili, K. N. Yang, H. Zhou, R. P. Guertin, et al., Physica B, 148, (1-3), 155-162, (1987)
- [7] J. J. Neumeier, Y. Dalichaouch, R. R. Hake, B. W. Lee, M. B. Maple, M. S. Torikachvili, K. N. Yang, R. P. Guertin and M. V. Kuric., Physica C, **152**, 293-301 (1988).
- [8] T.Bjornholm,B.W. Lee J.T.E.A.Early Physica C, 155, 415, 419 (1988)

- [9] C. L. Seaman, N.Y. Ayoub, and B.W. Lee, *Physica C*, **159**, 391-403 (1989).
- [10] H.D. Yang, *Jan ceramic Soc.*, **761**, 948 (1993).
- [11] Z. Zou, T. Ito and Y. Nishihara, *Jpn.J.Appl.Phys.*, **29**, L572-L575 (1997).
- [12] J. Gao and J. L. Sun *Physica C*, 355, (3-4), 238-244 (2001)
- [13] D. Louer, and M. Louer, *J. Appl. Cryst.*, **5**, 271-275 (1972).
- [14] D. Louer, and R. Vargas, *J. Appl. Cryst.*, **15**, 542-545, (1982).
- [15] A. Bboultif, and Louer, D. *J. Appl. Cryst.*, **24**, 987- 993 (1991).