

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA DE PELÍCULAS GRUESAS DE $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.4}(\text{Pb})_{0.6}\text{Ca}_{2-x}\text{Y}_x\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}/\text{MgO}$

Wilmer Saldarriaga¹, William Castro², Eval Baca³.

1: Ph.D en Física, Laboratorio de Materiales Cerámicos y Vítreos, Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín, A.A. 568, Medellín, Colombia

2: Ph.D en Física, Universidad Distrital Francisco José de Caldas, A. A. 110069. Bogotá D.C. Colombia.

3: Ph.D en Física, Grupo de Ingeniería de Nuevos Materiales, Universidad del Valle, A.A. 25360 Cali, Colombia

* Contacto: wjsaldarriaga@unal.edu.co

RESUMEN

La influencia de impurezas en diferentes compuestos y la pregunta a cerca de las contribuciones de diferentes mecanismos de dispersión han sido siempre de gran interés. Usualmente, el comportamiento anómalo de la resistividad se ha tratado desde el modelo de Mott o sobre la base del modelo de espín desordenado. Las contribuciones de los diferentes mecanismos de dispersión frecuentemente se describen por la regla de Matthiessen, dónde la resistividad del material está compuesta por la suma de las contribuciones de impurezas, phonones y componente magnéticos. Sin embargo, la dispersión de electrones es un proceso complejo y un mecanismo que puede afectar a las otras tal que sus contribuciones no son aditivas

En este trabajo hemos preparado y caracterizado eléctricamente el sistema de la fase Bi-2223 dopado con Ytrio, $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.4}(\text{Pb})_{0.6}\text{Ca}_{2-x}\text{Y}_x\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ y crecido en película gruesa sobre substratos de MgO por medio de la técnica de fundición, templado, recocido (FTR). Las medidas de transporte eléctrico $R-T$ muestran un comportamiento superconductor para valores de $x < 1.0$, este comportamiento superconductor no se ve drásticamente afectado cuando el valor de la concentración varía de $x = 0.025$ a 0.8 y muestran una transición metal-aislante para valores $x = 1.2$ y 1.5 con una anomalía (vientre) que se asocia con una fase superconductora alrededor de los 100 K. para valores de $x = 1.8$ y 2.0 el sistema presenta un comportamiento tipo-semiconductor.

Palabras Clave: *Cupratos superconductores, Películas gruesas, propiedades eléctricas*

ABSTRACT

We have prepared and characterized electrically the system (Bi-Pb)-2223, and growth it in insulating thick films. Samples were prepared using Melt-Quench-Annealing method (MQA). The electrical transport measurements R vs T show superconducting behavior for values of $x < 1.0$, this behavior is not drastically affected when the value of the concentration varies from $x = 0.025$ to 0.8 and exhibit a metal-insulator transition for values of $x = 1.2$ and 1.5 with an anomaly

(shoulder) associated with a superconducting phase around 100 K. For values of $x = 1.8$ and 2.0 the system exhibits semiconductor-type behavior.

Keywords: *Superconducting cuprates, Thick films, electrical properties*

1 INTRODUCCIÓN

Los cupratos superconductores de alta T_c se encuentran cercanos a la fase aislante y pueden ser llevados a través de la transición por cambios en la concentración de portadores de carga y/o por impurezas que incrementen la dispersión de los portadores en los planos de óxido de cobre [1]. De acuerdo con algunos estudios realizados en el sistema Bi-2212, hay una diferencia fundamental entre la sustitución en los lugares del cobre y la sustitución en los lugares del calcio. El efecto de sustituir sobre el primero es más fuerte que sustituir sobre los lugares del calcio (dopar con oxígeno) ya que el primero afecta las propiedades superconductoras directamente a través de los cambios en los planos de óxido de cobre, mientras que el segundo afecta principalmente los reservorios de carga, aunque los portadores pueden sufrir alguna dispersión al sustituir los sitios de calcio. Varios estudios han mostrado que la supresión de la T_c sustituyendo sobre los sitios del cobre en Bi-2212 es el resultado de un proceso de rompimiento de pares en los planos de Cu-O[2]. Sin embargo, se esperaría que el decrecimiento de T_c debido al rompimiento de pares de Cooper condujera a una transición superconductor-metal, como algo opuesto a la transición superconductor-aislante inducida por el desorden y acrecentada por el fuerte carácter bidimensional del sistema BSCCO[1,3].

La transición superconductor es importante en el entendimiento de los estados superconductor y normal de los cupratos. Se piensa que la transición superconductor-aislante se da cambiando la concentración de los portadores [4]. Esto se hace ya sea por sustitución con impurezas o dopando con oxígeno. Por ejemplo en el Bi 2212 la mayoría de los estudios que se han realizado sustituyen iones de tierras raras por iones de Ca^{+2} en muestras policristalinas sinterizadas, ya que la composición del material puede ser controlada de una manera precisa [5]. La concentración crítica con la cual se ha provocado una transición superconductor aislante ha sido alrededor del 50% de la sustitución por calcio, usualmente se atribuye la naturaleza de la transición a la localización de partículas individuales como resultado de introducir desorden en la estructura [1,6,3] o al abrir un borde de movilidad en la vecindad del nivel de Fermi[7]. Se han reportado estudios sobre el efecto de impurezas en el sistema $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{M}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ en cuanto al comportamiento de la T_c con el contenido de impurezas, además del comportamiento termodinámico, magnético y de transporte [8-10].

2 PREPARACIÓN DE LA MUESTRA

El sistema de la fase Bi2223 dopado con Ytrio $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.4}(\text{Pb})_{0.6}\text{Ca}_{2-x}\text{Y}_x\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}/\text{MgO}$ orientado ha sido preparado en forma de películas gruesas por medio de la técnica de fundición, templado, recocido (FTR). Se usaron los siguientes reactivos fabricados por laboratorios Merck; Oxido de

Bismuto (BiO_2 99% de pureza), óxido de plomo (PbO_2 97.9% pureza), carbonato de estroncio (SrCO_3 99.99% de pureza), carbonato de calcio (CaO_3 99.99% pureza), Óxido de cobre (CuO 99.99% de pureza) y óxido de Ytrio (Y_2O_3 99.99% de pureza) en polvo, los cuales se mezclan y se maceran en diferentes porcentajes de peso para obtener la estequiometría esperada de la fase $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.4}\text{(Pb)}_{0.6}\text{Ca}_{2-x}\text{Y}_x\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$. Después de depositar manualmente la película gruesa (reactivos en acetona) sobre el sustrato de MgO orientado a lo largo del eje c y de $1 \times 1 \text{ cm}^2$ de superficie se realizó el proceso de sinterización y recocido. El tiempo de fundición se estimó tentativamente por observación directa sobre la muestra dentro del horno a una temperatura aproximada de $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ por aprox. 7 minutos, mientras que las películas gruesas aislantes tomaron entre 15 y 20 minutos para fundirse. Posteriormente se realizó el proceso de templado, el cual toma pocos segundos y consiste en retirar la muestra fundida del horno y colocarla sobre una superficie que se encuentre a temperatura ambiente con el objetivo de que la película adquiriera la orientación del sustrato (1 0 0), luego se procede a recocer la muestra a una temperatura de $865 \text{ }^\circ\text{C}$ por un tiempo de 24 Horas al cabo de las cuales se obtienen muestras de buena adherencia y homogeneidad sobre toda la superficie del sustrato. La caracterización eléctrica se realizó por el método de las cuatro puntas y se utilizó un criostato de ciclo cerrado de helio.

3 RESULTADOS Y ANÁLISIS.

En la figura 1, Se muestran las curvas de las medidas de R vs T para las diferentes muestras del sistema $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.4}\text{(Pb)}_{0.6}\text{Ca}_{2-x}\text{Y}_x\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}/\text{MgO}$, para concentraciones $0.0 \leq x \leq 2.0$ se evidencia el efecto de la sustitución de calcio por ytrio reflejado en el incremento de la resistencia en aproximadamente 6 órdenes de magnitud, según se puede apreciar al comparar las medidas de R vs T de la fig. 1.a y de la fig. 1.b. El comportamiento metálico con transición superconductor se da para valores estequiométricos $0.0 \leq x \leq 0.8$ el ancho de la transición ΔT_c fue tomado de la altura a la mitad del pico alrededor de $\frac{dR}{dT} > 0$ de la derivada numérica de cada medida de R vs T para los valores de $x = 1.2$ y $x = 1.5$, en la Fig 1.b se observa una fase conductora hasta una temperatura de $T \approx 100\text{K}$ y para valores menores de esta temperatura la película tiene comportamiento aislante.

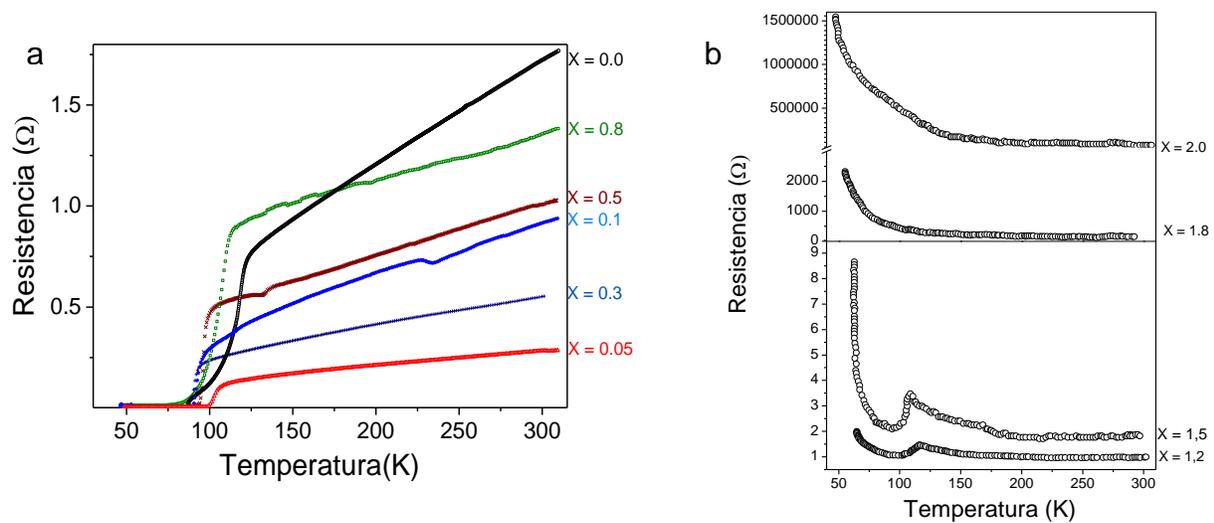


Figura 1. Medida de la resistencia eléctrica en función de la temperatura para el compuesto $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.4}(\text{Pb})_{0.6}\text{Ca}_{2-x}\text{Y}_x\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ con a) $0.0 \leq x \leq 0.8$ b) $1.0 < x \leq 2.0$.

La temperatura de onset es una forma de definir el inicio de la transición normal-superconductor de las muestras cuando la temperatura decrece. La figura 2 muestra una grafica de R/R_N vs T . en donde se han normalizado punto a punto los valores de la resistencia R con los correspondientes en el estado metálico extrapolado a $T = 0\text{K}$. el punto de intersección de la normalización en el estado normal y el siguiente estado de transición se denomina temperatura de onset T_o . Con este criterio se puede obtener la T_o para las diferentes concentraciones.

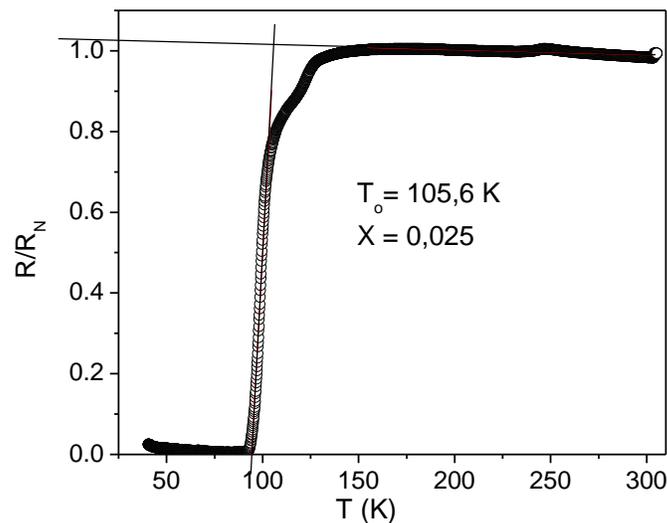


Figura 2. Grafica para calcular la temperatura de onset T_o ó umbral de la transición superconductor

Considerando el grupo de muestras superconductoras, se observa que para una concentración de $X = 0.0$, figura 1a hay coexistencia de dos transiciones una incompleta cerca de los 110K y una

que se consolida a los 85.5 K, este efecto aun se hace evidente pero de una forma menos notable en $x = 0.025$ y para $x \geq 0.05$ desaparece totalmente siendo evidente una sola transición definida. La T_c más alta alcanzada es para $x = 0.05$ con un valor de 98 K. la muestra cuya concentración más cercana a la de la transición metal-aislante, $x = 0.8$ presenta una temperatura critica de 73 K.

Para una concentración de Ytrio menor que un valor critico $X_c = 0.8$ el mecanismo de transporte cambia abruptamente, mostrando un comportamiento de conducción metálica a altas temperaturas $T > 100$ K, así el sistema se convierte de aislante a metálico, según lo indica el valor positivo de la pendiente en la parte metálica $dR/dT > 0$ que se muestra razonablemente independiente del contenido de ytrio según se puede apreciar en la fig 1. Al considerar la variación de la resistencia con la temperatura y compararla con la teoría se puede sustraer primero la llamada resistencia residual, la cual es el límite de la resistencia cuando esta se extrapola hasta 0 K y se asume que se debe solamente a imperfecciones químicas y físicas. Lo que corresponde a la otra parte de la resistencia se llama resistencia ideal y se asume que se origina a partir de las vibraciones térmicas de la red no perturbada y que por lo tanto caracteriza al metal idealmente puro y físicamente perfecto.

Como consecuencia del incremento de ytrio en las muestras metálicas, $0 \leq x \leq 0.8$, se puede apreciar en la fig 3 un aumento poco dramático en el valor de la resistencia residual R_0 y una leve dispersión de los puntos alrededor de la tendencia lineal sugerida por la regla de Matthiessen, que se puede atribuir a las condiciones de preparación de las muestras. Al incrementar la concentración de ytrio en un orden de magnitud, la resistencia residual sufre un cambio del mismo orden de magnitud. Ya que el valor de R_0 ($\approx 0.02\Omega$) es próximo a cero cuando el valor de x (0.025) es pequeño, es evidente que se ha provocado algún desorden en la red, generando un aporte en la dispersión independiente de la temperatura R_0 , al sustituir átomos de calcio por átomos de ytrio. La fig. 3 muestra también el comportamiento de la pendiente de la parte metálica, $dR/dT > 0$, al incrementar el contenido de ytrio. Según la regla de Matthiessen este término es independiente de la temperatura es decir se espera que $dR/dT \propto ma/ne^2$, donde

$a = \frac{d\left(\frac{1}{\tau_i}\right)}{dt}$ es la contribución a la relajación inelástica. Se puede observar también que dR/dT es prácticamente independiente de la concentración de ytrio para valores $0.025 \leq x \leq 0.8$. Este comportamiento también se hace evidente a partir de la fig. 1 ya que las curvas R-T muestran aproximadamente la misma pendiente en su parte metálica. La fig. 3 muestra además el comportamiento de la cantidad $\frac{R_0}{\left(dR/dT\right)}$ al variar el contenido de ytrio en muestras superconductoras.

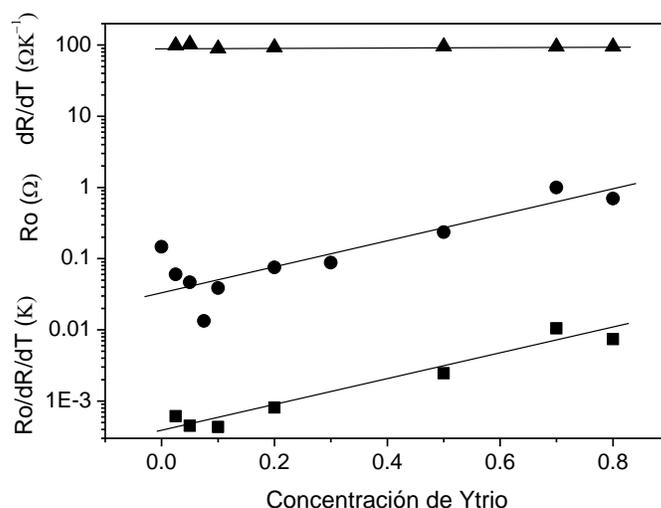


Figura.3 Comportamiento de la resistencia residual R_o , dR/dT y $R_o/(dR/dT)$ como función del contenido de ytrio para muestras superconductoras de $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.4}(\text{Pb})_{0.6}\text{Ca}_{2-x}\text{Y}_x\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ en su parte metálica.

Según la regla de Matthiessen esta cantidad es proporcional al cociente entre la contribución a la relajación inelásticas a y el tiempo de relajación τ , es decir esta cantidad es proporcional a la contribución de dispersión independiente de la temperatura y dependiente de la concentración de impurezas.

4 CONCLUSIONES

El modelo de Matthiessen es aplicable a la descripción de los mecanismos de transporte en el estado normal de nuestras muestras superconductoras. Esto implica que la resistencia lineal o resistencia en el estado normal, es causada por un mecanismo de dispersión dependiente de la temperatura el cual es aditivo con un mecanismo de dispersión independiente de la temperatura.

5 REFERENCIAS.

- 1 Quitmann, C.P., Almeras, J., Ma, R. J., Kelley, H., Berger, C., Xueya, G., Margaritondo, M. Onellion, "Localization effects in Co- and Ni-doped $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ ", *Phys. Rev. B* 53 6819 (1996).
- 2 Vom Hedt, B., Lisseck, W., Westerholt, K., Bach, H., "Superconductivity in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ single crystals doped with Fe, Ni, and Zn", *Phys. Rev. B* 49 9898 (1994).
- 3 Beschoten, B., Sadewasser, S., Guntherodt, G., Quitmann, C., "Coexistence of Superconductivity and Localization in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2(\text{Ca}_z, \text{Pr}_{1-z})\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ ", *Phys. Rev. Lett* 77 1837 (1996).
- 4 Iye, Y., "Physical Properties of High Temperature Superconductors III", D.M. Ginsberg. World Scientific, P. 285, Singapore (1992).

5 Clayhold, J. ,Hagen, S.J., Ong, N. P., “Approaching the Mott-Hubbard insulator in the 85-K superconductor $\text{Bi}_2(\text{Sr,Ca})_3\text{Cu}_2\text{O}_{8+d}$ by doping with Tm”, *Phys. Rev. B.* **39** 7320 (1989).

6 Kendziora, Forro.,C . L, Mandrus., D, J. Hartge,J., Stephens,P., and Mihaly,L., Reeder,R. and Moecher,D., Rivers,M. and Suttén, S., "Composition, structure, and electrical properties of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-y}\text{Y}_y\text{Cu}_2\text{O}_8$: A single crystal study", *Phys. Rev. B* **45** 13025 (1992).

7 Valles, J. M., White, A. E., Short, K. T. , Dynes, R. C., Garno, J. P., Levi, A. F. J., Anzlowar, M., Baldwin, K. “Ion-beam-induced metal-insulator transition in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$: A mobility edge”, *Phys Rev B* **39** 11599 (1989).

8 Gao, Y., Pernambuco-Wise, P., Crow, J.E., O’Reilly, J. , Spencer, N. , Chen H. and Salomon. R.E. “Superconducting and magnetic phase boundaries in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{M}_x\text{Cu}_2\text{O}_8$, with $M=\text{Y, Gd}$, and Pr” *Phys Rev B.* 45 No 7436 (1992).

9 Baca, E., Carotenuto, M., Di Leo, R. , Iannone, G. , Nigro, A., Romano, P., and Cucolo, A. M., “Preparation and characterization of sintered pellets and «Thick» films of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Y}_x\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_2\text{O}_8$ ” *Nuovo Cimento* 16D 1695 (1994).

10 Carotenuto, M., Cucolo, A.M., Di leo, R., Iannone, G., Nigro, A., Romano, P., Baca,E., " Superconducting and insulating phases in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Y}_x\text{Ca}_{(1-x)}\text{Cu}_2\text{O}_{8+d}$ system", *High Tc Superconductors*, (Eds. A. Barone, D. Fiorani, A. Tampieri), 251-255 (1995).