

Crecimiento y caracterización de monocristales superconductores de alta temperatura crítica

L. T. Corredor^{1,*}, D. A. Landínez¹ y J. Albino Aguiar²

¹ Grupo de Física de Nuevos Materiales, Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá D C, Colombia

² Laboratorio de Superconductividade, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, Brasil

Resumen

En este trabajo se presenta, detalladamente, el procedimiento para la implementación de la técnica de auto-flujo para el crecimiento de monocristales superconductores de alta temperatura crítica. Fueron producidos monocristales de las familias $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ y $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_{7-\delta}$ mediante dicha técnica. El carácter superconductor de los mismos se corroboró a través de mediciones de resistividad eléctrica y susceptibilidad magnética AC. Las características cristalográficas y morfológicas se estudiaron por medio de difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía metalográfica y análisis de rayos X por dispersión de energía (EDX) respectivamente. Los resultados de estas caracterizaciones muestran que todos los monocristales superconductores de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ son de excelente calidad. Adicionalmente, se obtuvo una muestra con la composición $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_{7-\delta}$ con buenas propiedades morfológicas, la cual evidenció crecimiento orientado en los planos (hk0).

Palabras claves: Superconductividad, crecimiento de monocristales, nuevos materiales

Abstract

This work presents, in a detailed way, the procedure for the self-flux technique's implementation for the growth of high temperature superconductor single crystals. Were produced single crystals of the families $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ and $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_{7-\delta}$ by such technique. Their superconductor character was corroborated by measurements of electrical resistivity and AC magnetic susceptibility. The crystallographical and morphological characteristics were studied by X-Ray diffraction and scanning electron microscopy (SEM), metalographical microscopy and X-Ray by energy scattering analysis (EDX) techniques respectively. The results of this characterizations showed that all the superconductor single crystals of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ are of excellent quality, in addition of that, we obtained one sample with $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_{7-\delta}$ composition that shows good morphological properties, and oriented growth in the (hk0) layers.

*: lcorredorb@unal.edu.co

1. Introducción

Una de las mayores dificultades, en lo concerniente a la comprensión de los mecanismos físicos que determinan la ocurrencia de la superconductividad de alta temperatura crítica radica en la diversidad de propiedades entre diferentes compuestos superconductores, y esencialmente, en la necesidad de contar con muestras puras, que permitan la obtención de información, sin la influencia del desorden característico de estos óxidos cupratos. Por esta razón, el crecimiento de monocristales provee la mejor herramienta de estudio para acceder a la fenomenología típica de la superconductividad en los óxidos de alta temperatura. La experiencia de crecer monocristales superconductores por *primera vez* en Colombia, fue una de las principales motivaciones de este trabajo. Adicionalmente, la ausencia de reportes concernientes a la producción de monocristales de $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_{7-\delta}$, se constituye en la característica original de este trabajo. Una vez producidos los monocristales, el procedimiento inmediato fue verificar el carácter superconductor de los mismos, el cual depende de sus propiedades estructurales, morfológicas, magnéticas y de transporte.

2. Experimental

Los monocristales de las familias $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ y $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_{7-\delta}$ fueron crecidos mediante la técnica de autoflujo [1], cada uno de los materiales tuvo un proceso esencialmente igual aunque cada uno necesitó condiciones distintas. Los reactivos utilizados fueron todos marca *Aldrich* con diferentes porcentajes de pureza: óxido de ytrio, Y_2O_3 (99.9 %); óxido de bario, BaO (99.9 %); carbonato de bario, BaO_3 (99.98 %), óxido de cobre, CuO (99 %), óxido de calcio, CaO (99.9 %) y óxido de lantano, La_2O_3 (99.98 %). Antes de cada prueba se hizo un proceso de secado de los polvos precursores así: Y_2O_3 por 2 horas a 750°C , BaO_3 por 2 horas a 350°C , BaO y CaO por 3 horas a 300°C , CuO por 3 horas a 700°C y La_2O_3 por 3 horas a 1000°C . Los polvos fueron preparados macerándolos en un mortero de ágata en diferentes razones estequiométricas. En el caso del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, por tratarse de un compuesto ampliamente estudiado en forma monocristalina, se hizo una primera prueba con la estequiometría reportada en la literatura [2, 3] con mejores propiedades superconductoras, que fue la correspondiente a la razón molar 1:4:12. Además, se hicieron otras pruebas con otra estequiometría propuesta, la 1:4:10, que reporta temperaturas críticas un poco más bajas. Para el $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_{7-\delta}$ fue diferente ya que, por tratarse de la primera vez que se intentan crecer monocristales de este compuesto, no existe literatura al respecto, por lo que en un principio se intentó tomar el exceso en la estequiometría completamente anólo-

go al tomado en el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ que reporta mejores resultados, es decir en proporción 1:4:12, como se puede ver en la tabla 1.

Tabla 1. Estequiometrías utilizadas.

<i>Fase deseada</i>	<i>Prueba</i>	<i>Estequiometría inicial</i>	<i>Tipo de Crisol</i>
Y	Y1	$\text{YBa}_4\text{Cu}_{12}\text{O}_{7-x}$	ZrO ₂
	Y2	$\text{YBa}_4\text{Cu}_{10}\text{O}_{7-x}$	ZrO ₂
BC	C1	$\text{CaLa}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_{12}\text{O}_{7-x}$	ZrO ₂
	C2	$\text{CaLa}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_{10}\text{O}_{7-x}$	Al ₂ O ₃
$\text{Ca}_{0,5}\text{LaBa}_{1,5}\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$	C3	$\text{Ca}_{0,5}\text{La}_{1,5}\text{Ba}_3\text{Cu}_{12}\text{O}_{7-x}$	Al ₂ O ₃
	C4	$\text{Ca}_{0,5}\text{La}_{1,5}\text{Ba}_3\text{Cu}_{12}\text{O}_{7-x}$	Al ₂ O ₃
	C5	$\text{Ca}_{0,5}\text{La}_{1,5}\text{Ba}_3\text{Cu}_{12}\text{O}_{7-x}$	Platino

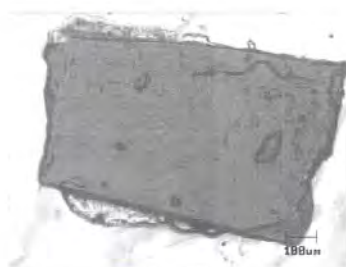
Otros aspectos que se tuvieron en cuenta en las pruebas son los reportes de algunos autores según los cuales la fase 1 1 1 :3 no se puede conseguir de manera pura, ya que siempre se presentan fases extrañas como $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}$, CuO y Ca_2CuO_3 cuando se parte de proporciones 1 1 1 :3 [4]. Por esta razón se hicieron pruebas partiendo de la estequiometría que reporta fase pura, es decir, $\text{Ca}_{0,5}\text{LaBa}_{1,5}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, y se aplicaron los mismos excesos de las otras pruebas sobre esta estequiometría, conforme se especifica en la tabla 1, además de los diferentes tipos de crisoles utilizados en cada prueba. A cada compuesto se le hizo un tratamiento térmico diferente, en el caso del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, se llevó el crisol a 300°C por 2 horas, luego a 880°C en 6 horas y se mantuvo en esa temperatura durante 2 horas más, para luego subir a 980°C en 4 horas y dejarlo allí por 1 hora. De ahí en adelante se llevó a temperatura ambiente a una rata de 0.6°C por minuto. Para el $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_{7-\delta}$, se llevó el crisol a 300°C por 2 horas, para luego subir a 1100°C en 10 horas y dejarlo allí por 4 horas. La caída a temperatura ambiente se hizo a una rata de 0.4°C por minuto. Ya que las muestras así crecidas no tienen el contenido óptimo de oxígeno, las muestras se llevaron a un proceso de oxigenación de 10 días a 450°C para el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ y 7 días a 450°C para el $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Todas las muestras se analizaron por difracción de rayos X, con radiación del $\text{CuK}\alpha$ (1.5406 Å), para un barrido del ángulo de dispersión 2θ entre 10 y 100 grados con una velocidad de barrido de 1 grado por minuto, para luego disminuir el rango y la velocidad del barrido a 0.5 grados por minuto. Los parámetros de red fueron determinados por medio del programa Carine para análisis de espectros. Para la caracterización magnética se utilizó un magnetómetro SQUID, el rango de su temperatura de operación entre 1.7 K y 400 K, con una precisión de 0,01 K.

La susceptibilidad magnética puede ser medida en campos de hasta 50 kOe, con una precisión de 5×10^{-9} emu.

3. Resultados y discusión



(a) Monocristal de $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_{7-\delta}$.



(b) Monocristal de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.



(c) Imagen SEM de una muestra monocristalina de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

Figura 1. Imágenes de microscopía metalográfica y SEM de monocristales.

La primera caracterización que se hizo fue la morfológica, con el fin de comprobar si los monocristales mostraban una superficie plana y uniforme, además de poder observar posibles maclas en los cristales de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, defectos esperados en cristales bien oxigenados [5]. Las muestras escogidas para las siguientes caracterizaciones, cuyo tamaño oscila entre 1 mm^2 y 2.5 mm^2 , se muestran en la figura 1. En la imagen SEM del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ se nota la presencia de maclas, lo que no sucede en los cristales de $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_{7-\delta}$,

como era de esperarse, ya que este compuesto no sufre transición estructural tetragonal- ortorrómbica en el proceso. En vez de esto se presentan algunas líneas bien definidas que se estudiaron con caracterizaciones posteriores.

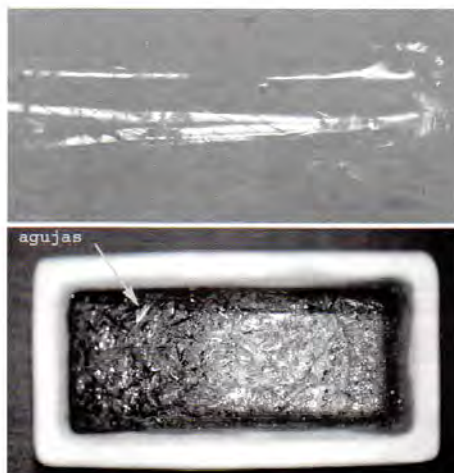


Figura 2. Monocristales de CuO en forma de aguja.

Además de los cristales de estas dos familias, también se encontraron monocristales de otras composiciones, tales como LaBaCuO y CuO , éstos últimos con forma de agujas (figura 2) de un tamaño mayor a los demás cristales ($\sim 0.3 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$). Para comprobar el crecimiento orientado de las muestras, se recurrió a los espectros de difracción de Rayos X tanto teóricos (generados por el programa Carine) como experimentales. Estos se muestran en la figuras 3 y 4, donde se aprecian los picos (001) en el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ monocristalino, lo que evidencia el crecimiento orientado según el eje c . Para el caso del $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_{7-\delta}$, se observan los picos (hk0), es decir, la muestra creció con el eje c perpendicular a la superficie de la muestra, lo cual explica las líneas observadas en las imágenes de microscopía metalográfica.

Para el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ se tiene el espectro en forma policristalina (picos de menor altura) en la figura 3(b) y en forma monocristalina (picos de mayor altura). Este último es experimental y fue ajustado al espectro teórico a través del programa, con lo cual se halló un valor para el eje $c = 11.688 \text{ \AA}$, con valores para el eje $a = 3.8148 \text{ \AA}$ y para el eje $b = 3.8794 \text{ \AA}$. Se nota que la muestra tiene una gran pureza, ya que no presenta picos adicionales, únicamente presenta los picos correspondientes a los planos (005), (006) y (007) que pertenecen a la familia de planos (001) que son los que se espera hagan difracción cuando el cristal está orientado según el eje c . Además de

De igual manera para el $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_{7-\delta}$ se generó el espectro teórico de la forma policristalina y se ajustó con el espectro experimental. Estas figuras se muestran en 4(a) y 4(b). En el espectro del monocristal aparecen los picos (003), (004) y (005) que evidencian el crecimiento orientado de la muestra, a pesar del ruido presente en el espectro debido a la señal del portamuestras. Ya que no hay literatura sobre espectros de $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_{7-\delta}$ monocristalino, se comparó con resultados reportados para muestras policristalinas, obteniendo un acuerdo muy bueno [7]. A través del ajuste del espectro, se pudieron obtener los parámetros de red de manera análoga al $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ $a = b = 3,8776 \text{ \AA}$ y $c = 11,71 \text{ \AA}$.

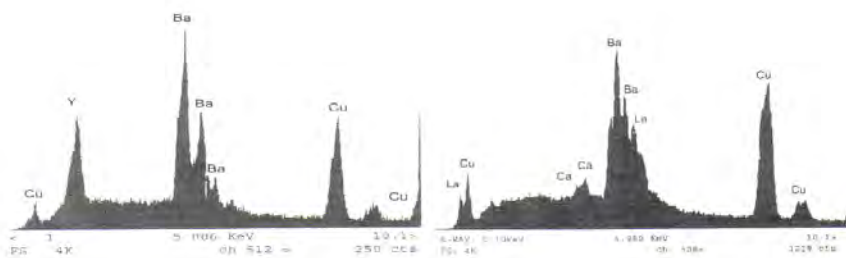
(a) EDX de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.(b) EDX de $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

Figura 5. Análisis EDX de las muestras monocristalinas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ y $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Con el fin de comprobar si los monocristales crecidos presentaban la composición correcta, se llevaron a cabo análisis de rayos X por dispersión de energía, que se presentan en la figura 5. Para el caso del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, se obtuvo un espectro de fase pura, que no presenta contaminación debido al crisol y los picos son bastante agudos, lo que indica pureza del material, tal como se muestra en la figura. Para el $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_{7-\delta}$, es de notar que no hay presencia de platino en la muestra, lo que demostró que la contaminación debida al crisol no es relevante. Algunos de los cristales extraídos de las paredes del crisol, presentaron un alto grado de contaminación con platino, además de no presentar ningún contenido de calcio, lo cual lleva a pensar que el calcio necesitaría algún tipo de condición especial para entrar en la estructura. Respecto a esto hay reportes en los que se dopa $\text{Y}123$ con calcio, y se descubre que el calcio entra en la estructura con fase pura solo hasta un porcentaje del 15 % [8]. Después de alcanzado este límite, comienzan a aparecer segundas fases. En resumen, aunque se encuentra que la introducción del calcio en la estructura

mejora la densidad de portadores y por tanto las propiedades superconductoras, no siempre se consigue que el calcio se introduzca [9]. Esto es debido al reducido radio iónico del calcio (2.23\AA), que aunque es similar al del ytrio (2.27\AA), es pequeño en comparación con los radios del lantano (2.74\AA) y del bario (2.78\AA) que ocupan aleatoriamente los mismos sitios del calcio, por lo cual la solubilidad sólida es limitada.

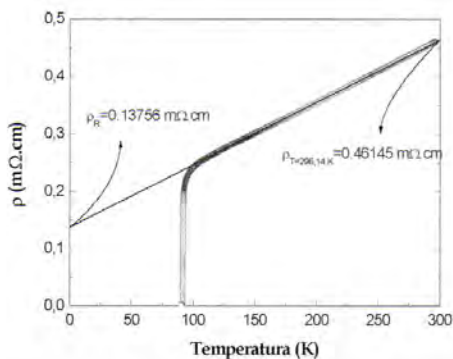


Figura 6. $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$: Resistividad eléctrica contra temperatura.

Con el fin de corroborar el carácter superconductor de los monocristales obtenidos, se realizaron mediciones de resistividad eléctrica y susceptibilidad magnética AC, las cuales permitieron determinar la temperatura de la transición entre los estados normal y superconductor, así como un estimativo de la calidad de los monocristales, a través de la medida del ancho de dicha transición. En el caso del $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ se realizaron medidas de resistividad a uno de los monocristales del grupo Y2, obteniendo la gráfica mostrada en la figura 6. Estas medidas se efectuaron con la corriente de transporte aplicada en la dirección de los planos cristalográficos ab . En la figura 6 se observa que hay una caída abrupta de la resistividad eléctrica en $T=92\text{ K}$, lo cual indica una transición del estado normal al superconductor en esta temperatura. Para averiguar el ancho de transición se halló la derivada numérica de la curva $\rho(T)$. En la figura 7 se puede ver que el ancho es de menos de 1 K ($\sim 0,75\text{ K}$), lo cual indica pureza de la muestra, ya que un ancho menor se traduce en menos defectos del material tales como impurezas y posibles efectos de dislocación. Además es notable el valor obtenido para la resistividad residual, el cual es de $0.13756 m\Omega \cdot cm$ y que es mucho menor que el que presenta un policristal, que es de aproximadamente $1\text{-}4 m\Omega \cdot cm$ [10, 11], y se debe precisamente a la ausencia de granos en la muestra.

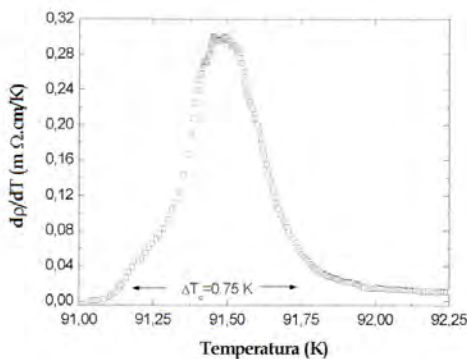


Figura 7. $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$; Derivada numérica de la resistividad con respecto a la temperatura.

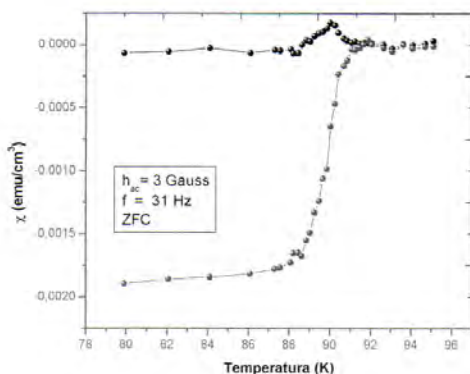


Figura 8. Susceptibilidad magnética AC para el $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

Para tener una medida de la transición en otra orientación, se hicieron medidas de susceptibilidad magnética orientando el monocristal en el eje c . Estas medidas se muestran en la figura 8, donde la curva inferior corresponde a la susceptibilidad real, y la superior a la susceptibilidad imaginaria. De la parte real de la susceptibilidad se puede obtener información acerca de la magnetización de la muestra, y la parte imaginaria da cuenta de las pérdidas de energía por disipación. Dependiendo de la temperatura, el campo magnético aplicado y la historia termomagnética, se pueden ver principalmente tres picos en la susceptibilidad imaginaria, en muestras policristalinas [3]: el pico intergranular, que da información acerca del acoplamiento entre granos superconductores, el pico intrínseco, que representa las pérdidas causadas por la penetración del

campo magnético de London en la muestra superconductora, y el pico intragranular, que es debido a pérdidas causadas por los vórtices de Abrikosov que se desplazan dentro de los granos superconductores. Para el caso de una muestra monocristalina, solo se deben observar los picos intrínseco e intragranular, ya que el monocristal puede ser tratado como un solo grano superconductor. Pero en el caso de que el campo aplicado sea mucho menor que el campo crítico H_{c1} no se habrá pasado al estado mixto por lo cual no aparecerán vórtices, y por lo tanto a campos bajos solo se debe ver el pico intrínseco en la susceptibilidad imaginaria, lo que concuerda la gráfica obtenida. En estas se nota la transición en 91.5 K exactamente, lo que confirma las medidas de resistividad hechas anteriormente. Estos resultados coinciden muy bien con los reportados en la literatura, donde las mejores muestras tienen transiciones de 92 K con un ancho de transición de $\Delta T_c \cong 0,5$ K [4, 5, 6].

4. Conclusiones

En este trabajo se implementó la técnica de auto-flujo para el crecimiento de monocristales de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ y $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_{7-\delta}$ y se optimizó para el caso del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, cuyas muestras presentaron propiedades superconductoras. Dentro de este proceso, se utilizaron diversos tipos de crisoles, tales como ZrO_2 para el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ y de alumina recubierto de oro y de platino para el $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_{7-\delta}$, de dichas pruebas los mejores resultados los arrojaron los crisoles de ZrO_2 . En cuanto a los otros crisoles, se observó que la contaminación no es un factor decisivo, excepto cuando los cristales son extraídos de las paredes, en el caso del platino. Los monocristales de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ obtenidos mediante estos procedimientos presentaron propiedades comparables a las escritas en la literatura, con una temperatura crítica de 91.5 K y un ancho de transición $\Delta T_c \cong 0,75$ K. Se hicieron medidas de susceptibilidad magnética AC en función de la temperatura a bajos campos para las muestras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, las cuales ratificaron el valor de la temperatura crítica y el ancho de la transición. Se consiguió una muestra monocristalina de $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_{7-\delta}$ orientada según los planos (hk0) que muestra propiedades morfológicas comparables a las muestras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ lo cual sugiere una posibilidad mayor de que presente propiedades superconductoras, por lo que sería interesante caracterizar las muestras eléctrica y magnéticamente como continuación de este trabajo.

Agradecimientos

Los autores agradecen la colaboración del personal de los diferentes laboratorios que ayudaron a desarrollar este trabajo: al Dr. Alfonso Devia y a Juliette Arango de la Universidad Nacional-Sede Manizales; al personal de la Universidade Federal de Pernambuco en Recife y de la Universidade Federal do Rio Grande do Sul en Porto Alegre, Brasil; al Dr. Germán Arenas del Departamento de Física de la Universidad Nacional, y al Ingeniero Álvaro Castro y a Germán Loaiza de la Facultad de Ingeniería de la misma. Este trabajo fue parcialmente financiado por la DIB (Departamento de Investigaciones Básicas de la Universidad Nacional de Colombia), proyectos cód. 803640 y cód. 803760.

Referencias

- [1] R. J. Cava, B. Battlog *et al.* *Phys. Rev. Lett.* **58** 1676 (1987)
- [2] E. F. Righi, S. Grigera, G. Nieva y F. De la Cruz *Superconductivity Review* **2** 205 (1998)
- [3] C. T. Lin, W Zhou *et al.* *Physica C* **195** 291 (1992)
- [4] J. M. S. Skakle y A. R. West *Physica C* **220** 187 (1994)
- [5] J D. Jorgensen, M. A. Beno, D. G. Hinks, L. Soderholm, K. J. Volin, R. L. Hitterman, J D. Grace, I. K. Schuller, C. U. Segre, K. Zhang y M. S. Kleefisch *Phys. Rev. B* **36** 3608 (1987)
- [6] R. J. Cava, B. Battlog, R. B. Van Dover, D. W. Murphy, S. Sunshine, T. Siegrist, J P Remeika, E. A. Rietman, S. Zahurak y G. P. Espinosa *Phys. Rev. Lett.* **58** 1676 (1987)
- [7] V P S. Awana y A. V. Narlikar *Mod. Phys. Lett. B* **15** 415 (2001)
- [8] V P S. Awana, Ashwin Tulapurkar, S. K. Malik y A. V. Narkilar *Pys. Rev. B* **50** 594 (1994)
- [9] S. K. Malik W B. Yelon y V P S. Awana *Mod. Phys. Lett. B* **10** 845 (1996)
- [10] L. M. Paulius, B. W. Lee, M. B. Maple y P K. Tsai *Physica C* **230** 255 (1994)
- [11] U. Welp, S. Flesher, W K. Kwok, J. Downey *et al.* *Phys. Rev. B* **47** 12369 (1993)