



UNIVERSIDAD DE LA REPÚBLICA

Instituto de Física



SUPERCONDUCTORES DE ALTA TEMPERATURA CRÍTICA: FABRICACIÓN Y ESTUDIO DE CERÁMICAS DE PrY-123

Para obtener el título de Doctor en Física

Autor

MSc. Sofía Favre

Orientadores:

Dr. Daniel Ariosa (Orientador)

Dra. Cecilia Stari (Co-Orientadora)

Tribunal:

Dr. Horacio Failache (Presidente)

Dra. Cecilia Cabeza

Dr. Leopoldo Suescun

Dr. Paulo Pureur

Dr. Daniel Ariosa (Orientador)



“Son los problemas sin resolver, no los resueltos, los que mantienen activa la mente”.

Erwin Guido Kolbenheyer.

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a quienes fueron de alguna forma partícipes de este trabajo, por sus opiniones, sugerencias, por su comprensión, paciencia, y dedicación.

Quiero destacar, el apoyo incondicional de Gonzalo De Polsi y Lucía Favre en estos muchos años. A ellos les dedico este trabajo.

Gracias a mis tutores, Daniel Ariosa y Cecilia Stari, por su apoyo, compromiso y dedicación. Por participar de este proceso, de mi formación como profesional y persona. Gracias por los momentos de discusión, y por ayudarme a construir y mejorar este trabajo. En particular quiero destacar esa "niñez" que tiene Daniel al trabajar, es motivador ver que después de mucho tiempo en esta clase de trabajo se puede conservar el entusiasmo y las ganas de entender más, y divertirse un poco todos los días.

Quiero agradecer especialmente también, a mis colegas (¡y qué colegas!) Carla Yelpo y Paola Romero por su apoyo dentro y fuera del laboratorio, que hicieron que sin duda la segunda mitad de esta tesis fuera mucho más disfrutable (en compañía). Además resaltar el apoyo de las Lucías (L. Amy y L. Campo) siempre más que dispuestas a colaborar cuando se necesitaba.

También quiero agradecer a todos los integrantes del grupo de Física del Estado Sólido (Enrique, Joel, Javier, Carla, Paola, Gonzalo, Daniel G.), destacando el apoyo de Ricardo Marotti. Agradecer muy especialmente a Ricardo Faccio por sus colaboraciones y sugerencias en este trabajo.

Agradezco a los mecánicos Antonio Saenz y Joaquín Fernández, al grupo de Espectroscopía Láser que nos ha prestado equipos y materiales, a la Universidad de Friburgo (grupo Aebi) y al grupo de Superconductividad y Magnetismo de la Universidad Federal de Porto Alegre, especialmente a Paulo Pureur por abrirnos la puerta a colaborar con él y su grupo.

Por otro lado quiero agradecer al tribunal, por sus comentarios y sugerencias. En especial a Cecilia Cabeza por sus consejos y el apoyo en el correr de los años.

Quiero agradecer los aportes de: Magdalena San Roman, Rodrigo Eyheralde, Nicolás Díaz, Marcela Peláez, Nicolás Rubido, Javier Pereyra, Natalia Gil y Santi de Mello.

Agradezco a PEDECIBA, y sus secretarías

Quiero agradecer el apoyo financiero otorgado por la ANII; PEDECIBA, CSIC y CAP, que permitió realizar este trabajo.

Por último, agradezco a mi familia y a dos grandes amigas que me han acompañado hace mucho: María Caputi y Sthefanie Diz.

RESUMEN

En esta tesis se estudia la influencia de la estructura y morfología de muestras cerámicas de la familia $PrY - 123$ sobre sus propiedades superconductoras. Para ello se fabricaron muestras cerámicas $Pr_x Y_{1-x} Ba_2 Cu_3 O_{7-\delta}$ ($PrY - 123$), con x variando entre 0 y 1, en intervalos de 0.1. Se utilizaron dos métodos de fabricación (reacción de estado sólido y sol gel), y dos atmósferas de síntesis (argón y oxígeno), que alteran la estructura y morfología de las cerámicas. La calidad de las muestras fue analizada por difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). La difracción por rayos X reveló una única fase correspondiente a la fase 123, a partir de la cual se calcularon los parámetros de red, su evolución con la atmósfera y el contenido de Pr. Para todas las muestras fabricadas en argón se detectaron anomalías en las intensidades del difractograma, lo que condujo a la predicción y el estudio de la presencia de orientación preferencial en estas muestras, junto con la determinación de defectos de apilamiento en su interior. Las micrográficas electrónicas muestran una morfología dependiente de la atmósfera pero no del método; en oxígeno la distribución de granos es isotrópica con tamaños del orden de $1 \mu m$ y buena conectividad entre granos, mientras que en argón la distribución de granos es irregular con tamaños mucho mayores (superiores a $5 \mu m$) con baja conectividad entre granos texturados. Por las cuatro rutas de fabricación, la sustitución de Y por Pr, deteriora las propiedades superconductoras, hasta suprimir la superconductividad para concentraciones de Pr mayores a 50%. Sin embargo, se encuentran grandes diferencias según la ruta de preparación. Se estudió la influencia de la microestructura en las propiedades superconductoras a partir de estudios de: granularidad, dependencia de la corriente crítica con la temperatura, dinámica de vórtices, etc. Se desarrolló un modelo fenomenológico que predice la dependencia $R(T)$ en buen acuerdo con el diagrama de fase para cupratos y las medidas de resistividad obtenidas, que permite extraer propiedades intrínsecas de las muestras (tasa de dispersión por fonones, impurezas, densidad de portadores, temperaturas características). Además, constituye un método no espectroscópico para la determinación de T^* (temperatura de apertura del pseudogap). Este método revela que las muestras crecidas en argón tienen deficiencia de oxígeno aún después del proceso de oxigenación, lo que fue confirmado por las medidas de XPS. Se analizan diferentes modelos de dinámica de vórtices, estudiando los distintos tipos de anclaje según la atmósfera. Se encuentra concordancia entre los resultados al estudiarlos desde puntos de vistas diferentes (eléctrico y magnético). En el contexto de las medidas eléctricas, se implementa un modelo de distribución de corrientes críticas como más apropiado para el estudio de este tipo de muestras. También se propone un modelo para $R(T, B)$ con campo aplicado, para estudiar la rigidez de la línea de flujo y la capacidad de anclaje, en comparación con modelos estándar.

Para poder realizar la fabricación y los estudios mencionados, se desarrolló y perfeccionó un nuevo laboratorio capaz de estudiar materiales superconductores, a partir de la fabricación de cerámicas por diferentes métodos, la caracterización microestructural, eléctrica y magnética. Se construyó el instrumental necesario para medir propiedades eléctricas (resistividad, dependencias corriente voltaje) y magnéticas (susceptibilidad magnética), y se adaptó a un sistema criogénico existente.

ABSTRACT

In this thesis, we studied the influence of the structure and morphology of ceramic samples of the PrY-123 family on their superconducting properties. Ceramic samples of $\text{Pr}_x \text{Y}_{1-x} \text{Ba}_2 \text{Cu}_3 \text{O}_{7-\delta}$ with x varying between 0 and 1, in steps of 0.1, were prepared by two methods (solid state reaction and sol gel), and two sintering atmospheres (argon and oxygen), which affect the structure and morphology of the ceramics. The quality of the samples was characterized by means of X-ray diffraction, scanning electron microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). X-ray diffraction showed a single phase corresponding to the phase 123, from which the lattice parameters were calculated as well as their evolution with the atmosphere and the Pr content. For all samples manufactured under argon atmosphere, abnormal diffraction intensities were detected, leading to the prediction and study of a preferential orientation in these samples, along with the determination of stacking faults therein. Electron micrographs show an atmosphere dependent morphology. Samples grown in oxygen atmosphere present an isotropic distribution of grains with sizes of the order of 1 micron and a good connectivity between grains. Meanwhile, in argon atmosphere the distribution is irregular with much larger grain sizes (greater than 5 microns) with low connectivity between textured grains. For the four preparation routes, the substitution of Y by Pr deteriorates the superconductive properties suppressing superconductivity for Pr concentrations greater than 50%. However, there are great differences depending on the preparation route. The influence of microstructure in the superconducting properties was investigated from various studies: granularity, temperature dependence of the critical current, vortex dynamics, etc. We developed a phenomenological model that predicts the dependence $R(T)$ in good agreement with the phase diagram for cuprates and the obtained resistivity measurements. This model allows extracting intrinsic properties of the samples (phonon scattering rate, impurities, carrier density, and characteristic temperatures). It provides a non-spectroscopic method for determining T^* (pseudogap opening temperature). This method reveals that samples grown in argon are oxygen deficient, even after the oxygenation process, which was confirmed by XPS measurements. Different models for vortex dynamics were analyzed by studying different types of pinning as a function of the atmosphere. There is good agreement on the results obtained from different studies (electric and magnetic). Within electrical methods, we proposed that the distribution model of critical currents implemented in this work is the more appropriate for the study of these samples. Additionally, a model for $R(T, B)$ in applied field is presented to study the rigidity of the flux line and the pinning efficiency, and compared to standard models.

To carry out the preparation and the aforementioned studies, we developed and improved a new laboratory for studying superconducting materials, from the manufacture of ceramics by different methods to the microstructural analysis and electric and magnetic characterization. The equipment necessary for measuring electrical (resistivity, current-voltage characteristics) and magnetic properties (magnetic susceptibility) was built and adapted to an existing low temperature setup.

LISTA DE ABREVIATURAS Y SIMBOLOS IMPORTANTES

<i>SC</i>	Superconductor
<i>HTS</i>	Superconductores de alta temperatura crítica
<i>LTS</i>	Superconductores de baja temperatura crítica
<i>GL</i>	Ginzburg – Landau
<i>DC</i>	Corriente Continua
<i>AC</i>	Corriente Alterna
<i>XPS</i>	Fotoemisión por difracción de rayos X
<i>FF</i>	Flujo de fluxones
<i>FC</i>	Arrastre de fluxones
<i>TAFF</i>	Flujo de fluxones térmicamente activado
<i>SG</i>	Seudogap
<i>YBCO</i>	Muestra $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$
<i>PBCO</i>	Muestra $PrBa_2Cu_3O_{7-\delta}$
<i>SGO; SGA</i>	Muestra fabricada por sol gel en atmósfera de oxígeno; argón
<i>ESO; ESA</i>	Muestra fabricada por el método convencional en atmósfera de oxígeno; argón

ξ	Longitud de correlación
λ, λ_L	Longitud de penetración
\vec{J}	Densidad de Corriente
$\varphi(r)$	Parámetro de orden
$n_s = \varphi(r) ^2$	Densidad de portadores superconductores
n_n	Densidad de portadores normales
T	Temperatura
ε	Temperatura reducida
T_c	Temperatura crítica
T_{KT}	Temperatura crítica del modelo BKT
T_{KT0}	Temperatura de acoplamiento BKT
J_0	Acoplamiento BKT
B	Campo Magnético aplicado
H_c	Campo Crítico termodinámico
H_{c1}	Primer Campo Crítico
H_{c2}	Segundo Campo Crítico
$J_c; I_c; I_{cm}$	Densidad de Corriente Crítica; Corriente crítica; Corriente crítica media
$J_{c0}; I_{c0}; I_{m0}$	Densidad de Corriente Crítica; Corriente crítica; Corriente crítica media a temperatura nula
$J_t; J_h$	Densidad de Corriente de transporte; apantallamiento
$\Delta^*; \Delta_{max}^*$	Ancho del seudogap; valor máximo del seudogap

T^*	Temperatura de apertura del pseudogap
ϕ_0	Quantum de flujo dentro de un fluxón
$F_L; F_p$	Fuerza de Lorentz; Fuerza de Anclaje
$\delta; x$	Deficiencia de oxígeno respecto a 7; contenido de oxígeno en la celda unidad
M	Magnetización
χ	Susceptibilidad magnética
F', F''	Cantidad medida proporcional a la susceptibilidad magnética (χ', χ'')
ρ	Resistividad eléctrica
R	Resistencia Eléctrica
ρ_0	Resistividad en el estado normal
$\Delta\sigma$	Exceso de la conductividad
$T_0; T_{0M}$	Comienzo de la caída de $R(T)$; $\chi(T)$
T_c	Máximo en la derivada dR/dT
$T_{cM}; T_p$	Posición del máximo en $\chi''(T)$
T_{c0}	Temperatura a partir de la cual $R = 0$.
Δ_r, Δ_M	Ancho de la derivada resistiva, Ancho del pico en $\chi''(T)$
U_0, E_a	Energías de activación del movimiento de los vórtices
a, b	Exponentes característicos de la energía de activación
T_E	Coefficiente de Textura
T_{pe}	Temperatura del peritético
β, β_m, n	Exponente en temperatura de la corriente crítica: $I_c(T)$, $I_{cm}(T)$ y $J_c(T)$
J	Energía de "rigidez de la línea de flujo
h	Energía de anclaje promedio.
J'	Energía de interacción de las líneas de flujo en el plano

ÍNDICE

CAPÍTULO 1 – INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 2 – TEORÍA	7
2.1 – Superconductividad	7
2.1.1 <i>Historia</i>	7
2.1.2 <i>Propiedades básicas de los Superconductores</i>	10
2.1.3 Tipo de Superconductores	12
2.1.4 Modelo de dos fluidos y Ecuaciones de London.	13
2.1.5 Teoría Ginzburg-Landau (GL).	15
2.1.6 Teoría BCS	17
2.1.7 Longitudes relevantes: Penetración y Coherencia	19
2.1.8 Vórtices	20
2.2 – Superconductores de Alta Temperatura Crítica – HTS	27
2.2.1 Estructura de los óxidos HTS.	28
2.2.2 Vórtices en superconductores de alta temperatura crítica.	29
2.2.3 Ginzburg Landau en HTS - Lawrence – Doniach	30
2.2.4 Transición BKT - Berezinskii-Kosterlitz-Thouless	21
2.2.5 Seudogap y Gap	33
2.2.6 Diagrama de fase en los cupratos	34
2.2.7 Efectos de la Granularidad	35
2.3 – HTS: Familia PrY – 123	37
2.3.1 <i>Sistema: YBCO</i>	37
2.3.2 <i>Sistema: $P_xY_{1-x}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ (PrY 123)</i>	43
CAPÍTULO 3 - TÉCNICAS EXPERIMENTALES DE FABRICACION Y CARACTERIZACIÓN	49
3.1 – Método de Fabricación	49
3.1.1 Reacción de Estado Sólido	49
3.1.2 Método Sol Gel	52
3.2 – Caracterización Microestructural	54
3.2.1 Difracción de rayos X	54
3.2.2 <i>Microscopía electrónica de Barrido</i>	56
3.2.3 <i>Espectroscopía de fotoelectrones excitados por rayos x: XPS</i>	57
3.3 – Caracterización eléctrica	59
3.4 – Caracterización magnética	62

CAPITULO 4 - MÉTODOS E INSTRUMENTOS	65
4.1 – Caracterización estructural	65
4.1.1 Difracción por Rayos X: Instrumentos	65
4.1.2 Microscopía Electrónica de Barrido	69
4.1.3 Espectroscopía por fotoemisión de electrones (XPS)	69
4.2 – Medidas de transporte	70
4.3 – Construcción de un Susceptómetro: Medidas de susceptibilidad	72
4.3.1 Diseño del Susceptómetro	73
4.3.2 Funcionamiento del Susceptómetro	75
4.3.3 Fabricación de Susceptómetro. Resultados	77
4.4 – Medidas a bajas temperaturas: Adaptación a medidas Eléctricas y Magnéticas.	
4.3.1 Medidas Eléctricas	85
4.3.2 Medidas Magnéticas	85
CAPÍTULO 5 – FABRICACIÓN DE MUESTRAS; CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA Y ESTRUCTURAL PRIMARIA. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	87
5.1 – Fabricación	87
5.1.1 Mezcla de Óxidos	88
5.1.2 Calcinación, prensado, sinterización y Oxigenación.	91
5.1.3 Denominación de las muestras	93
5.1.4 Casos especiales	93
5.2 – Caracterización Estructural Primaria: Difracción de Rayos X	94
5.3 – Caracterización Morfológica	103
CAPÍTULO 6 - ESTUDIO ESTRUCTURAL	111
6.1 – Parámetros de red y contenido de Oxígeno	111
6.2 – Análisis por XPS (<i>X – ray Photoelectron Spectroscopy</i>)	117
6.3 – Estudio de Textura	126
6.4 – Defectos de apilamiento	134
6.4.1 Modelo	135
6.4.2 Resultados	136
CAPÍTULO 7 - CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA: RESULTADOS Y DISCUSIÓN	139
7.1 – Resultados: Caracterización eléctrica $R(T)$	139
7.1.1 YBCO – 0%	139
7.1.2 PYBCO – 10%	140

7.1.3	PYBCO – 20% y 30%	142
7.1.4	PYBCO – 40% y 50%	143
7.1.5	PYBCO – 60% -80% y 100%	145
7.2	– Discusión: Caracterización eléctrica $R(T)$	147
7.3	- Exceso de conductividad	153
7.3.1	Fluctuaciones	153
7.3.2	Aplicación Modelo de Fluctuaciones	157
7.3.3	Modelo Fenomenológico: Conductividad Eléctrica	160
7.3.4	Modelo Fenomenológico: Resultados.	162
7.4	– Estudio de la dinámica de vórtices: Curvas Corriente – Voltaje	166
7.4.1	<i>Modelo de Anderson y Kim</i>	166
7.4.2	Resultados: <i>Modelo de Anderson y Kim</i>	169
7.4.3	<i>Distribución de corrientes</i>	173
7.4.4	Resultados: <i>Distribución de corrientes</i>	176
CAPITULO 8 - CARACTERISACION MAGNÉTICA: RESULTADOS Y DISCUSIÓN			... 181
8.1	– Resultados: Caracterización magnética $F(T)$	181
8.2	– Estudio de la granularidad	188
8.3	– Estudio de la dinámica de vórtices a partir de susceptibilidad AC	189
8.3.1	Regímenes de movimiento de las líneas de flujo.	189
8.3.2	Anclaje de flujo intergranular	193
8.3.3	Dependencia de la corriente crítica con la temperatura	196
CAPITULO 9 – MEDIDAS CON CAMPO MAGNÉTICO APLICADO		 199
9.1	– Magneto-resistencia $R(T, B)$: $ESO_{10} - ESA_0$	199
9.2	– Transición resistiva con campo magnético aplicado	205
9.2.1	Modelo para $R(T, B)$	205
9.2.2	Resultado: Modelo para $R(T, B)$ - Tinkham	207
9.3.1	Modelo Fenomenológico para $R(T, B)$	212
9.3.2	Resultado: Modelo Fenomenológico $R(B, T)$	212
9.3	– Magnetización con campo magnético aplicado para PBCO	221
CAPITULO 10 – CONCLUSIONES		 225
Apéndice A – Defectos intercalares		 233
Apéndice B – Modelo Fenomenológico para $R(B, T)$		 237

INTRODUCCIÓN

La superconductividad se descubre en 1911 de la mano de Kamerlingh Onnes al estudiar la resistividad del mercurio a bajas temperaturas, encontrando la primera propiedad que describe el estado superconductor: la resistencia se anula por debajo de una cierta temperatura crítica. En 1930 Meissner y Ochsenfeld descubren la segunda propiedad básica de estos materiales, el diamagnetismo perfecto. En las siguientes décadas se realizan grandes esfuerzos teóricos en el tema, con acercamientos destacables como las teorías de London y London, Ginzburg Landau, etc. El 1957 se propone la teoría BCS, que explica microscópicamente el fenómeno y predice correctamente gran parte de sus propiedades. A fines de los 50' y principio de los 60' se descubre la existencia de distintos tipos de superconductores y la presencia del estado mixto en los denominados "tipo II", introduciendo la idea de vórtice (Abrikosov en 1957). Posteriormente se descubre el efecto túnel en una unión metal-aislante-superconductor (Giaever en 1960) y el efecto Josephson (Josephson en 1962), creciendo ampliamente la posibilidad de aplicaciones. Uno de los hallazgos más importantes en el campo de la superconductividad, es el descubrimiento de los superconductores de alta temperatura crítica (HTS) [1]. A partir de 1986 con la aparición de los HTS, y más precisamente en 1987 con el descubrimiento de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (YBCO, $T_c \approx 90$ K) [2], se amplían las posibilidades de sus aplicaciones al superarse la temperatura de ebullición del nitrógeno líquido, logrando mantener el estado superconductor a un costo mucho menor. Desde ese momento, comienza un gran esfuerzo para entender los fenómenos responsables de este comportamiento así como los mecanismos asociados.

Las aplicaciones de los superconductores en general, y de los HTS en particular, son muy diversas y pueden agruparse en tres tipos. En la producción de grandes campos magnéticos altamente estables, utilizados para estudios de resonancia magnética nuclear, microscopía electrónica de alta resolución, cámaras de burbujas para detección de partículas, entre otros. Se emplean en la fabricación de cables de transmisión de energía, donde en ciertos casos la fabricación de líneas subterráneas puede tener ventajas económicas. El último tipo refiere a la fabricación de componentes en circuitos electrónicos, donde el efecto principal es el efecto Josephson, por ejemplo en la detección de señales del infrarrojo lejano (provenientes del espacio exterior) y detección de campos magnéticos muy pequeños dentro del cerebro. También tiene aplicaciones como interruptor para circuitos lógicos en computadoras. Dentro de todo el conjunto se destacan los limitadores de corriente, imanes para resonancia magnética, levitación magnética, juntas Josephson, voltímetros ultrasensibles (SQUIDS), como las aplicaciones más relevantes de estos materiales [3-4].

Desde el descubrimiento de la superconductividad hasta la actualidad ha existido un gran esfuerzo desde la comunidad científica para avanzar en las teorías que describen estos fenómenos, y en la fabricación y descubrimiento de nuevos materiales. Como se mencionó, las dos propiedades básicas de resistencia nula y expulsión del campo (efectos Meissner), le confieren a estos materiales una gran potencialidad para aplicaciones. Para ello se deben lograr campos críticos muy intensos y soportar densidades de corriente crítica elevadas sin

disipar, junto con una de las metas más deseadas, encontrar materiales con temperaturas críticas cada vez más elevadas (próximas a temperatura ambiente). En las primeras siete décadas de conocer estos materiales fue posible alcanzar temperaturas próximas a 20 K, y 74 años luego del primer descubrimiento se produce un salto pronunciado en la temperaturas críticas con el descubrimiento de los HTS (figura 1.1). En la actualidad la temperatura crítica más alta parecería estar topeada próxima a 160 K.

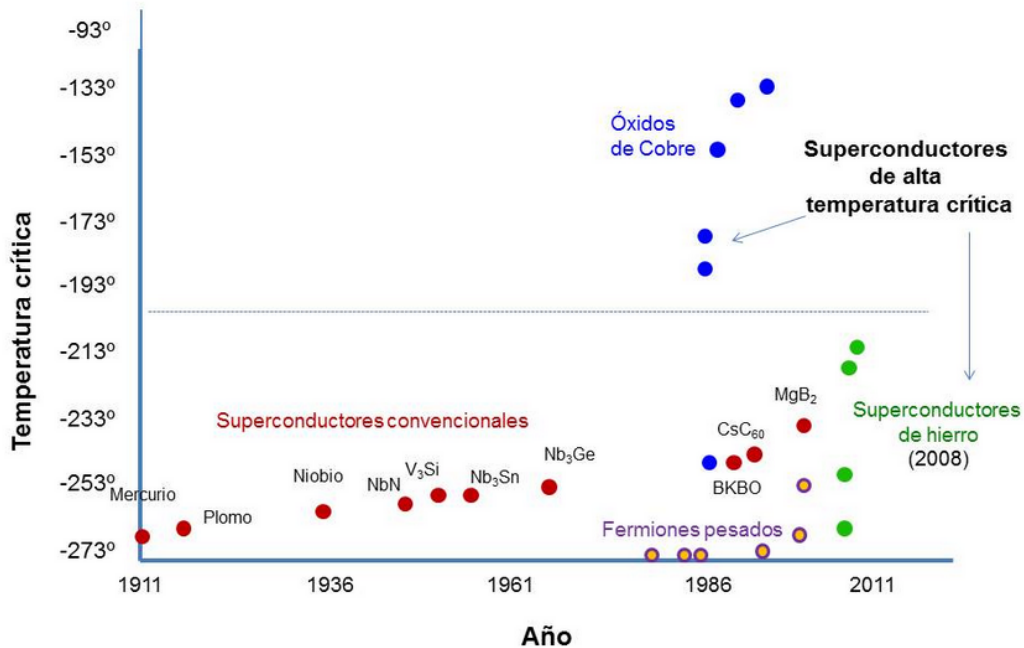


Figura 1.1 – Evolución de la temperatura de transición para materiales superconductores en función del año de descubrimiento.

Si bien los superconductores de alta temperatura crítica (inclusive los superconductores convencionales tipo II) logran campos magnéticos altos, la capacidad de soportar altas corrientes sin disipar es limitada. Para mejorar la performance de estos materiales es necesario conocer y controlar las propiedades de anclaje de flujo magnético, los distintos tipos de defectos, como afectan las propiedades y como se puede manipular el sistema para lograr un anclaje óptimo. Por estos motivos es importante estudiar y comprender las propiedades superconductoras como la fuerza de anclaje de flujo, la dependencia de la corriente crítica con la temperatura, el campo crítico y las energías de activación en el régimen de arrastre de flujo y arrastre de flujo térmicamente activado. Variaciones sistemáticas de las micro-estructura de los cupratos han sido extensamente investigadas [5-7], encontrando que las propiedades superconductoras se ven afectadas significativamente.

A su vez, para la utilización de HTS en cables y cintas, a pesar de la gran popularidad de los monocristales y películas en las últimas décadas, siguen siendo de gran utilidad los materiales policristalinos [8-11], por ser compuestos más sencillos y económicos de fabricar. Sin embargo su alta anisotropía, granularidad y baja longitud de coherencia (ξ) genera ciertas dificultades en su utilización con fines tecnológicos. Debido a los valores pequeños de ξ , las fronteras de granos actúan como uniones débiles, limitando la superconductividad en

policristales [4-5]. Estudiar y comprender la micro-estructura de estos materiales y bajo qué condiciones es posible alterarla, es de gran importancia para las aplicaciones tecnológicas. Una de las formas de alterar la micro-estructura en un policristal es a partir de la orientación de los granos en una cierta dirección cristalográfica. Debido a las uniones débiles entre granos se busca crecer muestras orientadas según la dirección c de la estructura, facilitando la conducción en el plano y mejorando el acoplamiento intergranular y con ello las propiedades superconductoras [12-16]. Existen diferentes métodos para obtener muestras orientadas (ej: "melt queched"), donde se mejora la conectividad entre granos reduciendo la porosidad y promoviendo el alineamiento cristalográfico de los granos según el eje c .

A 30 años del descubrimiento de los HTS, no existe una respuesta clara sobre el origen del apareamiento de fermiones responsable de la superconductividad de alta temperatura. Una de las vías de investigación para discriminar entre diferentes modelos, es la sustitución química de diferentes cationes en la estructura de los compuestos HTS. El $Y - 123$ fue el primer superconductor cuya transición se encuentra por encima del punto de ebullición (77 K) de nitrógeno líquido [2,17-18], por lo que adquirió gran importancia en vista de sus aplicaciones. Mientras que la sustitución de Y por la mayoría de los elementos de la familia de las tierras raras (RE) en $Y - 123$ [19-20], no altera las propiedades superconductoras del material, un comportamiento diferente se observa en la sustitución por Pr [21-22]. En este contexto, la sustitución de Pr en el sitio del Y , puede suprimir la superconductividad dependiendo del método de preparación [23-27].

El sistema $Pr_xY_{1-x}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($PBCO$, $PrY - 123$) ha sido ampliamente investigado por químicos y físicos en los últimos 30 años bajo una gran variedad de formas; a través de monocristales [26-31], cerámicas [32-35], multi-capas orientadas y películas epitaxiales [36-38]. El compuesto $PBCO$ se ha considerado único dentro del grupo $REBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($ReBCO$) por no ser superconductor hasta que H. A. Blackstead et al [26] sinterizó un polvo de $PBCO$ puro superconductor, seguido de Z. Zou et al [28] que obtuvo un monocristal superconductor de $PBCO$ y más recientemente F. M Araujo-Moreira y colaboradores sinterizaron cerámicas policristalinas [23-24]. Pero la mayoría de las observaciones coinciden en que la temperatura crítica del compuesto $PrY - 123$ decrece monótonamente a cero, al aumentar la concentración de Pr . Diferentes mecanismos han sido propuestos para explicar la depresión en las propiedades superconductoras del $YBCO$ al sustituir por Pr , como el llenado de huecos en los planos conductores CuO_2 en relación con la valencia mixta del Pr y la sustitución de Pr en los sitios del Ba [32-33,35]. También se ha considerado el rompimiento del par magnético, asociado con la sustitución de Pr en los sitios del Ba [25], y la localización de huecos en la vecindad del Pr relacionado con una disminución del apantallamiento local de las interacciones de Coulomb. Todos los modelos poseen evidencia a favor y en contra, no existiendo una respuesta clara en cuanto al mecanismo subyacente, siendo un tema de controversia dentro de comunidad científica [37-38]. Pero los resultados previos dejan en claro que la atmósfera utilizada durante la síntesis es determinante en las propiedades superconductoras de las muestras.

La motivación detrás de este tipo de estudio es que entender porque $PBCO$ sufre o no una transición superconductoras puede ayudar a entender porque $YBCO$ lo hace. Este tema es

extremadamente relevante dado que la respuesta a la existencia o no de superconductividad en esta familia está asociada directamente a la validez de los modelos propuestos en la literatura para la superconductividad de alta temperatura en relación a los mecanismos de apareamiento. Si bien esto ha sido estudiado anteriormente, no se encuentran en la literatura resultados conclusivos al respecto.

Siguiendo la línea del trabajo de C. Stari [39] se realiza un estudio comparativo de cerámicas de la familia $PrY - 123$, sinterizadas por dos métodos de fabricación (método convencional y método sol gel) y dos atmósferas diferentes durante la síntesis: Argón y Oxígeno. En [39] observan una mejora sistemática de la superconductividad en $PrY - 123$ cuando son tratados térmicamente en atmósfera de Ar en comparación al comportamiento usual de pérdida de propiedades superconductoras, al fabricarse en atmósfera de oxígeno. Por un lado se pretende realizar un estudio exhaustivo de varias propiedades superconductoras, para estudiar a fondo como las diferentes atmósferas, métodos de fabricación y concentración de Pr modifican la microestructura cambiando las propiedades superconductoras. Se realizan estudios de la dinámica de vórtices, dependencia de la corriente crítica con la temperatura, energías de activación, etc. Por otro lado, se espera que este estudio aporte información pertinente sobre el mecanismo de apareamiento. Una de las hipótesis que se manejan está relacionada con el desorden de sustitución [40-43], que explicaría la presencia o no de superconductividad en el compuesto $PBCO$. Además, el estudio del efecto del desorden sobre un estado cuántico macroscópico, como lo es un superconductor, es de por sí un tema de relevancia en la física del estado sólido.

Por otro lado, las características que determinan una transición superconductoras son la caída a cero de la resistividad y el diamagnetismo perfecto, a temperaturas menores que la temperatura de transición. Poder realizar medidas de resistencia eléctrica y susceptibilidad magnética en función de la temperatura resulta indispensable para estudiar las propiedades de estos materiales. También es de interés el estudio de procesos de disipación en superconductores dopados, a través de la evolución de curvas corriente/voltaje, a temperaturas fijas por debajo de la transición superconductoras [44-45]. En relación a las medidas magnéticas, existen varios trabajos actuales que analizan la dependencia de las componentes real e imaginaria de la susceptibilidad magnética AC con la temperatura o con la frecuencia del campo aplicado [46]. Con estas medidas eléctricas y magnéticas es posible estudiar por ejemplo, la dinámica de vórtices y modelos de corriente crítica en superconductores granulares de alta temperatura. Este trabajo propone el estudio de superconductores cerámicos de estructura perovskita, para lo que se deja en funcionamiento un laboratorio que permitirá la caracterización eléctrica, magnética y estructural de diversos materiales. En el caso particular de la caracterización magnética, permitirá que puedan realizarse en nuestro país medidas que debían realizarse en el exterior.

Se fabrican cuatro series de muestras $PrY - 123$, con dopaje de Pr variando de 0% a 100% en intervalos de 10%. Las cuatro series refieren a dos métodos de fabricación en dos atmósferas de síntesis cada uno. Se realiza un estudio detallado de las propiedades estructurales y morfológicas. Las muestras son caracterizadas por difracción de rayos X (fase, textura y defectos intercalares), espectroscopía por fotoemisión y por microscopía electrónica

(SEM). Sus propiedades superconductoras se caracterizaron con medidas de resistividad y susceptibilidad magnética, así como curvas corriente/voltaje. Utilizando estas tres técnicas de medida se logró estudiar dinámica de vórtices, energías de activación del régimen de arrastre, y modelos de corriente crítica en superconductores granulares. Se desarrollan modelos fenomenológicos que permiten analizar comparativamente las cuatro series de muestras. También se analiza la influencia del campo magnético en las propiedades eléctricas y magnéticas.

En el capítulo 2 se presenta la teoría de la superconductividad, comenzado por una reseña histórica seguida de propiedades básicas. Se profundiza en los superconductores de alta temperatura crítica con énfasis en la familia $PrY - 123$. Los aspectos teóricos de las técnicas utilizadas para la fabricación y caracterización de estos materiales se detallan en el capítulo 3. En el capítulo 4 se describe el montaje de los laboratorios de fabricación y caracterización micro-estructural, eléctrica y magnética; mostrando en el capítulo 5 los resultados de la fabricación y caracterización microestructural primaria. Ciertos aspectos estructurales, como la evolución de los parámetros de red, la presencia de textura, defectos intercalares y el estudio por XPS se desarrollan en el capítulo 6. En los capítulos 7 y 8 se describen las caracterizaciones eléctricas y magnéticas respectivamente. Se aplican una serie de modelos que permiten caracterizar las propiedades intrínsecas de la familia en función de Pr y la atmósfera de fabricación. Finalmente en el capítulo 9 se estudia la dependencia de las medidas resistivas y magnéticas con un campo magnético aplicado, y se proponen nuevos modelos para el tratamiento de datos. Las conclusiones del trabajo se resumen en el capítulo 10.

CAPÍTULO 2

TEORÍA

En este capítulo se presentan conceptos básicos de la superconductividad así como las propiedades más relevantes de estos materiales (propiedades eléctricas y magnéticas, efecto de los vórtices, etc). Se focaliza en el estudio de los superconductores de alta temperatura crítica, con el caso particular de la familia PrY-123.

2.1 – Superconductividad

2.1.1 Historia [47]

Los materiales superconductores presentan dos propiedades fundamentales, la resistencia eléctrica nula y el diamagnetismo perfecto por debajo de una cierta temperatura, denominada temperatura crítica. La aplicación tecnológica de estos materiales abarca muchas áreas, como por ejemplo la conformación de líneas de transmisión eléctrica, la generación de campos magnéticos intensos, fabricación de filtros de muy bajo ruido en sistemas de telefonía, desarrollo de dispositivos superconductores de interferencia cuántica, etc [3-4].

La primera evidencia de superconductividad, fue observada en 1911 por Kamerlingh Onnes al estudiar la dependencia de la resistividad en el mercurio, donde por debajo de $4.2 K$ se producía una caída abrupta a cero de la resistividad eléctrica. El propio Onnes fue quien obtuvo por primera vez la licuefacción del He, lo que dio la posibilidad de trabajar con temperaturas cercanas al cero absoluto. Este descubrimiento le valió un Premio Nobel. Meissner y Ochsenfeld fueron los descubridores del conocido efecto Meissner, que refiere a la capacidad de los superconductores de expulsar el campo magnético aplicado, actuando como diamagnetos perfectos. La capacidad de levitación de estos materiales se explica a través del efecto Meissner. Este efecto junto con el de resistencia nula son propiedades independientes, una no puede deducirse de la otra, y caracterizan al estado superconductor como una nueva fase de la materia.

A partir de 1911 se desarrollaron diferentes teorías para tratar de entender el fenómeno. Sin embargo, la superconductividad fue descubierta en un momento donde no se contaba con los conceptos para entenderla. Feynman declaró en 1950 que la superconductividad era el problema teórico más importante de la época, que no pudo ser resuelto por grandes científicos como Einstein, Bohr, Heisenberg y el mismo Feynman. Dentro de los acercamientos más destacados se encuentra la teoría fenomenológica de F. London y H. London propuesta en 1935, seguida por la teoría de Ginzburg Landau en 1950. London y London describen las dos propiedades básicas utilizando la electrodinámica, con la intuición de que el estado superconductor es una función de onda cuántica macroscópica con orden en el espacio de las velocidades. Por otro lado en 1950 Ginzburg y Landau describen la superconductividad utilizando la teoría general de Landau sobre las transiciones de fase, la cual describe la fase superconductora a través de una pseudo-función de onda. En la actualidad sigue siendo una teoría muy aplicada.

Durante las décadas del 20' al 50' se desarrolla la maquinaria de la física cuántica y las transiciones de fase. No fue hasta 1957, que Bardeen Cooper y Schrieffer postulan una teoría microscópica cerrada que permitió entender estos materiales, la teoría BCS, la cual les valió un premio Nobel en 1972. En esta teoría, los electrones se aparean y forman un estado cuántico colectivo macroscópico. La interacción que promueve la formación del par son las vibraciones de los átomos en la red (fonones). BCS permite deducir Ginzburg Landau en la región crítica (próximo a la temperatura de transición) correlacionando la pseudo-función con el centro de masa de los pares de Cooper. Además, predice una gran cantidad de fenómenos observados experimentalmente como ser la presencia de un gap superconductor.

También en 1957, Abrikosov predice la existencia de un estado mixto en algunos superconductores, en el que el material continúa siendo superconductor pero permite el pasaje de ciertas líneas de flujo para minimizar su energía, perdiendo de esta forma la característica de diamagneto perfecto. Estas líneas de flujo penetran la muestra a través de lo que se denomina vórtices, introduciendo así, la definición de superconductores de tipo II. Además, el movimiento de los vórtices contribuye a la resistencia eléctrica, perdiendo también la característica de conductor perfecto en el estado mixto. En el año 2003 Abrikosov junto con Ginzburg ganaron el premio Nobel por este descubrimiento.

Otro avance muy importante fue el descubrimiento del efecto túnel en una unión metal-aislante-superconductor, descubierta por Giaever en 1960. Este descubrimiento fue clave a nivel tecnológico, por ejemplo para el desarrollo del microscopio por efecto túnel, que produce imágenes de superficie a nivel atómico. Josephson en 1962 descubre que los pares de Cooper pueden pasar entre dos superconductores aunque exista material aislante o normal en el medio, sin una diferencia de potencial entre ellos. Este efecto se denomina efecto Josephson y se utiliza en los voltímetros y magnetómetros más sensibles del mundo, los SQUIDS. Ambos recibieron el premio Nobel en 1973.

Acompañado de los avances de la teoría se desarrollaron las diferentes técnicas para la fabricación de estos materiales, en forma de cables, hilos formados por filamentos dentro de una matriz de cobre, láminas delgadas, etc. Todo esto ha permitido que en la actualidad se cuente con numerosas aplicaciones de estos materiales, como la producción de campos intensos, o para la medida de campos débiles con mucha precisión (SQUIDS).

Desde el descubrimiento de la superconductividad se han realizado numerosas investigaciones en la búsqueda de materiales superconductores con temperatura crítica y campo crítico cada vez más altos. En los años 60, Eliashberg en la Unión Soviética y Mc Millan en EEUU mejoraron la teoría BCS desarrollando modelos sobre la interacción electrón-fonón que fueron capaces de describir diferencias entre compuestos (cálculos numéricos elaborados), pero seguían sin poder predecir donde buscar superconductores con mayores temperaturas críticas. En las décadas de los 60' y 70' se realizó un gran esfuerzo por la búsqueda de estos materiales. Bernd Matthias hizo un estudio sistemático, primero de la tabla periódica y luego de aleaciones y compuestos, encontrando un superconductor de tipo II Nb_3Sn con una temperatura crítica de 18.5 K y un campo magnético crítico (H_{c2}) elevado. A continuación, se descubre la superconductividad en compuestos orgánicos y en los denominados fermiones pesados, con temperaturas críticas aún bajas pero donde la teoría BCS no se aplica correctamente, indicando otro tipo de mecanismo.

El gran salto en temperatura ocurrió en 1986, cuando Bednorz y Muller descubren el $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ con un temperatura crítica de 36 K, un año después se descubre el $YBa_2Cu_3O_7$ con temperatura crítica de 93 K, por Paul Chu. Esto da origen a los superconductores de alta temperatura, con temperaturas críticas mayores a la temperatura de ebullición del nitrógeno, expandiendo ampliamente el campo de aplicaciones tecnológicas. A continuación se descubren muchos compuestos, con estructuras y temperaturas críticas similares, conteniendo en su celda unidad planos de óxido de cobre, estos compuestos son conocidos como cupratos.

En la actualidad la temperatura crítica más alta es de 160 K. En la figura 2.1 se muestran los descubrimientos más relevantes en una línea del tiempo. Existen más de 20 elementos metálicos que pueden volverse superconductores (figura 2.2). Inclusive ciertos semiconductores pueden volverse superconductores bajo ciertas condiciones. La lista de aleaciones con propiedades superconductoras ya se encuentra en las centenas.

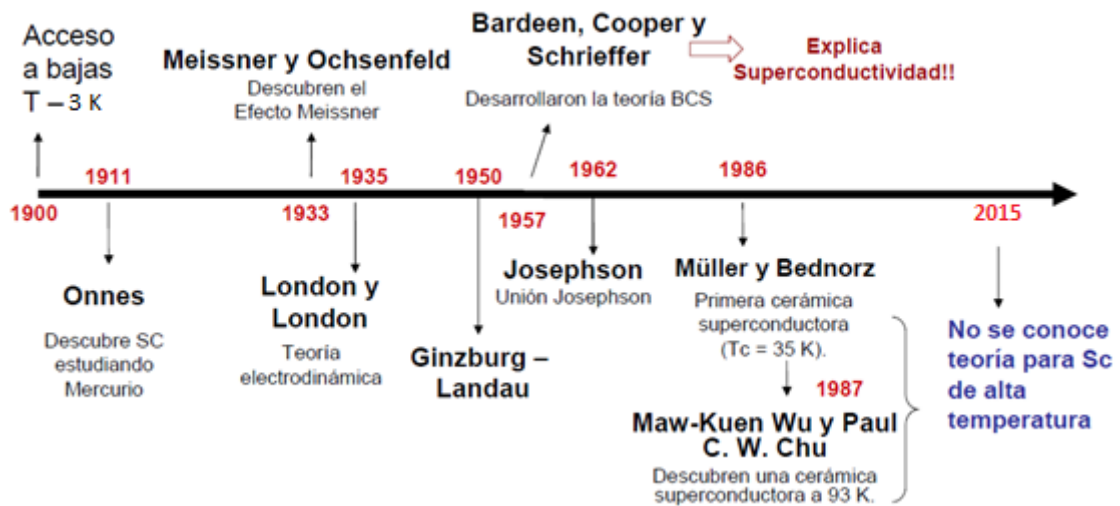


Figura 2.1 - Evolución de los descubrimiento sobre la superconductividad.

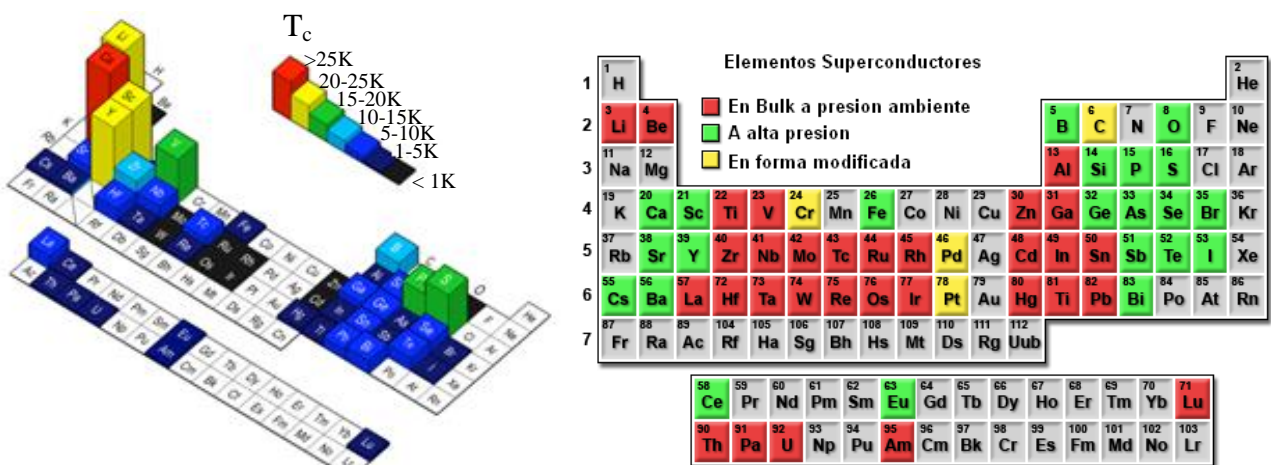


Figura 2.2 – Elementos metálicos superconductores. A la izquierda se representa en la tercera dimensión las temperaturas críticas, a la derecha se incluyen casos superconductores a alta presión o forma modificada [48].

2.1.2 Propiedades básicas de los Superconductores [49-51]

Por encima de una temperatura crítica T_c los materiales superconductores se comportan como metales normales. Por debajo de T_c aparecen las propiedades superconductoras, como la ausencia de resistencia eléctrica DC o el diamagnetismo perfecto. Las temperaturas críticas varían de pocos mK a $20 K$ en los superconductores convencionales (LTS - superconductores de baja temperatura) y entre $36 - 160 K$, en superconductores de alta temperatura crítica (HTS). Algunas de las temperaturas de transición se pueden ver en la figura 2.2. Las energías características varían de $10 - 7 meV$ para HTS, a algunas centenas de meV en LTS.

a. Propiedades Eléctricas

Una de las propiedades básicas del estado superconductor es la resistencia nula por debajo de T_c . En la figura 2.3 se muestra una curva típica de resistividad en función de la temperatura. En el caso de un metal normal la resistividad decrece con la temperatura como: $\rho = \rho_0 + BT^5$ a bajas temperaturas, donde el término constante ρ_0 proviene de la dispersión por impurezas y defectos, y el término BT^5 de la dispersión por fonones ($T \ll \theta_D$). En cambio, en el estado superconductor (por debajo de T_c) se anula completamente la resistividad. Los mecanismos de dispersión (fonones, impurezas, etc) se vuelven inefectivos. Las corrientes pueden fluir en un superconductor sin disipación de energía evidente. La dependencia de ρ se esquematiza en la ecuación 2.1.

$$\rho = \begin{cases} \rho_0 + BT^5 & T_c < T < \theta_D \\ 0 & T < T_c \end{cases} \quad (2.1)$$

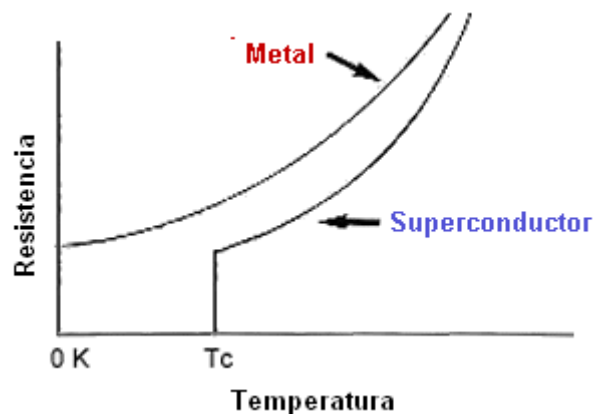


Figura 2.3 – Resistencia en función de la temperatura para un material metal normal y un material superconductor.

Sin embargo, existen ciertas limitaciones al fenómeno, como por ejemplo, la aplicación de un campo magnético suficientemente intenso puede destruir la superconductividad. Si las corrientes exceden una cierta corriente crítica, el estado superconductor también se destruye. La corriente crítica depende de la naturaleza y geometría de la muestra y es la corriente tal que el campo magnético que produce es igual al campo crítico.

b. Propiedades Magnéticas

Si se considera una muestra superconductora en estado normal, con un campo aplicado, al disminuir la temperatura e ingresar al estado superconductor la muestra expulsa el campo, generando en su interior un campo igual y opuesto, tal que el campo total es cero. Este fenómeno se conoce como efecto Meissner. Para lograr la cancelación del campo es necesario generar corrientes de superficie (Figura 2.4).

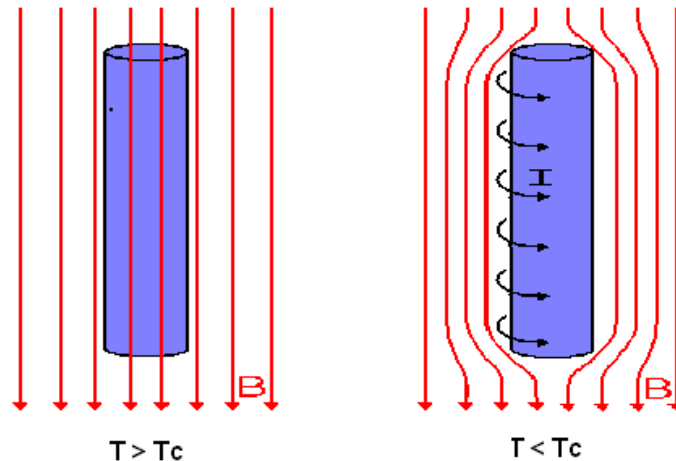


Figura 2.4 – Esquema del efecto Meissner sobre un superconductor cilíndrico [52].

El diamagnetismo perfecto no puede ser explicado solo con conductividad perfecta. En un sistema con conductividad perfecta, el campo eléctrico es nulo a pesar de la presencia de corriente, esto se traduce en un campo magnético independiente del tiempo (Ley de Faraday). Si un sistema adquiere conductividad perfecta sin campo aplicado y se coloca un campo a bajas temperaturas, el sistema se opone a la penetración del campo para mantener la condición de campo constante (nulo en este caso). En cambio, si se aplica el campo magnético y luego se establece la propiedad de conductividad perfecta, el campo no es expulsado y, aun más, al suprimir dicho campo, el sistema se opone a la variación creando un campo en el interior. Esto no es lo que ocurre en un superconductor, donde sin importar la manera en que se aplique el campo, el superconductor o lo expulsa o no lo deja penetrar y, bajo ninguna circunstancia, genera un campo neto en su interior. Entonces, tanto el diamagnetismo perfecto como la resistencia nula son dos fenómenos independientes que caracterizan el estado superconductor.

Si se aplica un campo cuando el material se encuentra en el estado superconductor, se debe emplear una cierta cantidad de energía para establecer las corrientes que anulen dicho campo en el interior. Se define el campo crítico $H_c(T)$, tal que para todo campo mayor al campo crítico, es más favorable para el sistema volver al estado normal que mantener las corrientes de apantallamiento, entonces el campo vuelve a ingresar a la muestra. La forma en la que el campo penetra depende de la geometría de la muestra. Una dependencia aproximada del campo crítico con la temperatura se muestra en la figura 2.5. A la derecha de la figura se ilustra el comportamiento de la magnetización en función del campo aplicado. Como se mencionó, existe además de un campo magnético crítico una densidad de corriente crítica J_c . Es la máxima corriente que puede soportar un superconductor antes de desarrollar

un voltaje. La corriente total es la suma de las corrientes de apantallamiento en la superficie J_h y las corrientes de transporte J_t , si supera J_c se pierde el estado superconductor.

Inclusive en un superconductor ideal la expulsión del campo no es completa, existiendo una región muy estrecha en la superficie donde el campo penetra. La longitud de penetración (λ) refiere al decaimiento exponencial del campo magnético en la superficie del superconductor. Su valor máximo ocurre a T_c y decrece con el descenso de la temperatura.

c. Gap Superconductor

En superconductores convencionales se conoce que los electrones forman los llamados “pares de Cooper” para dar lugar a la superconductividad. La energía de enlace del par se manifiesta a través de un gap (banda prohibida) de energía en la densidad de estados. El gap de energía, conocido como gap superconductor (Δ), se abre en T_c donde desaparece la resistencia eléctrica. Para determinar el gap se utilizan una serie de métodos espectroscópicos y medidas de calor específico. Dentro de los métodos espectroscópicos se destacan medidas ARPES (Angle Resolved Photoemission Spectroscopy) y STM (Scanning tunneling microscope), donde se mide la densidad de estados.

La frecuencia de excitación de un campo alterno también es relevante en el estado superconductor, un cambio de un estado sin disipación a una respuesta normal (ruptura de la superconductividad) se produce cuando la frecuencia es del orden de Δ/h .

2.1.3 Tipo de Superconductores [49-51]

Los superconductores pueden clasificarse según el tipo de comportamiento que exhiben frente a la aplicación de un campo externo. En los superconductores de tipo I, por debajo del campo crítico $H_c(T)$, no existe penetración del flujo. Cuando el campo magnético excede dicho campo toda la muestra retorna al estado normal. El diagrama de fase en el plano $H - T$ coincide con el de la figura 2.5a. También se suele describir este comportamiento graficando la magnetización en función del campo aplicado H (figura 2.5b).

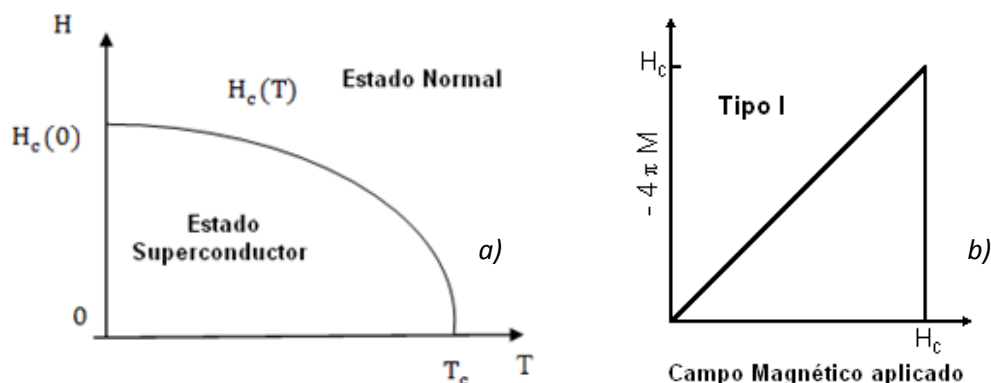


Figura 2.5 – a) Dependencia del campo crítico con la temperatura, b) dependencia de la magnetización con el campo magnético aplicado, para un superconductor tipo I [53].

En los superconductores tipo II existen dos campos críticos, $H_{c1}(T)$ y $H_{c2}(T)$. Por debajo del campo crítico $H_{c1}(T)$ no existe penetración del flujo, como en superconductores tipo I. Para campos comprendidos entre H_{c1} y H_{c2} existe una penetración parcial del flujo y la muestra desarrolla una estructura microscópica complicada, región conocida como estado mixto. El campo penetra a través de filamentos de flujo en una matriz superconductora. Cada filamento llamado vórtice está formado por un núcleo en estado normal, rodeado de una corriente apantalladora. Esta corriente asegura un campo magnético en el interior del vórtice, que decae hacia la matriz superconductora con una longitud característica de penetración (detalles en la sección 2.1.8). Por encima del campo crítico H_{c2} el ingreso del campo es completo y la muestra vuelve al estado normal. El diagrama de fase $H - T$ para el caso tipo II, así como la dependencia de la magnetización con el campo externo se muestran en la figura 2.6. Los campos críticos en los superconductores tipo I son aproximadamente 10^2 Gauss, mientras que en los tipo II pueden llegar a ser tres o cuatro órdenes de magnitud mayor, lo que les confiere mayor importancia desde el punto de vista práctico.

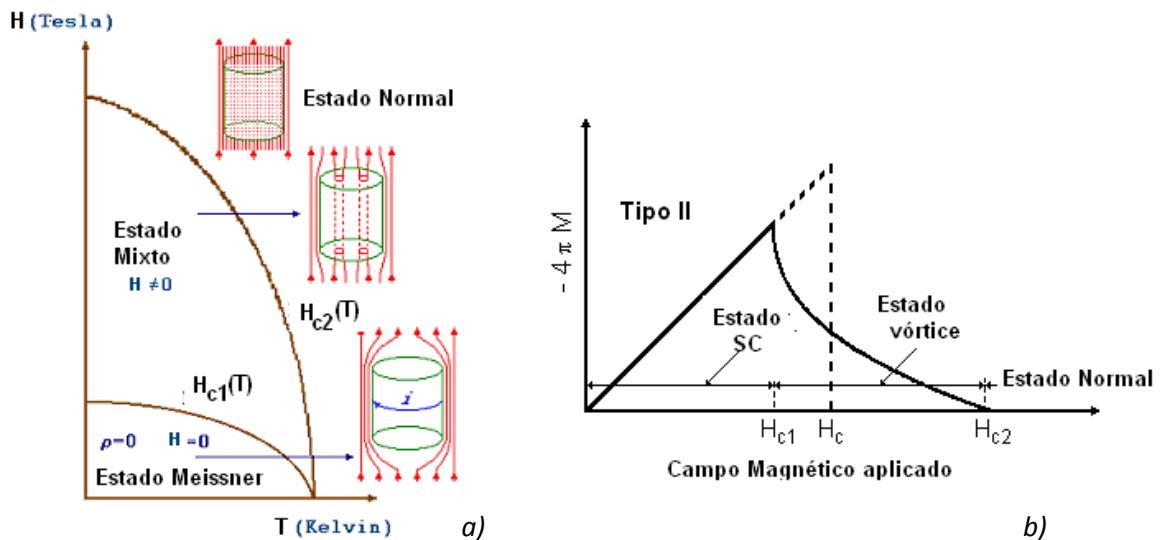


Figura 2.6 – a) Dependencia del campo crítico con la temperatura, b) dependencia de la magnetización con el campo magnético aplicado, para un superconductor tipo II [54].

2.1.4 Modelo de dos fluidos y Ecuaciones de London [49-51, 55]

La teoría de dos fluidos fue desarrollada en 1934 por Gorter y Casimir para explicar la superconductividad. La teoría se basa en un fluido compuesto por dos tipos de electrones que coexisten. La cantidad $n_s(T)$ es la densidad de electrones superconductores, n es la densidad total constante y $n_n(T) = n - n_s(T)$ la densidad de electrones normales. Gorter y Casimir suponen que la fracción de electrones de conducción que participan del estado superconductor n_s/n varía de uno a temperatura nula, hasta $n_s = 0$ a T_c . Encuentran que la mejor concordancia con las propiedades térmicas es obtenida cuando la fracción n_s/n se toma como:

$$\frac{n_s}{n} = 1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^4 \quad (2.2)$$

En la figura 2.7 se muestran ambas dependencias $n_s(T)$ y $n_n(T)$. Predicen un comportamiento muy próximo para el calor específico, que falla a bajas temperaturas donde aparecen los efectos del gap.

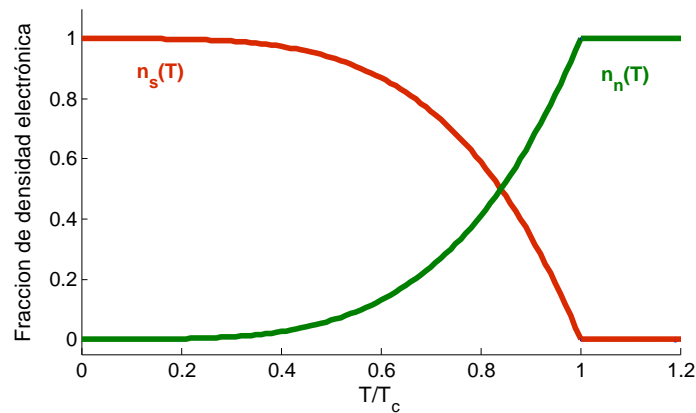


Figura 2.7 - Dependencia de n_s y n_n con la temperatura.

La formulación electrodinámica realizada por London y London en 1935 se basa en este modelo, con el agregado de que para $T < T_c$ solo la fracción n_s/n participa de la conducción, o sea desprecian los electrones normales. Como los electrones participan de la supercorriente, no existe resistencia al movimiento. Entonces, frente a un campo eléctrico \vec{E} aplicado, los electrones se aceleran sin dispersarse, según la siguiente ecuación diferencial

$$m \frac{d\vec{v}_s}{dt} = -e\vec{E}$$

Donde \vec{v}_s es la velocidad, m es la masa y e la carga. Los electrones transportan una densidad de corriente \vec{J} dada por:

$$\vec{J} = -n_s e \vec{v}_s \quad \rightarrow \quad \frac{d\vec{J}}{dt} = \frac{n_s e^2}{m} \vec{E}$$

Se obtiene el equivalente a un modelo de Drude donde el tiempo de relajación tiende a infinito. Sustituyendo en la ley de Faraday la relación entre \vec{J} y \vec{E} , se obtiene la ecuación 2.3a, donde el término en el interior de la derivada debe ser constante.

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{m}{n_s e^2} \vec{\nabla} \times \vec{J} + \vec{B} \right) = 0 \quad (2.3a)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{B} = \mu_0 \vec{J} \quad (2.3b)$$

Tanto la ecuación 2.3a como la ecuación de Maxwell (2.3b) permiten un campo estático B , inconsistente con el efecto Meissner. London y London descubren que el comportamiento en campo puede ser obtenido restringiéndose al conjunto de soluciones que obedecen a:

$$\frac{m}{n_s e^2} \vec{\nabla} \times \vec{J} + \vec{B} = 0 \quad \rightarrow \quad \vec{B} = -\frac{m}{n_s e^2} \vec{\nabla} \times \vec{J} \quad (2.4)$$

Ecuación de London

Es decir, el término dentro del paréntesis no solo es constante sino que igual a cero. Combinando la ecuación de London (ecuación 2.4) con la ecuación de Maxwell se pueden obtener dos ecuaciones diferenciales para \vec{J} y \vec{B} , desacopladas entre sí:

$$\nabla^2 \vec{B} = \frac{1}{\lambda_L^2} \vec{B}, \quad \nabla^2 \vec{J} = \frac{1}{\lambda_L^2} \vec{J}, \quad \lambda_L = \sqrt{\frac{m}{\mu_0 n_s e^2}} \quad (2.5)$$

Donde λ_L es una longitud característica dependiente de parámetros microscópicos. La ecuación 2.5 implica el efecto Meissner, junto con una penetración superficial del campo de extensión λ_L , denominada longitud de penetración (mencionada anteriormente). Si se resuelve (2.5) en una dimensión, siendo la variable x la distancia medida desde la región normal hacia el superconductor, el módulo del campo magnético decrece como una exponencial $\exp(-x/\lambda_L)$. El mismo tipo de comportamiento sucede para las corrientes superficiales. Los valores de λ_L se encuentran entre 100 – 1000 Å

Entonces, son los pares de electrones los que satisfacen las ecuaciones de London. Utilizando la relación entre n_s y la longitud de penetración λ_L , junto con la expresión (2.2), se obtienen la dependencia $\lambda_L(T)$:

$$\lambda_L(T) = \lambda_L(0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^4 \right]^{-1/2} \quad (2.6)$$

Se observa que la longitud de penetración es infinita a T_c .

2.1.5 Teoría Ginzburg-Landau (GL) [49-51]

Muchos fenómenos en la naturaleza como por ejemplo, la fusión de sólidos y la transición para-ferromagnética, involucran transiciones de fase de un estado ordenado a uno desordenado. De manera general, se puede caracterizar la transición por un parámetro con valor finito en el estado ordenado y nulo en el desordenado, denominado parámetro de orden. A partir de esa idea la teoría de Ginzburg Landau fue desarrollada por Vitaly Ginzburg y Lev Landau en 1950. Es una teoría fenomenológica que se centra en propiedades macroscópicas, describiendo la transición de fase entre dos fases termodinámicas. Describe de forma correcta la transición entre un estado superconductor y un metal normal, a partir de la ruptura de simetría. Obtiene una descripción básica de muchas propiedades para los LTS y HTS.

La teoría admite la existencia de una corriente en el estado superconductor transportada por super-electrones de masa efectiva m^* , con carga $q = 2e$ y $n_s^* = n_s/2$, donde los parámetros e y n_s refieren a los electrones libres. Se define un parámetro de orden complejo $\varphi(r) = |\varphi(r)| \exp(i\theta)$, donde $|\varphi(r)|^2$ es identificado con la densidad de super-electrones. El valor de $\varphi(r)$ es nulo por encima de T_c , y su valor para $T < T_c$ mide el grado de superconductividad. Se comporta de forma similar a $n_s(T)$ en el modelo de dos fluidos. Como todos los pares de Cooper están en el mismo estado, una única función de onda es suficiente para la descripción del sistema. Este modelo es válido en fenómenos donde las variaciones espaciales son lentas con respecto a las dimensiones del par.

El tratamiento se basa en un cálculo variacional, minimizando la energía libre de Helmholtz o Gibbs (G_s). Ambas energías son magnitudes extensivas, función del estado termodinámico, que no dependen del proceso sufrido sino del estado inicial y final. Es una teoría válida para temperaturas próximas a T_c , porque se centra en un desarrollo de Taylor para $\varphi(r)$ pequeño.

Para $T < T_c$ se desarrolla la energía libre en función de $\varphi(r)$. En este caso solo se toman las potencias de orden par (permitidas por la simetría), cortando en orden cuatro. Se consideran las fluctuaciones y el campo \vec{H} dentro del superconductor con potencial vector \vec{A} ($\vec{H} = \vec{\nabla} \times \vec{A}$). En el sistema cgs G_s se escribe:

$$G_s(H, T) = G_0 + \int \left[a|\varphi(r)|^2 + \frac{1}{2}b|\varphi(r)|^4 + \frac{1}{2m^*} \left| \left(\frac{\hbar}{i}\vec{\nabla} - \frac{q}{c}\vec{A}(r) \right) \varphi(r) \right|^2 + \frac{1}{8\pi}H^2 \right] dV \quad (2.7)$$

Con G_0 la energía libre en el estado normal. Por razones de estabilidad, el parámetro b debe ser positivo y para obtener la transición entre dos estados, a debe cambiar de signo. Se considera en principio el caso más sencillo, b es constante y a es lineal con cambio de signo en T_c

$$b = cte, \quad a = -a_0(T - T_c) \quad (2.8)$$

Al variar $\varphi(r)$ por $\delta\varphi(r)$ y $\vec{A}(r)$ por $\delta\vec{A}(r)$ se obtiene, integrando por partes, la variación de energía libre (δG_s). En el equilibrio, como $\delta G_s = 0$ para variaciones arbitrarias de φ y \vec{A} , se obtienen las dos ecuaciones de Ginzburg - Landau.

$$a\varphi(r) + b|\varphi(r)|^2\varphi(r) - \frac{1}{2m^*} \left[\hbar^2 \nabla^2 \varphi(r) - \frac{4e^2}{c^2} A^2 \varphi(r) \right] = 0 \quad (\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0) \quad (2.9a)$$

$$\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{A}) + \frac{i\hbar 2\pi e}{m^* c} [\varphi^*(r) \vec{\nabla} \varphi(r) - \varphi(r) \vec{\nabla} \varphi^*(r)] + \frac{8\pi e^2}{m^* c^2} \vec{A} |\varphi(r)|^2 = 0 \quad (2.9b)$$

Las ecuaciones 2.9a y 2.9b definen el estado superconductor. El término $\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{A})$ en (2.9b) puede ser re-escrito utilizando la ecuación de Ampere $\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{A}) = \vec{\nabla} \times \vec{B} = 4\pi \vec{J}_s / c$, obteniendo una relación para la densidad de corriente en función del parámetro de orden.

$$\vec{J}_s = \frac{\hbar e}{2m^* i} [\varphi^*(r) \vec{\nabla} \varphi(r) - \varphi(r) \vec{\nabla} \varphi^*(r)] - \frac{2e^2}{m^* c} \vec{A} |\varphi(r)|^2 \quad (2.10)$$

Si la variación espacial más relevante del parámetro de orden está en la fase $\theta(r)$, se supone la amplitud contante y la ecuación (2.10) se reduce a

$$\vec{J}_s = \left(\frac{e\hbar}{m^*} \vec{\nabla} \theta - \frac{2e^2}{m^* c} \vec{A} \right) |\varphi(r)|^2$$

Aplicando el rotor a la ecuación anterior se deriva la ecuación de London (ecuación 2.4), que permite deducir la longitud de penetración del campo magnético.

Un resultado muy importante de la teoría de Ginzburg Landau (también deducido a partir de (2.10)) es la cuantización del flujo. Si se considera un superconductor en forma de

anillo, la circulación de la \vec{J}_s sobre un circuito cerrado dentro del superconductor se anula (las corrientes están confinadas en la superficie). Como el parámetro de orden es uni-evaluado, la integral del gradiente de la fase en un anillo debe ser $2\pi n$, con n un entero. Se deduce, aplicando el teorema de Stokes, el flujo ϕ a través de la superficie que encierra el anillo.

$$\frac{2e^2}{m^*c} \int \vec{A} \cdot d\vec{l} = \frac{2e^2}{m^*c} \phi = \frac{e\hbar}{m^*} 2\pi n \rightarrow \phi = \frac{n\hbar c}{2e} = n\phi_0 \quad (2.11)$$

La cantidad ϕ_0 se denomina fluxoide y es el cuanto de flujo. Se encuentra que el flujo dentro de un superconductor esta cuantizado.

Por otro lado, analizando la ecuación 2.9a se deducen resultados interesantes respecto a la variación espacial del parámetro de orden. Si se considera el caso sin campo y homogéneo en el espacio (se anula el término del gradiente), la ecuación 2.9a se reduce a:

$$a\varphi(r) + b|\varphi(r)|^2\varphi(r) = 0 \rightarrow \\ \varphi(r) = \sqrt{-a/b} = \sqrt{a_0(1 - T/T_c)/b}$$

Donde el parámetro de orden se aproxima a la transición como $\sqrt{1 - T/T_c}$. Si se suprime la condición de homogeneidad se obtiene una nueva ecuación diferencial (2.12a)

$$\frac{\hbar^2}{2m_s} \nabla^2 \varphi - a\varphi - b\varphi^3 = 0 \rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m_s|a|} \frac{d^2 f}{dx^2} + f(1 - f^2) = 0 \quad (2.12a)$$

$$f = \frac{\varphi}{\varphi_0}, \quad \varphi_0^2 = -\frac{a}{b}, \quad \xi^2 = \frac{\hbar^2}{2m_s|a|} \quad (2.12b)$$

Las soluciones a (2.12) son de la forma $\varphi = \varphi_0 \tanh(x/\sqrt{2}\xi)$, donde ξ es una longitud característica de la variación espacial de la densidad de super-electrones, denominada longitud de coherencia. El modelo también permite encontrar una dependencia para el campo crítico $H_c(T)$, evaluando la energía de condensación (diferencia entre el estado superconductor y normal) en función de dicho campo y de los parámetros a y b .

$$dg = -\frac{a^2}{2b} = \frac{a_0^2(T - T_c)^2}{2b} = \frac{\mu_0 H_c^2}{2} \rightarrow H_c = H_{c0}(1 - (T/T_c)^2)$$

2.1.6 Teoría BCS [49-50]

En 1957 Bardeen, Cooper y Schrieffer resolvieron el problema de la superconductividad de bajas temperaturas al formular la teoría BCS. En la teoría BCS los electrones se aparean, formando una nueva entidad que puede condensar en un estado cuántico colectivo, denominados pares de Cooper. Uno de los principales logros de la teoría fue explicar cuál es el mecanismo de apareamiento de los electrones, ya que en un estado normal los electrones libres se repelen. El apareamiento entre electrones proviene de una atracción débil relacionada con las vibraciones térmicas de los iones (fonones). Entonces, el par de Cooper está compuesto por dos electrones que interactúan a través de un fonón. Los electrones presentan espines opuestos, dando lugar a una partícula con espín entero cero (Boson), por lo que los pares pueden estar en el mismo estado cuántico, existiendo un estado

condensado. En el condensado, los electrones forman una onda cuántica colectiva donde los pares de Cooper tienen la misma energía y adquieren la misma fase. Por lo tanto la superconductividad es uno de los pocos ejemplos donde la cuántica no se restringe a describir el mundo a escala atómica, ya que se tiene una función de onda cuántica macroscópica que ocupa todo el material y es por tanto perceptible a escala humana.

La teoría BCS encuentra que para un cierto rango de energías y momentos de los electrones, la interacción efectiva es atractiva y puede modelarse por un potencial a tramos:

$$V(k) = \begin{cases} -V_0 & \text{si } |\varepsilon(k)| < \hbar\omega_c \\ 0 & \text{si } |\varepsilon(k)| > \hbar\omega_c \end{cases}$$

Donde V_0 es el potencial atractivo y ω_c la frecuencia de corte de los fonones. El estudio de este potencial utilizando segunda cuantización permite predecir, entre otras propiedades muy importantes, la existencia de una banda prohibida de estados de energía, es decir un gap superconductor (Δ), corroborado por medidas espectroscópicas y de calor específico ($C(T)$). La banda prohibida sugiere una transición de fase entre un estado con electrones libres y una condensación de pares de Cooper. La teoría predice la dependencia en temperatura de $\Delta(T)$ y $C(T)$ entre otros. En la tabla 2.1 se resumen algunas de las predicciones más relevantes de esta teoría.

Tabla 2.1 - Resumen de las propiedades más relevantes obtenidas por BCS.

Propiedad	Relación	Observaciones
Temperatura crítica	$k_B T_c = 1.13 \hbar \omega_c e^{-1/N_0 V_0}$ N_0 – densidad de estados en E_F	No permite predecir T_c
Energía del Gap	$\Delta(0) = 2 \hbar \omega_c e^{-1/N_0 V_0}$ $(\Delta(0) = 1.76 k_B T_c)$	Se confirma en los LTS con errores menores al 10%.
Energía del Gap – Ley Universal	$\frac{\Delta(T)}{\Delta(0)} = 1.74 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{1/2}$	Falla por 30% en acoplamiento fuerte.
Campo crítico	$\frac{H_c(T)}{H_c(0)} = 1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^2$	Buena confirmación experimental.
Calor específico ($B = 0$)	$\left. \begin{array}{l} T = T_c \\ T < T_c \end{array} \right\} (C_s - C_n)/C_n = 1.43$	Discontinuidad a T_c Errores menores a 10%.
	$\frac{C_s}{\gamma T_c} = 1.34 \left(\frac{\Delta(0)}{T}\right)^{3/2} e^{-\frac{\Delta(0)}{T}}$	γ – coef del calor específico electrónico

La teoría BCS resultó muy satisfactoria para explicar los superconductores conocidos hasta ese momento, pero no puede explicar los superconductores no convencionales tales como los cupratos o los superconductores de hierro. Si bien en estos compuestos también el estado superconductor es un condensado de pares de Cooper, aún se desconoce el mecanismo de apareamiento.

2.1.7 Longitudes relevantes: Penetración y Coherencia [49, 56]

A partir de los modelos de London y Ginzburg Landau, se observa la existencia de dos longitudes características: la longitud de penetración λ que mide el decaimiento del campo magnético y las corrientes de blindaje del estado normal al superconductor, y la longitud de coherencia ξ que mide las variaciones en la densidad de electrones superconductores.

En el caso de un superconductor de tipo II se demuestra que λ y ξ se relacionan por la expresión (2.13) [57]

$$\lambda = \left[\frac{\xi(l)}{\xi_0} \right]^{1/2} \sqrt{\frac{mc^2}{4\pi n_s e_s^2} \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^4 \right]^{-1/2}} \quad (2.13)$$

En particular, para superconductores sucios la longitud de coherencia $\xi(l)$ depende del libre camino medio l , según la ley de Pippard [49]:

$$1/\xi(l) = 1/\xi_0 + 1/l$$

La longitud de coherencia es la distancia media entre dos electrones ligados, es también una distancia característica a partir de la superficie de la muestra (o centro del vórtice) donde la densidad de electrones superconductores n_s crece de cero a un valor máximo. Cada vórtice tiene un núcleo de radio ξ_0 de estado normal. El valor reportado en [49] es:

$$\xi_0 = \hbar v_F / \pi \Delta(0)$$

Con v_F la velocidad de los electrones con energía en el nivel de Fermi (E_F), y $\Delta(0)$ la energía de enlace de un par a temperatura nula (energía del Gap).

Cuando el campo magnético penetra la muestra una longitud λ , la densidad de energía libre ya no es la de una muestra completamente diamagnética por un factor $-H_c^2 \lambda / 8\pi$, correspondiente a la densidad de energía superficial. A su vez, la densidad de energía aumenta por un factor $H_c^2 \xi / 8\pi$ debido a la destrucción del estado superconductor en una profundidad ξ . Entonces la densidad de energía superficial (a_s) está dada por:

$$a_s = \frac{H_c^2 (\xi - \lambda)}{8\pi}$$

En el caso de tipo I esta energía es positiva, siendo desfavorable la creación de interfaces metal-superconductor dentro de la muestra, produciendo una destrucción abrupta de la superconductividad en todo el volumen para H_c . En cambio en los superconductores tipo II, ese valor es negativo, siendo favorable la creación de interfaces normal-superconductor (vórtice), para disminuir la energía libre.

Se define el cociente κ entre la longitud de penetración y la longitud de coherencia, como:

$$\kappa = \frac{\lambda}{\xi} \quad (2.14)$$

Es un parámetro útil para la clasificación de los superconductores, si $\kappa > 1/\sqrt{2}$ el material es de tipo I, y para $\kappa < 1/\sqrt{2}$ es de tipo II.

2.1.8 Vórtices [49, 56-58]

Cuando el campo magnético excede el valor crítico H_{c1} , el flujo magnético es capaz de ingresar en forma de vórtices, los cuales son unidades cilíndricas de flujo cuantizadas. Encerrado en cada vórtice existe un fluxoide ϕ_0 . En la figura 2.8b se esquematiza un vórtice, con material normal embebido en una matriz superconductora. Se muestra que la densidad de corriente que forma el vórtice es tal que el campo generado en el interior tiene el mismo sentido que el campo aplicado, y fuera del vórtice tiene sentido contrario. En la figura 2.8a se puede observar como varían los parámetros B_{ext} y $n_s = |\varphi(r)|^2$ desde el centro del vórtice en dirección radial, para superconductores tipo I y II. En particular, se observa que el campo decrece exponencialmente a partir del centro del vórtice, según la longitud de penetración, y el parámetro de orden aumenta según la longitud de coherencia. La distribución de los vórtices dentro de una muestra y la respectiva variación de los parámetros n_s y B_{ext} se visualiza en 2.8c.

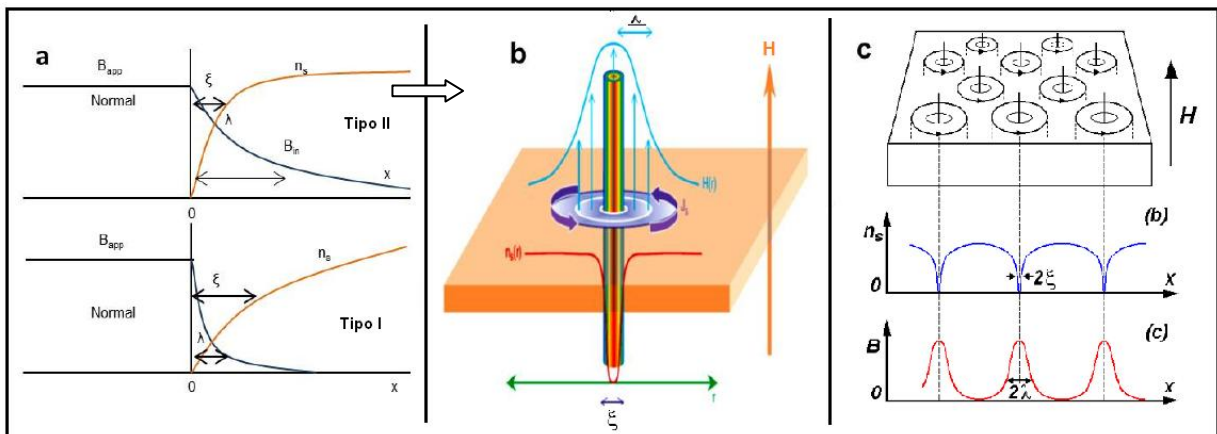


Figura 2.8 – a) Curvas de B_{ext} y $n_s = |\varphi(r)|^2$ en función de la profundidad x [57], b) representación de un vórtice aislado con las curvas de a) solapadas en el vórtice [57], y c) representación de la red de vórtices en una muestra [58].

Al aumentar el campo magnético aplicado, crece la concentración de vórtices, y comienzan a solaparse (figura 2.9a y 2.9c. La interacción entre la corriente de un vórtice i y el campo magnético del vórtice j genera una fuerza de interacción de Lorentz que hace que los vórtices se repelen formando una red hexagonal (figura 2.8c). En la figura 2.9b se muestra una foto obtenida por imágenes opto-magnéticas de un cristal superconductor $NbSe_2$ a 4.3 K, donde se observa el arreglo de vórtices.

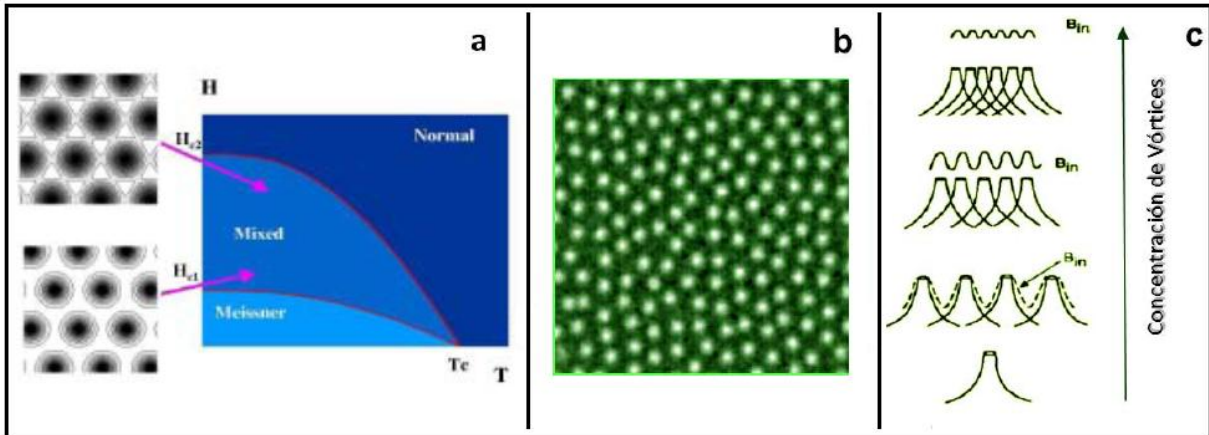


Figura 2.9 – Diferentes demostraciones del cambio en la densidad de vórtices al aumentar el campo magnético, a) esquema en el espacio de fase [51], b) fotografía obtenida por imágenes opto-magnéticas de un cristal superconductor NbSe₂ a 4.3 K [59]. c) gráfico del campo magnético en el interior [57].

a. Interacción de los vórtices en Superconductores Convencionales

Desde un punto de vista tecnológico es importante poder construir un material en el que la superconductividad presente un campo crítico muy alto y soporte altas corrientes sin disipar. La primera de estas condiciones es fácilmente alcanzable, los valores típicos del campo crítico en superconductores tipo II son de cientos de miles de Oe. Presenta una dificultad mayor obtener un superconductor que pueda soportar altas corrientes en la presencia de un campo intenso, sin disipar energía. El origen de la disipación es la fuerza de Lorentz, donde las líneas de flujo se mueven en dirección transversal a la corriente. Si lo hacen con una cierta velocidad v , se genera un campo eléctrico ($\vec{B} \times \vec{v}/c$) paralelo a la corriente \vec{J} en el núcleo del vórtice, que actúa como un voltaje resistivo y que por ende disipa potencia.

Para evitar que se desarrolle una resistencia es necesario frenar el movimiento de las líneas de flujo magnético. Para ello debe existir un mecanismo que contrarreste a la fuerza de Lorentz (F_L). Este mecanismo se denomina fuerza de anclaje (“pinning force”) y actúa anclando los vórtices en posiciones fijas dentro del material. Las variaciones locales en las propiedades físicas, causan variaciones locales en la energía libre por unidad de longitud de las líneas de flujo, favoreciendo una localización de los vórtices en lugar de su movimiento. Estas variaciones en las propiedades físicas son causadas por impurezas o defectos que alteran propiedades como longitudes características, el campo crítico H_c , etc.

Entonces, las inhomogeneidades y los defectos pueden actuar como centros de anclaje, generando una fuerza de anclaje (F_p) similar a una fuerza de fricción, que dificulta o impide el movimiento. La energía por unidad de longitud de vórtice está dada por:

$$\varepsilon_l = \frac{H_c^2}{8\pi} 4\pi\xi^2 \ln(\kappa)$$

siendo $H_c^2 V/8\pi$ la energía de condensación superconductor en un volumen V y ξ^2 una medida del área que ocupa el vórtice. Las inhomogeneidades en la estructura cristalina de la

muestra afectan los valores ξ , λ y H_c , disminuyendo ε_l (el costo de la energía para que una región pase de estado superconductor al normal), favoreciendo que un vórtice se mantenga en dicha región con un menor costo energético. Por ejemplo, impurezas o defectos a escala atómica, causan apantallamiento de los electrones, reduciendo el camino libre medio y con ello, la longitud de coherencia. Para que los centros de anclaje sean más efectivos, deben tener dimensiones del orden de las longitudes relevantes, ξ o λ .

Cuando la fuerza iguala a la fuerza de Lorentz, el sistema se encuentra en estado crítico, con una corriente crítica $J_c (= F_p/B)$. Por encima de dicha corriente, los vórtices comienzan a moverse con velocidad constante, generando corriente y campo eléctrico en la región normal del vórtice y con ello disipando. La corriente J_c es la corriente mínima para obtener un voltaje, si no existen centros de anclaje la dependencia corriente voltaje comienza en el origen (figura 2.10b). Las curvas IV (dependencia voltaje (o campo eléctrico) al variar la corriente de entrada (o densidad de corriente), a temperatura fija) son interesantes para el estudio de estas propiedades. En la figura 2.10a se esquematizan las fuerzas actuando sobre la red de vórtices. En la figura 2.10c se muestra el arreglo triangular de los vórtices cuando la fuerza de repulsión entre ellos es mucho mayor que las fuerzas de anclaje. El parámetro de red se relaciona con el campo según $d = 1.075(\phi_0/B)^{1/2}$.

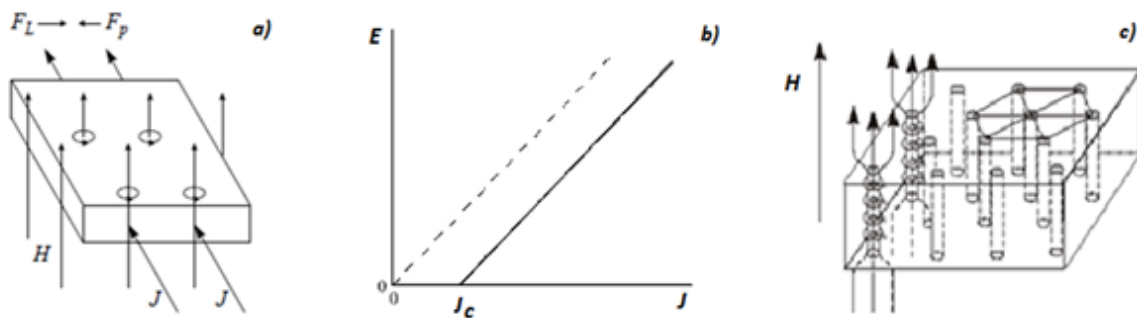


Figura 2.10 - a) Movimiento de los vórtices por la presencia de una fuerza de Lorentz [60], y en b) curvas $E - J$ para un sistema sin centros de anclaje (línea punteada), y con centros de anclaje (línea continua) [57], c) arreglo triangular de la red de vórtices [60].

b. Dinámica de las líneas de flujo: fuerzas, efectos térmicos y anclaje

Existen distintas contribuciones a la fuerza de Lorentz, producto de las diferentes interacciones presentes. Las corrientes del vórtice interactúan con las corrientes de blindaje de la superficie, con las corrientes de otros vórtices, y con las corrientes de transporte en el caso de ser aplicadas a la muestra. La fuerza que experimenta un vórtice por unidad de longitud puede escribirse como:

$$\frac{\vec{F}}{L} = \frac{1}{c} \vec{J} \times \phi_0 \hat{n} \quad (2.15)$$

Donde \vec{J} es la densidad de corriente, ya sea de blindaje u otro vórtice, ϕ_0 es el quantum de flujo dentro del vórtice, \hat{n} es el versor en la dirección del vórtice.

Cuando un vórtice se mueve, la región superconductor a la cual se desplaza debe pasar al estado normal y esto genera una fuerza de resistencia viscosa al movimiento (F_v) por unidad de longitud:

$$\vec{F}_v/L = \eta \vec{v}$$

Con η el coeficiente de viscosidad y \vec{v} la velocidad del vórtice. Además surge una fuerza de Magnus causada por la diferencia entre velocidades de las cargas en la corriente a cada lado del vórtice que es dada por:

$$\frac{\vec{F}_m}{L} = \frac{\alpha n_s e}{c} \vec{v} \times \phi_0 \hat{n}$$

donde α es el coeficiente de Magnus y n_s la densidad de pares de Cooper.

En la figura 2.11 se esquematiza la situación energética de los vórtices en un centro de anclaje. En ausencia de corriente aplicada, el vórtice se encuentra en un pozo de potencial simétrico de altura U_0 . Al colocar una corriente, el pozo se desbalancea, disminuyendo la barrera de potencial en la dirección de la fuerza de Lorentz, de U_0 a U , y aumentando en el sentido contrario de U_0 a U' , donde U es la energía de activación necesaria para desanclar (caso figura 2.11a). En dicho caso, la línea solo puede salir del pozo si es asistida térmicamente. Al seguir aumentando la corriente, U disminuye cada vez más hasta igualarse con la energía del pozo, alcanzando un estado crítico (caso b)). Finalmente en c) es favorable comenzar el movimiento, y se instala el régimen de flujo de líneas de campo (FF).

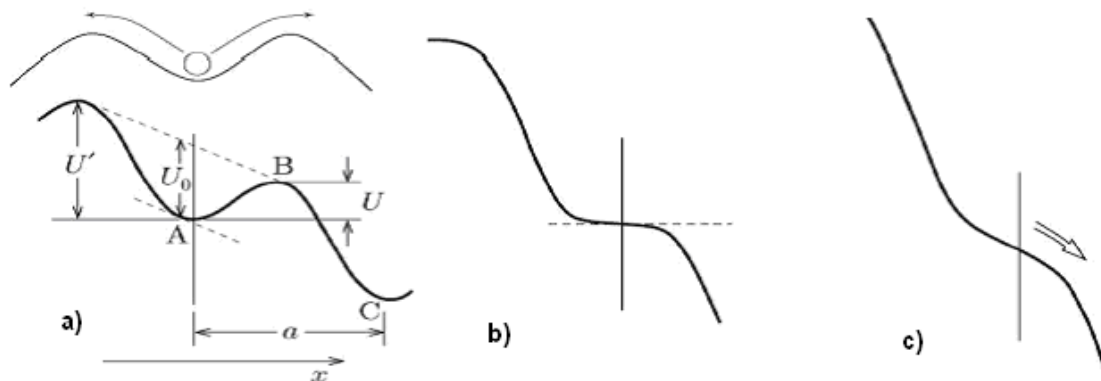


Figura 2.11 - Energía de los vórtices en función de la posición respecto al centro de anclaje. a) $J_t \ll J_c$, b) $J = J_c$ (estado crítico), c) $J_t > J_c$ (FF) [57].

La corriente crítica de transporte y el tipo de movimiento de los vórtices en el estado mixto pueden ser determinados o evidenciados mediante curvas $I - V$ o $E - J$. A bajos valores de corriente se puede observar el movimiento de los vórtices térmicamente asistido (denominado $TAFF$ por su sigla en inglés), un movimiento libre de los mismos a altas corriente (FF : "flux flow"), y un estado intermedio de arrastre de vórtices (FC : "flux creep"), de un centro de anclaje a otro. En la figura 2.12 se muestra el comportamiento esperado en una medida IV según el régimen de movimiento de flujo que presente la muestra.

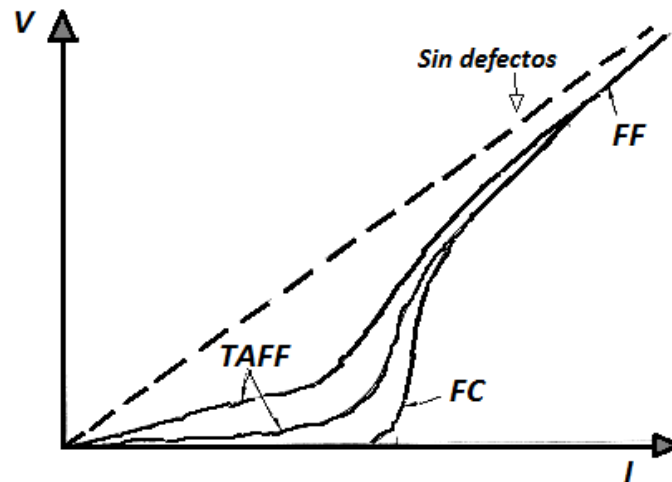


Figura 2.12 - Representación de curvas IV , según diferentes tipos de movimiento de vórtices presentes en la muestra. La línea punteada esquematiza el comportamiento en ausencia de anclaje [56].

I - Movimiento libre de las líneas de flujo – FF

Si la fuerza de anclaje es débil o la fuerza de Lorentz es fuerte (por ejemplo por altas corrientes impuestas), el conjunto de vórtices se mueve como un todo a una cierta velocidad. Este fenómeno se conoce como “flux flow” (flujo de fluxones). Los vórtices se mueven en una dirección puramente trasversal, contrario al comportamiento de los vórtices en un líquido donde el movimiento es paralelo a la corriente. En este caso, lo único que retiene el movimiento de los vórtices es la viscosidad del medio η . La resistencia generada se puede escribir (en el modelo más simple) como:

$$\rho = E/J = B\phi_0/\eta c^2 = \rho_0 B/B_{c2} \quad (2.16)$$

Si η no depende del campo, existe una relación lineal entre ρ y B , que se puede simplificar a la segunda igualdad en (2.16), con ρ_0 la resistividad en el estado normal [61]. Cuando el campo alcanza el B_{c2} , la resistencia se iguala a la resistencia normal, y cuando el campo es nulo la resistencia también lo es.

Para estudiar como ocurre la disipación se han propuesto varios modelos. El modelo más elemental fue realizado por Bardeen y Stephen [61], seguido por análisis más rigurosos utilizando la teoría de Ginzburg Landau dependiente del tiempo. El modelo de Bardeen y Stephen trata al superconductor como un medio local, donde asume la existencia de un núcleo finito de tamaño ξ completamente normal rodeado por medio superconductor, y la disipación ocurre por un proceso resistivo común en la región del núcleo. El flujo de fluxoides ha sido evidenciado por numerosos experimentos [62].

II - Movimiento de arrastre de las líneas de flujo – FC

En la práctica las muestras presentan diferentes tipos de defectos que actúan como centros de anclaje, de modo que se necesita de una corriente finita antes de que comience el

flujo de fluxoides. Cuando un vórtice está anclado, se encuentra en un mínimo de energía potencial, en un estado metaestable que puede ser perturbado por la energía térmica, generando un movimiento del vórtice hasta encontrar un nuevo punto de pseudoequilibrio. Este fenómeno se conoce como arrastre de flujo (“flux creep”) térmicamente activado. Anderson y Kim [63] proponen que la velocidad de escape está dada por un factor de Boltzman con una energía de activación U ($v \propto \exp(-U/k_B T)$). Es un fenómeno con mayor importancia en superconductores de alta temperatura crítica, donde las temperaturas son mayores y entonces la capacidad de desanclar es mayor.

La altura de la barrera depende de la corriente transportada por el superconductor; para corrientes muy pequeñas, el pozo de potencial es aún bastante simétrico y el salto de los vórtices puede ocurrir en ambos sentidos. Utilizando que a corriente nula la energía de activación es U_0 y a J_c es cero, la reducción de energía de activación con el aumento de la corriente puede modelarse por una dependencia lineal:

$$U = U_0(1 - J/J_c) \quad (2.17)$$

De forma más general se puede decir que existen dos contribuciones a la energía U ($= U_0 - U_L$), donde U_0 es la energía de activación térmica y U_L el trabajo realizado para mover el vórtice. Ambos casos se pueden estimar como la fuerza por la distancia de salto r_p

$$U_0 = \frac{vol}{c} (\vec{J}_c \times \vec{B}) \cdot \vec{r}_p, \quad U_L = \frac{vol}{c} (\vec{J} \times \vec{B}) \cdot \vec{r}_p$$

Observando las ecuaciones anteriores, es razonable (2.17).

La velocidad de movimiento es el producto entre la tasa de salto y la distancia del salto. La tasa de salto K en la dirección AB , es la tasa de saltar a la derecha K_+ menos saltar a la izquierda K_- (figura 2.11a), por lo tanto se tiene:

$$K = K_+ - K_- = k_0 \left[\exp\left(-\frac{U_0 - U_L}{k_B T}\right) + \exp\left(-\frac{U_0 + U_L}{k_B T}\right) \right]$$

$$K = 2k_0 \exp\left(-\frac{U_0}{k_B T}\right) \sinh\left(\frac{U_L}{k_B T}\right)$$

El movimiento genera un campo eléctrico $\vec{E} = \vec{B} \times \vec{v}/c$, donde $\vec{v} = K\vec{r}_p$, entonces la dependencia esperada en las medidas de transporte tiene la forma:

$$E = \frac{2k_0 r_p B}{c} \exp\left(-\frac{U_0}{k_B T}\right) \sinh\left(\frac{U_L}{k_B T}\right) \quad (2.18)$$

Es una ecuación no lineal que representa adecuadamente este tipo de movimiento en una curva IV , evidenciado experimentalmente [62,64].

Existen otros modelos para el cambio en la energía de activación ($U = U_0 - U_L$) con la corriente J , por ejemplo en [65] proponen:

$$U = U_0 \left[\frac{(J_c/J)^u - 1}{u} \right] \quad (2.19)$$

El caso $u = -1$, se corresponde a la teoría de Anderson y Kim, pero el caso u tendiendo a cero proporciona una ley de potencia entre E y J , con un exponente de arrastre $n = U_0/kT$:

$$E(J) = E_c (J/J_c)^n \quad (2.20)$$

Para n tendiendo a infinito, los vórtices están completamente anclados, entre 1 e infinito existe arrastre y para valores menores de 1 se encuentra el régimen de flujo de fluxones.

III - Movimiento de vórtices asistido térmicamente – TAFF

A partir de la ecuación 2.18 se identifican diferentes límites para la resistividad. A corrientes muy bajas ($J \ll J_c$), el $\sinh(U_0 J/k_B T J_c)$ se reemplaza por su argumento, y la relación $E - J$ es óhmica con una resistividad

$$\rho(T) \propto \rho_n \exp(-U_0/k_B T)$$

Si el potencial de anclaje es mucho menor a la energía térmica, el movimiento no se afecta por los centros de anclaje y la resistividad es constante (régimen FF). Dicha resistencia puede modelarse con una dependencia lineal con el campo externo (ecuación 2.16). En el límite contrario, donde $U_0 \gg k_B T$, la resistividad se vuelve pequeña de forma exponencial, según una ley de Arrhenius. Este estado se conoce como *TAFF*, movimiento de flujo térmicamente activado que se corresponde a un líquido viscoso.

c. Mecanismos de Anclaje [49, 66]

Dada la importancia de la fuerza de anclaje, es necesario poder analizarla según los distintos tipos de defectos que la producen. Los centros de anclaje pueden ser clasificados por la forma de producir el anclaje y el tipo de interacción presente. Si las variaciones en la energía son producidas por diferencias en κ asociadas a fluctuaciones en la composición (impurezas con menos T_c , dislocaciones, etc), el anclaje se conoce como *anclaje $d\kappa$* . Si es producido por partículas no superconductoras como iones metálicos o aislantes, se denomina *anclaje normal*. Cuando el tamaño del centro y el espaciado entre los sitios de anclaje son mayores a la longitud de penetración, la inducción magnética encuentra posiciones de equilibrio en todo centro de anclaje, este tipo de interacción se denomina *interacción magnética*. Si en cambio son menores a la longitud de penetración, la inducción no se puede ajustar a un valor de equilibrio local, sino que se coloca entre los centros de anclaje, denominada *interacción de núcleo*.

Además se clasifican según la relación entre el parámetro de red de la red de vórtices (d) y el tamaño del centro de anclaje (a). Si $a < d$, el centro es puntual y solo puede interactuar con un vórtice a la vez. Si $a > d$ el centro es lineal, en particular, si se ubica paralelo al campo aplicado puede interactuar con un vórtice en toda su extensión. Los anclajes de superficie tienen dos dimensiones mayores a d (pueden ser dislocaciones, precipitados con

formas laminares o fronteras de grano), finalmente los centros de volumen tienen todas sus dimensiones mayores d (inclusión de una fase parásita).

La dependencia en campo magnético de la fuerza de anclaje es extremadamente diversa, asociado a los diferentes mecanismos de anclaje. Dew-Hughes [66] analiza los diferentes tipos de fuerza de anclaje que pueden resumirse de manera genérica en la siguiente expresión:

$$F_p(h) \propto h^p(1-h)^q, \quad h = \frac{H}{H_{c2}} \quad (2.21)$$

$$q = 1 \text{ o } 2 \text{ y } p = [0, 1/2, 1, 3/2, 2]$$

La figura 2.13 muestra los diferentes tipos de comportamiento de $F_p(h)$ para distintos valores de los parámetros en (2.21), correspondiente a los seis casos predominantes de tipos de anclaje, donde las letras V, S y P refieren a volumétrico, superficial y puntual, y N y $d\kappa$ a normal o tipo $d\kappa$.

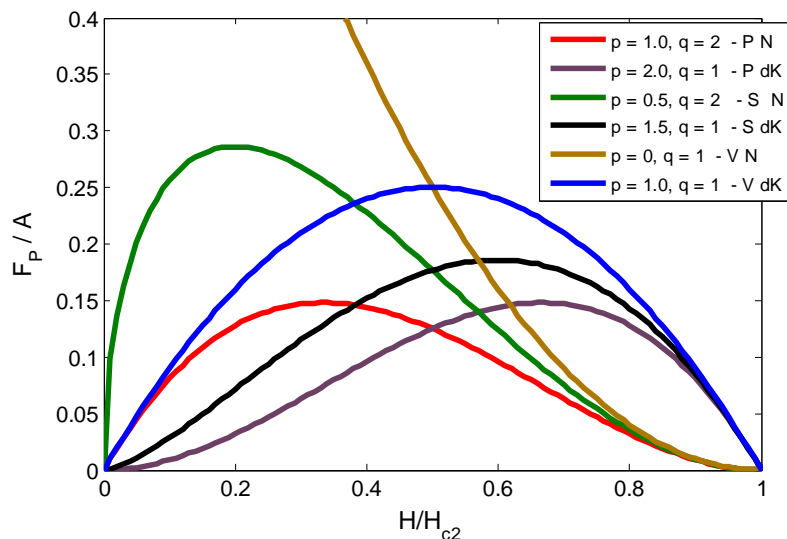


Figura 2.13 – Dependencia de la fuerza de anclaje en función de h , para distintos tipos de anclajes.

El movimiento de la línea de flujo puede ser rígido, puramente elástico debido a centros de anclaje débil, o con distorsiones individuales de la línea de flujo si el anclaje es fuerte. Entonces, cuando se aumenta el campo (disminuye d), el movimiento pasa por tres comportamientos, primero se arrastran individualmente, luego al aumentar el campo se arrastran en pequeños grupos y finalmente la fuerza es tan intensa que el arrastre es global.

2.2 – Superconductores de Alta Temperatura Crítica – HTS

En 1986 se descubre la existencia de los superconductores de alta temperatura crítica (HTS), con temperaturas mayores a los 30 K, límite superior en los superconductores convencionales (LTS). Al año, logran superar la temperatura de ebullición del nitrógeno líquido en cerámicas (YBCO). Rápidamente se demostró que la superconductividad tendía a aparecer

en materiales con capas de óxido de cobre en su estructura (óxidos superconductores de alta temperatura crítica). A partir de ese momento la comunidad científica ha realizado un gran esfuerzo por explicar el origen de este tipo de superconductividad y sus propiedades anómalas. Aún en la actualidad, se desconoce el mecanismo responsable de la superconductividad en estos materiales, si su acoplamiento obedece a la teoría BCS con estado base del tipo s , o existe otro tipo de acoplamiento con estado d . Existe gran controversia con respecto a este punto, siendo uno de los principales retos de la ciencia actual.

2.2.1 Estructura de los óxidos superconductores de alta temperatura crítica.

Una de las estructuras predominante en los HTS son las perovskitas con planos de óxido de cobre. Los HTS con estructura perovskita suelen presentar tres formas cristalográficas: cúbica, tetragonal y ortorrómbica. La estructura perovskita está presente en una gran familia de cerámicas y puede formar sistemas con propiedades muy variadas: aislantes, semiconductores, conductores iónicos, ferroeléctricos, superconductores, etc. La estructura puede ser simple o compleja, en el caso simple la fórmula es ABX_3 , con simetría $P_{m\bar{3}m}$. Los óxidos de perovskita son ABO_3 , donde A es el catión de mayor radio iónico, que ocupa sitios cuboctaédros con número de coordinación 12, mientras que B es un catión de menor radio iónico con coordinación 6, por ejemplo un metal de transición o una tierra rara. Las perovskitas complejas obedecen a $A_2BB'O_6$, presentan un 50% de los sitios de B sustituidos por B' , como ser los casos de $YBa_2Cu_3O_6$ (YBCO, $Y - 123$) y $La_{2-x}Sr_xCu_2O_4$ (LSCO).

La mayoría de los HTS son compuestos denominados cupratos. Son perovskitas complejas cuya característica estructural esencial es una secuencia de planos atómicos paralelos, compuestos por planos CuO_2 (responsables de las propiedades superconductoras), y por planos con átomos como La, Ba, Sr, que actúan como reservorios de carga. La estructura en planos es responsable de la alta anisotropía de estos compuestos, que por ejemplo genera una conductividad eléctrica mucho mayor en el plano que en la dirección perpendicular. En la figura 2.14 se esquematiza un plano aislado de óxido de cobre (parte a), la estructura de $(LaSr)CuO$ (parte b), la estructura de $YBaCuO$ (parte c) y $TlBaCaCuO$ (parte d), como ejemplos de compuestos con diferente cantidad de planos de CuO_2 adyacentes.

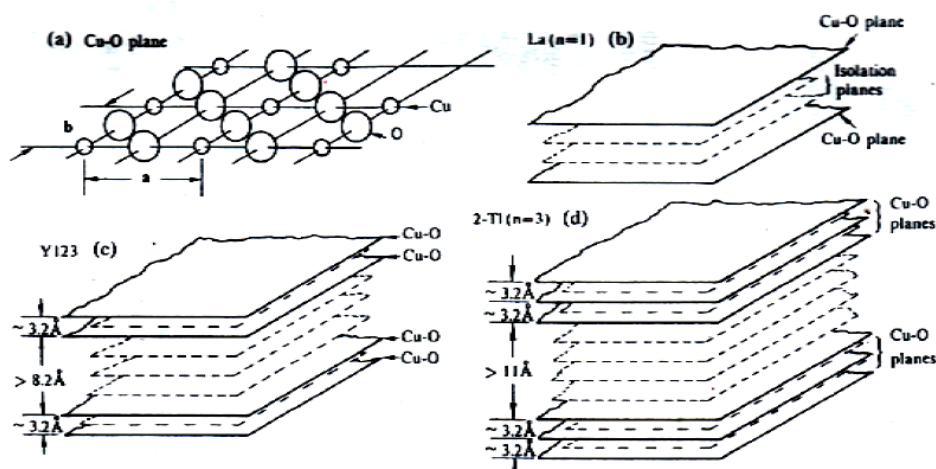


Figura 2.14 - a) Plano aislado de óxido de cobre, b) estructura de $(LaSr)CuO$, c) estructura de $YBaCuO$, y d) $TlBaCaCuO$ [54].

La estructura cristalina de los HTS es de gran complejidad por el alto número de elementos en la celda unidad, alta anisotropía planar y presencia de planos de óxido de cobre, entre otros. Además presentan múltiples tipos de defectos a varias escalas (impurezas, planos Twin, fronteras de grano, etc), que hacen del desorden un factor importante. También juegan un rol relevante las fluctuaciones termodinámicas, producto de las altas temperaturas y las pequeñas correlaciones.

2.2.2 Vórtices en superconductores de alta temperatura crítica [49, 57, 60].

Estos materiales poseen nuevas características en sus diagramas de fase magnéticos. Existe una amplia región por debajo de la temperatura crítica donde las propiedades son reversibles y la corriente crítica es nula. Sólo por debajo de $T_{irr}(H)$, correspondiente a la línea de irreversibilidad, las propiedades como la magnetización, se vuelven irreversibles con corrientes críticas no nulas. Esto también ocurre en los LTS, pero $T_{irr}(H) \sim T_c(H)$, las mayores temperaturas críticas y menores correlación en HTS hacen que $T_{irr}(H)$ se aparte de $T_c(H)$, siendo detectable.

La línea de irreversibilidad es la frontera entre un arreglo ordenado de vórtices (red de vórtices) y un estado vítreo de estos, por ello también se denomina línea de fusión $T_m(H)$. La fuerza de anclaje destruye el orden de largo alcance de las líneas de flujo, generando lo que se denomina estado vidrio de vórtices. En la figura 2.15 se muestra el cambio del diagrama de fase magnético de un superconductor tipo II a un HTS con desorden. Se puede observar la línea de irreversibilidad que separa el estado de red de vórtices y líquido de vórtices. En el caso c) se muestra el pasaje de un líquido de vórtices anclado, que por efecto de *TAFF* comienza a desanclarse (línea punteada).

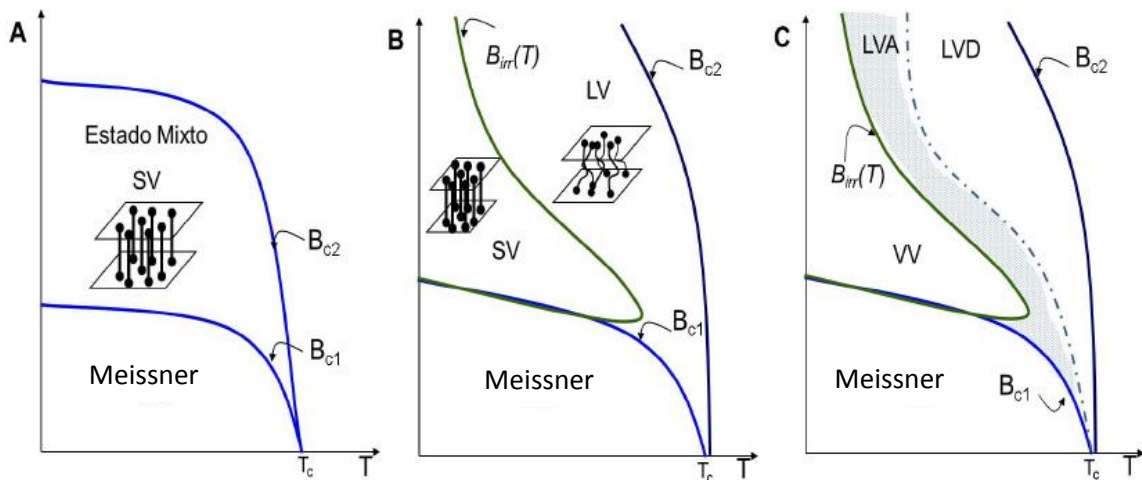


Figura 2.15 - Diagrama de Fase $B(T)$ para a) un superconductor tipo II convencional, b) para HTS donde la línea de irreversibilidad separa una red de vórtices (SV) y un líquido de vórtices (LV). En c) se muestra una segunda línea que delimita la región entre vórtices líquidos anclados (LVA) y desanclados (LVD) (*TAFF*) [57].

Debido a la baja longitud de coherencia y la inhomogeneidad de los HTS el apartamiento de la estequiometría correcta, inclusive en una distancia interatómica, genera una depresión local del parámetro de orden. Un ejemplo de estos defectos son las deficiencias de oxígeno en los planos CuO que ocurre por ejemplo en YBCO, donde una deficiencia de oxígeno de 10% destruye la superconductividad. Estos defectos suelen ser débiles y aleatoriamente distribuidos. Por otro lado, muchos de los HTS, como el YBCO, presentan una estructura ortorrómbica, donde las direcciones a y b en el plano no son equivalentes, y por tanto son propicias a la formación de planos “twin” (planos que separan dominios en que a y b intercambian roles). Los defectos puntuales e impurezas se acumulan en estos planos y debilitan la superconductividad, actuando como atractores de vórtices. Además poseen una extensión planar, donde el anclaje actúa de forma coherente y no aleatoria, haciendo el anclaje más efectivo. Otros defectos extendidos son los defectos de apilamiento, como por ejemplo el crecimiento de otra fase con un plano extra de CuO . Estos defectos también contribuyen al anclaje y pueden ser observados en un microscopio de alta resolución o detectados por difracción de rayos X. Ambos tipos de defecto se muestran en la figura 2.16.

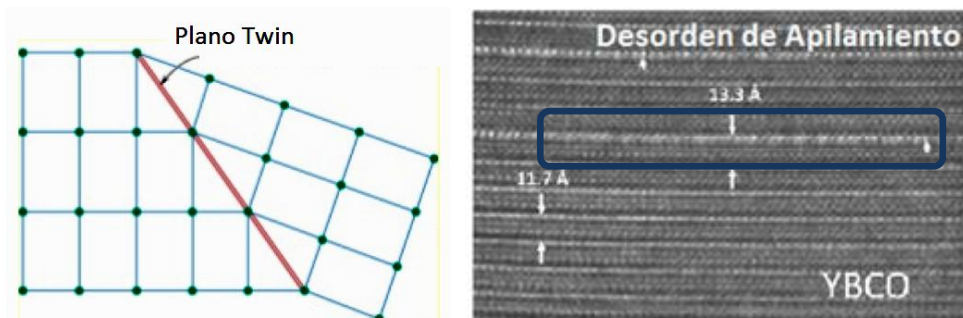


Figura 2.16 – Defectos frecuentes en HTS, planos “Twin” (izquierda), defectos de apilamiento (derecha)

2.2.3 Ginzburg Landau en HTS - Lawrence – Doniach [49]

Uno de los primeros modelos utilizados para contemplar la estructura en planos de este tipo de materiales, es el modelo de Lawrence – Doniach, donde se interpreta al material como un conjunto de redes bidimensionales superconductoras. Se basa en la teoría de Ginzburg Landau (GL), donde la función de onda se discretiza como la suma de funciones de onda bidimensionales, correspondientes a cada plano de la estructura. Este modelo se reduce a la teoría de GL con anisotropía 3D, para fenómenos de gran longitud de onda cerca de T_c , pero arroja resultados nuevos para fenómenos de corta longitud de onda a menores temperaturas, luego de un crossover a un comportamiento 2D. Una forma de introducir la anisotropía del material es diferenciando la masa efectiva según las direcciones de los ejes principales. Esto muestra que el problema puede ser analizado simplemente introduciendo un tensor de masa efectiva en la energía libre de GL. Trabajando en los ejes principales, con los planos CuO_2 en la dirección ab , el sistema está caracterizado por dos masas, m_c y m_{ab}

Si el acoplamiento entre las capas es débil, se verifica que $m_c \gg m_{ab}$. Esta anisotropía se traduce a una anisotropía en la longitud de correlación. Como la dependencia entre esta longitud y la masa es inversa, se verifica que $\xi_c \ll \xi_{ab}$, inclusive se puede demostrar que la

longitud de penetración de las supercorrientes verifican la relación inversa $\lambda_c \gg \lambda_{ab}$. De forma análoga se determina la relación entre los campos críticos H_{c1} y H_{c2} para ambas direcciones.

$$H_{c2,i} = \frac{\Phi_0}{2\pi\xi_i^2} \quad H_{c1,i} \propto \frac{1}{\lambda_i^2}$$

$$H_{c2,ab} \gg H_{c2,c} \quad H_{c1,ab} \ll H_{c1,c}$$

Es conveniente definir un parámetro de anisotropía como $\sqrt{m_c/m_{ab}}$, que en el caso de YBCO vale $\sqrt{50}$, y para Bi2212 es 1400.

2.2.4 Transición BKT - Berezinsky-Kosterlitz-Thouless [49,67]

En los óxidos superconductores cuasi-bidimensionales los vórtices pueden aparecer espontáneamente, en ausencia de campo magnético. Esto fue predicho por el soviético Berezinsky y los británicos Kosterlitz-Thouless en 1971-73 en el marco de una teoría general de los sistemas bidimensionales, aplicable a los superconductores. Los pares vórtice-antivórtice son excitaciones elementales de la fase, producto de las agitaciones térmicas. Para el sistema es más favorable energéticamente formar un par vórtice-antivórtice y no un vórtice aislado porque la energía necesaria para la formación de un vórtice aislado escala con el logaritmo del tamaño de la red, y el de un par, con el de la extensión del par. En la figura 2.17 se muestra una representación de la fase en una red cuadrada bidimensional para $T = 0$ y a $T > 0$, donde para el segundo caso las fluctuaciones de la fase generan dos corrientes en sentido opuesto que dan lugar al par vórtice-antivórtice.

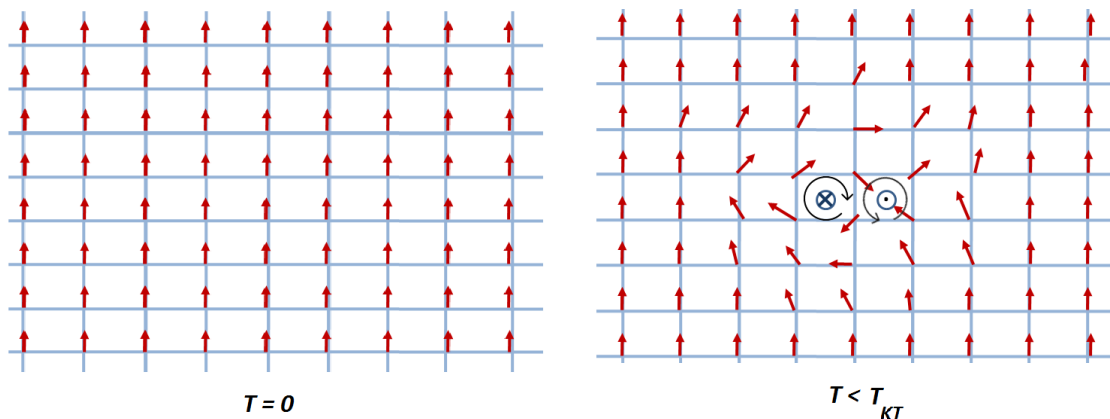


Figura 2.17 – Representación de una excitación elemental de fase por vórtice-antivórtice.

Cuando nacen los pares, cada vórtice está ligado a su antivórtice (corriente en sentido contrario). Cuanto más delgadas son las capas en los cupratos, menor costo energético tiene la formación del par vórtice-antivórtice. Al aumentar la temperatura los pares comienzan a disociarse con una energía característica asociada a la temperatura T_{KT} , a partir de la cual los vórtices se mueven independientes, consumen energía, producen una resistencia eléctrica. Por debajo de la temperatura de transición T_{KT} el material es superconductor porque no presenta vórtices libres, solo pares. Una condición necesaria para la observación de esta transición es la interacción logarítmica en la distancia, esto se cumple en los vórtices a una distancia λ .

La transición BKT puede observarse en sistemas bidimensionales aproximados por el modelo XY 2D. Por ejemplo, una red de uniones de Josephson, unión de granos en superconductores granulares, etc. Tomando el término de fluctuaciones en la teoría de Ginzburg Landau se puede obtener el Hamiltoniano XY 2D para la transición BKT. Si se considera un parámetro de orden de amplitud constante y fase variable ($\varphi = \varphi_0 e^{i\phi}$), el término $\nabla\varphi$ toma la forma

$$\vec{\nabla}\varphi = \varphi_0 \vec{\nabla}e^{i\phi}$$

Considerando un sistema discretizado, por ejemplo donde la fase varía entre granos o planos adyacentes siendo a la distancia de discretización, el gradiente se puede expresar como:

$$\vec{\nabla}\varphi = \varphi_0 \left(\frac{e^{i\phi_1} - e^{i\phi_2}}{a} \right)$$

Donde ϕ_1 y ϕ_2 son las fases de parámetros de orden vecinos. El término de fluctuaciones dentro de la energía libre toma la forma:

$$\frac{\hbar^2}{2m^*} \left| \frac{\vec{\nabla}\varphi}{i} \right|^2 = \frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{|\varphi_0|^2}{a^2} [1 - \cos(\phi_1 - \phi_2)] = J_0 [1 - \cos(\phi_1 - \phi_2)]$$

El acoplamiento de Josephson J_0 es una energía asociada a una temperatura T_{KTO} , proporcional a la densidad de pares. Al sumar sobre todos los pares de vecinos, se recupera el Hamiltoniano XY 2D correspondiente al modelo de BKT:

$$H = -J_0 \sum_{i,j} \cos(\phi_1 - \phi_2) \quad (2.22)$$

Entonces, a campo magnético nulo, la red de vórtices sufre una transición de fase BKT a un estado superconductor, transiciona de vórtice-antivórtice acoplado o desacoplado. La resistividad se puede modelar por [67]:

$$R(T) = \begin{cases} R_0 \exp\left(-b \sqrt{\frac{\phi_0 I_c(T)}{2\pi k_b}} \frac{1}{\sqrt{T - T_{KT}}}\right) & T > T_{KT} \\ 0 & T < T_{KT} \end{cases} \quad (2.23)$$

Donde R_0 y b son dos constantes. La temperatura de transición T_{KT} es proporcional a la energía de acople vórtice – antivórtice E_J ($T_{KT} = \pi E_J / 2k_B$). A su vez, este modelo predice una relación en las curvas $I - V$, según ley de potencia $V \propto I^{\alpha(T)}$, donde $\alpha(T)$ se relaciona con E_J .

$$V \propto I^{\alpha(T)}, \quad \alpha(T) = \frac{\pi E_J}{k_b T} + 1 = \frac{2T_{KT}}{T} + 1$$

En la figura 2.18 se esquematiza la dependencia para la resistividad (izquierda) y la dependencia en la curva IV (derecha).

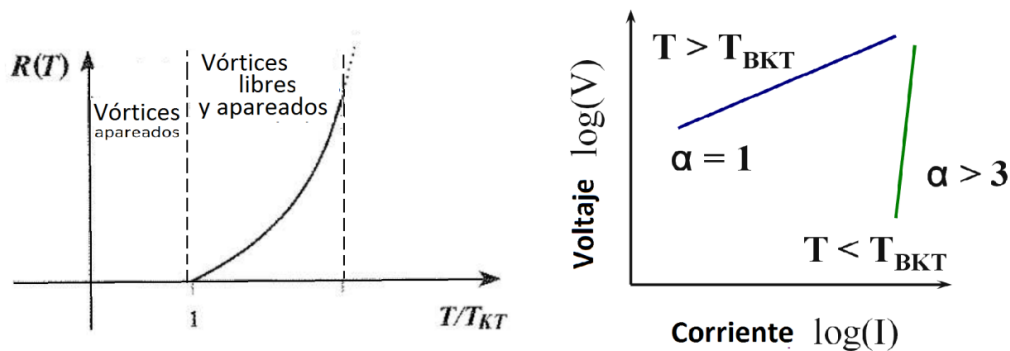


Figura 2.18 – Predicciones de la teoría BKT para la resistencia en función de la temperatura (izquierda), y comportamiento de la curva IV (derecha) [67].

2.2.5 Seudogap y Gap superconductor.

En los HTS, el panorama respecto a la densidad de estados es más complicado, ya que se encuentran dos comportamientos distintos según el dopaje y la temperatura. Aparece un pseudogap y un gap superconductor. El pseudogap está caracterizado por un gap parcial, es decir un mínimo de la densidad de estados cerca de la superficie de Fermi, acompañado de una pérdida de coherencia en las excitaciones electrónicas. Las medidas espectroscópicas muestran un corrimiento del borde de la densidad de estados por debajo de la energía de Fermi a una temperatura denominada T^* . No obstante, esto no constituye un gap puesto que queda una pequeña fracción de estados ocupados hasta E_F . El pseudogap (SG) es una de las propiedades más peculiares de los HTS. Se observa en cupratos por debajo de una cierta temperatura T^* . Para sistemas subdopados, T^* puede llegar a ser mucho mayor que la temperatura crítica. Se cree que el origen del pseudogap y su relación con el gap superconductor es clave para el entendimiento del mecanismo detrás de los HTS.

Parte de la comunidad científica (donde nos incluimos) asocia la apertura del SG con el comienzo de la formación de pares de Cooper incoherentes. La coherencia de fase necesaria para establecer el estado cuántico macroscópico solo se logra a menores temperaturas, a diferencia de los superconductores convencionales, donde estos dos procesos son simultáneos. Otras teorías asocian el pseudogap a fluctuaciones electrónicas o magnéticas.

El SG ha sido observado a partir de variedad de métodos experimentales; la primera observación fue en calor específico en YBCO [68]. También se visualiza en medidas ARPES (Angle Resolved Photoemission Spectroscopy) y STM (Scanning tunneling microscope) donde se mide la densidad de estados. Las investigaciones por ARPES juegan un papel muy relevante en la confirmación de un gap superconductor anisotrópico y un pseudogap en el estado normal, en los cupratos superconductores. Únicamente mediante esta técnica, se puede medir el valor absoluto del gap $|\Delta(k)|$. La simetría del gap es usualmente ajustada por simetría del tipo $d_{x^2-y^2}$.

2.2.6 Diagrama de fase en los cupratos [69].

Si bien existe controversia en cuanto al mecanismo que explica la superconductividad de alta temperatura, revelada por la gran variedad de modelos propuestos, hay acuerdo en el comportamiento del diagrama de fase de los cupratos, obtenido experimentalmente. Un diagrama de fase (x, T) para cupratos muestra las fronteras entre las diferentes regiones características, donde x representa el número de huecos por átomo de cobre en el plano CuO_2 . El diagrama de fase se esquematiza en la figura 2.19. La forma de generar huecos en el plano de CuO_2 puede ser por dopaje con oxígeno para RE-123 u otros elementos como Sr para La_2CuO_4 . En general, el sistema se asemeja a una serie de planos conductores (planos CuO_2), separados por barreras aislantes.

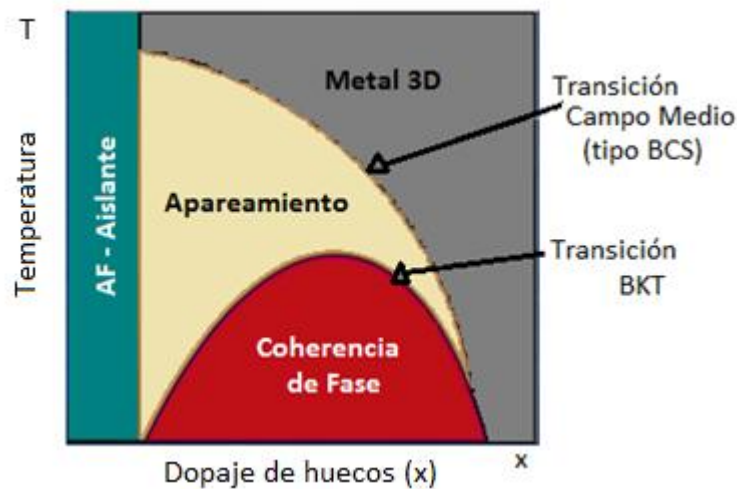


Figura 2.19 - Diagrama de fase genérico en cupratos.

El diagrama de fase se basa en observaciones realizadas en cupratos simples, que presentan gran anisotropía (confinamiento bidimensional), muy baja densidad de portadores, y dos escalas de energía. La densidad de portadores es del orden de $10^{20}/\text{cm}^3$, dos o tres órdenes de magnitud menores que los metales, e inclusive menor que los semiconductores dopados. Las dos escalas de energía están asociadas a dos temperaturas, la temperatura de transición BKT (coherencia de fases) y T^* (temperatura de transición en la teoría de campo medio). En los superconductores normales, la coherencia de fase se produciría antes que la transición de campo medio ($T^* < T_{KT}$), por lo cual no presentan pseudogap. En un superconductor de alta temperatura se cumple $T^* > T_{KT}$.

En la figura 2.19 se observan cuatro claras regiones, la zona antiferromagnética, el metal normal 3D, una zona de apareamiento o pseudogap, y una región de coherencia de fase por debajo de la transición BKT. Pese a que la estructura de banda sugiera un comportamiento metálico, para bajas concentraciones de dopaje ($x < 0.05$) el sistema se comporta como un aislante antiferromagnético (AFM). Todos los cupratos superconductores de alta temperatura derivan de un pariente (no dopado) que es un aislante de Mott con la banda de conducción a medio llenar. En estos compuestos, la conducción electrónica está impedida por la fuerte repulsión coulombiana en sitio [69]. Es por eso que la conducción solo es posible cuando los planos CuO_2 se dopan con huecos permitiendo una conducción de tipo p . Al aumentar el

número de huecos en la banda, los huecos comienzan a conducir por un mecanismo de salto de los electrones. Por encima de $x = 0.05$ (PCQ: punto crítico cuántico) se comporta como un superconductor en dos dimensiones, con un máximo de temperatura crítica para $x \sim 0.15$, donde se dice que el sistema está dopado óptimamente. Para valores superiores del parámetro x , el sistema se dice sobre-dopado. Cerca de $x = 0.30$, se pierde la superconductividad y el confinamiento bidimensional, convirtiéndose en un metal tridimensional.

Entonces, a dopaje fijo, al descender la temperatura, el sistema primero ingresa en la región de SG donde se forman los pares, es decir aparece el parámetro de orden del estado superconductor, pero sin coherencia de fase por lo cual no superconduce. No es hasta atravesar la transición BKT que se produce la coherencia de fase, comenzando la superconducción.

Dependiendo de la región de dopaje, el comportamiento de la resistividad eléctrica varía. Si el sistema se encuentra óptimamente dopado, la resistividad decrece y cae abruptamente a cero. En cambio para los sistemas sobre y sub dopados la transición ocurre a una temperatura menor. En los sub-dopados, la resistencia comienza a crecer y luego cae a cero mientras que en los sobre-dopados, la resistencia disminuye al bajar la temperatura pero de forma más suave (figura 2.20).

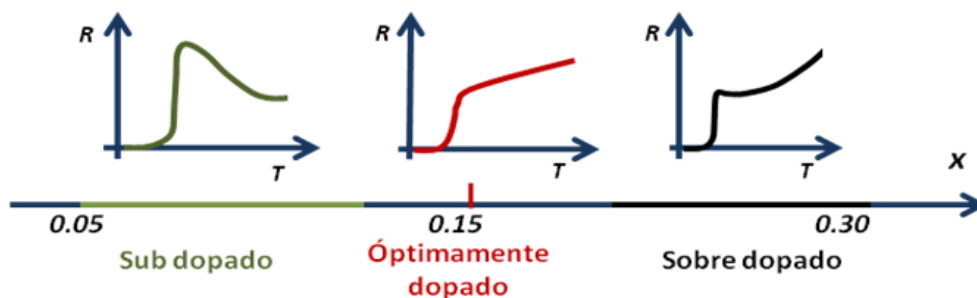


Figura 2.20 - Variación de la resistividad con la temperatura dependiendo del tipo de dopaje.

2.2.7 Efectos de la Granularidad [49, 58, 70]

Gran parte de los HTS se fabrican en forma de policristales. Un policristal está compuesto por granos donde dentro de cada grano, la estructura es cristalina. La microestructura de las cerámicas es compleja por involucrar diferentes tamaños: por ejemplo, la muestra (1 cm), los granos ($1\ \mu\text{m}$), celda unidad ($1\ \text{nm}$). Inclusive en compuestos como los de la familia $REBaCuO$, con RE un elemento de las tierras raras, es muy común la presencia de macro-fisuras (defectos del orden de $0.1\ \mu\text{m}$).

La transición de fase del estado normal al estado superconductor en los HTS granulares ocurre en dos procesos. El fenómeno se describe primero suponiendo un apareamiento electrónico, que establece el estado superconductor en regiones mesoscópicas (granos) de la muestra. Esta se produce en la cercanía de una temperatura denominada T_{c1} , dando lugar al comienzo de la caída en la curva resistiva o diamagnética. A menores temperaturas, cerca de una segunda temperatura característica denominada T_{c2} , se establece sobre el sistema un

estado de coherencia de fase de largo alcance, mediante procesos del tipo percolativo que activan las juntas débiles entre los granos. Debajo de T_{c0} la resistividad es efectivamente nula.

El estudio de la granularidad puede abordarse por dos métodos, el más sencillo y utilizado describe a los granos usando la teoría de GL, donde se consideran inmersos en un medio débilmente superconductor. Se utiliza un modelo de transiciones de fase para-coherente-coherente propuesto para superconductores granulares. Durante la transición, las fases fluctuantes del parámetro de orden de Ginzburg Landau (GL) dentro de cada grano adquieren un orden de largo alcance. En la figura 2.21 se representa el esquema de la transición, en a) para temperatura entre T_{c1} y T_{c2} , la fase del parámetro de orden dentro de cada grano es aleatoria, mientras que en b) por debajo de T_{c2} , las fases se alinean debido a la acción de las uniones Josephson entre granos.

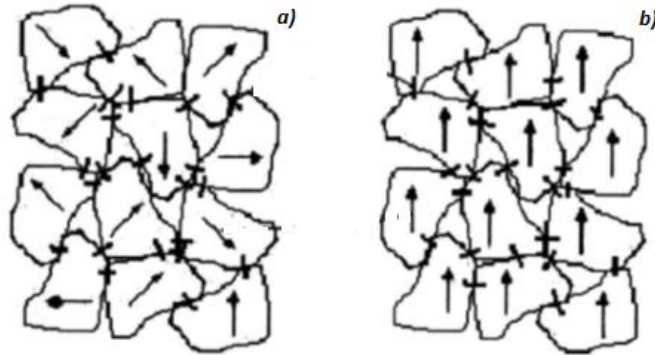


Figura 2.21 - Esquema representativo de la transición de fase para-coherente a coherente para a) $T_{c1} > T > T_{c2}$ y b) $T < T_{c2}$ [70].

El Hamiltoniano que describe la interacción entre los granos mediante junta es el Hamiltoniano del modelo XY para fases de la función de onda compleja:

$$H = \sum_{i,j} J_{ij} \cos(\theta_i - \theta_j - A_{ij})$$

donde J_{ij} es la energía de acoplamiento intergranular, θ_i y θ_j las fases de los parámetros de orden ubicados en los granos i e j respectivamente. La modificación en la energía producto de la presencia de un campo magnético, se denomina frustración y se introduce por medio de un factor de fase A_{ij} :

$$A_{ij} = (2\pi/\phi_0) \int_i^j \vec{A} \cdot d\vec{l}$$

siendo A el potencial vector y la integral de línea se evalúa desde el centro del grano i al centro del grano j . Frente a la ausencia de un campo magnético, el Hamiltoniano pertenece a la misma clase de universalidad que un ferromagneto desordenado 3D-XY. En la presencia de campo el factor de frustración genera un sistema de tipo vidrio. Por ello, cerca de T_{c0} existe una región crítica con un ancho estimable por el criterio de GL renormalizado.

La doble transición se refleja en medidas eléctricas y magnéticas, donde se observan las propiedades intrínsecas dominadas por la naturaleza granular. El resultado de este tipo de interacciones genera en la curva resistiva dos caídas diferenciadas como se observa en la figura 2.22, medida realizada para $GBCO - 123$ desoxigenado. El mismo tipo de comportamiento se observa en medidas magnéticas, donde la componente diamagnética presenta dos transiciones y la componente inductiva dos máximos o uno asimétrico, indicando la presencia de dos mecanismos. El ancho en temperatura de la primera transición depende de la homogeneidad del material de base. La posición y extensión de la segunda transición depende del acoplamiento intergranular.

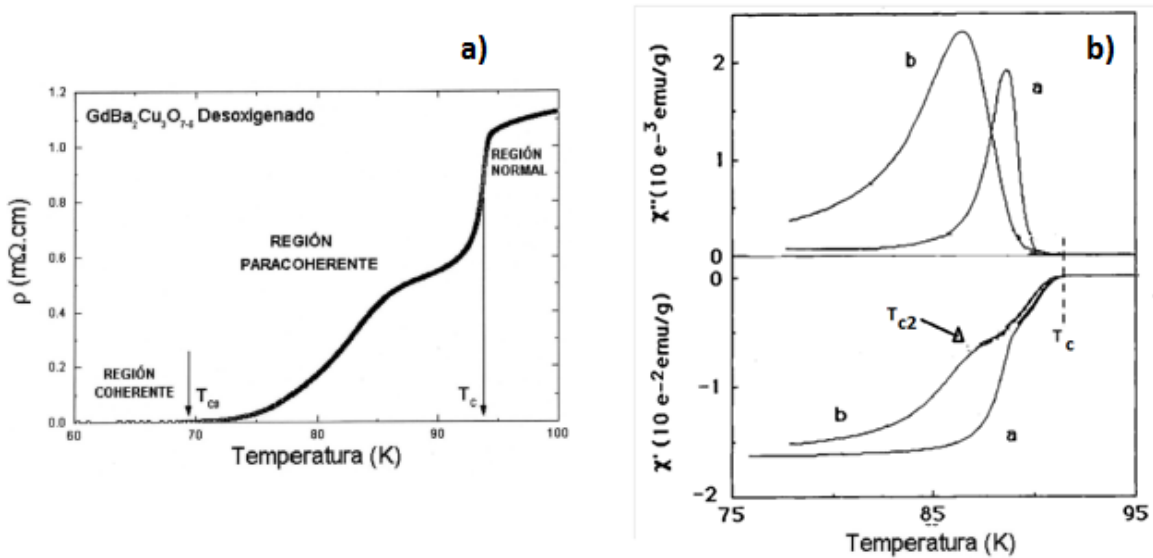


Figura 2.22 - a) Medida de resistencia en función de la temperatura para $GBCO$ [70], b) susceptibilidad magnética en función de la temperatura para dos campos aplicados [71].

2.3 – HTS: Familia $Y/Pr - 123$

2.3.1 Sistema: YBCO

a. Estructura cristalina y parámetros físicos [51, 53, 72-73]

En 1987 Wu y Chu observaron superconductividad en un sistema cerámico a base de Y-Ba-Cu-O, con temperatura crítica del orden de los 90 K, convirtiéndose en el primer superconductor en superar la temperatura ebullición del nitrógeno líquido y uno de los materiales más estudiados en las últimas décadas [49]. Este descubrimiento condujo a un estudio sistemático de materiales modificados a partir de este compuesto y la búsqueda de otros con propiedades similares, junto con un gran interés a nivel mundial por entender los fenómenos detrás de los HTS.

El compuesto de fórmula química $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (abreviado YBCO), presenta por celda unidad un átomo de itrio, dos barios, tres cobres y un número de oxígenos entre 6 y 7. Por la relación estequiométrica entre sus componentes se suele denominar Y-123. La estructura de la celda unidad del YBCO para $\delta = 0$ se muestra en la figura 2.23. Su celda unidad es ortorrómbica ($a \neq b \neq c$, con parámetros de red a , b y c según los ejes principales) y puede

describirse como una perovskita compleja con deficiencia de oxígeno, con el eje c triple en comparación a una perovskita simple. En los sitios A de la perovskita se ubica el Y con valencia +3 y coordinación con ocho oxígenos, o el Ba con valencia +2, y coordinación con diez oxígenos. En los sitios B de la estructura se ubica el Cu, con dos valencias posibles +2 y +3. La deficiencia de oxígeno se encuentra en el plano del Y (falta de cuatro oxígenos) y en el eje a del plano basal (falta de dos oxígenos). Se denomina plano basal al plano inferior o superior de la celda unidad.

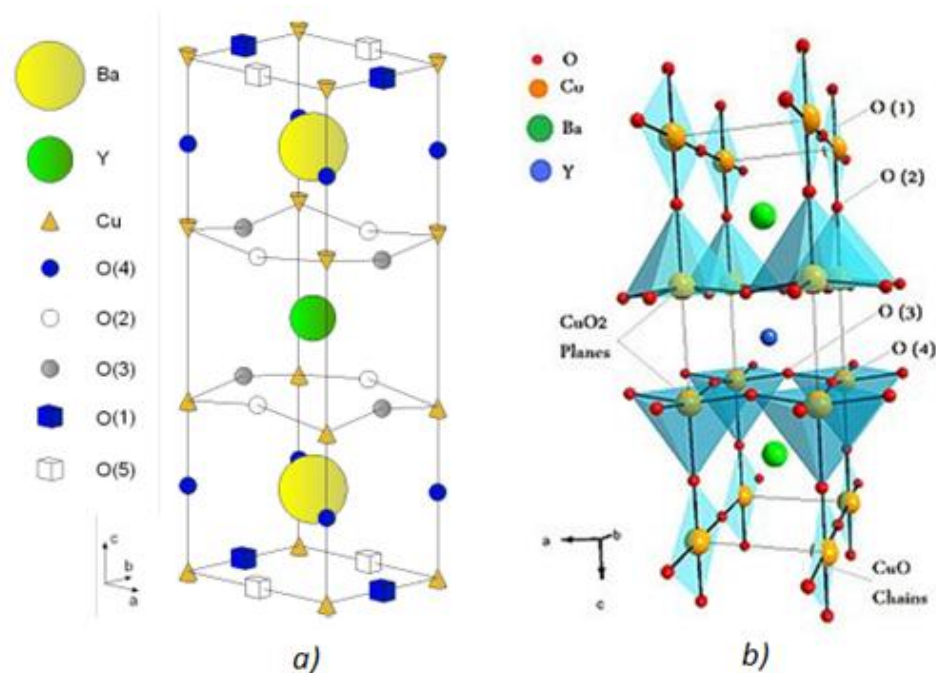


Figura 2.23 - a) Celda unidad del $YBa_2Cu_3O_7$, b) esquema de los enlaces en la celda unidad [74].

Es una estructura laminar compuesta por grupos de planos a lo largo del eje c , constituida por dos planos de cobre CuO_2 , separado por el Y. El conjunto está ubicado en el centro de la celda unidad encerrado entre dos planos de Ba y los dos planos basales en los extremos, que contienen cadenas de CuO . El Cu posee dos posiciones dentro de la celda unidad, se denota Cu(1) al cobre en el plano basal, con un coordinación de 4, formando cadenas con el oxígeno a lo largo del eje b , y Cu(2) al cobre en los planos de óxido de cobre CuO_2 . La posición Cu(2) presenta una coordinación de 5, lo cual le confiere un alto carácter bidimensional en las capas perpendiculares a c . Además, el Cu(2) está ligado al oxígeno en dicho plano, constituyendo bandas electrónicas 2D. El oxígeno posee cinco posiciones en la celda unidad, se denomina O(1) al oxígeno en el plano basal, en las cadenas en la dirección b , y O(5) en la dirección a (sitio siempre vacante en YBCO). Las posiciones O(4) refieren a los oxígenos apicales y se encuentran en los planos del Ba. Los oxígenos O(2) y O(3) se encuentran en el plano CuO_2 según las direcciones a y b respectivamente. Entonces, describiendo la celda unidad desde el plano inferior, se encuentra el plano basal, con las cadenas CuO en la dirección b , seguido de un plano de Ba rodeado por los cuatro oxígenos apicales, los dos planos de CuO_2 con el Y en el centro, nuevamente el plano de Ba y el plano basal.

En la actualidad no existe una teoría que explique satisfactoriamente los HTS pero sí un consenso de que la superconductividad ocurre gracias a los planos CuO_2 . Las cadenas CuO en el YBCO pueden considerarse como un reservorio de carga, necesario para transferir portadores (huecos) a los planos de CuO_2 , donde se produce la superconductividad (figura 2.24). En la tabla 2.2 se pueden encontrar los parámetros físicos más relevantes para YBCO.



Figura 2.24 - Modelo esquemático para la estructura cristalina y electrónica del compuesto YBCO [54].

Tabla 2.2 – Parámetros físicos de YBCO [57, 75-76]

Propiedad	Valor
Temperatura Crítica	92K
Longitud de penetración λ ($T = 4.2 K$)	$\lambda_{ab} \sim 1400 \text{ \AA}$ $\lambda_c \sim 7000 \text{ \AA}$
Longitud de Coherencia ξ ($T = 4.2 K$)	$\xi_{ab} \sim 2 - 16 \text{ \AA}$ $\xi_c \sim 1.5 - 3.0 \text{ \AA}$
Parámetro κ	$\kappa(0) \sim 660$
Campo crítico $H_{c1}(0)$	100 – 200 Oe
Campo crítico $H_{c2}(0)$	$\sim 100 T$
Corriente crítica $J_c(H = 0, T = 0)$	$\sim 10^6 A/cm^2$
Parámetros de red	Tetragonal: $a = b = 3.859 \text{ \AA}$, $c = 11.68 \text{ \AA}$ Ortorrómbica: $a = 3.82 \text{ \AA}$, $b = 3.89 \text{ \AA}$, $c = 11.68 \text{ \AA}$

b. Efecto del Oxígeno en YBCO [77-79]

El contenido de oxígeno en la estructura del YBCO puede variar de 6 a 7 y suelen utilizarse dos notaciones para referirse al mismo: $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ donde δ refiere a la deficiencia de oxígeno con respecto a un estado óptimo, o $YBa_2Cu_3O_x$ donde x simplemente refiere al contenido global de oxígeno en la celda unidad. En este trabajo se utilizan ambas notaciones.

Cálculos de estructura de banda bajo la aproximación de densidad local predicen que el $YBa_2Cu_3O_6$ debería ser un metal con un electrón por ion de cobre, en una banda medio llena con simetría $3d_{x^2-y^2}$. Pero en cambio es un aislante con orden antiferromagnético debido

a la fuerte repulsión coulombiana entre los portadores de carga, que previenen la doble ocupación de los sitios de Cu. Este estado es conocido como aislante Mott. Bajo esta concentración de oxígeno el YBCO se encuentra en una fase tetragonal ($a = b \neq c$).

El aislante Mott ($\delta = 1, x = 6$) deja de serlo al introducir huecos en el plano CuO_2 . Al aumentar el contenido de oxígeno, este ingresa en las cadenas y se produce una transferencia de cargas, creando huecos en los planos de CuO_2 gracias a la valencia mixta (+2,+3) del Cu. Esto es determinante en las propiedades estructurales y electrónicas de estos materiales. El YBCO sufre una transición estructural (~ 500 °C) de una fase tetragonal (semiconductora) a una fase ortorrómbica (superconductora), a medida que el contenido del oxígeno cambia de 6 a 7. La transición ocurre producto de un ordenamiento de los átomos de oxígeno en el plano basal, provocando la formación de cadenas de oxígeno a lo largo del eje b , que se expande. El cambio en los parámetros de red en función del contenido de oxígeno x se muestra en la figura 2.25. El eje c disminuye con el incremento en x , mientras que para bajos valores de x , a y b son iguales y comienzan a separarse por encima de 6.36. Como el oxígeno se ubica en el eje b de las cadenas, el parámetro b se expande levemente mientras a se contrae ($a < b$).

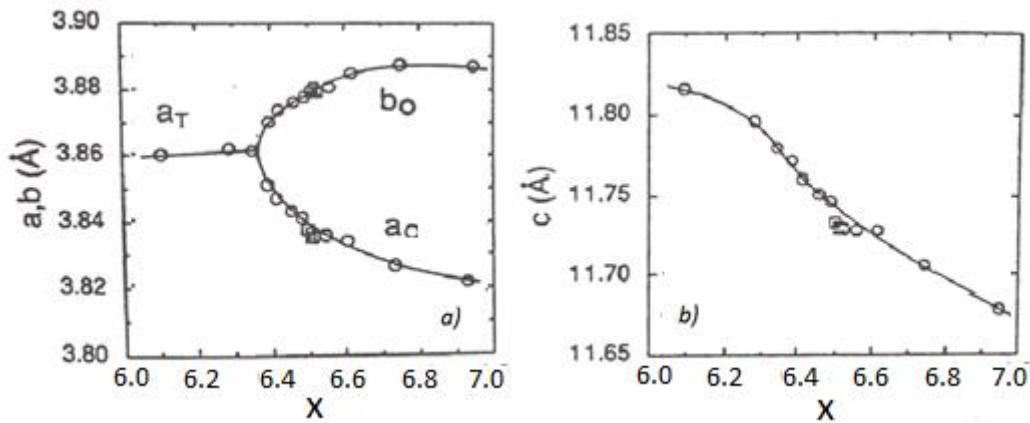


Figura 2.25 - Dependencia de los parámetros de red a) a y b , y b) c , en función de deficiencia de oxígeno δ [79].

En la figura 2.26 se muestra la dependencia de la temperatura crítica con el contenido de oxígeno x . Por debajo de $x = 6.36$ ($\delta = 0.74$), $T_c = 0$ y es un *AFM*. A partir de $x = 6.36$ se establece un estado superconductor con una temperatura crítica que aumenta con el incremento de x , alcanzando una meseta cerca de 60 K y un máximo para $x = 6.92$. Durante la transición de fase estructural existe un estado intermedio para x aproximadamente 6.5 que explica la meseta en la dependencia de T_c vs x . A partir de $x = 6.92$ ocurre una transición de fase martensítica asociada a un aumento discontinuo del ángulo entre Cu(2) y O(3) en el plano CuO_2 . El aumento del ángulo relaja tensiones, disminuyendo T_c . La temperatura crítica disminuye con la falta de oxígeno por encima de $x = 6.92$, porque se produce un cambio abrupto en la transferencia de carga entre plano basal y el plano de CuO_2 .

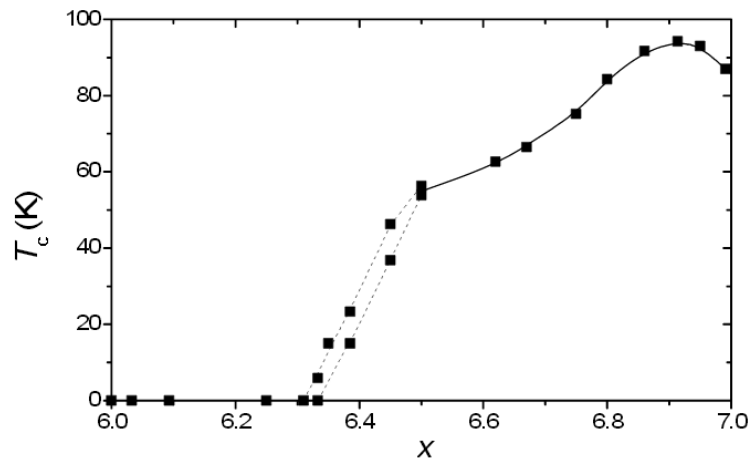


Figura 2.26 – Temperatura crítica para YBCO en función del contenido de oxígeno en la celda unidad [77].

El dopaje de 6.92 se conoce como dopaje óptimo: por debajo del mismo el sistema está subdopado y por encima sobre dopado. Las propiedades físicas, como por ejemplo la resistividad eléctrica, dependen del rango de dopaje como ya fue explicado en la figura 2.20. En la figura 2.27 se muestran medidas de resistividad en función de la temperatura para YBCO, con distintos valores de dopaje, donde se observan todos los comportamientos antes mencionados.

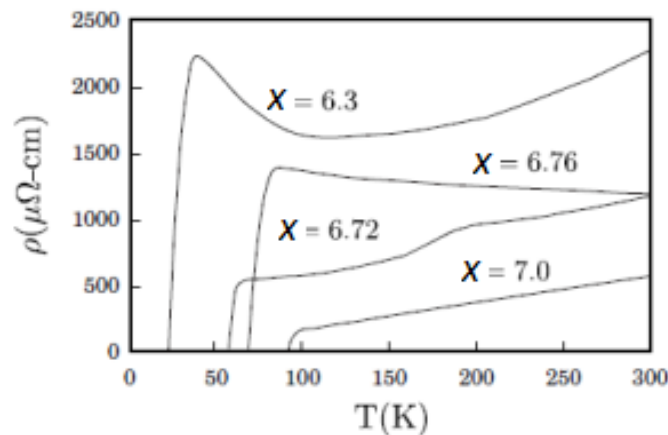


Figura 2.27 - Comportamiento de la resistividad en función de la temperatura para YBCO, en distintas condiciones de dopaje [78].

c. Efecto de las tierras raras (RE) en el sitio del Y [80-81]

El grupo de los Lantánidos (capa *f* semi-llena) junto al Y y Sc constituyen el grupo denominado tierras raras (abreviación *RE*). El estado de oxidación más frecuente es +3, pero algunos pueden existir con valencia +2 (Eu, Sm y Yb) y +4 (Ce, Tb y Pr). Las propiedades electrónicas de las tierras raras están vinculadas con la parte radial de la función de onda de los electrones en la capa 4*f*. Suelen ser materiales magnéticos con la excepción de La, Lu y Eu por tener la capa *f* llena o vacía. El radio iónico de las *RE* disminuye con el incremento del

número atómico (contracción lantanida). En la figura 2.28 se muestra el radio iónico para las diferentes *RE* con valencia +3, en función del número atómico. Estas propiedades son importantes para el estudio de la sustitución en Y-123 o en otro compuesto RE-123.

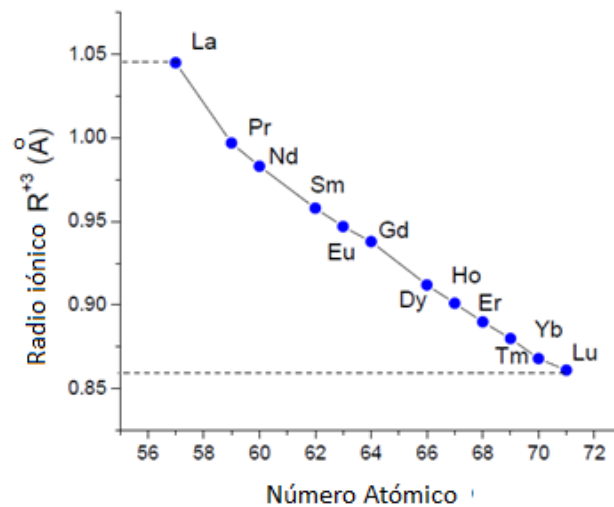


Figura 2.28 – Dependencia del radio iónico en valencia +3, en función del número atómico, para distintos *RE* [80].

La mayoría de los iones pertenecientes a las tierras raras (*Re*) en su estado de valencia +3 y coordinación VIII poseen un radio iónico similar al Y. Al realizar una sustitución del Y por estos elementos, se estabiliza la misma estructura cristalina con las mismas propiedades electrónicas, con excepción de cuatro elementos: Ce, Tb, Pm y Pr. Los compuestos formados con Ce y Tb no logran estabilizar la estructura, no forman la fase simple con estructura ortorrómbica sino un sistema multifásico. El caso de Pm no suele analizarse por ser un ion sintético radiactivo. El dopaje continuo de Pr en Y degrada la superconductividad hasta anularla para concentraciones mayores a 50% de Pr. Es un caso especial que se profundiza en la siguiente sección.

En el resto de los casos el sistema $REBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ es superconductor con temperaturas críticas mayores a 90 K, y comparte todas las propiedades descritas para el YBCO: la celda unidad, la dependencia de las propiedades con el contenido de oxígeno, la transición estructural de la fase tetragonal a la fase ortorrómbica a $x = 6.36$ y el valor máximo de la temperatura crítica en $x = 6.92$. A los compuestos $REBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ también se les denomina RE-123 por la relación estequiométrica de sus componentes.

Existe otro caso especial dentro de la familia RE-123, correspondiente a $RE = La$. El compuesto *La*-123 es un HTS pero con dificultad en el sintetizado de la fase correcta. Según el método de síntesis el material puede ser o no HTS. Al ser fabricado en atmósfera de oxígeno por el método convencional de reacción de estado sólido el sistema no presenta superconductividad. Si en cambio se utiliza una atmósfera inerte como el nitrógeno, el sistema es HTS con T_c del orden de 90 K [82]. En [82] se plantea que la utilización de atmósferas inertes inhibe la sustitución de La en los sitios del Ba, promoviendo la superconductividad.

En los compuestos RE-123 los tres parámetros de red aumentan monótonamente con el incremento del radio iónico de *RE*. La expansión es mayor en *c* porque no existe oxígeno en el plano *ab* de la tierra rara. El aumento en el parámetro *a* es también mayor al aumento en *b*, por el mismo motivo. La densidad teórica del compuesto disminuye con el aumento del radio iónico (la masas no varían significativamente), esto se puede observar en la curva experimental que se presenta en la figura 2.29. En esta figura también se muestra la temperatura de fusión del compuesto (descomposición del peritético)

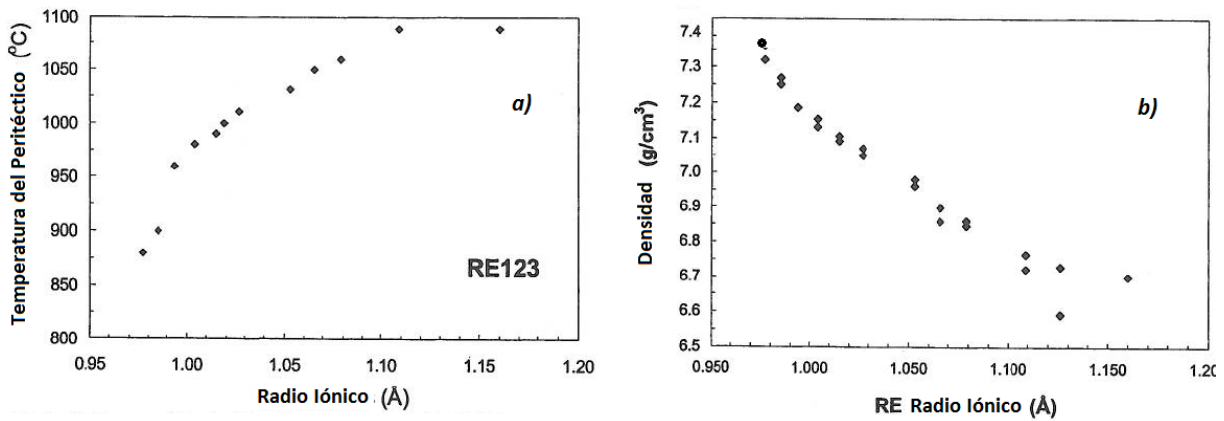


Figura 2.29 - a) Temperatura del peritético, y b) densidad de la celda unidad, en función del radio iónico, para la familia RE-123 [81].

También se ha estudiado la sustitución de estos elementos en los sitios del Ba. Las *RE* de mayor tamaño iónico como Pr, La y Nb, pueden sustituirse en los sitios del Ba en lugar del Y. El uso de una atmósfera con poco contenido de oxígeno durante la síntesis, también es crítico para que los iones de mayor radio se ubiquen en la posición correcta o no. Por ejemplo, al sustituir Nd por Y, la temperatura crítica disminuye cuando se sintetiza en aire, con una caída más pronunciada cuando parte del Nd se ubica en el lugar del Ba. Al sinterizar en una atmósfera con 1% de O_2 se mantiene la temperatura crítica [81].

2.3.2 Sistema: $Pr_xY_{1-x}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ – PrY 123 [73, 80]

El compuesto PBCO es una excepción en la familia de compuestos isomorfos al YBCO (RE-123). Presenta la misma estructura reemplazando de forma sustitucional al Y, pero no mantiene las propiedades superconductoras. Al estudiar el dopaje continuo de PBCO en Y ($Pr_xY_{1-x}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$) se encuentra que la temperatura crítica decrece monótonamente con la concentración de Pr (*x*), hasta anularse a una concentración crítica (x_c tal que $T_c(x_c) = 0$, aproximadamente 55% de Pr). En la figura 2.30 se observa la dependencia de $T_c(x)$.

Este tipo de comportamiento condujo a un estudio sistemático de la sustitución de Pr en otros compuestos de la familia RE-123 y en distintas familias de HTS. En la figura 2.31 se muestran curvas de $T_c(x)/T_c(0)$ en función de x/x_c , para distintos compuestos RE-123. Se observa que dT_c/dx es mayor en iones con mayor radio iónico. Si se estudian sistemas PrRE-123 ($Pr_xRE_{1-x}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$) se encuentra que para cada *Re*, T_c tiende a cero independientemente del momento magnético de *RE*. Para una concentración fija de Pr, la

temperatura crítica decrece linealmente ($T_c = -aR_{\text{ionico}} + b$) con el incremento en el radio iónico, como se observa en la figura 2.32.

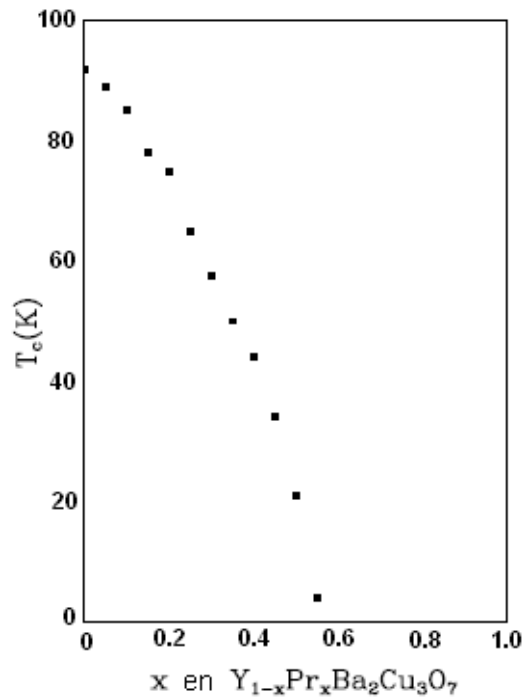


Figura 2.30 – Temperatura crítica en función de la concentración de Pr en el sistema $Pr_xY_{1-x}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$. Modificado de [83].

Durante muchos años se creyó que el comportamiento antes descrito era el comportamiento asociado a PrY-123 y que PBCO puro no era un material superconductor [84-85]. Con ello, fueron propuestos una serie de modelos explicativos. En la actualidad existe controversia respecto a si PBCO es un HTS o no, debido a descubrimientos recientes que muestran que bajo ciertas condiciones de preparación la superconductividad puede establecerse en PBCO [80, 25-28].

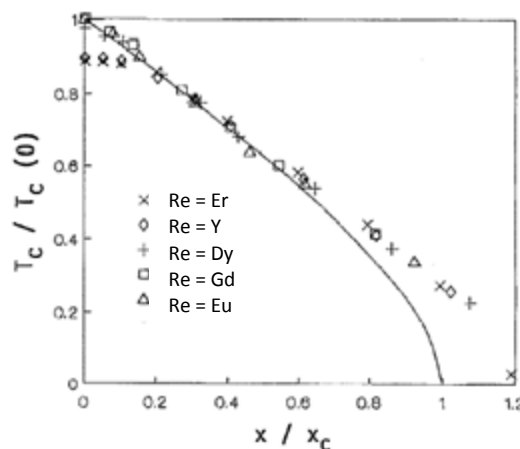


Figura 2.31 - Temperatura crítica normalizada a $T_c(0)$ en función de la concentración normalizada a x_c , tal que $T_c(x_c) = 0$, para compuestos $RE_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_7$ [80].

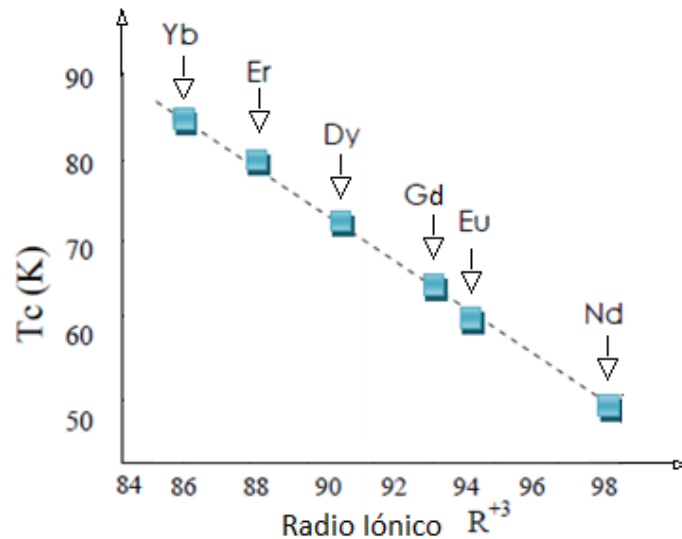


Figura 2.32 - Temperatura crítica en función del radio iónico en compuestos $Pr_{0.2}RE_{0.8}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$. Modificada de [80].

Características Generales

El compuesto PrY-123 es iso-estructural al YBCO y todas sus propiedades fueron explicadas en la sección anterior. En la figura 2.33 se muestran los parámetros de red en función de la concentración de Pr. La mayoría de los autores está de acuerdo en que los tres parámetros de red crecen monótonamente con la concentración de Pr. La celda unidad es altamente ortorrómbica para x pequeño, perdiendo dicha condición a medida que aumenta x , obteniendo una estructura tetragonal para $x \geq 0.8$. La pérdida en las propiedades superconductoras puede estar asociada al cambio estructural de ortorrómbico a tetragonal. En los trabajos mencionados todas las muestras fueron fabricadas en atmósfera de oxígeno por método de estado sólido. En [80] fabrican muestras PrY-123 en atmósfera de argón y encuentran que la distorsión ortorrómbica se mantiene para altos valores de x . En dicho caso también observan superconductividad en toda la serie de dopajes. Inclusive existen autores que encuentran una distorsión ortorrómbica alta para PBCO sin comportamiento superconductor [84].

El radio iónico de Pr es mayor al del Y (en valencia +3), lo cual explica el aumento en la celda unidad de PBCO respecto a YBCO. La diferencia de tamaños también induce tensiones entre las celdas para concentraciones mezcladas de Y y Pr, afectando la homogeneidad del material. El radio iónico de Pr se ubica en tamaño entre La y Nd, siendo estos dos últimos HTS. Por lo tanto una distorsión en la celda unidad causada por el tamaño de Pr no podría explicar la pérdida de superconductividad. El mayor tamaño sí podría favorecer la ubicación en el sitio del Ba, como se ha observado para La-123, pudiendo prevenir este efecto al sinterizar en atmósfera inerte.

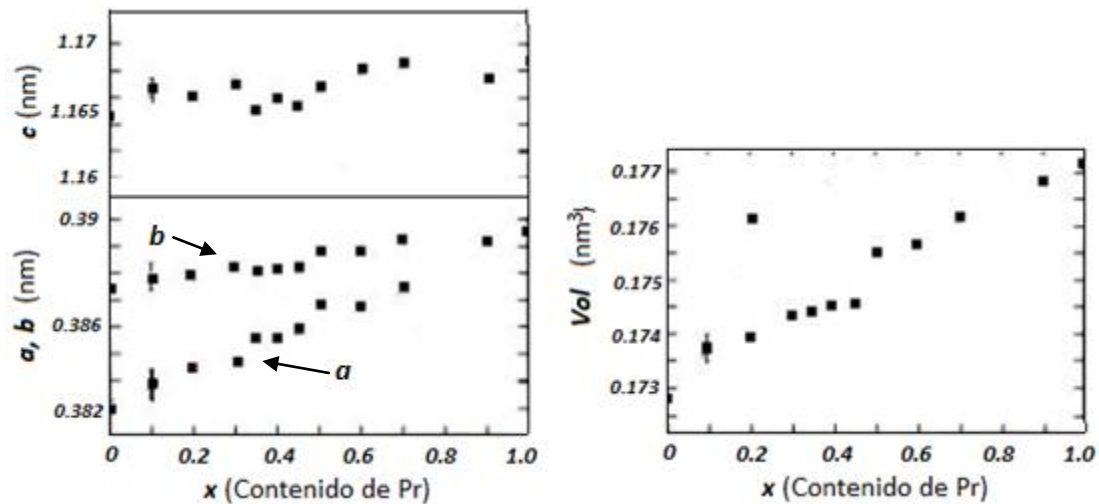


Figura 2.33 – Parámetros de red de la celda unidad del compuesto $Pr_xY_{1-x}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ en función de x . Modificado de [80].

Propiedades magnéticas

El ión Pr se caracteriza por presentar un comportamiento magnético diferente del resto de las tierras raras. Presenta un ordenamiento magnético anómalo, con temperatura de Neel entre 17 K y 19 K . Experiencias de difracción de neutrones y espectroscopía Mossbauer sugieren que es un orden antiferromagnético (AFM) de la sub red de Pr, con ciertas diferencias respecto a un AFM ordinario. Por ejemplo, presenta un valor de T_N muy elevado, dos órdenes de magnitud por encima de valores estimados a partir de cálculos de estructura de bandas. A su vez, la mayor T_N dentro de la familia RE-123 corresponde a $RE = Gd$ y es de 2.3 K . La temperatura de Neel es constante para campos magnéticos externos de hasta 9 T , en oposición a un AFM donde T_N es afectada por campos de pocos teslas. El momento magnético de Pr dentro de la estructura ($0.46\ \mu_B$) es mucho menor que el correspondiente al ión libre ($3.58\ \mu_B$).

En el caso de sustitución de Pr en RE-123 se encuentra que T_N decrece con la concentración de RE ($1 - x$) y, para un x fijo, el cambio en la temperatura de Neel (dT_N/dx) es menor en iones RE con mayor radio.

Modelos

Existen una serie de modelos que intentan explicar el comportamiento del compuesto PBCO. Todas las teorías presentan evidencias experimentales a favor y en contra. A continuación se realiza una breve descripción de estos modelos junto con menciones de la evidencia experimental que la apoya o refuta.

Llenado de huecos ("Hole Filing") - Este modelo supone un estado de valencia +4 para el Pr. De esta forma la estructura electrónica de Pr es $4f$ y aporta un electrón al compuesto. Este electrón sería de conducción y se aloja en el plano CuO_2 , disminuyendo la concentración de huecos [86]. Existe una amplia discusión respecto a la valencia de Pr y se han aplicado muchas técnicas experimentales con resultados contradictorios. Análisis teóricos de la

susceptibilidad concluyen que es esencial la presencia de iones solo con valencia +3. Medidas de dispersión de electrones, calor específico, susceptibilidad [87] y espectroscopía [88], apoyan la presencia de Pr^{+3} . Otros autores sugieren el cambio de valencia de +3 a +4 al aumentar el contenido de Pr [89]. En [90] se obtiene una valencia efectiva de 3.86 a partir de medidas de calor específico. Los diferentes estudios respecto a la valencia se resumen en [22].

Ruptura magnética de pares de Cooper ("Pair Breaking") - La introducción de impurezas magnéticas inhibe la superconductividad. Este fenómeno puede ser explicado por el modelo de Abrikosov-G'orkov [91]. Un acoplamiento de intercambio fuerte entre el momento Pr 4f con el spin de los huecos en el plano CuO_2 resulta en un rompimiento magnético del par [84]. Este modelo predice correctamente un comportamiento lineal entre T_c y x (figura 2.28). Para el caso GdPr-123 la dependencia entre $T_c(x)$ es no lineal, y lo mismo sucede para baja concentración de Pr en YBCO. Este modelo no logra explicar todas las dependencias $T_c(x)$ en la familia Re-123 y tampoco explica porque PBCO se comporta como semiconductor. En la figura 2.29 también se observa un apartamiento del modelo para x grande (el modelo se corresponde a la línea continua). Por otro lado, algunas Re como Gd y Sm tienen momento 4f mayor al Pr, pero no degradan la superconductividad.

Localización de huecos ("Hole Localization") - Los electrones en la capa f del Pr están más extendidos que en otras Re, permitiendo una hibridación entre los orbitales 4f de Pr y los orbitales 2p del oxígeno en el plano CuO_2 , localizando huecos. Esto decrece la concentración de huecos móviles en los planos CuO_2 , debilitando T_c . [92]. En este caso, la valencia de Pr debería ser intermedia entre +3 y +4. Existen medidas de radiación sincrotrón, densidad de carga y dispersión de neutrones que apoyan el modelo [93].

Sustitución incorrecta ("Mis Substitution") - El ión de Pr puede ocupar los lugares del Ba en lugar del Y. Existen autores que sustentan que PBCO es superconductor en su estado puro, pero durante el proceso de fabricación se generan defectos suprimiendo la superconductividad, como por ejemplo la sustitución de Pr en el sitio del Ba [26]. Sin embargo, medidas de absorción de rayos X de la estructura fina muestran que Pr no ocupa los lugares del Ba [26, 94].

Llenado de huecos, hibridación de orbitales e incorrecta sustitución no explican completamente la supresión en T_c [95].

CAPÍTULO 3

TÉCNICAS EXPERIMENTALES DE FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN

Para el estudio de la superconductividad las muestras deben ser fabricadas comprobando su correcta estructura y fase a través de técnicas de caracterización microestructural como ser difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de fotoelectrones excitados por rayos X (XPS). Una vez analizada la calidad de la muestra, deben caracterizarse eléctrica y magnéticamente con el fin de determinar sus propiedades superconductoras, como su temperatura crítica, fracción de muestra superconductora, etc. En este capítulo se explica el fundamento de cada una de estas técnicas.

3.1 – Método de Fabricación

A partir del descubrimiento de los superconductores de alta temperatura crítica varios grupos han reportado superconductividad por encima del punto de ebullición del nitrógeno, y con ello se ha inducido un desarrollo importante en las técnicas de síntesis de éstos y otros materiales. Se pueden utilizar diversas técnicas de síntesis, entre ellas el método convencional donde se utilizan carbonatos, nitratos, oxalatos, y óxidos sobretodo, descomponiéndolos a temperaturas elevadas. Otra técnica es el método Sol Gel, donde partiendo de alcóxidos metálicos (y variantes) por medio de reacciones simultáneas de hidrólisis y condensación, mediante un tratamiento específico de geles se obtienen los materiales orgánicos e inorgánicos deseados [96].

Este trabajo está basado en el estudio de muestras cerámicas, por lo cual se describen a continuación dos métodos de síntesis de estos materiales. Una cerámica es un material inorgánico policristalino, es decir formado por granos con tamaños entre 0.1-100 micrómetros, orientados aleatoriamente. Dicha aleatoriedad le confiere propiedades isotrópicas. Las cerámicas superconductoras que se desarrollan en este trabajo se prepararon tanto por el método convencional de reacción en estado sólido como por el método sol gel. Ambos métodos serán descritos a continuación.

3.1.1 Reacción de Estado Sólido [97]

El llamado método convencional o reacción en estado sólido es una técnica usual para la síntesis de materiales cerámicos y una de las más utilizadas en la industria, por su sencillez y bajo costo. Particularmente, es la ruta estándar para la síntesis de muestras superconductoras de alta temperatura crítica, generalmente a base de cobre. La reacción en estado sólido consiste en mezclar los óxidos y/o carbonatos precursores en polvo, en las proporciones estequiométricas correctas, para lograr así los materiales que se pretenden.

El proceso global consiste en el tratamiento térmico de una mezcla de polvos, una calcinación; seguida de un prensado de la pastilla, una sinterización y finalmente una etapa de

oxigenación (exclusivo para los cupratos RE-123). A partir de la calcinación, el proceso es común a ambos métodos de fabricación, ya sea por reacción en estado sólido o sol gel. Dependiendo del tipo de precursor, el mismo debe someterse a un tratamiento térmico, con el fin de eliminar impurezas pero no volatilizar el compuesto. Luego los óxidos, previamente pesados en una balanza de precisión, se mezclan en cantidades estequiométricas exactas utilizando un molino de bolas o un mortero de ágata.

La mezcla es sometida a dos procesos térmicos con rampas calculadas a partir de los diagramas de fase, para obtener el material deseado. El primero de ellos es llamado calcinación: la mezcla se calienta hasta una temperatura máxima con una tasa controlada, se mantiene a dicha temperatura por un lapso de tiempo y se enfría hasta temperatura ambiente, también con tasa controlada. La temperatura máxima debe ser tal que el material no volatilice, pero de lugar al comienzo de la inter-difusión de cationes promoviendo el inicio de la formación de la fase y las propiedades microestructurales deseadas. El proceso de calcinado puede ser repetido varias veces, mejorando éste la calidad de la fase, eliminando otras fases no deseadas o inhomogeneidades en la composición química, pero perdiendo un porcentaje de material en cada calcinación.

Este tipo de reacción es gobernada por la inter-difusión de cationes. Considerando la baja cinética que la caracteriza, es importante tener el mayor grado posible de mezcla y área de contacto entre las partículas. La reacción comienza rápido, debido a los pequeños caminos de difusión. Al avanzar la reacción aumenta el camino de difusión, ya que crece el producto formado, generando una disminución en la velocidad de reacción. La calcinación es acompañada por un proceso de descomposición de carbonatos, deshidratación y reacción de óxidos, para formar compuestos con alta densidad.

Para la conformación de la muestra se utiliza el prensado uniaxial a frío, seguido de un prensado isostático. El polvo es compactado en un molde rígido al aplicar una presión unidireccional utilizando un pistón. Este tipo de prensado genera en la muestra un gradiente de densidades, por ejemplo debido a la interacción del polvo con las paredes, generando una densidad menor en el centro de la muestra. Por ello se continúa el proceso con un prensado isostático. La pastilla es colocada en un molde flexible en vacío, dentro de un fluido sobre el cual se ejerce una presión, con lo que el fluido genera sobre la muestra presiones en todas las direcciones. Como la presión utilizada en esta parte es mucho mayor a la presión uniaxial, este tipo de prensado corrige el gradiente de densidades en la muestra. Esto genera muestras más densas y homogéneas.

Una vez prensada la muestra se procede al segundo tratamiento térmico: la sinterización. La pastilla prensada se calienta a una temperatura mayor a la de calcinación, permaneciendo un tiempo a dicha temperatura, usando tasas controladas para el calentamiento y enfriamiento. Este proceso consiste en mantener unidas pequeñas partículas del material por difusión de estado sólido a muy altas temperaturas, pero por debajo del punto de fusión. Durante la sinterización, la difusión atómica tiene lugar en la superficie de contacto de las partículas, mediante la formación de un cuello, manteniéndolas químicamente unidas. A medida que el proceso avanza, las partículas grandes se forman a expensas de las más pequeñas. De esta forma las partículas aumentan de tamaño con el tiempo de sinterización, y la porosidad de los conglomerados decrece. Finalmente se obtiene un tamaño

de grano de equilibrio. Lo que gobierna este proceso es la disminución de la energía del sistema. Al disminuir la razón superficie/volumen con el tamaño de grano, la energía de superficie también desciende, favoreciendo el crecimiento del grano. En esta etapa se obtiene la formación de la estructura final del material cerámico con sus características definitivas.

La sinterización depende de la difusividad de las vacancias, el tamaño, la forma, el empaquetamiento y la química de los precursores. La densificación se logra por difusión de los átomos sobre el contorno de grano, disminuyendo el volumen de los poros hasta cerrarlos. Aquellos localizados en contornos de grano desaparecen más rápido que los aislados. En esta etapa la retracción del cuerpo es pequeña. Los contornos de granos son estructuras amorfas mientras que el interior del grano tiene estructura cristalina, por ello la difusión en los contornos de granos es más rápida que en el interior. En esta etapa final ocurre el crecimiento de los granos. La sinterización produce una microestructura densa con las propiedades deseadas. Los contornos se fijan cuando la interfase entre dos granos adyacentes es plana. La velocidad de avance del contorno es proporcional a la movilidad y la energía de contorno, e inversamente proporcional a los radios de curvatura. En la figura 3.1 se esquematizan las tres etapas por las que pasa el material durante la sinterización.

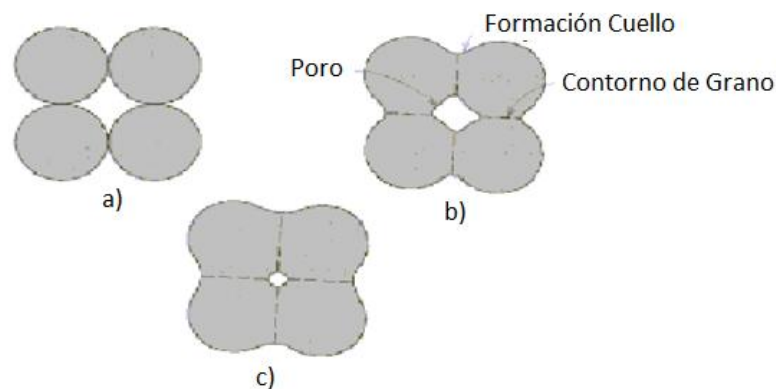


Figura 3.1 - Esquema de las etapas que componen la sinterización, a) etapa inicial, b) intermedia, y c) etapa final [97].

Las reacciones que ocurren en este tipo de fabricación son activadas térmicamente y ocurren espontáneamente cuando una cierta temperatura es alcanzada por el volumen de la sustancia, motivo por el cual, los materiales son pulverizados, homogeneizados y compactados para aumentar la superficie de reacción. La sinterización puede ser estudiada y descrita con base en el modelo simplificado de dos partículas del mismo tamaño. En realidad, las partículas no poseen el mismo tamaño ni forma, no son esféricas y poseen un gran número de desviaciones estructurales y químicas, de modo que esta etapa ocurre en situaciones variadas. Bajo ciertas simplificaciones, la teoría predice que la sinterización puede ocurrir de cuatro formas distintas: en ausencia o presencia de fase líquida, una síntesis reactiva o una síntesis sobre presión.

El ambiente donde la muestra se sinteriza afecta las propiedades: el vacío o los vapores que envuelven al cuerpo durante el proceso pueden afectarlas de diversas formas. En el caso de materiales superconductores, todos los procesos de altas temperaturas son llevados

a cabo utilizando un flujo de gas constante. Este flujo de gas puede ser modificado, la utilización de oxígeno, aire o de un gas inerte como el argón es lo más usual.

El método descrito anteriormente es el método general para una mezcla de óxidos. Sin embargo se debe agregar otra etapa en el caso de querer obtener muestras superconductoras de la familia RE-123. Como se mencionó en el Capítulo 2, el contenido de oxígeno es sumamente importante para obtener superconductividad y por ello se necesita de una etapa extra de oxigenación. Luego de sinterizada la cerámica se coloca en atmósfera de oxígeno a una cierta temperatura que depende del material. La misma suele ser cercana a la temperatura de transición estructural de tetragonal (no superconductor) a ortorrómbica (superconductor). Todo este proceso se realiza con un flujo de oxígeno constante (0.8 ml/s) durante un cierto tiempo, de manera que el oxígeno ocupe el lugar correspondiente en la estructura cristalina.

3.1.2 Método Sol Gel [96-102]

Existen diferentes definiciones en lo que refiere al método Sol-Gel. La definición más amplia y aceptada es la de Brinker y Scherer [98] donde el método es definido como la formación de materiales cerámicos a partir de la polimerización química de sus componentes en estado líquido. La componente Sol del término Sol-Gel, refiere a una suspensión estable de partículas sólidas coloidales en un líquido. La suspensión se produce por fuerzas de Van der Waals o por cargas superficiales que mantienen la suspensión [99]. Para que esto sea posible las partículas deben tener tamaños comprendidos entre 1 y 100 nm (10^3 a 10^9 átomos por partícula [100]). La componente Gel refiere a un sólido poroso formado por cadenas tridimensionales que se extienden en un medio líquido de forma termodinámicamente estable. Según el tipo de formación de las cadenas sólidas el Gel se clasifica en coloidal o polimérico. Un gel coloidal está formado por cadenas con partículas coloidales de un Sol, mientras que en el polimérico las cadenas están formadas por la unión de macromoléculas poliméricas coloidales. A su vez, el gel puede ser clasificado según su contenido en agua y alcohol, y según el tipo de secado en alcogel, xerogel y areogel.

En resumen, el proceso Sol Gel consiste en la formación de una suspensión estable de partículas sólidas llamado Sol y su conversión a través del proceso de gelificación, a un sólido poroso tridimensional suspendido en un medio líquido denominado Gel. Este gel es sometido a tratamientos de secado y densificación para convertirse en un material oxídico (orgánico, inorgánico o híbrido).

El proceso de gelificación puede ocurrir por dos rutas, la más utilizada (en particular en este trabajo) es la polimerización por reacción de condensación de los reactivos previamente hidrolizados. Se parte de derivados metal-orgánicos, por lo general alcóxidos metálicos en disolución alcohólica o acuosa, y catalizada en un medio ácido o básico. Los reactivos de partida se mezclan, iniciándose las reacciones de hidrólisis de los derivados seguidas de las reacciones de polimerización por condensación. Ambas reacciones dan lugar a la formación del gel. El calentamiento del gel permite la formación de vidrios o sólidos amorfos utilizando temperaturas mucho menores a las empleadas en los procesos de fusión de vidrio o tratamientos de polvos cerámicos. El material resultante puede ser obtenido con diferentes formas y tamaños (polvo, esfera, fibras, etc) según las condiciones empleadas. En la figura 3.2

se muestra un diagrama simplificado del método Sol Gel y los diferentes tipos de productos obtenidos.

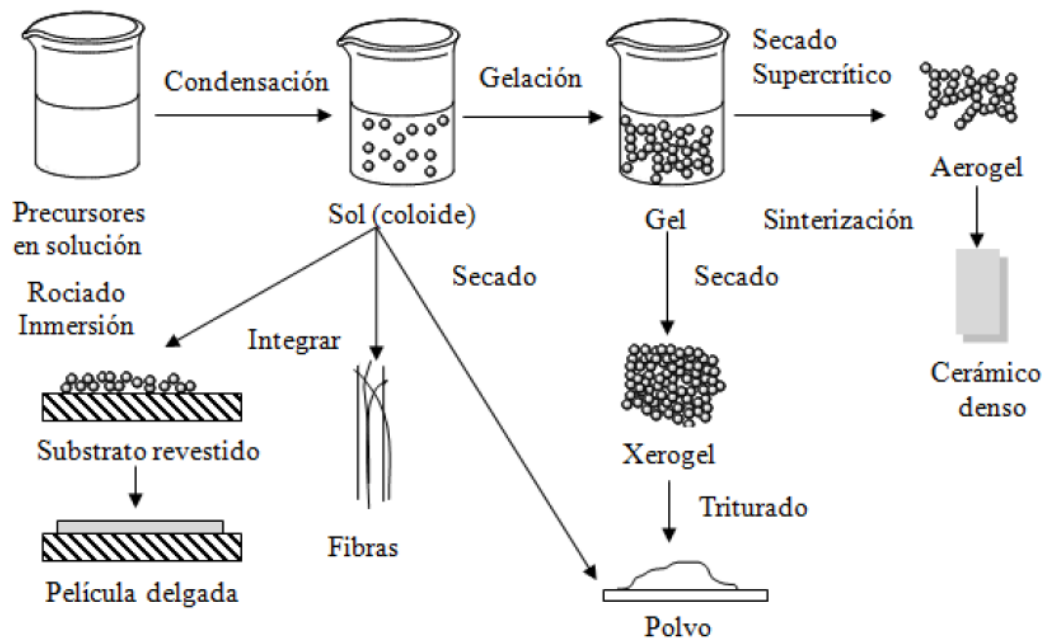


Figura 3.2 - Esquema simplificado del proceso Sol Gel [101].

El control del mecanismo y la cinética de las reacciones producidas permiten el diseño de estructuras y fases que acompañan el desarrollo de este proceso. Una característica importante y ventajosa de este proceso es que la homogeneidad final es obtenida en la solución a escala molecular. En la ruta sol gel, el gel húmedo puede en principio ser preparado en condiciones estequiométricas y con un grado de pureza alta que depende sólo de las condiciones iniciales. Otra ventaja importante es que los precursores y los alcóxidos son fáciles de purificar. Además el método permite buen control de la estequiometría, temperaturas de preparación bajas, posibilidad de dopaje controlado y homogéneo, tamaño de partículas nanométrico y residuos de fácil manejo durante su tratamiento. Pero por otro lado, a veces genera sustancias peligrosas y tóxicas, hay un gran número de parámetros de control, un elevado costo de los precursores y largos procesos de síntesis [96, 102].

Los óxidos metálicos superconductores requieren de una combinación de varios metales y uno de los métodos para su preparación sería reaccionar los alcóxidos de cada uno de los metales, pero suele ser dificultoso conseguir los alcóxidos. La vía inorgánica es una alternativa a la técnica que utiliza alcóxidos, y consiste en preparar una solución acuosa de sales inorgánicas, donde los iones metálicos son atraídos por un compuesto polifuncional tal como el ácido cítrico, con el fin de evitar una precipitación de los metales. Para lograr la transición de sol a gel se adiciona un solvente como glicerina o etilenglicol [96].

3.2 – Caracterización Microestructural

3.2.1 Difracción de rayos X

La difracción por rayos X es una técnica conocida desde hace poco más de un siglo y ampliamente aplicada para la caracterización de materiales. Es una herramienta importante que permite resolver estructuras a escala de distancias interatómicas en un sólido. Estas últimas son del orden del Å por lo que, una prueba electromagnética de esta estructura debe tener energías de decenas de keV , correspondiente en el espectro a la energía de los rayos X. Tanto su longitud de onda como su energía le confieren propiedades únicas para explorar un sólido.

El método ha sido tradicionalmente usado para análisis cualitativo, cuantitativo de fases y para la determinación de estructura. A su vez, la difracción por rayos X es una técnica muy poderosa, ya que permite identificar desde fases cristalinas presentes en un material hasta propiedades estructurales, como ser tensión, estado químico, tamaño de grano, composición de fase, orientación preferencial y presencia de defectos estructurales. Es una técnica no destructiva ideal para el estudio de propiedades estructurales.

La intensidad de rayos X dispersada por una matriz periódica y rígida de iones revela la localización de éstos dentro de la estructura. El patrón de difracción es el resultado de las interferencias entre las ondas reemitidas por los átomos de la estructura considerada. Existen dos enfoques complementarios para estudiar la dispersión de rayos X por un cristal, que son conocidos como enfoque de Bragg y von Loue [50, 103]. En la figura 3.3 se muestra un diagrama esquemático de la difracción de rayos X, donde un haz monocromático incide en la superficie de la muestra formando un ángulo θ con la misma, y son detectados a un ángulo 2θ con respecto a la dirección del haz incidente. En un experimento típico la intensidad difractada es medida como función del ángulo entre el haz incidente y el detector (2θ).

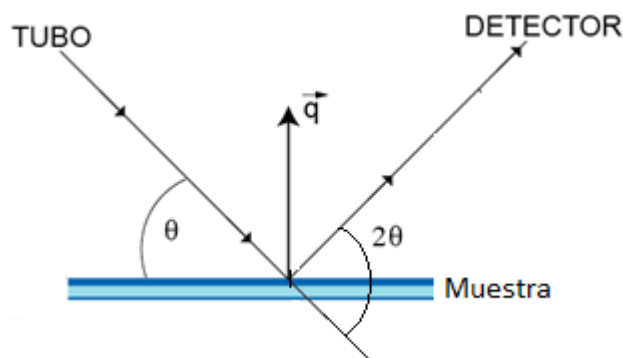


Figura 3.3 - Esquema de la difracción de rayos x en geometría Bragg- Brentano. Modificada de [104].

La geometría descrita en la figura 3.4 es la geometría más sencilla y corresponde a la geometría de Bragg Brentano, para la cual es suficiente la utilización de un difractómetro de polvos (dos ejes). Más grados de libertad en el estudio de la muestra pueden ser obtenidos utilizando un difractómetro de cuatro ejes.

En 1913 W. H. Bragg observó que el patrón de difracción de rayos X producido por un cristal difería de forma significativa de aquel difractado por un líquido [103]. Bragg atribuyó dicha característica a que el cristal está formado por planos paralelos de iones equiespaciados (con espaciado d), como muestra la figura 3.4. El cristal está constituido de muchos planos atómicos cada uno con un espaciamiento diferente, identificados por los llamados índices de Miller [50, 103].

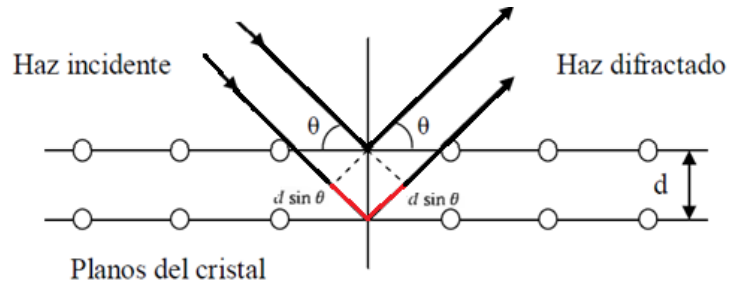


Figura 3.4 - Esquema explicativo de la difracción de Bragg para una cierta familia de planos con espaciado d .

Cuando los rayos X inciden en una muestra con ángulo θ , son dispersados por las diferentes familias de planos atómicos en el cristal, interfiriendo constructivamente si existe una familia de planos que en dicho ángulo verifica la condición de interferencia constructiva. En esta geometría, la normal a los planos que difractan debe estar alineada con la normal a la superficie de la muestra. Si la familia de planos tiene índices hkl el ángulo correspondiente será notado θ_{hkl} . Para que exista interferencia constructiva la diferencia de caminos entre dos rayos debe ser igual a un número entero de longitudes de onda; en condición de reflexión especular, se expresa en la ecuación 3.1.

$$2d_{hkl} \text{sen}(\theta_{hkl}) = n\lambda \quad (3.1)$$

Siendo d_{hkl} es el espaciado entre los planos en la familia hkl , λ la longitud de onda y n un número entero denominado orden de la difracción. Cada máximo en el difractograma corresponde a una familia de planos y está asociado a la distancia interplanar de dicha familia.

La intensidad de los rayos X difractados depende de la naturaleza y la posición relativa de los diferentes átomos que forman la estructura cristalina. Si se desprecia el factor geométrico, la intensidad de rayos X difractada por una familia de planos (hkl) está dada por:

$$I_{hkl} \sim |F_{hkl}|^2$$

donde F_{hkl} es la amplitud de difracción de la celda elemental del cristal en la dirección $[hkl]$, conocida como el factor de estructura para el plano hkl .

La difracción de rayos X permite obtener una correcta identificación de las fases cristalinas de una muestra. La identificación de fases es realizada a través de la comparación del patrón obtenido con un patrón estándar dado por base de datos internacionales. Conociendo la estructura del material, calculando su factor de estructura más correcciones geométricas, el patrón de difracción puede ser simulado. Esto proporciona otro método de

identificación de la fase, o el estudio del cambio estructural a través del cambio en los patrones simulados.

La difracción en polvos es utilizada como una técnica analítica para identificar fases, para obtener parámetros de red o análisis microestructural, por lo general de estructuras simples y conocidas. En ciertas estructuras, por su mayor complejidad o por la existencia de muchas fases o textura, es necesario utilizar un método más preciso conocido como método de Rietveld. El método permite obtener con mayor precisión los parámetros cristalinos. Existen muchos programas disponibles que desarrollan este método (Fullprof, DBWS, GSAS, Rietan, etc). El método propuesto por Rietveld [105] entre 1967-1969, emplea como dato las observaciones directas que se registran en un diagrama de difracción de rayos X, es decir, el perfil completo del diagrama de difracción como un conjunto de números de cuentas en cada posición angular θ_i , extrayendo el máximo de información posible de difractograma. Toda la información es parametrizada según un modelo que se intenta ajustar. El método de ajuste es el método de mínimos cuadrados. Este método permite ajustar parámetros tales como parámetros de red, deslizamientos atómicos, anisotropía, tensiones de la red, etc.

3.2.2 Microscopía electrónica de Barrido [106-107]

En muchas áreas de la ciencia, como la química, ingeniería de los materiales, geología, biología, etc, es importante conocer las características superficiales e interiores de los sólidos. Para ello se suele emplear la microscopía electrónica de barrido, tanto de superficie (realizada sobre la superficie del material) como de fractura (realizada sobre una fractura en la muestra). Este método permite conocer el tamaño de grano y distribución de los mismos en la superficie e interior de la muestra, con una buena resolución.

Un microscopio electrónico de barrido es un sistema analítico diseñado para la visualización y análisis de muestras microscópicas o de características microscópicas, siendo su principal objetivo el obtener imágenes amplificadas con resolución de hasta 0.5 nm . Es una técnica utilizada tanto en la investigación como en diversas aplicaciones industriales. Se basa en el bombardeo superficial de un material con un grupo de electrones localizados en una punta fina. Los electrones penetran la superficie de la muestra provocando interacciones que resultan en la emisión de fotones y electrones desde la superficie de la muestra, los cuales son colectados por detectores apropiados. Las muestras analizadas por esta técnica deben ser compatibles con el vacío, conductoras o cubiertas con una fina capa conductora.

Esta técnica puede proporcionar información sobre el tamaño de grano, rugosidad e impurezas presentes en la superficie y suministrar mapas que permiten distinguir elementos con alto y bajo número atómico. La información puede ser recolectada desde varias profundidades, desde los nanómetros hasta los micrómetros, dependiendo la energía del haz primario. Durante el proceso se produce un haz de electrones focalizado en una punta de dimensiones muy pequeñas que rastrea la superficie del material. El haz de electrones barre la superficie de la muestra, se detecta y amplifica la radiación proveniente de la misma, y esta se utiliza para modelar el brillo del segundo haz de electrones. El segundo haz se encuentra en sincronización con el primero y se utiliza para formar la imagen en el tubo de rayos catódicos, que será luego fotografiada. Para la formación del haz primario se utiliza un disparador de electrones, el cual puede estar formado por diferentes materiales. Una de las fuentes más

comunes son las termoiónicas de Tungsteno, con propiedades bien entendidas y de bajo costo. Un cátodo típico de Tungsteno es un cable de diámetro $100\ \mu\text{m}$, doblado en forma de V, con un radio también de $100\ \mu\text{m}$. El cátodo es calentado por efecto Joule hasta una temperatura de $2700\ \text{K}$, con un tiempo de vida de 50-150 horas. Otra fuente utilizada en la actualidad es LaB_6 , calentado por emisión termoiónica. Es una fuente de 5 a 10 veces más brillante que el Tungsteno y posee un tiempo de vida mayor, también requiere de un mejor vacío para su utilización y presenta un costo más elevado.

A partir del haz incidente se generan diferentes tipos de radiación: dispersión de electrones de fondo, dispersión de electrones secundarios, rayos X, luz debido a la luminiscencia del cátodo, etc. El detector selecciona la radiación de interés para obtener la señal. Los electrones dispersados de fondo son aquellos producidos como resultado de la dispersión elástica múltiple que ocurre dentro de la muestra, son más energéticos y provienen de varios nanómetros de profundidad. Estos viajan en línea recta y llevan información de la composición química y del número promedio de átomos; son producidos en pocas cantidades siendo difíciles de detectar. Los electrones que provienen de colisiones inelásticas se denominan electrones secundarios, tienen baja energía y escapan de los átomos próximos a la superficie, se producen en grandes cantidades y son fáciles de detectar. Según el tipo de electrón es el tipo de detección que se debe utilizar y la propiedad que se puede inferir. Ambos son recolectados y utilizados para formar la imagen.

La técnica de microscopía electrónica permite estudiar forma y tamaño de granos de muestras densificadas. El modo EDS (Energy Dispersive Spectrometer) de estos microscopios permite obtener de forma cuantitativa, aunque con un porcentaje de error considerable, el porcentaje de cada átomo en la imagen obtenida, permitiendo estimar la fase del material o identificar zonas con fases parásitas.

3.2.3 Espectroscopía de fotoelectrones excitados por rayos X: XPS [108-109]

La espectroscopía de fotoelectrones excitados por Rayos X, conocida como XPS, permite obtener información sobre la composición atómica de la superficie, identificar elementos, estado químico y número de coordinación de átomos vecinos. Permite identificar todos los elementos presentes en concentraciones mayores a 0.1% (excepto hidrógeno y helio). Determina de forma semi-cuantitativa la composición elemental de la superficie. Proporciona información sobre el entorno molecular como ser el estado de oxidación, los átomos enlazantes, los orbitales moleculares, etc.

Esta técnica se basa en ionizar los átomos de la superficie haciendo incidir rayos X blandos y detectando la energía de los electrones emitidos (fotoelectrones). El proceso de fotoemisión es extremadamente rápido ($0.1\ \text{ps}$) y su física básica se describe mediante la ecuación de Einstein ($E_{\text{foton}} = E_{\text{cinetica}} + E_{\text{enlace}} + \phi_0$, con ϕ_0 la función de trabajo). La energía cinética del electrón es medida por el espectrómetro XPS, con lo cual se puede inferir la energía de enlace del electrón. La energía de enlace depende del tipo de átomo a través del valor de su carga nuclear y de los átomos con los que forma enlace, que pueden alterar la distribución electrónica. La energía de enlace medida por XPS, es asociada a enlaces tipo iónicos o covalentes. En la figura 3.5, se observa un esquema del sistema, fuente, muestra, detector y a su derecha, el principio del efecto fotoeléctrico que rige este tipo de medidas.

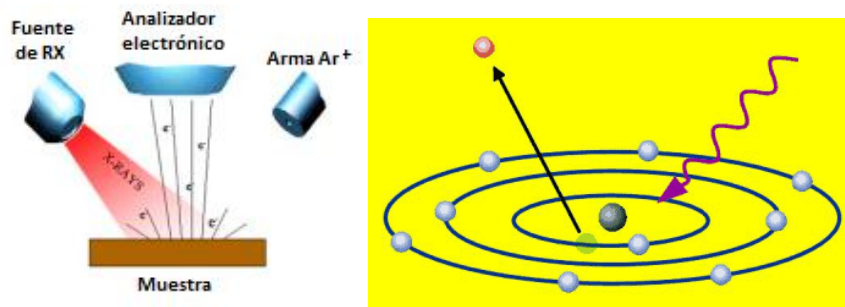


Figura 3.5 - (Izquierda) Superficie irradiada con una fuente de fotones de alta energía que provoca la emisión de electrones. (Derecha) El fotón imparte su energía a un electrón de un nivel electrónico interior, y este es emitido. Modificada de [108].

Si durante el proceso de foto-emisión no ocurre un reordenamiento de los electrones en el átomo, la energía del enlace será $-E_{orbital}$. Pero otros electrones en la muestra pueden responder a la creación de un hueco mediante el reordenamiento de las capas internas o minimizando la energía del átomo ionizado. La reducción en la energía se conoce como energía de relajación ($E_r(k)$) y ocurre tanto para el átomo que tiene el hueco, como para los vecinos. Entonces la energía de enlace es igual al opuesto de la suma de la energía de relajación y la energía orbital. En la figura 3.6 se puede visualizar las diferentes configuraciones en las que puede ocurrir el efecto.

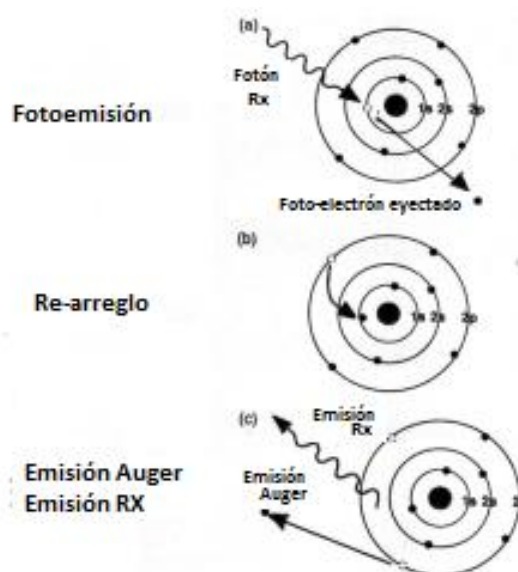


Figura 3.6 - (a) Un fotón transfiere su energía a un electrón, el cual es emitido. (b) El exceso de energía en el átomo se compensa con la ocupación del hueco de baja energía por un electrón de un nivel energético superior. (c) Liberación de exceso de energía por emisión de un electrón Auger o emitiendo un fotón de rayos X. Modificada de [109].

Una aplicación importante de este método consiste en identificar cambios en el estado químico de la superficie. Por ejemplo, la combinación de dos átomos (compuesto) modifica las energías de enlace e influye la posición de los picos en el espectro.

Para analizar un espectro XPS es necesario conocer las características del mismo, se suele cubrir un rango amplio de aproximadamente 1000 eV, y posteriormente se realizan espectros locales de alta resolución sobre cada región característica encontrada en el primer espectro. Se grafica intensidad o cuentas en función de la energía de enlace. Existe una señal de fondo que aumenta al incrementar la energía de enlace, debido a las colisiones inelásticas en el sólido. Sobre ésta señal se observan picos asociados a procesos de fotoemisión, y picos correspondientes a rayos X inducidos. Estos últimos están tabulados y se pueden distinguir cambiando la fuente de rayos X, ya que estas líneas se mantienen y las de foto-emisión varían. Las líneas de poca intensidad a baja energía son originadas por los electrones de valencia.

La figura 3.7 muestra como ejemplo los espectros de fotoelectrones de los niveles C 1s y Si 2p, adquiridos en la superficie SiC(0001) reconstruida. En el caso del Si 2p la existencia de tres componentes en el espectro es evidente a simple vista. En el caso del C 1s a simple vista se evidencian en principio sólo dos componentes y es necesario adquirir muchos espectros a distintas energías y ángulos, para revelar la existencia de una tercera componente. Identificadas las componentes elementales de cada espectro, la variación de sus intensidades con la energía de fotones y con el ángulo de emisión permite a través del fenómeno de difracción de fotoelectrones determinar las posiciones de todos los átomos en la superficie reconstruida.

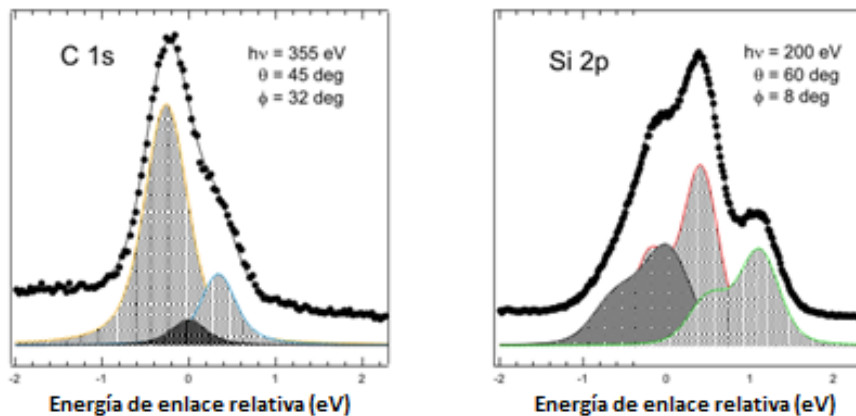


Figura 3.7 - Espectros de fotoelectrones de los niveles C 1s y Si 2p adquiridos en la superficie SiC(0001) reconstruida. Modificada de [108].

3.3 – Caracterización eléctrica

Dentro de las medidas eléctricas, también denominadas medidas de transporte, se encuentra la determinación de la resistividad eléctrica de una muestra en función de la temperatura y la dependencia del voltaje con la corriente eléctrica aplicada, para una temperatura fija. En sistemas superconductores la curva de resistencia (o resistividad) en función de la temperatura permite observar y determinar una de las propiedades fundamentales de estos materiales, el comienzo de la caída de la resistividad y la temperatura a partir de la cual se anula. En el caso de materiales policristalinos esta transición de fase no es abrupta sino que la caída a cero de la resistencia se extiende en un cierto rango de

temperatura. Por esto las medidas también permiten caracterizar la granularidad y calidad de la muestra.

En la figura 3.8a se muestra una transición típica de un superconductor cristalino tipo I; la caída es abrupta y la temperatura de transición está únicamente determinada por la caída en la resistividad. En cambio en la figura 3.9, se muestra la curva de resistividad para un policristal donde se puede observar una transición ancha. Para este caso existen criterios variados para la definición de temperatura crítica. Se puede definir como la temperatura a la cual comienza el descenso de la resistividad, cuando la misma se vuelve cero, o como la temperatura a la cual ocurre la región de mayor variación de la resistividad. Es decir, se calcula la derivada primera de la resistividad respecto a la temperatura y la posición del máximo de esta curva proporciona la temperatura crítica.

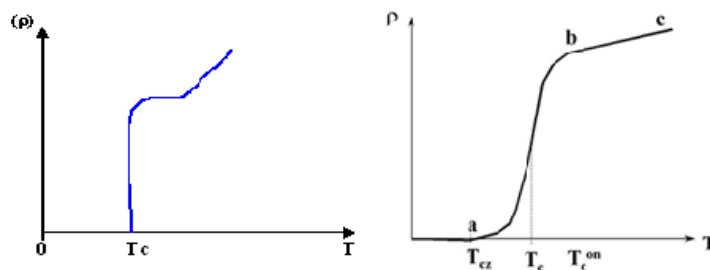


Figura 3.8 - Resistividad típica para un superconductor monocristalino (izquierda) y un cerámico (derecha) [110].

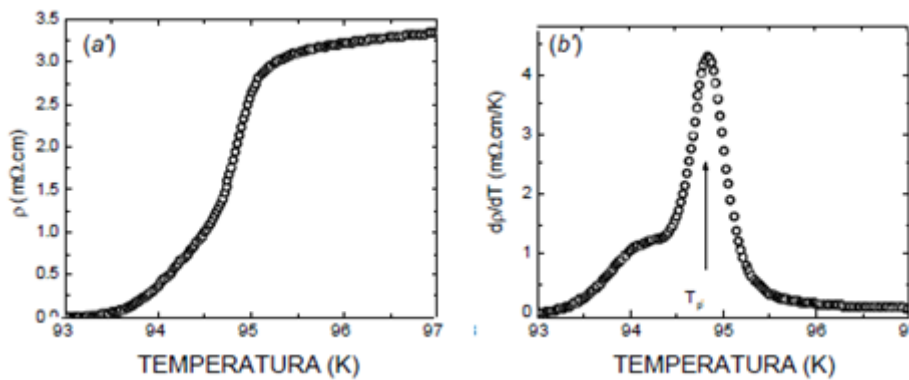


Figura 3.9 - Ejemplo de a) resistividad medida y b) su derivada para $GdBa_2Cu_3O_7$ [111].

Incluso puede ocurrir que el sistema presente más de un máximo, indicando dos o más temperaturas críticas. Esto puede representar una inhomogeneidad muy importante, con regiones de la muestra con distinta calidad y por ende distintas temperaturas críticas, como se muestra en la figura 3.10.

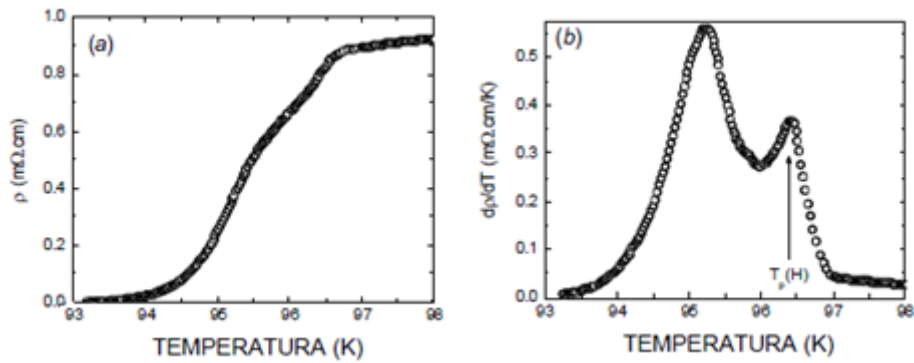


Figura 3.10 - Ejemplo de a) resistividad medida y b) su derivada para $GdBa_2Cu_3O_7$ [111].

Otro tipo de medidas de transporte son las denominadas curvas IV, voltaje en función de la corriente a una temperatura fija. Los fenómenos asociados al movimiento de vórtices se ven reflejados en las curvas corriente/voltaje, por lo cual es un tipo de medida de transporte útil para analizar el comportamiento de vórtices en el material. Como se estudió en el capítulo 2 existen tres regímenes de comportamiento respecto al movimiento de vórtices. Por encima de una cierta corriente crítica las líneas de flujo se mueven libremente con disipación lineal (*FF*), y por debajo de la corriente crítica, según la temperatura y la intensidad de las fuerzas de anclaje, se puede obtener el régimen arrastre de fluxones (*FC*) con un comportamiento no lineal, o el régimen térmicamente activado (*TAFF*) nuevamente lineal. Entonces, en una curva *IV* es posible distinguir tres regiones, un comportamiento lineal para valores bajos de corriente, seguido de una relación no lineal para valores intermedios, y nuevamente una relación lineal para valores altos de corriente. Los mismos se observan en la figura 3.11.

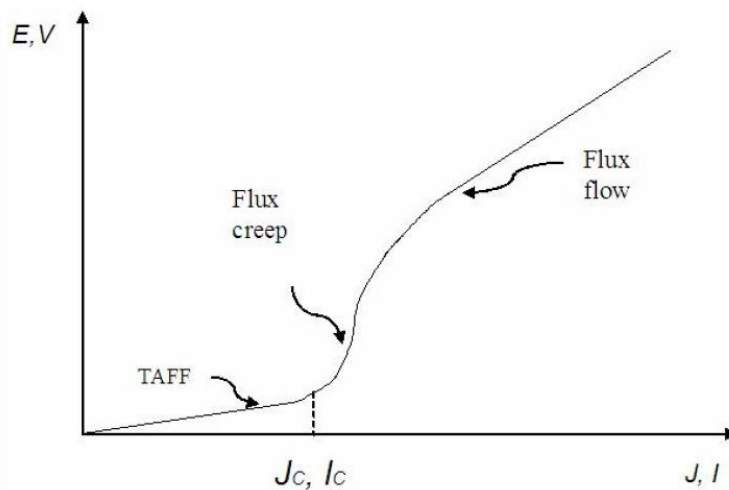


Figura 3.11 - Distintas regiones en la curva corriente voltaje, producto de los diferentes mecanismos de movimiento de vórtices [80].

3.4 – Caracterización magnética [112]

La susceptibilidad magnética χ , así como cualquier susceptibilidad, se define como la respuesta de un parámetro de orden a una sollicitación externa, en el caso magnético es la respuesta de la magnetización M de un material con respecto al campo magnético externo H .

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H}$$

Dependiendo del tipo de material la susceptibilidad puede ser negativa (diamagnético), positiva (paramagnético) o positiva pero con valores muy elevados (ferromagnético).

Para un campo alterno $H = h_0 \cos(\omega t)$ la respuesta del material es no lineal, tanto la magnetización como la densidad de flujo magnético se pueden escribir como una serie de Fourier:

$$\langle B \rangle = \mu_0 h_0 \sum_n [\mu'_n \cos(n\omega t) + \mu''_n \sin(n\omega t)]$$

$$\langle M \rangle = h_0 \sum_n [\chi'_n \cos(n\omega t) + \chi''_n \sin(n\omega t)]$$

Donde μ'_n y μ''_n son los n -ésimos armónicos de la permeabilidad relativa real e imaginaria respectivamente, χ'_n y χ''_n la susceptibilidad magnética real e imaginaria. Cada componente puede determinarse como una anti-trasformada de Fourier:

$$\chi'_n = \frac{\omega}{n\pi h_0} \int_0^{2\pi/\omega} M(t) \cos(n\omega t) dt, \quad \chi''_n = \frac{\omega}{n\pi h_0} \int_0^{2\pi/\omega} M(t) \sin(n\omega t) dt$$

Se suele observar el primer armónico de la susceptibilidad $\chi = \chi'_1 + i\chi''_1$.

$$\chi = \frac{\omega}{\pi h_0} \int_0^{2\pi/\omega} M(t) \cos(\omega t) dt + i \frac{\omega}{\pi h_0} \int_0^{2\pi/\omega} M(t) \sin(\omega t) dt \quad (3.2)$$

Una propiedad muy importante que poseen los superconductores es el efecto Meissner, es decir, la capacidad de expulsar el flujo magnético de su interior. En superconductores tipo I se alcanza un diamagnetismo total, con una susceptibilidad magnética igual -1 . En cambio, en materiales cerámicos se encuentra entre 0 y -1 , el valor que alcance es una medida de la fracción de la muestra que es superconductora.

El estudio de la susceptibilidad AC en superconductores es un método inductivo rápido y sencillo, sin la necesidad de introducir contactos. Además, permite obtener una respuesta promedio de la muestra en todo su volumen y no en un camino percolativo, como es el caso de medidas resistivas. La parte real de la susceptibilidad está relacionada con las corrientes de blindaje, mientras que la componente imaginaria con los procesos de disipación en el material (asociado a la dinámica de vórtices).

La temperatura de transición entre el estado normal y la expulsión de flujo en el estado superconductor puede estimarse del comienzo en la caída en la curva $\chi'_1(T)$, que pasa de un estado no magnético o paramagnético a un estado diamagnético al disminuir la

temperatura. A su vez posibilita medir la fracción de muestra superconductora, según el apartamiento respecto a $\chi = -1$. La curva $\chi_1''(T)$ presenta un pico representante del máximo de pérdidas durante la transición. Las pérdidas tienen tres influencias principales: la histéresis cerca de los centros de anclaje, el movimiento de flujo correspondiente a la fuerza de viscosidad que se opone al movimiento de los vórtices, y pérdidas por anclaje en la superficie [113]. Se puede ver cuantitativamente la relación entre las pérdidas A_H (área encerrada en el ciclo de histéresis) y la parte imaginaria χ_1'' :

$$A_H = \oint B \cdot dH = \mu_0 \pi h_0^2 \omega \chi_1''$$

Para poder determinar la susceptibilidad es necesario someter a la muestra a un campo externo y medir las variaciones en la magnetización de la misma, en función de la temperatura. Una de las técnicas más conocidas es la técnica de apantallamiento, donde se genera un campo externo mediante una corriente alterna, y se utiliza un sistema de bobinas secundarias para detectar la respuesta de la muestra. Esto permite determinar las componentes reales e imaginarias de la susceptibilidad. Se coloca la bobina sobre una cara de la muestra para establecer un campo magnético externo en el superconductor y para detectar el voltaje inducido, se utiliza una segunda bobina acoplada al sistema (detector). La presencia de la muestra cambia la inductancia efectiva y la resistencia del circuito, dicho cambio se refleja en la corriente inducida medida por el detector. La componente de la corriente en fase con el campo es proporcional al χ' (inductiva), mientras que la componente fuera de fase es proporcional a χ'' (disipativa). Las dos respuestas se pueden separar utilizando un *Lock in*, que compara las fases con respecto a la fase del campo. El sistema y método de medida se detalla en el capítulo siguiente.

En la figura 3.12 se muestran ejemplos típicos para el comportamiento de ambas componentes de la susceptibilidad, para distintos campos aplicados, e inclusive con componente dc del campo. El comportamiento esperado para la componente real de la susceptibilidad es un decrecimiento continuo al disminuir la temperatura, con una caída pronunciada que comienza cerca de la temperatura crítica, hasta un valor cercano a -1 producto de la expulsión del flujo. La parte imaginaria presenta un pico en la misma región de temperatura donde se observa la caída en la parte real. El pico es producido por el movimiento de las líneas de flujo expulsadas, dicho movimiento causa una cierta resistencia y por lo tanto disipación.

Si el superconductor es granular, las corrientes de blindaje inter e intragranulares también producen pérdidas, generando la presencia de dos picos en la parte imaginaria, cada uno correspondiendo a los dos tipos de corriente, así como dos escalones de caída en la parte real. Los vórtices de Josephson en la unión y los vórtices de Abrikosov en los granos, entran y salen de la muestra en cada ciclo. Si aumenta el campo magnético externo, el pico se desplaza a temperaturas menores y aumenta su difusividad (se ensancha).

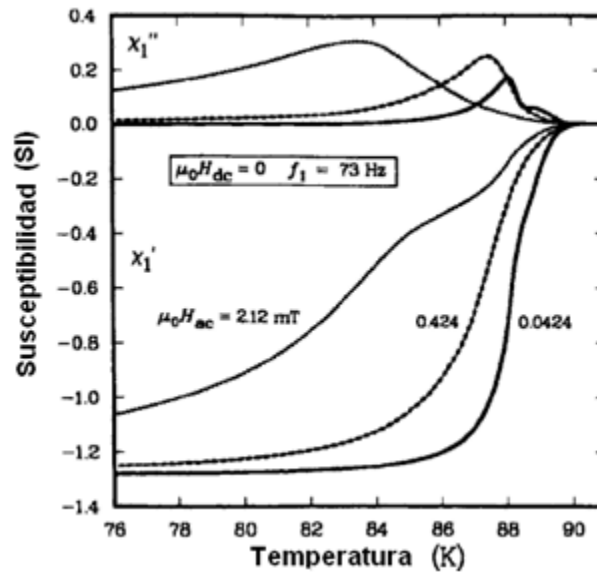


Figura 3.12 - Comportamiento característico de las componentes real e imaginaria de la susceptibilidad. Modificado de [51].

Estas curvas son casi independientes de la temperatura para frecuencias bajas. Para frecuencias mayores, la posición del pico T_p crece con el incremento de la frecuencia según una ley de Arrhenius, con una energía de activación U responsable del desanclaje de los vórtices [15, 114-115].

$$\omega = \omega_0 \exp\left(-\frac{U}{k_B T_p}\right) \quad (3.3)$$

Donde ω es la frecuencia, ω_0 una frecuencia característica. Durante una medida de susceptibilidad AC con frecuencias comparables al inverso del tiempo de relajación, los momentos dipolares se atrasan con respecto al campo aplicado y la parte imaginaria (de χ) presenta un máximo relacionado con la disipación de energía, durante un ciclo del campo (viscosidad magnética – interacción de nubes electrónicas dificultando la reorientación inmediata al cambiar el H). Encontrando el máximo en la parte imaginaria se obtiene el tiempo de relajación τ , ya que dicho máximo corresponde a la relación $\omega\tau = 1$.

También es posible realizar medidas de susceptibilidad DC, utilizando un SQUID (dispositivo de interferencia cuántica superconductor, diseñado para medir susceptibilidad ac y magnetización DC). El funcionamiento se basa en el efecto Josephson, efecto cuántico que ocurre cuando hay una unión de dos partes superconductoras, separadas por una región normal o aislante. Los magnetómetros están formados por una o más uniones Josephson, capaces de detectar campos magnéticos muy pequeños (hasta un fluxoide). Con este equipo se puede medir momento magnético en función de temperatura, frecuencia y campo aplicado.

CAPÍTULO 4

MÉTODOS E INSTRUMENTOS

En este capítulo se describe el funcionamiento y la puesta a punto del instrumental utilizado para las caracterizaciones estructurales, morfológicas, eléctricas y magnéticas. Se comienza describiendo los equipos y técnicas utilizadas para la difracción de rayos X y XPS, y se continúa con la técnica de medidas de resistividad. Se describe y fundamenta el diseño y la fabricación de un susceptómetro magnético, utilizado para la caracterización magnética. Esto último, aparte de representar una parte importante del trabajo, pretende ser una guía detallada para la fabricación de un equipo económico y de buena calidad, que permite realizar medidas fundamentales en el estudio de este tipo de cerámicas. Finalmente se detalla el sistema de bajas temperaturas y las adaptaciones correspondientes para las caracterizaciones magnética y eléctrica.

4.1 – Caracterización micro estructural

4.1.1 Difracción por Rayos X: Instrumentos

El funcionamiento general de un difractómetro de polvos se ilustra en la figura 4.1, en la configuración más utilizada. El mismo consta de una fuente o tubo de rayos X que genera un haz fijo que parte del punto S e irradia la muestra ubicada en el punto O, centro del círculo goniométrico. La divergencia del haz se controla mediante una rendija primaria colocada a la salida de la fuente. El plano de la muestra contiene el eje de rotación del goniómetro (perpendicular al plano de la figura). El ángulo de difracción 2θ se mide respecto a la dirección del haz incidente, mientras que la muestra gira un ángulo Ω . En la mayoría de los sistemas no existe un desacople entre el movimiento del detector y la muestra, por lo que verifican siempre la condición especular ($\Omega = \theta$) (geometría Bragg-Brentano – *BB*).

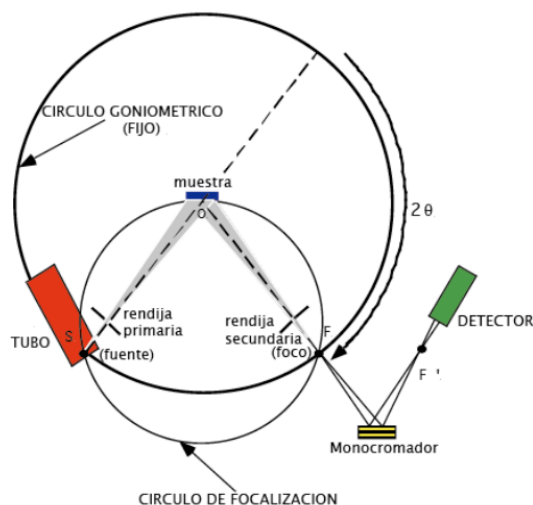


Figura 4.1 - Esquema de un difractómetro de polvos [104].

El sistema de detección está constituido por rendijas secundarias, un cristal monocromador (en algunos casos) y el detector. Este sistema se desplaza de manera rígida sobre el círculo goniométrico. El círculo de focalización es tangente a la superficie de la muestra y pasa por ambos focos. El sistema de focos y el brazo del difractómetro (mucho mayor en longitud a las dimensiones de la muestra), permiten obtener la intensidad de una región amplia de la muestra en condiciones de fase equivalentes a la difracción de una onda plana

El mismo sistema puede ser utilizado con un goniómetro que permita más grados de libertad en el movimiento de la muestra. Esto se conoce como un difractómetro de 4 ejes, que comparte la fuente y el sistema de detección, mostrados en la figura 4.1, pero en el cual su goniómetro permite tres grados de libertad en lugar de uno. Los ejes y posibles ángulos de rotación de la muestra en un difractómetro de 4 ejes se esquematizan en la figura 4.2. El mismo consta de un eje de rotación común a la muestra, que permite un giro de la misma según el ángulo polar Ω independiente del movimiento del detector según 2θ . A su vez, existe un eje de rotación acimutal, llamado ϕ , y otro perpendicular a este mismo usualmente denominado inclinación χ . Este tipo de estudio permite medir la intensidad difractada por familias de planos no paralelos a la superficie de la muestra. Es un instrumento muy útil para la alineación de monocristales, la detección de impurezas, el estudio de textura en policristales y medidas de deformación, utilizando haces específicos para este tipo de medidas (más estrechos y de sección circular).

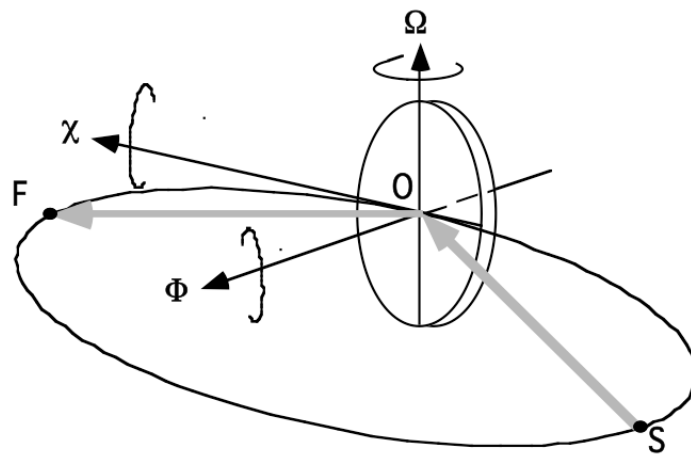


Figura 4.2 - Esquema de los ejes de rotación y ángulos en un difractómetro de 4 ejes [104].

Además de un patrón de difracción en geometría Bragg-Brentano, este sistema permite realizar escaneos en ϕ (escaneo azimutal), en Ω (escaneo polar o Rocking Curve - RC), y escaneos combinados de ϕ y χ denominados Figuras de Polo. Un escaneo acimutal es un registro de la intensidad difractada en función del ángulo ϕ , que permite por ejemplo la correcta orientación de una muestra para una cierta familia de planos paralelos a su superficie. En la figura 4.3a y 4.3b, se muestran dos escaneos típicos en Ω y ϕ .

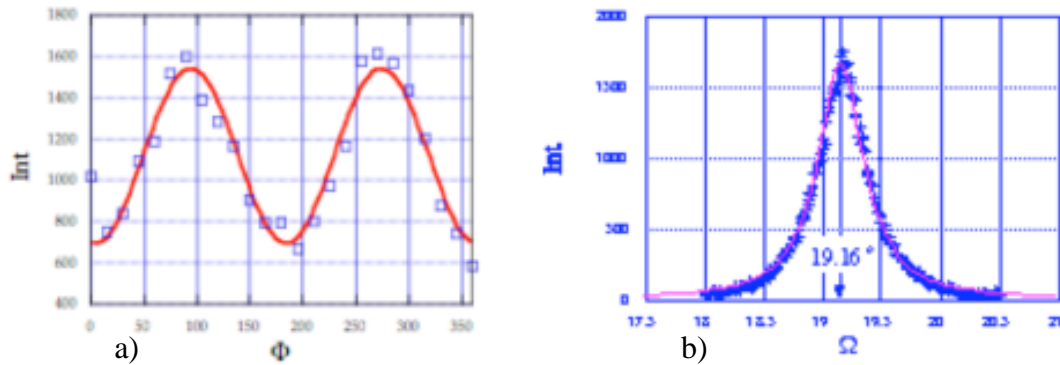


Figura 4.3 - Ejemplo de a) Intensidad difractada en función del ángulo ϕ , y b) Intensidad difractada en función del ángulo Ω (RC) [104].

Los diferentes tipos de medida que pueden realizarse son fundamentales para el estudio de las propiedades estructurales, parte importante de este trabajo. Por ejemplo, es importante que los cristales estén correctamente alineados para determinar la contribución de las impurezas o la presencia de textura en policristales. Las impurezas tienen orientaciones aleatorias y por ende su contribución a la intensidad en un difractograma Bragg Brentano no depende de la alineación. Los picos que no cambian entre estos dos procesos se corresponden con picos de impureza [104]. Un correcto alineado también permite identificar una fase o el contenido de un cierto elemento. Por ejemplo, cuando el compuesto YBCO está correctamente oxigenado la relación entre los picos 001 y 002 es de 0.5. Un alineado incorrecto puede generar que este cociente de intensidades cambie, falseando la estimación del contenido de oxígeno [104].

Un escaneo polar o rocking curve (RC) permite obtener mayor información sobre el desorden en la muestra. Como se mencionó, la RC consiste en medir la intensidad difractada en función del ángulo polar alrededor de una posición de Bragg, manteniendo fijo el ángulo de difracción (detector fijo). En monocristales o policristales texturados, la intensidad decrece a medida que éstos se alejan de la condición de Bragg. En cambio en un polvo, al estar todas las orientaciones igualmente presentes, la intensidad se mantiene constante pues hay siempre granos orientados en la dirección adecuada para difractar en ese ángulo de Bragg. Es decir, la RC mide la distribución angular de una orientación cristalina determinada (correspondiente al ángulo de Bragg seleccionado). En una estructura de tipo mosaico (Figura 4.4a), constituido de una multitud de cristales cuya orientación polar difiere ligeramente, la intensidad difractada es la suma incoherente de la contribución de cada cristal orientado, imitando o reproduciendo la distribución angular en la muestra (generalmente una distribución de Gauss). Una medida del ancho de la curva proporciona información de la dispersión angular de los cristalitos. Por otro lado, los defectos de apilamiento son desplazamientos rígidos en la dirección de crecimiento que también pueden ser detectados por difracción (figura 4.4b). Dichos desplazamientos causan una decorrelación rápida en el plano, sin alterar la periodicidad en la dirección de crecimiento. La longitud de correlación ξ en el plano puede estimarse a partir del ancho a mitad de altura (FWHM) del pico en la RC, como $\xi = c/n\pi FWHM$, donde c es el espaciado de red en la dirección de crecimiento y n es el orden de difracción del pico considerado. El valor de ξ es importante para caracterizar la calidad cristalina de la muestra. Este tipo de defectos

da lugar a una curva de Lorentz para la RC (transformada de Fourier de una función de correlación exponencial decreciente con distancia característica ξ).

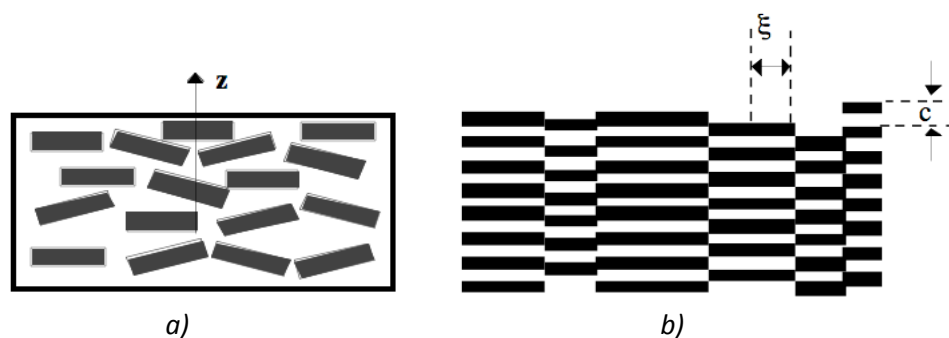


Figura 4.4 - a) Estructura en mosaico, cristales aleatoriamente alrededor de una orientación, b) defectos de apilamiento [104].

En este trabajo, se realizaron diferentes tipos de medidas de difracción de rayos X: difractogramas de polvo, Rocking-Curves y medidas de textura. Para los diagramas de polvo fue utilizado un difractómetro de Polvos Philips PW 1840 para escaneos $\theta - 2\theta$, cuya fuente de radiación es un tubo de rayos X con un anticátodo de Cu refrigerado por agua, en condiciones de trabajo de 30 kV y 40 mA (potencia de 1.2 kW). Se empleó como radiación la línea K_{α} del cobre, con longitud de onda $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$. El haz utilizado en esta configuración es "tipo línea" (sección rectangular). Al no disponer de un monocromador, se filtraron los datos mediante un monocromador numérico. Este goniómetro permite únicamente difractogramas en geometría Bragg-Brentano. El sistema posee un rango angular de 0° a 120° , con una velocidad mínima de $0.001^{\circ}/s$.

Las figuras de polo y escaneos en Ω (RC) se hicieron utilizando un Goniómetro de 4 ejes Philips X'Pert MRD, que opera en las mismas condiciones del difractómetro de polvos, pero con un haz "tipo punto" (sección circular). Permite la rotación de la muestra alrededor de tres ángulos de manera independiente. Ambos equipos constan de un detector de rayos X, siendo el movimiento de éste independiente de la posición angular de la muestra, sólo en el caso del goniómetro de textura. En la figura 4.5 se observa una foto del difractómetro donde se distinguen ambos goniómetros.

En el difractómetro de polvos todas los escaneos $\theta - 2\theta$ fueron realizados entre 5° y 105° , con un paso de $0.01^{\circ}/s$, un tiempo de integración de 5 s y un Slit (rendija) de 0.2 mm. En el difractómetro de 4 ejes el intervalo angular en cada eje dependía de la medida específica. Ambos sistemas son controlados a través de una PC, donde se utilizan los programas Logger Pro y DataCollector para el registro de datos.

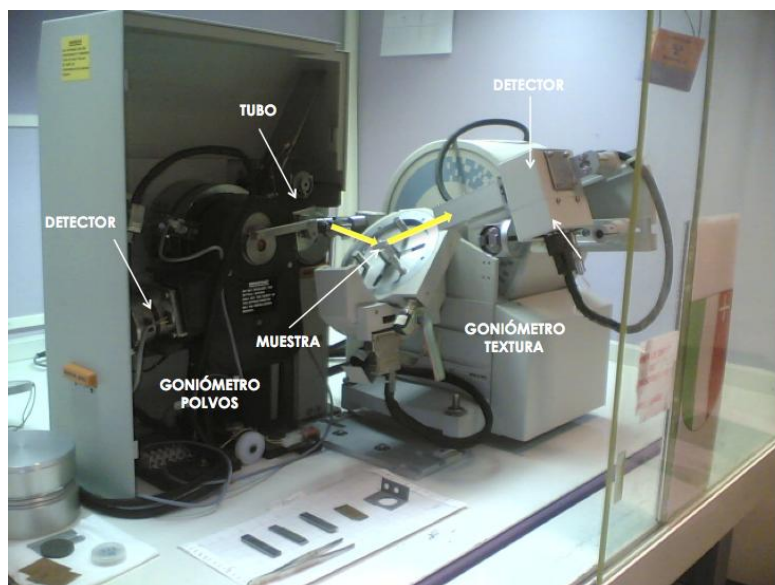


Figura 4.5 - Esquema del difractómetro y foto.

4.1.2 Microscopía electrónica de barrido

Las microscopías se realizaron en el Microscopio Electrónico de Barrido ambiental JEOL (modelo JSM 5800LV), perteneciente al Departamento de Microscopía de la Facultad de Ciencias. Se obtuvieron imágenes de superficie en todas las muestras estudiadas, y en algunos casos específicos se realizaron imágenes de fractura. Usualmente se utilizaron los aumentos: x500 para un panorama general de la muestra, x2000 y x5000 en distintas zonas para obtener de forma cualitativa el tamaño y distribución de granos, y para estudiar ciertos comportamientos específicos se utilizaron aumentos de x10000 y x20000.

También se utilizó el modo EDS del microscopio, para estudiar de forma cuantitativa (pero con un alto porcentaje de error) el contenido de cada elemento y determinar regiones con composición diferente, fase parásitas o inclusive compuestos no deseados. A su vez se realizaron mapeos de colores de los diferentes elementos para detectar zonas con regiones de mayor o menor concentración de un cierto elemento.

4.1.3 Espectroscopía por fotoemisión de electrones (XPS)

Para la realización de medidas XPS se utilizaron las instalaciones del departamento de Física de la Universidad de Friburgo-Suiza (Groupe de Physique du solide: spectroscopie d'électrons). El instrumental consta de un sistema de vacío, una fuente de rayos X y un analizador de energías de los electrones emitidos. La muestra es colocada en la cámara de vacío para que los electrones alcancen al detector sin colisionar. Primero se introduce en una cámara primaria donde se vacía la atmósfera existente y se llega a 10^{-6} torr, luego se procede al alto vacío en una cámara principal, donde se puede orientar y elegir la superficie de trabajo controlando mediante una cámara de vídeo. Un esquema del instrumental para realizar XPS se puede observar en la figura 4.6. Las fuentes de rayos X más utilizadas poseen ánodos de Al y Mg, y la radiación es monocromatizada antes de llegar a la muestra, utilizando un cristal de

cuarzo. El rango de la muestra a irradiar varía de pocos centímetros a $50 \mu\text{m}$, la focalización depende de la geometría y del tipo de cañón.

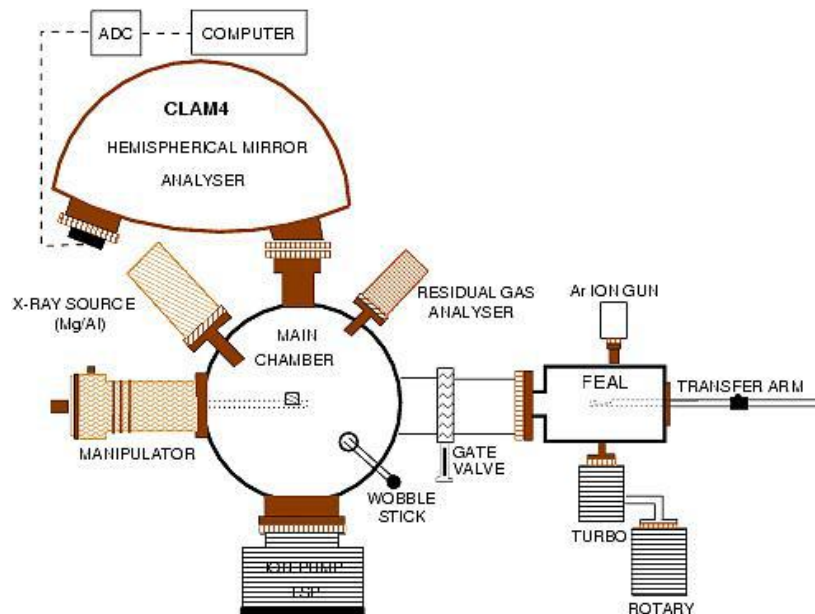


Figura 4.6. Diagrama esquemático de un espectrómetro XPS [107].

Las medidas se realizaron a temperatura ambiente sobre muestras no tratadas previamente y con fotones de 1486.6 eV (línea k_{α} del Al).

4.2 – Medidas de transporte

Las medidas de las diferentes propiedades de transporte, como ser resistividad o curvas IV constituyen una herramienta poderosa para el estudio de materiales cerámicos superconductores, tanto en la caracterización de la calidad de la muestra como para el estudio de las propiedades superconductoras.

Más específicamente, la resistividad eléctrica permite verificar las propiedades electrónicas de los materiales y en los sistemas superconductores facilita la observación de una de las propiedades básicas, su temperatura crítica. Este tipo de medida es fundamental para estudiar el mecanismo responsable de las propiedades de transporte de corriente eléctrica en muestras policristalinas permite obtener información sobre la calidad de la muestra y la densidad de corriente. Cuando se desea obtener la temperatura crítica T_c , las medidas deben ser realizadas aplicando bajas corrientes con el objetivo de minimizar los efectos de disipación de calor en los contactos y evitar superar la corriente crítica. Pueden ser realizadas aplicando tanto corriente continua como alterna.

Las medidas de resistencia se llevan a cabo mediante el método de cuatro puntas, utilizando corriente continua. Este método consiste en colocar cuatro contactos sobre la muestra, dos para introducir la corriente (exterior) y los dos restantes para medir la diferencia de potencial generada por dicha corriente (interior). Fue desarrollada originalmente por Lord Kelvin y perfeccionada por Frank Wenner a comienzos del siglo XX, quien lo utilizó para medir

la resistividad de muestras de tierra. También se utiliza en la industria de los semiconductores para controlar el proceso de producción. Este método permite minimizar la contribución a la resistencia por los contactos y el efecto resistivo de los cables, lo cual es muy importante en el estudio de superconductores, donde los voltajes a medir son muy pequeños. Además, los potenciales de contacto pueden variar con la temperatura, por lo cual es útil implementar una forma de medida independiente de éstos. También permite medir en una región donde la corriente es uniforme.

El proceso de deposición de contactos fue evolucionando a lo largo del trabajo buscando mayor eficacia en las medidas resistivas. Se comenzó utilizando pistas de plata sobre la muestra redonda. Este sistema no fue suficiente para lograr un buen contacto, probablemente debido a la porosidad de la muestra. Se continuó con un depósito de pistas de oro sobre la muestra redonda, como se observa en la figura 4.7. El porta-muestra posee cuatro caminos de cobre cuyos extremos forman un cuadrado. La muestra se coloca en el centro del cuadrado y mediante pintura de plata se extiende el contacto del oro al camino de cobre. Nuevamente el método no funcionó, principalmente por el tipo de porta muestra utilizado, el cual no permitía una buena conducción del calor.



Figura 4.7 - Porta-muestras y muestra: primer caso estudiado

El sistema se modificó para obtener el mostrado en la figura 4.8. La muestra es cortada en forma de prisma de aproximadamente 2 mm de ancho por $8 - 9\text{ mm}$ de largo. Sobre la muestra se depositan cuatro puntos equidistantes con pintura de plata (Pintura conductora a base de plata D-LTA) y se cocina a $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante media hora, con el fin de que la pintura difundiera hacia el interior de la muestra generando un buen contacto. Para saber si la pintura difundió en forma adecuada se debe medir la resistencia entre los puntos, que debe ser del orden de $1\ \Omega$. Luego se adhieren a cada punto, 4 cables de espesor 0.1 mm y largo aproximado de 3 cm , utilizando pintura de plata. El sistema se vuelve a cocinar a $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 3 horas. Como el barnizado de los cables no soporta temperaturas mayores a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, se disminuye la temperatura aumentando el tiempo de cocinado para lograr una correcta difusión.

Se probó un segundo método de deposición de los puntos de plata, lijando primero la muestra para eliminar contaminaciones en la superficie y tallando luego cuatro surcos equidistantes, sobre los cuales se colocan los puntos de pintura de plata. El resto del procedimiento es el indicado en el párrafo anterior. Qué tipo de procedimiento es más conveniente en cada caso, se detalla con los resultados de la caracterización eléctrica. Este

cambio es motivado por reportes encontrados en la literatura [116] que indican que en ciertas ocasiones las medidas resistivas presentan una componente de superficie semiconductor.

Luego de preparada la muestra, la misma se coloca en un soporte diseñado específicamente para el crióstato. El mismo es una plaqueta de cobre de $2.5\text{ cm} \times 1.5\text{ cm}$, con un complemento de teflón en una esquina donde se coloca el conector. Se eligió cobre por ser buen conductor del calor, esencial para mantener la muestra termalizada. La muestra se adhiere a la superficie de cobre utilizando esmalte de uñas y los cuatro cables son soldados a un conector, el cual se enchufa en el soporte del crióstato. El sistema del crióstato se detalla más adelante (sección 4.4).

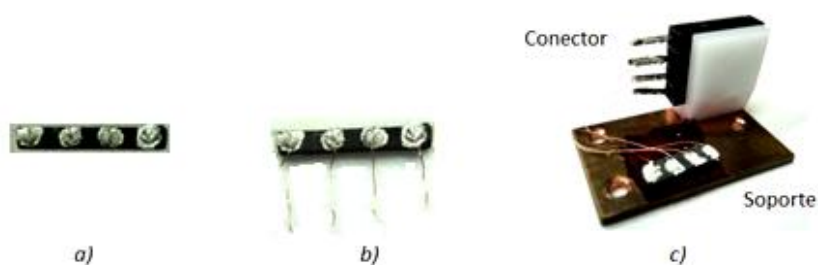


Figura 4.8 - Preparación de la muestra para medidas eléctricas: a) primera etapa: cocinada de puntos, b) segunda etapa: pegado de cables, y c) adhesión en el soporte.

La fuente de corriente empleada es una fuente Keithley modelo 6221 controlada por ordenador a través de una entrada IEEE. Permite estabilizar corrientes entre 5 nA y 100 mA y realizar cambios instantáneos de magnitud y sentido de la corriente. En general, la intensidad utilizada para las medidas fue de 1 mA . La lectura del voltaje se realiza con un nano-voltímetro Keithley modelo 2182a, diseñado para operar en conjunto con la fuente de corriente, también controlado por la PC, con una precisión de $\pm 10\text{ nV}$. La diferencia de potencial se obtiene en modo *delta*, promediando las lecturas de voltaje tomadas con corriente en sentido positivo $V(I+)$ y en sentido negativo $V(I-)$ para anular posibles efectos termo-eléctricos en los contactos, es decir:

$$V = \frac{V(I+) - V(I-)}{2}$$

Determinando el voltaje y conociendo la corriente, la resistencia efectiva se obtiene de forma inmediata. A partir de la geometría específica de cada muestra puede ser determinada la resistividad.

Utilizando el mismo sistema se pueden relevar curvas IV . En este caso se coloca el sistema a una temperatura fija y se mide el voltaje en función de la corriente.

4.3 – Construcción de un Susceptómetro

Para el estudio de las propiedades magnéticas de un superconductor es necesario contar con un Susceptómetro magnético. Por ello, se construyó un Susceptómetro AC que permite determinar una cantidad proporcional a la susceptibilidad magnética. El mismo opera en un rango de frecuencias entre 100 Hz y 100 kHz , valores cuadráticos medios de campo

entre 0 y 2 Oe, y anexo a un sistema de bajas temperaturas puede registrar valores entre 10 K y temperatura ambiente. A continuación se describe el diseño, funcionamiento y construcción del dispositivo, así como un testeo de su correcto funcionamiento.

4.3.1 Diseño del Susceptómetro

Los instrumentos comerciales para medición de susceptibilidad y magnetización presentan limitaciones para frecuencias de trabajo mayores a 10 kHz, lo que limita el estudio de ciertos fenómenos como por ejemplo relajaciones magnéticas. A su vez, los sistemas comerciales presentan altos costos y no se cuenta con ellos en nuestro país. Estos son algunos de los motivos por los cuales se consideró conveniente diseñar y construir un sistema que permita medir la susceptibilidad magnética.

El sistema consta de un bobinado primario y dos bobinas secundarias enrolladas en oposición y conectadas en serie entre sí. El sistema de bobinas debe ser adaptado a un crióstato (se detalla en la sección 4.4) y trabaja en conexión a dos Amplificadores Lock-In (*Modelo 5209 Princeton Applied Research*), un generador de funciones (Tektronix modelo AFG 3021b), una PC y un sensor de temperatura. En algunos casos puede ser necesario un amplificador de potencia. Este sistema se denomina arreglo *Gradiómetro de Primer Orden* y se puede observar en la figura 4.9. La bobina primaria genera un campo magnético AC en su interior, el cual induce en las bobinas secundarias una diferencia de potencial. Esta diferencia de potencial es proporcional al cambio en el flujo magnético y por ende proporcional a la frecuencia y la inductancia mutua entre el bobinado primario y secundario, encontrándose un desfase de 90 grados entre la señal de entrada y salida. Como las bobinas secundarias se encuentran en oposición sobre el eje de la bobina primaria, las señales por ruido externo (producido por fuentes lejanas de campo magnético) son iguales y opuestas, por lo cual se cancelan. Sin embargo, la función primordial de esta configuración es la de generar un voltaje en el caso de desbalance de flujo entre ambos secundarios, permitiendo medir la respuesta de un material magnético colocado sobre uno de los extremos.

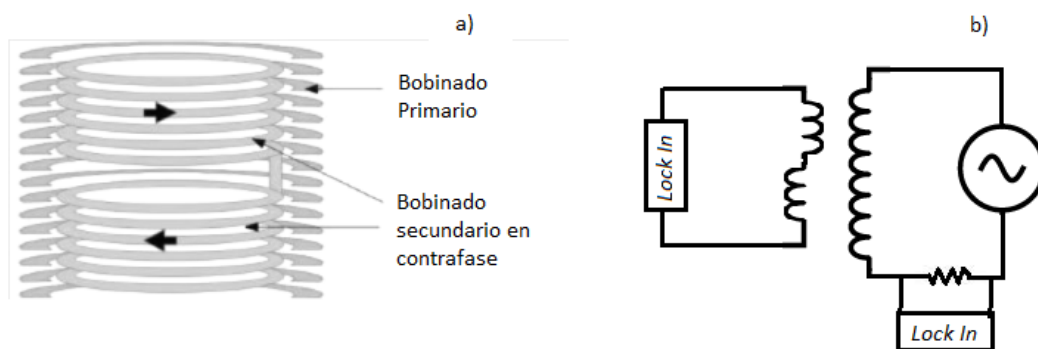


Figura 4.9 - Gradiómetro de primer orden, a) esquema del montaje físico, y b) Circuito correspondiente.

El transformador solenoidal es colocado dentro de un crióstato CRYO de ciclo cerrado. La bobina primaria se conecta en serie a una resistencia y una fuente de voltaje o corriente (generador de funciones). El bobinado secundario es conectado a un *Lock In*, para monitorear

tanto parte real como imaginaria del voltaje inducido. La resistencia es también monitoreada mediante un segundo *Lock In*, para obtener la corriente que circula por la bobina primaria. Ambos *Lock In* se conectan entre sí y al generador de funciones para monitorear la fase de referencia. La salida de los *Lock in* es conectada a la PC. Por otro lado el controlador de temperatura (que regula y mide la temperatura) es también conectado a la PC. Todo el sistema se esquematiza en el diagrama de bloques de la figura 4.10.

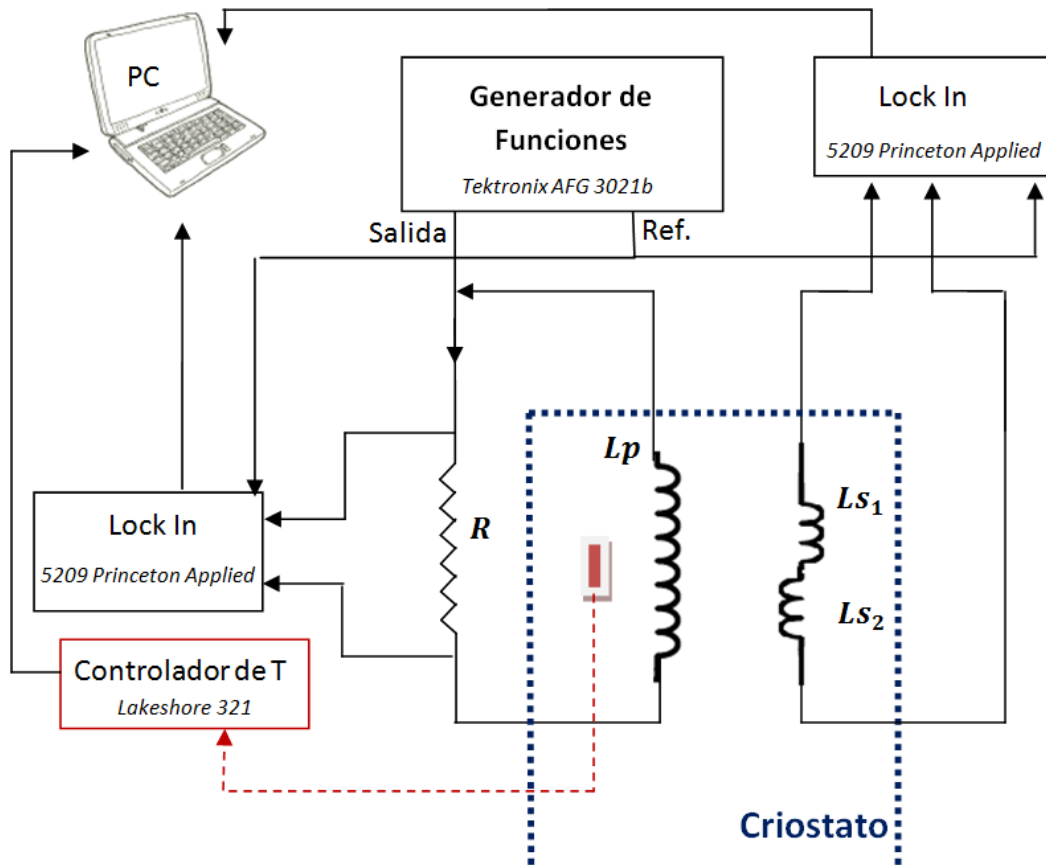


Figura 4.10 - Diagrama de Bloques del susceptómetro magnético.

El sistema descrito puede ser utilizado de dos formas; en una de ellas, el sistema es lo suficientemente pequeño como para ser apoyado sobre la muestra, en la otra el sistema es de dimensiones mayores, permitiendo colocar un trozo de la muestra dentro de cada bobina que compone el secundario. Este último es más preciso y permite obtener una cuantificación de la susceptibilidad, pero necesita de un crióstato de ciclo abierto, ya que la muestra debe desplazarse entre ambos secundarios para cada valor de temperatura. En los crióstatos de ciclo cerrado, no es posible mover la muestra de lugar durante la medida, pero puede implementarse realizando dos medidas. Primero la muestra se coloca dentro de uno de los secundarios y se mide en función de la temperatura. Luego la muestra se mueve al otro secundario y se vuelve a medir en función de la temperatura, para finalmente restar ambas medidas. Se debe tener un gran cuidado en la estabilización de la temperatura de la muestra y controlar la posición de ésta en el centro de cada bobina con precisión. Debido a estas dificultades se optó por el primer método, que permite obtener un voltaje proporcional a la susceptibilidad, con una correcta determinación de la temperatura crítica y del ancho de la

transición. A su vez, considerando medidas realizadas con la misma geometría, se puede obtener de forma comparativa qué muestra presenta mayor fracción superconductora.

4.3.2 Funcionamiento del Susceptómetro [117].

Si el sistema de bobinas se coloca sobre una muestra no superconductora, las líneas de campo en la bobina primaria no se alteran y el flujo magnético que pasa por cada uno de los secundarios en oposición es el mismo, resultando una diferencia de potencial nula, como muestra la figura 4.11b. Cuando la muestra se vuelve superconductora, la misma expulsa las líneas de flujo de su interior creando localmente un campo igual y opuesto al aplicado producido por las supercorrientes (efecto Meissner). Esto produce un desbalance de flujo entre las bobinas secundarias, disminuyendo el flujo en la bobina más cercana a la muestra, con respecto a la más alejada (como se observa en la figura 4.11c). Dicha diferencia de potencial está relacionada con la susceptibilidad magnética de la muestra.

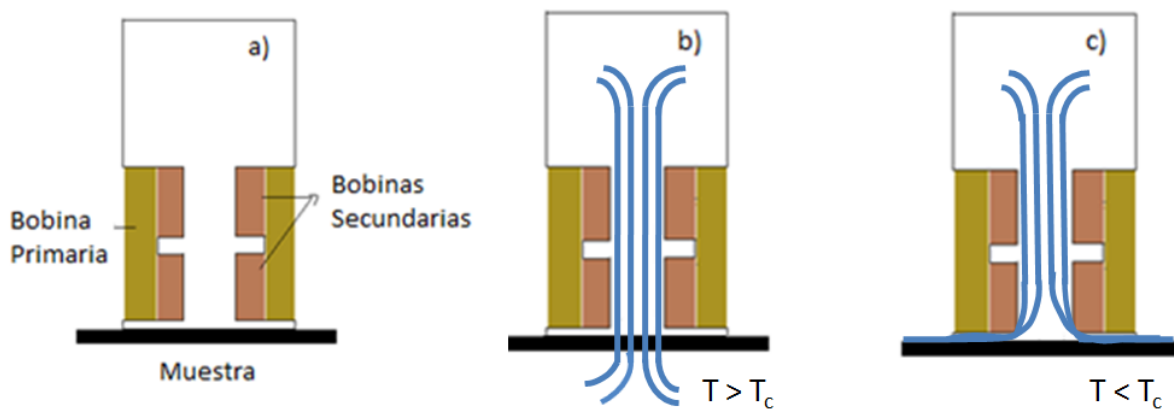


Figura 4.11 - a) Geometría de medida, b) líneas de campo para muestras no magnéticas, y c) líneas de campo para muestras superconductoras.

Entonces, si la señal de entrada es una corriente sinusoidal caracterizada por frecuencia ω , fase φ y amplitud i_0 , el voltaje en el secundario V_s verifica:

$$V_s(t) = -\frac{d\phi_m}{dt} = -M_1 i_0 \omega \cos(\omega t + \varphi) + M_2 i_0 \omega \cos(\omega t + \varphi) \quad (4.1)$$

Donde M_1 es la inductancia mutua entre el primario y el secundario 1, y M_2 la inductancia mutua entre el primario y el secundario 2. Si las bobinas secundarias son iguales y no hay muestra, entonces $M_1 = M_2$, y por ende $V_s(t) = 0$.

Sea la bobina 2, la bobina más próxima a la muestra. Cuando la muestra se vuelve superconductora, su inductancia mutua cambia respecto a su valor inicial adicionando un término proporcional a la susceptibilidad de la muestra χ (diamagnética) y un factor geométrico C .

$$M_2 = (1 + C\chi)M_1 \quad (4.2)$$

Sustituyendo en (4.1), se obtiene:

$$V_s(t) = \chi CM_1 i_0 \omega \cos(\omega t + \varphi) \quad (4.3)$$

Donde CM_1 se puede considerar una única constante A que depende de la geometría del problema, tamaño de la muestra y de la bobina, y de la masa de la muestra. La fase φ de la corriente en el primario con respecto a la señal de referencia, depende de la resistencia, inductancia y auto-capacitancia del sistema. Para obtener una separación correcta de las partes real e imaginaria de la fem inducida en el secundario, dicha fase debe ser nula. A esto le denomina ajustar la fase o cerarla. El *Lock In* posee una opción que permite ajustar la fase (llevarla a cero), con la ayuda de un relé en serie con los secundarios.

Siendo la susceptibilidad un número complejo, se puede escribir en términos de módulo $|\chi|$ y fase ϕ_χ , de modo que las partes real e imaginaria de la amplitud de la diferencia de potencial (V_s' y V_s'' respectivamente), detectada por el *Lock in* en el secundario puede ser escrita como:

$$V_s'(t) = A|\chi|i_0\omega\cos(\phi_\chi), \quad V_s''(t) = A|\chi|i_0\omega\sin(\phi_\chi) \quad (4.4)$$

Entonces, la parte real e imaginaria de la susceptibilidad por unidad de masa quedan determinadas por:

$$\chi' = \frac{V_s'}{A\omega i_0} = \frac{A'V_s'}{\omega m H_{rms}}, \quad \chi'' = \frac{V_s''}{A\omega i_0} = \frac{A'V_s''}{\omega m H_{rms}} \quad (4.5)$$

Donde m es la masa de la muestra y A' es una nueva constante relacionada con A , m y H_{rms} que permite trabajar en función de la masa de la muestra y el campo magnético rms. Para completar el estudio se debe determinar la constante A o A' , para lo que se necesita de una muestra de calibración. En el sistema descrito esto es prácticamente imposible y por ello se obtienen sólo medidas proporcionales a la susceptibilidad. Para obtener la constante de proporcionalidad se debería trabajar con muestras exactamente iguales en todas las dimensiones (forma, tamaño y masa), la bobina ser colocada en la misma posición, para tener la misma distribución de líneas de flujo, y el sistema ser calibrado con una muestra también igual. Todos constituyen requisitos que en la práctica son difíciles de alcanzar.

Entonces, registrando la diferencia de potencial real e imaginaria en el secundario y la diferencia de potencial en una resistencia en serie con la bobina primaria, se pueden calcular los cocientes $V_s'/\omega i_0$ y $V_s''/\omega i_0$, obteniendo así la susceptibilidad real e imaginaria a menos de un factor geométrico (χ'/A y χ''/A).

4.3.3 Fabricación del Susceptómetro. Resultados

a. Diseño del transformador sinusoidal: Bobinado Secundario.

Para el diseño físico del soporte de la bobina se deben tener en cuenta aspectos mecánicos y eléctricos del sistema. Para la determinación del tamaño de la bobina se debe considerar que el sistema completo debe ser apoyado en el centro de la muestra, para así poder despreciar los efectos de borde. Para ello el diámetro de la bobina primaria debe ser

menor al diámetro de las muestras (1 cm). La altura de la bobina también está restringida. Ésta debe ser lo más pequeña posible ya que la muestra es colocada bajo y no dentro de ella.

Tanto los bobinados primarios como secundarios son realizados sobre el mismo carretel, el cual es moldeado a través de una resina acetática resistente a las bajas temperaturas (Taller mecánico, Instituto de Física, Facultad de Ingeniería). La resistencia de la resina fue testeada en múltiples ciclos térmicos. Teniendo en cuenta las restricciones anteriores y la capacidad de tornearse el material, se utilizó el diseño del carretel que se muestra en la figura 4.12. Se fabricaron cuatro bobinas con la geometría de la figura 4.12, cuyas dimensiones específicas se detallan en la tabla 4.1. Se realizaron dos bobinas de cada tamaño para tener un repuesto de la misma en caso de ruptura.

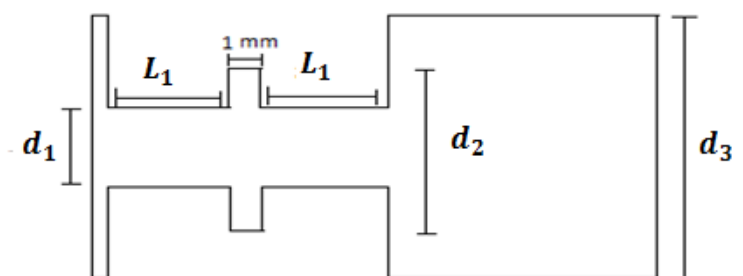


Figura 4.12 - Diseño de la bobina utilizada.

Tabla 4.1 - Dimensiones de las bobinas fabricadas.

	L_1	d_1	d_2	d_3
Bobina 1 y 2	3 mm	3 mm	6 mm	9 mm
Bobina 3 y 4	2 mm	2 mm	4 mm	6 mm

Desde el punto de vista eléctrico, la inductancia del sistema debe ser tal que el mismo pueda operar lejos de la frecuencia de resonancia. Cerca de esta última, la impedancia depende fuertemente de la frecuencia y esto genera que al utilizar una fuente de voltaje, la intensidad de corriente varíe y con ello el campo magnético, y no se verifique la relación (4.5). Para mantener el sistema fuera de este régimen, se realiza un cálculo estimativo de la inductancia máxima que puede tener el sistema. Asignando una capacitancia efectiva al sistema de 100 pF, estimada por encima del valor real, para una frecuencia de resonancia de 1 MHz, la inductancia del sistema debe ser menor a 250 μH . Con los tamaños de las bobinas seleccionadas y los cables utilizados, las inductancias teóricas deberían rondar entre 100 – 150 μH .

El bobinado se realiza utilizando un bobinador (figura 4.13). El hilo es colocado en un soporte como se puede observar en la figura 4.13 y a través de un resorte que absorbe las tensiones se facilita el enrollado del hilo en la bobina evitando el quiebre del mismo. El carretel es colocado en un soporte rotatorio que, mediante un sistema de poleas y un contador, permite contar las vueltas. Las bobinas con dimensiones menores resultaron más eficaces para la correcta determinación de la temperatura crítica, por ello se describe a continuación el

proceso de fabricación de la bobina 3. Los efectos de borde en las bobinas de mayor tamaño producen un corrimiento en la determinación de la temperatura crítica.

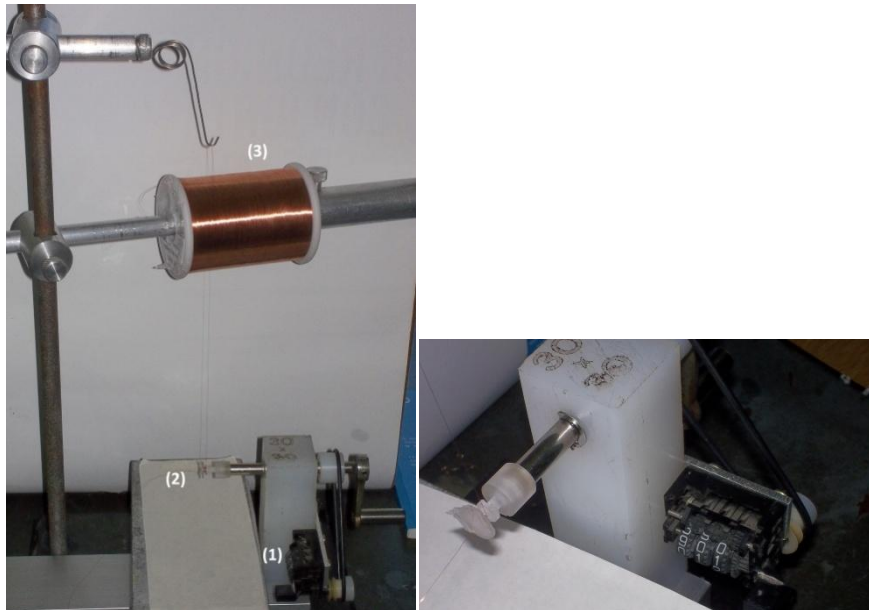


Figura 4.13 - Bobinador: dispositivo utilizado para bobinar las bobinas, junto con una imagen de cómo debe ser colocada una bobina, (1) contador de vueltas, (2) bobina, (3) hilo de bobinar.

El bobinado secundario se realiza con un hilo de cobre de diámetro 0.1 mm , en las dos depresiones de 2 mm de largo. Sobre cada una de ellas se bobinaron 17 capas con un promedio de 20 vueltas cada una, y un número total de 340 vueltas. Al final de las 17 capas se barnizó para fijar el bobinado. Una vez finalizados los bobinados secundarios, se realizan contactos para testear la sensibilidad del bobinado. En la figura 4.14 se puede observar una foto de molde inicial y del bobinado secundario finalizado.



Figura 4.14 - Foto de la bobina pronta para calibrar.

El sistema es testado dentro de una bobina primaria de prueba, donde a su vez se realiza la compensación del mismo. Para ello se arma el circuito de la figura 4.15. La bobina primaria es conectada por una resistencia ($1\text{ k}\Omega$) a una generador de funciones. El rol de la resistencia es aumentar la impedancia volviendo despreciable su variación con la frecuencia y a su vez, permite medir la intensidad que circula por el bobinado primario. El voltaje en la resistencia es monitoreado con un *Lock in*. Por otro lado se coloca la bobina secundaria dentro

y sobre el eje de la bobina primaria, y se conecta a un segundo *Lock In*, donde la señal es amplificada y filtrada. En el medidor del *Lock In* se mide el voltaje en la bobina secundaria.

Obtener un sistema donde ambas bobinas secundarias son exactamente iguales es prácticamente imposible. Por ello en la ausencia de muestra existe un voltaje no nulo en el secundario. Una forma de eliminar dicho voltaje es proceder a la compensación. La misma consiste en variar el número de espiras en la bobina secundaria descompensada para lograr un voltaje cero al colocar el sistema en el centro de la bobina primaria. Por esto último es siempre importante dejar una porción de cable extra antes y después del enrollado.

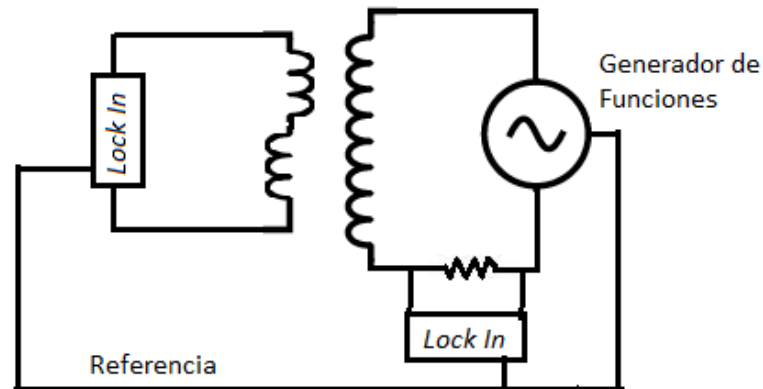


Figura 4.15 - Circuito para el testeo de la bobina secundaria (sensibilidad, frecuencia de resonancia, y compensación).

Una vez compensado el número de vueltas el sistema se vuelve a probar y se repite el procedimiento hasta conseguir voltaje cero, cuando el secundario se encuentra sobre el eje y en el centro de la bobina primaria de prueba. Muchas veces la compensación del sistema presenta dificultades y no se logra un voltaje nulo. Por ello esto se complementa con una medida en vacío (sin muestra) una vez finalizado el susceptómetro. Dicha medida se considera una señal de fondo que se debe sustraer a cada medición. En este caso, el voltaje obtenido para una señal de entrada de 400 mV y frecuencia de 1007 Hz fue de $2\text{ }\mu\text{V}$, lo que se considera una buena sensibilidad para realizar las medidas. En la bobina 4 se obtuvo una sensibilidad de $1\text{ }\mu\text{V}$.

b. Diseño del transformador sinusoidal: Bobinado Primario.

El bobinado primario fue realizado sobre el mismo soporte. Para ello se nivelaron ambas bobinas secundarias hasta el tabique utilizando cinta de papel sobre la cual se colocó una cinta plástica más consistente para lograr una mayor uniformidad de la superficie. Esto también se puede lograr con una capa de barniz. Las dos etapas de este proceso se pueden observar en la figura 4.16a y b. La bobina primaria se realizó con un hilo de cobre de 0.25 mm y posee cuatro capas, con un promedio de 17 vueltas por capa y un total de 66 vueltas. Los detalles específicos de cantidad de vueltas y resistencia del bobinado primario y secundario para las cuatro bobinas fabricadas, se encuentran en la tabla 4.2. El bobinado primario también es fijado con barniz y recubierto con cinta por mayor seguridad.

Una vez finalizados ambos bobinados se realiza el conector; los cables se trenzan dos a dos con el fin de eliminar ruidos inducidos y salen por el extremo opuesto al bobinado secundario. Los mismos se colocan dentro de una vaina termo-retractable, para darle seguridad y consistencia al conector, evitando posibles quiebres. Los extremos de los cuatro cables son soldados a un conector (Figura 4.15d).

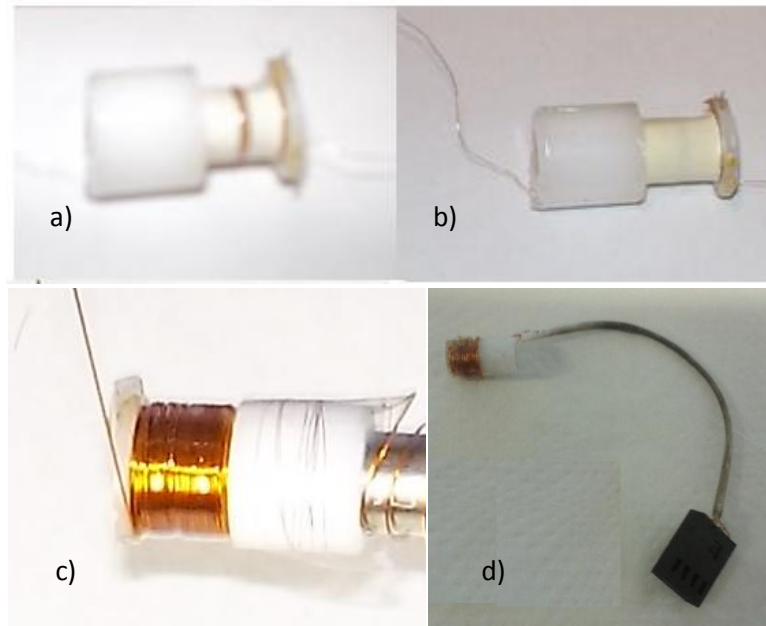


Figura 4.16 - Fotos del proceso de fabricación: a) y b) Preparación de la bobina para el bobinado primario, c) Bobinado primario, d) sistema finalizado.

Tabla 4.2 - Especificaciones de las bobinas fabricadas.

	N vueltas 1ro	N vueltas 2dario	R 1rio (Ω)	R 2dario (Ω)
Bobina 1	196	554	(2.9 ± 0.1)	(61.9 ± 0.1)
Bobina 2	137	520	(2.9 ± 0.1)	(61.9 ± 0.1)
Bobina 3	66	340	(1.1 ± 0.1)	(26.7 ± 0.1)
Bobina 4	104	350	(1.5 ± 0.1)	(33.5 ± 0.1)

El campo magnético en el interior de una bobina no es exactamente uniforme, sino que comienza a decaer en los extremos. Si las bobinas secundarias se encuentran en la región de decaimiento no se puede asegurar un campo uniforme e igual en los dos secundarios. Por lo tanto es necesario garantizar la mayor extensión posible en la uniformidad del campo. El sistema podría mejorarse colocando dos bobinas pequeñas en los extremos de la bobina primaria para lograr que el campo en el interior de la bobina sea uniforme y no comience a decaer en la posición de las bobinas secundarias.

c. Testeo del funcionamiento del Susceptómetro.

Es importante encontrar la frecuencia de resonancia en la que opera el sistema ya que al realizar medidas, se debe trabajar lejos de esta frecuencia. Para ello se releva la curva de

voltaje en el secundario en relación al voltaje en la resistencia, en función de la frecuencia, antes de realizar el bobinado primario y luego de ello. Lo primero constituye una caracterización intermedia para asegurar la correcta evolución de la fabricación y la última una caracterización en frecuencia del instrumental. El voltaje en la resistencia es estudiado por ser proporcional a la corriente y por lo tanto al campo magnético dentro del primario. Además es necesario testear la sensibilidad del sistema, es decir, determinar la señal de fondo debido a la descompensación en los secundarios o a la no uniformidad en el primario, para diferentes rangos de temperatura y valores iniciales de las medidas. Esta medida se toma como una señal de fondo a restar a las medidas magnéticas, de modo de obtener únicamente la contribución de la muestra.

Utilizando el circuito de la figura 4.15 se releva la curva de voltaje en el secundario con respecto al voltaje en la resistencia en función de la frecuencia, utilizando frecuencias entre 107 Hz y 90007 Hz. Es importante que las frecuencias utilizadas no sean múltiplos de 50 Hz, para evitar los ruidos (armónicos) de la red eléctrica. Los resultados para las bobinas 3 y 4 se muestran en la figura 4.17. Se observa que no se encuentra frecuencia de resonancia: en todo el rango de frecuencias permitido por los *Lock in* el comportamiento es lineal. Ambos sistemas son operables en cualquier frecuencia entre 100 Hz y 100 kHz, estando limitado el estudio sólo por el rango de trabajo del *Lock in* utilizado.

También se debe determinar la sensibilidad del sistema. En el caso de la bobina 3 la sensibilidad aumentó a 20 μV al someter el sistema a una señal de 400 mV y 1007 Hz, este aumento también puede ser explicado por la falta de uniformidad en la bobina primaria. Para el caso de la bobina 4, la señal por defecto es de 6 μV al someter el sistema a los mismos parámetros iniciales. Se realizan medidas de fondo, es decir sin muestra, en función de la temperatura, para quitar de la medida real cualquier efecto magnético que no sea contribución de la muestra.

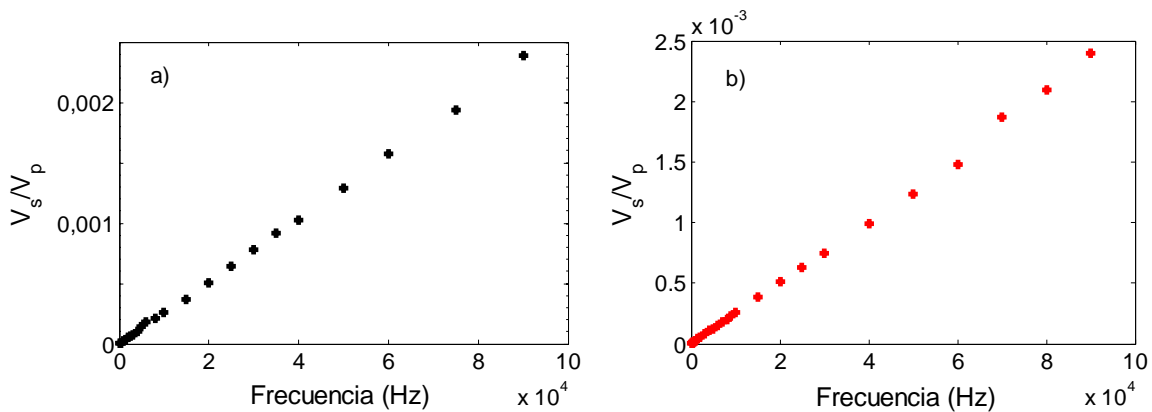


Figura 4.17 - Curva de voltaje en la bobina secundaria respecto al voltaje en la resistencia (V_p) en función de la frecuencia para a) Bobina 3 y b) Bobina 4.

En la figuras 4.18a y 4.18b se muestran las medidas de la señal de fondo en función de la temperatura para las bobinas 3 y 4. Las mismas se obtuvieron fabricando una muestra no magnética, con condiciones iniciales de 400 mV y 1007 Hz, con temperaturas entre 300 – 8 K a una tasa de variación de la temperatura de 1 K/min.

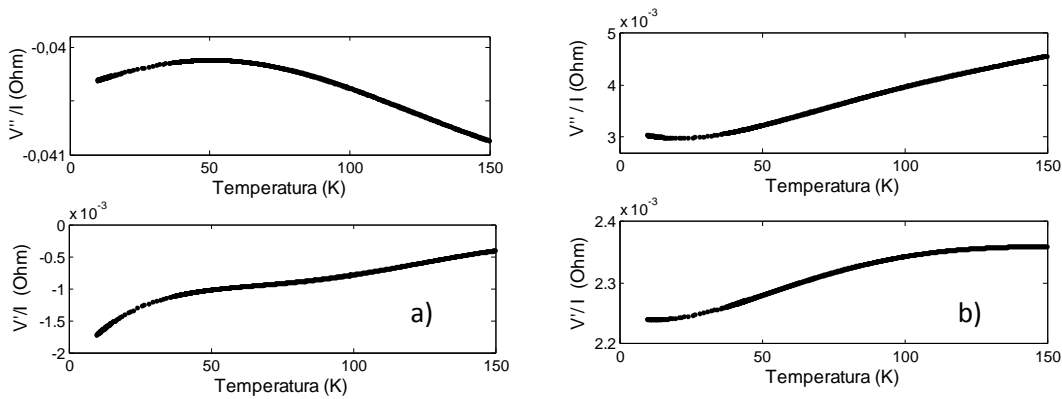


Figura 4.18 - Diferencia de potencial en el secundario respecto a la intensidad (V_c/I_0) en función de la temperatura para el ruido de a) bobina 3 y b) bobina 4, para una señal de entrada de 400 mV y 1007 Hz.

4.4 – Medidas a bajas temperaturas: Adaptación del crióstato para medidas Eléctricas y Magnéticas.

Para poder observar las propiedades superconductoras es necesario relevar la curva de las diferentes propiedades físicas (resistencia efectiva, susceptibilidad, etc.) en función de la temperatura. Al tratarse de superconductores de alta temperatura crítica, el rango de temperaturas debe abarcar desde la temperatura ambiente hasta unos pocos grados Kelvin. Para ello es necesario que la medida se realice dentro de un sistema criogénico capaz de regular y alcanzar temperaturas del orden de los 10 K.

En la figura 4.19 se muestra un esquema de bloques con las principales componentes en el control de la temperatura del sistema. El sistema de medida a bajas temperaturas consta de una criogénica de ciclo cerrado compuesta por un Crióstato CRYO de ciclo cerrado, que funciona en conjunto a un compresor 8200 CRYO – CRYOGENICS, un controlador de temperatura LAKESHORE 321 y una bomba de vacío HI-CUBE (PFEIFFER VACUUM).

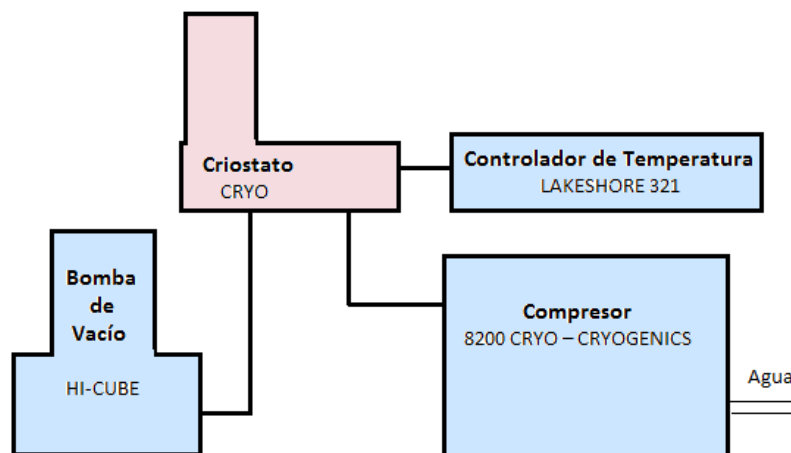


Figura 4.19 - Diagrama de bloques del equipamiento necesario para el control de la temperatura.

La muestra se coloca dentro del crióstato de acero inoxidable (CRYO). Se habla de crióstato cuando el sistema se enfría gracias a un líquido o gas criogénico generado en un sistema auxiliar liquefactor. El crióstato debe por un lado estar en conexión al sistema de refrigeración conformado por el compresor, refrigerador y bomba de vacío, y luego a un sistema para controlar, variar y medir la temperatura de la muestra: horno y controlador de temperatura. Por último, es necesario un diseño específico para montar las diferentes experiencias dentro del mismo.

El equipamiento criogénico utiliza el ciclo termodinámico de Gifford-McMahon, basado principalmente en procesos de expansión y compresión entre dos fuentes de alta y baja presión. Utiliza un compresor de gas y un cilindro de expansión conectados térmicamente a través de un recipiente de intercambio térmico. El gas refrigerado es helio, usado en razón de su alta eficiencia, necesaria para alcanzar temperaturas de unos pocos grados Kelvin. Para que el ciclo permita un intercambio térmico eficiente con la muestra es necesario un alto vacío dentro del crióstato. La disminución de la conductividad térmica por convección garantiza una mayor eficiencia en la refrigeración. Esto se logra asegurando un alto vacío durante el enfriamiento de la muestra. Para lograrlo se utiliza una estación de vacío con una bomba (HI-CUBE, PFERIFFER VACUM). La misma alcanza presiones de hasta 10^{-6} Torr. A bajas temperaturas la radiación se vuelve el mecanismo de transporte de calor predominante, por lo cual el sistema tiene una camisa metálica que atenúa las pérdidas por radiación.

El crióstato está compuesto por un dedo frío, que se enfría por contacto directo con el criógeno (líquido o gas que refrigera) y la muestra se coloca en contacto con el dedo frío. Sobre este mismo dedo se encuentra un calefactor u horno, así como el sensor de temperatura. Un esquema del interior del crióstato se muestra en la figura 4.20.

Una de las consideraciones más importantes en las medidas en función de la temperatura, consiste en lograr que el cambio en la misma sea lo más lento posible. Esto asegura que la muestra no abandona (o se encuentra lo más próximo posible) el estado de equilibrio y que el valor que registra la temperatura del sensor es efectivamente la temperatura de la muestra. Cuanto menor es la tasa de variación de la temperatura más próximo al equilibrio térmico se encuentra la muestra, dependiendo de la conductividad térmica del material. Al trabajar con materiales cerámicos de baja conductividad, se necesitan tasas de variación de temperaturas bajas. El cambio en la temperatura debe ser además de lento, constante. Para lograr una tasa constante de variación de la temperatura, se debe tener un sistema de regulación. Esto se logra mediante la utilización de un calefactor (resistencia adherida al dedo frío del crióstato) que entrega calor al sistema regulado por el controlador de temperatura (LAKESHORE mod 321). El controlador de temperatura permite regular la potencia que se le entrega a la resistencia del horno (25Ω), entre potencia alta (máximo de $25 W$) y potencia baja (máximo de $2.5 W$), en función de la temperatura deseada (denominado Set Point) así como la tasa de variación.

El conjunto de estos sistemas opera en un rango de temperatura entre $8 K$ y $473 K$ en un estado óptimo de sus componentes, donde el límite inferior es impuesto por el ciclo termodinámico y el superior por los materiales con que está fabricado el sistema. El deterioro del gas utilizado, así como demás componentes del sistema puede disminuir dicho rango. En la

práctica, el sistema presenta una correcta regulación hasta 30 K, obteniendo en ciertos casos 8 K y no fue utilizado por encima de los 300 K.

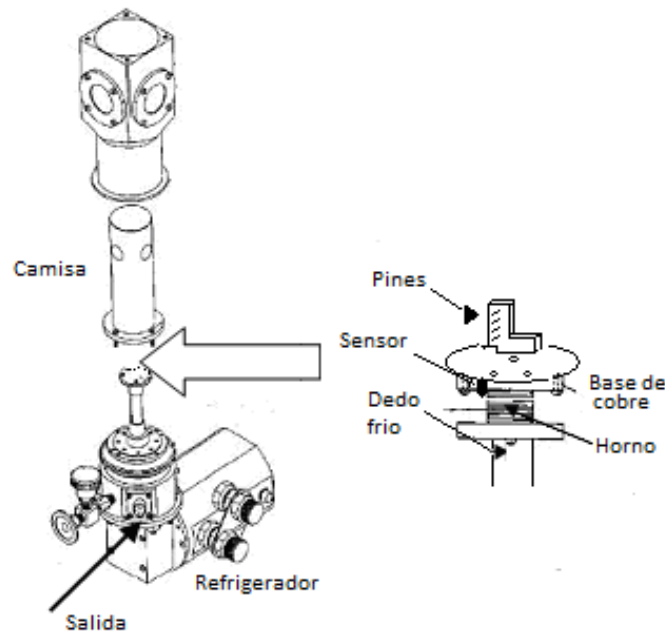


Figura 4.20 - Esquema sobre el interior del crióstato y el porta-muestra.

Sobre la cabeza del dedo frío se encuentra un soporte cilíndrico con base de 5.5 cm de diámetro y pocos milímetros de altura. Apoyado en su cara inferior se encuentra el sensor de temperatura. Esta base se adaptó para posibilitar tanto medidas eléctricas (resistividad en función de la temperatura) como magnéticas (susceptibilidad en función de la temperatura). Sobre la base se atornilla un soporte de teflón sobre el cual se colocan 4 contactos (pines), tal que del lado opuesto salen 4 cables de cobre muy finos que descienden al conector de salida del crióstato. Para la salida de los cables se diseñó una caja metálica que atenúa el ruido electromagnético externo. Sobre la base se perforaron tres orificios para atornillar los soportes específicos de cada tipo de medida. En la figura 4.20 se encuentra un esquema ampliado de la cabeza del dedo frío con el soporte.

4.4.1 Medidas Eléctricas

Para medidas eléctricas se puede observar un esquema del soporte auxiliar en la figura 4.21a y una foto del mismo con una muestra preparada en figura 4.8c. Como ya se mencionó, el porta muestra es una lámina de cobre de 2.5 cm × 1.5 cm, sobre la cual hay un soporte de teflón, donde se coloca el conector. El mismo se coloca de forma que enchufe en los pines y la base se atornilla en 3 puntos, para asegurar un buen contacto térmico entre ambas superficies. Las cuatro conexiones salientes son utilizadas para introducir la corriente en los extremos de la muestra y medir el voltaje con el nano-voltímetro en el centro de la misma. La señal del nano-voltímetro es registrada por la PC utilizando una tarjeta IEEE y la variación de la temperatura utilizando un puerto RS 232, permitiendo relevar la curva de voltaje en función de temperatura.

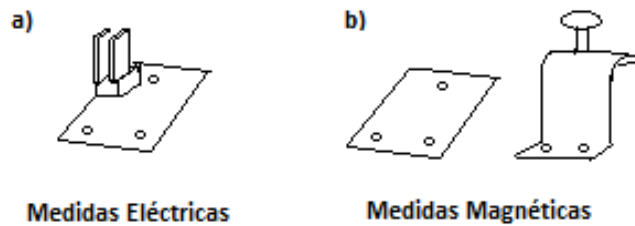


Figura 4.21 - Esquemas de los soportes utilizados para a) medidas eléctricas y b) medidas magnéticas.

4.4.2 Medidas Magnéticas.

Como se observa en la figura 4.21b, el soporte para las medidas magnéticas consta de dos partes, primero un placa de cobre de $2.5\text{ cm} \times 1.5\text{ cm}$ sobre la cual se fija la muestra entera utilizando una cinta doble faz o esmalte de uñas, y se atornilla a la base del crióstato. El segundo soporte, también una placa de cobre doblada en forma de escalón, con dos agujeros en su base que coinciden con los de la primera plaqueta, y uno en su parte superior donde se coloca un tornillo. La segunda parte del soporte se coloca sobre la primera, con el susceptómetro entre la muestra y el tornillo. El tornillo se ajusta para ejercer presión sobre la bobina contra la muestra asegurando contacto durante toda la medida, teniendo cuidado de que la bobina quede lo más centrada posible con la muestra y paralela a la superficie de la misma. En la figura 4.22 se muestran fotos de los sistemas para medidas magnéticas y eléctricas ya colocados en el crióstato.

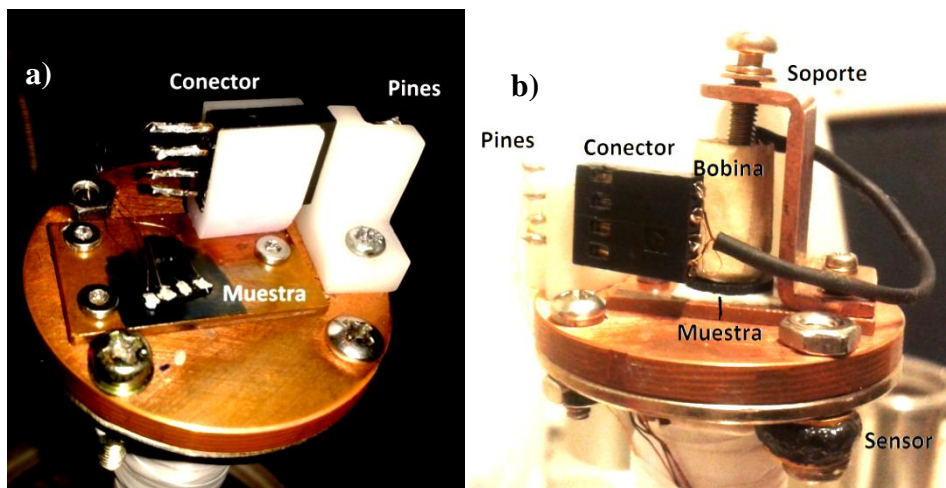


Figura 4.22 - Imágenes de los soportes colocados en el crióstato para a) medidas eléctricas y b) medidas magnéticas.

En la figura 4.23 se completa el diagrama de bloques de la figura 4.19 incluyendo los equipos para las medidas eléctrica y magnética. Dentro del punteado rojo se muestra la conexión en la caja metálica y la conexión de la misma con los equipos. Para el caso magnético, se reproduce el circuito de la figura 4.15. La salida de ambos *Lock In* es conectada a la PC, donde un programa permite la automatización de la medida. Por otro lado el controlador de temperatura (que regula y mide la temperatura del dedo frío) es también conectado a la PC.

En el caso eléctrico, la fuente de corriente se conecta en serie a una resistencia y a los extremos de la muestra, mientras que el nano-voltímetro se conecta en el centro de la muestra. Ambos equipos trabajan en modo delta y se conectan a la PC. La adquisición de medidas se encuentra automatizada mediante un programa en LabView que en el caso eléctrico registra voltaje y temperatura y en el caso magnético componente real e imaginaria del voltaje en el primario y el secundario, así como temperatura.

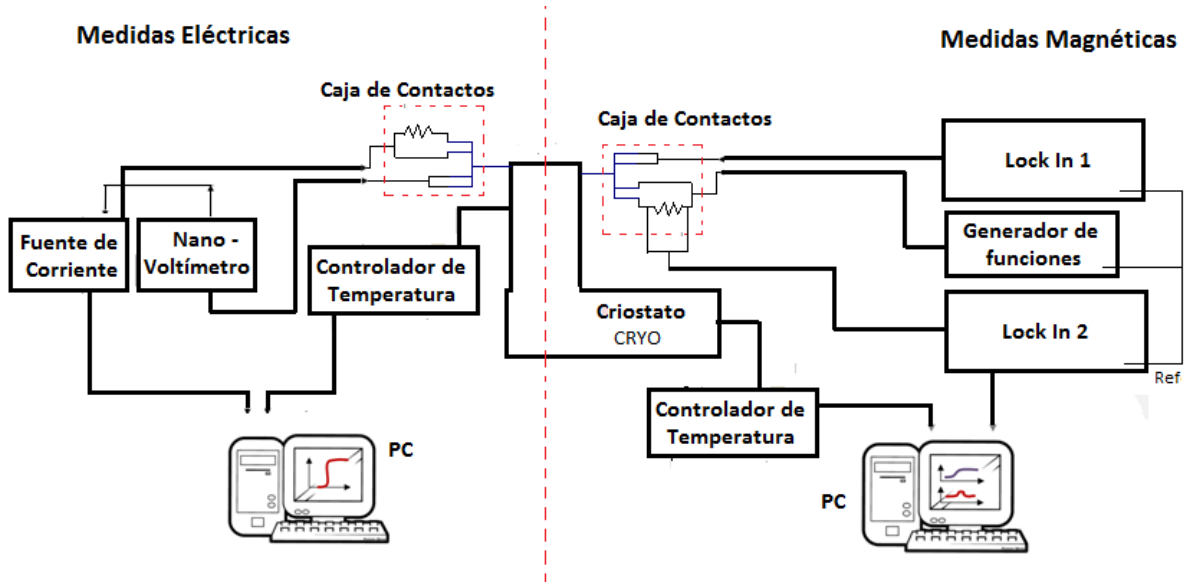


Figura 4.23 - Circuito y caja de conexiones.

CAPÍTULO 5

FABRICACIÓN DE MUESTRAS: CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA Y ESTRUCTURAL PRIMARIA. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

En este capítulo se presenta el proceso de fabricación de muestras por el método convencional de Reacción en Estado Sólido y método Sol Gel. A su vez se muestran los resultados de la caracterización morfológica a través de microscopía electrónica de barrido, donde se estudia la distribución de forma y tamaño de granos. Todo el proceso de fabricación es acompañado de un análisis estructural utilizando difracción por rayos X. Se presentan los principales resultados de dicha caracterización estructural.

5.1 – Fabricación

Se fabricaron muestras cerámicas policristalinas de $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (PYBCO), donde x varía entre 0 y 1, con pasos de 0.1. Esto corresponde a un dopaje sistemático del compuesto YBCO con Praseodimio (Pr). Las muestras se fabricaron utilizando dos métodos: Reacción de estado sólido y sol gel. Se comienza describiendo el proceso global de fabricación, centrándose luego en el detalle de los dos métodos utilizados para la obtención del polvo inicial.

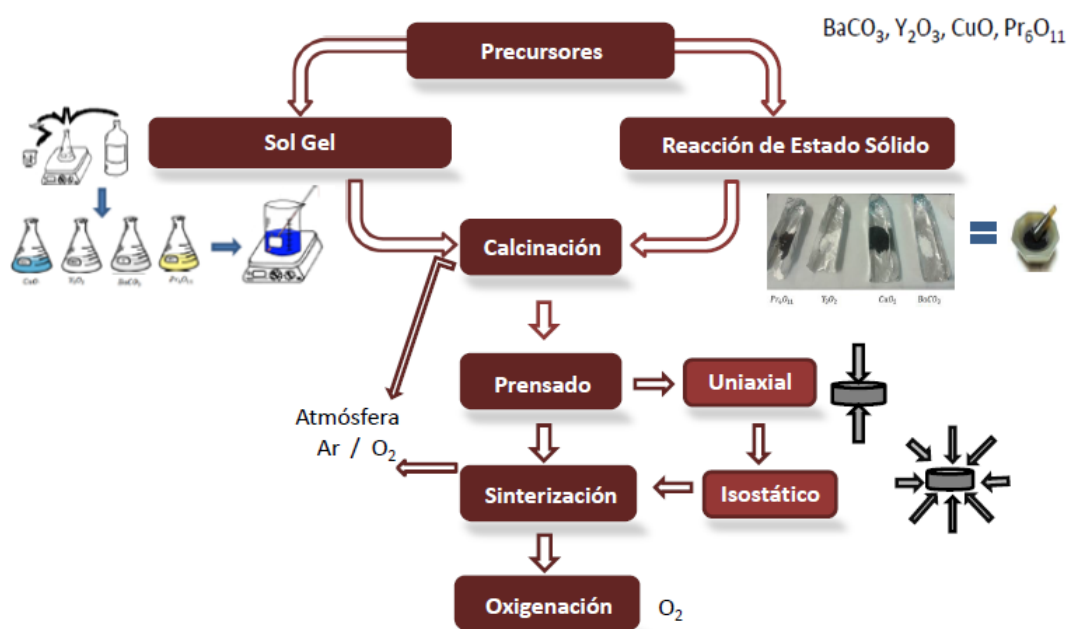


Figura 5.1 - Esquema del proceso global de fabricación de las cerámicas PYBCO.

En la figura 5.1 se muestra el esquema de fabricación completo y en la tabla 5.1 se especifican las condiciones de cada etapa del procesamiento (temperatura, tiempo, presión y atmósfera). Primero, se debe obtener la mezcla de los precursores en estequiometría exacta.

Luego el polvo sufre un primer proceso térmico, la calcinación, donde comienza la formación de la fase. Una vez calcinado se forma la pastilla a través de dos tipos de prensado (uniaxial e isostático) y se vuelve a tratar térmicamente en la etapa denominada sinterización, donde se finaliza la formación de la fase. Por último se oxigena, para lo cual se calienta el material con un flujo de oxígeno contante, permitiendo el ingreso del mismo en la estructura.

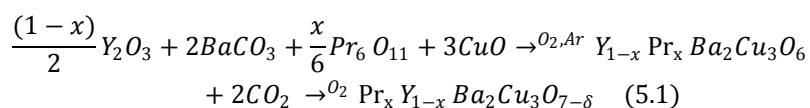
Tabla 5.1 - Detalles específicos de las etapas de fabricación.

	Calcinación	Sinterización		Oxigenación	<i>P</i>	<i>P_{uniaxial}</i>	<i>P_{iso}</i>
		Ar	O ₂				
<i>T_{meseta}</i>	915 °C	922 °C	925 °C	480 °C	<i>P</i>	4 ton	14 ton
<i>t_{meseta}</i>	12 horas	12 horas	12 horas	12 horas	<i>Tiempo</i>	4 min	10 min
<i>Tasa</i>	5 °C/min	5 °C/min	5 °C/min	5 °C/min			

5.1.1 Mezcla de Óxidos

a. Método Convencional Reacción de Estado Sólido

El método convencional consiste en una mezcla de óxidos o carbonatos. En algunos casos los óxidos utilizados pasaron por un proceso de tratamiento térmico, con el fin de eliminar impurezas o secar los compuestos retirando humedades. Luego de los tratamientos de cada precursor se procede a la mezcla de óxidos. Deben ser colocadas las cantidades exactas que indique la reacción estequiométrica (reacción 5.1), con una precisión de una parte en 10⁴, para asegurar una precisión de una parte en 10³. La mezcla se muele en un mortero durante un tiempo muy prolongado (6-8 horas). Se utilizaron como precursores carbonato de bario (BaCO₃ - pureza 99.98%, ALDRICH), óxido de cobre (CuO - pureza 99.99% ALDRICH), óxido de itrio (Y₂O₃ pureza 99.9% ALDRICH) y óxido de praseodimio (Pr₆O₁₁ - pureza 99.9% ALDRICH). En el desarrollo de esta tesis los precursores fueron mezclados utilizando un mortero de ágata. La reacción que ocurre en todo el proceso (incluidos los tratamientos térmicos que se detallan a continuación) es la siguiente:



b. Método Sol Gel

En el método sol gel se utilizaron los mismos precursores que para la mezcla de óxidos. Un esquema del proceso global se muestra en la figura 5.2. Cada precursor debe ser pesado en las cantidades estequiométricas exactas de la reacción, junto con ácido cítrico, compuesto polifuncional que permite la atracción de los iones metálicos. Cada óxido o carbonato se debe disolver en ácido nítrico, en la cantidad necesaria para lograr dicha disolución, junto con aproximadamente cuarta parte del ácido cítrico especificado. Este último ayuda a regular el pH y promover la reacción, mientras que el ácido nítrico actúa como un catalizador acelerando la misma. Las disoluciones se realizan en un agitador magnético, a una temperatura no mayor a

80 °C. Las cantidades medias de ácido nítrico (HNO_3) y tiempo de la disolución para cada precursor se encuentran en la tabla 5.2. Para cada disolución se utiliza un matraz Erlenmeyer previamente esterilizado, y agua destilada para la limpieza de los elementos y restos de ácido en los recipientes. Estas cantidades se dan a modo de orientación, ya que la cantidad de ácido y de óxidos agregados puede modificar el tiempo de la disolución. Las cuatro soluciones quedan con la coloración que se muestra en la figura 5.3.

Tabla 5.2 - Valores medios de las cantidades de ácido y base, y los tiempos promedio necesarios en cada etapa de la disolución.

	CO_3Ba	CuO	Y_2O_3	Pr_6O_{11}	Mezcla
Tiempos	30 min	120 min	90 min	60 min	4 horas
Ácido/Base	1.5 ml	12 ml	5 ml	4 ml	31 ml

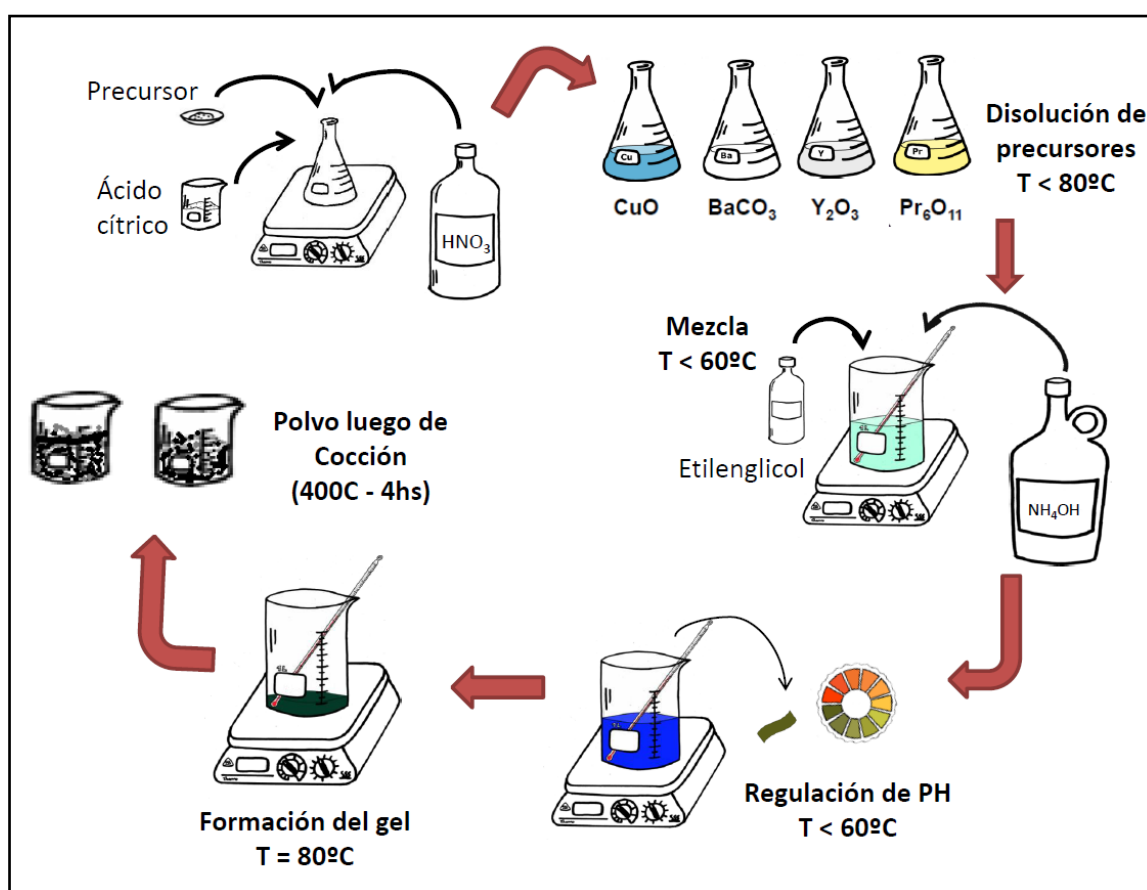


Figura 5.2 – Esquema global del proceso sol gel para la obtención del polvo mezcla.

Una vez obtenidas las cuatro disoluciones se procede a la mezcla de las mismas. En un vaso de bohemia de litro se colocan las cuatro disoluciones en un orden preestablecido, primero CuO , luego Y_2O_3 , Pr_6O_{11} y finalmente $BaCO_3$. Luego se agrega un solvente, en este caso etilenglicol en la cantidad especificada por la reacción, para promover la transición de sol

a gel. Esta etapa también se realiza en el agitador magnético y es importante controlar la temperatura durante todo el proceso de mezcla, ésta no debe superar 60 °C.

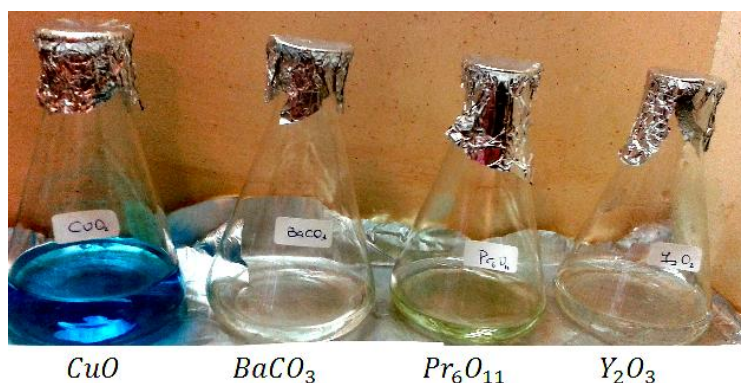


Figura 5.3 – Disoluciones de los precursores en ácido cítrico y nítrico.

Una vez mezclados los productos se agrega una base (Hidróxido de Amonio), hasta regular el pH de la solución a 5 (favorece la no precipitación). El cambio en el pH también puede ser percibido a partir del cambio en la coloración de la solución. En la figura 5.4 se observa la solución al mezclar los disolventes y la misma al obtener el pH recomendado ($pH = 5$). La cantidad de base utilizada depende de cada mezcla, pero un promedio de la misma se puede observar en la tabla 5.2. Al obtener el sol con $pH = 5$, se aumenta la temperatura a 80 °C y se mantiene en el agitador hasta que se produzca la evaporación de agua y la gelificación del gel.

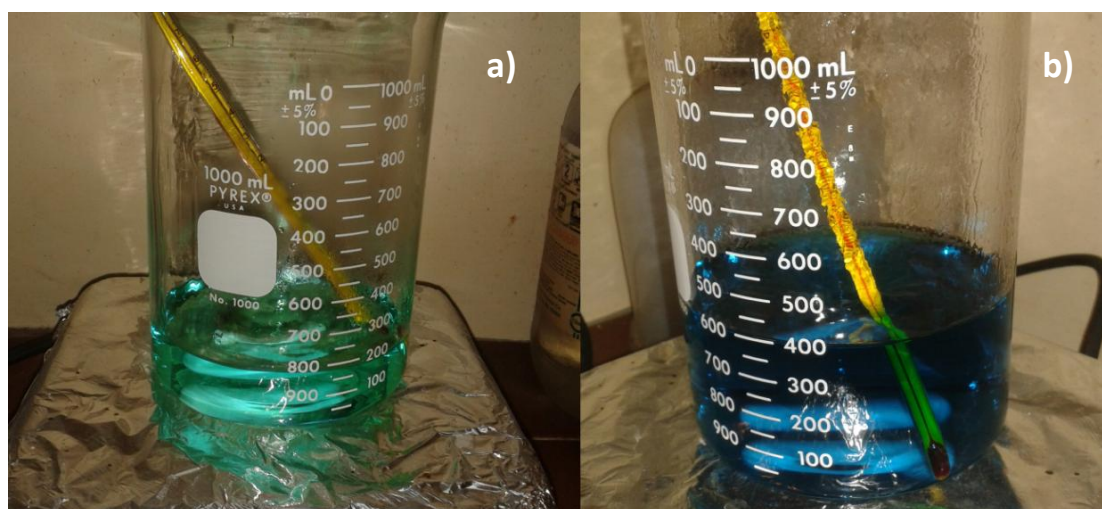


Figura 5.4 – Foto de la mezcla de las disoluciones a) al ser mezcladas, b) luego de regular el $pH = 5$.

Al obtener el gel, el mismo se somete a un proceso de cocinado, a 400 °C durante 4 horas, con una tasa de subida y bajada de la temperatura de 5 °C/min. La viscosidad del gel puede ser diferente antes de ser cocinado, en algunos casos fueron cocinados geles con baja viscosidad (Figura 5.5a y 5.4b) y geles con alta viscosidad (Figura 5.5c). Luego de este proceso

se obtiene un polvo airoso, que debe molerse en un mortero de ágata para homogeneizar y eliminar el aire en el mismo (Figura 5.5d-e). En la figura 5.5 se observa el gel antes de ser cocinado y el polvo obtenido luego del proceso mencionado. El polvo final presenta gran homogeneidad y un tamaño de partículas muy pequeño.

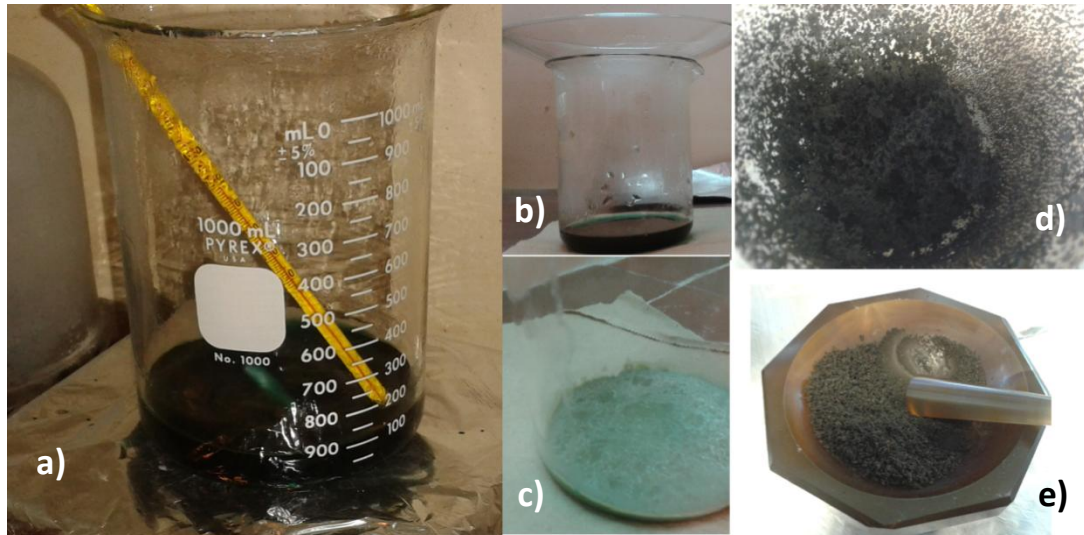


Figura 5.5 – Foto del a) y b) Gel antes de ser cocinado y c) gel de mayor viscosidad antes de ser cocinado, d) y e) polvo luego de la cocción.

5.1.2 Calcinación, Prensado, Sinterización y Oxigenación.

El esquema global de estos procesos se ilustra en la figura 5.1. Una vez obtenida la mezcla inicial (por Reacción de Estado Sólido o método Sol Gel), se calcina a $915\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 12 hr , con una tasa de subida y bajada de la temperatura de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Dicha cocción se realiza dentro de un horno tubular en el cual se mantiene una atmósfera de gas controlada. En la figura 5.6 se puede observar el horno utilizado y el dispositivo para colocar el gas. Como se mencionó, los gases utilizados fueron Oxígeno (O_2) y Argón (Ar).



Figura 5.6 – Horno utilizado para el proceso de fabricación de la muestras.

Se realizaron dos procesos distintos de calcinación, el primero que se denominará calcinación tipo I, consiste en calcinar el polvo obtenido directamente de los métodos de mezcla. En el segundo caso, calcinación tipo II, se calcina una pastilla. Para este último, el polvo mezclado se prensa uniaxialmente a 5 toneladas durante 4 *min* en una pastilla cilíndrica de 1 *cm* de diámetro y 4 – 5 *mm* de alto. La pastilla genera una mayor proximidad de los componentes, mejorando la reacción. En este caso la calcinación se realiza entre dos y tres veces, con etapas intermedias de molido y prensado. Durante el proceso de calcinación la fase no se forma completamente y pueden aparecer fases parásitas como ser la fase verde con exceso de Y (Y_2BaCuO_5). Esta fase se puede eliminar por calcinaciones posteriores a mayor temperatura.

Se realizó un estudio de control de pérdida de masa durante la calcinación. Se define la pérdida media en masa como $(m_i - m_f) \times 100/m_i$, con m_i la masa antes del calcinar y m_f la masa luego de calcinar. En las calcinaciones en atmósfera de oxígeno por el método convencional se perdió una media en masa de $(8 \pm 5)\%$, mientras que para el caso de atmósfera de argón, en el mismo método de fabricación, la media fue de $(14.5 \pm 9.5)\%$. Utilizando el método sol gel, estos coeficientes crecen para el caso de oxígeno a $(19 \pm 12)\%$ y se mantienen en la atmósfera de argón $(13 \pm 1)\%$, disminuyendo notablemente la dispersión. Es normal este alto porcentaje de pérdida de masa en la etapa de calcinación ya que se están eliminando todos los carbonatos.

La pastilla se forma a partir del polvo calcinado. La misma se prensa uniaxialmente a una presión de 4 toneladas durante 4 minutos, en un molde de acero inoxidable, con diámetro de 10 *mm*. Todas las muestras poseen una altura de 1 – 2 *mm* y una masa próxima a 0.3 *g*. La presión a utilizar en la prensa uniaxial fue determinada mediante un estudio de presiones sobre un conjunto de muestras de *YBCO* puro. En el mismo se encontró que la presión de 4 toneladas asegura una correcta obtención de la fase final. Luego de la presión uniaxial, la pastilla se debe prensar isostáticamente para eliminar el gradiente de densidades que genera el primer prensado. Para ello la muestra se coloca en un molde flexible (dedera), en el cual se realiza vacío. Luego es colocado en una prensa hidrostática de aceite donde se ejerce una presión de 14 toneladas durante 10 minutos.

Posteriormente las pastillas se someten a un proceso de sinterización, se cocinan a una temperatura mayor al proceso de calcinación, donde se termina de formar la fase. La sinterización se realiza a 923 °C para las muestras en argón y 925 °C para las muestras en oxígeno, durante 12 horas, con una tasa de variación de la temperatura de 10 °C/*min*. Esta etapa nuevamente se realiza en una atmósfera con flujo de gas constante: *Ar* o O_2 .

Durante la sinterización también se realiza un estudio de pérdida de masa, utilizando el mismo coeficiente definido para la pérdida durante la calcinación. En este caso, la pérdida de masa es mucho menor, lo que es razonable ya que todos los carbonatos han sido eliminados, obteniendo una pérdida de $(4.0 \pm 2.2)\%$ para el método convencional en atmósfera de oxígeno y $(3.7 \pm 2.3)\%$ para atmósfera de argón. En el método sol gel se encuentran pérdidas menores, de $(1.1 \pm 0.8)\%$ para oxígeno y $(1.2 \pm 0.3)\%$ para argón. No parece existir influencia en la atmósfera con respecto a la pérdida de masa pero sí, del método y de la etapa de fabricación.

Finalmente, para que las muestras sean superconductoras se debe llegar a un contenido de oxígeno por celda unidad mayor a 6.36, por lo que las muestras se someten a un proceso de oxigenación. Todas se cocinan a 480 °C durante 5 días con un flujo de gas de oxígeno constante, a una tasa de variación de la temperatura de 5 °C/min. La temperatura elegida es próxima a la temperatura de transición estructural entre la fase tetragonal y ortorrómbica, lo que facilita la incorporación del oxígeno en la estructura. En este caso, todas las muestras aumentan su masa en aproximadamente 0.1% (esto podría indicar algún problema de oxigenación ya que para pasar de contenido 6 a 7 el cambio en masa debe ser próximo a 1%). Durante todas las etapas del proceso: calcinación, sinterización y oxigenación, se caracteriza la estructura y fase de la muestra por medio de un difratograma estándar $\theta - 2\theta$ en geometría de Bragg Brentano, utilizando un difractómetro de polvos.

5.1.3 Nomenclatura de las Muestras

Para el caso de mezcla de óxidos se realizaron nueve concentraciones distintas de Pr, las cuales serán denominadas $ESO_n - ESA_n$, donde ES refiere al método, la tercera letra O u A refiere a la atmósfera utilizada (O_2 o Ar) y n a la concentración. A su vez mediante el método sol gel se fabricaron ocho concentraciones distintas, denominadas $SGO_n - SGA_n$, con el mismo sistema de nomenclatura de la mezcla de óxidos. Los detalles específicos se observan en la tabla 5.3. Para cada concentración fabricada se utilizan dos atmósferas, con un mínimo de tres muestras hermanas por atmósfera y método utilizado.

Tabla 5.3 - Denominación de las muestras fabricadas.

ES –Reacción de Estado Sólidos				SG – Sol Gel			
O_2 –Atmósfera de oxígeno		Ar – Atmósfera de argón		O_2 –Atmósfera de oxígeno		Ar – Atmósfera de argón	
Nombre	Concentración De Pr en YBCO	Nombre	Concentración De Pr en YBCO	Nombre	Concentración De Pr en YBCO	Nombre	Concentración De Pr en YBCO
ESO ₀	0%	ESA ₀	0%	SGO ₀	0%	SGA ₀	0%
ESO ₁₀	10%	ESA ₁₀	10%	SGO ₁₀	10%	SGA ₁₀	10%
ESO ₂₀	20%	ESA ₂₀	20%	SGO ₂₀	20%	SGA ₂₀	20%
ESO ₃₀	30%	ESA ₃₀	30%	SGO ₃₀	30%	SGA ₃₀	30%
ESO ₄₀	40%	ESA ₄₀	40%	SGO ₄₀	40%	SGA ₄₀	40%
ESO ₅₀	50%	ESA ₅₀	50%	SGO ₅₀	50%	SGA ₅₀	50%
ESO ₆₀	60%	ESA ₆₀	60%	SGO ₈₀	80%	SGA ₈₀	80%
ESO ₈₀	80%	ESA ₈₀	80%	SGO ₁₀₀	100%	SGA ₁₀₀	100%
ESO ₁₀₀	100%	ESA ₁₀₀	100%				

Nomenclatura:

Atmósfera de O_2
 Método Sol Gel **SGO**₂₀ 20% de Pr en YBCO

5.1.4 Casos Especiales

Caso YBCO 1 – 3

Se fabricaron 3 muestras de YBCO puro en atmósfera de oxígeno por el método tradicional, con tres presiones uniaxiales diferentes (3.2 ton, 3.5 ton, y 4 ton). En este proceso

se evaluó la presión uniaxial óptima para lograr cohesión en la muestra y la fase correcta, seleccionando 4 toneladas como la presión uniaxial a utilizar.

Caso ESA_{2a} , ESA_{2b} , ESA_{2c}

Se realizó una serie de 3 muestras en argón con diferentes temperaturas de sinterización para evaluar la influencia de la misma. Esto se realizó en contenido de 20% de Pr en $YBCO$, con las muestras fabricadas por el método convencional. Las muestras se denominan ESA_{2a} sinterizada a 920 °C, ESA_{2b} sinterizada a 930 °C y ESA_{2c} a 940 °C. Se encuentra un deterioro de las propiedades con el aumento de la temperatura de sinterización.

Caso SAA , SAO , SOO , SOA

También utilizando una concentración de 20% Pr en $YBCO$ y por el método convencional de mezcla de óxidos, se estudiaron las atmósferas mezcladas y su influencia en las propiedades posteriores. La segunda letra del nombre indica en que atmósfera se calcinó (A – Ar, O – O_2) y la tercera en que atmósfera se sinterizó.

Caso T_{1a} – T_{1c} , T_{2a} – T_{2c}

Se estudió la influencia de la presión uniaxial y el método de calcinado en las propiedades superconductoras y la textura. Para ello, se fabricaron seis muestras, 3 por el tipo de calcinación I y tres por el tipo de calcinación II, todo ellas en atmósfera de argón, con 30% de Pr . Las tres muestras correspondientes a cada método de calcinación, fueron prensadas uniaxialmente tomando los valores presión: 2 Ton, 3 Ton y 5 Ton. Las muestras se denominan, T_{1a} , T_{1b} , y T_{1c} correspondientes al método I de calcinación y (a, b, c) refiere a la tres presiones en orden ascendente, y T_{2a} , T_{2b} y T_{2c} al método II de calcinación con la misma nomenclatura para las presiones.

5.2 – Caracterización estructural primaria: Difracción de Rayos X

Durante todo el proceso de fabricación, la estructura y la fase del polvo y de las muestras se caracterizaron utilizando difracción de rayos X. Se realizaron difractogramas estándar $\theta - 2\theta$ en geometría Bragg- Brentano, entre 5° y 105°, con un paso de 0.01°/seg, slit fijo a 0.2 y un tiempo de integración de 5 s. Se utilizó un difractómetro de polvos Philips PW 1840, detallado en el capítulo anterior.

En la figura 5.7 se muestra la evolución de un difractograma en las etapas luego de calcinación, sinterización y oxigenación, para una muestra de $YBCO$ puro, fabricada por el método reacción de estado sólido, en atmósfera de oxígeno. Como se puede observar, existen cambios entre las diferentes etapas, disminuye el ruido y hay picos que desaparecen (señalados por franjas celestes en la figura) correspondientes a fases parásitas que son eliminadas durante la sinterización. Por último se modifican las intensidades relativas de algunos picos, obteniendo en la medida realizada sobre la muestra oxigenada un patrón que se corresponde con el patrón estándar de Y-123.

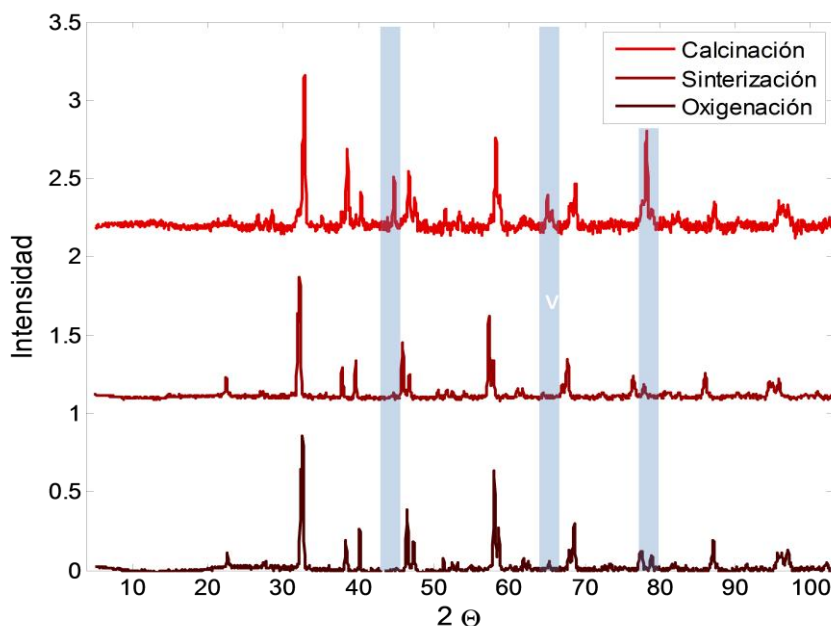


Figura 5.7 – Difractogramas de polvos durante las etapas de fabricación, para una muestra de YBCO puro, en oxígeno por el método convencional.

A continuación se presentan los difractogramas obtenidos para las cerámicas oxigenadas, mostrando la fase final de las mismas. En la figura 5.8 se observa el difractograma obtenido para las cuatro muestras de YBCO puro: ESO_0 , ESA_0 , SGO_0 y SGA_0 para ambos métodos y atmósferas de fabricación. Todos los picos correspondientes a la fase $Y-123$ fueron indexados correctamente. En las muestras fabricadas en oxígeno el pico dominante es el 103, correspondiendo al difractograma del polvo estándar. Sin embargo, al observar la muestra crecida en argón, aparecen los mismos picos con relaciones de intensidad distinta, con una clara tendencia a favorecer la dirección $00l$. Por ejemplo para el caso de ESA_0 el difractograma está dominado en intensidad por el pico 006, y en SGA_0 el pico 006 y 103 presentan relación de intensidades próximo a 1:1. Varias muestras se realizaron en estas condiciones de síntesis y todas presentan el mismo tipo de difractograma. Este tipo de comportamiento indica una posible orientación preferencial de la familia de planos $00l$. Esto significa que la orientación cristalográfica de los granos según el eje c de la estructura cristalina coincide con la normal de la muestra.

Para asegurar que la fase obtenida sea la correcta, en algunos casos se realizaron análisis Rietveld. Para ello se muele una pastilla oxigenada, se realiza un difractograma de polvos de 12 horas y se ajusta por análisis Rietveld (capítulo 3, sección 3.2). El refinamiento es realizado utilizando el paquete GSAS, con la interfase gráfica EXPGUI. Se establece que la función de forma para los máximos de difracción sea “pseudo-Voigt”, modificada por Thompson-Cox-Hastings. Dicha función consiste de una mezcla de funciones tipo gaussiana y tipo lorentziana. La línea de base, o background, se determina mediante ajuste de una función polinómica Chebyshev de catorce términos. En la figura 5.9 se muestra un ejemplo para el caso de YBCO puro en atmósfera de oxígeno. En este caso se encontró que la muestra presenta un 79% de fase YBCO, un 7% de carbonato de bario, 7% de fase verde (Y_2BaCuO_5) y 7% de óxido de cobre. Respecto a la fase YBCO los parámetros de red obtenidos son

$a = 3.82624(10) \text{ \AA}$, $b = 3.88687(14) \text{ \AA}$, $c = 11.6866(4) \text{ \AA}$, correspondiente a un contenido de oxígeno próximo a 6.8 [118].

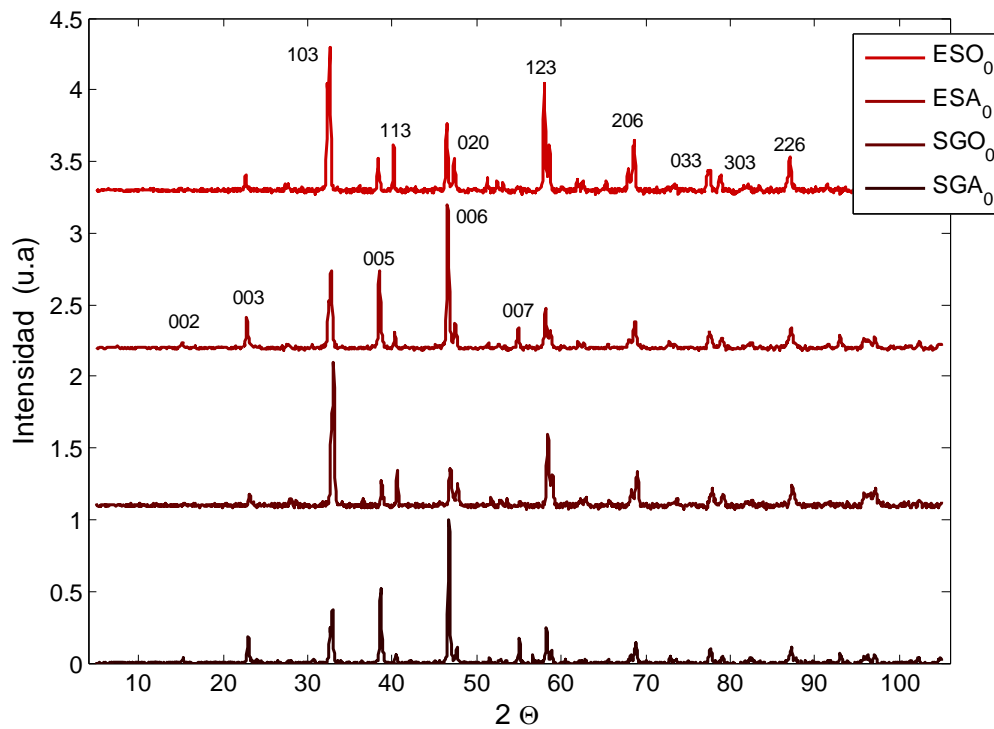


Figura 5.8 – Difractograma para las muestras oxigenadas de YBCO puro. En los dos primeros difractogramas se indexan los picos de la fase 123.

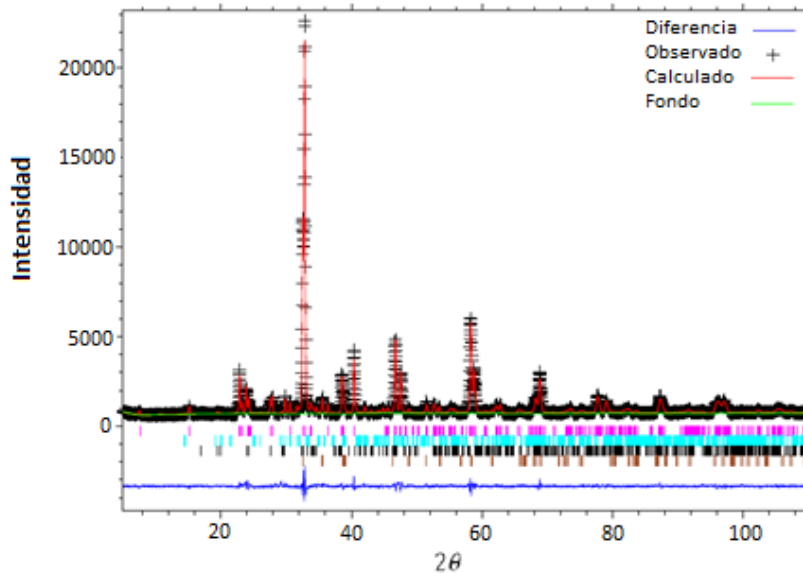


Figura 5.9 – Análisis Rietveld realizado sobre la muestra YBCO puro en atmósfera de oxígeno.

En la figura 5.10 se presentan los difractogramas para las muestras con un contenido de 10% de *Pr* en YBCO, crecidas por ambos métodos de fabricación y en ambas atmósferas: ESO_{10} , ESA_{10} , SGO_{10} y EGA_{10} . Nuevamente todos los picos pueden ser indexados con la fase

$PrY - 123$, en los cuatro casos. Las dos muestras crecidas en atmósfera de argón vuelven a presentar un predominio de la familia $00l$, indicando una posible presencia de textura.

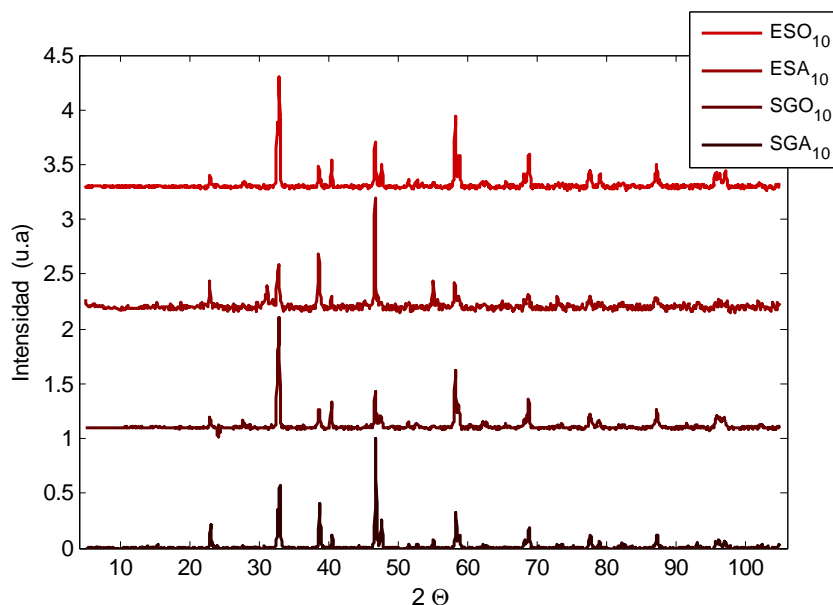


Figura 5.10 – Difractograma para las muestras oxigenadas ESO_{10} , ESA_{10} , SGO_{10} , y SGA_{10} .

Los difractogramas para las muestras con un contenido de 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 80% y 100% de Pr en $YBCO$, crecidas por ambos métodos de fabricación y ambas rutas de atmósferas, se presentan en las figuras 5.11-5.17. Se observa el mismo comportamiento que en los dos primeros casos presentados. La fase es correcta pero todas las muestras crecidas en argón presentan indicios de textura. Se puede observar que al aumentar la concentración de Pr , la textura tiende a disminuir, pero no presenta diferencias sustanciales según el método de preparación.

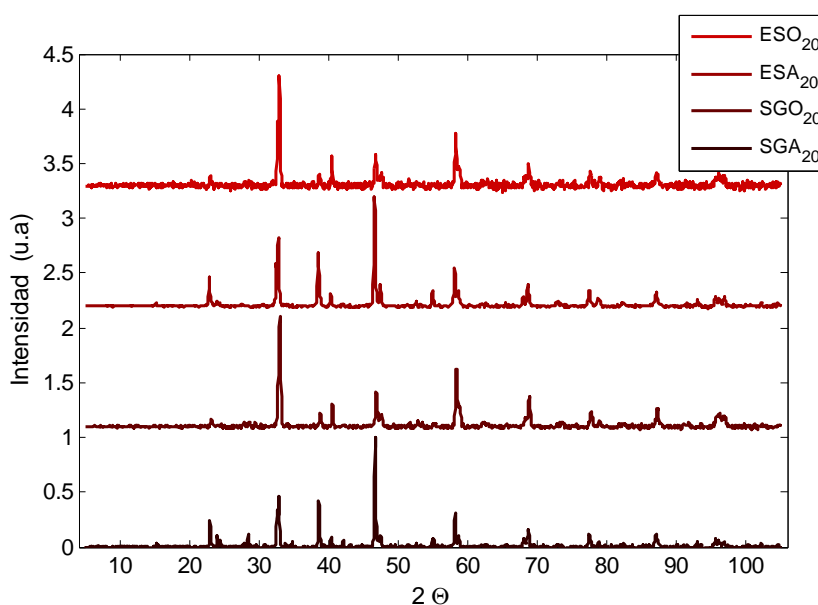


Figura 5.11 – Difractograma para las muestras oxigenadas ESO_{20} , ESA_{20} , SGO_{20} , y SGA_{20} .

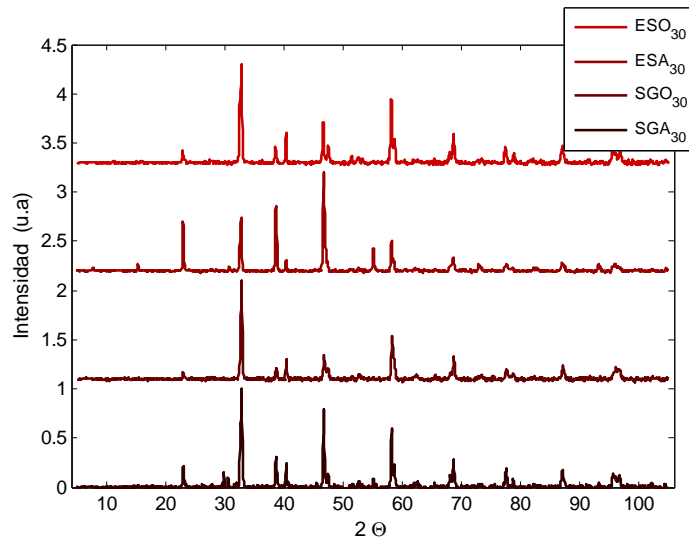


Figura 5.12 – Difractograma para las muestras oxigenadas ESO_{30} , ESA_{30} , SGO_{30} , y SGA_{30} .

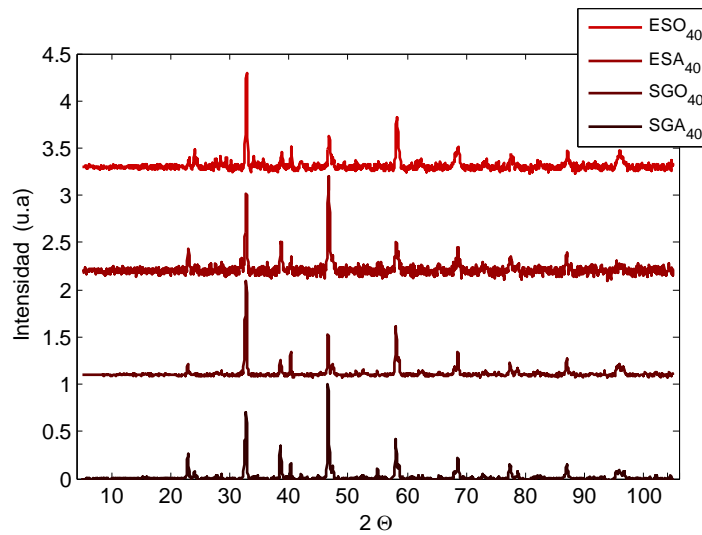


Figura 5.13 – Difractograma para las muestras oxigenadas ESO_{40} , ESA_{40} , SGO_{40} , y SGA_{40} .

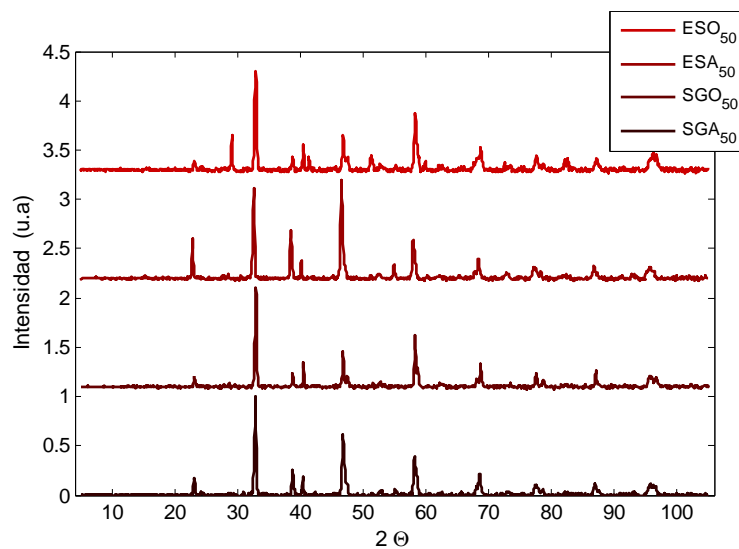


Figura 5.14 – Difractograma para las muestras oxigenadas ESO_{50} , ESA_{50} , SGO_{50} , y SGA_{50} .

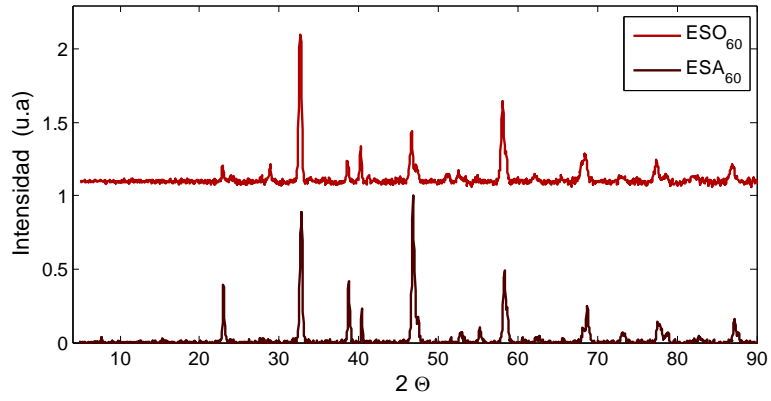


Figura 5.15 – Difractograma para las muestras oxigenadas: ESO_{60} y ESA_{60} .

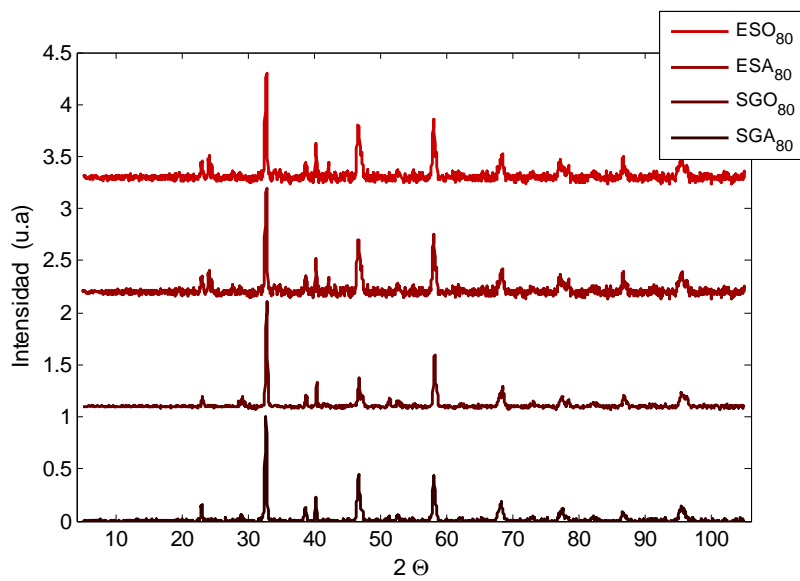


Figura 5.16 – Difractograma para las muestras oxigenadas ESO_{80} , ESA_{80} , SGO_{80} , y SGA_{80} .

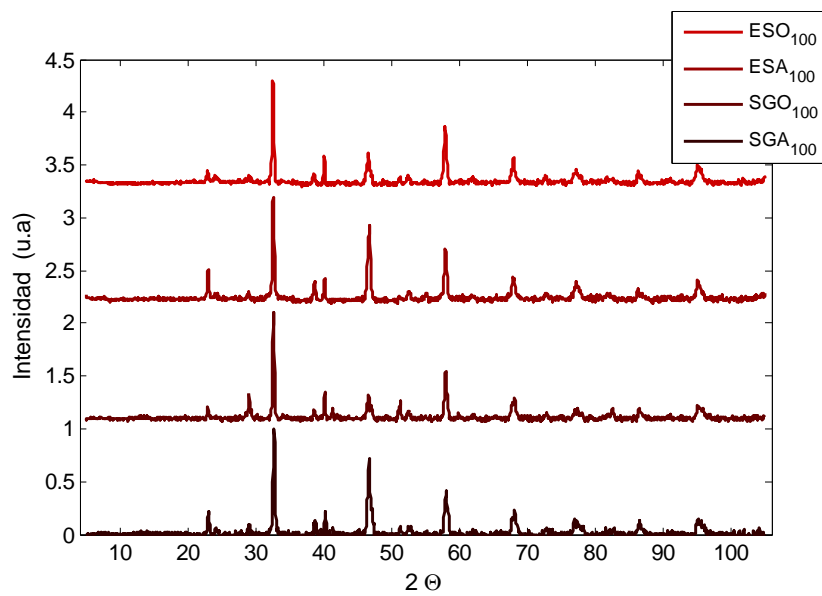


Figura 5.17 – Difractograma para las muestras oxigenadas ESO_{100} , ESA_{100} , SGO_{100} , y SGA_{100} .

Se define un coeficiente de textura T_E como el cociente de la intensidad del pico 006 y la intensidad del pico 103. Este coeficiente para un polvo estándar es aproximadamente 0.2-0.4.

$$T_E = \frac{I(006)}{I(103)} \quad (5.1)$$

En la tabla 5.4 se encuentran los coeficientes T_E calculados para todas las muestras de la tabla 5.3. Para concentraciones donde se haya fabricado más de una muestra, se promedian los resultados para el coeficiente T_E y se asigna como error la desviación estándar de las medidas. Como se observa en la tabla, todas las muestras crecidas en oxígeno presentan un T_E entre 0.2-0.4, como es de esperar en el polvo estándar $PrY - 123$. Por otro lado, las muestras crecidas en argón tienen en todo los casos coeficientes mayores a 0.45 alcanzando valores próximos a 3. En la figura 5.18 se muestra la evolución del coeficiente T_E en función de la concentración de Pr .

Tabla 5.4 - Coeficiente de textura medio para las muestras fabricadas.

ES –Reacción de Estado Sólidos				SG – Sol Gel			
Nombre	T_E	Nombre	T_E	Nombre	T_E	Nombre	T_E
ESO ₀	0.31±0.09	ESA ₀	1.44	SGO ₀	0.29±0.06	SGA ₀	2.81±0.27
ESO ₁₀	0.41±0.01	ESA ₁₀	2.32	SGO ₁₀	0.30±0.12	SGA ₁₀	1.88±0.19
ESO ₂₀	0.34±0.05	ESA ₂₀	1.50±0.30	SGO ₂₀	0.32±0.02	SGA ₂₀	1.73±0.39
ESO ₃₀	0.42	ESA ₃₀	1.79±0.51	SGO ₃₀	0.24±0.07	SGA ₃₀	1.31±0.50
ESO ₄₀	0.36	ESA ₄₀	1.23±0.01	SGO ₄₀	0.39±0.03	SGA ₄₀	1.29±0.18
ESO ₅₀	0.34±0.06	ESA ₅₀	1.09	SGO ₅₀	0.34±0.02	SGA ₅₀	0.83±0.19
ESO ₆₀	0.35	ESA ₆₀	1.08	SGO ₈₀	0.27	SGA ₈₀	0.44±0.10
ESO ₈₀	0.30	ESA ₈₀	0.50	SGO ₁₀₀	0.24±0.02	SGA ₁₀₀	0.78±0.05
ESO ₁₀₀	0.170±0.002	ESA ₁₀₀	0.72±0.01				

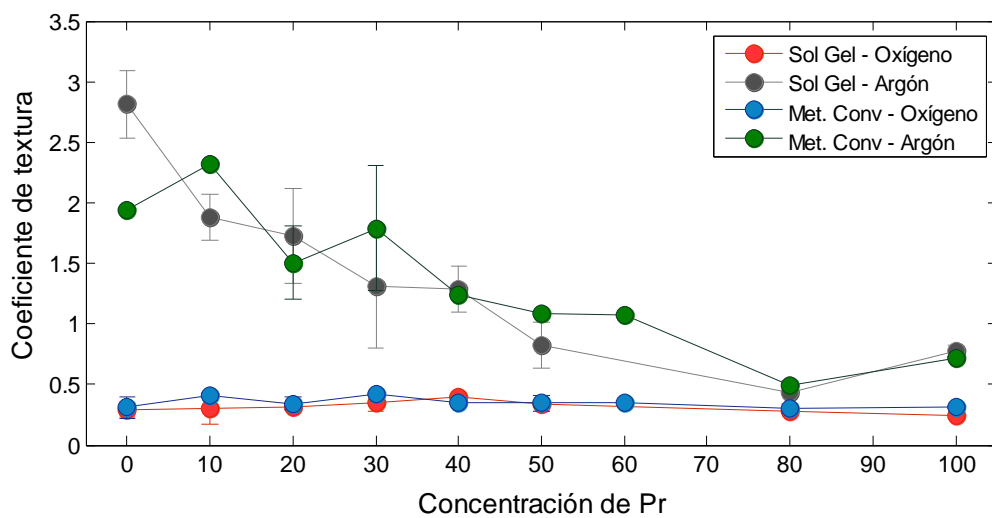


Figura 5.18 – Coeficiente de textura T_E en función de la concentración de Pr para las cuatro rutas de fabricación estudiadas.

Para las muestras crecidas en oxígeno por el método convencional o el método sol gel, no se observa dependencia con la concentración de Pr y todos los coeficientes se encuentran dentro del rango estándar. En cambio, las muestras crecidas en atmósfera de argón por ambos métodos, presentan una disminución en el coeficiente de textura con el incremento de la concentración de Pr . También se puede observar que el método sol gel produce una textura levemente menor que el método convencional en ambas atmósferas. Al moler la pastilla y repetir el difractograma, se obtuvieron los patrones correspondientes al polvo estándar, lo que asienta la hipótesis de orientación preferencial.

Las muestras $T_{1a} - T_{1c}$ y $T_{2a} - T_{2c}$ fueron fabricadas para estudiar la dependencia de la textura con la presión uniaxial ejercida para la formación de la pastilla, y el tipo de calcinación al que se somete el material. En la figura 5.19 se pueden observar los patrones de difracción de rayos X de cada una de ellas. Los resultados para los coeficientes de textura se encuentran en la tabla 5.5.

Tabla 5.5 - Coeficiente de textura para las muestras $T_{1a} - T_{1c}$ y $T_{2a} - T_{2c}$.

	T_{1a}	T_{1b}	T_{1c}	T_{2a}	T_{2b}	T_{2c}
Presión	2 ton	3 ton	5 ton	2 ton	3 ton	5 ton
Calcinación	Tipo I	Tipo I	Tipo I	Tipo II	Tipo II	Tipo II
T_E	0.95	1.52	1.47	2.08	2.34	2.35

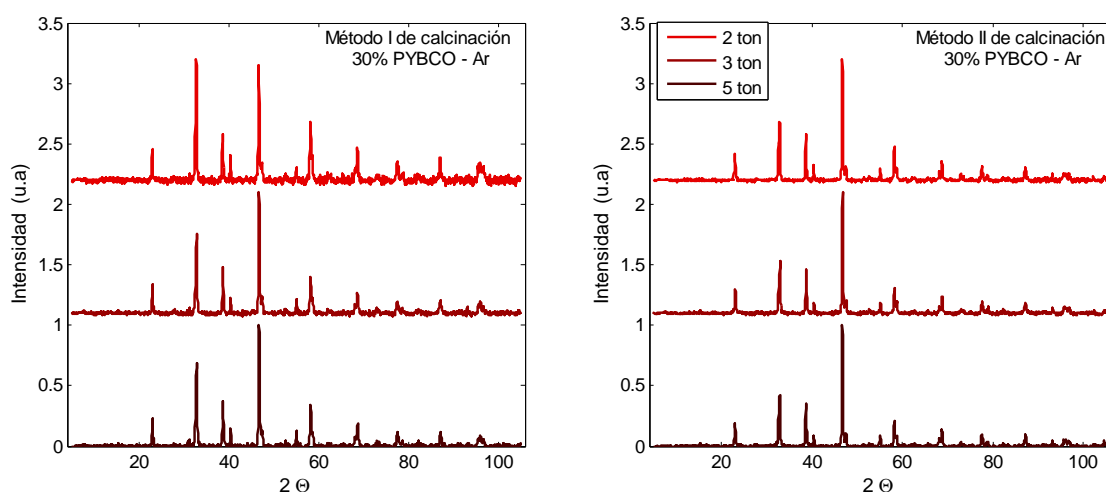


Figura 5.19 – Difractogramas para las muestras $T_{1a} - T_{1c}$ y $T_{2a} - T_{2c}$.

Las muestras calcinadas en polvo (método de calcinación I), presentan una dependencia de la textura con la presión uniaxial. Al aumentar la presión la textura crece, pero dicho crecimiento se vuelve menor a mayor presión. Cuando la calcinación se produce en una pastilla (método de calcinación II) la textura es prácticamente independiente de la presión uniaxial para formar la pastilla. Esto se puede deber a que al calcinarse como pastilla, el polvo ya sufrió una presión uniaxial previa de 5 toneladas y como se observa en el caso I, dicha presión ya no afectaría apreciablemente la textura. Sin embargo, el método II indica una mayor textura sobre las muestras finales. En la figura 5.20 se muestra comparativamente

como varía el coeficiente de textura en función de la presión y el método. También se muestra el mismo coeficiente definido para los picos 003 y 005. El comportamiento seguido por los tres picos de la familia es idéntico, corroborando la orientación preferencial de la familia 00L.

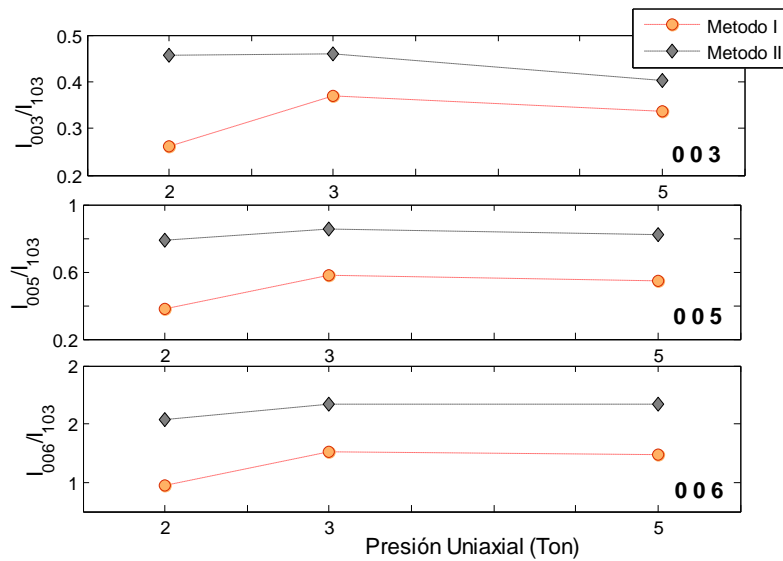


Figura 5.20 – Coeficiente de textura para los picos 003, 005 y 006 en función de la presión uniaxial ejercida y del tipo de calcinación.

Por otro lado, se puede estudiar en qué etapa del proceso se vuelve más pronunciada la textura. En la figura 5.21 se muestra la evolución del difractograma durante las etapas de calcinación, sinterización y oxigenación para las muestras ESA_{50} y SGA_{50} a modo de ejemplo. Primero se puede apreciar como luego de la calcinación la fase no terminó de formarse, pero si luego de la sinterización. Luego de la calcinación no se observa textura porque la difracción es realizada sobre el polvo, el cual presenta una distribución aleatoria de los cristales. En la etapa de sinterización ya se presenta una fuerte textura que no se modifica apreciablemente luego de la oxigenación.

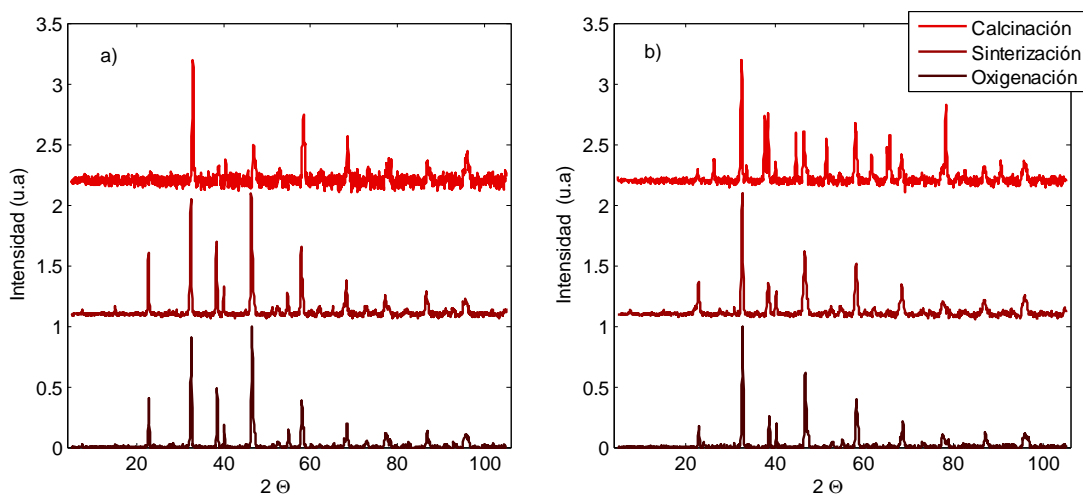


Figura 5.21 – Difractogramas para las muestras a) ESA_{50} y b) SGA_{50} en sus tres etapas de fabricación.

Qué etapa del proceso de fabricación tiene mayor influencia en la textura puede ser analizado estudiando el conjunto de muestras *SOA*, *SOO*, *SAO* y *SAA*, donde se combinan las atmósferas en los procesos de sinterización y calcinación. Los difractogramas para estos cuatro casos se muestran en la figura 5.22, donde se observa que siempre que uno de los dos procesos ocurra en atmósfera de argón, la muestra presenta textura. El proceso más influyente parece ser la calcinación.

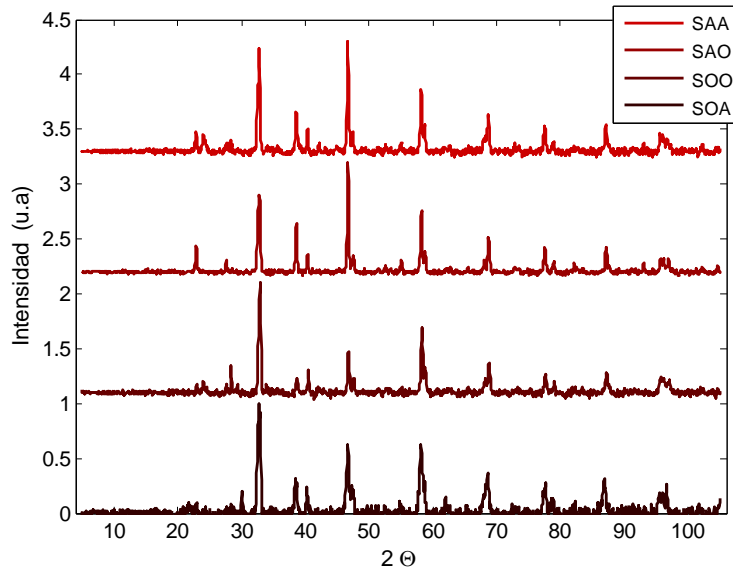


Figura 5.22 – Difractogramas para las muestras *SOA*, *SOO*, *SAO* y *SAA*,

En el capítulo 6 se realiza un análisis más detallado de la textura, comenzado por la confirmación de la misma mediante figuras de polos y un estudio de la distribución de orientaciones utilizando curvas RC, proporcionando finalmente una explicación al fenómeno global y su dependencia con el contenido de Pr.

5.3 – Caracterización morfológica.

Todas las muestras fueron caracterizadas por microscopía electrónica de barrido (Microscopio Electrónico de Barrido ambiental JEOL, modelo JSM 5800LV). En todos los casos se realizaron imágenes de superficie y en ciertos casos imágenes de fractura. En este último caso la muestra debe ser fracturada, permitiendo observar otra dirección del crecimiento de los granos. También fueron realizados estudios de EDS, indicando de forma aproximada el contenido de cada tipo de átomo en una imagen, junto con un mapeo de colores para observar su distribución. Esto permite detectar impurezas, aglomeraciones de fases parásitas o regiones donde la fase 123 no se formó correctamente. Las muestras con problemas considerables de impurezas fueron descartadas. En todas las muestras realizadas se obtuvieron imágenes con aumento de x500 para obtener un panorama general, x 2mil, x 5mil, y x 10mil o x 20mil cuando se quiere observar algún detalle en particular. A continuación se presentan las microscopías en aumento de x5000, dado que este aumento permite ver distribución y tamaño de grano, y es útil para la comparación entre ambas atmósferas y métodos.

En la figura 5.23 se muestran cuatro microscopías de superficie para las muestras ESO_0 , ESA_0 , SGO_0 y SGA_0 con aumentos de x5mil. Se observa una clara diferencia en la distribución de granos según la atmósfera de preparación. Para la muestra crecida en oxígeno, la distribución de granos es uniforme y aleatoria, con granos un tanto esféricos y de tamaño del orden del micrómetro, con buena conectividad. Para la muestra crecida en argón la distribución de formas es no homogénea y presenta un mayor tamaño de grano. Los granos tienen formas variadas, con bordes rectos y tamaños mayores a los 5 micrómetros.

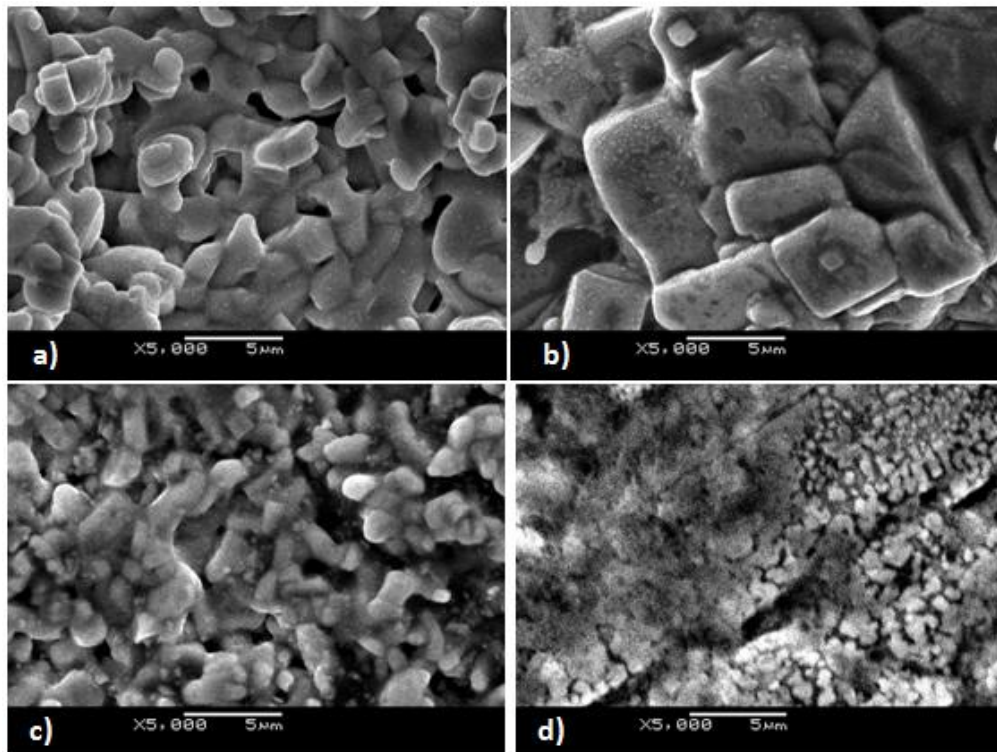


Figura 5.23 – Imágenes de superficie por microscopía electrónica de barrido para a) ESO_0 y b) ESA_0 , c) SGO_0 y d) SGA_0 con aumentos x 5 mil

En las figuras 5.24 – 5.31 se muestran las microscopías de las concentraciones 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 80% y 100%. En cada figura se presentan cuatro imágenes, cada una correspondiente a un tipo de atmósfera y un tipo de método de preparación, todas con el mismo aumento de x5mil. Todas las microscopías presentadas muestran el mismo tipo de comportamiento granular que en el caso 0%. En atmósfera de oxígeno los granos crecen con menor tamaño y una distribución aleatoria y uniforme de los cristales, mientras que en el caso crecido en argón los granos son de mucho mayor tamaño y distribución inhomogénea. Sin embargo se encontraron dos casos con características levemente diferentes, los casos 20% (figura 5.25) y 100% de Pr (figura 5.31) fabricadas en argón por el método Sol Gel. Presentan regiones con distinto comportamiento, zonas con granos de gran tamaño y distribuciones no homogéneas similares al resto de las muestras crecidas en argón, y regiones con tamaño de grano pequeño uniformemente distribuido, similar al comportamiento en oxígeno. Excepto en estos últimos dos casos, no parece existir gran diferencia en las microscopías entre el método convencional y el método sol gel.

10% PYBCO

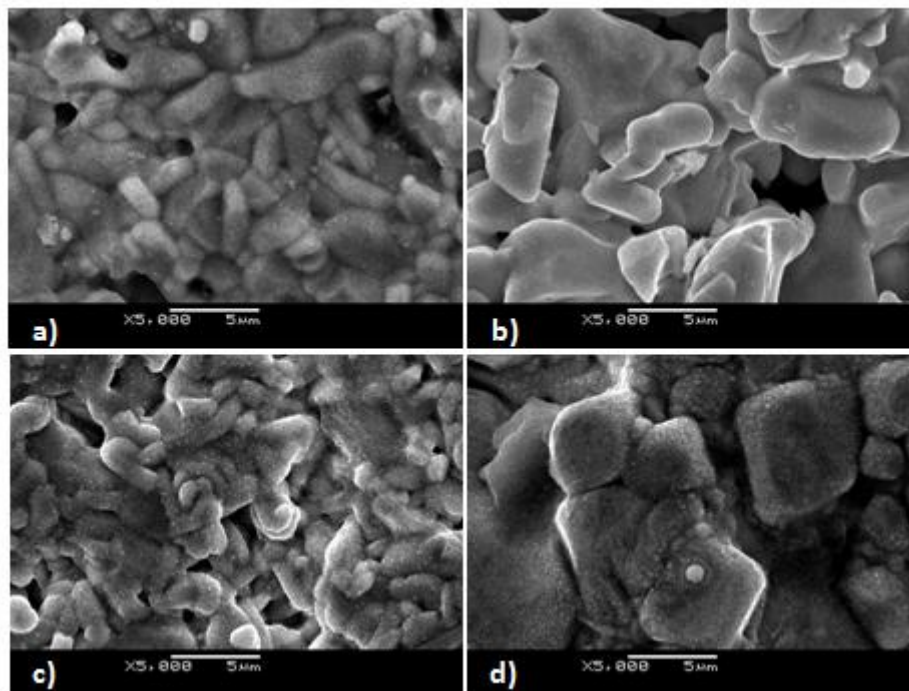


Figura 5.24 – Imágenes de superficie por microscopía electrónica de barrido para a) ESO_{10} , b) ESA_{10} , c) SGO_{10} y d) SGA_{10} con aumento de x 5 mil

20% PYBCO

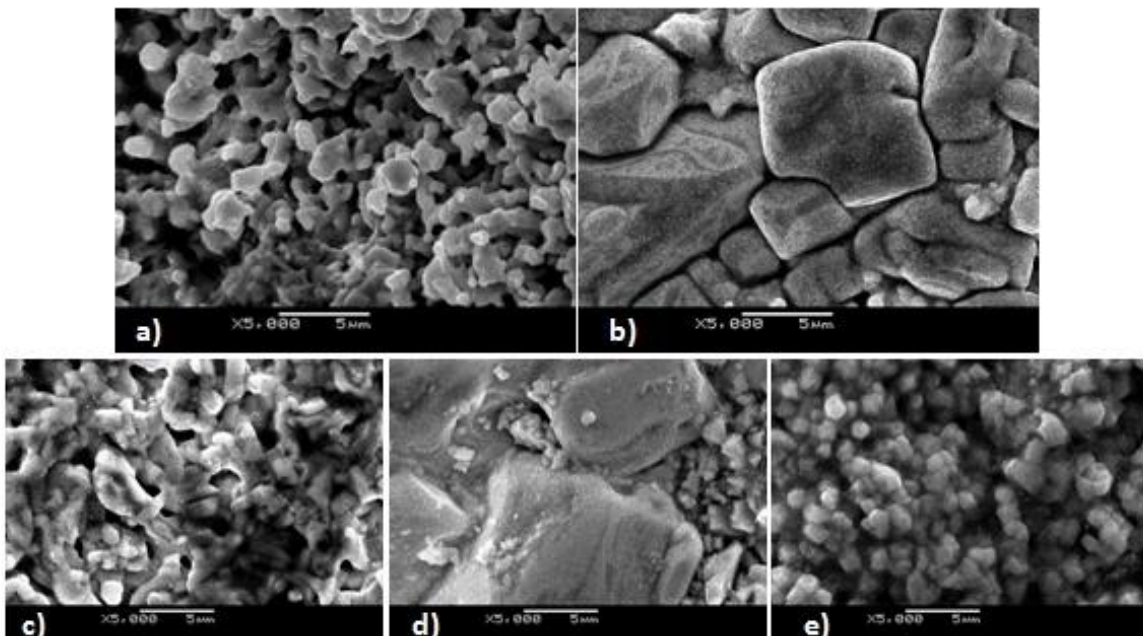


Figura 5.25 – Imágenes de superficie por microscopía electrónica de barrido para a) ESO_{20} , b) ESA_{20} , c) SGO_{20} , d) SGA_{20} y e) otra región de SGA_{20} , con aumento de x 5 mil.

30% PYBCO

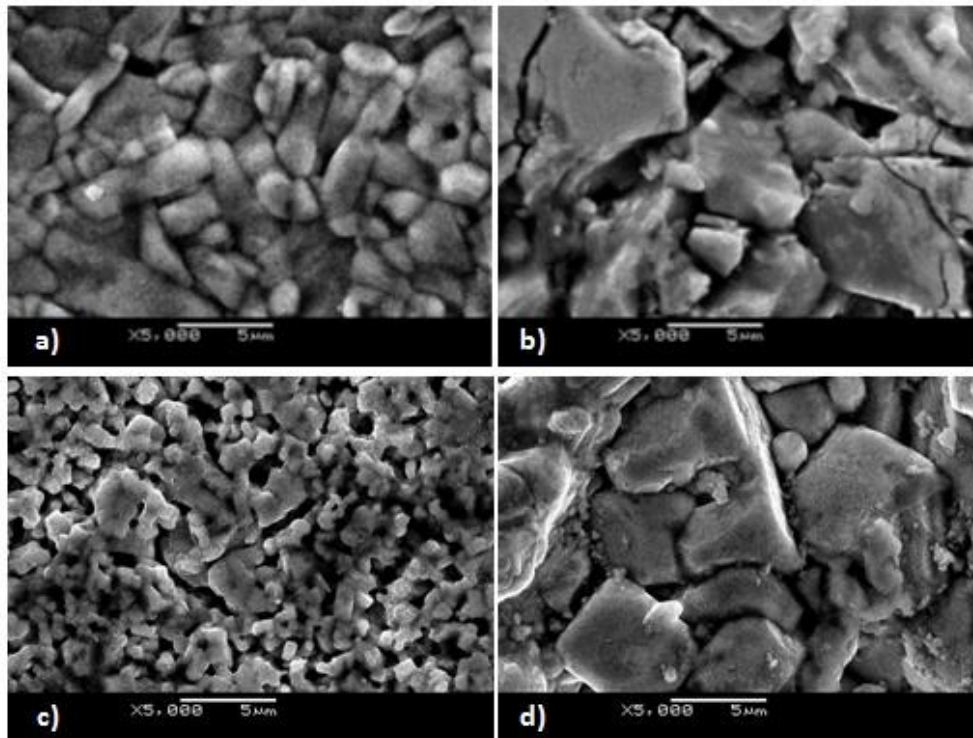


Figura 5.26 – Imágenes de superficie por microscopía electrónica de barrido para a) ESO_{30} , b) ESA_{30} c) SGO_{30} y d) SGA_{30} con aumento de x 5 mil.

40% PYBCO

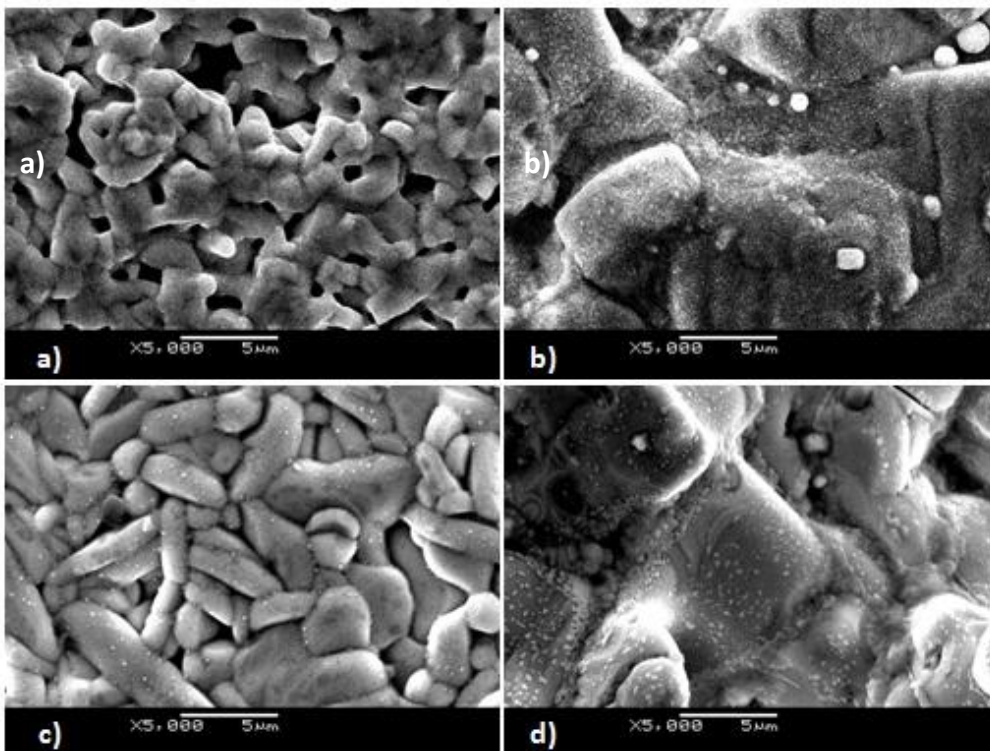


Figura 5.27 – Imágenes de superficie por microscopía electrónica de barrido para a) ESO_{40} , b) ESA_{40} c) SGO_{40} y d) SGA_{40} con aumento de x 5 mil

50% PYBCO

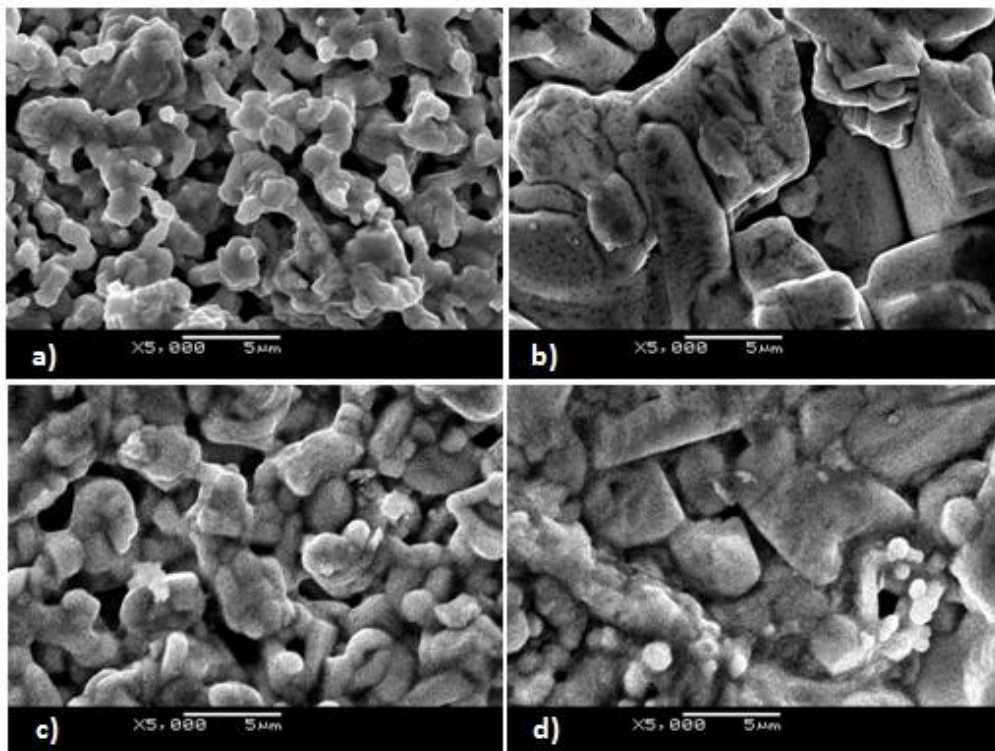


Figura 5.28 – Imágenes de superficie por microscopía electrónica de barrido para a) ESO_{50} , b) ESA_{50} c) SGO_{50} y d) SGA_{50} con aumento de x 5 mil

60% PYBCO

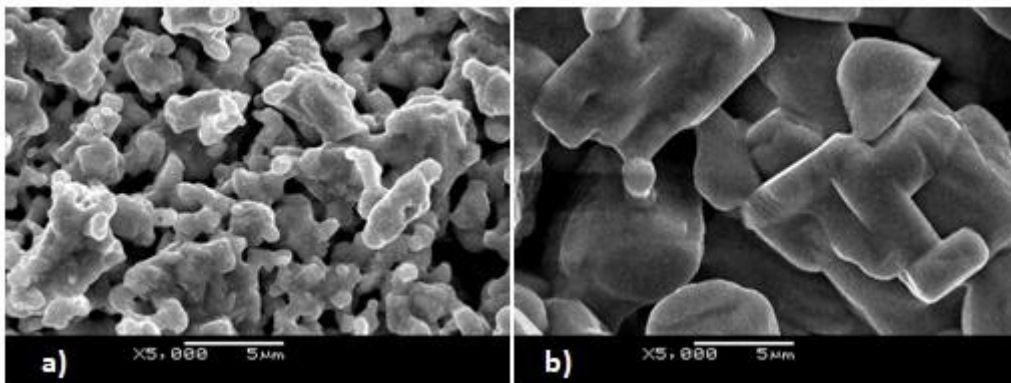


Figura 5.29 – Imágenes de superficie por microscopía electrónica de barrido para a) ESO_{60} y b) ESA_{60} con aumento de x 5 mil

En algunos casos las microscopías con grandes aumentos revelan subestructuras dentro de los granos, lo cual podría indicar que los granos grandes están formados por sub-granos.

80% PYBCO

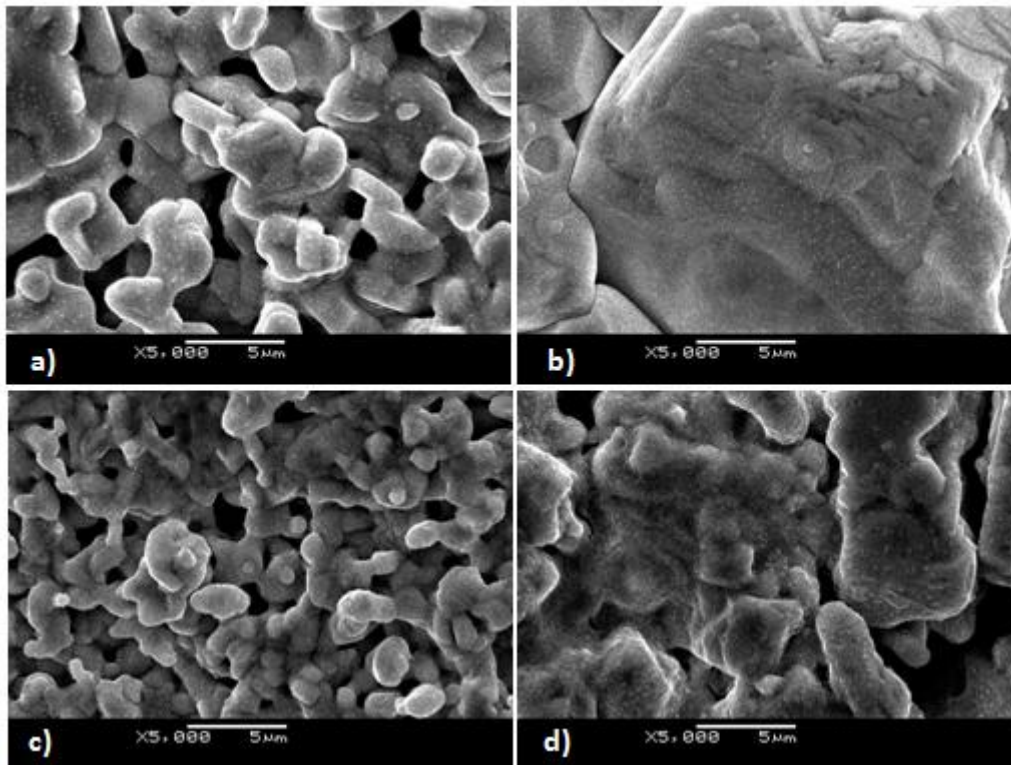


Figura 5.30 – Imágenes de superficie por microscopía electrónica de barrido para a) ESO_{80} , b) ESA_{80} c) SGO_{80} y d) SGA_{80} con aumento de x 5 mil

100% PYBCO

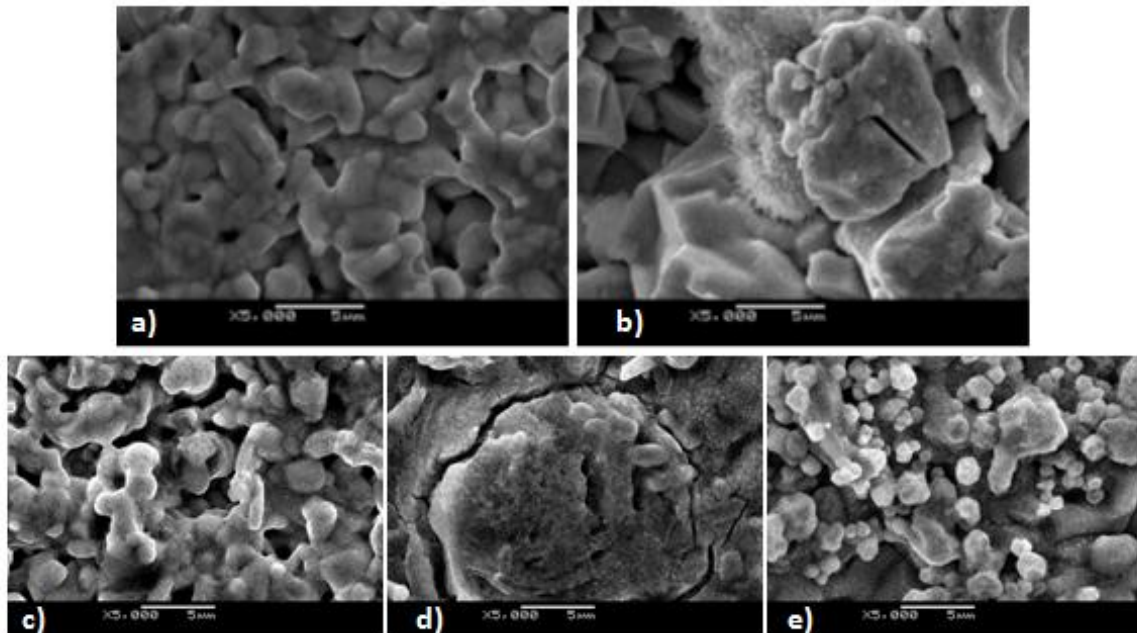


Figura 5.31 – Imágenes de superficie por microscopía electrónica de barrido para a) ESO_{100} , b) ESA_{100} c) SGO_{100} , d) SGA_{100} y e) SGA_{100} en otra región, con aumento de x 5 mil.

En la figura 5.32 se muestran las microscopías de las muestras *S*, con atmósferas cruzadas en las distintas etapas de fabricación. Como se puede ver, si en alguna parte del proceso está presente el argón, los granos obtenidos son de tamaños mayores a $5\ \mu\text{m}$, y distribución de formas no uniforme. Por ejemplo, para la muestra crecida en atmósfera de argón durante la calcinación y oxígeno en la sinterización, los granos tienden a ser alargados y la fracción de poros es pequeña. Para el caso inverso, los granos son de mayor tamaño pero más cuadrados, al igual que cuando ambas atmósferas son de argón.

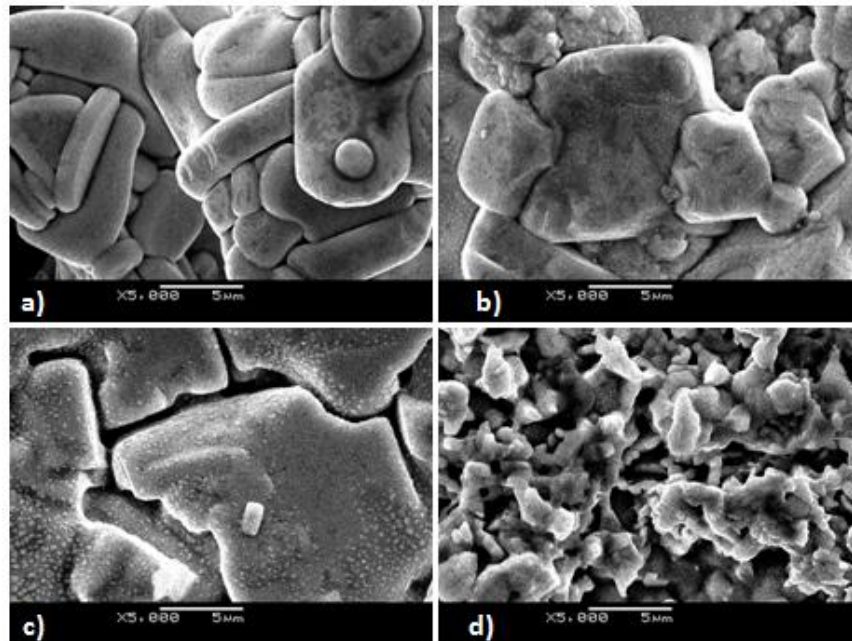


Figura 5.32 – Imágenes por microscopía electrónica de barrido para a) *SAO*, b) *SAA*, c) *SOA* y d) *SOO*; con aumento de x 5 mil.

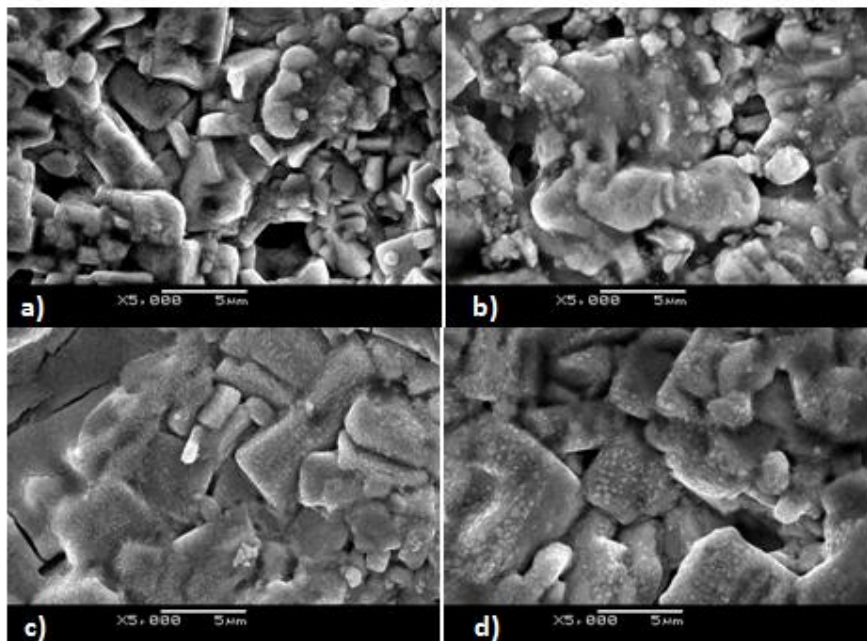


Figura 5.33 – Imágenes de superficie por microscopía electrónica de barrido para a) T_{1b} , b) T_{1c} , c) T_{2b} , y d) T_{2c} .

Por último, también se realizaron microscopías comparativas de las muestras T , las que se presentan en la figura 5.33. En este caso se observa que a mayor presión los granos crecen y se vuelven más definidos respecto a su forma, disminuyendo la fracción de espacio vacío.

La información obtenida de los EDS es orientativa, los valores que proporcionan dan una cuantificación con un alto porcentaje de error. A partir de estos valores se reconfirma la fase correcta. Los mapeos de colores para observar la distribución de los componentes muestran distribuciones uniformes dentro de los granos. En las figuras 5.34 y 5.35 se muestra la distribución de los elementos para las muestras ESA_{30} y ESO_{30} respectivamente.

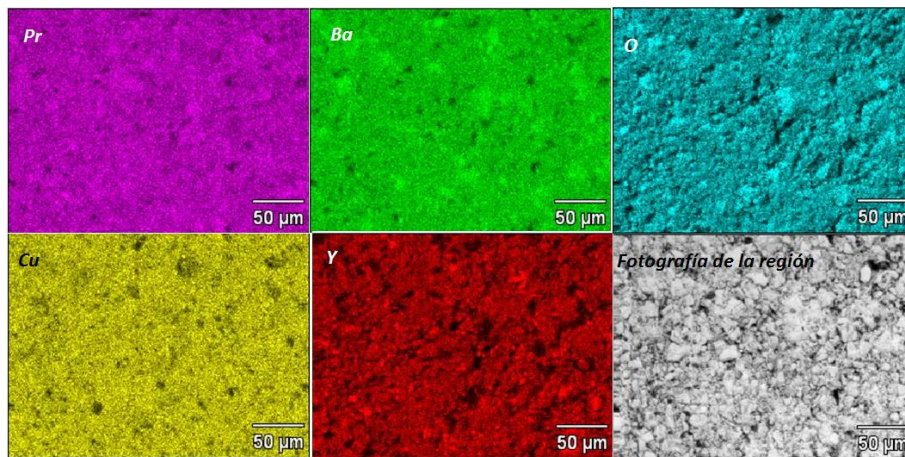


Figura 5.34 - Distribución de los elementos mediante un mapeo de colores para ESA_{30}

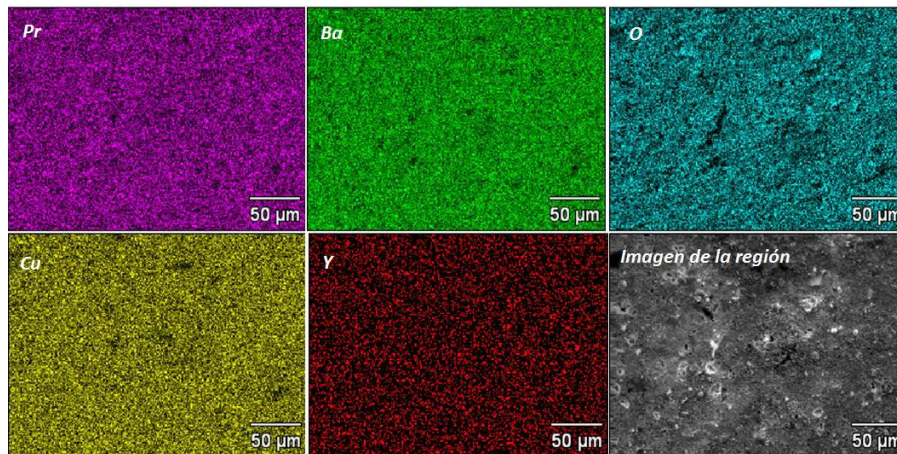


Figura 5.35 - Distribución de los elementos mediante un mapeo de colores para ESO_{30}

En ambos casos se observa que los elementos se encuentran uniformemente distribuidos. Para ESA_{30} existen ciertos puntos con deficiencia de Cu e Y y con exceso de bario y oxígeno. Para el caso ESO_{30} la distribución de elementos tiende a estar más uniformemente distribuida. Se obtuvieron resultados similares para todas las concentraciones analizadas por este tipo de imágenes.

CAPÍTULO 6

ESTUDIO ESTRUCTURAL

En este capítulo se realiza un estudio estructural detallado, comenzando por determinar los parámetros de red y su dependencia con la concentración de Pr, y con el método de fabricación. En la sección 6.2 a partir de medidas de XPS se confirma nuevamente la estructura del YBCO, estudiando diferencias según las atmósferas (argón y oxígeno), por ejemplo el contenido de oxígeno. Una validación y estudio detallado de la textura, acompañado de una posible explicación para su presencia se desarrolla en la sección 6.3. Finalmente en 6.4 se utiliza el crecimiento de defectos intercalares para explicar ciertas discrepancias entre los tamaños de granos inferidos por microscopías y difracción de rayos X. Se confirma la presencia de defectos intercalares en las muestras texturadas.

6.1 – Parámetros de red y contenido de Oxígeno

Sin recurrir al refinamiento de Rietveld se pueden determinar los parámetros de red a partir de la posición de los picos más intensos en un patrón de difracción de rayos X. Para ello se seleccionan los picos: 013, 103 y 006. A partir de la posición angular del pico 006, se puede obtener el eje c . Para ello se calcula el vector de difracción q_{hkl} , asociado al ángulo θ_{hkl} :

$$q_{hkl} = 4\pi \sin(\theta_{hkl})/\lambda$$

donde λ es la longitud de onda de la radiación incidente (1.5406 Å). La distancia ($D(hkl)$) entre dos planos hkl consecutivos se puede calcular utilizando la relación:

$$D(hkl) = 2\pi/|q_{hkl}|$$

Teniendo en cuenta que la distancia entre dos planos 006 consecutivos es $c/6$, se obtiene el eje c de la estructura aplicando la fórmula:

$$c = \frac{12\pi}{|q_{006}|} = \frac{3\lambda}{\sin \theta_{006}} \quad (6.1)$$

El eje c se infiere más precisamente tomando en cuenta todas las difracciones $00l$. Se define c_l el parámetro deducido de la posición θ_{00l} :

$$c_l = \frac{2l\pi}{|q_{00l}|} = \frac{l\lambda}{2 \sin \theta_{00l}} \quad (6.2)$$

Utilizando la ecuación 6.2 se grafica c_l en función de $\cos^2\theta_l/\sin\theta_l$, la extrapolación lineal del gráfico al eje de las ordenadas proporciona un valor de c que elimina los errores de paralaje. El método es difícil de aplicar en muestras donde no se observan varios picos $00l$, como es el caso de las muestras crecidas en oxígeno.

Para determinar a se utiliza el plano 103, en la figura 6.1 se esquematiza dicho plano dentro de la celda unidad (prisma punteado).

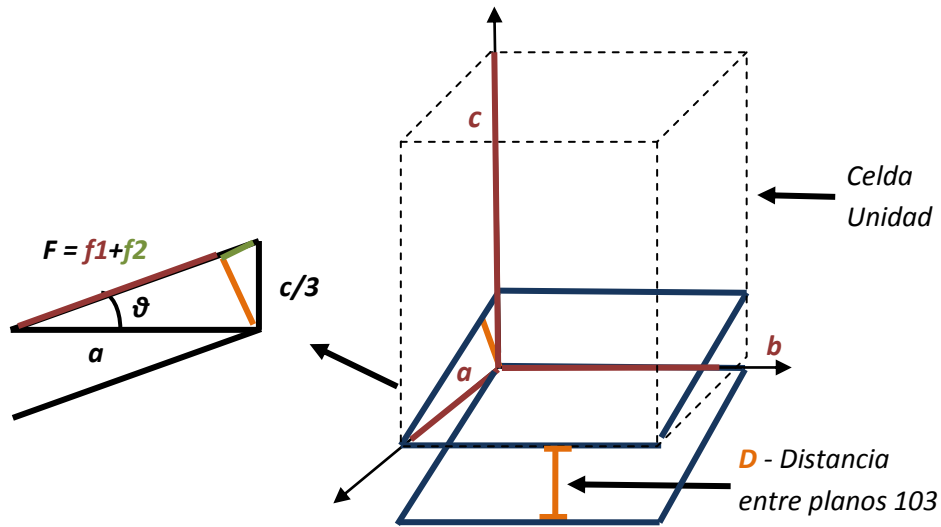


Figura 6.1 – Esquema para la determinación del parámetro de red a

El área del triángulo (ampliado a la izquierda de la figura) puede determinarse por dos relaciones base y altura distintas, que involucran los parámetros a , c y la distancia entre los planos 103:

$$\frac{ac}{3} = FD_{103} = D_{103}\sqrt{c^2/9 + a^2}$$

Despejando, se obtiene una expresión para a :

$$a = \frac{cD_{103}}{\sqrt{c^2 - 9D_{103}^2}} \quad (6.3)$$

Para obtener el parámetro de red b , se puede utilizar un razonamiento análogo a c , con la familia 020, obteniendo:

$$b = \frac{4\pi}{|q_{020}|} = \frac{\lambda}{2 \sin(\theta_{020})} \quad (6.4)$$

En la práctica, obtener la posición del pico 020 puede ser dificultoso ya que se necesita resolver la conjunción de dos picos: 006 y 020. Cuando el pico 006 es muy intenso es difícil obtener la contribución del 020. Sin embargo, pese a que los picos 103 ($2\theta \sim 32.5^\circ$) y 013 ($2\theta \sim 32.8^\circ$) también se mezclan, es más sencillo identificar ambas contribuciones. En lugar de utilizar la expresión (6.4) para determinar b se utiliza una expresión análoga a (6.3), donde la distancia empleada es D_{013} .

Para obtener las distancias D_{013} , D_{006} y D_{103} se seleccionan los picos necesarios y se realiza un ajuste utilizando una función Gaussiana. Se toma el centro de la misma como la posición angular correspondiente a la difracción. Para los casos 013/103, y 006/020, los picos

de difracción se mezclan generando un pico con dos contribuciones ajustado por la suma de dos Gaussianas. En la figura 6.2 se muestran ejemplos de picos ajustados por dos Gaussianas. En el caso SGA_{10} la textura es fuerte, amplificando el pico 006, impidiendo ajustar el pico por dos contribuciones debido a diferencia de intensidades entre las difracciones 006 y 020. Por otro lado, la textura es menor en ESA_{50} (mayor concentración de Pr), por lo que es posible resolver ambas contribuciones. Sin embargo en ambos casos se resuelve el pico 013/103.

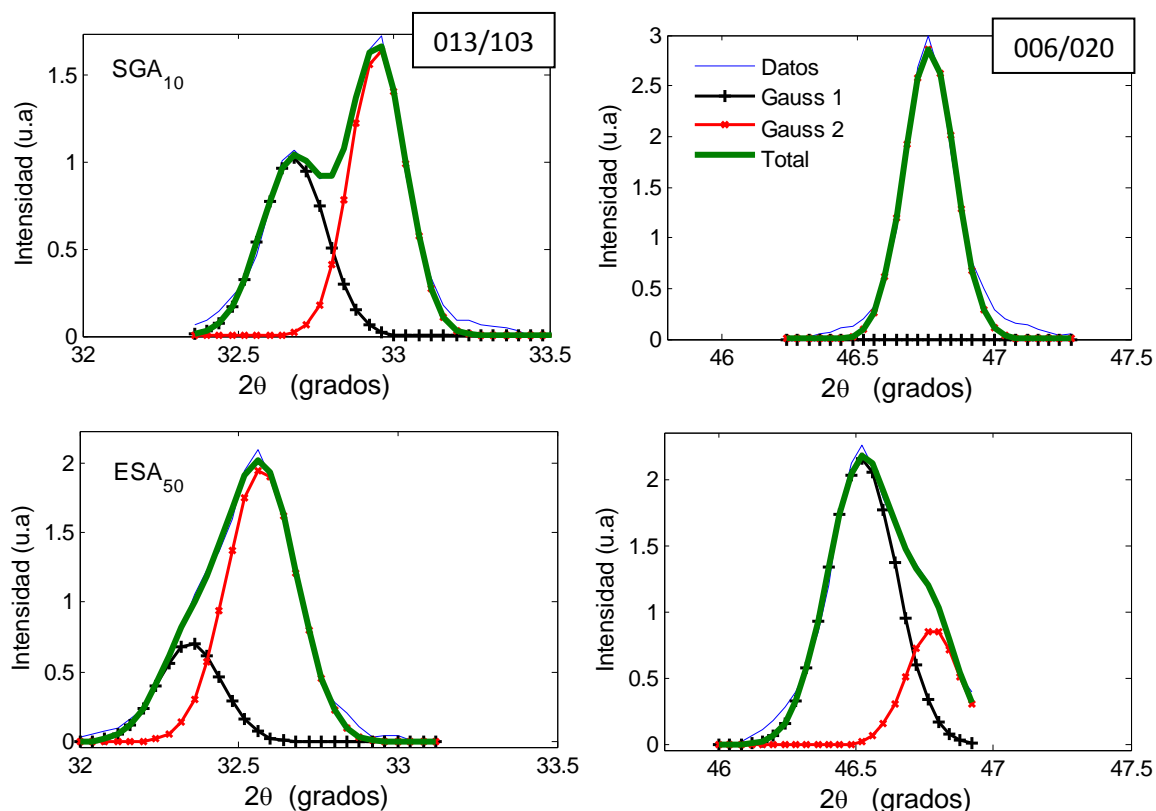


Figura 6.2 - Ejemplo de picos de difracción superpuestos a ajustes Gaussianos para SGA_{10} (arriba) y ESA_{50} (abajo).

Utilizando las posiciones determinadas anteriormente, la ecuación (6.3), su análogo para el parámetro b y la extrapolación de la relación c_l en función de $\cos^2\theta/\sin\theta$, se obtienen los parámetros de red de la tabla 6.1. A su vez en dicha tabla se muestra la ortorrombicidad calculada como el cociente b/a y el volumen de la celda unidad.

Al estudiar la regresión c_l en función de $\cos^2\theta/\sin\theta$ se encontraron distintos tipos de comportamientos, no solo el caso lineal esperado. Se pueden observar cuatro ejemplos, que resumen todos los comportamientos observados, en la figura 6.3. Los comportamientos no lineales pueden ser asociados a la presencia de defectos intercalares [40], estudio que se profundiza en la sección 6.4.

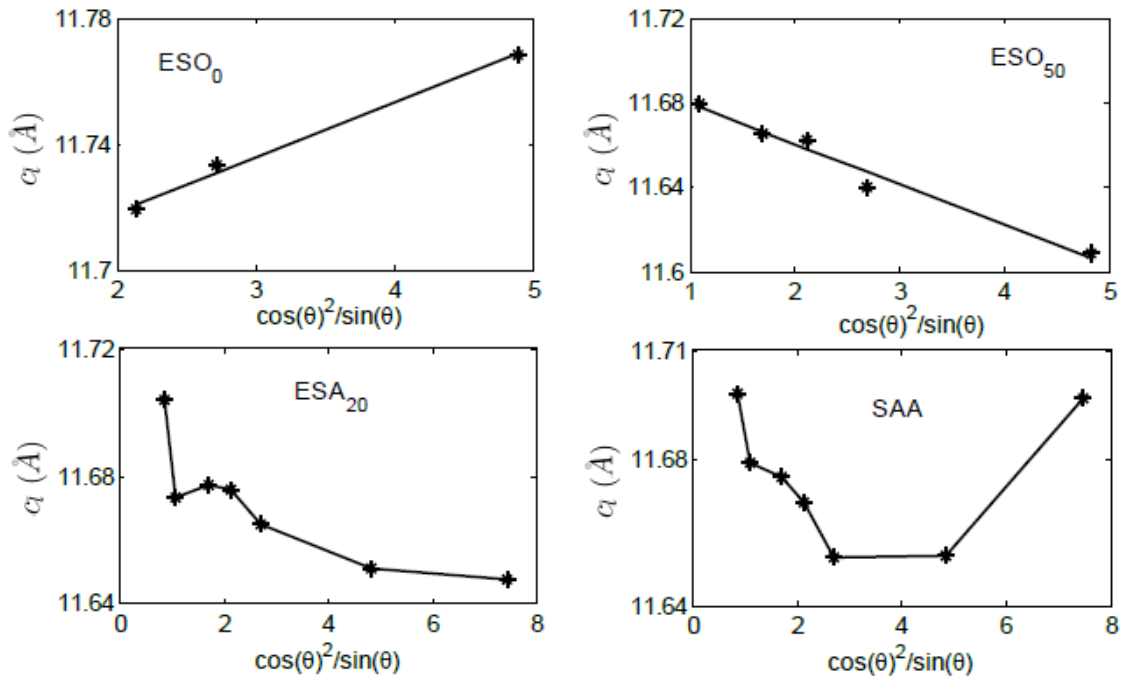


Figura 6.3 – Distintos tipos de comportamientos para la dependencia de c_l en función de $\cos^2\theta/\sin\theta$.

En la figura 6.4 se grafica la dependencia de los parámetros de red en función de la concentración de Pr y el tipo de método de fabricación utilizado. La variación del volumen de la celda unidad con el dopaje de Pr se muestra en la figura 6.5. Con respecto al cambio con la concentración de Pr todos los métodos presentan el mismo tipo de comportamiento. El parámetro de red a crece con la concentración de Pr, mientras que b presenta una leve caída, generando una disminución de la ortorrombicidad (b/a) global con el aumento de Pr. El cociente b/a para alto contenido de Pr se aproxima a la unidad, revelando una estructura tetragonal.

Las muestras crecidas en argón presentan menor ortorrombicidad (apartamiento respecto a la unidad), lo que se asocia a una pobre oxigenación. La muestra no logra una transición ortorrómbica-tetragonal completa, ya que el oxígeno no ingresa. Esta proximidad a la tetragonalidad también crece con la concentración de Pr.

Por otro lado el comportamiento del eje c no está del todo claro (figura 6.4), parecería existir una leve tendencia al aumento del eje c con la concentración de Pr. Sin embargo, dada la no linealidad encontrada en muchas dependencias, la estimación de c puede ser incorrecta, y con ello el ruido que se observa en las curvas. Este comportamiento se observó en mayor medida en las muestras crecidas en argón. Por otro lado, es más sencillo observarlo en esas muestras, porque pueden detectarse mayores órdenes de difracción $00l$ y obtener una mejor noción del comportamiento.

Tabla 6.1 – Parámetros de red, ortorrombicidad (b/a), volumen de la celda unidad.

Muestras	a (Å)	b (Å)	c (Å)	b/a	Vol (Å ³)
<i>SGO</i> ₀	3.8066 (5)	3.9041 (5)	11.6817 (5)	1.0256	174.74
<i>SGO</i> ₁₀	3.8184 (5)	3.9100 (5)	11.6881 (5)	1.0240	173.72
<i>SGO</i> ₂₀	3.7975 (5)	3.9078 (5)	11.6977 (5)	1.0290	173.76
<i>SGO</i> ₃₀	3.8131 (5)	3.9048 (5)	11.7145 (5)	1.0240	174.33
<i>SGO</i> ₄₀	3.8369 (5)	3.8961 (5)	11.6943 (5)	1.0154	174.17
<i>SGO</i> ₅₀	3.8157 (5)	3.8997 (5)	11.6857 (5)	1.0220	173.87
<i>SGO</i> ₈₀	3.8377 (5)	3.8812 (5)	11.6997 (5)	1.0113	175.04
<i>SGO</i> ₁₀₀	3.8656 (5)	3.8948 (5)	11.6995 (5)	1.0076	174.69
<i>SGA</i> ₀	3.8043 (5)	3.9018 (5)	11.6839 (5)	1.0256	179.15
<i>SGA</i> ₁₀	3.8017 (5)	3.9016 (5)	11.6851 (5)	1.0263	172.90
<i>SGA</i> ₂₀	3.8241 (5)	3.8993 (5)	11.6905 (5)	1.0197	173.95
<i>SGA</i> ₃₀	3.8246 (5)	3.8898 (5)	11.6912 (5)	1.0170	174.30
<i>SGA</i> ₄₀	3.8378 (5)	3.8887 (5)	11.6893 (5)	1.0133	174.22
<i>SGA</i> ₅₀	3.8310 (5)	3.8737 (5)	11.7045 (5)	1.0111	175.04
<i>SGA</i> ₈₀	3.8568 (5)	3.8771 (5)	11.7196 (5)	1.0053	175.31
<i>SGA</i> ₁₀₀	3.8525 (5)	3.8922 (5)	11.6886 (5)	1.0103	172.91
<i>ESO</i> ₀	3.8248 (5)	3.9050 (5)	11.6997 (5)	1.0210	175.82
<i>ESO</i> ₁₀	3.8127 (5)	3.8987 (5)	11.6867 (5)	1.0226	177.43
<i>ESO</i> ₂₀	3.8119 (5)	3.8997 (5)	11.6889 (5)	1.0230	173.61
<i>ESO</i> ₃₀	3.8266 (5)	3.900 (5)	11.6813 (5)	1.0192	174.50
<i>ESO</i> ₄₀	3.8288 (5)	3.8941 (5)	11.6817 (5)	1.0171	173.59
<i>ESO</i> ₅₀	3.8310 (5)	3.8795 (5)	11.6985 (5)	1.0127	174.42
<i>ESO</i> ₆₀	3.8466 (5)	3.8951 (5)	11.6824 (5)	1.0126	174.82
<i>ESO</i> ₈₀	3.8668 (5)	3.8642 (5)	11.6913 (5)	0.9993	173.88
<i>ESO</i> ₁₀₀	3.8958 (5)	3.9267 (5)	11.7109 (5)	1.0079	174.27
<i>ESA</i> ₀	3.8134 (5)	3.8824 (5)	11.6783 (5)	1.0181	176.14
<i>ESA</i> ₁₀	3.8267 (5)	3.8916 (5)	11.6807 (5)	1.0170	173.43
<i>ESA</i> ₂₀	3.8381 (5)	3.8874 (5)	11.6818 (5)	1.0128	173.32
<i>ESA</i> ₃₀	3.8449 (5)	3.8825 (5)	11.6708 (5)	1.0098	174.32
<i>ESA</i> ₄₀	3.8486 (5)	3.8888 (5)	11.6956 (5)	1.0104	173.93
<i>ESA</i> ₅₀	3.8682 (5)	3.8817 (5)	11.6754 (5)	1.0035	174.45
<i>ESA</i> ₆₀	3.8333 (5)	3.8730 (5)	11.6467 (5)	1.0104	173.70
<i>ESA</i> ₈₀	3.8406 (5)	3.9012 (5)	11.7346 (5)	1.0158	175.25
<i>ESA</i> ₁₀₀	3.9031 (5)	3.8904 (5)	11.6849 (5)	0.9967	175.27

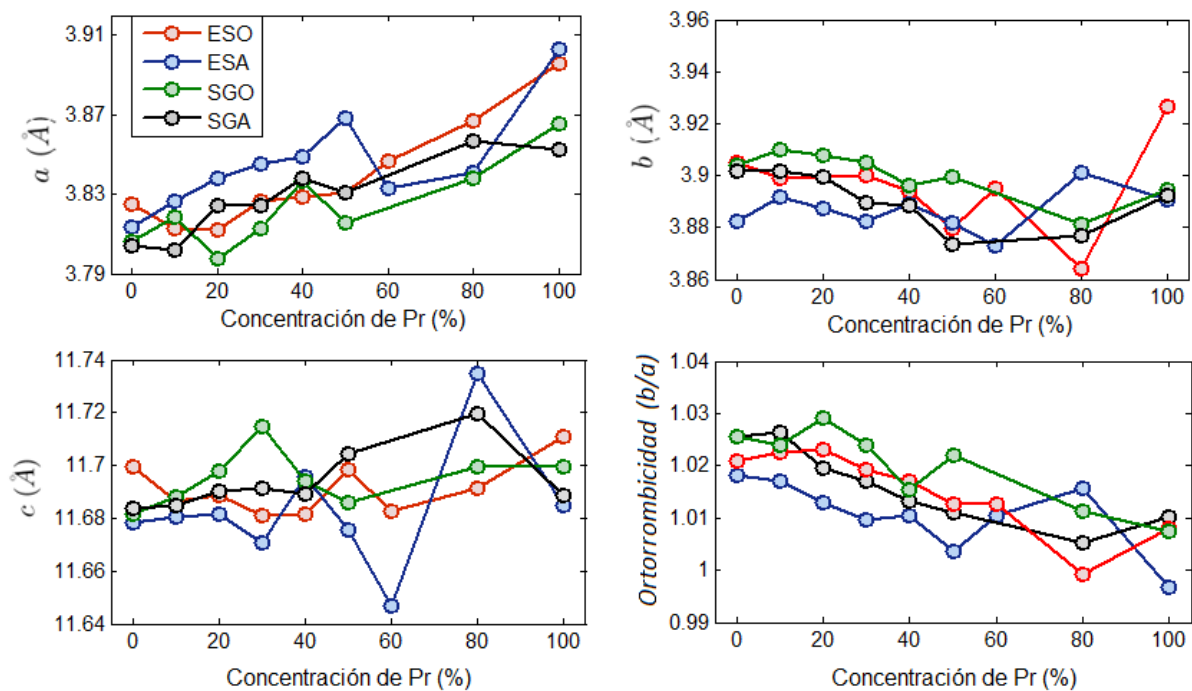


Figura 6.4 – Parámetros de red: a , b , c , y ortorrombicidad b/a , en función de la concentración de Pr y el método utilizado.

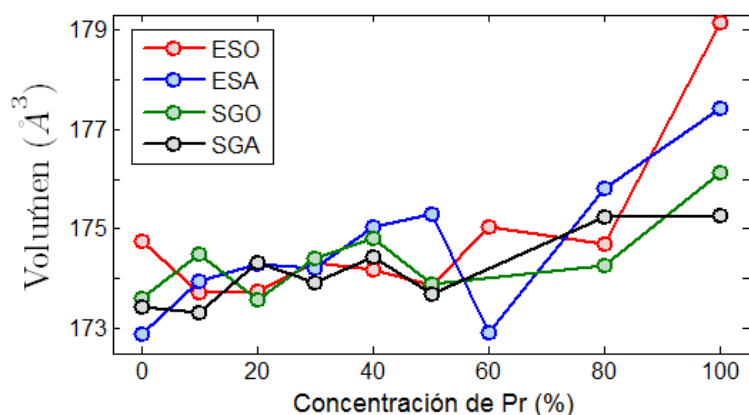


Figura 6.5 – Volumen de la celda unidad en función de la concentración de Pr.

La mayoría de los autores coinciden con que los parámetros de red a , b , c aumentan con el contenido de Pr, en muestras crecidas por el método convencional en atmósfera de oxígeno [80, 119]. En nuestro caso a y c aumentan, mientras que b presenta una leve disminución, pero el volumen de la celda unidad crece levemente con la concentración de Pr. Esto puede deberse al mayor radio iónico de Pr, que deforma la celda. Por otro lado cabe la pregunta de si al ser el radio iónico de Pr mayor al de Y, no facilita su sustitución en sitios del Ba, lo que explicaría el comportamiento inverso en b , y leve en c .

Los resultados obtenidos para la dependencia de la ortorrombicidad, se corresponden con la literatura [80, 120]. Encuentran que la distorsión ortorrómbica es muy alta para $x = 0$ (contenido de Pr), disminuyendo para contenidos más altos de Pr, obteniendo estructura tetragonal para x próximos a 1 (PBCO), en muestras fabricadas en oxígeno. Las pérdidas de las

propiedades superconductoras se encuentran en acuerdo con la pérdida de ortorrómbica. En [80] se reportan muestras de PrY-123 fabricadas en atmósfera de argón, con alto contenido de Pr superconductoras, en correspondencia con una alta distorsión ortorrómbica.

Existen otros tipos de comportamiento reportados de los parámetros de red. En [121] se obtiene experimentalmente que para bajas concentraciones de Pr no existe dependencia de los parámetros de red a y b con la concentración de Pr, mientras que c crece cuando el Pr se coloca en el lugar correcto. Sin embargo, crece el parámetro a y disminuye b cuando Pr se ubica en los sitios del bario (disminución de la distorsión ortorrómbica), con un c que disminuye con el contenido de Pr. A su vez el contenido de oxígeno disminuye con la concentración de Pr, también sustentado por medidas de XPS en el orbital O1s. El encogimiento observado en el eje c al sustituir Pr en los sitios del Ba, fue observado previamente por Blackstead [122], donde predicen que el eje c se encoge debido a los defectos Pr-Ba creados en la muestra. El acortamiento de c y su consecuencia de rompimiento del par causa destrucción de la superconductividad. Esto también se observa en [121], donde la tasa de caída de T_c es más pronunciada cuando Pr sustituye al Ba en comparación a Pr en Y. Este fenómeno lo atribuyen a una pobre oxigenación, disminuyendo el número de huecos y un aumentando el grado de hibridación en $Pr4f - O2p$, que acorta el eje c por la ruptura de pares y refleja pérdida en la ortorrómbica.

Asociando la sustitución de Pr en los sitios del bario a la disminución de la ortorrómbica (b/a), una forma de evidenciar mediante difracción de rayos x, la posición de Pr en Ba e Y utilizada por [121] es observar las características de pico doble en el par 020 y 200, y el par 123 y 213. En [121] observan que el pico doble comienza a fundirse en un solo pico a medida que aumenta el contenido de Pr en la posición del Ba ($Y(Pr, Ba)CO$). Por lo contrario, no hay cambio visible cuando el Pr ocupa la posición del Y. En nuestro caso, al estudiar la separación angular de los picos 123 y 213 (se define $\varepsilon = 2\theta(123) - 2\theta(213)$) se encuentra que en todos los casos la separación ε disminuye con el aumento de Pr. Pero el efecto es ligeramente más marcado en muestras fabricadas por el método convencional, disminuyendo de 0.6 a 0.26 al incrementar el contenido de Pr de 0% a 80%, desapareciendo en 100%. Por el método sol gel, el cambio en ε no es sensible a la atmósfera utilizada, variando entre 0.56 y 0.36.

6.2 – Análisis por XPS (*X – ray Photoelectron Spectroscopy*)

Las medidas por XPS proveen una firma única de los corrimientos químicos de cada átomo y sus estados de valencia, que son indicadores del entorno, la coordinación y el tipo de enlace de los átomos dentro de la estructura. En el caso de PrY-123, estas medidas podrían revelar como en [121], la existencia de dos entornos diferentes para el Pr en caso de que éste ocupase parcialmente el sitio del Ba. A su vez, permiten determinar el estado de oxidación del Cu en las cadenas, parámetro determinante en cuanto a las propiedades superconductoras.

Se estudió la influencia del contenido de Pr y la atmósfera de fabricación a través de espectro de fotoemisión. Para ello se utilizaron las muestras: ESO_0 , como muestra de referencia, ESO_{80} , muestra con alta concentración de Pr fabricada en atmósfera de oxígeno, y ESA_{80} , también alta concentración fabricada en atmósfera de argón. En la figura 6.6 se

recuerda la estructura de la celda unidad y la nomenclatura utilizada para las diferentes posiciones de los átomos en ella.

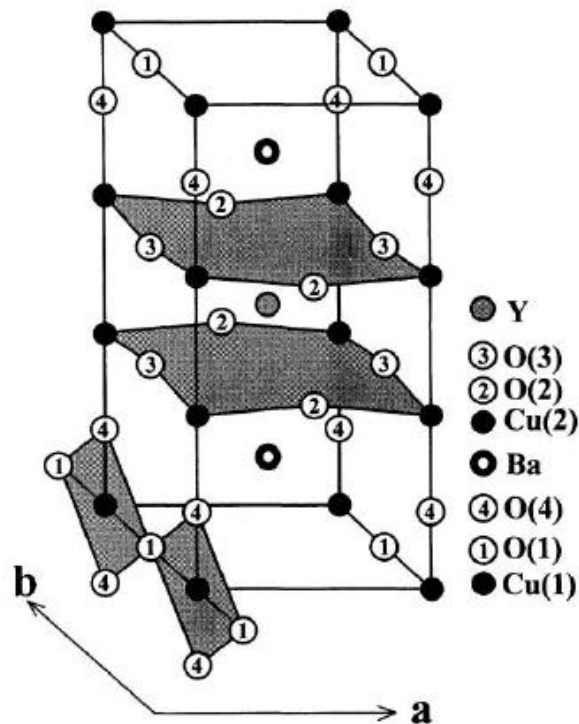


Figura 6.6 – Estructura de la celda unidad para YBCO.

Las medidas fueron realizadas en el Grupo Physique du solide: spectroscopie d'électrons, Facultad de Ciencias, Universidad de Fribourg-Suiza. Utilizando XPS instrumental Physical Electronics (Modelo 5700), con una fuente de rayos X monocromática de Al, línea k_{α} (1486.6 eV). Los espectros se efectuaron a temperatura ambiente en muestras sin proceso de pulverizado (proceso donde los átomos son eyectados de la superficie del sólido debido a un bombardeo tangencial por partículas energéticas). Primero se realiza un espectro global de las tres muestras (figura 6.7) y luego se realizan espectros en detalle de las secciones seleccionadas del espectro global. En el espectro XPS se grafica la intensidad de fotoemisión (en unidades arbitrarias) en función de la energía de enlace. El sistema mide energía cinética (E_c), que se transforma en energía de enlace (E_e) utilizando la energía del fotón ($h\nu = 1486.6 \text{ eV}$) y la función de trabajo (ϕ_0), según $E_e = h\nu - E_c - \phi_0$. La función de trabajo depende de cada material, en este caso el valor utilizado fue de 6.6 eV, obtenido experimentalmente de la zona correspondiente a la banda de valencia (menores energías de enlace), midiendo la posición del borde de Fermi. Valores similares de función de trabajo se reportan para YBCO. A su vez, con el valor obtenido se testeó que la energía de enlace del orbital $Ba3d$ en YBCO puro correspondiera con los valores estándares.

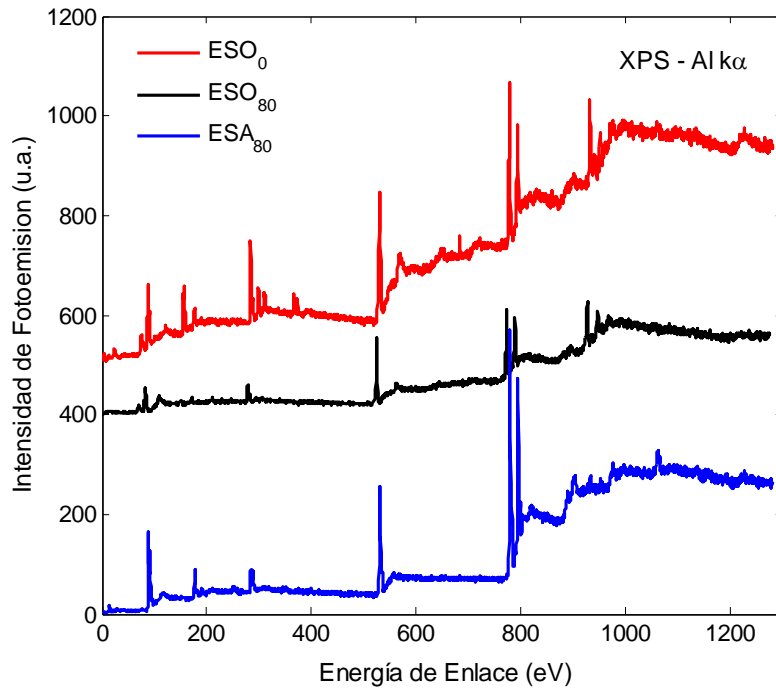


Figura 6.7 – Espectro global XPS, intensidad de fotoemisión en función de la energía de enlace, para las muestras ESO_0 , ESO_{80} y ESA_{80} .

Tabla 6.2 – Descripción de las zonas en el espectro XPS

Zonas	Rango (eV)	Contribución Orbital
Zona 1	910 - 960	<i>Pr 3d – Cu 2p</i>
Zona 2	760 - 810	<i>Ba 3d</i>
Zona 3	510 - 550	<i>O 1s</i>
Zona 4	270 - 320	<i>C 1s – Y 3p</i>
Zona 5	130 - 210	<i>Y 3d – Ba 4p</i>
Zona 6	0 - 120	<i>Banda de Valencia</i>

Se seleccionan seis zonas del espectro global para estudiar en detalle. El rango de energías de enlace entre 910 – 960 eV correspondiente a la contribución de los orbitales *Pr3d, Cu2p*, se denomina zona 1 (Tabla 6.2). Se le asigna zona 2 al rango comprendido entre 760 eV y 810 eV, donde se observa el orbital *Ba3d*. La zona 3 constituye la región 510 – 550 eV, correspondiente a *O1s*. Las regiones 4 y 5 corresponden a los rangos 270 – 320 eV, y 130 a 200 eV, donde se encuentran las líneas *C1s, Y3p*, y *Y3d, Ba4d* respectivamente. Por último, la región de bajas energías de enlace (entre 0 eV y 120 eV) correspondiente a la banda de valencia, presenta varias contribuciones que se analizarán como zona 6.

La contribución en la región de energías de enlace entre 527 eV y 530 eV representa la emisión de los estados *O1s* en el Bulk, mientras que la proveniente de la región de 530 – 534 eV, corresponde a estados de superficie relacionados con contaminantes [123-124]. Dentro de la contribución global *O1s*, existen tres contribuciones según la posición del oxígeno en la celda unidad. El hombro a bajas energía (527.4 eV) suele atribuirse a los átomos en las

cadena de oxígeno presentes en la fase ortorrómbica: O(1) de $-Cu(1)-O(1)$ [125-126]. Esto es acompañado por el pico en 528.2 eV que representa a los estados O(3)1s para la fase ortorrómbica, en comparación 528.8 eV para la fase tetragonal. Muchas veces se encuentra una componente tetragonal en la superficie (se diferencian recolectando a diferentes ángulos). Una pequeña componente tetragonal puede adjudicarse a que durante el vacío efectuado para realizar la medida, se escapan los átomos de las cadenas de las celdas en la superficie, dejando un componente tetragonal superficial. La posición de energía de enlace para los distintos sitios puede ser estimada por cálculos de estructura de bandas. Sin embargo, no todos los reportes están en acuerdo con la secuencia de energía. Las energías de enlace relativas reportadas por Krakauer et al [127] con respecto a O(2) (máximo) decrecen en 0.09, 0.29 y 0.69 para O(3), O(1) y O(4) respectivamente. La menor energía de enlace también se le asigna a O(4) en el trabajo de Zaanen et al [128]. Según valores reportados en [123, 129] es posible identificar las contribuciones de cada sitio del oxígeno en la estructura, según la tabla 6.3.

Tabla 6.3 – Picos de referencia en espectros XPS. Extraído de [123, 129].

	Energía de Enlace (eV)	Descripción
O 1s	527.5	O cadenas (Ortorrómbico)
	528.2	O plano (Ortorrómbico)
	528.7 – 528.8	O plano (tetragonal)
Ba 3d	777.7 (películas) / 777.95 (policristales)	Ba plano (Ortorrómbico)
	778.6 (películas) / 779.28 (policristales)	Ba plano (tetragonal)
	780.2 eV	BaO – Contaminantes

En la figura 6.8 se muestra el espectro realizado en la zona 3. Para las muestras en oxígeno se observa un pico principal asimétrico (correspondiente a posiciones O(3)), con un hombro a bajas energías de enlace (oxígeno en las cadenas O(1)). En el caso de argón, el pico principal se corre a mayores energías, desaparece el hombro a bajas energías y se separan las contribuciones que generaban un pico asimétrico en las dos primeras muestras. Es decir, en la muestra en argón la contribución debido a contaminantes de superficie es mayor, y desaparece la contribución de oxígeno en las cadenas, en concordancia con las medidas eléctricas que se muestran en el próximo capítulo. Este comportamiento ya ha sido reportado por [129] en un estudio sobre muestras de YBCO con diferente contenido de oxígeno ($6+x$). El pico correspondiente al oxígeno en las cadenas decrece al disminuir el contenido de oxígeno, mientras que el segundo pico aumenta. A su vez, si se compara ESO_0 y ESO_{80} (muestras crecidas en oxígeno, con diferentes concentraciones de Pr), el pico principal coincide, pero la contribución de las cadenas tiene una energía de enlace 0.29 eV mayor en 80% de Pr. El corrimiento indica menor cantidad de oxígeno en las cadenas. Es decir, el contenido de oxígeno disminuye con la atmósfera y la concentración de Pr. Para obtener un valor de la posición y ancho de cada contribución se ajustan los picos por la suma de dos o tres Gaussianas (tabla 6.4).

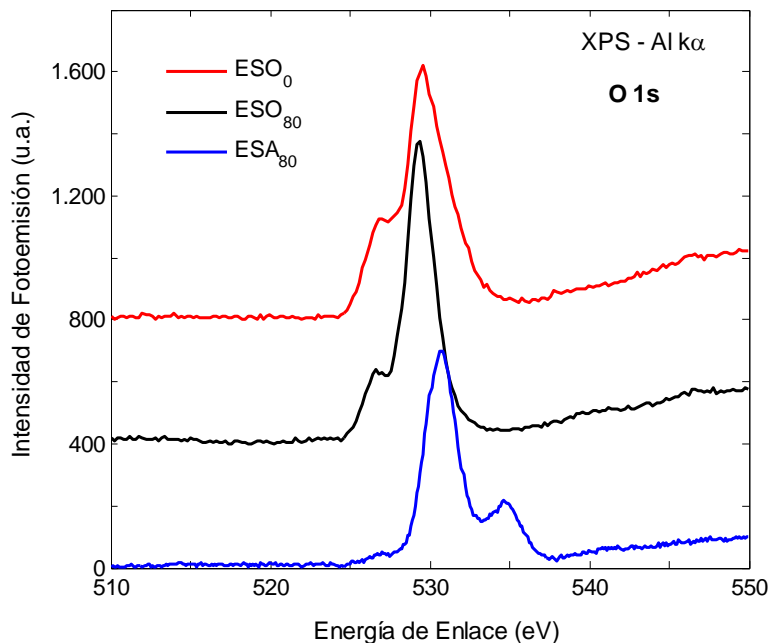


Figura 6.8 - Espectro XPS de la zona 3 - $O\ 1s$, intensidad fotoemisión en función de la energía de enlace, para las muestras ESO_0 , ESO_{80} y ESA_{80} .

Tabla 6.4 – Energías de enlace para los diferentes orbitales, los valores entre paréntesis refieren a los anchos σ . IR refiere a incidencia rasante

	Energías de Enlace (eV)				
	$O(1)$	$O(3)$	Cont.	Ba 3d	Ba 3d
ESO_0	526.9 (0.98)	529.37 (0.69)	530.55 (1.5)	775.65 (0.63)	777.9 (1.06)
ESO_{80}	527.19 (1.42)	529.37 (0.71)	530.37 (1.56)	775.7 (0.70)	778.1 (1.11)
ESA_{80}	-	530.71 (1.03)	534.6 (1.25)	779.22 (1.02)	782.79 (1.26)
Pto A	-	-	-	776.3 (IR)	778 (IR)
ESA_{80}	-	-	-	778.54 (1.24)	782.73 (1.0)
Pto B	-	-	-	776.4 (IR)	777.9 (IR)

En las medidas preliminares se observó que la superficie de la muestra ESA_{80} era inhomogénea y se seleccionaron dos regiones para detectar dicha inhomogeneidad. Realizando una medida en condición de extracción rasante sobre ambas regiones en la zona 2 (denominadas *A* y *B*), se observa que presentan la misma contribución en la superficie (figura 6.9), indicando que desde un punto de vista superficial no presentan diferencias. Sin embargo sus contribuciones en el Bulk difieren.

En la figura 6.10 se muestra el espectro de la zona 2 en incidencia normal para las dos muestras en oxígeno y los dos regiones seleccionados en ESA_{80} (contribuciones bulk). Las contribuciones de ESO_0 y ESO_{80} (figura 6.10) son prácticamente iguales, existe un leve corrimiento en la posición del pico debido al Pr (tabla 6.4), comportamiento ya observado y atribuido a que la valencia de Ba, O e Y no se altera con la concentración de Pr [119, 130].

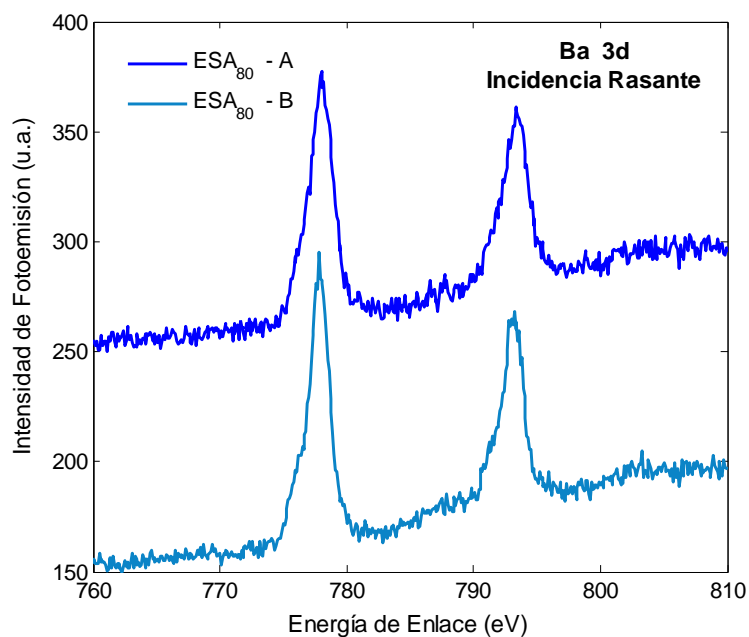


Figura 6.9 – Espectro XPS de la zona 2 - *Ba 3d* en incidencia rasante, intensidad de fotoemisión en función de la energía de enlace, para ESA_{80} en los puntos *A* y *B* seleccionados.

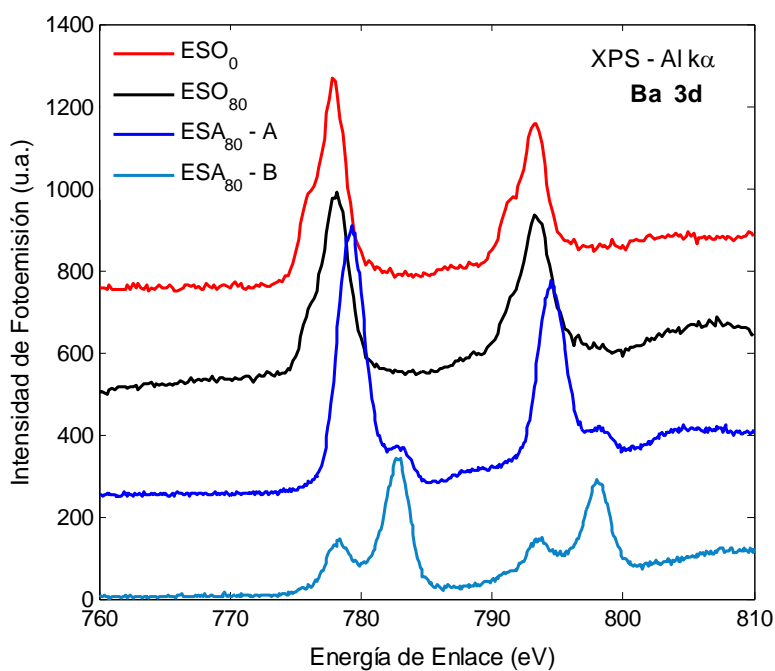


Figura 6.10 - Espectro XPS de la zona 2 - *Ba 3d*, intensidad de fotoemisión en función de la energía de enlace, para las muestras ESO_0 , ESO_{80} y ESA_{80} .

Por otro lado, la atmósfera de fabricación influye la posición del pico y el comportamiento del mismo. Los espectros de las muestras fabricadas en oxígeno presentan un pico central con un pequeño hombro a menores energías de enlace. Los espectros de argón presentan un pico central con un hombro o pico a la derecha. Las dos contribuciones pueden

estar asociadas a: dos estructuras de la red (ortorrómbica o tetragonal), presencia de fase contaminante (según los valores estándares que se muestran en la tabla 6.3) o a dos posiciones diferentes del Ba en la celda, es decir con diferente coordinación. La componente de Ba ortorrómbica aparece en ambas muestras en oxígeno a 777.95 eV o 778.1 eV , apenas a mayor energía para 80% de Pr, pudiendo indicar una mayor presencia de fase tetragonal (falta de oxígeno). Para la muestra en argón (en ambos puntos) existe un corrimiento apreciable 0.6 eV y 1.3 eV , representativo de una deficiencia de oxígeno en el sistema (fase tetragonal). En [131] se realiza un estudio sobre YBCO con distintas concentraciones de oxígeno, encontrando un desplazamiento de la línea $Ba3d$ a mayores energías al disminuir la concentración de oxígeno, con diferencias de hasta 1.2 eV entre dopaje de oxígeno de 6 y 6.97, en concordancia con nuestros resultados.

La contribución a mayores energías de enlace (hombro a la derecha) se atribuye a impurezas, indicando mayor presencia de defectos en las muestras en argón. Por otro lado la medida de superficie en argón coincide en energías de enlace con las muestras fabricadas en oxígeno, con un Ba en una red ortorrómbica. La superficie de las muestras en argón, logra una buena oxigenación, pero la difusión al interior es escasa.

Para estudiar el Pr se debe centrar el estudio en la zona 1 (figura 6.11), pero el espectro de $Cu2p$ se superpone a las contribuciones de $Pr3d$. El espectro $Cu2d$ consiste en dos picos principales, debido al desdoblamiento espín órbita, localizados aproximadamente a energías de enlace de 933 eV y 953 eV , con un pico satélite a 942 eV . La razón entre las intensidades del pico más intenso y su satélite, es un buen indicador del grado de hibridación entre los orbitales $Cud_{x^2-y^2}$ y $O2p$ en el estado base [132]. En [133] se sugiere que esta razón está asociada a la energía de transferencia de carga entre Cu y O, el enlace se vuelve menos electronegativo (más covalente) cuando se disminuye el contenido de oxígeno en las cadenas.

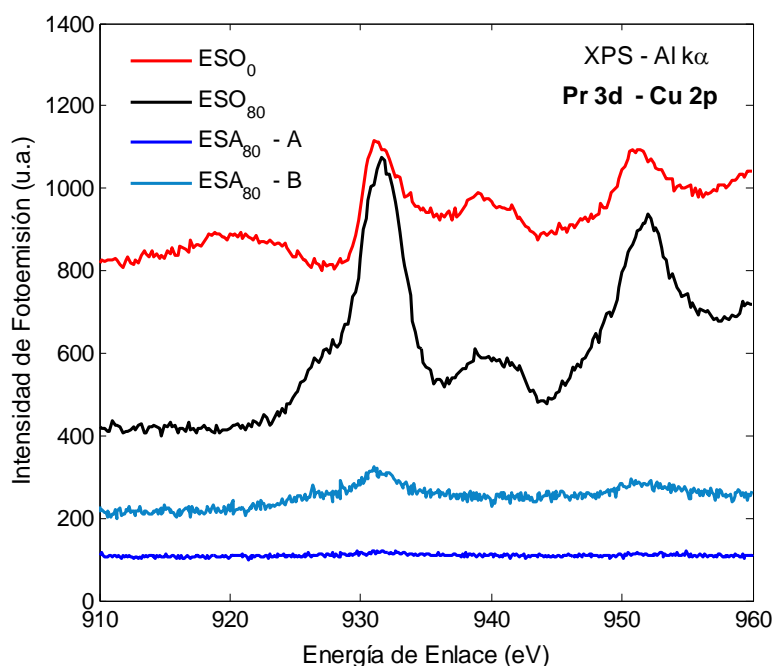


Figura 6.11 - Espectro XPS de la zona 1 - $Pr\ 3d - Cu\ 2p$, intensidad de fotoemisión en función de la energía enlace, para las muestras ESO_0 , ESO_{80} y ESA_{80} .

En ambos casos en oxígeno se observan las dos contribuciones del Cu en 931.5 eV y 952 eV, con un satélite en 941.5 eV. En [119] encuentran que el primer pico se corre a energías mayores y luego menores con el incremento de Pr. Como se espera una posición del pico Cu2p fija, se atribuye el corrimiento a cambios en el perfil de Pr3d o cambios en la valencia de Pr. Entre las dos muestras en oxígeno el pico principal se corre 0.7 eV aproximadamente a mayores energías de enlace. Pese a la señal débil, no se encuentra diferencia en la posición del pico principal al comparar ESA_{80} con ESO_0 . El cociente entre el pico principal y su satélite es mayor en ESO_0 en comparación a ESO_{80} , y no es detectable para ESA_{80} . En razón del menor cociente para ESO_{80} , basados en [132-133], se estima que esta muestra presenta una hibridación menor entre los orbitales Cu y O en el plano, probablemente causada por una disminución del contenido de oxígeno en las cadenas.

La contribución $Y3d$ también tiene una estructura de dos picos, típica de los niveles del núcleo 3d con desdoblamiento espín-orbita, con una razón de intensidades próxima a 3/2 esperada por la multiplicidad del desdoblamiento, y una distancia de separación alrededor de 1.8 eV. No muestra corrimiento con el incremento de la concentración de Pr [119], pero sí un decrecimiento de la intensidad con el aumento del dopaje. En [131] muestran que a medida que aumenta el contenido de oxígeno el pico se vuelve asimétrico, pudiendo ser el resultado de diferentes entornos del Y apantallado electrostáticamente por los planos CuO_2 . Además, un aumento en el contenido de Pr de 15% a 100% lleva a un claro corrimiento de 0.8 eV a menores energías de enlace.

En las figuras 6.12 y 6.13 se muestran los espectros de las zonas 5 y 4 respectivamente, donde se visualizan las líneas de $Y3d$ e $Y3p$, así como $Ba4p$. La contribución del bario nuevamente está corrida a mayores energías de enlace en el caso en argón. La contribución de Y en la muestra en argón no es apreciable, indicando mala homogeneidad de la muestra, ya observada en la figura 6.11 donde en el punto A no se observa contribución alguna. Para la muestra ESO_0 se identifican dos contribuciones, con 1.9 eV de diferencia, con un cociente de intensidades de 5/6. La señal de ESO_{80} es muy ruidosa y débil como para resolver ambas contribuciones.

Finalmente, en la figura 6.14 se observa el espectro correspondiente a la banda de valencia. Todos los espectros corroboran los comportamientos descritos anteriormente, como por ejemplo un corrimiento de las posiciones del bario a mayores energías (mayor fase tetragonal). Las muestras en argón no presentan en ninguno de los espectros una contribución apreciable del Y, pudiendo indicar una distribución inhomogénea del Y en la muestra.

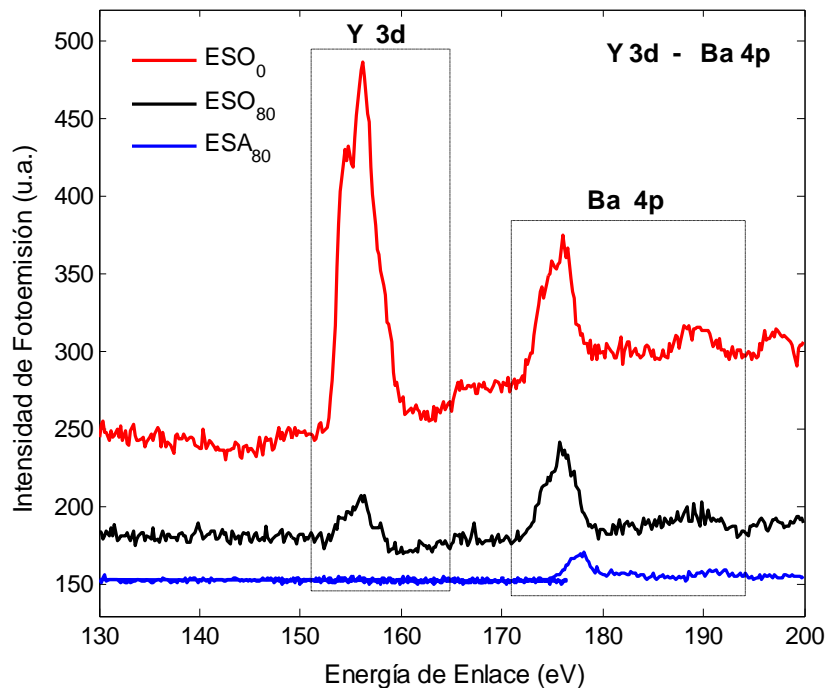


Figura 6.12 - Espectro XPS de la zona 5 - $Y\ 3d - Ba\ 4p$, intensidad de fotoemisión en función de la energía de enlace, para las muestras ESO_0 , ESO_{80} y ESA_{80} .

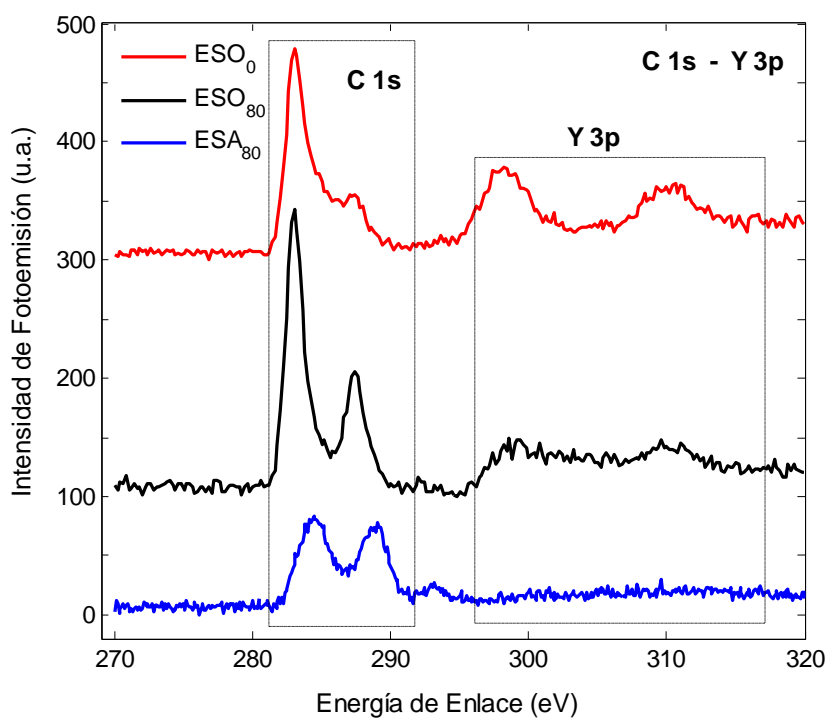


Figura 6.13 - Espectro XPS de la zona 4 - $C\ 1s - Y\ 3p$, intensidad de fotoemisión en función de la energía de enlace, para las muestras ESO_0 , ESO_{80} y ESA_{80} .

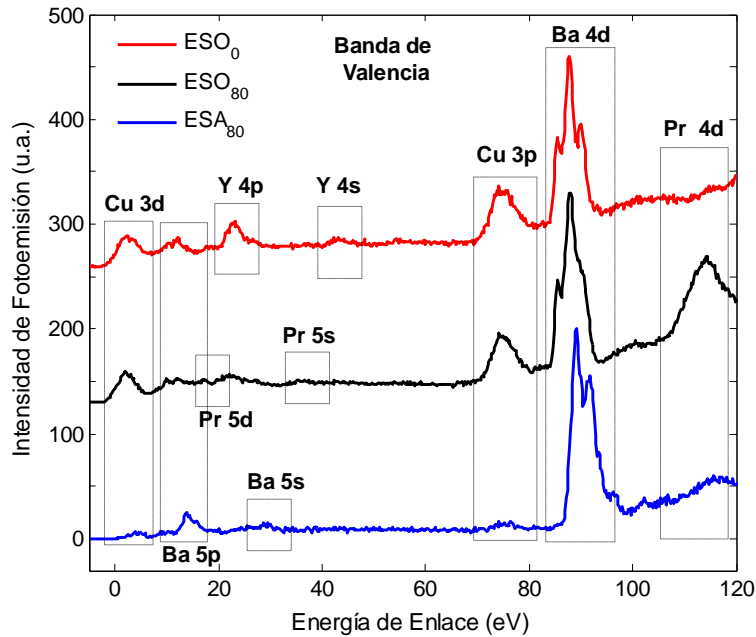


Figura 6.14 - Espectro XPS de la zona 6 - banda de valencia, intensidad de fotoemisión en función de la energía de enlace, para las muestras ESO_0 , ESO_{80} y ESA_{80} . Cada curva se encuentra normalizada al máximo de su espectro.

En resumen, no se logró concluir sobre la influencia de la atmósfera en la posición del Pr, ya que la contribución de Pr en el espectro es opacada por contribuciones del Cu. Sin embargo el estudio de estas medidas reveló dos aspectos importantes. Primero, la presencia de dos estados diferentes de oxidación según la superficie y el bulk para la muestra crecida en argón, indicando una dificultad de la difusión de oxígeno hacia el interior de grano. A su vez, para esta muestra se observa mayor grado de contaminantes de superficie o de regiones con estructura tetragonal. Por otro lado, las diferencias entre ESO_0 y ESO_{80} muestran una leve reducción del contenido de oxígeno en las cadenas con el aumento de Pr.

6.3 – Estudio de Textura

En el capítulo 5 se mostraron indicios de presencia de textura para todas las muestras crecidas en argón. Inclusive se estudió un coeficiente de textura, definido como el cociente entre la intensidad del pico 006 y 103, y su evolución con la concentración de Pr y el método utilizado. Sin embargo hasta el momento no se confirmó la presencia de textura, ni se dieron explicaciones de por qué se presenta este fenómeno. Esta sección se dedica a investigar estas últimas dos cuestiones.

Para confirmar la textura de muestras policristalinas pueden ser utilizados dos métodos. Se puede comparar un difractograma estándar $\theta - 2\theta$ con un difractograma realizado en incidencia rasante. En este caso, si varía la intensidad de los picos $00l$ de un difractograma a otro se demuestra la presencia de textura. Por otro lado se pueden realizar figuras de polos y escaneos polares (RC) para caracterizar la distribución de orientaciones. En

este caso, primero se realizó un barrido en incidencia rasante para confirmar textura, seguido de un análisis por figura de polos y RC para estudiar su distribución.

Una figura de polo mide la intensidad difractada al colocarse en una posición de Bragg y mover el ángulo acimutal y la inclinación de la muestra. Si la posición de Bragg en cuestión refiere a la posición de una familia con orientación preferencial, se espera un pico posicionado en el centro y un decaimiento del mismo al aumentar la inclinación. El ancho de dicho pico proporciona una medida de la distribución de orientaciones preferenciales. A su vez, se debe confirmar la textura posicionándose en una segunda condición de Bragg, y midiendo la intensidad difractada también en función del ángulo acimutal y la inclinación. En esta segunda configuración, según la estructura cristalina, se debe observar la difracción de 103 una cierta inclinación respecto a la orientación preferencial. Por ejemplo, si la orientación preferencial es $00l$ y la posición de Bragg de observación es 103, se debe observar un máximo de difracción aproximadamente a 45 grados, en una estructura levemente ortorrómbica (con $c \sim 3a$).

Si no existe dirección preferencial en el plano, a dicha inclinación se observa una corona de difracción. En la figura 6.15 se muestra un esquema de una figura de polos típica, sin dirección preferencial en el plano. Si el material no presenta textura se observa una figura chata, caso de un policristal isotrópico. Para la confirmación de la textura se seleccionan los picos 006 y 103.

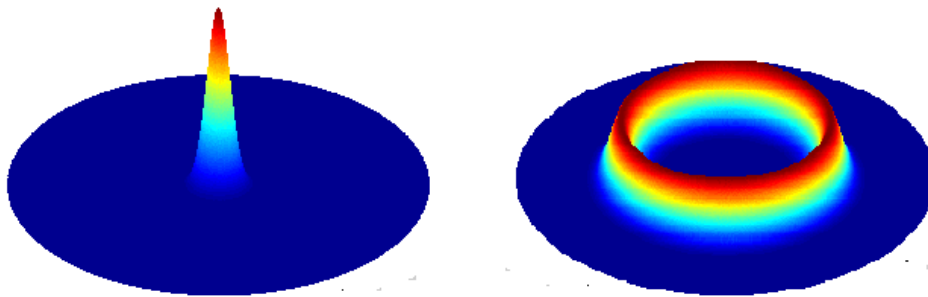


Figura 6.15 – Esquema representativo de figuras de polos.

Para un estudio más detallado se realizan escaneos polares (RC), moviendo el ángulo de la muestra (Ω), dejando fijo el detector (2θ), en la posición de Bragg a estudiar. Si la muestra presenta textura, se observa un pico centrado en la posición $\Omega = \theta$, de lo contrario una curva plana. Existen dos tipos de efectos extremos sobre una RC. La contribución por un monocristal es la transformada de Fourier de la función de correlación a dos puntos en el plano; siendo esta una exponencial decreciente cuya transformada es una Lorentziana. En el caso de un polvo texturado domina una distribución angular de orientaciones frente al comportamiento monocristalino de cada grano, modelado por una distribución Gaussiana. En situaciones mucho menos frecuentes, se logra observar una mezcla de ambas contribuciones, dependiendo de la morfología de la muestra (distribución fina de granos grandes texturados). En este caso la envolvente Gaussiana modula los picos discretos (lorentzianos). El ancho de la envolvente proporciona información sobre la distribución de orientaciones del cristal, mientras que los anchos de las Lorentzianas permiten inferir la longitud de coherencia en el plano.

En la figura 6.16 se muestra un ejemplo para SGA_{10} de dos difractogramas en geometría Bragg Brentano, uno con incidencia rasante y otro con incidencia normal.

Comparando ambos se observan diferencias en la familia $00l$, confirmando la presencia de textura. En la figura 6.17 se muestran las figuras de polos para la muestra ESA_{30} en dos direcciones de Bragg, 006 y 103. En la dirección 006 se observa la textura y distribución angular de la misma. En este caso se encontró un ancho a mitad de altura de 5° , mostrando que todos los cristales poseen su eje c desviado pocos grados respecto a la normal de la superficie de la muestra. Al posicionarse en la dirección 103 y realizar una figura de polos se observa la textura según $00l$, con la reflexión del 103 a una inclinación de 45° , esperable por las constantes de red de una fase ortorrómbica. Esto confirma la presencia de una orientación preferencial según el eje c , sin orientación preferencial en el plano.

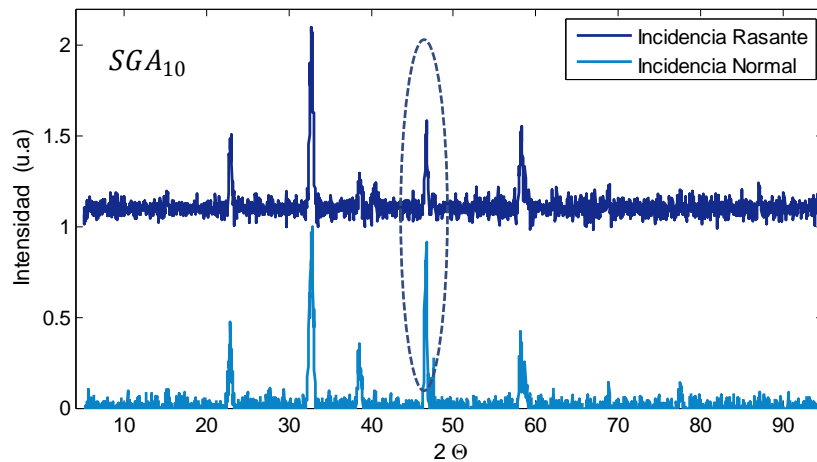


Figura 6.16 – Intensidad (unidades arbitrarias) en función del ángulo de difracción para SGO_{10} , en incidencia normal y rasante.

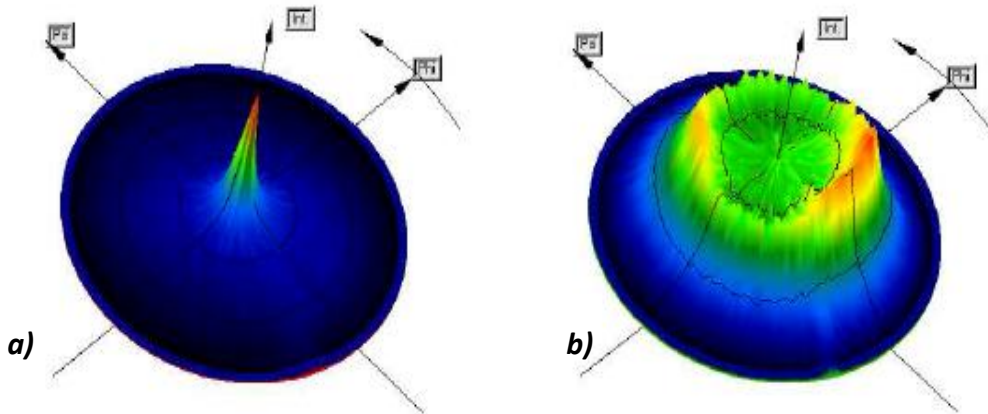


Figura 6.17 - Figura de polos para la muestra ESA_{30} , en la direcciones a) 006 y b) 103.

Para explorar la distribución polar con mayor resolución, se realiza un escaneo polar (RC) alrededor de la reflexión de Bragg 006, para una dirección acimutal arbitraria. La curva fue ajustada por una envolvente Gaussiana encontrando un $FWHM$ de 5° , confirmando el desorden orientacional observado en la figura de polos (figura 6.17). Al observar en detalle la estructura del pico, se detecta que está formado por una serie de sub picos correspondiente a dominios texturados con diferente orientación. Producto de la morfología específica de esta

muestra, grandes dominios con una distribución de orientaciones muy estrecha respecto a la normal de la muestras, es posible identificar y resolver la superposición de dos contribuciones. Se ajusta la RC por una suma de Lorentzianas, encontrando una media de los anchos a mitad de altura (*FWHM*) de aproximadamente 0.5° , correspondiente a una coherencia en el plano de 71 \AA .

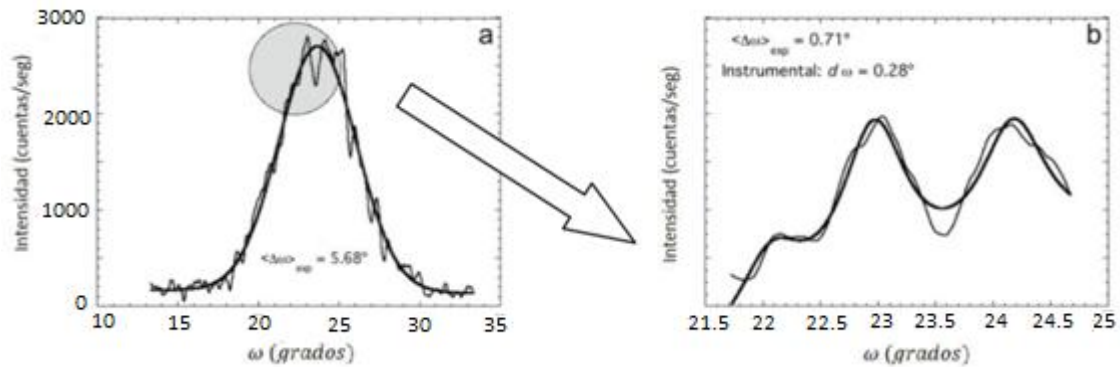


Figura 6.18 - a) RC para la muestra ESA_{30} superpuesta a un ajuste Gaussiano, y b) ampliación del pico superpuesto a un ajuste por varias Lorentzianas.

En la figura 6.19 se muestran figuras de polo para las concentraciones 10%, 30%, 50% y 100% fabricadas por el método sol gel. Las figuras de polo correspondientes a las mismas concentraciones fabricadas por el método convencional se pueden observar en la figura 6.20. En la tabla 6.5 se muestran los anchos a mitad de altura determinados a partir de las curvas RC. No solo se confirma la textura, sino que se muestra que el coeficiente de textura definido en el capítulo 5 representa adecuadamente una cuantificación de la misma. En las figuras 6.19 y 6.20 se observa el mismo comportamiento descrito por el parámetro T_E (figura 5.15). La textura disminuye con el incremento del dopaje (Pr) y es menor en el caso de las muestras crecidas por sol gel. Se encuentra en general, una menor dispersión en la orientación de los dominios respecto a la normal a la superficie de la muestra en el método convencional (entre 5° y 20° de *FWHM*), en comparación a sol gel (entre 15° y 40°). No parece existir una dependencia del ancho de la distribución con la concentración de Pr.

Tabla 6.5 - *FWHM* determinados a partir de RC para las muestras crecidas en Argón.

Estado Sólido		Sol Gel	
Ar – Atmósfera de Argón		Ar– Atmósfera de argón	
Nombre	<i>FWHM</i>	Nombre	<i>FWHM</i>
ESA ₀	21°	SGA ₀	15°
ESA ₁₀	20°	SGA ₁₀	20°
ESA ₂₀	70°	SGA ₂₀	15°
ESA ₃₀	5°	SGA ₃₀	30°
ESA ₄₀	25°	SGA ₄₀	25°
ESA ₅₀	10°	SGA ₅₀	20°
ESA ₆₀	16°	SGA ₈₀	30°
ESA ₈₀	30°	SGA ₁₀₀	40°
ESA ₁₀₀	15°		

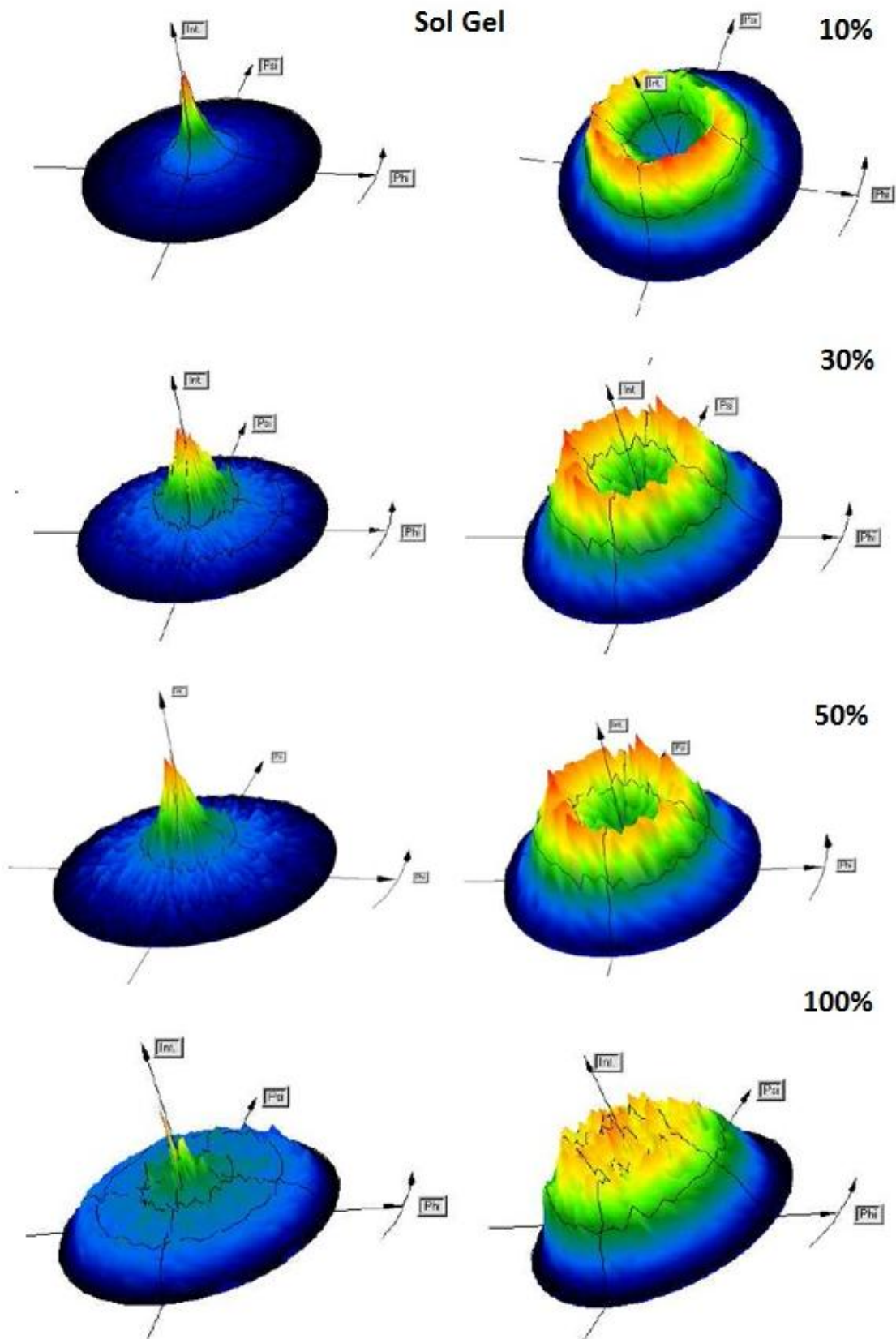


Figura 6.19 – Figura de polo para las reflexiones de Bragg 006 y 103, para las muestras fabricadas por el método sol gel, en atmósfera de argón, y concentraciones 10%, 30%, 50%, y 100%.

Método Convencional

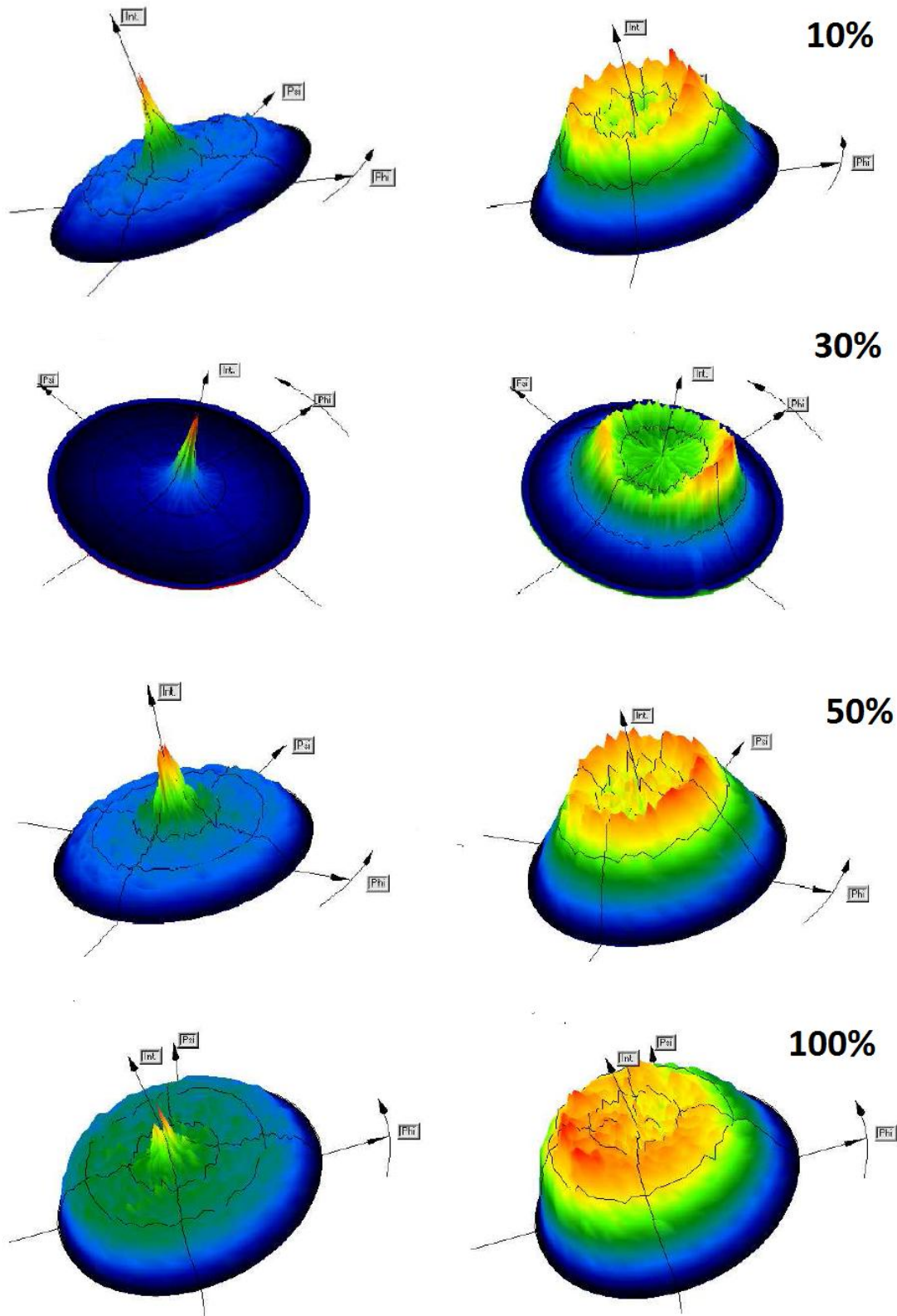


Figura 6.20 – Figura de polo para las reflexiones de Bragg 006 y 103, para las muestras fabricadas por el método convencional, en atmósfera de argón, y concentraciones 10%, 30%, 50%, y 100%.

En varios casos aparecen otras texturas que coexisten con la 00*l*. Estas se manifiestan a través de máximos a otras inclinaciones en el escaneo ψ (intensidad en función de la inclinación). Un ejemplo se muestra en la figura 6.21.

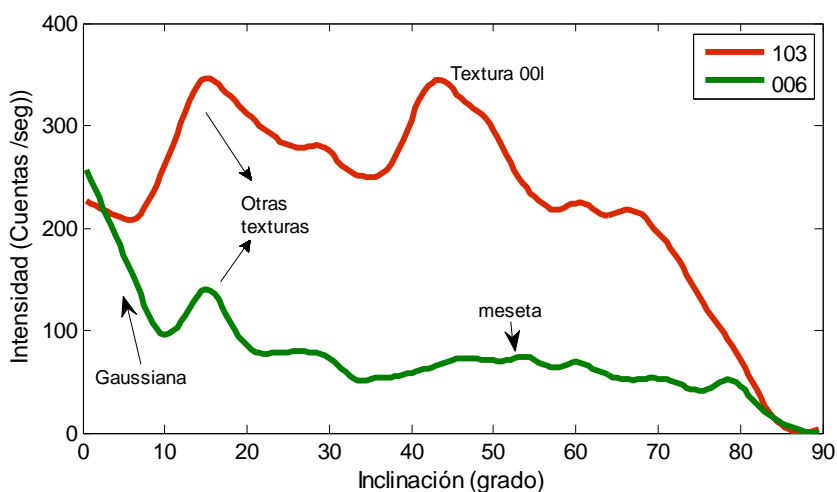
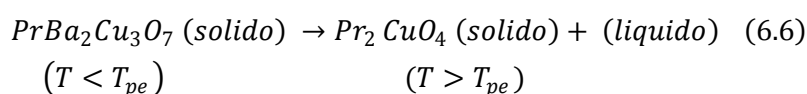


Figura 6.21 – Intensidad en función de la inclinación, para una posición acimutal arbitraria, para el pico 103 y 006, en la muestra SGA_{20} .

Una posible explicación para la presencia de la textura principal (00*l*) se relaciona con las reacciones químicas que ocurren durante las etapas de síntesis, en particular el crecimiento y formación de grano. Se propone una explicación basada en el concepto de reacción peritética y su desplazamiento en temperatura en función de la presión parcial de O_2 .

La reacción peritética es una reacción donde un líquido y un sólido reaccionan isotérmicamente para formar un nuevo sólido al enfriarse. La temperatura a la que ocurre esta reacción se denomina temperatura del peritético (T_{pe}). Los compuestos de la familia $Re - 123$, presentan este tipo de reacción, donde la fase sólida por debajo de T_{pe} corresponde a la fase 123. Por ejemplo, en el caso de $PBCO$ la reacción involucrada se muestra en la ecuación 6.6.



La temperatura a la cual ocurre esta reacción es alrededor de los 980 °C, bajo una presión de oxígeno de 1 bar. Si la presión de oxígeno desciende de 1 bar a 63 mbar la temperatura del peritético desciende a 920 °C [118]. Cuando las muestras se fabrican en atmósfera de argón, la presión de oxígeno en el medio disminuye, generando una disminución de la temperatura del peritético. Las temperaturas de síntesis, donde se producen las reacciones para la formación de la fase y el crecimiento de granos, se vuelven similares a la temperatura del peritético. Por ende, el sistema está formándose en un ambiente con presencia de fase líquida. Cuando existe una fase líquida, el crecimiento radial o en plano tiene preferencia frente al crecimiento perpendicular, de modo que crecen como pequeñas plaquetas en lugar de granos isotrópicos. Al ejercer una presión uniaxial para la formación de la pastilla, las

plaquetas se orientan con el eje c en la dirección de la normal a la muestra, apilándose unas encima de las otras, formando un grano grande. Esto explica la presencia de textura en las muestras crecidas en argón. En la figura 6.22 se muestra un esquema de este proceso. El apilamiento de las diferentes plaquetas para la formación del grano, explica el mayor tamaño de grano obtenido en argón, observado por microscopia electrónica.

El parámetro T_E ($= I_{006}/I_{103}$) definido en el capítulo 5 es buen parámetro cuantitativo para estimar la textura en estas muestras, por encontrar predicciones en concordancia con las obtenidas en un estudio de textura detallado. Por ello, la influencia de la presión uniaxial sobre la textura global ya fue analizada en el capítulo anterior, encontrando que la textura crece con la presión uniaxial, estabilizándose para presiones mayores o iguales a 4 Toneladas.

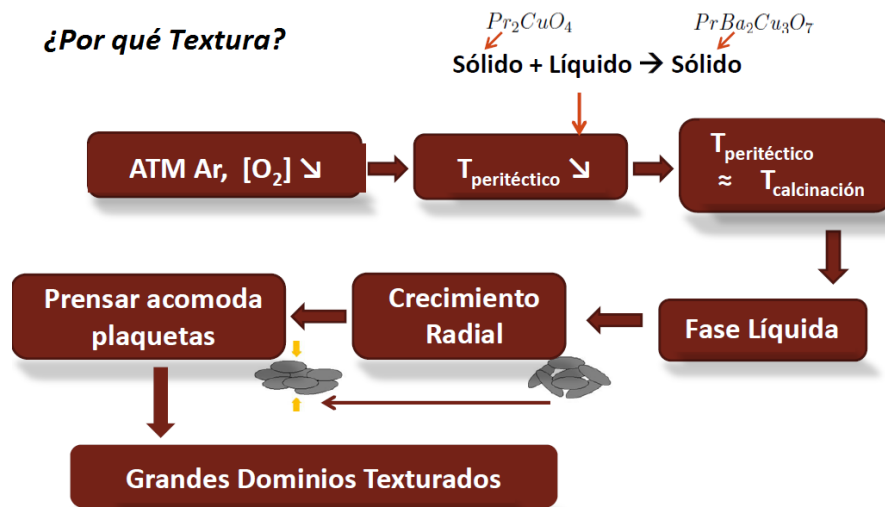


Figura 6.22 - Esquema explicativo de la presencia de textura en muestras crecidas en argón.

También se observó que la textura tiende a disminuir con la presencia de Pr. En [81] se encuentra que a medida que el radio iónico del compuesto RE-123 aumenta, la temperatura del peritético también lo hace, con una curva que se representa esquemáticamente en la gráfica mostrada en la figura 6.23 con los puntos negros, para una cierta presión parcial de oxígeno. El Y presenta menor radio iónico que el Pr, y por tanto el compuesto Y-123 tiene menor T_{pe} que el compuesto Pr-123 (destacados en naranja y verde). Para estudiar un compuesto intermedio PrY-123, se interpola una temperatura T_{pe} entre los dos extremos, según una Ley de Vegard. La región azul marcada en el gráfico a la izquierda ilustra el rango en temperatura donde hay presencia de fase líquida para los compuestos PrY-123, mientras que la región roja señala las temperaturas de síntesis.

Al calcinar en atmósfera de Ar, la presión parcial de oxígeno disminuye y según [81], toda la curva negra desciende a menor temperatura (figura 6.23 a la derecha). En este caso las regiones en azul y rojo se mezclan, indicando que las temperaturas de síntesis y T_{pe} son similares explicando la presencia de textura. A medida que aumenta la concentración de Pr aumenta T_{pe} , disminuyendo la presencia de fase líquida y con ello, la textura en el medio.

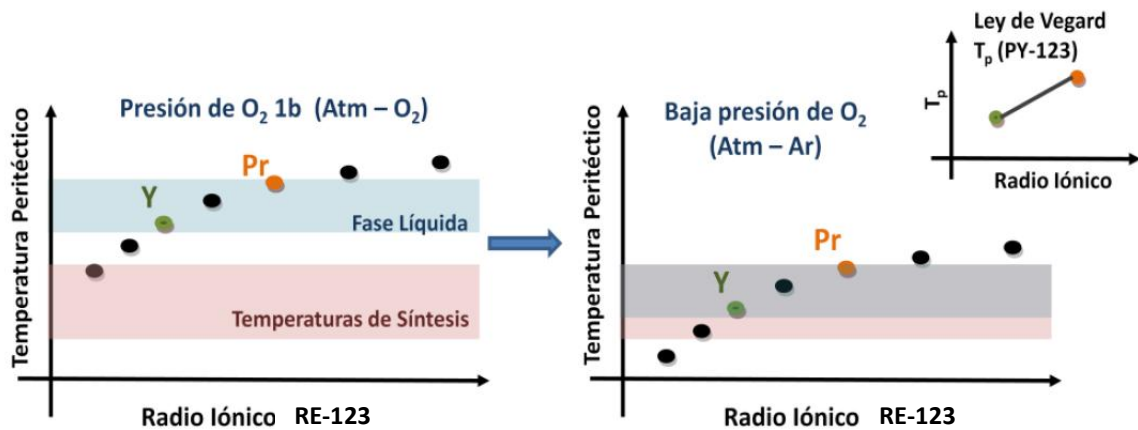


Figura 6.23 - Esquema explicativo de la disminución de la textura con el aumento de la concentración de Pr en PrY-123.

Además, la recombinación de la fase líquida con RE-214, genera tamaños de granos mayores [134-135], como los observados para las muestras crecidas en Ar. En estos casos, también es común encontrar fases secundarias RE-214 en la matriz 123, como resultado de una recombinación peritética incompleta. Estas fases pueden generar defectos como por ejemplo defectos de apilamiento, y actuar como centros de anclaje para los vórtices e incrementar la corriente crítica, lo que es favorable en este tipo de materiales [134, 136]. Sin embargo se ha encontrado que macro-fisuras presentes en muestras texturadas debilitan drásticamente las propiedades superconductoras [134-137].

La técnica sol gel, genera una mezcla mucho más homogénea y con menor tamaño de partículas que el método convencional. Por ello, existe una densidad mayor de centros de nucleación, centros donde comienza el crecimiento espontáneo de grano. Al tener mayor densidad de centros de nucleación, el tamaño de grano es menor (patrón de Voronoi). En este caso las plaquetas crecen menos en la dirección radial, traduciéndose en una menor textura, como se observa a través del coeficiente de textura definido en el capítulo 5.

6.4 – Defectos de apilamiento

En el estudio de la difracción se detectaron anomalías en la posición y ensanchamiento de los picos. Al trazar la dependencia entre c y $\cos^2\theta/\sin\theta$ se observaron comportamientos no lineales. Estudiando la evolución de los anchos en los picos $00l$, tampoco se obtuvo un comportamiento tipo fórmula de Scherrer ($FWHM \propto 1/\cos\theta$). Además las pastillas crecidas en argón, presentan una estructura compuesta por bloques de tamaños mayores a los cinco micrómetros. Sin embargo, el tamaño de grano obtenido a partir de los anchos de pico del patrón de difracción ($\sim 700 \text{ \AA}$), así como la longitud de coherencia cristalina deducida de la RC ($\sim 100 \text{ \AA}$), indican escalas mucho menores. La discrepancia se resuelve considerando algún tipo de defectos de apilamiento dentro de los bloques de mayor tamaño. Estos defectos destruyen la coherencia de largo alcance del cristal sin afectar el alineamiento, por lo cual se detectan en un patrón de difracción y no en una imagen de microscopía electrónica.

6.4.1 Modelo

Los defectos de apilamiento son desplazamientos aleatorios rígidos en la dirección de crecimiento. Una fuente frecuente de estos defectos, observado en sistemas perovskitas, es el inter-crecimiento aleatorio de una fase huésped según el eje c , con el mismo tipo de estructura pero un parámetro c levemente diferente. Este puede ser un espaciador fijo como planos extra de cobre, o un compuesto pariente como la fase PrY-214. Los distintos tipos de defectos se intentan representar en la figura 6.24.

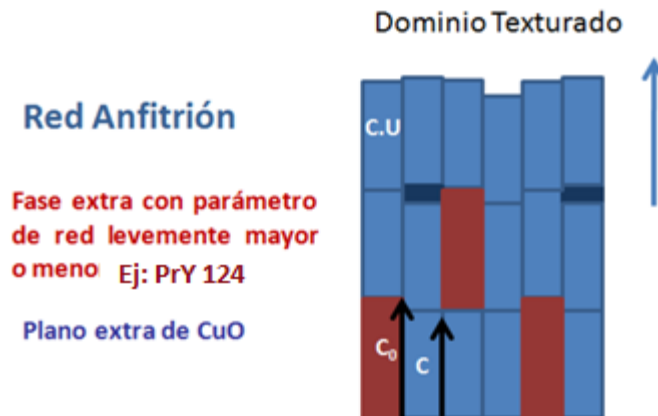


Figura 6.24 – Esquema de posibles defectos intercalares en una red anfitriona.

Esta clase de defectos generan desviaciones no monótonas en las posiciones de los picos de Bragg y ensanchamiento de los mismos al aumentar los ángulos. Como se mencionó, una manera de detectar la presencia de estos defectos es trazar el eje c inferido de todas las reflexiones $00l$ en función de $\cos^2 \theta / \sin \theta$. En un material sin defectos, dicho gráfico debe ser una recta con una pendiente moderada cuyo corte con las ordenadas proporciona una muy buena estimación del eje real. Sin embargo, los materiales que presentan defectos de apilamiento poseen un comportamiento alejado del lineal, con tendencia oscilatoria. Esto también se observa en un gráfico de $FWHM$ en función de 2θ , donde la variación debería estar dada por la fórmula de Scherrer ($1/\cos \theta$), pero en la presencia de estos defectos presenta un crecimiento mucho más abrupto para altos ángulos. En la figura 6.25 se muestran ejemplos de estos comportamientos para una película delgada de Bi2201, donde el huésped fue identificado como un politipo Bi1201 (plano faltante de BiO) [41].

Anomalías del estilo de la figura 6.25 se observan en la figura 6.3. Siguiendo el modelo descrito en [40-42], junto con una distribución estadística de la longitud del espaciador, se determina una ecuación para la desviación de la posición de los picos de Bragg, y el cambio en el ancho a mitad de altura.

El sistema se considera constituido por dos compuestos similares, intercalados aleatoriamente en la dirección c , una red anfitriona, en este caso correspondiente al PrY-123, y un huésped con un eje c diferente del eje de la red anfitriona. Se puede considerar una distribución Gaussiana de longitudes del espaciador, siendo Δ la diferencia entre los parámetros c y c_0 , Δ_0 su valor medio, σ su varianza, y α la concentración de defectos.

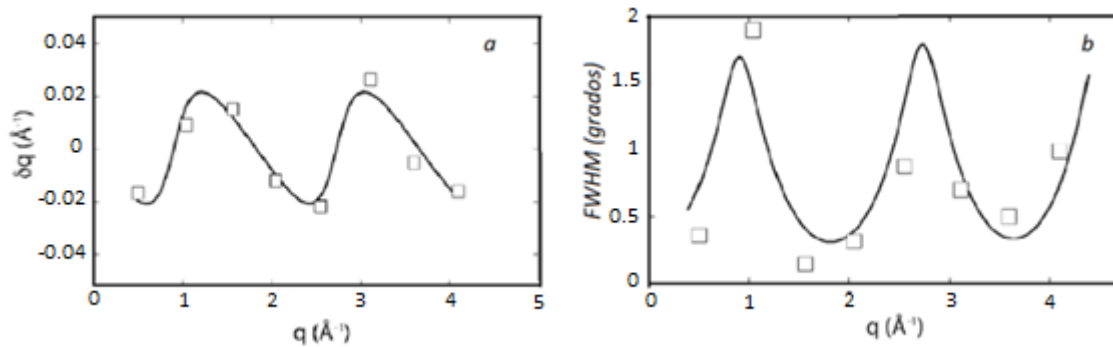


Figura 6.25 - a) Eje c en función de $\cos^2 \theta / \sin \theta$, y b) FWHM en función de 2θ , para una película delgada de Bi2201 [44].

El modelo se detalla en apéndice A. En resumen, se determina la probabilidad de que la celda N se encuentre a una altura z , se realiza una transformada de Fourier de dicha probabilidad para calcular la amplitud difractada como la suma de de las contribuciones de los factores de estructura para cada plano de la estructura. Para un cristal perfecto la amplitud presenta máximos para los q_n correspondientes a $2\pi n/c$, con n orden de la difracción, y c el parámetro de red en la dirección de crecimiento de la estructura. En presencia de defectos intercalares, los picos se desplazan ligeramente con respecto a las posiciones q_n de un cristal regular. El desplazamiento $\partial q = q - q_n$, con q la posición de los máximos de difracción verifica:

$$\partial q = -\frac{1}{c_0} \tan^{-1} \left[\frac{\sin q \Delta_0}{[(1 - \alpha)/\alpha\beta + \cos q \Delta_0]} \right] \quad (6.7)$$

Con $\beta = e^{-q^2 \Delta_0^2 / 2}$. El ensanchamiento de los picos también se deduce de la amplitud difractada (Apéndice A), agregando dos correcciones: el ancho instrumental y la contribución por el tamaño de grano. Corrigiendo el ancho de pico por el ancho instrumental, e incluyendo el tamaño de grano (t) (Scherrer), los anchos a media altura se pueden ajustar con:

$$FWHM = \frac{\lambda}{\cos \theta} \left[\frac{1}{t} + \frac{1}{c_0 \pi} \cos^{-1} \left(1 - \frac{(1 - R)^2}{2R} \right) \right] \quad (6.8)$$

Donde $R(q) = \sqrt{[1 - \alpha(1 - \beta)]^2 - 2\alpha(1 - \alpha)\beta(1 - \cos q \Delta_0)}$. Las ecuaciones 6.7 y 6.8 modelan los comportamientos para las posiciones y anchos de los picos en función de la concentración de defectos, su longitud media y la varianza de la misma.

6.4.2 Resultados

La hipótesis de la presencia de defectos intercalares fue testada en varias muestras, a continuación se muestran tres ejemplos correspondientes a concentraciones de 30% de Pr en atmósfera de Ar. Se denomina A a la muestra fabricada por el método convencional, calcinada en polvo (ESA_{30}), y B a la muestra crecida por el mismo método pero calcinada como pastilla dos veces (T_{2c}). Por último C es la muestra calcinada en polvo fabricada por el método sol gel

(SGA_{30}). En atmósfera de oxígeno no es posible detectar más de 4 reflexiones de la familia $00l$, haciendo impracticables los ajustes por la ecuación 6.7, la cual posee cuatro parámetros a ajustar.

En la figura 6.26 se superponen los comportamientos del eje c_l vs $\cos^2 \theta / \sin \theta$, para las tres muestras seleccionadas. Cada pico fue ajustado por una o más Gaussianas para determinar su posiciones (θ_l) y su respectivo ancho (F_l). Para el caso *A* se observan las primeras 12 reflexiones, en el caso *B* y *C*, 10 y 8 respectivamente. En cada caso se calcula δq , y se grafica en función del número de onda q . Las curvas son ajustadas por la ecuación 6.7, donde se determinan los parámetros, concentración de defectos (α), longitud y varianza del espaciador (Δ_0, σ), y el parámetro de red en la dirección de crecimiento de la red anfitriona, es decir c_0 . Con los parámetros obtenidos de este ajuste, se construye la función 6.8, donde el único parámetro a ajustar es el tamaño de grano (t).

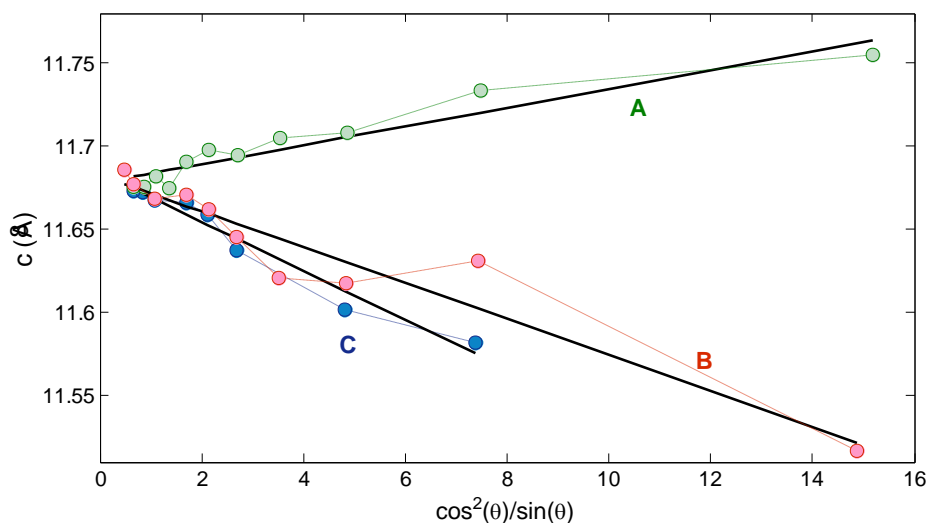


Figura 6.26 – Eje c en función de $\cos^2 \theta / \sin \theta$ para las muestras: *A, B, C*

En la tabla 6.6 se muestran los parámetros obtenidos para cada ajuste. Los ajustes en general no son muy buenos, es un sistema muy sensible a la correcta determinación de posición y ancho del pico, y cuando la difracción es débil mayor es el error en θ_l y F_l . En la figura 6.27 se observan los ajustes superpuestos a δq vs q , y $FWHM$ vs q .

En estos tres casos se encuentran defectos intercalares en bajas concentraciones (menor a 7%). En el caso de la muestra *A*, el huésped posee una longitud media de 0.645 \AA , con una desviación de 0.25 \AA . No existen distancias inter-planares similares a este valor para la estructura en cuestión, sin embargo, sí existen otras fases del compuesto con ejes c mayores. Este tipo de defecto puede ser asignado a la fase tetragonal Pr_2CuO_4 que posee $a = b = 3.96 \text{ \AA}$ y un eje $c = 12.21 \text{ \AA}$. El desajuste en el plano de esta fase con la fase ortorrómbica del anfitrión es considerable, y genera una deformación de la celda unidad que modifica el valor del eje c . Esto justifica la varianza observada de 0.25 \AA . A su vez, la presencia de la fase “214” corrobora la discusión de la sección 6.3 a propósito de la reacción peritética, por ser una de las fases presentes durante esta reacción. Son defectos comunes cuando la reacción del peritético ocurrió de forma incompleta.

Tabla 6.6 – Parámetros de ajuste por las ecuaciones 6.7-6.8, para la hipótesis de defectos intercalares.

	c_0	α	Δ_0	σ	t	Intercalar
A – ESA_{30}	11.678 Å	7.17%	0.645 Å	0.250 Å	1135 Å	Pr_2CuO_4
B – T_{2c}	11.693 Å	3.3%	2.140 Å	0.0001 Å	454 Å	Plano CuO
C – SGA_{30}	11.70 Å	1.85%	2.072 Å	0.001 Å	484 Å	Plano CuO

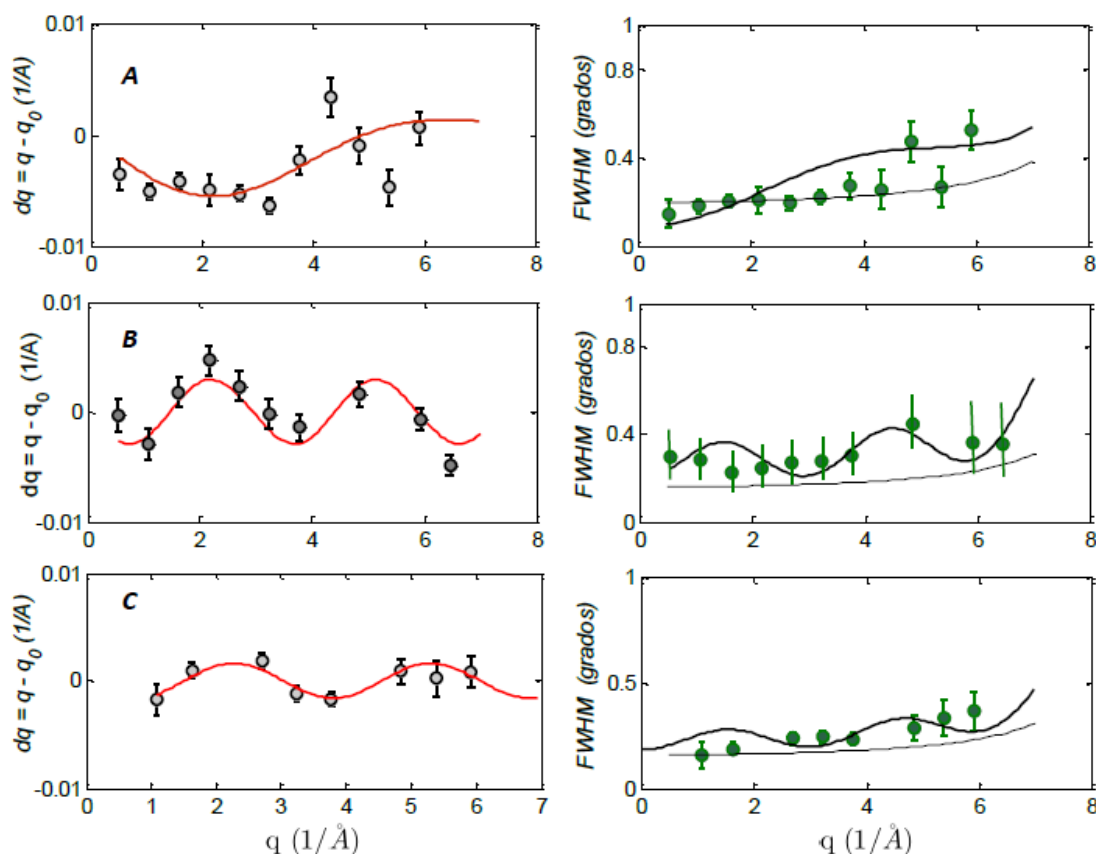


Figura 6.27 – Curvas δq vs q (izquierda), y $FWHM$ vs q (derecha), con sus respectivos ajustes por las ecuaciones 6.7 y 6.8, para las muestras A , B y C . La línea punteada refiere a la formula de Sherrer con $t = 400$ Å.

Por otro lado, las muestras B y C manifiestan un comportamiento similar entre sí pero diferentes al caso A , esto ya se observa desde la figura 6.26. El intercalar en este caso se asocia a un plano extra de óxido de cobre, esto se conoce como un inter-crecimiento de la fase “247” (= “123” + “124”). Este tipo de intercalación es muy común en cristales del tipo 123. Además una varianza próxima a cero se corresponde con un espaciador bien definido.

En todos los casos ejemplificados el tamaño de grano se encuentra entre $0.04 \mu m$ y $0.12 \mu m$. Se verifica la presencia de defectos intercalares, ejemplificado a partir de caso 30%. Se encuentra dos tipos de defectos, crecimiento de planos extra de cobre y crecimiento de fases diferentes al 123. No se encuentra un patrón de comportamiento según la concentración de Pr y el método, sino la presencia de distintos tipos de defectos intercalares.

CAPÍTULO 7

CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA:

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se resumen, estudian y discuten todos los resultados obtenidos a partir de medidas de transporte. En la primer sección se presentan los resultados obtenidos en la caracterización resistiva de las muestras Y/PBCO. Todas las medidas fueron realizadas con el método de 4 puntas, detallado en el capítulo 3, con una corriente de entrada de 1 mA y una tasa de variación de la temperatura de 1 K/min. Esta tasa fue elegida para que los efectos de histéresis térmica fueran mínimos. El ruido en las medidas fue atenuado numéricamente. En todos los casos mostrados se definen tres parámetros que caracterizan la transición: la temperatura T_0 en la que comienza la caída resistiva, la temperatura T_c correspondiente al máximo de la derivada de la resistencia respecto a la temperatura, y Δ_r el ancho de la transición. Se define Δ_r como el ancho a mitad de altura (*FHWM*) de la derivada primera de $R(T)$. Por último se consideran dos parámetros adicionales, ρ_{amb} la resistividad a temperatura ambiente y en los casos que corresponda T_{c0} la temperatura a partir de la cual la resistencia es nula. En la sección 2 se discuten los resultados comparativamente. En la sección 3 se ajustan los datos $R(T)$ usando diferentes enfoques teóricos y se discuten a la luz de las propiedades estructurales inducidas por la atmósfera de preparación y la concentración de Pr. En la última sección, a partir de las características $I - V$ se realiza un estudio detallado de la dinámica de vórtices, se estima la dependencia de la corriente crítica con la temperatura, así como la distribución de corrientes en muestras granulares.

7.1 – Resultados: Caracterización eléctrica $R(T)$

7.1.1 YBCO – 0%

En la figura 7.1 se presentan las medidas de resistencia en función de la temperatura para las muestras de YBCO puro fabricadas bajo los distintos métodos y atmósferas. En la tabla 7.1 se muestran los parámetros $T_0, T_c, T_{c0}, \rho_{amb}$ y Δ_r correspondientes a dichas muestras. En la figura 7.2 se muestra la derivada de la resistencia respecto de la temperatura para el mismo conjunto de muestras.

Tabla 7.1 - Parámetros que caracterizan las muestras de YBCO puro.

	T_0 (K)	T_c (K)	T_{c0} (K)	ρ_{amb} ($10^{-3}\Omega m$)	Δ_r (K)
ESO₀	90.7	(89.7 ± 0.1)	86.4	0.023	2.35
ESA₀	94.16	(88.0 ± 0.1) / (49.1 ± 0.1)	19.8	5.50	7.0 / 41
SGO₀	91.8	(90.4 ± 0.1) / (87.7 ± 0.1)	85	0.019	2.4 / 2.8
SGA₀	94	-	-	153	-

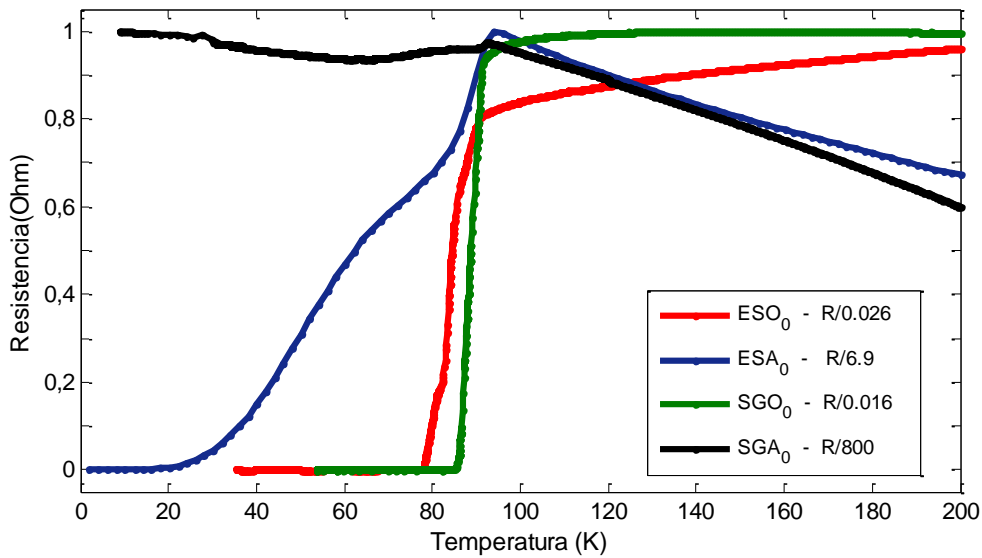


Figura 7.1 - Resistencia en función de la temperatura para muestras *YBCO* en atmósfera de argón y oxígeno, fabricadas por el método convencional y el método sol gel.

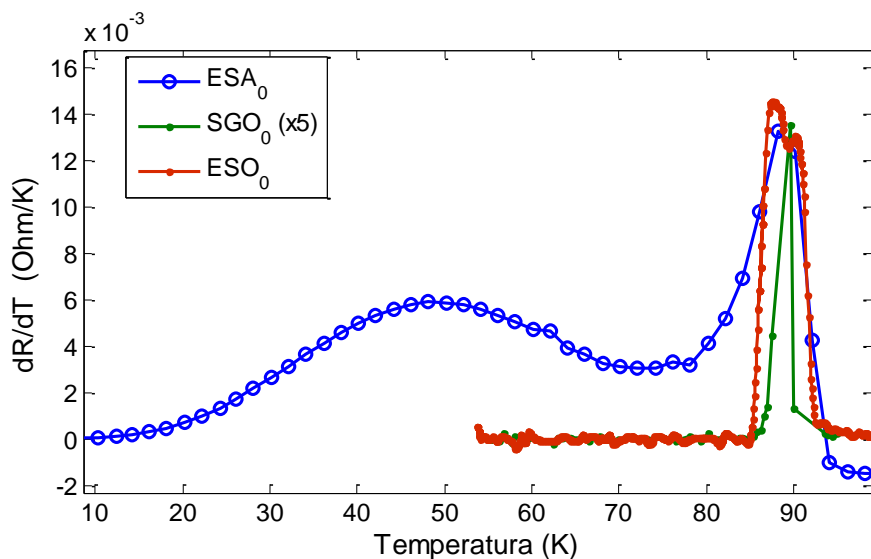


Figura 7.2 - Derivada primera de la resistencia en función de la temperatura para muestras *YBCO* en atmósfera de argón y oxígeno, fabricadas por el método convencional y el método sol gel.

7.1.2 PYBCO – 10%

De la misma forma, en las figuras 7.3 y 7.4 se muestran las curvas de resistencia en función de la temperatura y su derivada primera, para las cuatro muestras con 10% de Pr en *YBCO*. En la tabla 7.2 se observan los parámetros característicos de la transición.

Tabla 7.2 - Parámetros que caracterizan las muestras de YBCO dopado con 10% de Pr.

	T_0 (K)	T_c (K)	T_{c0} (K)	ρ_{amb} ($10^{-3}\Omega m$)	Δ_r (K)
ESO₁₀	93.6	(86.6 ± 0.1)	83	0.014	6.3
ESA₁₀	89.6	(80.5 ± 0.1) / (54.3 ± 0.1)	10	16.91	15 / 30
SGO₁₀	81.5	(75.8 ± 0.1)	70	0.025	11.6
SGA₁₀	91	(80.0 ± 0.1) / (34.9 ± 0.1)	10	2.89	7 / 56

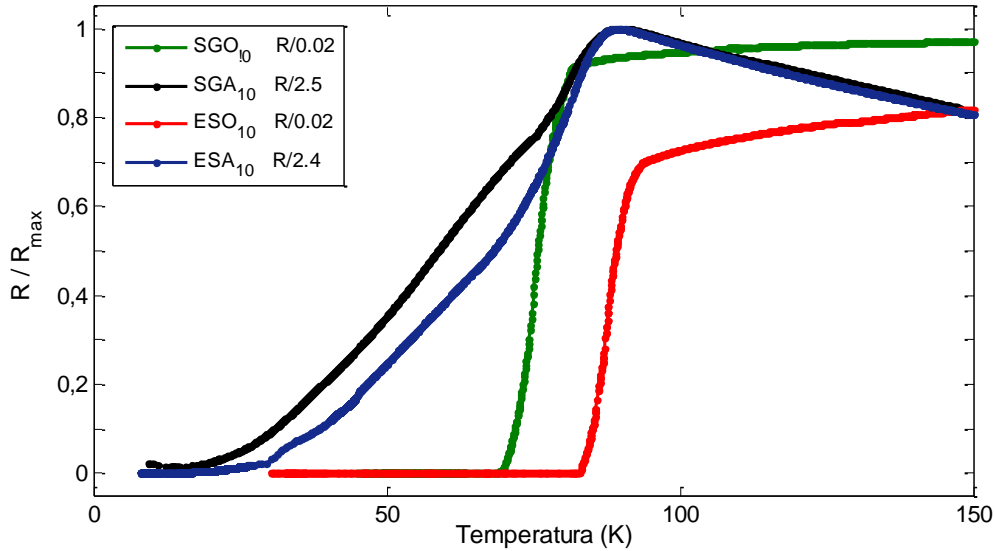


Figura 7.3 - Resistencia en función de la temperatura para muestras PYBCO dopado con 10% de Pr en atmósfera de argón y oxígeno, fabricadas por el método convencional y el método sol gel.

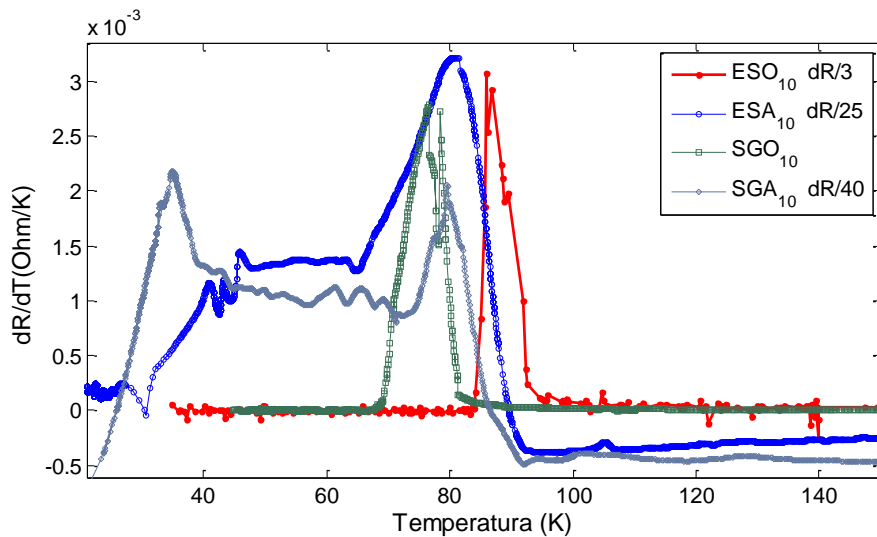


Figura 7.4 - Derivada de la resistencia en función de la temperatura para muestras PYBCO dopado con 10% de Pr en atmósfera de argón y oxígeno, fabricadas por el método convencional y el método sol gel.

7.1.3 PYBCO – 20% y 30%

En las figuras 7.5 y 7.6 se encuentran las curvas de resistencia en función de la temperatura para las muestras con 20% y 30% de Pr en YBCO. En las figuras 7.7a y 7.7b se pueden observar las curvas de la derivada dR/dT para las muestras con 20% y 30% de Pr. En la tabla 7.3 se encuentran los parámetros correspondientes a ambas concentraciones.

Tabla 7.3 - Parámetros que caracterizan las muestras de YBCO dopado con 20% y 30% de Pr.

	T_0 (K)	T_c (K)	T_{c0} (K)	$\rho_{amb}(10^{-3}\Omega m)$	Δ_r (K)
ESO₂₀	85.8	(62.6 ± 0.2)	43.2	0.070	5.4
ESA₂₀	77.4	(75 ± 0.2)	--	6.72	14.9
SGO₂₀	70.2	(65.6 ± 0.2) / (61.4 ± 0.2)	58.2	0.033	3.5 / 4.7
SGA₂₀	93	(68.7 ± 0.1) / (55.7 ± 0.1)	37.2	0.256	9.1 / 14.7
ESO₃₀	88.8	(57.2 ± 0.1)	52.1	0.048	6.6
ESA₃₀	63.9	(42.0 ± 0.1)	16.1	0.71	23.5
SGO₃₀	59.1	(54.7 ± 0.1) / (48.7 ± 0.1)	44.5	0.0237	4.6 / 3.6
SGA₃₀	79.4	(68.3 ± 0.1) / (41.8 ± 0.1)	20.6	0.315	10.8 / 27.3

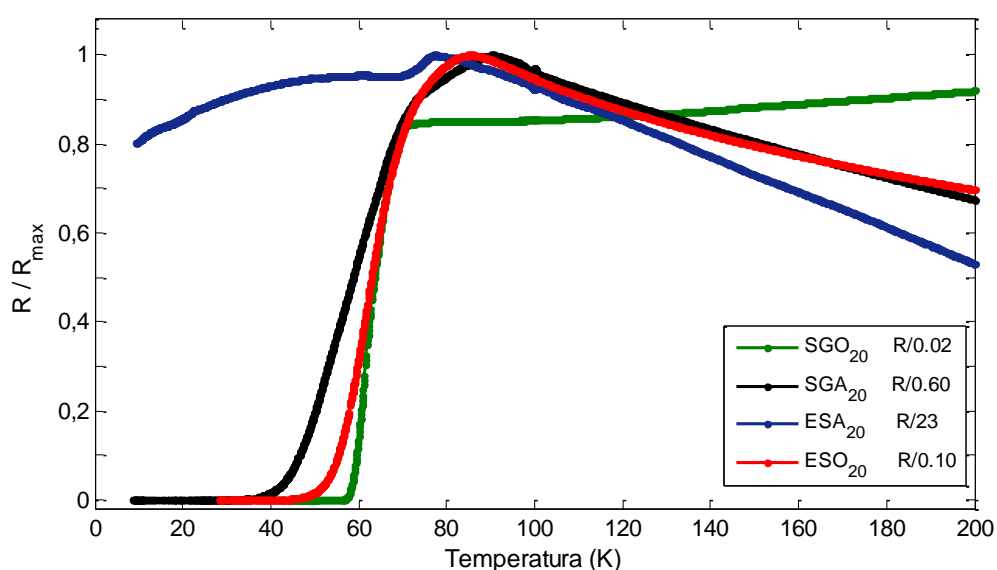


Figura 7.5 - Resistencia en función de la temperatura para muestras PYBCO dopado con 20% de Pr en atmósfera de argón y oxígeno, fabricadas por el método convencional y el método sol gel.

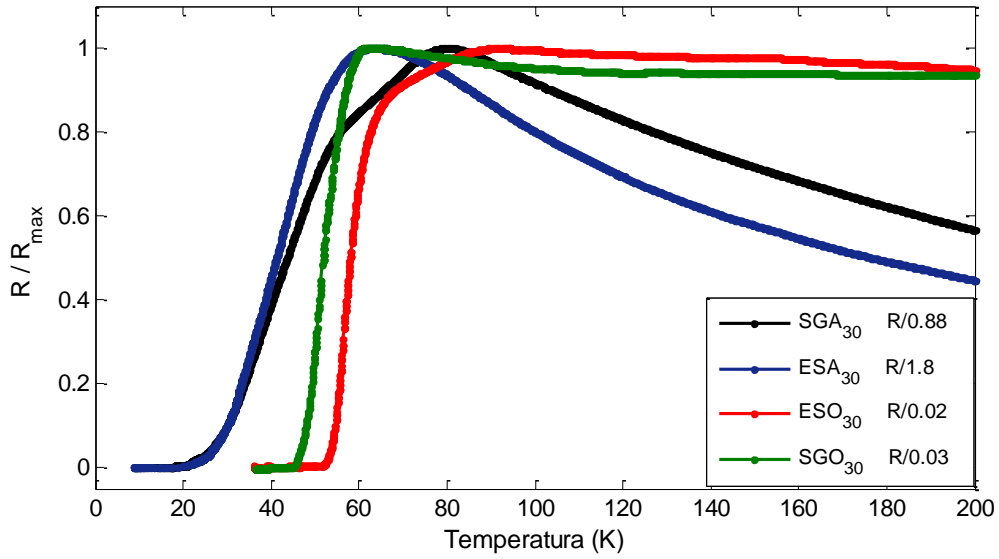


Figura 7.6 - Resistencia en función de la temperatura para muestras PYBCO dopado con 30% de Pr en atmósfera de argón y oxígeno, fabricadas por el método convencional y el método sol gel.

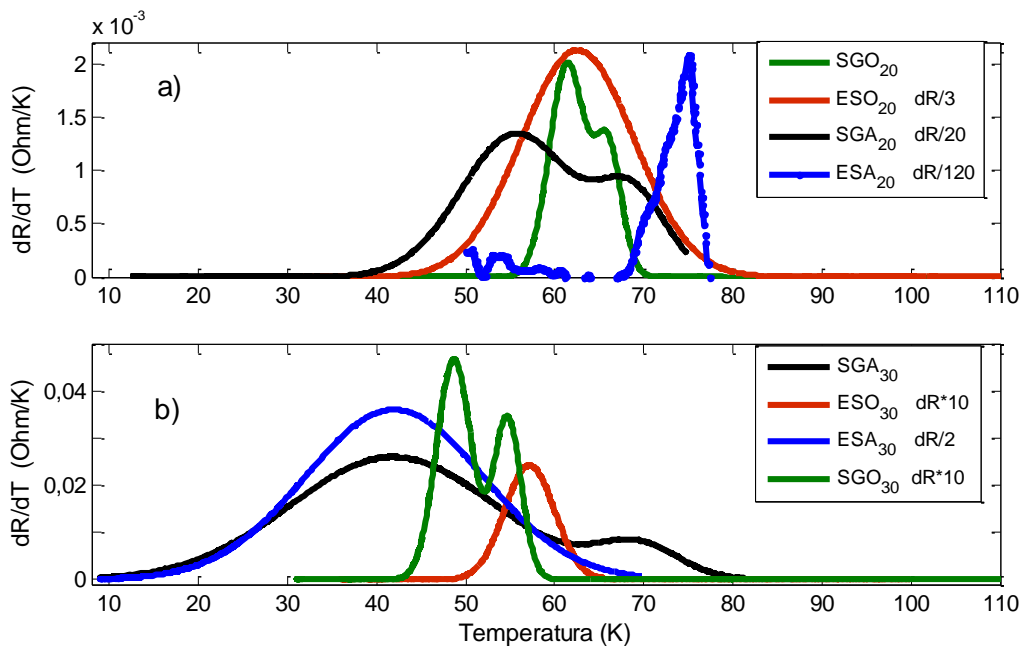


Figura 7.7 - a) Derivada de la resistencia respecto a la temperatura para YBCO dopado con 20% de Pr, y b) 30% de Pr.

7.1.4 PYBCO – 40% y 50%

De forma análoga, en las figura 7.8 y 7.9 se presentan las curvas para las composiciones 40% y 50% respectivamente y en 7.10, sus respectivas derivadas, mientras que en la tabla 7.4 se muestran los parámetros de interés.

Tabla 7.4 - Parámetros que caracterizan las muestras de YBCO dopado con 40% y 50% de Pr.

	T_0 (K)	T_c (K)	T_{c0} (K)	ρ_{amb} ($10^{-3}\Omega m$)	Δ_r (K)
ESO₄₀	60.8	(42.1 ± 0.2)	15	0.505	2.8
ESA₄₀	57.9	(42.2 ± 0.2)	--	11.4	15.3
SGO₄₀	40.7	(36.1 ± 0.1) / (28.7 ± 0.1)	24	0.058	4.5 / 6.0
SGA₄₀	-	-	-	2.44	-
ESO₅₀	88.3 / 57.9	(61.0 ± 0.2) / (40.5 ± 0.2)	24	0.522	30.6 / 17.7
ESA₅₀	27.8	.	-	0.326	.
SGO₅₀	$\rho_{amb} = 0.2 \times 10^{-3}\Omega m$		SGA₅₀ $\rho_{amb} = 27.3 \times 10^{-3}\Omega m$		

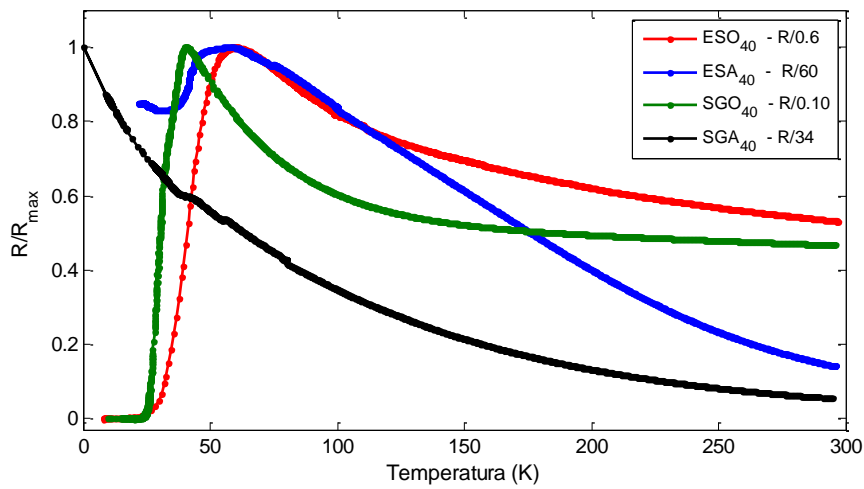


Figura 7.8 - Resistencia en función de la temperatura para muestras PYBCO dopado con 40% de Pr en atmósfera de argón y oxígeno, fabricadas por el método convencional y el método sol gel.

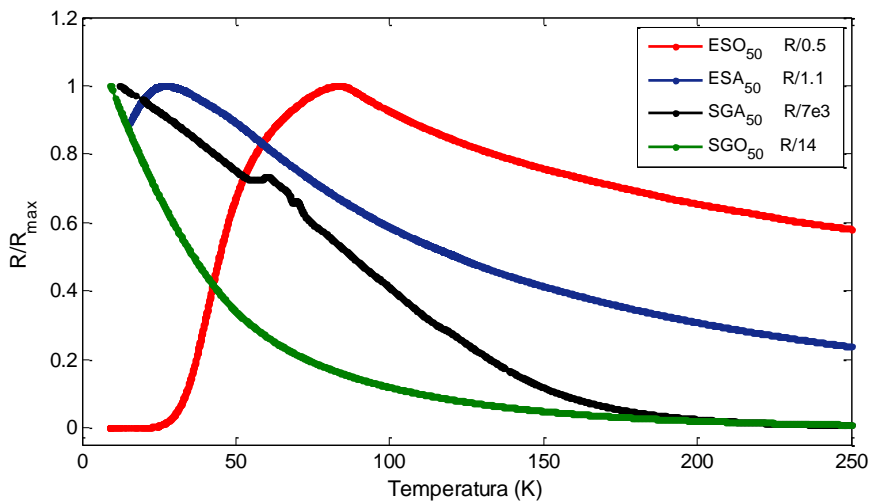


Figura 7.9 - Resistencia en función de la temperatura para muestras PYBCO dopado con 50% de Pr en atmósfera de argón y oxígeno, fabricadas por el método convencional y el método sol gel.

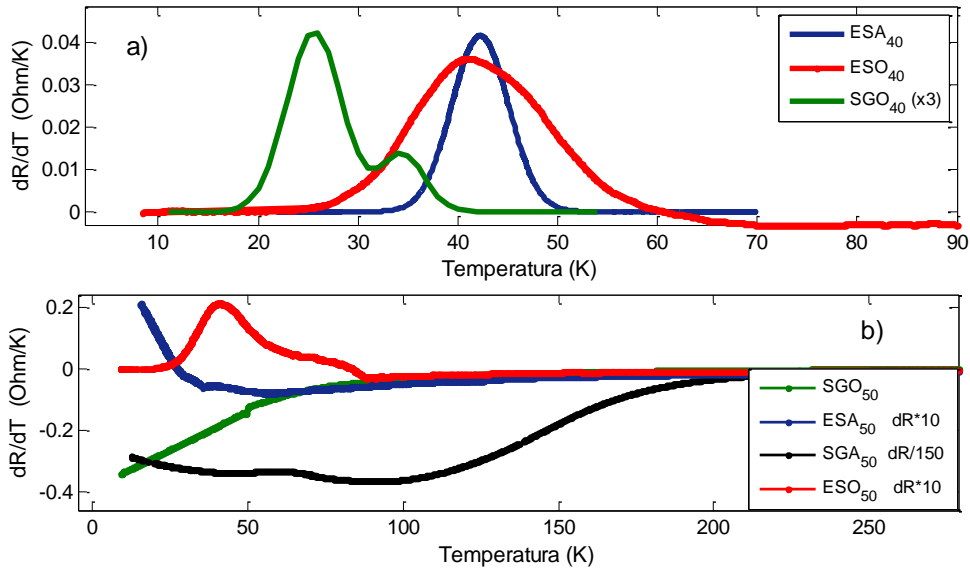


Figura 7.10 - a) Derivada de la resistencia respecto a la temperatura para YBCO dopado con 40% de Pr, y b) 50% de Pr.

7.1.7 PYBCO – 60% -80% y 100%

En la figura 7.11 se muestran algunas de las curvas de resistencia en función de la temperatura correspondientes a las concentraciones mayores a 50%, normalizadas a su máximo. En este caso se toman como parámetros relevantes la resistencia a temperatura ambiente ρ_{amb} y la resistencia a una temperatura de 50 K, ρ_{50} , y se presentan en la tabla 7.5.

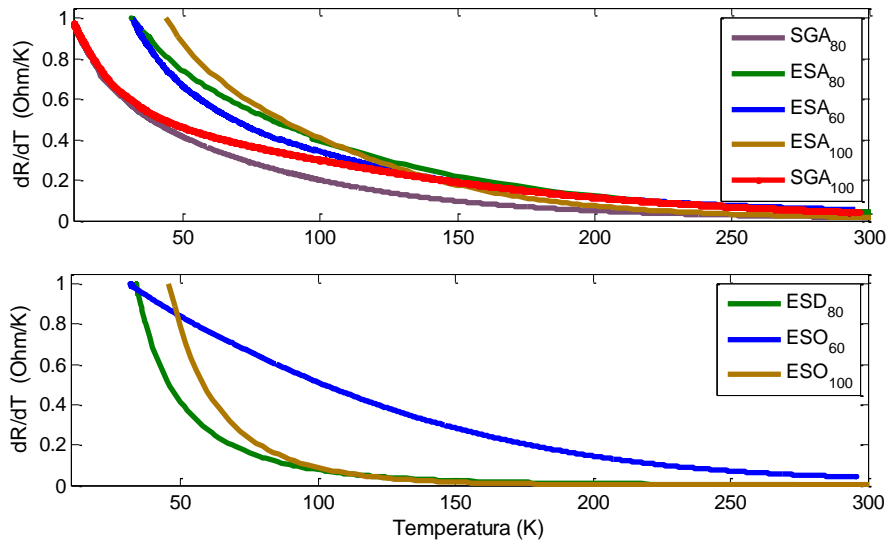


Figura 7.11 - a) Resistencia en función de la temperatura para YBCO dopado con concentraciones de Pr mayores a 50%, fabricadas en a) atmósfera de argón, y b) atmósfera de oxígeno.

Tabla 7.5 – Parámetros característicos de las muestras con concentración mayor a 50%.

	<i>SGA</i> ₈₀	<i>SGA</i> ₁₀₀	<i>ESA</i> ₆₀	<i>ESA</i> ₈₀	<i>ESA</i> ₁₀₀	<i>ESO</i> ₆₀	<i>ESO</i> ₈₀	<i>ESO</i> ₁₀₀
$\rho_{amb} (10^{-3} \Omega m)$	3.10	2.54	0.535	5.33	1.06	409.5	0.75	5.65
$\rho_{50} (10^{-3} \Omega m)$	74.7	26.5	6.9	97.9	2598	7691	92.0	448

7.2 – Discusión: Caracterización eléctrica $R(T)$

En las figuras presentadas anteriormente se observa un comportamiento claramente diferente según el tipo de atmósfera en la que se fabricó la muestra, el contenido de Pr y el método utilizado para la mezcla de los reactivos de partida. En las medidas resistivas con dopaje óptimo de oxígeno se espera en la región de altas temperaturas, una caída lineal de la resistencia al disminuir la temperatura. Este comportamiento solo se observa en las muestras fabricadas en atmósfera de oxígeno para concentraciones menores al 30%. Para concentraciones mayores a 30%, o cualquier concentración fabricada en atmósfera de argón el comportamiento inicial de la curva de resistencia es creciente no lineal, como se espera en un sistema sub-dopado. Son comportamientos observados producto de una deficiencia de oxígeno o de una influencia en el desorden debido a la sustitución por Pr [116, 138].

En los compuestos en capas como los cupratos, la resistividad eléctrica es fuertemente anisótropa: R_c (dirección c) \gg R_{ab} (en el plano). Cuando existe una pequeña desviación del contenido de oxígeno se produce una transición cuasi-metálica a un estado semiconductor [116, 138]. En estas situaciones R_{ab} se mantiene lineal a altas temperaturas, mientras que el efecto semiconductor se aprecia en R_c . Al medir un policristal se miden contribuciones de ambas resistencias, y como la resistencia en la dirección normal es mayor que en la dirección paralela al plano, es esta última la predominante. A su vez, la sustitución de Y por otra tierra rara influye en el desorden en una subred de oxígeno, impactando en el mecanismo de transporte de carga, generando un comportamiento similar a la deficiencia de oxígeno. Entonces el comportamiento de las curvas $R(T)$ a altas temperaturas para muestras crecidas en argón o cuando aumenta la concentración de Pr, se explica por una deficiencia real en el contenido de oxígeno dentro de los granos (generando regiones con diferente T_c alterando la distribución periódica de las capas), o un desorden de la sub red de oxígeno debido al contenido de Pr.

La morfología de las muestras crecidas en argón puede ser un factor influyente en la oxigenación. El mayor tamaño de grano puede ser el responsable de una incorrecta oxigenación. En [139] se encontró que las tasas de ingreso y salida de oxígeno de un policristal dependen de la microestructura (tamaño de granos, conectividad entre poros, etc). Las energías de activación correspondientes en los policristales son menores que en los monocristales, sugiriendo caminos de alta difusividad en las superficies internas (fronteras de grano). Entonces, se forma una capa escudo altamente oxigenada en la fronteras de grano, que durante la entrada del oxígeno posee dos grandes efectos. Esta capa actúa como una barrera de difusión para el oxígeno, disminuyendo considerablemente la tasa de difusión. Una menor concentración de vacancias de oxígeno o regiones de oxígeno más ordenadas en esta barrera, dificultan la difusión de oxígeno a través de esta capa. Además, se encuentra que por debajo de 500 °C la difusión en la superficie de los granos domina y la incorporación de

oxígeno dentro del grano se vuelve extremadamente lenta. Esto explica la dificultad en obtener una completa oxigenación para granos grandes [139].

Entonces en las muestras crecidas en argón, que presentan mayor tamaño de grano y menor conectividad entre poros, existe una región de mayor tamaño donde el oxígeno no logra ingresar, producto de la capa sobre-oxigenada formada en los bordes de grano. La presencia de una superficie rica en oxígeno en las muestras crecidas en argón queda en evidencia al comparar la respuesta eléctrica frente a los dos métodos de contacto descritos en el capítulo 4. Uno de los métodos, consiste en lijar y realizar surcos en la superficie de la muestra previo a la deposición de los primeros cuatro contactos de plata. En el otro no se realiza tratamiento sobre la superficie.

Para las muestras fabricadas en oxígeno, el lijado y la generación de surcos elimina contribuciones semiconductoras de superficie (por ejemplo contaminantes) mejorando las medidas eléctricas notoriamente. Por ejemplo al aplicar ambos métodos sobre la muestra ESO_{40} la resistividad disminuye (Figura 7.12 derecha, los contactos fueron realizados con la misma geometría por lo cual es equivalente comparar resistividad y resistencia). Inclusive en el caso de ESO_{0b} , el lijado de la superficie permite observar la transición superconductor, no observada por el método sin lijado (Figura 7.12 izquierda).

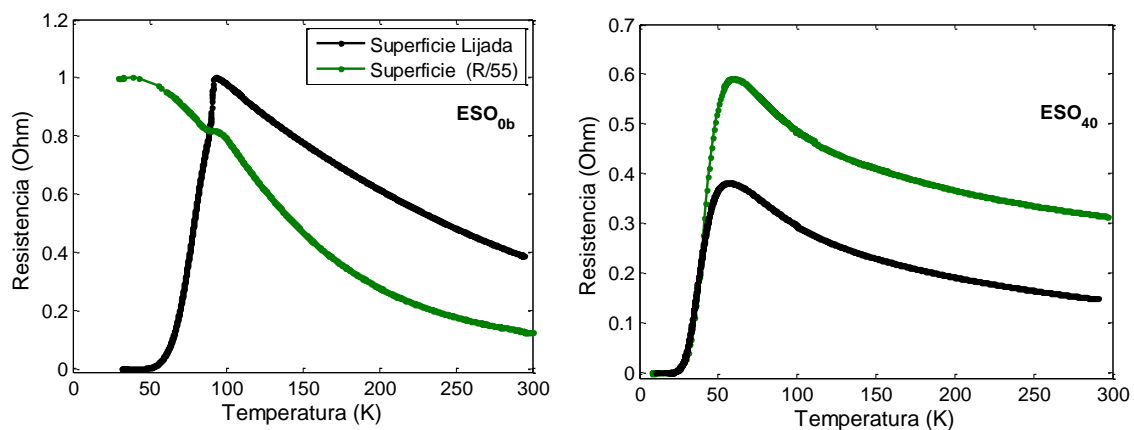


Figura 7.12 – Medidas resistivas en función de la temperatura para YBCO puro y 40% de Pr/Y-123, con contactos depositados sobre la superficie (verde), y sobre la superficie lijada (negra).

En cambio para las muestras fabricadas en argón, esta metodología presentó resultados opuestos: las medidas realizadas sobre una misma muestra presentan menor contribución superconductor al lijar la superficie. Esto puede indicar una muy pobre difusión del oxígeno hacia el interior, de modo que al eliminar los granos superficiales con buen contenido de oxígeno la transición empeora. En la figura 7.13 se muestran ejemplos de las curvas resistivas usando ambos tipos de contacto.

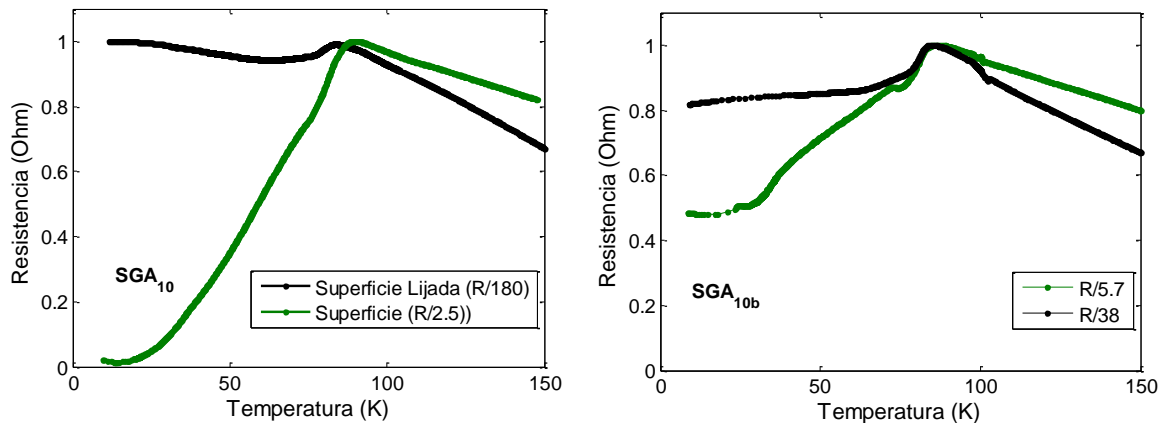


Figura 7.13 – Medidas resistivas en función de la temperatura para SGA_{10} con contactos depositados sobre la superficie (verde), y sobre la superficie lijada (negra).

Para mejorar la difusión de oxígeno hacia el interior se realizaron diferentes pruebas variando la temperatura y el tiempo de oxigenación, no encontrándose hasta el momento resultados distintos a los presentados. Una posibilidad es oxigenar bajo una presión alta de oxígeno, obligando que este último supere la barrera de la superficie de grano durante el proceso de oxigenación. Otra posibilidad para mejorar la oxigenación es moler la pastilla con el fin de lograr romper los granos y re-oxigenar el polvo, para facilitar la difusión en granos de menor tamaño. El polvo re-oxigenado se vuelve a prensar para manipular la muestra, pero al no pasar por un proceso de sinterizado a alta temperatura la estructura de la muestra no adquiere la rigidez necesaria. Esto se realizó para SGA_{10} utilizando medidas magnéticas (menor manipulación), pero este proceso tampoco mejoró las propiedades superconductoras de la muestra en argón.

En las figuras 7.14 y 7.15 se muestran las curvas de resistencia en función de la temperatura para las distintas concentraciones de Pr en atmósfera de oxígeno, producidas por el método convencional y sol gel respectivamente, todas normalizadas a su valor máximo para su comparación. En las figura 7.16 y 7.17 se presentan los resultados de forma análoga a las figuras anteriores pero para las muestras fabricadas en atmósfera de argón.

En la figura 7.14 se observa un decrecimiento de la temperatura crítica al aumentar la concentración de Pr, con una supresión de la superconductividad para concentraciones mayores a 50%. Sin embargo, si se toma como temperatura crítica el comienzo de la caída, se observan ciertas anomalías, por ejemplo, en las transiciones de las muestras con contenido 10% y 50%. En el caso de 10% la transición comienza antes que para 0%, pudiendo indicar la presencia de dos fases: una 0% y otra 10%. En el caso 50% la transición también comienza antes de la transición para 40%. A su vez, la curva para ESO_{50} , muestra dos tipos de comportamiento diferente, como también se puede observar en los dos picos que presenta su derivada (figura 7.10b). Este comportamiento denota la presencia de granularidad, indicando transiciones en regiones intra e intergranulares. A su vez puede estar acompañado de regiones con diferente contenido de Pr, justificando la temperatura a la cual comienza la transición. La presencia de regiones con YBCO puro o con bajo contenido de Pr, genera una transición próxima a 90 K. Este tipo de comportamiento también se observa en 30%, con dos

temperaturas características en su derivada. Por otro lado, el ancho de la transición aumenta con el contenido de Pr, lo que también puede estar relacionado con una mala distribución del Pr en la muestra. Además, la diferencia de tamaño iónico de Pr e Y, genera diferencias en el tamaño de la celda unidad, produciendo una mayor inhomogeneidad por la tensiones en la estructura.

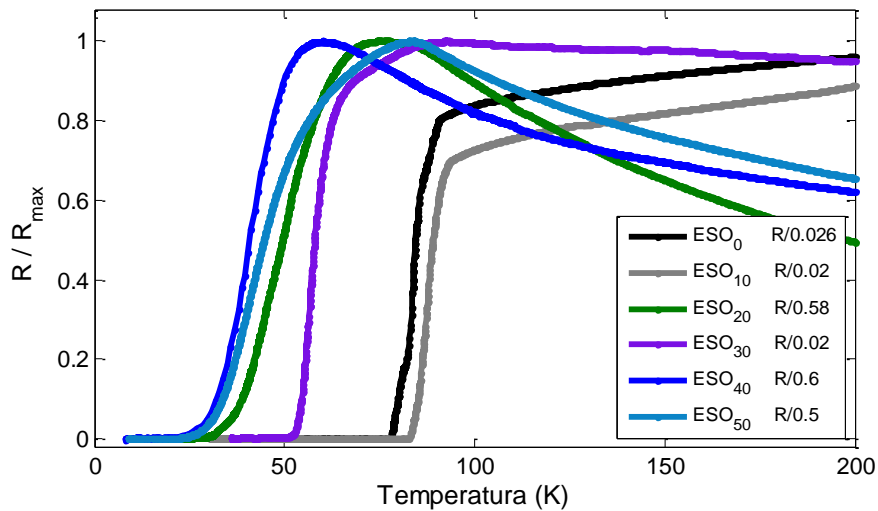


Figura 7.14 - Resistencia en función de la temperatura para YBCO dopado con Pr, fabricado por el método convencional en atmósfera de oxígeno.

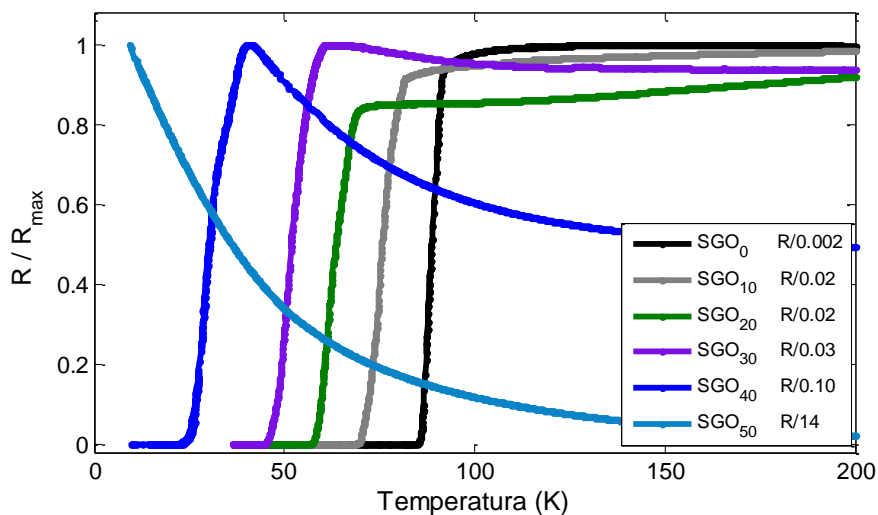


Figura 7.15 - Resistencia en función de la temperatura para YBCO dopado con Pr, fabricado por el método sol gel en atmósfera de oxígeno.

En la figura 7.15 se observa también un decrecimiento de la temperatura crítica con el aumento del contenido de Pr; en este caso, sí se encuentra un decrecimiento monótono. La derivada en la mayoría de las curvas presenta un solo pico, y un ancho menor a sus correspondientes fabricadas por el método convencional. Las temperaturas críticas son levemente menores por el método sol gel en comparación al método convencional (figura

7.18), pero la homogeneidad de las mismas es mayor. Nuevamente a partir de 50% la superconductividad desaparece.

Las muestras crecidas en argón por el método convencional presentan un decrecimiento monótono de T_0 al incrementar la concentración de Pr (figura 7.16). En este caso para las muestras con concentraciones 20%, 40% y 50% no se obtuvieron transiciones completas. Se observa un indicio de la misma a través de un leve decrecimiento en el comportamiento semiconductor. Los anchos de las curvas son mayores que sus equivalentes en O_2 mostradas en la figura 7.14. Nuevamente, en la mayoría de los casos, se observan dos contribuciones (con dos picos en su derivada primera). En este tipo de muestra, como el comienzo de cada transición es próximo a la temperatura esperada, la inhomogeneidad que presentan se debe presumiblemente a una distribución inhomogénea del oxígeno dentro de la muestra, generando zonas con distinta temperatura crítica, confiriéndole a la transición un carácter percolativo. La hipótesis de oxigenación deficiente se refuerza con la prueba de los dos tipos de deposición de contactos para las medidas eléctricas y medidas de XPS. Este comportamiento denota también un acoplamiento muy débil entre granos. En las muestras con transiciones incompletas emerge un parámetro de orden finito dentro de los granos, pero al no lograrse la coherencia de fase entre éstos, no se forma el camino percolativo.

En el caso de muestras fabricadas por sol gel en atmósfera de argón (figura 7.17) el comportamiento es similar al antes descrito con excepción de que hasta 30% se obtienen transiciones completas, aunque con muy alta inhomogeneidad. Sin embargo las temperaturas T_0 son mayores que sus correspondientes en oxígeno.

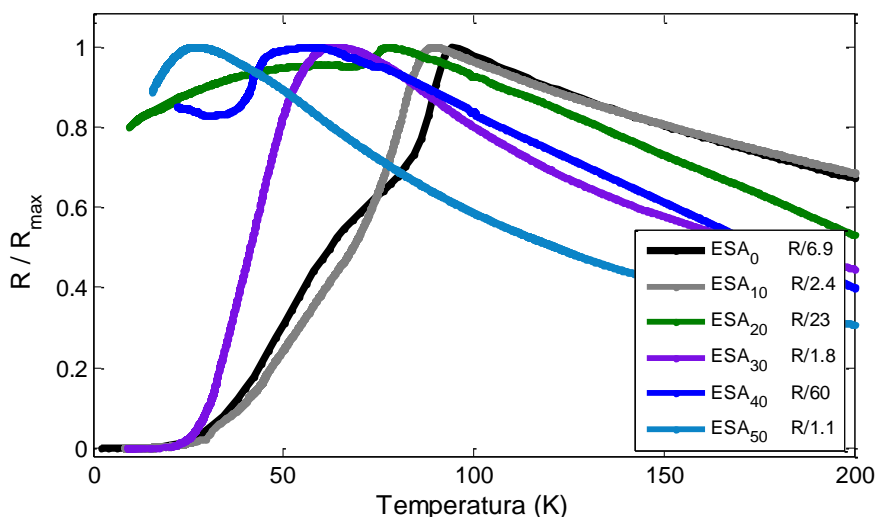


Figura 7.16 - Resistencia en función de la temperatura para YBCO dopado con Pr, fabricado por el método convencional en atmósfera de argón.

En conclusión, el método no afecta apreciablemente la transición, pero si lo hace la atmósfera. Las muestras fabricadas por sol gel, presentan mayor homogeneidad, indicada por transiciones más estrechas.

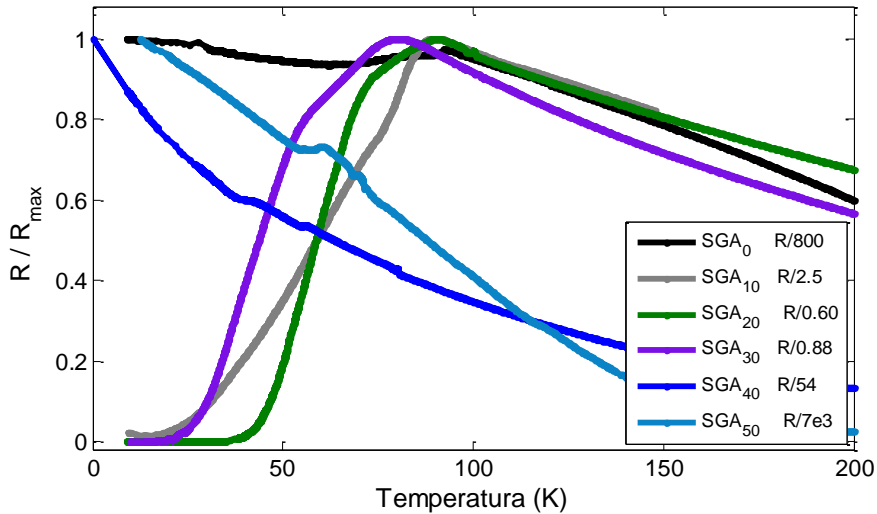


Figura 7.17 - Resistencia en función de la temperatura para YBCO dopado con Pr, fabricado por el método sol gel en atmósfera de argón.

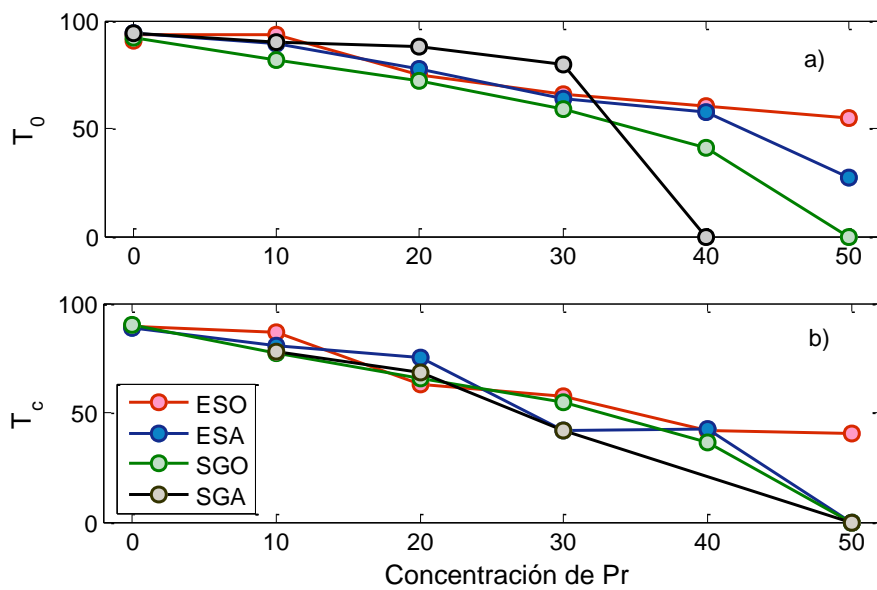


Figura 7.18 - Temperaturas a) T_0 y b) T_c en función de la concentración de Pr, para los cuatro tipos de fabricación estudiados.

En la figura 7.18 se muestran las curvas T_c y T_0 (definidas previamente) en función de la concentración de Pr, para los cuatro tipos de fabricación estudiados. Debido a la falta de homogeneidad de algunas de las muestras, la temperatura T_c representa mejor la temperatura de la transición. En el caso de la presencia de más de un pico se seleccionó el correspondiente a la transición intragranular (mayor temperatura). Como se observa en la figura 7.18, las temperaturas T_c son mayores en las muestras fabricadas por el método convencional y atmósfera de oxígeno. Para las muestras por sol gel no existe diferencia apreciable en T_c según la atmósfera. En cambio para el caso de temperaturas T_0 , las muestras que presentan mayor temperatura son las fabricadas en argón por método sol gel, y las más bajas son las fabricadas

en oxígeno también por método sol gel, siendo muy similares los valores obtenidos en ambas atmósferas por el método convencional. Inclusive por el método sol gel en atmósfera de argón se observa entre 0% y 30% de Pr, valores aproximadamente constantes. Teniendo en cuenta que la mayoría de estas transiciones no son completas, quizás se esté logrando el objetivo inicial de la no disminución de la temperatura crítica con el contenido de Pr, pero el tamaño de grano afecta el ingreso de oxígeno a tal punto, que las transiciones son muy extendidas e incompletas. Sin embargo, esto también puede significar una muy mala distribución del Pr, encontrando regiones de YBCO puro.

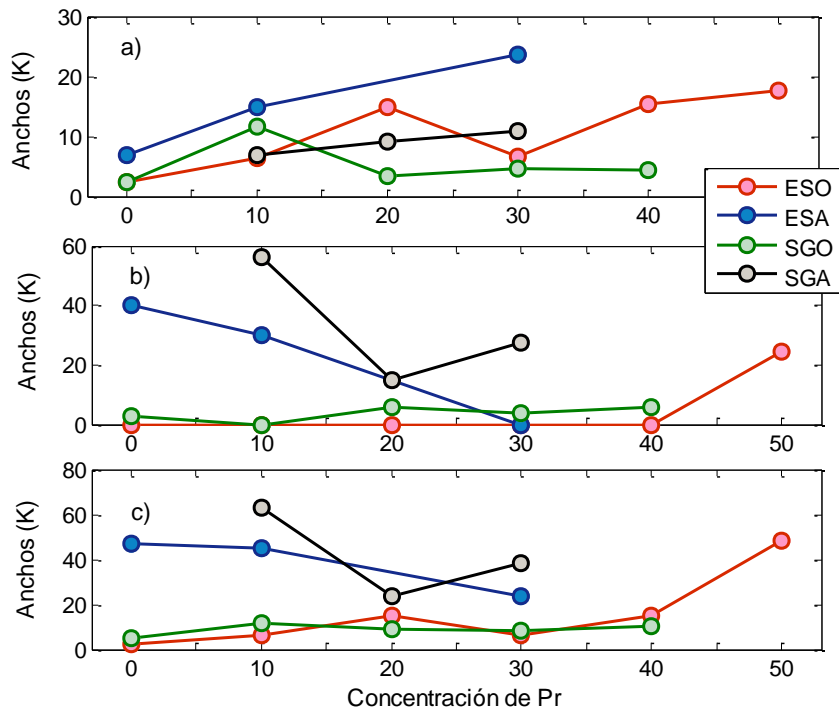


Figura 7.19 – Anchos a mitad de altura (*FWHM*) de los picos en la derivada de la resistencia en función de la temperatura para a) transición intragranular, b) transición intergranular, c) la suma de ambos anchos como medida representativa del ancho global de la transición.

Por último, en la figura 7.19 se puede observar el comportamiento de los anchos de transición en función del contenido de Pr. Se presentan tres tipos de curvas, las primeras dos corresponden a los anchos de las transiciones intra e intergranulares presentes en la derivada de la resistencia. Si existe solo un pico, al ancho del segundo se le asigna un cero. En el último gráfico (figura 7.19c) se observa la suma de ambos anchos como medida representativa del ancho global de la transición. El ancho del primer pico tiende a aumentar con la concentración de Pr, con la excepción del SGO donde se mantiene relativamente constante. Los anchos correspondientes a ESA son un poco mayores al resto. La transición intergranular prácticamente no aparece para las muestras crecidas en oxígeno, pero las muestras que lo presentan son en general las de mayor concentración. El acoplamiento entre granos es más fuerte en oxígeno y se deteriora con el aumento de Pr. En atmósfera de argón el ancho del segundo pico parecería disminuir con el incremento de Pr.

Por último, si se observa la globalidad de la transición, los anchos para argón son entre 4 y 6 veces más grandes que sus correspondientes en oxígeno. No parece haber dependencia con el contenido de Pr: el ancho disminuye levemente en atmósfera de argón con el aumento del contenido de Pr y se mantiene constante en oxígeno.

7.3 – Exceso de conductividad

A continuación se presentan dos enfoques para interpretar la desviación de la resistividad eléctrica respecto al comportamiento en el estado normal ($T > T_c$), en el marco de la teoría de Ginzburg Landau. En el primero se estudia la región del pseudogap ($T_c < T < T^*$, donde T^* es la temperatura de apertura del pseudogap) en términos de las fluctuaciones del módulo del parámetro de orden. Este estudio se divide en dos regiones según el rango de temperatura que involucra: en la región cercana a T_c se estudia el crossover dimensional del transporte superconductor y en la región de mayor temperatura se estudia la apertura del pseudogap, suponiendo un comportamiento activado para el exceso de conductividad. Ambos análisis son muy utilizados en la literatura. Para el segundo enfoque se desarrolla un modelo, basado en la preformación de pares de Cooper en la región del pseudogap ($T < T^*$), que alcanzan la coherencia de fase a una temperatura T_c , donde se produce una transición de tipo BKT. Esto último se justifica por la alta anisotropía de estos materiales, restringiendo la dinámica a dos dimensiones. Este modelo permite explicar todos los tipos de comportamiento observados en la dependencia de $R(T)$, mientras que las fluctuaciones del módulo no explican los sistemas subdopados, donde el pseudogap está más desarrollado. A su vez, los parámetros del modelo están relacionados con las características estructurales, el desorden y la oxigenación de las muestras producidas por las diferentes rutas.

7.3.1 Fluctuaciones

a. Generalidades

El exceso de conductividad ha probado ser una herramienta muy útil para la determinación del comportamiento del pseudogap en función de la temperatura, en la región comprendida entre la temperatura crítica y la temperatura T^* donde se abre el pseudogap. Permite estudiar las fluctuaciones de conductividad cerca de la temperatura T_c , y el crossover en el comportamiento $2D$ a $3D$. Dentro de este contexto se han estudiado diversos HTS como $Bi_2Sr_{2-x}Pr_xCa_1Cu_2O_y$ [140], $HoBa_2Cu_3O_{7-y}$ [141], YBCO [142-144], PYBCO [141-142, 145-146], así como la influencia de la deficiencia de oxígeno [144] y la sustitución por otros elementos [141-142,145], sobre las fluctuaciones. La anomalía del pseudogap en los superconductores de alta temperatura es un problema importante y constituye una pista para entender la naturaleza de los HTS.

Como se observó en las secciones anteriores las curvas de resistencia en función de la temperatura para las muestras crecidas en oxígeno y con bajo contenido de Pr, presentan a altas temperaturas una región lineal decreciente con el descenso de la temperatura, correspondiente al estado normal. Por debajo de una cierta temperatura T^* , la resistividad se desvía del comportamiento lineal generando un exceso de conductividad, que puede corresponder a una transición al régimen de pseudogap.

Existen autores que plantean que a partir de la dependencia a altas temperaturas de la resistividad se puede estimar la temperatura T^* donde comienza a ser no nulo el ancho del pseudogap. Al realizar un ajuste lineal de la región de altas temperaturas se obtiene la resistividad normal $\rho_0 = A + BT$. El punto en donde la curva de resistividad real $\rho(T)$ se aparta de la curva ρ_0 extrapolada a todo el rango de temperatura, corresponde a la temperatura T^* . En la figura 7.20 se muestra un ejemplo para YBCO con distintos tipos de dopaje, donde las flechas indican el punto de separación del comportamiento lineal de la curva experimental. Es también utilizado para ρ_0 el modelo RVB ("Resonating valence bond theory"), el cual predice un comportamiento en el estado normal del tipo $\rho_0 = A/T + BT$ [138]. Graficando $\rho_0 T$ vs T^2 , se obtiene una relación lineal que se verifica hasta la apertura del pseudogap. Esto último también puede ser tomado como un criterio para la obtención de T^* .

El exceso de conductividad se define como la diferencia entre la conductividad medida $\sigma(T) = 1/\rho(T)$ y la conductividad del estado normal extrapolada a toda la región de temperatura ($\sigma_0(T) = 1/\rho_0(T) = (A + BT)^{-1}$)

$$\Delta\sigma(T) = \sigma(T) - \sigma_0(T) = \frac{1}{\rho(T)} - \frac{1}{A + BT} \quad (7.1)$$

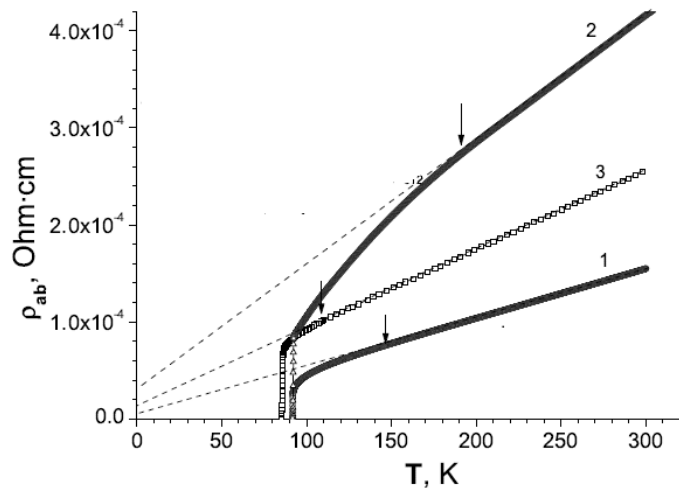


Figura 7.20 - Resistividad en función de la temperatura para 1) YBCO, 2) YBCO dopado con aluminio, 3) YBCO dopado con Pr. Modificada de [142].

b. Fluctuaciones de conductividad

En el marco de la teoría de Aslamazov – Larkin (paraconductividad) [147], se estudia el exceso de conductividad producido por las fluctuaciones del parámetro de orden. En esta teoría el exceso de conductividad ($\Delta\sigma$) varía con la temperatura reducida ($\varepsilon = (T - T_c)/T_c$), según:

$$\Delta\sigma(T) = A\varepsilon^\lambda \quad (7.2)$$

$$A = \frac{e^2}{32\hbar\xi_c(0)} \quad (3D), \quad A = \frac{e^2}{16\hbar d} \quad (2D)$$

La temperatura T se encuentra en la región entre T^* y T_c , $\xi_c(0)$ es la longitud de coherencia según el eje c , d la distancia entre los planos desacoplados, e la carga del electrón y λ es un parámetro que indica el tipo de comportamiento del material. Si el material presenta un comportamiento bidimensional (2D), $\lambda = -1$, y para un comportamiento tridimensional (3D), $\lambda = -0.5$. El cambio del valor de λ indica un crossover dimensional y su estudio permite caracterizar diferentes compuestos a partir de una serie de parámetros relevantes. Para superconductores anisótropos y fuertemente correlacionados se debe trabajar en el marco de la teoría propuesta por Lawrence and Doniach [148] donde se introduce un pequeño acoplamiento J_{LD} (adimensionado) para los planos vecinos CuO_2 . El pasaje de un comportamiento 2D donde $\Delta\sigma(T) \propto 1/\varepsilon$ para $4J_{LD} \ll \varepsilon$, a un comportamiento 3D donde $\Delta\sigma(T) \propto 1/\sqrt{\varepsilon}$ y $4J_{LD} \gg \varepsilon$, ocurre cuando $4J_{LD} = \varepsilon_J$, definiendo una temperatura T_J en función de ε_J , correspondiente al crossover entre ambos regímenes.

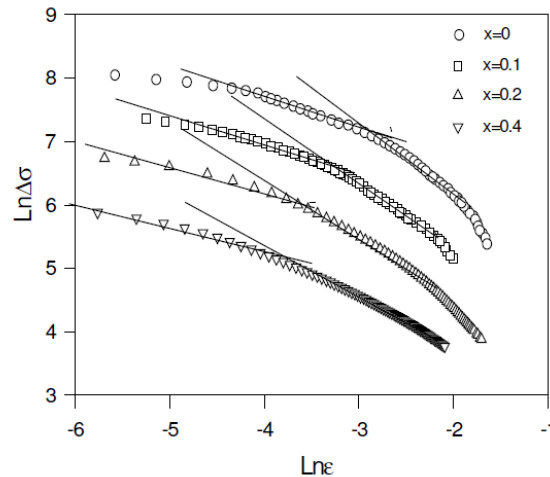


Figura 7.21 - Curvas $\log(\Delta\sigma)$ vs $\log(\varepsilon)$ para $Bi_2Sr_{2-x}Pr_xCa_1Cu_2O_y$, con 4 concentraciones distintas de Pr. Extraída de [140].

Si se grafica la curva $\log(\Delta\sigma)$ vs $\log(\varepsilon)$ se pueden observar distintas regiones lineales, diferenciando entre los comportamientos 3D y 2D, y la temperatura T_J de pasaje entre ambos regímenes. En la figura 7.21 se muestra como ejemplo un estudio realizado en cerámicas policristalinas de $Bi_2Sr_{2-x}Pr_xCa_1Cu_2O_y$ con diferentes concentraciones de Pr. En todos los casos se encontraron regiones lineales con pendientes próximas a -1 y -0.5 , permitiendo distinguir un pasaje de comportamiento 3D a 2D, y una estimación de la temperatura T_J y J_{LD} .

c. Dependencia del ancho del pseudogap con la temperatura

Utilizando el exceso en la conductividad se puede estimar la dependencia del ancho del pseudogap en función de la temperatura. Al trazar la curva $\log(\Delta\sigma)$ vs $1/T$ se observa una clara región lineal, correspondiente a un comportamiento exponencial como muestra la ecuación 7.3:

$$\Delta\sigma = A \exp\left(\frac{\Delta^*}{T}\right) \quad (7.3)$$

Esta ecuación describe los procesos térmicamente activados, a través de la energía Δ^* del pseudogap, con A una constante. Fuera de dicho régimen, se puede extender la ecuación 7.3 considerando un parámetro $\Delta^*(T)$ dependiente de la temperatura. En la figura 7.22a se muestra el exceso de conductividad así como su logaritmo en función del inverso de la temperatura, mientras que en b) la dependencia del ancho del pseudogap con la temperatura estimado para monocristales de YBCO con distinta concentración de dopaje. Para determinar de forma aproximada la curva $\Delta(T)$, se utiliza la ecuación 7.3. A partir del gráfico $\log(\Delta\sigma)$ vs $1/T$ se selecciona la región de dependencia lineal donde el parámetro Δ^* es una constante. Un ajuste lineal en dicha región permite obtener el parámetro Δ^* , denominado Δ^*_{max} , y el término independiente $\exp(A)$. Con el parámetro A determinado, se despeja de la curva (7.3) la dependencia en la temperatura del pseudogap [144].

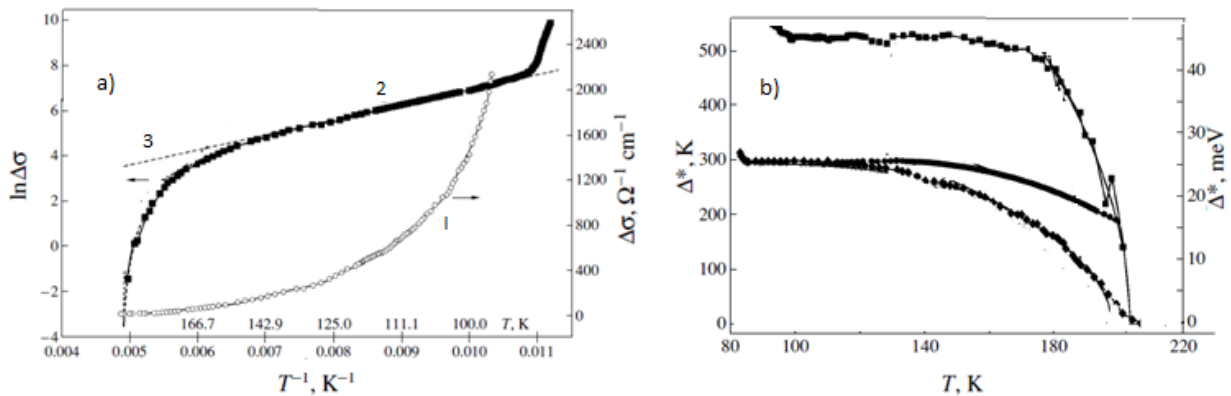


Figura 7.22 – a) Exceso de conductividad $\Delta\sigma$ vs $1/T$ (curva 1), $\log \Delta\sigma$ en función de $1/T$ (curva 2) para un monocristal de YBCO. La curva 3 representa el ajuste sobre la región lineal. b) Dependencia del ancho del pseudogap estimado a partir del exceso de conductividad para YBCO con distintos dopajes de oxígeno. Modificado de [144].

El valor máximo (Δ^*_{max}) que corresponde a un plató a bajas temperaturas es próximo a los valores estimados del ancho del pseudogap para películas de YBCO. El comportamiento de Δ^* cerca de T^* es característico de la dependencia en temperatura de un parámetro de orden en la vecindad de una transición de segundo orden. De acuerdo con [149], la temperatura T^* es tratada como la temperatura de campo medio de la transición superconductor y el rango de temperatura comprendido entre (T_c, T^*) en el cual el estado de pseudogap ocurre, está determinado por la robustez de la amplitud del parámetro de orden, que decrece con el decrecimiento de los niveles de dopaje de huecos. En [150] obtienen resultados similares, donde tratan a T^* como una temperatura de transición en la aproximación de campo medio. Todas estas propiedades proporcionan una base para justificar que el parámetro Δ^* determinado a partir del análisis del exceso de conductividad puede ser identificado con el pseudogap.

7.3.2 Aplicación Modelo de Fluctuaciones

A continuación se aplica los métodos descritos en la sección anterior al estudio de las muestras ESO_0 , ESO_{10} , SAO , así como SGO_0 , SGO_{10} , SGO_{20} . Para concentraciones de Pr mayores o en el caso de muestras crecidas en argón, la influencia del Pr o de la falta de oxígeno es tal que altera apreciablemente la curva de resistencia en función de la temperatura, dificultando la aplicación del método.

a. Determinación de T^*

Para determinar la temperatura de apertura del pseudogap se utiliza un modelo lineal o cuadrático, dependiendo del ajuste que represente mejor los datos. En la tabla 7.6 se muestran los resultados de los parámetros T^* obtenidos. A su vez en la figura 7.23 se muestran tres ejemplos de las curvas $R(T)$ en función de T , y la curva $R(T)T$ en función de T^2 con su ajuste lineal para altas temperaturas, para ESO_0 , ESO_{10} y SAO (oxígeno, método convencional). En todos los casos se señala con una flecha el comienzo de la separación entre ambas curvas.

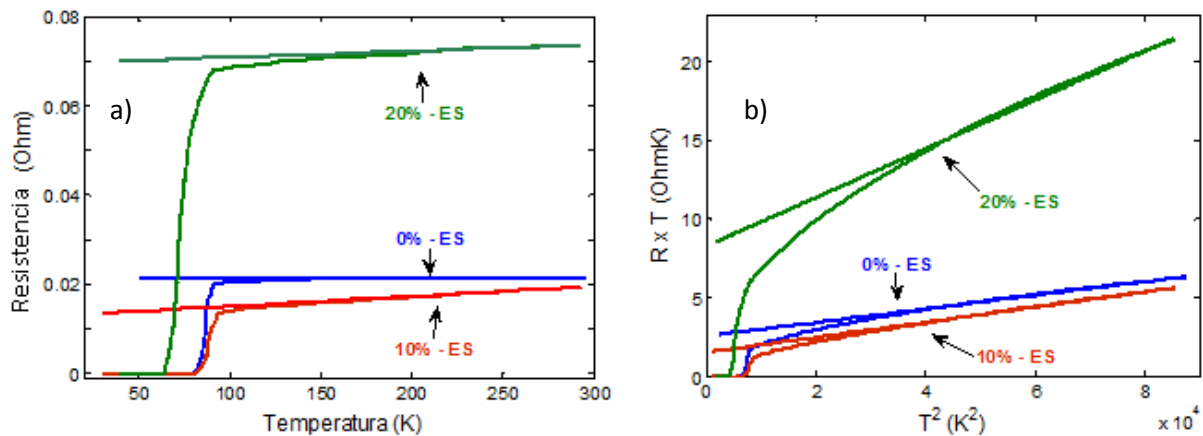


Figura 7.23 - Curvas a) $R(T)$ en función de T , b) $R(T)T$ en función de T^2 con su ajuste lineal para altas temperaturas, para las muestras ESO_0 , ESO_{10} y SAO .

Tabla 7.6 - Resultados obtenidos en la determinación de $\lambda_2, \lambda_1, T_J, J_{LD}, T^*$, y los parámetros de correlación de ambos ajustes lineales.

	T^* (K)	T_c (K)	λ_1	R_1	λ_2	R_2	T_J (K)	J_{LD}
ESO_0	210	90.7	-0.51	0.9995	-1.12	0.9967	122	0.087
ESO_{10}	222	86.6	-0.53	0.9988	-1.02	0.9996	105	0.049
SAO	195	71.0	-0.54	0.9995	-1.14	0.9995	74.6	0.013
SGO_0	211	91.8	-0.51	0.9942	-1.06	0.9897	113	0.058
SGO_{10}	192	81.5	-0.47	0.9931	-1.14	0.9997	105	0.072
SGO_{20}	177	70.2	-0.49	0.9924	-1.01	0.9983	88.1	0.047

En las muestras fabricadas por método convencional, el valor de T^* decrece con el aumento de contenido de Pr , al igual que en [151], excepto para el caso 10% donde en la

sección 7.2 ya se observó un comportamiento anómalo con presencia de fase 0%. En [152] se encontró que un aumento en la sustitución de Cu por Mg en el compuesto $YBa_2(Cu_{1-x}Mg_x)O_{7-d}$ es acompañado de un incremento en la resistividad del material, y un decrecimiento de T_c y T^* . Este decrecimiento de T^* es monótono para las tres concentraciones de $Y_{1-x}Pr_xBa_2CuO_{7-\delta}$ fabricadas por el método sol gel.

b. Estudio de las fluctuaciones de conductividad.

Utilizando la ecuación 7.2 se determinaron los parámetros λ_1 y λ_2 , que se muestran en la tabla 7.6. En todos los casos fue posible identificar las dos regiones mencionadas: un comportamiento 2D donde λ_2 es próximo a -1 (con coeficientes de correlación siempre por encima de 0.9897), y una región 3D con λ_1 próximo a -0.5 (coeficientes de correlación superiores a 0.9924). En todos los casos se estimó la temperatura T_j a partir de la intersección de los dos ajustes lineales. Utilizando T_j se determina el acoplamiento J_{LD} (tabla 7.6).

En la figura 7.24a y 7.24b se muestran las curvas $\log(\Delta\sigma(T))$ en función de $\log(\varepsilon)$ para las concentraciones fabricadas por el método sol gel y el método convencional respectivamente. En todos los casos se señala con una flecha el crossover del comportamiento 2D a 3D. Para ambos métodos de fabricación, la temperatura T_j disminuye con la concentración de Pr , así como también su diferencia con respecto a T_c . Esto indica un desacoplamiento de los planos entre si, por lo cual disminuye J_{LD} . Con el incremento de Pr el comportamiento bidimensional predomina. Sin embargo el parámetro J_{LD} sólo disminuye con la concentración para el método convencional, manteniéndose relativamente constante para las muestras fabricadas por método sol gel. El acoplamiento entre granos puede verse debilitado por un mayor desorden composicional en el método tradicional.

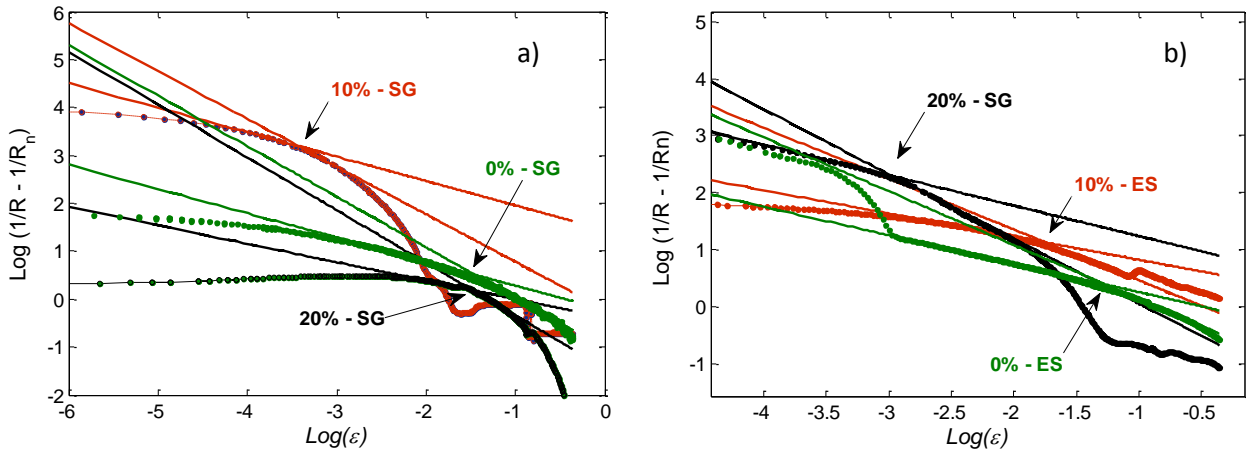


Figura 7.24 - Curva $\log(\Delta\sigma(T))$ en función de $\log(\varepsilon)$, con los ajustes lineales, a) SGO_0 (verde), SGO_{10} (rojo) y SGO_{20} (negro), b) ESO_0 (verde), ESO_{10} (rojo) y ESO_{20} (negro).

c. Determinación del ancho del pseudogap

Utilizando la ecuación 7.3 y el método descrito junto con ella, se determinaron las curvas aproximadas del pseudogap en función de la temperatura en la región comprendida entre la temperatura crítica T_c y la temperatura estimada de apertura del pseudogap. En la

figura 7.25 se muestra la curva $\log(\Delta\sigma)$ vs $1/T$ superpuesta al ajuste lineal, para uno de los casos estudiados. Los anchos del seudogap estimados se muestran en la figura 7.26, donde se ajustó levemente T^* alrededor del valor obtenido previamente para lograr un ancho de seudogap que comience en dicha temperatura.

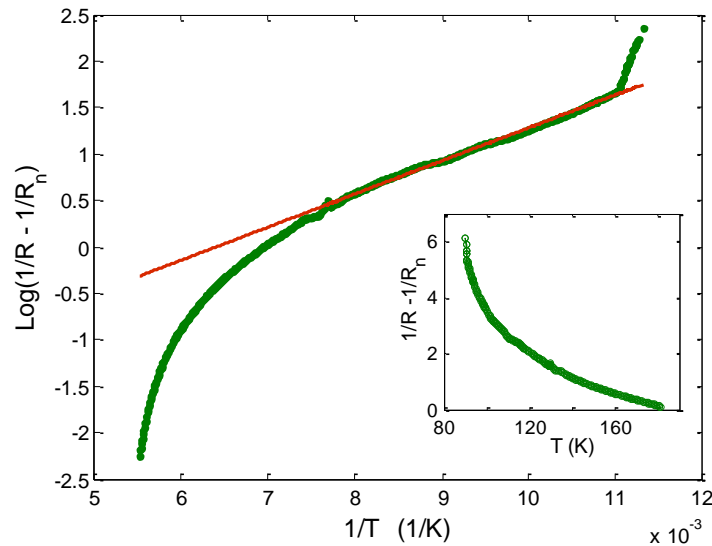


Figura 7.25 - $\text{Log}(\Delta\sigma)$ vs $1/T$ para ESO_0 . En el recuadro de la figura se observa el exceso de conductividad en función de la temperatura.

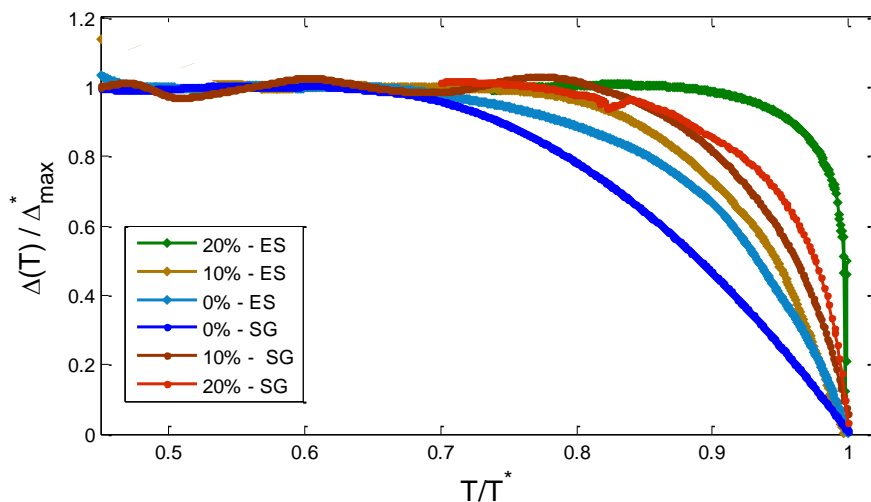


Figura 7.26 – Ancho del Seudogap en función de la temperatura (ecuación 7.3).

En la figura 7.26 se observa un cambio en el comportamiento del ancho del seudogap al aumentar la concentración de Pr . Las curvas con menor contenido de Pr presentan un crecimiento más lento al valor de saturación. La falta de regularidad de las curvas se debe al ruido inicial de la medida que no se pudo filtrar correctamente. La tabla 7.7 se muestra los valores de Δ_{max}^* y T^* . Primero se puede observar que el parámetro Δ_{max}^* decrece con el contenido de Pr para las muestras crecidas por el método convencional, mientras que el

decrecimiento no es monótono en el caso sol gel. Los valores obtenidos están en acuerdo con los valores encontrados en la literatura [153].

Próximo a la transición ($T \lesssim T^*$) la curva puede ser ajustada mediante una ley de potencia $\Delta = C(\tilde{T}^* - T)^{a_s}$, donde a_s es el exponente y \tilde{T}^* la temperatura de transición obtenida del ajuste. En el caso de una transición de segundo orden, a_s es próximo a $\frac{1}{2}$. Se ajustaron los datos próximo a T^* con esta expresión, los resultados obtenidos se muestran en la tabla 7.7, así como el coeficiente de correlación R del ajuste. El exponente a_s se encuentra siempre entre 0 y 1, siendo próximo a 0.5 para las muestras fabricadas por sol gel. La temperatura \tilde{T}^* se corresponde con T^* , como esperado. Como se verá en la sección siguiente no es extraño obtener un comportamiento del tipo BCS en estas muestras altamente oxigenadas.

Tabla 7.7 - Determinación de los parámetros a_s , Δ_{max}^* , \tilde{T}^* y T^* .

	Δ_{max}^*	T^* (K)	a_s	\tilde{T}^* (K)	R	
ESO₀	381.7 K	32.8 meV	204.0	0.71	203.7	0.9998
ESO₁₀	278.0 K	24.0 meV	222.0	0.94	217.3	0.9994
ESO₂₀	162.0 K	14.0 meV	195.0	0.25	195.0	0.9852
SGO₀	482.0 K	41.5 meV	227.0	0.93	228.0	1.0000
SGO₁₀	329.7 K	28.4 meV	217.8	0.48	216.6	0.9994
SGO₂₀	379.0 K	32.7 meV	122.1	0.51	121.9	0.9987

7.3.3 Modelo Fenomenológico: Conductividad Eléctrica

El modelo aplicado en 7.3.3, es un modelo muy utilizado en el estudio de los cupratos, basado en las fluctuaciones del parámetro de orden como mecanismo subyacente al exceso de conductividad. Sin embargo, este modelo solo puede explicar el comportamiento de muestras sobre dopadas y óptimamente dopadas, y no lo que sucede por debajo del dopaje óptimo. Recordando el capítulo 2, las curvas que decrecen linealmente al comienzo de la transición corresponden a sistemas óptimamente dopados, con una caída más pronunciada en sistemas sobre dopados, y un aumento de la resistividad previo a la transición en sistemas sub-dopados (Figura 2.17).

Existe un segundo enfoque sobre el mecanismo subyacente (detallado en el capítulo 2), que supone la formación de los pares a una cierta temperatura T^* correspondiente con la apertura del pseudogap. El módulo del parámetro de orden es no nulo por debajo de T^* , pero su fase fluctúa, impidiendo la formación de la función de onda macroscópica que caracteriza al estado superconductor. La coherencia de fase se alcanza a menores temperaturas, a través de una transición de fase *BKT* al considerar al sistema como bidimensional. Este segundo enfoque toma en cuenta todos los tipos de curva resistiva y logra, mediante un modelo fenomenológico sencillo, ajustar todos los casos.

En la figura 7.27 se muestra el diagrama de fase de la figura 2.16 modificado para incluir la línea de acoplamiento de Josephson J_0 deducido del modelo BKT (proporcional a la densidad de huecos). El parámetro J_0 es proporcional a una temperatura T_{KT0} (línea naranja en el diagrama), temperatura a la cual se establecería la coherencia de fase si en el momento

de alcanzarla todos los portadores estuvieran apareados. La temperatura real de coherencia de fase T_{KT} (línea azul en el diagrama), corresponde al valor de $n_s \propto J_0$ para el cual las fluctuaciones de fase son lo suficientemente pequeñas para permitir la coherencia a esa temperatura. La temperatura T_{KT} es entonces, en este modelo, la temperatura crítica.

Observando la figura 7.27 se puede comprender por qué el modelo de fluctuaciones del parámetro de orden funciona en los casos óptimamente dopado y sobre dopado, en términos de la preformación de pares. A su vez, se comprenden los diferentes comportamientos en la curva resistiva. En la figura se encuentran tres regiones separadas por líneas punteadas que corresponden a los tres posibles regímenes de dopaje: sobre-dopado (*SbD*), óptimamente dopado (*OD*), y sub-dopado (*SD*). Para x (numero de huecos en los planos de CuO) grande, los pares de Cooper comienzan a formarse a una temperatura donde la coherencia de fase ya está adquirida ($T^* \ll T_{KT0}$). En este caso el sistema responde a la teoría BCS, y puede ser estudiado en el marco de una teoría de fluctuaciones del parámetro de orden. En cambio para sistemas sub-dopados, al disminuir la temperatura primero se ingresa a la zona del pseudogap donde se forman los pares, pero como x es pequeño, es necesario disminuir considerablemente la temperatura para que la densidad de pares sea tal que el acoplamiento de Josephson permita establecer la coherencia de fase. En efecto, en la fase subdopada la curva resistiva tiene pendiente negativa desde la temperatura ambiente (T_{amb}), lo que indica $T^* > T_{amb}$, o sea que ya hay pares formados desde el comienzo de la medida.

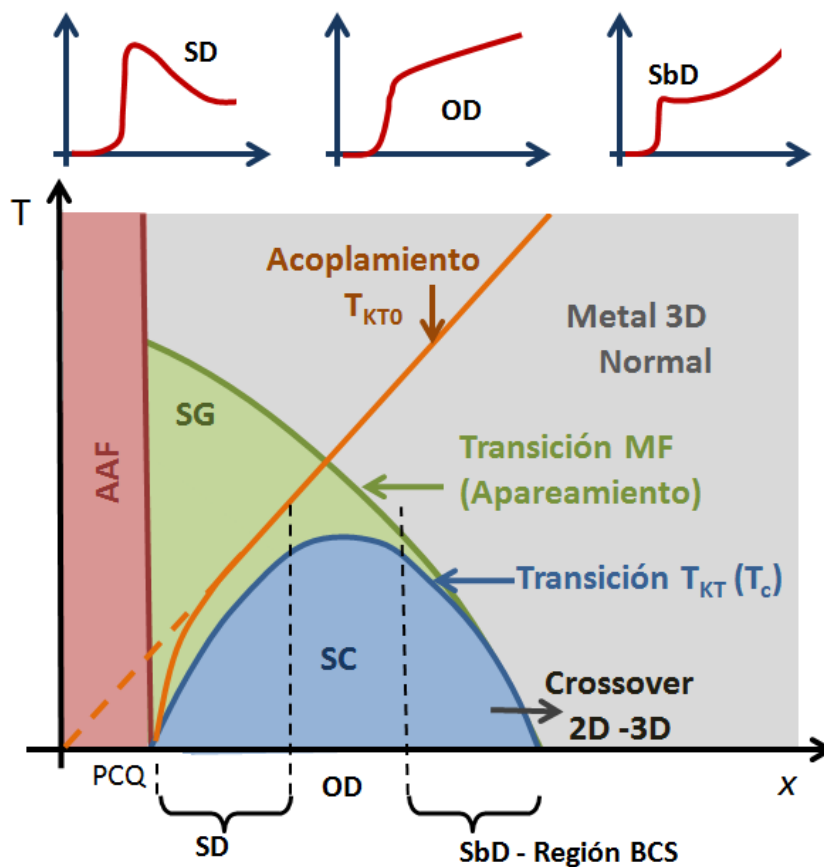


Figura 7.27 – Diagrama de fase para HTS. En la parte superior se observan tres comportamientos característicos de la resistividad, según el dopaje x (densidad de huecos por sitio de Cu).

El comportamiento general para $R(T)$ puede ser modelado tomando en cuenta los dos mecanismos mencionados: la formación de pares y la coherencia de fase. Se consideran dos contribuciones a la conductividad eléctrica, la primera de ellas es la conductividad normal debido a las cargas no apareadas ponderada por un factor de Boltzman, con la energía de activación $k_B T^*$ para la formación del par. Las cargas apareadas dejan de contribuir a la conducción normal y aportan a la resistividad según el factor $\exp(-D/\sqrt{T - T_{KT}})$, donde D es un parámetro que escala como la raíz cuadrada de la energía de enlace vórtice – anti vórtice, T la temperatura y T_{KT} la temperatura de transición Kosterlitz – Thouless [49]. Este modelo presupone un confinamiento bidimensional de los pares. Entonces, la conductividad puede ser expresada como:

$$\frac{1}{\rho} = \sigma = \underbrace{\frac{\exp(-T^*/T)}{AT + B}}_{\text{Portadores Libres}} + C \underbrace{(1 - \exp(-T^*/T)) \exp\left(\frac{D}{\sqrt{T - T_{KT}}}\right)}_{\text{Portadores Apareados}} \quad (7.4)$$

Donde A es un parámetro que depende del espectro de fonones a través de la tasa de scattering y es inversamente proporcional al número de portadores, B depende de la concentración de impurezas presentes en el material y es también inversamente proporcional al número de portadores. Por otro lado la constante C es un factor de escala que afecta a los portadores apareados, y es proporcional al número de portadores totales.

La temperatura T_{KT} se puede estimar como el producto entre la cantidad de portadores apareados y la temperatura T_{KT0} :

$$T_{KT} = T_{KT0} \left(1 - \exp\left(-\frac{T^*}{T_{KT}}\right) \right) \quad (7.5)$$

El parámetro T_{KT0} es una medida del valor intrínseco del acoplamiento de fase (constante de acoplamiento J_0). Una vez obtenido T_{KT} se deduce T_{KT0} a partir de la ecuación 7.5.

7.3.4 Modelo Fenomenológico: Resultados

El modelo propuesto se testeó en todas las muestras fabricadas y en la mayoría de ellas proporcionó ajustes muy buenos, con altas correlaciones. Las muestras donde no se encontró una buena correspondencia son aquellas que no presentan transición, o presentan un pequeño indicio de la misma pero retoman el comportamiento semiconductor a bajas temperaturas. Para realizar los ajustes se impuso que todos los parámetros a ajustar A, B, C, D, T_{KT} y T^* fueran positivos, junto con un rango de búsqueda físicamente aceptable.

En la figura 7.28 se muestran cuatro ejemplos de ajustes con distintos tipos de comportamiento (distintos regímenes de dopaje x) de la resistencia en función de la temperatura. En todos los casos se observan coeficientes de correlación mayores a 0.9973. Para evaluar la estabilidad y confianza de cada parámetro en los ajustes, a partir de todos los

ajustes con coeficiente de correlación mayor a 0.997 se calcula una desviación estándar del parámetro como estimativo de error.

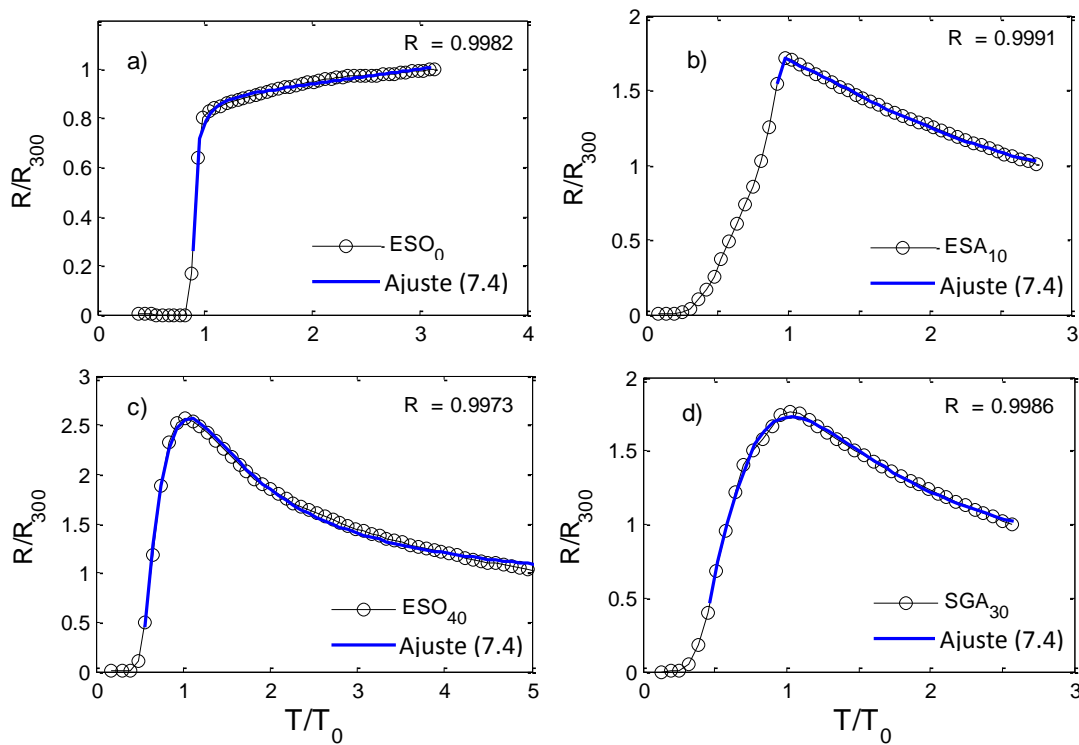


Figura 7.28 – Resistencia en función de la temperatura reducida T/T_0 , superpuesta a un ajuste teórico por la ecuación 7.4 para a) ESO_0 b) ESA_{10} , c) ESO_{40} y d) SGA_{30} .

En la figura 7.29 se ilustra la dependencia de T^* , T_{KT} y T_{KT0} con el contenido de Pr, mientras que las variaciones de los parámetros A, B, C, D se muestran en la figura 7.30. Todos los parámetros excepto D presentan una confianza aceptable, con variaciones menores al 10%. El parámetro T_{KT} es el más sensible de ajustar, pero es el único para el cual se puede estimar un rango de pertenencia por corresponderse con la temperatura crítica.

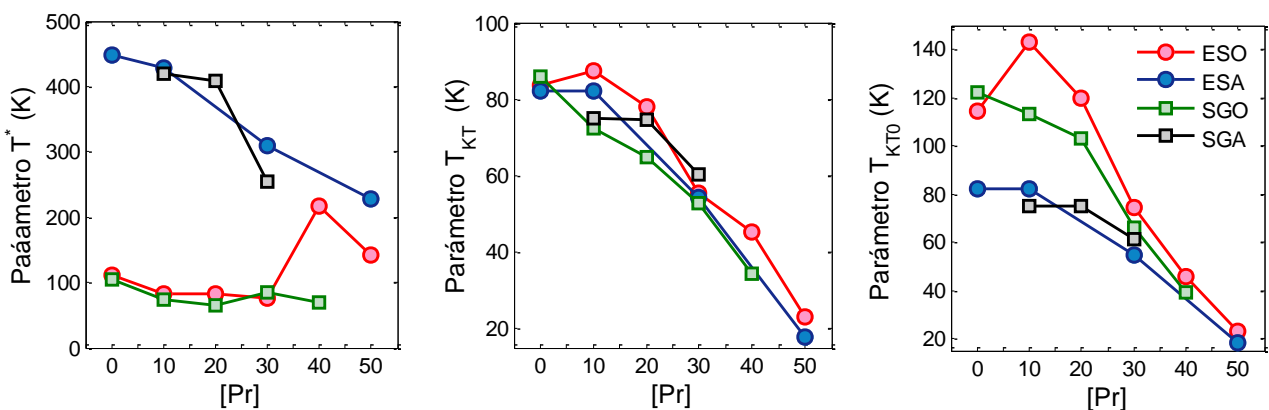


Figura 7.29 – Parámetros característicos: T^* , T_{KT} y T_{KT0} en función de la concentración de Pr ([Pr]).

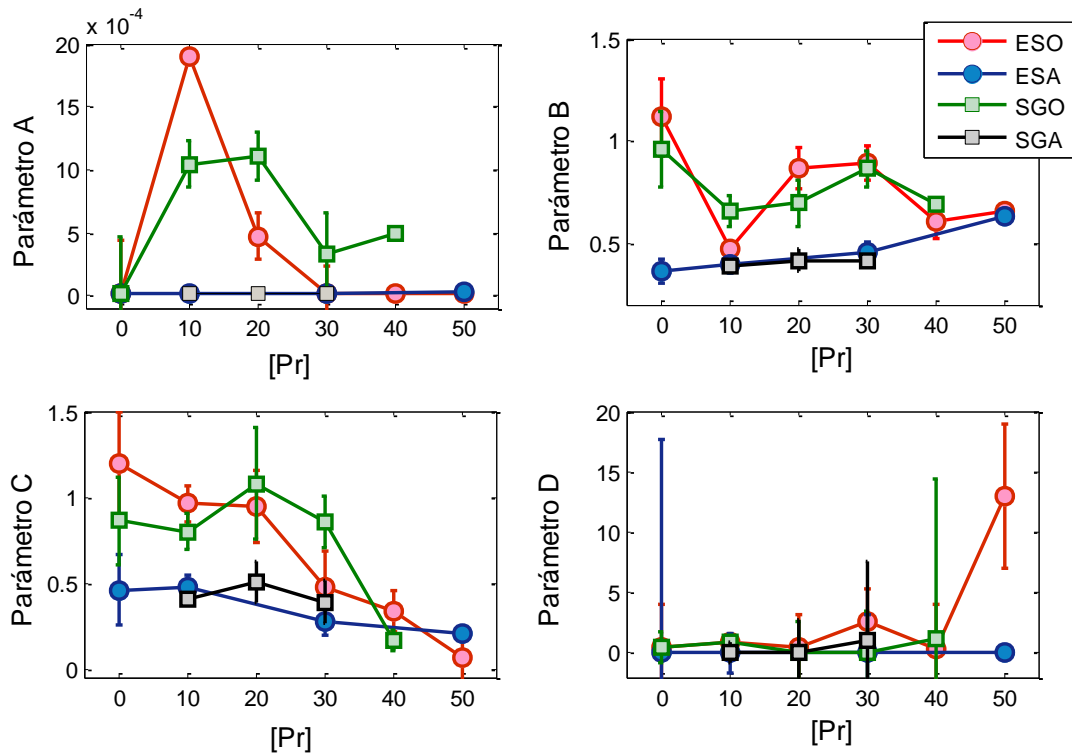


Figura 7.30– Parámetros característicos: A , B , C y D en función de la concentración de Pr ($[Pr]$).

A continuación se analiza el comportamiento de cada uno de los parámetros en función de la concentración de Pr, el método de fabricación y la atmósfera de síntesis.

Parámetro A -

Se observa que el parámetro A para las muestras crecidas en atmósfera de oxígeno es mayor que para muestras crecidas en argón. Como el parámetro ya se encuentra normalizado por los portadores totales, los valores pueden ser comparados. Esto indicaría que la tasa de scattering por los fonones en las muestras en oxígeno es mayor. Este resultado es consistente con [154] donde se demuestra que la presencia de oxígeno ablanda los modos fonónicos. A su vez el tamaño de grano influencia el espectro de fonones: al disminuir el tamaño del grano, las condiciones de borde cobran más relevancia, y para pequeños granos se refuerza el peso estadístico de los modos fonónicos en la parte de bajas frecuencias del espectro. Es entonces lógico que para menores tamaños de granos haya más modos de baja energía (fácilmente excitables), aumentando la tasa scattering debido a las vibraciones de la red.

Por otro lado, al aumentar Pr en las muestras crecidas en Ar, el parámetro A mantiene su valor constante mientras que en oxígeno disminuye. Se han reportado estudios [155-157] de como la sustitución por Pr en YBCO, modifica los modos fonónicos: una mayor concentración de Pr aumenta la energía de los modos fonónicos. Esto explica la disminución del parámetro A con el aumento de Pr, pues a mayor concentración, más difícil excitarlos.

Parámetro B –

El parámetro B es proporcional a la densidad de defectos o impurezas del sistema. En todas las muestras se encuentra el mismo orden de magnitud, siendo levemente menor para las muestras fabricadas en Ar. Esto puede estar relacionado con la diferencia en tamaño de granos, lo que indicaría que el intergrano (más abundante en oxígeno) es el tipo de defecto dominante. La concentración de Pr no parece afectar (o afecta levemente) la cantidad de defectos.

Parámetro C –

C es un factor de escala que afecta a los portadores apareados y es proporcional al número total de portadores. Como las muestras crecidas en oxígeno presentan más portadores porque logran un mejor nivel de oxigenación, se justifica en ellas un valor más elevado del parámetro C . Por otro lado, el decrecimiento observado con [Pr] indicaría una disminución de la concentración de huecos, compatible con las teorías que sostienen que el Pr rellena huecos y por ello suprime la superconductividad (*hole filling*).

Parámetro D –

El parámetro D está relacionado con la energía necesaria para desacoplar los pares vórtice-antivórtice, y escala como la raíz de esta energía. Se encuentra que D es un parámetro relativamente constante, encontrando un valor anómalo bastante elevado para ESO_{50} . No presenta dependencia considerable con [Pr] y en magnitud es un poco más elevado en las muestras crecidas en oxígeno, indicando un mayor acoplamiento de los pares vórtice-antivórtice.

Parámetros T_{KT} y T_{KT0} –

Los valores obtenidos para T_{KT} coinciden con la temperatura crítica T_c y los valores registrados en la literatura. En todos los casos disminuye al aumentar la concentración de Pr. Los valores de T_{KT0} son muy similares para altas concentraciones de Pr, independientemente de la atmósfera utilizada. Por el contrario, para bajas concentraciones de Pr, los valores para las muestras crecidas en oxígeno son 30 – 40 K superiores a las crecidas en argón. Esto apoya la idea de que las muestras en oxígeno están mejor oxigenadas encontrándose en el lado derecho del diagrama de fase (mayor acoplamiento), y las muestras en argón del lado izquierdo (menor acoplamiento).

Parámetro T^* –

Existen dos comportamientos diferentes con respecto a T^* : uno con altas temperaturas de apareamiento (para Ar), y un segundo con temperaturas próximas a T_{KT} (para O_2). Para ambas atmósferas, T^* disminuye con la concentración de Pr. No obstante para las muestras ESO_{40} y ESO_{50} los valores de T^* parecen seguir la tendencia de las series en Ar. Presumiblemente estas muestras quedaron mal oxigenadas, en acuerdo con una disminución del contenido de oxígeno en las cadenas al aumentar el contenido de Pr en atmósfera de O_2 , como es observado en medidas XPS al comparar ESO_0 y ESO_{80} .

En resumen, este modelo demostró predecir correctamente los diversos comportamientos registrados para $R(T)$ para los distintos métodos de fabricación y

concentraciones de Pr. Los parámetros del modelo calculados a partir de ajustes (con muy buena correlación), son consistentes con el detalle estructural y morfológico de las muestras analizado previamente. Los tamaños de grano mayores en las muestras crecidas en argón, responsables de la dificultad de oxigenación, también influyen en el espectro fonónico, generando bajos coeficientes A en comparación a los obtenidos para oxígeno. También explican la menor presencia de defectos, justificando valores de B más bajos en Ar que en oxígeno. Por otro lado el aumento de la concentración de Pr disminuiría la concentración de portadores indicado por la caída de C con $[Pr]$ en todos los casos, con magnitudes mayores en el caso de O_2 también explicables por el mayor grado de oxigenación de dichas muestras. Los mayores valores de D para oxígeno indican una tendencia a una coherencia de fase más robusta en esas muestras.

Las temperaturas características obtenidas del modelo están en concordancia con el comportamiento de las curvas de resistencia y con la literatura. Las curvas con pendiente negativa a altas temperaturas poseen una energía de apareamiento mayor, y las curvas con un comportamiento lineal a altas temperaturas poseen la energía de apareamiento próxima a la energía de coherencia de pares. Las temperaturas T_{KT} se corresponden con las temperaturas críticas determinadas en las secciones anteriores.

En la década de los 90 existió controversia respecto al método de determinación de T^* . Muchos investigadores utilizaban el primer método mostrado (desviación del comportamiento lineal), mientras que otros sostenían que lo apropiado era basarse en métodos espectroscópicos (Tunneling, Fotoemisión, etc) [158]. En las muestras fabricadas en oxígeno con bajo contenido de Pr se determina T^* a partir de la desviación observada en $R(T)$ y por el modelo propuesto. Los valores de T^* son bastante diferentes. En el caso del modelo propuesto se observan valores de T^* cercanos a T_{KT} en buen acuerdo con las medidas espectroscópicas ilustradas en el diagrama de fase (Figura 7.27), correspondiendo a un régimen SbD u OD. En cambio los valores muy superiores de T^* obtenidos por el primer método indicarían un sistema SD. Las medidas de XPS, difracción de rayos X, y las propias medidas resistivas muestran que las muestras crecidas en oxígeno se encuentran correctamente oxigenadas, lo que excluye la hipótesis de muestras subdopadas. Por esto, se concluye poco apropiado el primer método como método para la obtención de T^* para estos materiales. El modelo propuesto en este trabajo constituye un método no espectroscópico adecuado para la determinación del T^* , aplicable para cualquier forma de la curva resistiva.

7.4 – Estudio de la corriente crítica.

En esta sección se estudia la dependencia con la atmósfera y la concentración de Pr, de la dinámica de vórtices y la corriente crítica en función de la temperatura. Primero se analizan las curvas IV en función del modelo de Anderson y Kim que considera una energía de anclaje que decrece linealmente con la corriente aplicada, para predecir la dependencia de $V(I)$ [49]. Producto de ciertas inconsistencias observadas con dicho modelo se realiza un segundo acercamiento tomando en cuenta la granularidad e inhomogeneidad de la muestra a través de una distribución de corrientes críticas [159].

7.4.1 Modelo De Anderson y Kim [49, 63]

En el modelo de Anderson y Kim (Capítulo 2, sección 2.1.8) la dependencia entre el voltaje y la corriente esta dado por:

$$V = R_0(I - I_c(T))^{\alpha(T)} \quad (7.6)$$

Donde I_c es la corriente crítica a una temperatura T , y el coeficiente $\alpha(T)$ depende de la relación entre la energía de activación para desanclar un vórtice ($U(T)$) o desacoplar un par vórtice-antivórtice (E_j – modelo BKT) y la temperatura. En [63, 80, 160] se postula la siguiente dependencia:

$$\alpha(T) = 1 + \frac{\text{Energía}}{k_B T}$$

$$\text{Energía} = U(T), \quad \text{Energía} = E_j$$

donde k_B es la constante de Boltzman. En ambos casos puede relacionarse la energía de activación con la corriente crítica a partir de la cual se obtiene un voltaje no nulo. Cuando la energía de activación es nula, la corriente crítica también debe serlo; se utiliza entonces la siguiente dependencia:

$$U(T) = \frac{\phi_0 I_c(T)}{2\pi} \quad (7.7)$$

donde ϕ_0 es el quantum de flujo. Utilizando (7.7) la relación entre $\alpha(T)$ e $I_c(T)$ queda de la forma:

$$\alpha(T) = 1 + \frac{\phi_0 I_c(T)}{2\pi k_B T}, \quad I_c(T) = \frac{(\alpha - 1)2\pi k_B T}{\phi_0} \quad (7.8)$$

La dependencia de $I_c(T)$ permite estimar parámetros como ser la corriente crítica a temperatura nula I_{c0} , que caracteriza las muestras. La relación $I_c(T)$ depende de varios factores, entre ellos de los diferentes tipos de anclaje, a través de la fuerza de anclaje. Para abarcar los diferentes mecanismos, se puede considerar una ley de potencia en $1 - T/T_c$, con un exponente β que depende del tipo de anclaje [66, 114, 161-162].

$$I_c(T) = I_c(0) \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^\beta \quad (7.9)$$

En [160] se utiliza $\beta = 3/2$ para realizar un estudio de dinámica de vórtices sobre muestras policristalinas de PYBCO, pero las corrientes inferidas parecen ser subvaloradas. En [114] se deja el coeficiente β libre en el estudio de Bi2212 y se encuentran valores de β entre 3.85 y 4.85, variando según la síntesis del material.

Otro parámetro relevante, es la temperatura T_t a la cual las agitaciones térmicas son iguales a la energía de desanclaje,

$$U(T_t) = k_B T_t \rightarrow \alpha(T_t) = 1 + \frac{U(T_t)}{k_B T_t} = 2$$

correspondiente a un parámetro $\alpha = 2$ (régimen cuadrático en la curva IV). En algunos trabajos la temperatura T_t se asocia a la temperatura T_{KT} [67].

Para aplicar este modelo es importante modificar (7.6) para que dependa de un único parámetro, en este caso $\alpha(T)$.

$$V = R_0 \left(I - (\alpha(T) - 1) \frac{2\pi k_B T}{\phi_0} \right)^{\alpha(T)} \quad (7.10)$$

Para cada temperatura se ajusta la curva $V(I)$ por la expresión (7.10), donde los parámetros de ajuste son $\alpha(T)$ y R_0 . Sobre el ajuste se coloca la restricción de que α no puede ser menor a 1, y con ello se asegura que la corriente crítica $I_c = (\alpha(T) - 1)2\pi k_b T / \phi_0$ sea nula o positiva. Una vez determinado α para cada curva se obtiene la dependencia de $\alpha(T)$, que puede ser ajustada utilizando las ecuaciones 7.8 y 7.9, o puede deducirse I_c y ajustarse esta última. De esta forma se estiman I_{c0} , β , T_c y T_t .

En la figura 7.31 se muestra un ejemplo de las curvas IV también para el caso de SAO , y sus correspondientes ajustes mediante la ecuación 7.10. En la figura 7.32 se observa la dependencia $I_c(T)$ con su ajuste superpuesto. Este tipo de ajuste presenta problemas de estabilidad de la solución respecto a las condiciones iniciales. Los valores obtenidos ya sea para $\alpha(T)$ o $I_c(T)$ se encuentran en la mayoría de los casos en una región estrecha de temperatura y lejana a $T = 0$, dificultando la extrapolación a bajas temperaturas. Se desarrolló un método que permite obtener el conjunto de parámetros con mayor correlación, estabilidad y sentido físico.

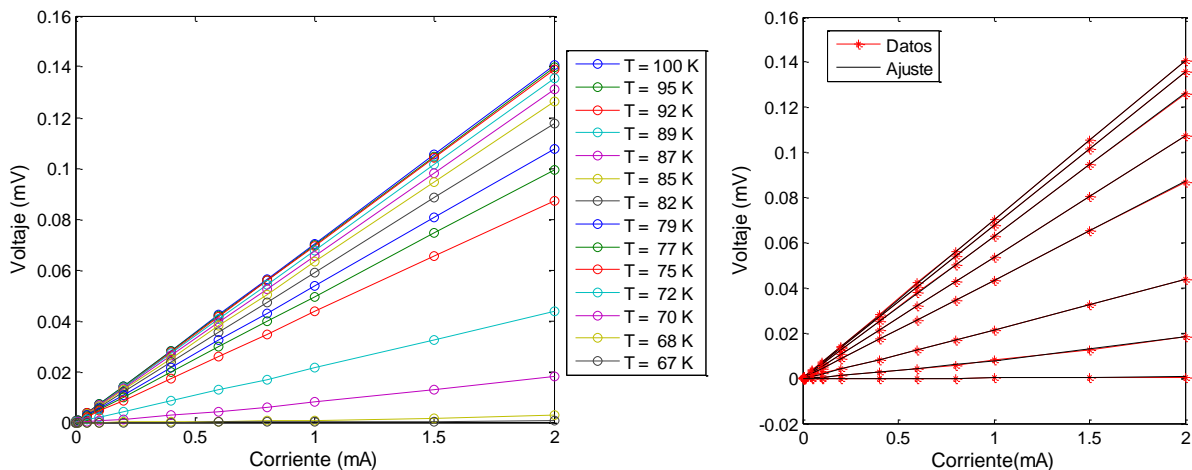


Figura 7.31 – Medidas de voltaje en función de la corriente para distintas temperaturas (izquierda) para SAO . Algunas curvas con el ajuste por (7.10) superpuesto (derecha).

Para obtener valores representativos de los parámetros con una estimación de error, se selecciona una región de ajustes estables, donde se promedian los parámetros de ajuste y se asigna la desviación estándar como su error. Para este caso se obtuvo una corriente a temperatura nula $I_{c0} = (414 \pm 28) mA$, una temperatura $T_c = (73.80 \pm 0.08)K$, un exponente $\beta = (4.52 \pm 0.04)$, una temperatura $T_t = (68.6 \pm 0.2)K$, con coeficiente de correlación de 0.9998.

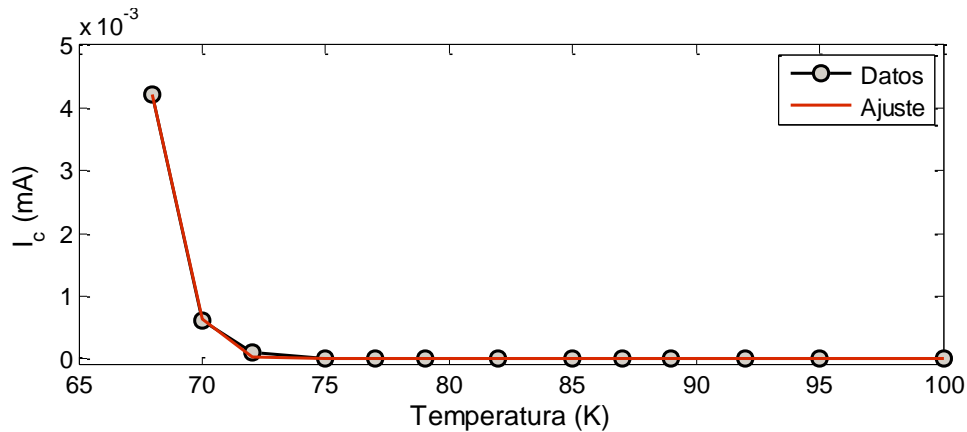


Figura 7.32 – Corriente crítica en función de la temperatura, con ajuste superpuesto (ecuación 7.9), para SAO.

7.4.2 Resultados: Modelo De Anderson y Kim

Para realizar un estudio de las curvas IV , después de estabilizar la temperatura, se toman medidas de voltaje en función de la corriente en un rango aproximado de 0.001 mA a 2 mA , rango que puede variar según la respuesta de la muestra. Estas medidas se realizan para un mínimo de diez temperaturas, entre $T_0 + 5\text{ K}$ y T_{c0} . El sistema de medida presenta problemas para estabilizar por debajo de 30 K , por lo que en los casos de $T_{c0} < 30\text{ K}$ la serie en temperaturas se trunca antes.

Se analizaron cinco concentraciones de Pr de 0% a 40% en atmósfera de oxígeno por ambos métodos de fabricación, y tres concentraciones 0%-30% en atmósfera de argón, también por ambos métodos. El comportamiento de algunas curvas resistivas y el rango de temperaturas alcanzado por el equipo de medida imposibilitaron el estudio de todas las concentraciones. Todas las curvas presentan un comportamiento lineal por encima de T_0 , convirtiéndose en no lineal para bajas corrientes y $T < T_0$.

Se muestran a continuación (figura 7.33) los resultados obtenidos de las curvas IV para dos concentraciones. Para el ejemplo se seleccionó una concentración en oxígeno (40%) y una en argón (10%), ambas por el método convencional. En la figura 7.34 se muestran dos ejemplos de curvas IV superpuestas a sus ajustes por la ecuación 7.10, mientras que en la figura 7.35 se observa la dependencia del parámetro de ajuste R_0 con la temperatura. Todos los ajustes presentan muy buena correlación. El parámetro R_0 en la mayor parte del rango se asemeja a la dependencia de la resistencia con la temperatura (lo que es de esperar para $\alpha = 1$). A partir de $\alpha(T)$ se determina $I_c(T)$. Todas las dependencias $I_c(T)$ se ajustan utilizando la ecuación 7.9 y de esta forma se estiman los parámetros I_{c0} , T_c , β . Dos ejemplos para la dependencia de $I_c(T)$ superpuesta a su respectivo ajuste se muestran en la figura 7.36. Para las últimas tres figuras mencionadas, las muestras seleccionadas para ejemplo son ESO_{30} y SGO_{30} .

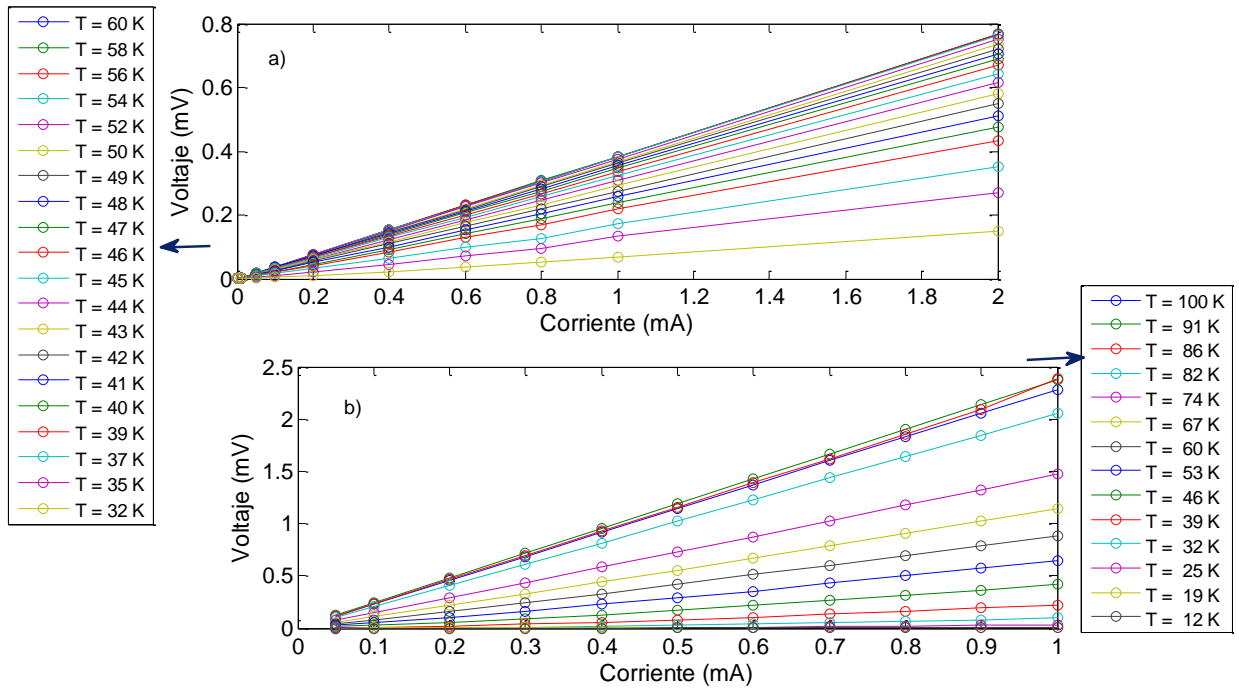


Figura 7.33 – Curvas corriente-voltaje para diferentes temperaturas, a) ESO_{40} , y b) ESA_{10} .

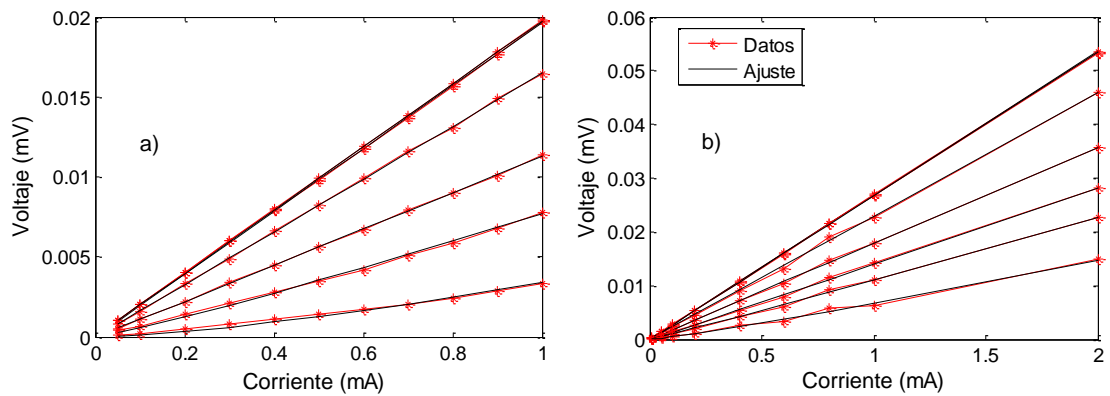


Figura 7.34 - Curvas corriente-voltaje superpuestas al ajuste teórico por 7.10, para algunas temperaturas (a) - ESO_{30} , b) - SGO_{30} .

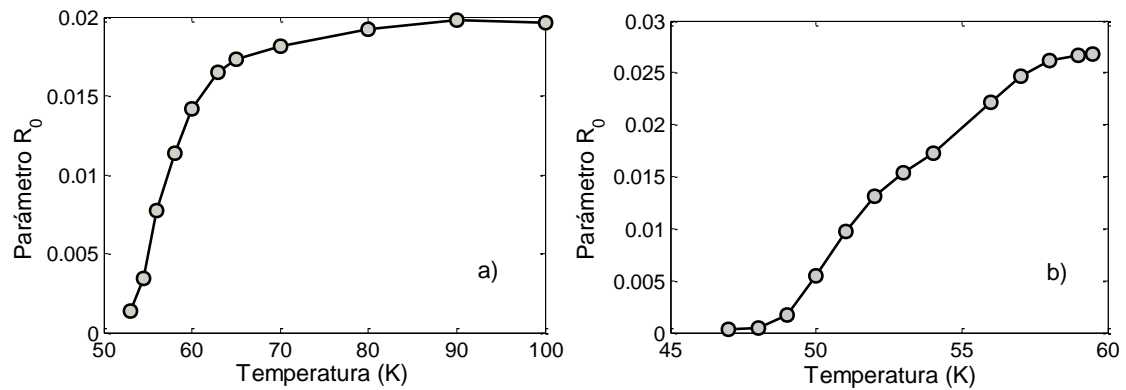


Figura 7.35 – Parámetro R_0 deducido para las temperaturas estudiados a) ESO_{30} , y b) SGO_{30} .

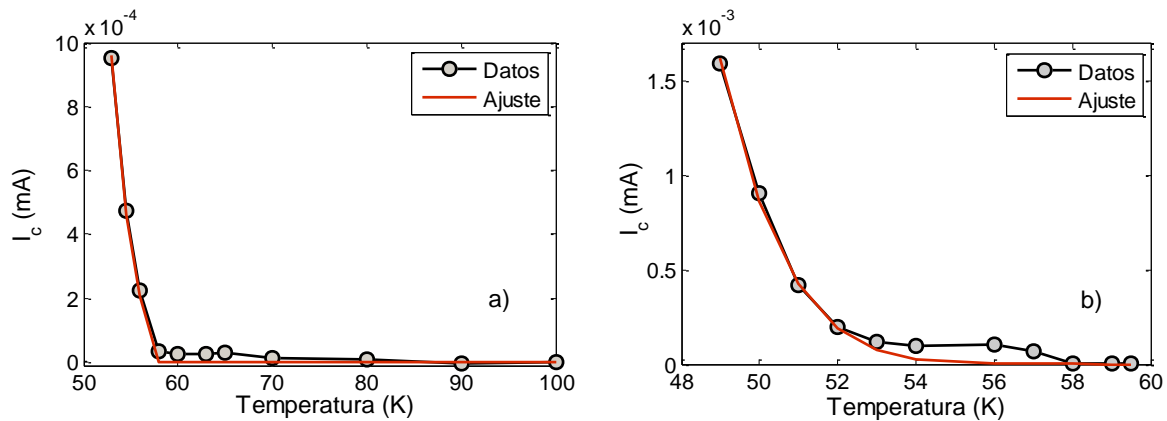


Figura 7.36 – Parámetro I_c deducido para las temperaturas estudiadas, superpuesto a su ajuste por la ecuación 7.9, a) ESO_{30} , y b) SGO_{30} .

En la tabla 7.8 se muestran los resultados de los parámetros de ajuste I_{c0} , T_c , β y el coeficiente de correlación R_C , junto con el valor calculado T_t para todas las muestras. Los casos con fondo verde muestran la presencia de resultados incoherentes. En la mayoría de estos casos la muestra alcanza una resistencia nula a temperatura finita al realizar la medida imponiendo 1 mA de corriente. Esto significa que la corriente crítica a temperatura nula no puede ser menor que 1 mA. En ciertos casos, donde la resistencia se anula a temperaturas muy bajas, I_{c0} puede ser próximo a 1 mA. Cuando no llega a anularse, no se tiene cota inferior. Presumiblemente, en las muestras crecidas en oxígeno, donde la región intergranular es importante y contribuye esencialmente al anclaje se verifica tal dependencia, mientras que en las muestras crecidas en argón el mecanismo de anclaje dominante es intragranular y de naturaleza diferente. Entonces, pese a la buena correlación, el modelo no parece ser aplicable para las muestras crecidas en argón.

Cuando los valores de α obtenidos no llegan a 2, el valor de T_t se extrapola con la curva teórica, lo que genera que los valores estimados en el caso de argón no sean confiables. Sin embargo T_c está asociado a la desviación de α respecto a la unidad; como las curvas ajustan bien en esa región, este parámetro puede ser considerado aceptable para un estudio comparativo.

Tabla 7.8 – Parámetros T_c , I_{c0} , T_t , β y R_C , obtenidos de los ajustes.

	$T_{c\alpha}$ (K)	I_{c0}	T_t (K)	R_C	β
ESTADO SÓLIDO – Oxígeno					
ESO_0	(88.0 ± 0.2)	$(4.0 \pm 0.2)A$	85.2	0.9962	4.0 ± 0.3
ESO_{10}	(88.3 ± 0.3)	$(1.6 \pm 1.2)A$	84.7	0.9983	4.1 ± 0.4
SAO	(73.8 ± 0.1)	$(414 \pm 28)mA$	68.6	0.9998	4.52 ± 0.05
ESO_{30}	(57.4 ± 0.1)	$(291 \pm 100)mA$	54.5	0.9995	4.0 ± 0.2
ESO_{40}	(45.9 ± 0.1)	$(0.7 \pm 0.5)mA$	25.3	0.95	6.7 ± 0.1
ESTADO SÓLIDO – Argón					
ESA_0	(93.9 ± 0.4)	$(0.8 \pm 0.3)mA$	-	0.96	9.6 ± 0.3
ESA_{10}	(84.3 ± 10.3)	$(3.8 \pm 0.3)\mu A$	30.8	0.9996	2.5 ± 0.6
ESA_{30}	(50.00 ± 0.01)	$(6.0 \pm 0.1)\mu A$	22.9	0.9995	3.1 ± 0.1

SOL GEL – Oxígeno					
SGO_0	(89.8 ± 0.3)	$(380 \pm 280)mA$	85.2	0.9983	3.5 ± 0.3
SGO_{10}	(82.4 ± 0.8)	$(12.4 \pm 1.0)mA$	70.8	0.9852	4.28 ± 0.15
SGO_{20}	(66.6 ± 0.3)	$(12.4 \pm 0.5)mA$	57.0	0.9561	4.04 ± 0.08
SGO_{30}	(55.3 ± 0.4)	$(12.2 \pm 4.7)mA$	48.9	0.9975	4.0 ± 0.3
SGO_{40}	(32.6 ± 0.2)	$(4.9 \pm 0.5)mA$	20.8	0.9963	8.2 ± 0.2
SOL GEL – Argón					
SGA_{10}	(83.5 ± 3.3)	$(0.5 \pm 0.1)\mu A$		0.999	1.9 ± 0.3
SGA_{20}	(72.7 ± 0.3)	$(0.05 \pm 0.01)mA$	45.3 K	0.9997	3.5 ± 0.5
SGA_{30}	(44.8 ± 0.7)	$(1.0 \pm 0.1)mA$	23.5 K	0.9836	4.0 ± 0.3

En la figura 7.37 se muestra la dependencia del parámetro de ajuste T_c en función de la concentración de Pr para los cuatro métodos, y la dependencia de T_t solo para el caso de las muestras en oxígeno y donde se considera aplicable el modelo. Se pueden observar las dependencias $\beta(Pr)$ y $I_{co}(Pr)$ en la figura 7.38, únicamente para las muestras crecidas en oxígeno.

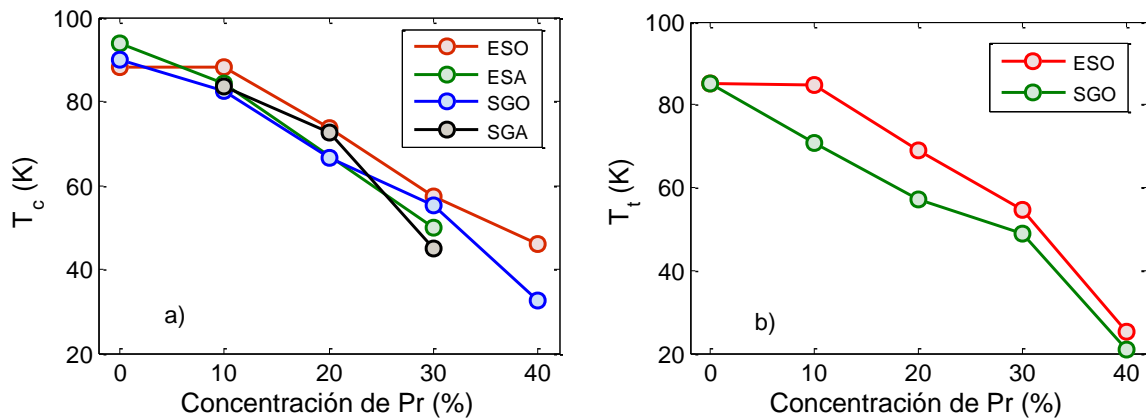


Figura 7.37 – Parámetro de ajuste a) $T_{c\alpha}$, y b) T_t , en función de la concentración de Pr .

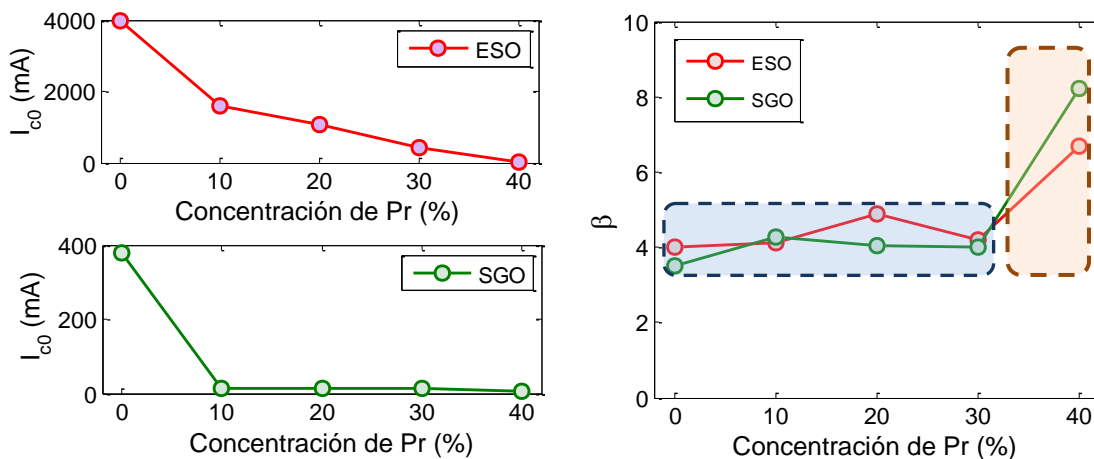


Figura 7.38 – Corriente crítica a temperatura nula en función de la concentración de Pr (izquierda). A la derecha se observa $\beta(Pr)$.

Para los casos en oxígeno todas las correlaciones son muy buenas, encontrando regiones estables, temperaturas y corrientes críticas razonables. La temperatura crítica deducida de los ajustes muestra un comportamiento con la concentración de Pr esperable y en concordancia con la temperatura crítica deducida por otros métodos (sección 7.1). Nuevamente, las temperaturas son levemente mayores para las muestras fabricadas en oxígeno en comparación con argón. Por otro lado el valor de T_t también decrece, siendo su decrecimiento más pronunciado que para T_c . Esto indica que se vuelve más fácil desanclar (cuesta menos energía) al aumentar el contenido de Pr . En otras palabras, el aumento de $[Pr]$ debilita las fuerzas de anclaje. Este comportamiento es independiente del método utilizado.

La corriente crítica $I_{c0}(T = 0)$ para las muestras crecidas en oxígeno, independientemente del método, presenta también un decrecimiento con la concentración de Pr . Los módulos de las corrientes son mayores en el método convencional pero el comportamiento del gráfico es muy similar. Entre las concentraciones 0% y 40% de Pr las corrientes críticas cambian en tres órdenes de magnitud.

Los mejores ajustes muestran al parámetro β próximo a 4. Al observar la figura 7.38 se encuentran valores aproximadamente constantes de β para concentraciones de $Pr \leq 30\%$. Estos valores se encuentran alrededor de 4. En las concentraciones 40% los valores β crecen considerablemente, lo que podría indicar que el modelo deja de ser aplicable. El único caso en argón donde el modelo puede ser considerado es SGA_{30} , donde el exponente β es de 4.0 ± 0.3 y la corriente crítica de 1 mA. Valores próximos a 4 ya fueron obtenidos en [114] para muestras de Bi2212.

7.4.3 Distribución de corrientes

El método anterior probó no ser el indicado para estudiar las muestras crecidas en argón. Inclusive no existe un contraste real que muestre que funciona para el caso en oxígeno. Dicho método fue en un principio desarrollado para monocristales y supone una cierta dependencia de la energía de anclaje con la corriente. Para poder tomar en cuenta la naturaleza policristalina de la muestra se decidió trabajar con una distribución de corrientes críticas.

En [159] se propone un método para estudiar los materiales granulares, considerando diferentes corrientes críticas con una distribución que varía con la temperatura. Es un modelo de granos en serie, donde se considera el voltaje total como la suma de voltajes en cada grano. A su vez, la contribución de cada grano es lineal según $R_{ff}(I - I_c)$, siendo I_c la corriente crítica del grano considerado y R_{ff} la pendiente asintótica de $V(I)$ en el régimen **FF**. El voltaje global se puede escribir como:

$$V(I) = R_{ff} \int_0^I P(I_c)(I - I_c) dI_c \quad (7.11)$$

donde $P(I_c)$ es una densidad de probabilidad de corrientes críticas. Derivando dos veces la expresión anterior, se obtiene:

$$\frac{d^2V}{dI^2} = R_{ff}P(I) \quad (7.12)$$

En la figura 7.39 se muestran tres ejemplos de curvas IV y su correspondiente distribución de corrientes críticas, para temperatura y campo constante.

El estudio de la distribución de corriente puede proporcionar información sobre la homogeneidad y capacidad de anclaje de las muestras. Existen diferentes posibilidades para la aplicación del método, una de ellas sería obtener la distribución de corrientes a partir de una derivada segunda numérica. Al tener poca densidad de puntos este método no es aplicable. Un segundo método es suponer una forma dada para la distribución (Gaussiana, Poisson, etc), integrar la expresión 7.11 y obtener una relación funcional $V(I)$. Mediante la relación funcional se ajusta la curva real determinando la media de la corriente (I_{cm}), el ancho de la distribución (σ), y un factor de escala multiplicativo R_{ff} que representa la resistencia efectiva del FF .

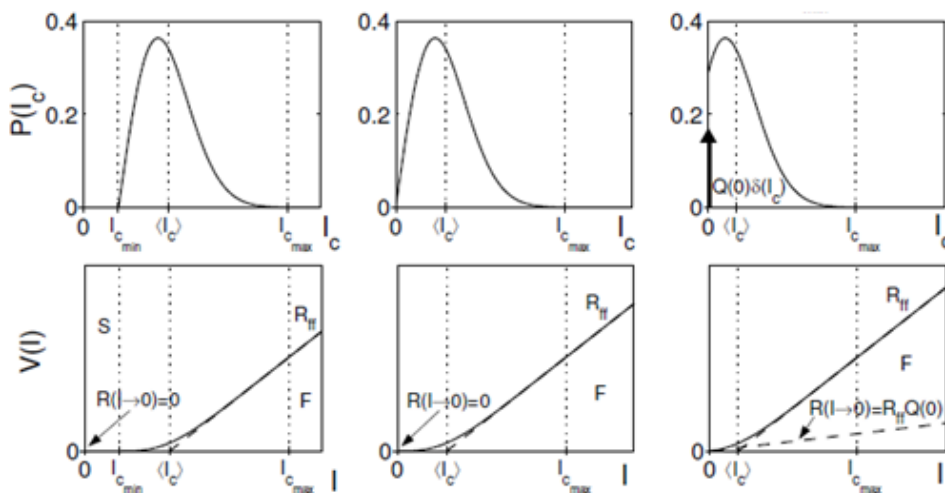


Figura 7.39 – Diferentes curvas IV (parte inferior), y su distribución de corrientes correspondiente (derivada segunda) (parte superior) [159].

Si se supone una distribución del tipo Gaussiana, la integral en (7.11) toma la forma:

$$G = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{(I - I_{cm})^2}{2\sigma^2}\right) \quad (7.13a)$$

$$V(I) = R_{ff} \left[\frac{1}{2} \left(\operatorname{erf}\left(\frac{I - I_{cm}}{\sqrt{2}\sigma}\right) + \operatorname{erf}\left(\frac{I_{cm}}{\sqrt{2}\sigma}\right) \right) (I - I_{cm}) + \frac{\sigma}{\sqrt{2\pi}} \left(e^{-\frac{(I - I_{cm})^2}{2\sigma^2}} - e^{-\frac{(I_{cm})^2}{2\sigma^2}} \right) \right] \quad (7.13b)$$

Si el área debajo de la distribución para corrientes negativas es considerable, se está cometiendo un error en la distribución seleccionada. Todas las contribuciones con corrientes negativas son en realidad contribuciones de granos con corriente nula. Para tener una distribución correctamente normalizada, se debe tomar solo la Gaussiana para corrientes $I \geq 0$ más una delta de dirac centrada en cero (correspondiente a los granos con corriente cero) pesada por $\int_{-\infty}^0 G dI = 1/2 \operatorname{erfc}(I_{cm}/\sqrt{2}\sigma)$, para lograr la normalización en la función de distribución:

$$G = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{(I - I_{cm})^2}{2\sigma^2}\right) + \frac{1}{2} \operatorname{erfc}\left(\frac{I_{cm}}{\sqrt{2}\sigma}\right) \delta(I) \quad I \geq 0 \quad (7.14a)$$

$$V(I) = R_{eff} \left[\frac{1}{2} \left(\operatorname{erf}\left(\frac{(I - I_{cm})}{\sqrt{2}\sigma}\right) + \operatorname{erf}\left(\frac{I_{cm}}{\sqrt{2}\sigma}\right) \right) (I - I_{cm}) + \frac{\sigma}{\sqrt{2\pi}} \left(e^{\left(-\frac{(I - I_{cm})^2}{2\sigma^2}\right)} - e^{\left(-\frac{I_{cm}^2}{2\sigma^2}\right)} \right) + \frac{1}{2} \operatorname{erfc}\left(\frac{I_{cm}}{\sqrt{2}\sigma}\right) I \right] \quad (7.14b)$$

En la parte superior de la figura 7.40 se muestran los ajustes de las curvas corriente/voltaje por la ecuación 7.14, en el caso de SGO_{30} . La distribución de corriente obtenida para varias temperaturas se puede observar en la parte inferior izquierda de la figura, y a su derecha la dependencia de la media de la distribución, la resistencia efectiva y la desviación estándar de la misma, en función de la temperatura.

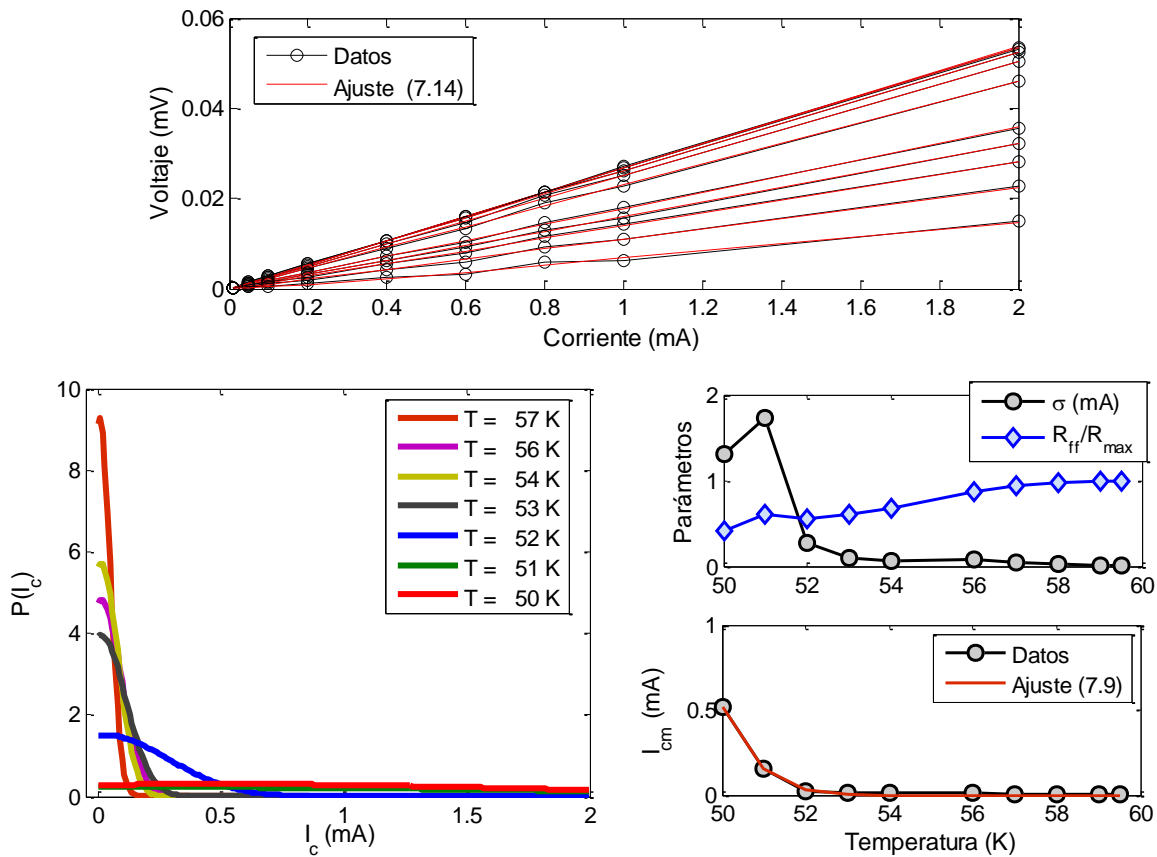


Figura 7.40 – (Superior) Ajuste de curvas IV por (7.14) para diferentes temperaturas. (Inferior) Distribución de corrientes críticas para SGO_{30} . A la derecha se observa la dependencia

$$I_{cm}(T), R_{ff}/R_{max}(T) \text{ y } \sigma(T), R_{max} = 0.027\Omega.$$

Se observa que las distribuciones de corriente se desplazan hacia corriente mayores al disminuir la temperatura, como es de esperarse, debido a la activación de granos con T_c menor. A su vez se ensancha al reducir la temperatura y la resistencia efectiva decrece. La dependencia en $I_{cm}(T)$ parece ser similar a las observadas en la sección anterior.

7.4.4 Resultados: Distribución de Corrientes Críticas

Se utilizan las ecuaciones 7.14a y b para analizar todas las muestras de la sección 7.4.2. Todos los ajustes presentan correlaciones entre 0.9880 y 1.000. En las figuras 7.41 y 7.42 se muestran las distribuciones $P(I_c)$ vs I_c a diferentes temperaturas, para SGO_{20} y SGA_{20} respectivamente. A la derecha de ambas figuras se observa la dependencia de $I_{cm}(T)$, $\sigma(T)$ y $R_{ff}/R_{max}(T)$. En todos los casos se muestran las distribuciones a menor temperatura, donde la distribución comienza a desarrollar un I_{cm} y ancho σ no nulo. En el resto de los casos las contribuciones son funciones delta de Dirac en el origen. Se decide no mostrar estas funciones ya que la amplitud es muy grande, y no es posible observar en la misma escala los comportamientos de bajas temperaturas de mayor interés.

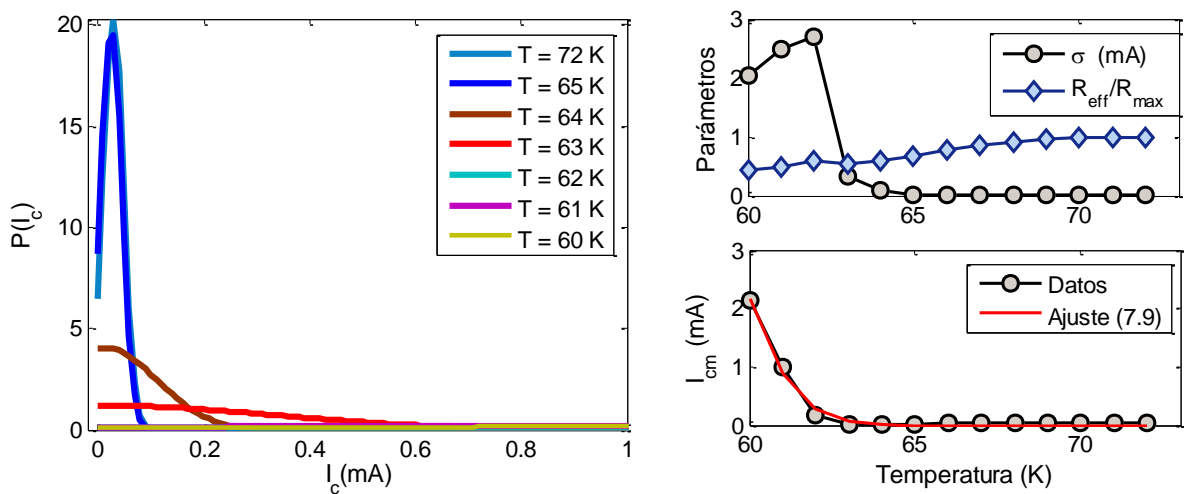


Figura 7.41 – Distribución de corriente crítica para SGO_{20} a diferentes temperaturas (izquierda). $I_{cm}(T)$, $R_{eff}/R_{max}(T)$ y $\sigma(T)$, $R_{max} = 0.015 \Omega$. (derecha).

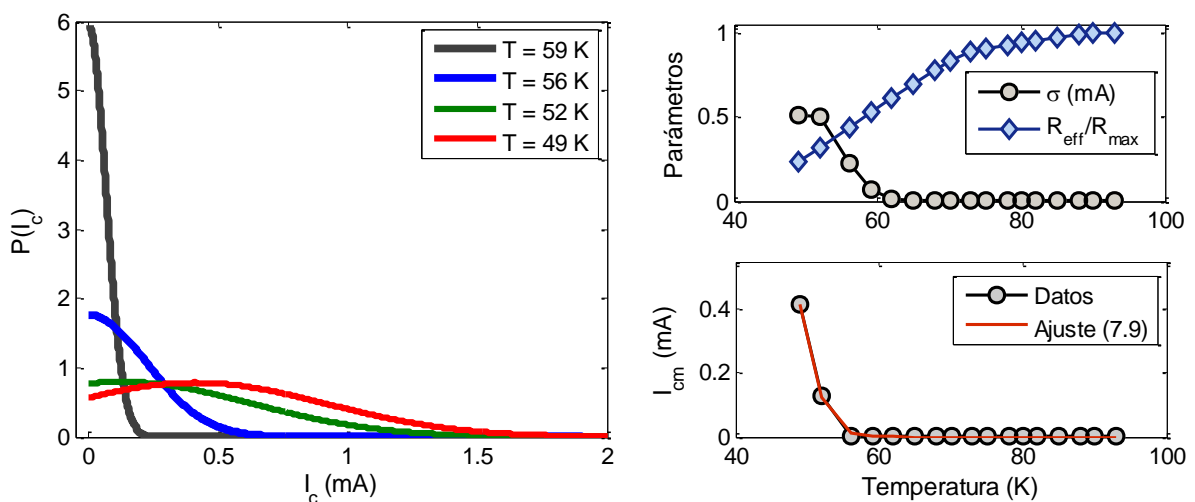


Figura 7.42 – Distribución de corriente crítica para SGA_{20} a diferentes temperaturas (izquierda). $I_{cm}(T)$, $R_{eff}/R_{max}(T)$ y $\sigma(T)$, $R_{max} = 0.805 \Omega$. (derecha).

En todas las muestras analizadas se observa un comportamiento similar: para altas temperaturas la media de la corriente crítica y su desviación son nulas. Al disminuir la temperatura comienza a surgir un ancho (aparecen granos con corriente crítica distinta de cero), sin embargo I_{cm} sigue siendo nula. A partir de cierta temperatura tanto I_{cm} como $\sigma(T)$ comienzan a crecer con la disminución de T . En algunos casos los anchos se estabilizan a bajas temperaturas. En el caso de I_{cm} se encuentra un comportamiento similar al hallado en secciones anteriores, que puede modelarse por la ecuación 7.9. Por ello, las curvas obtenidas para $I_{cm}(T)$ se ajustan con (7.9), para obtener T_{cm} , β_m y I_{m0} (equivalentes a T_c , β y I_{c0} en (7.9)) como parámetros de ajuste.

En general, en las distribuciones para las muestras en argón existe un predominio de granos con corriente media nula; es necesario ir a más bajas temperaturas para observar un corrimiento en I_{cm} . Inclusive existen ciertos casos como SGA_{10} y SGA_{30} , donde la media permanece nula para todo el rango de temperatura medido, mientras que el comportamiento de $\sigma(T)$, asociado a una corriente crítica máxima, puede ser modelado y ajustado por (7.9).

En la tabla 7.9 se observan los parámetros de ajuste de $I_{cm}(T)$ con la ecuación 7.9. Para los casos particulares de SGA_{10} y SGA_{30} se muestra únicamente el resultado obtenido al ajustar $\sigma(T)$ por (7.9). En la figura 7.43 se observa la dependencia $I_{cm}(T)$ para varias concentraciones de Pr y las dos atmósferas.

Tabla 7.9 – Parámetros T_{cm} , I_{m0} , β_m y R_m , obtenidos de los ajustes.

	T_{cm} (K)	I_{m0}	β_m	R_m
ESTADO SÓLIDO – Oxígeno				
ESO_0	(86.6 ± 0.3)	$(817 \pm 1)A$	4.03 ± 0.01	1.0000
ESO_{10}	(85.2 ± 0.3)	$(84.5 \pm 1.5)A$	3.85 ± 0.01	0.9993
SAO	(73.0 ± 0.3)	$(67.2 \pm 2.0)A$	3.90 ± 0.01	0.9993
ESO_{30}	(58.5 ± 0.3)	$(25.1 \pm 1.0)A$	4.00 ± 0.01	0.9990
ESO_{40}	(36.4 ± 0.3)	$(0.04 \pm 0.01)A$	4.03 ± 0.01	1.0000
Argón				
ESA_0	(53.0 ± 0.3)	$(93.2 \pm 0.1)mA$	3.25 ± 0.02	0.9997
ESA_{10}	(52.8 ± 0.3)	$(4.1 \pm 0.4)mA$	2.0 ± 0.1	0.9978
SGA_{20}	(56.7 ± 0.3)	$(44.4 \pm 0.3)A$	2.3 ± 0.1	1.0000
ESA_{30}	(39.0 ± 0.3)	$(19.6 \pm 0.3)mA$	2.2 ± 0.1	1.0000
SOL GEL – Oxígeno				
SGO_0	(83.8 ± 0.3)	$(1.2 \pm 0.1) \times 10^3 A$	3.89 ± 0.01	1.0000
SGO_{10}	(78.8 ± 0.3)	$(201 \pm 15)A$	4.02 ± 0.01	0.9962
SGO_{20}	(65.0 ± 0.3)	$(60.3 \pm 2.0)A$	3.98 ± 0.01	0.9968
SGO_{30}	(53.3 ± 0.3)	$(7.7 \pm 0.1)A$	4.12 ± 0.01	0.9976
SGO_{40}	(30.9 ± 0.3)	$(3.1 \pm 0.5)A$	4.87 ± 0.01	0.9975
Argón - $\sigma(T)$				
SGA_{10}	(72.1 ± 0.3)	$(1.4 \pm 0.1)mA$	2.39 ± 0.01	0.9955
SGA_{20}	(63.1 ± 0.3)	$(12.8 \pm 0.5)mA$	1.86 ± 0.01	0.9995
SGA_{30}	(47.4 ± 0.3)	$(225 \pm 1)mA$	2.01 ± 0.01	1.000

En la figura 7.44 se grafican los parámetros de ajuste en función de la concentración de Pr y la atmósfera. Todos los ajustes son aceptables y se encuentran resultados contrastables con el método anterior. Los valores de β_m obtenidos para las muestras crecidas en oxígeno se corresponden con los valores de β en el método anterior, en ambos casos son muy próximos a 4. En el caso de argón los exponentes se encuentran entre 2 y 3, pudiendo indicar un mecanismo de anclaje diferente. En el capítulo siguiente se verá que estas dependencias también pueden ser encontradas a partir de medidas de susceptibilidad AC. Por último, las temperaturas críticas y su dependencia con Pr se corresponden con todas las dependencias encontradas anteriormente, son menores en argón y decrecen con la concentración de Pr.

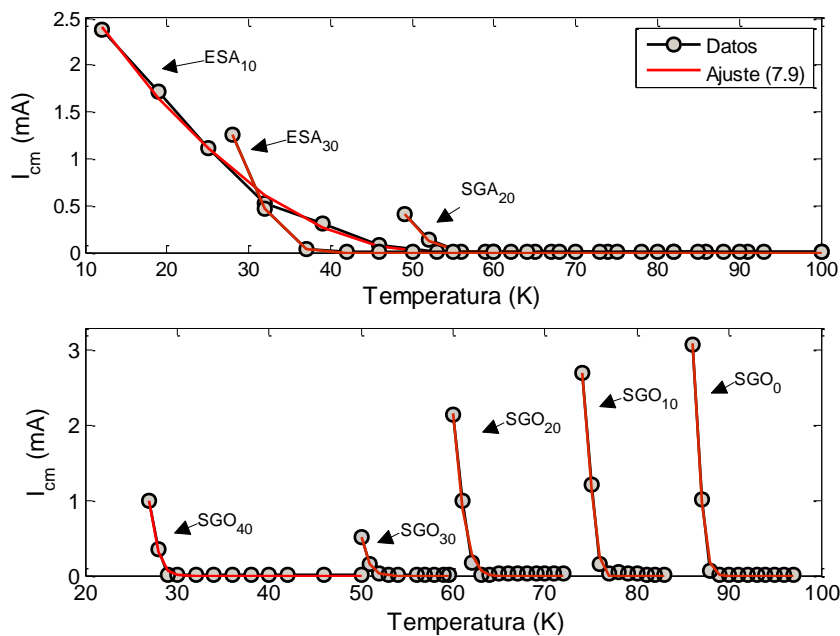


Figura 7.43 – Dependencia de $I_{cm}(T)$ superpuesto a un ajuste por la ecuación 7.9, para ambas atmósferas y varias concentraciones de Pr.

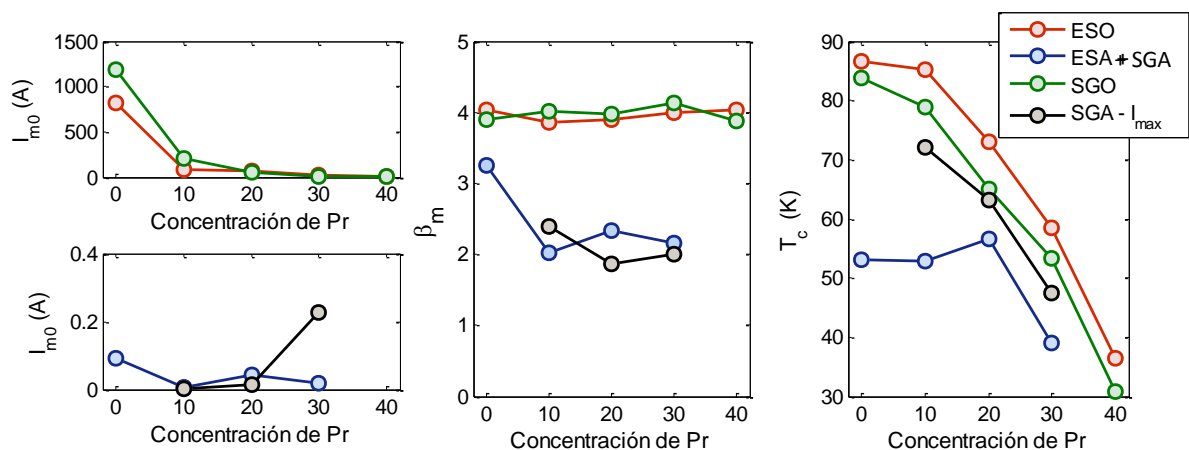


Figura 7.44 – Corriente crítica a temperatura nula en función de la concentración de Pr (izquierda), $T_{cm}(Pr)$ (medio), y $\beta_m(Pr)$ (derecha).

La diferencia notoria entre este método y el anterior radica en la estimación de la corriente crítica media a temperatura nula. Los valores estimados por este método son aproximadamente tres órdenes de magnitud mayores en comparación al caso anterior. Se encuentran valores razonables para ambas atmósferas: todos los valores de I_{m0} son superiores a 1 mA . Además, el orden de magnitud para YBCO puro, en las muestras con buena calidad se corresponde con los valores reportados en la literatura para muestras similares. Los dos métodos presentados obtienen el mismo tipo de dependencia de I_{cm} e I_c en temperatura (exponente y temperatura crítica), pero solo el segundo permite describir con coherencia los resultados para ambas atmósferas. Presumiblemente la falla del primer modelo está en no considerar la distribución estadística de las corrientes.

Los gráficos de $R_{ff}/R_{max}(T)$ y $\sigma(T)$ en atmósferas de oxígeno y argón para diferentes concentraciones de Pr se muestran en la figura 7.45. Todos los casos se representan bajo la misma escala para su comparación. La varianza en argón es más pequeña que en oxígeno y comienza a desarrollarse a temperaturas menores. Las tasas de crecimiento son más débiles y diferentes entre sí, en oposición a las muestras en oxígeno donde todas crecen con tasas similares. Algo similar ocurre con la dependencia de R_{ff} : las caídas en oxígeno son más pronunciadas y nuevamente similares entre sí, mientras que en argón las caídas son mucho más lentas y la evolución con el contenido de Pr no es monótona.

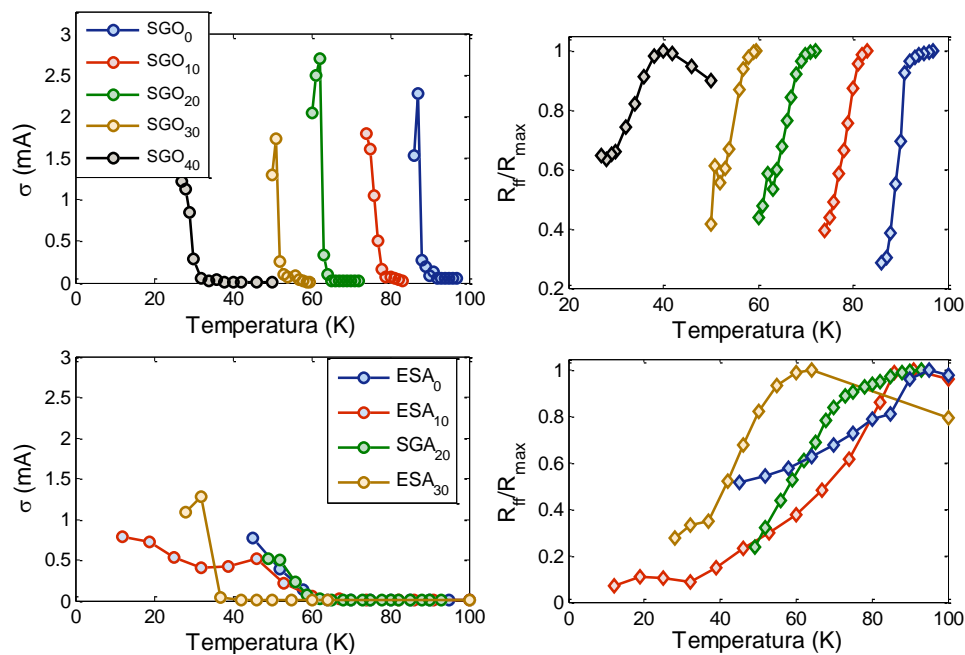


Figura 7.45 – Dependencia de $R_{ff}/R_{max}(T)$ y $\sigma(T)$ para oxígeno (arriba) y argón (abajo) para diferentes concentraciones de Pr.

Se concluye que la atmósfera y la concentración de Pr debilitan la eficacia del anclaje disminuyendo la corriente crítica. Además en cada atmósfera predominan distintos tipos de defectos, deducido a partir de valores de β_m diferentes. Los parámetros R_{ff} y σ confirman las diferentes tendencias de comportamiento, las variaciones de estos parámetros en oxígeno ocurren en forma más abrupta, apoyando la hipótesis de un anclaje más eficaz. Por otro lado, para muestras policristalinas, el segundo modelo ha demostrado ser el más adecuado.

CAPÍTULO 8

CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados de la caracterización magnética. Todas las medidas se realizaron utilizando el susceptómetro magnético explicado en el capítulo 4. Para un estudio sistemático en función de la concentración y el método de fabricación, se trabajó con un voltaje de entrada de 400 mV, 1007 Hz de frecuencia y una tasa de variación de la temperatura de 1 K/min. Se restó el fondo correspondiente en cada caso y se ajustó la fase para eliminar el efecto capacitivo del sistema. Las medidas magnéticas se presentan como parte real e imaginaria del voltaje en el secundario sobre corriente entrante ($V'/I, V''/I$), en función de la temperatura. Según la teoría descrita en el capítulo 4, $(V' + iV'')/I$ es una cantidad proporcional a $\chi' + i\chi''$. Para simplificar la notación se denomina como $F'(T)$ y $F''(T)$ a $(V'/I, V''/I)$. Se identifican tres parámetros relevantes: T_{0M} , T_{cM} y Δ_M . La temperatura T_{0M} es la temperatura a la cual comienza la caída en la parte real, T_{cM} la posición del pico en la parte imaginaria y Δ_M el ancho a mitad de altura del mismo. A partir de la dependencia de la susceptibilidad AC con la amplitud del campo impuesto y la frecuencia, se estudian el anclaje presente en las muestras, estimando la energía de activación para el estado de arrastre de flujo y la dependencia de la corriente crítica con la temperatura.

8.1 – Resultados: Caracterización magnética $F(T)$

En las figuras 8.1 y 8.2 se muestran las curvas $F'(T)$ y $F''(T)$ para 0% y 10% de Pr respectivamente: en cada gráfico se superponen las medidas para los cuatro métodos de fabricación. En la tabla 8.1 se exponen los parámetros T_{0M} , T_{cM} y Δ_M .

Tabla 8.1 – Parámetros T_{0M} , T_{cM} y Δ_M , en las medidas magnéticas.

	<i>ESO</i> ₀	<i>ESA</i> ₀	<i>SGO</i> ₀	<i>SGA</i> ₀	<i>ESO</i> ₁₀	<i>ESA</i> ₁₀	<i>SGO</i> ₁₀	<i>SGA</i> ₁₀
T_{0M}	88.5 K	92.2 K	92.8 K	92.2 K	91 K	80.9 K	74.9 K	85.1 K
$T_{cM}(K)$	85.6 ± 0.1	47.5 ± 0.2	91.0 ± 0.1	33.2 ± 0.2	33.2 ± 0.2	88.4 ± 0.2	69.6 ± 0.2	36.5 ± 0.2
Δ_M	0.9 K	47.2 K	2.0 K	19.3 K	2.1 K	28 K	3.1 K	25 K
	<i>ESO</i> ₂₀	<i>ESA</i> ₂₀	<i>SGO</i> ₂₀	<i>SGA</i> ₂₀	<i>ESO</i> ₃₀	<i>ESA</i> ₃₀	<i>SGO</i> ₃₀	<i>SGA</i> ₃₀
T_{0M}	68.3 K	71.7 K	63.2 K	77.9 K	56.9 K	39.5 K	50.9 K	39.4 K
$T_{cM}(K)$	64.6 ± 0.2	25.6 ± 0.2	61.7 ± 0.2	49.1 ± 0.2	54.2 ± 0.2	26.6 ± 0.2	49.5 ± 0.2	33.8 ± 0.2
Δ_M	4 K	30 K	2.2 K	10.4 K	3.5 K	20 K	2.0 K	7.7 K
	<i>ESO</i> ₄₀	<i>ESA</i> ₄₀	<i>SGO</i> ₄₀	<i>SGA</i> ₄₀	<i>ESO</i> ₅₀	<i>ESA</i> ₅₀	<i>SGO</i> ₅₀	<i>SGA</i> ₅₀
T_{0M}	39.5 K	39.5 K	29.5 K	42.9 K	27.1 K	-	-	-
$T_{cM}(K)$	36.5 ± 0.2	-	24.7 ± 0.2	-	17.1 ± 0.2	-	-	-
Δ_M	4.5 K	-	8.0 K	-	16.4 K	-	-	-

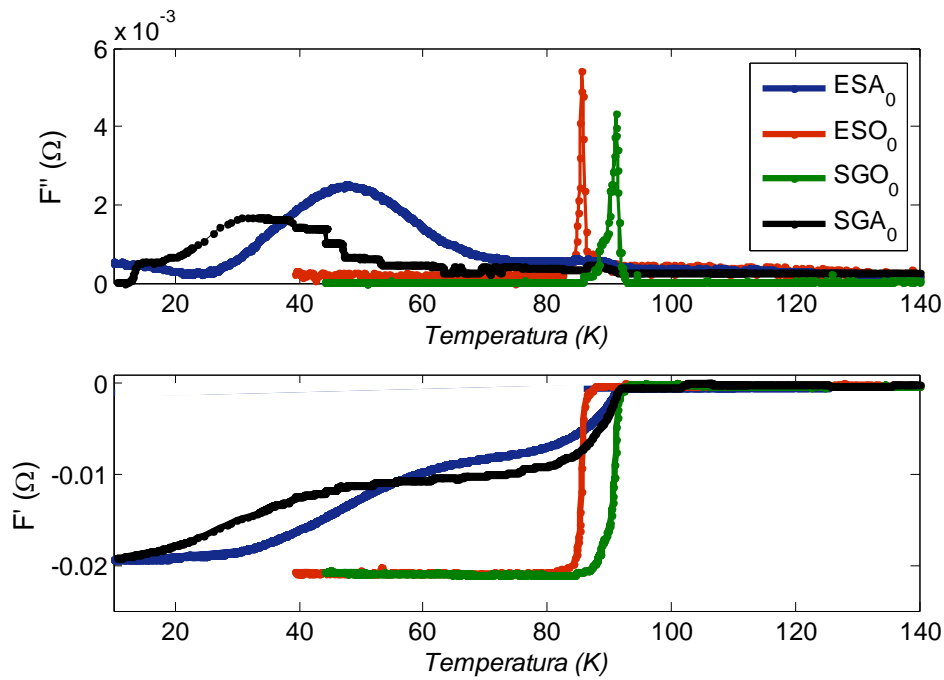


Figura 8.1 – $F'(T)$ y $F''(T)$ para YBCO puro.

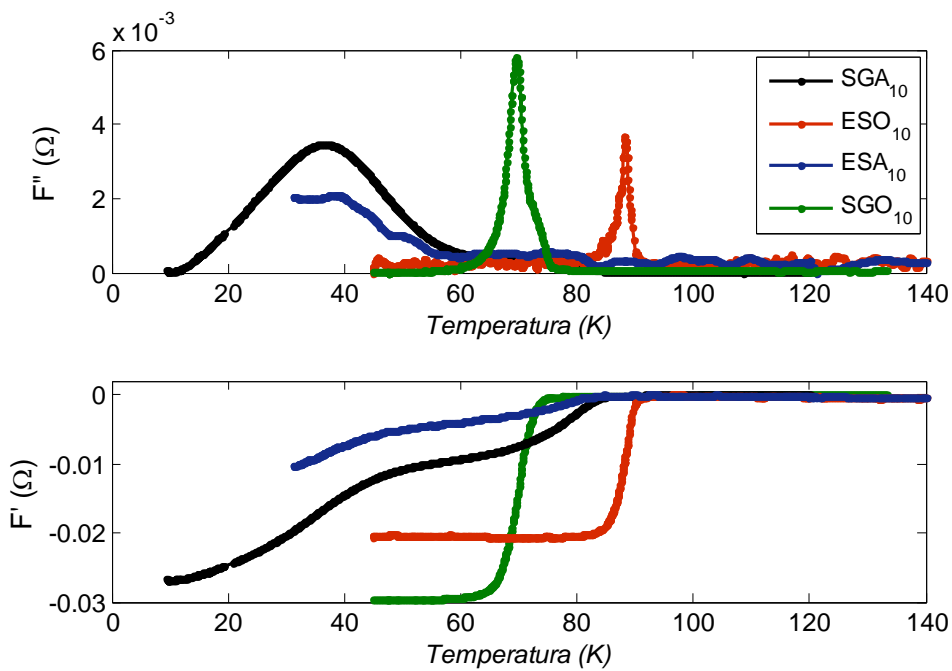


Figura 8.2 – $F'(T)$ y $F''(T)$ para YBCO dopado con 10% de Pr.

En ambos casos se observan comportamientos muy variados, existiendo una dispersión de las temperaturas críticas a concentración fija. Las transiciones en las muestras fabricadas en oxígeno son más estrechas, las temperaturas T_{0M} y T_{cM} difieren entre sí en algunos Kelvin. En argón las transiciones son mucho más extendidas, un orden de magnitud mayor que en oxígeno, inclusive existen casos donde no se llega a la meseta inferior en F' en el rango de temperaturas medido. Existen decenas de Kelvin de diferencia entre T_{0M} y T_{cM} ,

indicando un alto grado de inhomogeneidad en la muestra y un débil acoplamiento entre granos. Se observan dos contribuciones en la curva diamagnética, también manifestándose en un pico asimétrico en la curva disipativa. Esto se puede asociar con la presencia de aglomerados con distintos tamaños de grano y diferente grado de oxigenación, es decir, regiones de la muestra con una distribución de tamaños isotrópica del orden de $1 \mu m$ (similar a lo encontrado para muestras crecidas en oxígeno), y regiones con granos irregulares de mayor tamaño. En las imágenes SEM (figuras 5.24 y 5.25) se observan zonas de granos pequeños, donde es factible una buena oxigenación del interior correspondiendo con temperaturas críticas mayores, y regiones con granos grandes con pobre oxigenación y con ello temperaturas críticas menores, traduciéndose en una curva con dos componentes.

El comienzo de la transición es similar en todas las muestras de una misma concentración, inclusive suele comenzar antes la transición en las muestras fabricadas en Ar, pero su máxima variación ocurre a temperaturas (T_{cM}) mayores para las muestras crecidas en oxígeno.

En las figura 8.3-8.6 se muestran las curvas de F' y F'' en función de la temperatura para las concentraciones 20%, 30%, 40% y 50% respectivamente. Se mantiene el comportamiento observado en los casos 0 y 10%. En todos los casos las temperaturas características (T_{cM} y T_{0M}) disminuyen con el aumento de Pr. Las transiciones son considerablemente más extensas para muestras en atmósfera de argón y a su vez, crecen los anchos con el aumento de la concentración de Pr. Para concentraciones mayores a 50% no se muestran resultados ya que todas las curvas presentan un comportamiento plano, como por ejemplo el caso SGA_{50} , mostrado en la figura 8.6.

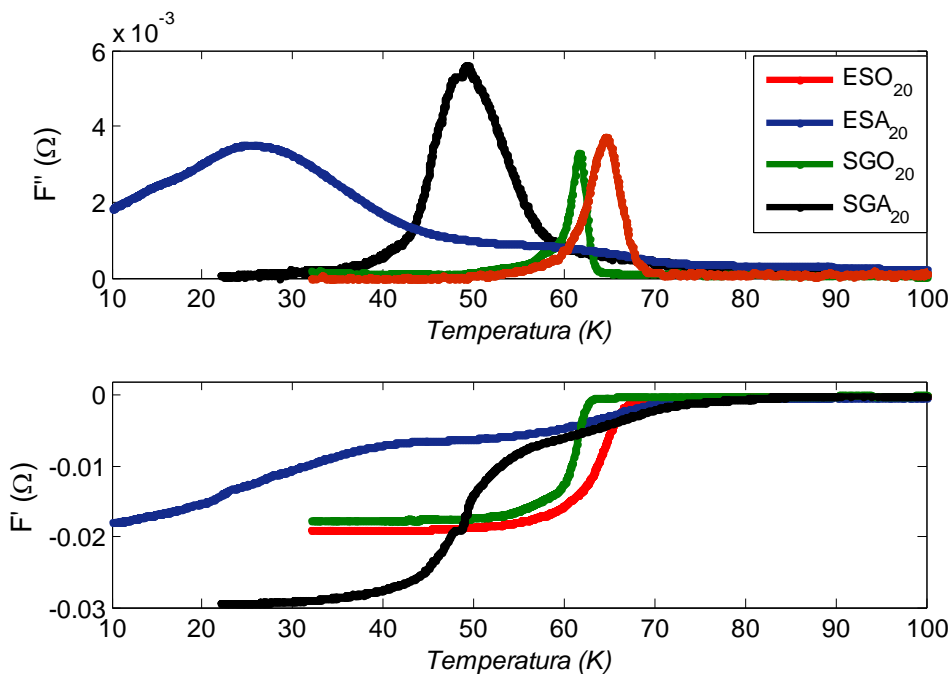


Figura 8.3 – $F'(T)$ y $F''(T)$ para YBCO dopado con 20% de Pr.

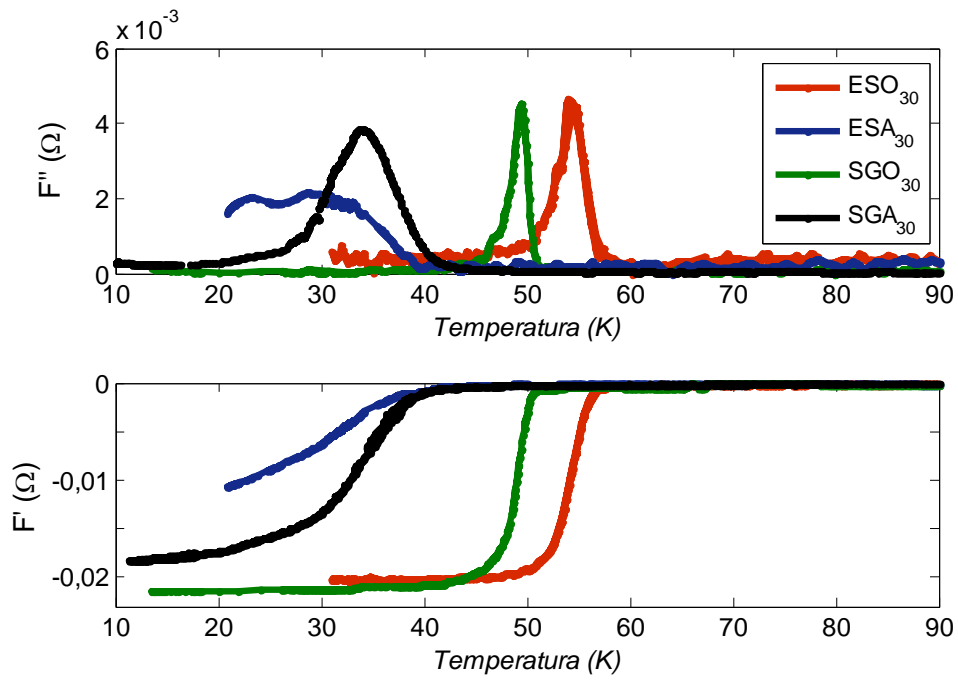


Figura 8.4 – $F'(T)$ y $F''(T)$ para YBCO dopado con 30% de Pr.

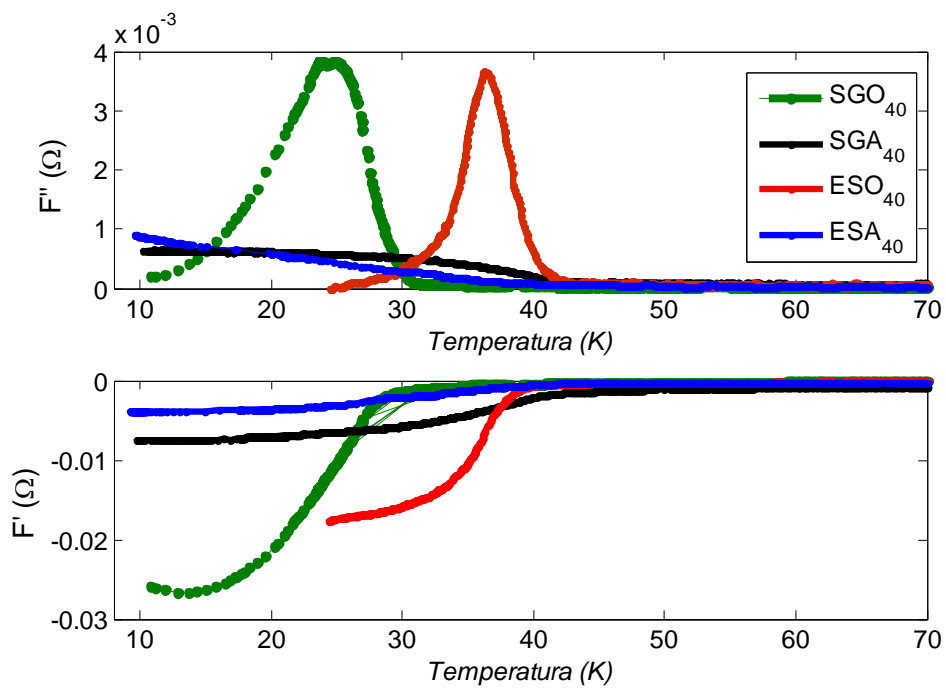


Figura 8.5 – $F'(T)$ y $F''(T)$ para YBCO dopado con 40% de Pr.

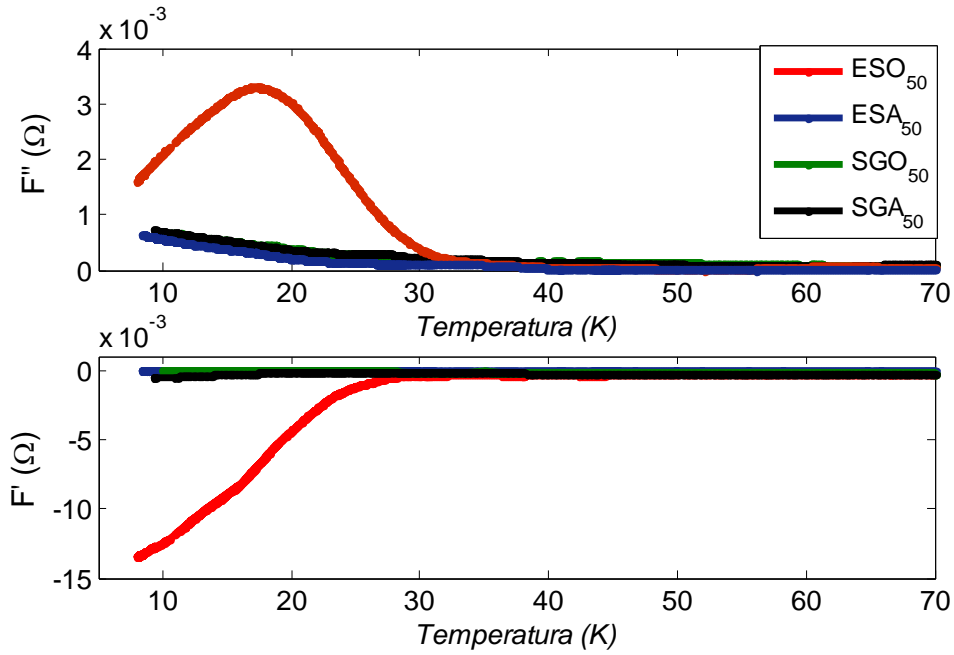


Figura 8.6 – $F'(T)$ y $F''(T)$ para YBCO dopado con 50% de Pr.

En la figura 8.7 se superponen las gráficas para las muestras crecidas en atmósfera de oxígeno por el método convencional con diferente concentración de Pr, y de manera análoga para el método sol gel en la figura 8.8. Las figuras 8.9 y 8.10 corresponden a muestras crecidas en atmósfera de argón por el método convencional y sol gel respectivamente. Se observa en todos los casos el descenso de la temperatura crítica, así como un leve aumento de los anchos de transición. La presencia de dos contribuciones a la transición es más notoria en las muestras crecidas en argón.

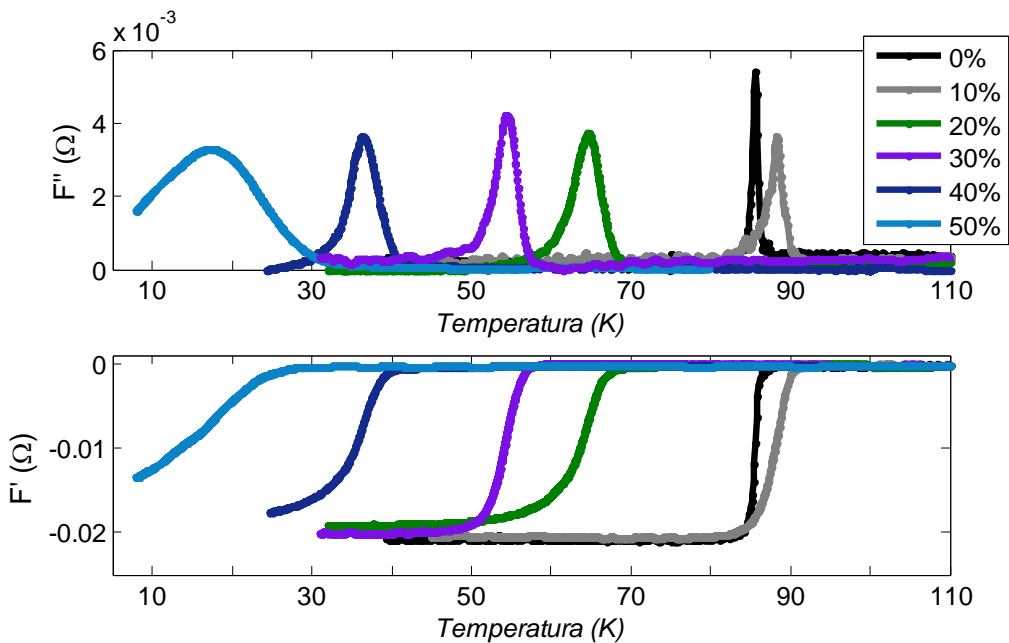


Figura 8.7 – $F'(T)$ y $F''(T)$ para YBCO dopado con Pr, fabricado por el método convencional en atmósfera de oxígeno.

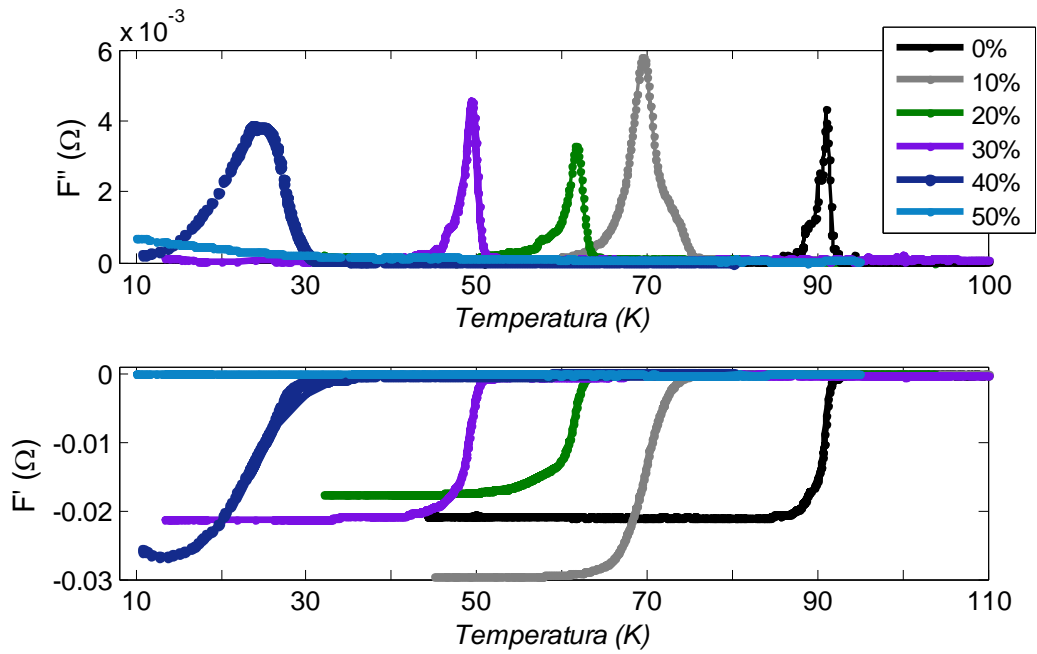


Figura 8.8 – $F'(T)$ y $F''(T)$ para YBCO dopado con Pr, fabricado por método el Sol Gel en atmósfera de oxígeno.

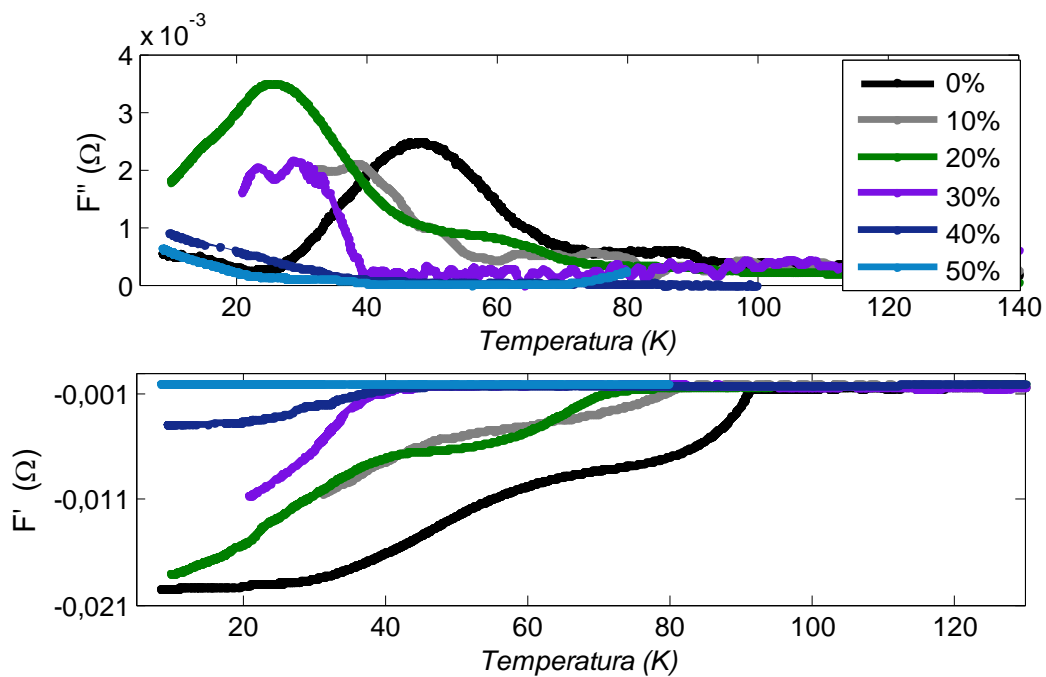


Figura 8.9 – $F'(T)$ y $F''(T)$ para YBCO dopado con Pr, fabricado por el método convencional en atmósfera de argón.

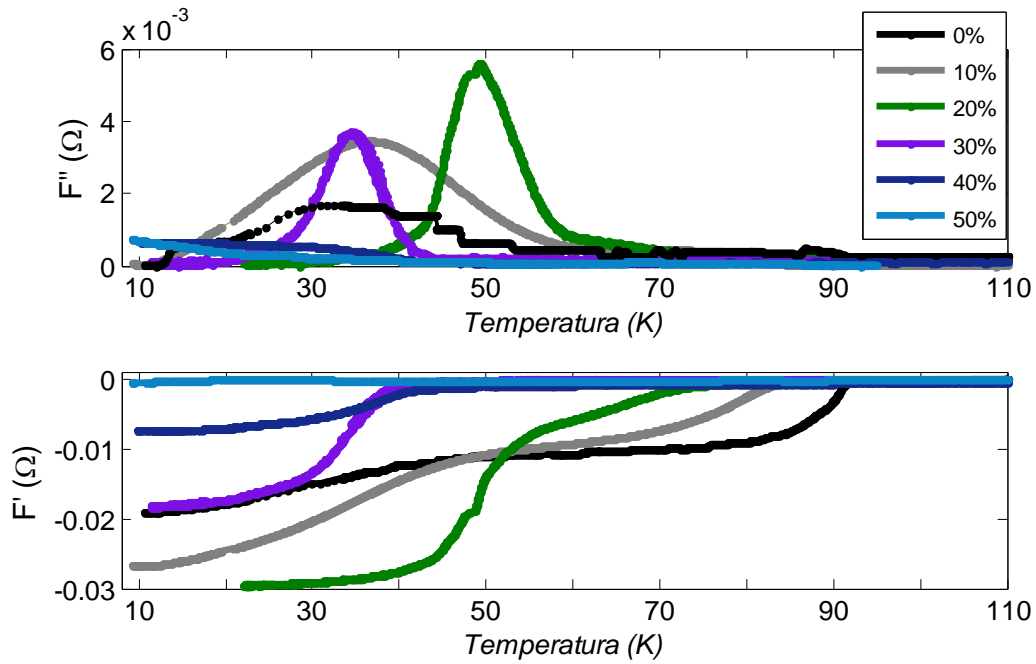


Figura 8.10 - $F'(T)$ y $F''(T)$ para YBCO dopado con Pr, fabricado por el método Sol Gel en atmósfera de argón.

En la figura 8.11 se grafican las temperaturas características en función de la concentración de Pr, para los cuatro métodos de fabricación utilizados. La dependencia de T_{0M} con [Pr] es similar para los cuatro métodos, mientras que en la curva T_{cM} vs Pr se observan dos comportamientos diferentes, siendo que las curvas en argón están desplazadas a temperaturas menores. En todos los casos se observa la supresión de la superconductividad con el aumento de la concentración de Pr.

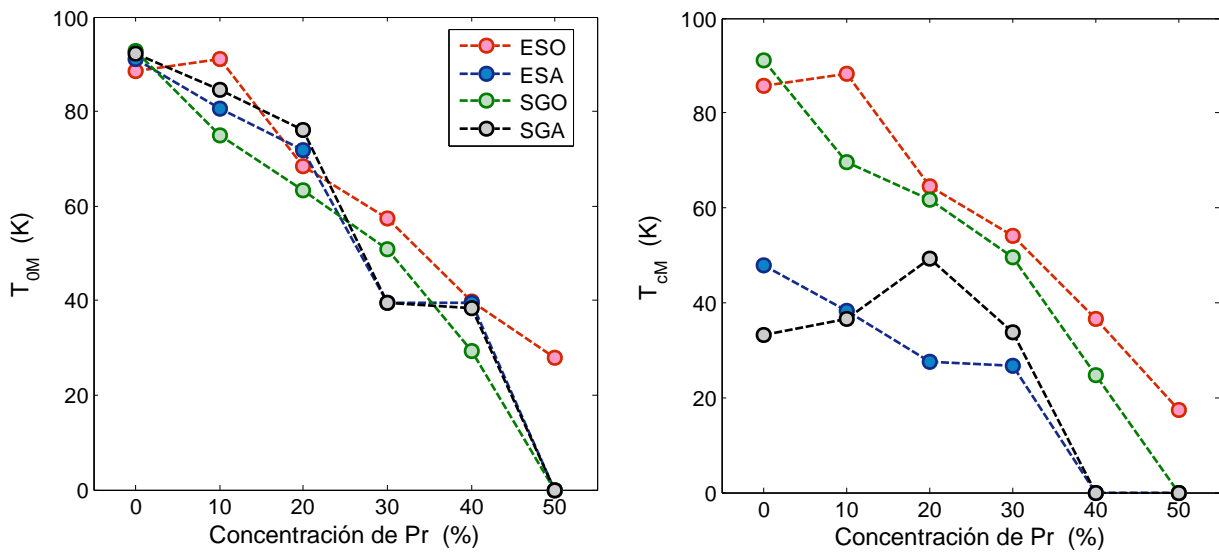


Figura 8.11 – Temperaturas características en función de la concentración de Pr.

8.2 – Estudio de la granularidad

La susceptibilidad AC, $\chi' + i\chi''$, es ampliamente utilizada como método no destructivo para la determinación y caracterización del comportamiento intergranular en los HTS. Debido a la granularidad de las muestras policristalinas existen dos mecanismos que contribuyen a la transición y se reflejan en medidas de susceptibilidad a partir de dos caídas en la parte real, acompañados con dos picos de disipación en la parte imaginaria [70]. El pico a temperatura más elevada corresponde con la transición superconductor dentro de los granos, y la más baja a la transición del material intergranular. Cuando aparecen ambos picos, se observa el claro comportamiento granular de las muestras, un único pico indica una buena conectividad entre granos, con acoplamiento intenso. La separación entre las transiciones inter e intragranulares indica el grado de acoplamiento, cuando mayor la separación, más débil es el acoplamiento.

Para estudiar la granularidad se determinan ambas contribuciones, la posición y ancho en cada caso. Para ello se ajustan los picos por sumas de Gaussianas, el ancho en este caso refiere a la desviación estándar de una función Gaussiana. En las muestras donde no se obtiene la definición del pico (como algunos casos en argón), se deriva la parte real y sobre dicha función se determinan los parámetros. En muchos casos se observan más de dos contribuciones, inclusive en el estudio de dF'/dT se detectan varios subpicos, indicando mala homogeneidad de oxígeno o Pr. En la figura 8.12 se observa la temperatura del pico intragranular (círculos) y la temperatura del pico intergranular (cuadrados) en función de la concentración de Pr por los cuatro métodos.

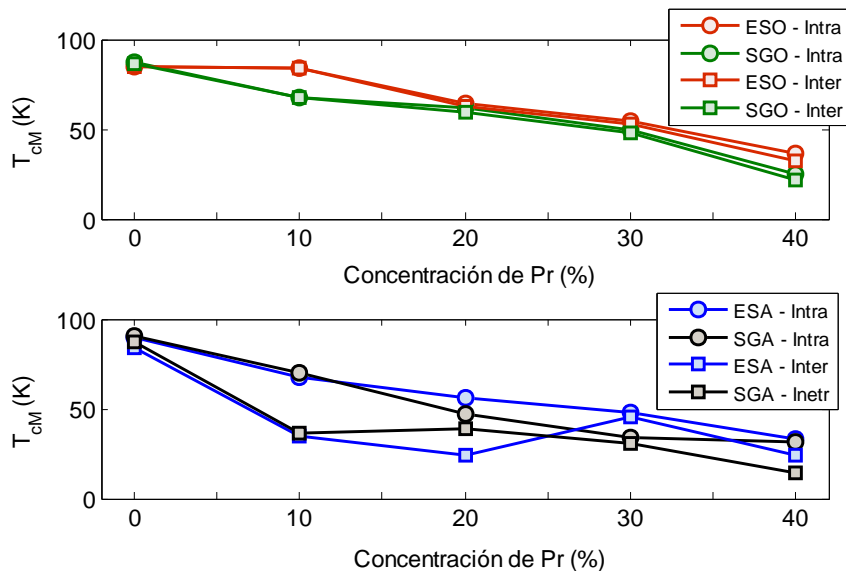


Figura 8.12 – Temperatura del pico intragranular (círculos) y la temperatura del pico intergranular (cuadrados) en función de la concentración de Pr por los cuatro métodos.

En la figura 8.13 se muestran los anchos ambas transiciones en función de la concentración de Pr. En ambas figuras se confirma lo observado en los capítulos anteriores. El acoplamiento intergranular es más fuerte en muestras en oxígeno y comienza a debilitarse con

el aumento de Pr. El acoplamiento también disminuye notoriamente en atmósfera de argón, pero en este caso no presenta gran dependencia con Pr.

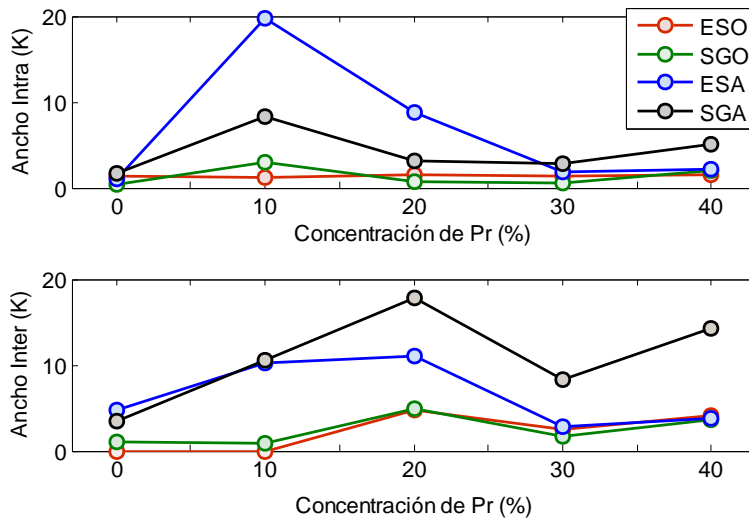


Figura 8.13 – Anchos de las transiciones intragranular e intergranular en función de la concentración de Pr por los cuatro métodos.

Estos resultados concuerdan con los ya obtenidos en el capítulo 7 al estudiar el efecto de la granularidad sobre las medidas resistivas (sección 7.2). A su vez, se explican a partir de las diferencias morfológicas entre las muestras crecidas en diferentes atmósferas, observadas por microscopía electrónica de barrido. Menor tamaño de grano y mayor conectividad favorecen un acoplamiento intergranular fuerte y una transición estrecha dominada por la parte intragranular, para las muestras crecidas en oxígeno. Por el contrario, para el caso en argón, los tamaños de grano mayores con distribución inhomogénea e irregular y baja conectividad, implican un acoplamiento débil y una pobre difusión del oxígeno hacia el interior del grano.

8.3 – Estudio de la dinámica de vórtices a partir de susceptibilidad AC [15,113-114].

8.3.1 Regímenes de movimiento de las líneas de flujo.

Las medidas de susceptibilidad AC son frecuentemente utilizadas para el estudio de los diferentes regímenes de movimiento de las líneas de flujo. La respuesta de los HTS a un campo AC puede ser lineal o no lineal dependiendo del tipo de movimiento de los vórtices [65]. Dentro de las respuestas lineales se encuentran dos regímenes, *TAFF* (flujo de fluxones térmicamente activado) y *FF* (flujo de fluxones). En el régimen *TAFF* los vórtices están térmicamente activados saltando entre diferentes estados meta-estables y en régimen *FF*, el líquido de vórtices presenta un movimiento viscoso [49]. Ambos regímenes tiene una respuesta lineal debido a una relación lineal entre E y J . En estos casos la respuesta magnética está dada por el primer armónico de la susceptibilidad, y las pérdidas dependen de la frecuencia pero no de la amplitud del campo aplicado.

Por otro lado, una dependencia no lineal entre E y J inducida por un régimen de arrastre de flujo FC produce la aparición del tercer armónico en la susceptibilidad (los armónicos pares no están permitidos) [163]. Las pérdidas generadas por la histéresis debido al anclaje de los vórtices son independientes de la frecuencia pero sí dependen de la amplitud del campo [164]. Experimentalmente se suelen observar ambas dependencias simultáneamente, y por lo general son débiles en frecuencia y fuertes en el campo. Entonces, el estudio de los diferentes armónicos en la susceptibilidad permite analizar la dinámica de los vórtices en una muestra.

Los gráficos Cole-Cole (χ'' vs χ') constituyen una herramienta gráfica apropiada para estudiar la respuesta de un medio a una sollicitación armónica [165]. En el contexto de este trabajo, permiten comparar el comportamiento de muestras con geometrías variadas y diferentes temperaturas críticas. Además, no depende del valor absoluto de susceptibilidad magnética, lo que significa una ventaja para medidas cualitativas como es el caso de F' y F'' . Para realizar un gráfico Cole-Cole los valores de las abscisas se normalizan: la parte real se re-escala al valor máximo de $|\chi'|$ y la parte imaginaria a su valor máximo.

El modelo crítico de Bean [166] que considera una disipación lineal (relación lineal E y J) predice $(\chi''/\chi')_{max} = -0.38$, con una J_c independiente del campo magnético y sin presencia de FC [167]. Si el máximo se corre al lado negativo -1 , de acuerdo con Shantsev [8.8], se está observando el tercer armónico en la susceptibilidad característico de un régimen de arrastre de flujo. Entonces, estudiar la posición del máximo en una figura Cole-Cole puede proporcionar información sobre la dinámica de vórtices, contrastable con datos obtenidos a partir de las curvas corriente/coltaje [65, 115, 167-170]. En la figura 8.14 se muestra el gráfico Cole-Cole para el caso de SAO , donde se observa el pico en la posición exacta que predice el modelo crítico de Bean, indicando un régimen FF y una densidad de corriente independiente del campo.

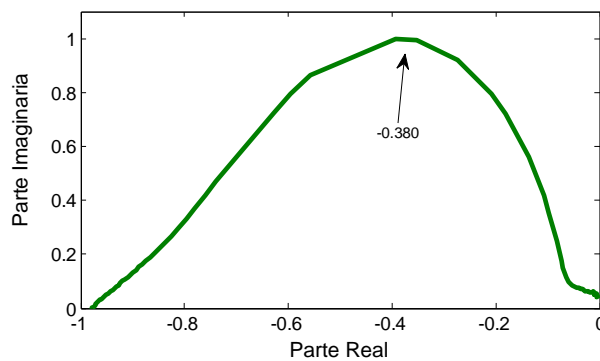


Figura 8.14 - Gráficos Cole-Cole para SAO .

En la figura 8.15 se muestran los gráficos Cole-Cole para algunas de las muestras estudiadas, para las dos atmósferas y varias concentraciones de Pr. Todas las muestras fabricadas en oxígeno presentan el comportamiento determinado por el modelo de Bean, donde el máximo aparece entre -0.30 y -0.38 , indicando que el régimen flujo de fluxones (FF) es el predominante.

En cambio para las muestras crecidas en argón, el máximo en el gráfico Cole-Cole se encuentra desplazado hacia la izquierda, indicando la presencia de un régimen de arrastre de flujo no lineal. En la mayoría de los casos el máximo principal está próximo a -0.70 . No se identifica ninguna tendencia con la concentración de Pr, sí parece haberla con la inhomogeneidad de la muestra. Por ejemplo, las muestras SGA_{20} y ESA_{10} parecen tener una pequeña contribución cercana a -0.38 , indicando que una región de la muestra se encuentra en un régimen lineal de $V(I)$, como ocurre en oxígeno. Se corresponde con regiones de diferente tamaño de grano observadas en las microscopías: en regiones donde existen granos pequeños, estos se oxigenan correctamente logrando un comportamiento similar al de las muestras en oxígeno.

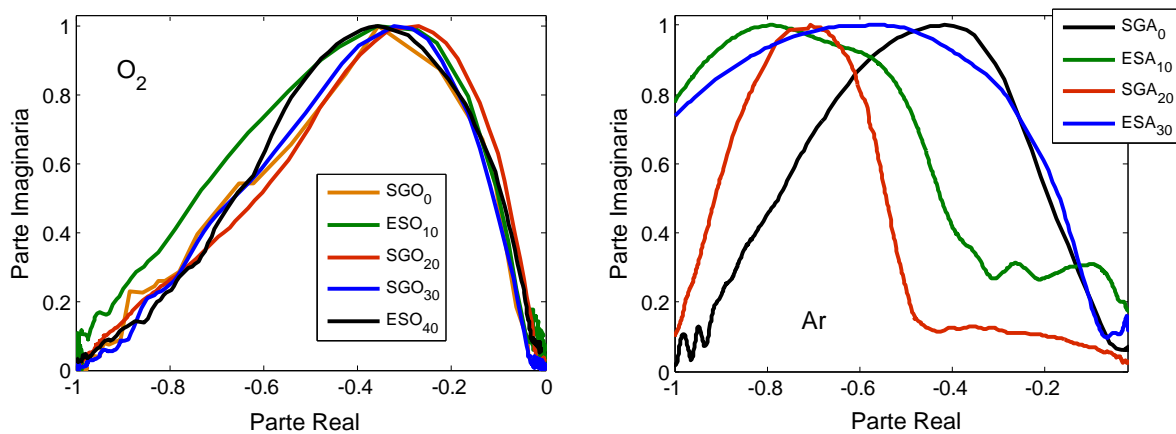


Figura 8.15 – Gráficos Cole-Cole para algunas de las concentraciones estudiadas, para atmósfera de O₂ (izquierda) y Ar (derecha).

Como el corrimiento se asocia a la presencia del régimen FC , se puede intentar correlacionar estos resultados con uno de los modelos desarrollados en el Capítulo 2 sección 2.1.8, para el estudio de la dependencia corriente/voltaje. Cuando se considera una dependencia logarítmica entre la energía de activación y la corriente de transporte, la relación $I - V$ obedece a:

$$V = V_c \left(\frac{I}{I_c} \right)^n$$

Donde n es el exponente de arrastre, y puede expresarse en función de la energía de activación y la energía térmica ($n = U_0/k_B T$); su valor permite definir en qué rango de temperaturas ocurre cada régimen del movimiento de los fluxones. Para $n \leq 1$, los vórtices se mueven en régimen FF , para $n > 1$ (pero finito) el régimen que domina es el arrastre de flujo (FC), y para $n \rightarrow \infty$ todos los vórtices están anclados. El límite para la región de anclaje es la temperatura T_{c0} , por debajo de la cual la resistencia es cero. Por ejemplo en el caso SAO el rango en temperatura correspondiente para cada régimen se muestra en la figura 8.16. En algunos trabajos encuentran que mayores valores de n se corresponden con corrimientos del pico hacia la izquierda en el gráfico Cole-Cole [168].

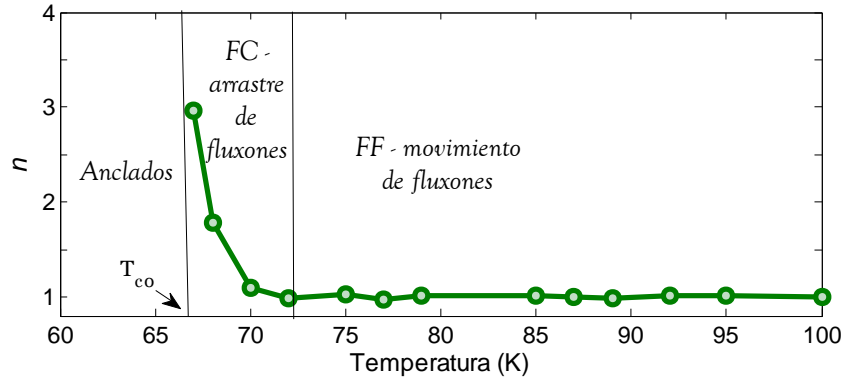


Figura 8.16 – Dependencia del coeficiente de arrastre con la temperatura para SAO.

En la figura 8.17 se muestra la evolución del coeficiente de arrastre con la temperatura para dos muestras crecidas en oxígeno y dos en argón. En los cuatro casos, el gráfico Cole-Cole correspondiente se muestra en la figura 8.15. Al comparar oxígeno-argón, la extensión del régimen FC es más reducida en oxígeno, en concordancia con un máximo en las figuras cole-cole próximo a -0.38 . Para las dos concentraciones de argón presentadas se observa una correlación entre el ancho de la región FC y el corrimiento del máximo en la representación cole-cole: ESA_{10} presenta un mayor corrimiento al -1 en acuerdo con un régimen FC muy extendido (zona rosa de la figura 8.17). En conclusión, la dinámica de las líneas de flujo fue estudiada por dos métodos independientes, arrojando un mismo resultado que además, es coherente con las características morfológicas observadas en las muestras.

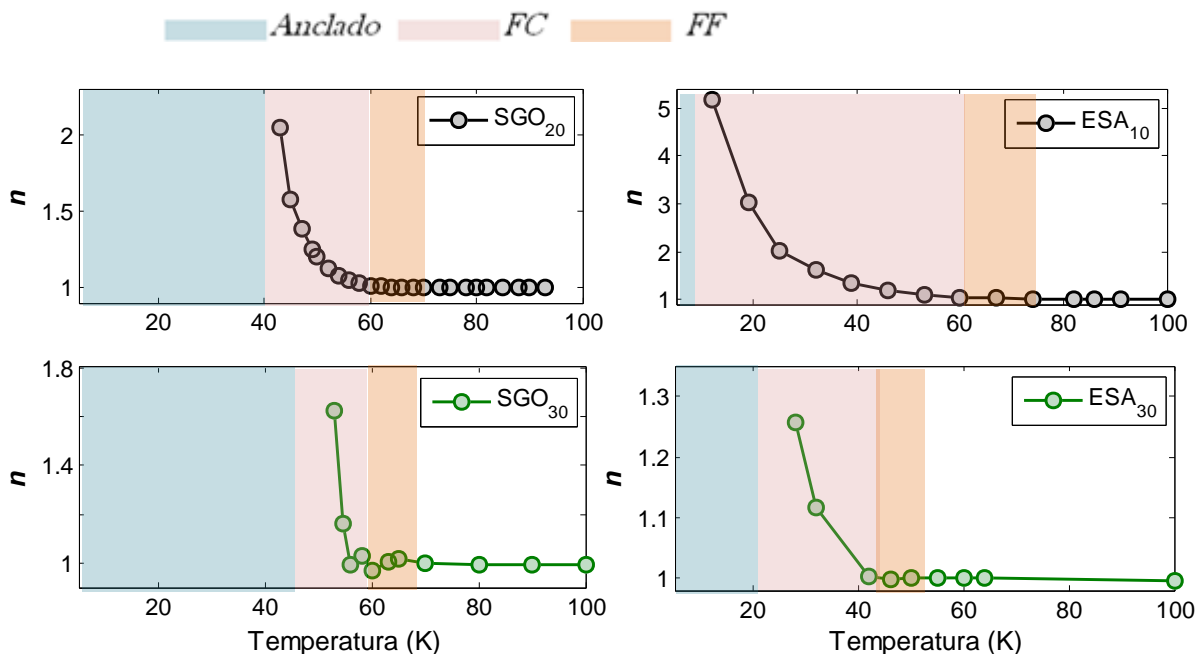


Figura 8.17 – Exponente de arrastre en función de la temperatura, para distintas atmósferas y concentraciones. En distintos colores se muestran los diferentes regímenes de movimiento de vórtices.

8.3.2 Anclaje de flujo intergranular [15,113-114]

Las técnicas que utilizan corriente alterna como la susceptibilidad AC permiten inducir cambios en la dinámica de vórtices por variaciones en la amplitud del campo AC, frecuencia, temperatura, inclusive un campo DC. El pico en la parte imaginaria ocurre cuando la frecuencia de medida es del orden del inverso del tiempo de relajación de sistema de vórtices (Capítulo 3). La posición del pico (T_p) depende logarítmicamente de la frecuencia del campo AC aplicado. Esta dependencia puede utilizarse para calcular la energía de activación E_a necesaria para comenzar el arrastre de flujo, cuando las fluctuaciones térmicas sobrepasan el anclaje. Se utiliza la ecuación de Nikolo-Goldfard [112]:

$$f = f_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T_p}\right) \quad (8.1)$$

donde f la frecuencia del campo aplicado, f_0 una frecuencia característica y k_B la constante de Boltzman.

Al incrementar la frecuencia, la contribución intergranular de la susceptibilidad (en particular χ'') se desplaza a mayores temperaturas (cuando la amplitud del campo aplicado es constante). El incremento de la frecuencia disminuye el tiempo de relajación, por lo que los vórtices intergranulares tienen menos tiempo para relajarse y penetrar el superconductor durante cada ciclo, de acuerdo al modelo *FC*. Para alcanzar una penetración completa la densidad de fuerza de anclaje intergranular debe ser más débil. Como la fuerza de anclaje se debilita con la temperatura, el pico T_p se desplaza a mayor temperatura al aumentar la frecuencia [171]. Al aumentar el campo a frecuencia constante, el pico se desplaza a menores temperaturas. Esto implica que la dinámica de vórtices está en un régimen de arrastre de flujo térmicamente activado (*TAFF*).

A partir de la ecuación 8.1, se determina la energía de activación de *FC* utilizando del grafico $\log f$ en función de $1/T_p$. La pendiente de un ajuste lineal se corresponde con la energía E_a . Mayor valor de energía de activación indica un mejor anclaje y con ello, una mejora de las propiedades superconductoras. Este estudio fue realizado para cinco concentraciones en oxígeno y cuatro en argón. Las frecuencias utilizadas variaron entre 107 Hz y 90007 Hz. En la figura 8.18 se muestra un ejemplo para SGO_{20} con seis frecuencias diferentes.

La dependencia de la energía de activación con el método de fabricación fue estudiada para muestras de la misma concentración y atmósfera como: SGO_0 y ESO_0 , SGO_{20} y SAO . Se encontraron valores muy similares, por lo cual se decidió tomar sólo uno de los dos métodos por concentración, para mostrar la evolución de E_a con la concentración de Pr y la atmósfera. En la figura 8.19 se muestran dos ejemplos de la dependencia $\log f$ en función de $1/T_p$, superpuesto a un ajuste lineal. En todos los casos se encuentra un comportamiento lineal, donde pequeñas desviaciones se pueden atribuir a histéresis térmica durante la medida. Las energías de activación se resumen en la tabla 8.2.

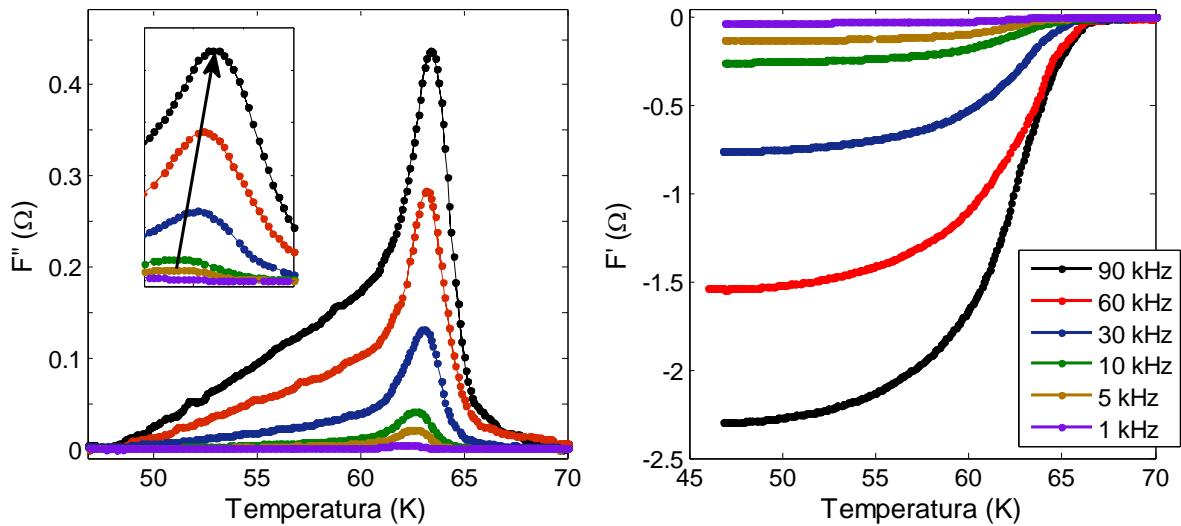


Figura 8.18 – $F'(T)$ y $F''(T)$ para SGO_{20} , para distintas frecuencias aplicadas.

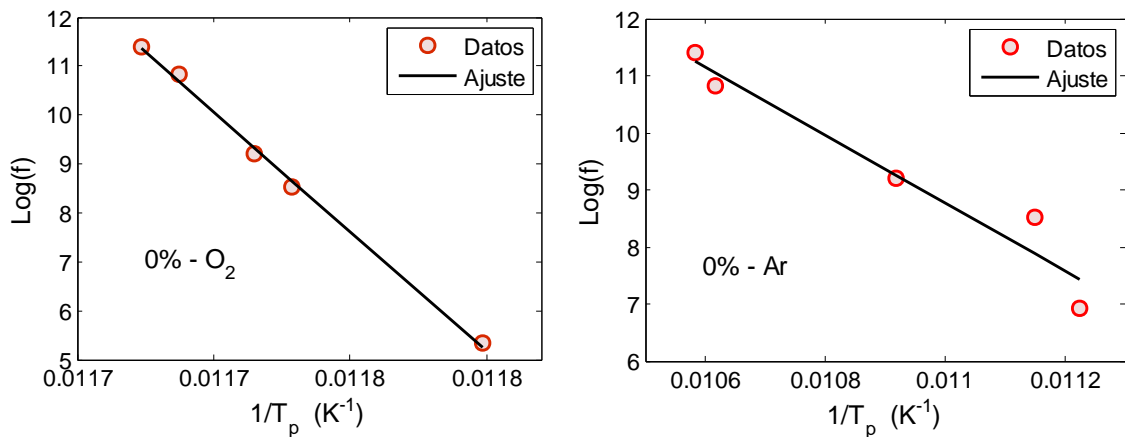


Figura 8.19 - Curvas $\log f$ en función de $1/T_p$ para YBCO puro a) Oxígeno, y b) Argón.

Tabla 8.2 – Resultado de los ajustes por la ecuación 8.1.

	0% O_2	10% O_2	20% O_2	30% O_2	40% O_2	0% Ar	10% Ar	20% Ar	30% Ar
$E_a(eV)$	4.22	2.63	1.96	0.91	0.133	0.512	0.335	0.153	0.142
R	0.9986	0.9973	0.9983	0.9915	0.979	0.9706	0.949	0.9931	0.90

La dependencia de la energía de activación con la atmósfera utilizada y la concentración de Pr se muestra en la figura 8.20. La energía de activación es un orden de magnitud superior en el caso de oxígeno y decrece con la concentración de Pr. Entonces, tanto la atmósfera de argón para el crecimiento de las muestras como el contenido de Pr, deterioran las capacidades de anclaje. La aparente contradicción en la figura 8.17 al comparar SGO_{20} y SGO_{30} se debe a un comportamiento excepcional de esas dos muestras.

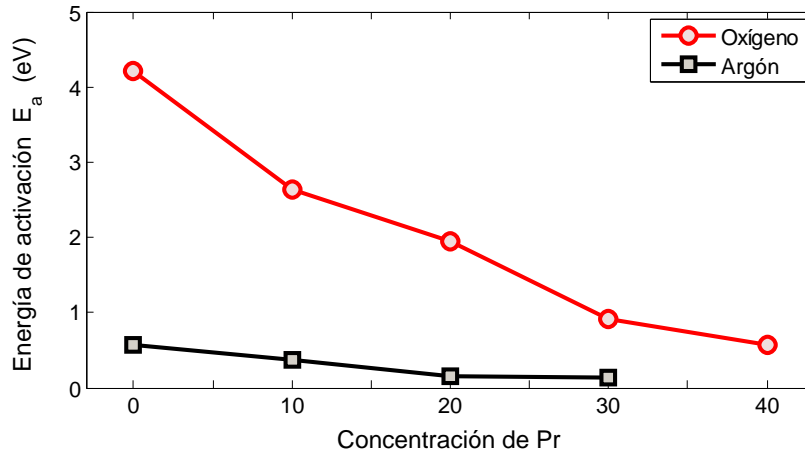


Figura 8.20 – Energía de activación para el arrastre de flujo, en función de la concentración de Pr, en atmósfera de Ar y O_2 .

Las diferencias en los valores de la energía de activación pueden indicar diferentes tipos de anclaje, a nivel inter e intragranular. Por ejemplo, el defecto predominante en el anclaje para las muestras crecidas en oxígeno sería el intergrano con superconductividad deprimida (superficial, tipo $d\kappa$). Sin embargo para argón, el intergrano sería de tipo normal participando también los defectos estructurales dentro del grano. Diferencias en las energías de activación y su disminución con la concentración de Pr están en concordancia con las dependencias de I_{c0} encontradas a partir de las curvas corriente/voltaje, donde también son más débiles en argón y decrecen con el aumento del contenido de Pr (Capítulo 7, sección 7.4).

Los valores obtenidos para la energía de activación se corresponden con valores reportados en la literatura. Se encuentran energías de activación entre 4 meV y 3.28 eV en el estudio de policristales de $Re_xCa_{1-x}Ba_2Cu_3O_7$ con $Re = Y, Gb$ en [114], en particular YBCO posee 1.118 eV y al doparlo con 20% de Ca aumenta a 2.64 eV . Valores entre 0.8 eV y 3.4 eV se reportan para cerámicas $Bi2223/Ag$ en [172].

Por otro lado, varios trabajos [114, 173] considera que las diferencias en las energías de activación pueden estar relacionadas con el grado de anisotropía de la muestra, incluso con el grado de dopaje de oxígeno en las cadenas. Una mayor anisotropía resulta en una reducción del módulo elástico de cizallamiento y de la longitud de correlación en la dirección c de la línea de flujo. En el caso de un superconductor completamente desacoplado, no existe correlación entre vórtices en planos adyacentes, y la longitud de correlación es del orden del parámetro de red o la separación entre capas. La energía de anclaje está dominada por el volumen que ocupa un vórtice; cuanto menores son las longitudes de correlación en ambas direcciones, menor es la energía de anclaje y más amplio es el régimen FC . Entonces, un régimen de arrastre de flujo extenso es favorecido por una alta anisotropía y una baja longitud de coherencia en el plano. Un cambio en el oxígeno de las cadenas, por ejemplo en un sistema subdopado donde falta oxígeno, debilita el acoplamiento electrónico entre los planos CuO_2 aumentando la anisotropía, lo que disminuye la energía de activación.

A partir de medidas de XPS, difracción de rayos X y resistividad eléctrica, se demostró que las muestras en argón están subdopadas. La reducción en el oxígeno en las cadenas favorece la anisotropía y por lo tanto se observa una energía de activación menor. También se encontró utilizando medidas de XPS (Capítulo 6, sección 6.2) y medidas resistivas (Capítulo 7, sección 7.3) que el aumento de Pr disminuye la densidad de portadores, lo que explica el descenso en ambas curvas $E_a([Pr])$. Las altas energías de activación para oxígeno se corresponden con menor anisotropía, un comportamiento 3D del sistema de vórtices y una correcta oxigenación.

8.3.3 Dependencia de la corriente crítica con la temperatura [15,113-114]

Se ha demostrado que la dependencia de la susceptibilidad AC con la amplitud del campo aplicado (h_0) está determinada por la fuerza de anclaje [171,174]. Dentro de los modelos existentes, el modelo de estado crítico de Bean ha sido muy exitoso para describir el comportamiento de χ_{ac} en función de T para distintos campos [175]. A medida que la amplitud del campo h_0 crece, el pico χ'' se corre a menores temperaturas y se ensancha. El grado de corrimiento es proporcional a la magnitud de la fuerza de anclaje. Cuanto más débil es el anclaje, menor es la corriente crítica.

El cambio en la posición del máximo de disipación al variar el campo aplicado puede ser utilizado para la determinación de $J_c(T)$, cuando se conoce la geometría de la muestra. Según el modelo de estado crítico de Bean [166], la densidad de corriente crítica J_c a una temperatura T_p , se puede estimar como:

$$J_c(T_p) = \frac{h_0}{R_{eq}} \quad (8.2)$$

Donde h_0 es el campo aplicado, T_p es la temperatura donde ocurre el máximo en la parte imaginaria, y R_{eq} es el tamaño medio de grano, inferido por ejemplo a partir de microscopía electrónica. De esta forma se obtiene una expresión para J_c en función de la temperatura, que puede modelarse por la ley de potencia ya utilizada en el Capítulo 7, sección 7.4.

$$J_c(T_p) = J_{c0} \left(1 - \frac{T_p}{T_c}\right)^n \quad (8.3)$$

En [15] aplican este modelo, encontrando valores de n entre 3.85 y 4.5 para Bi-2212, mientras que en [113], para el caso de una película delgada de YBCO orientada según el eje c , obtiene $n = 2.23$. En [114] se estudian policristales de $GdBa_2Cu_3O_x$ en estado subdopado y sobredopado, ajustan el comportamiento por una dependencia lineal y cuadrática respectivamente, asociando el comportamiento cuadrático a las juntas $S - N - S$.

Este estudio fue realizado para cuatro concentraciones diferentes fabricadas en atmósfera de oxígeno ($ESO_0, SGO_{10}, SGO_{20}$ y SGO_{30}) y argón ($SGA_0, SGA_{10}, SGA_{20}$, y T_{1c}). Se aplicaron ocho voltajes iniciales entre 700 mV y 50 mV. El campo magnético es calculado utilizando una expresión para el campo en el borde de un solenoide en función de la longitud (L), número de vueltas (N) y corriente i ($h_0 = 0.22Ni/L$). Todas las medidas se realizaron con 1007 Hz de frecuencia y una tasa de variación de la temperatura de 1 K/min. En la figura 8.21

se muestra un ejemplo para SGO_{20} para los ocho voltajes aplicados (ocho corrientes). Como se puede observar al disminuir el campo aplicado, el pico en la parte imaginaria (y toda la curva real) se desplaza a temperaturas mayores. Además, se comprobó en todos los casos que el incremento del campo ensancha la transición.

Para cada concentración estudiada se obtuvo J_c (por la fórmula (8.2)) y la temperatura del máximo T_p . Los valores numéricos determinados para J_c son estimativos, ya que el valor utilizado para R_{eq} también lo es. En este caso se eligió $R_{eq} = 1 \mu m$ para las muestras fabricadas en oxígeno y $R_{eq} = 5 \mu m$ para el caso de argón. La estimación en R_{eq} afecta el valor de J_c pero no de su evolución con la temperatura, por lo cual la estimación del exponente n es confiable. Utilizando la expresión (8.3) se determinan los tres parámetros de ajuste J_{c0} , n y T_c , y la correlación del ajuste R , resumidos en la tabla 8.3. En la figura 8.22 se muestran dos ejemplos para 30% de Pr en atmósfera de argón y oxígeno.

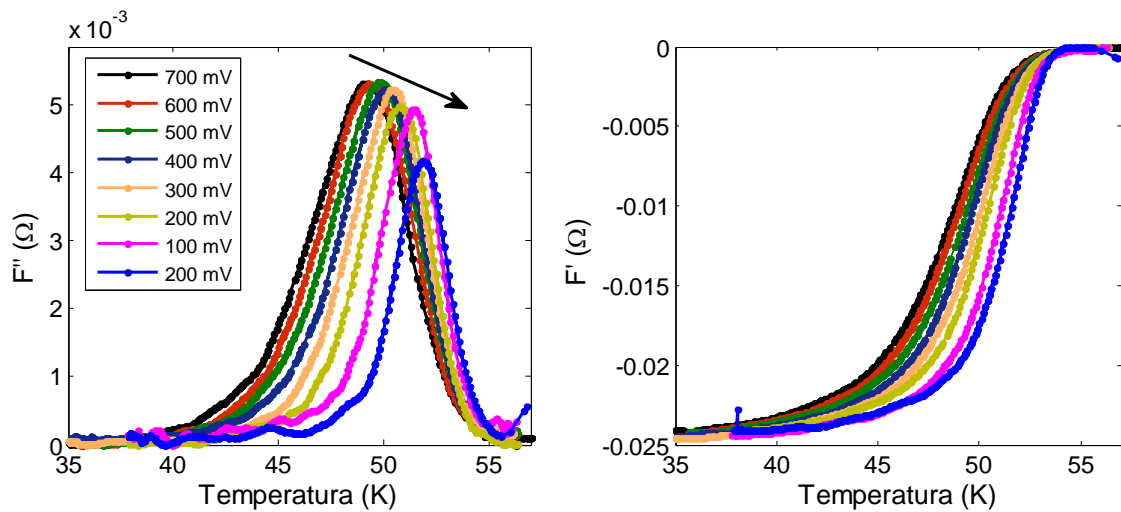


Figura 8.21 - $F'(T)$ y $F''(T)$ para SGO_{20} , para distintos voltajes aplicados (distintos h_0).

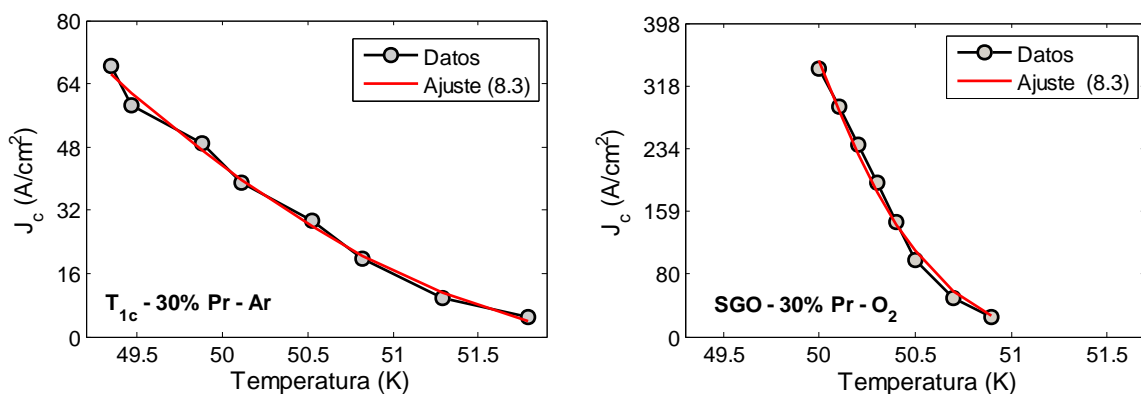


Figura 8.22 – Dependencia de la corriente crítica en función de la temperatura para T_{1c} (izquierda) y SGO_{30} (derecha), superpuestos al ajuste por (8.3).

Como se observa en el eje de las ordenadas en la figura 8.22 la diferencia en los valores de J_c es de un factor de 5, debido a la diferencia en los tamaños de grano utilizados. Sin embargo, al graficarse en el mismo rango de temperaturas, se puede apreciar que presentan

comportamientos diferentes. El crecimiento en oxígeno es mucho más pronunciado, alcanzando valores de J_{c0} mayores.

Tabla 8.3 – Resultado de los ajustes por la ecuación 8.3.

	$J_{c0}(Acm^{-2})$	n	$T_c(K)$	R
0% O₂	$(1.7 \pm 0.7) \times 10^{10}$	(3.99 ± 0.10)	(88.0 ± 0.2)	0.9943
10% O₂	$(2.7 \pm 0.1) \times 10^8$	(4.12 ± 0.10)	(64.6 ± 0.1)	0.9987
20% O₂	$(3.6 \pm 0.8) \times 10^8$	(3.99 ± 0.13)	(64.0 ± 0.1)	0.9856
30% O₂	$(9.5 \pm 0.3) \times 10^7$	(3.74 ± 0.02)	(51.8 ± 0.1)	0.9956
0% Ar	$(1.3 \pm 0.8) \times 10^5$	(2.4 ± 0.4)	(93.4 ± 0.1)	0.9885
10% Ar	$(2.2 \pm 0.2) \times 10^6$	(2.9 ± 0.1)	(78.4 ± 0.1)	0.9940
20% Ar	$(1.0 \pm 0.2) \times 10^3$	(2.15 ± 0.36)	(49.9 ± 0.2)	0.9992
30% Ar	$(2.9 \pm 0.2) \times 10^4$	(2.17 ± 0.36)	(52.9 ± 0.4)	0.9965

Lo primero a destacar es que por esta técnica se recuperan los exponentes β y β_m estudiados en la sección 7.4 del capítulo 7 para ambas atmósferas de fabricación. Los valores de n son próximos a 4 en oxígeno y 2.2 en argón. Las muestras en oxígeno se asemejan al caso estudiado por [15], y los resultados en argón se corresponden con los obtenidos en [133] para una película de YBCO orientada según el eje c , y a un intergrano del tipo normal según lo encontrado en [114]. Todos los ajustes son aceptables. Los valores diferentes de n según el método indican diferentes tipos de anclaje. La dependencia en temperatura de la fuerza de anclaje, y con ello de la densidad de corriente crítica ($F_p(T, B) = J_c(T) \times B$), dependen de los defectos que aparecen [176]. Al trabajar con policristales existe una mezcla de tipos de defecto: puntuales, superficiales y volumétricos, de tipo normal o $d\kappa$, por lo cual no es posible definir el tipo de defecto a menos que se cuente con mayor información.

Los valores usuales de J_c para cerámicas policristalinas HTS son del orden de $10^6 - 10^8 A/cm^2$, similares a los órdenes de magnitud encontrados en oxígeno, siendo más débiles en argón. En argón las corrientes críticas a temperatura nula son de 3 a 5 órdenes menores que en oxígeno, indicando un anclaje mucho más efectivo en esta última atmósfera. Para comparar los órdenes de magnitud con los resultados en la sección 7.4 es necesario estimar una sección transversal para convertir de densidad de corriente a corriente. Si se utiliza la sección transversal de las muestras, el valor de la sección es en promedio $10^{-4} cm^2$, y los órdenes de magnitud para I_{c0} obtenidos por este método son un poco más elevados que los obtenidos en la sección 7.4. Las diferencias pueden provenir de la estimación de los factores geométricos.

CAPÍTULO 9

MEDIDAS EN CAMPO MAGNÉTICO APLICADO

En este capítulo se analizan las medidas eléctricas y magnéticas con campo magnético DC aplicado. Estas medidas se realizaron en la Universidad Federal de Porto Alegre, en el grupo de Superconductividad y Magnetismo. Se estudiaron sólo cuatro muestras, en atmósfera de oxígeno y argón en concentraciones bajas (0% y 10%) y alta (100%) de Pr, en todos los casos por el método convencional. La selección fue tal que permitiese estudiar la influencia de las atmósferas y los extremos de dopaje con Pr. Las medidas eléctricas fueron realizadas utilizando un PPMS (Physical Property Measurement System) con el módulo correspondiente para medir resistividad, y las magnéticas utilizando un SQUID. Se comienza presentando los resultados de la magnetoresistencia para ESO_{10} y ESA_0 , seguido de la aplicación de dos modelos para obtener información sobre la dinámica de vórtices y los tipos de anclaje en ambas atmósferas. Finalmente se presentan las medidas de magnetización en función de la temperatura para PBCO, estudiando el caso especial de ESA_{100} .

9.1 – Magneto-resistencia $R(T, B)$: ESO_{10} – ESA_0

En esta sección se presentan los resultados de magnetoresistencia para ESA_0 y ESO_{10} , fabricadas en atmósferas de argón y oxígeno respectivamente, con concentraciones similares de Pr. Las concentraciones de 100% no presentan transición de fase. Todas las medidas se registraron a un 1 mA de corriente, 37 Hz de frecuencia, con un segundo de duración de pulso, variando la temperatura entre 2 K y 320 K, con una tasa preliminar de barrido de 10 K/min para detectar la presencia de transición, y una tasa más lenta de 1 K/min para realizar la medida. Se aplicaron siete campos diferentes entre 0 Oe y 2mil Oe. Las curvas de resistividad en función de la temperatura para ESO_{10} y ESA_0 se muestran en las figuras 9.1 y 9.2 respectivamente, para todos los campos estudiados. En las figuras 9.3 y 9.4 se muestran sus respectivas derivadas respecto a la temperatura.

Como se observa en las figuras 9.1-9.4, ambos casos presentan un comportamiento granular con una zona para-coherente (intragranular, alta temperatura) y una coherente (intergranular, baja temperatura). Todos los campos aplicados son pequeños, lo que explica que la mayor influencia de estos en la medida resistiva, ocurra en la zona de bajas temperaturas, no presentando gran variación en el comienzo de la transición. Esto también se observa en la derivada, donde el primer pico (a mayor temperatura) es similar para todos los campos, pero el segundo pico se ensancha y se desplaza a temperaturas menores a medida que el campo aplicado aumenta.

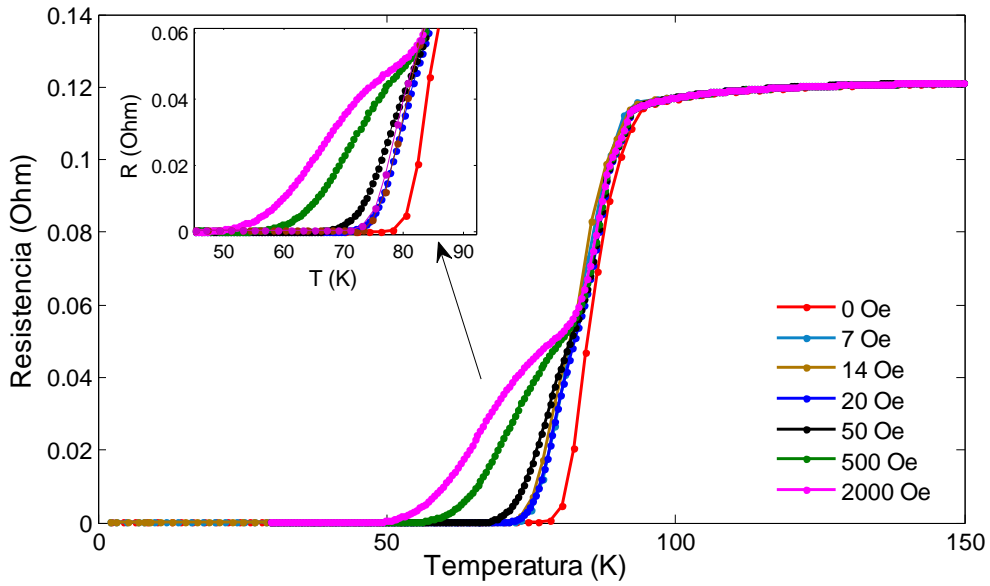


Figura 9.1 - Resistencia en función de la temperatura para ESO_{10} , en presencia de un campo externo aplicado.

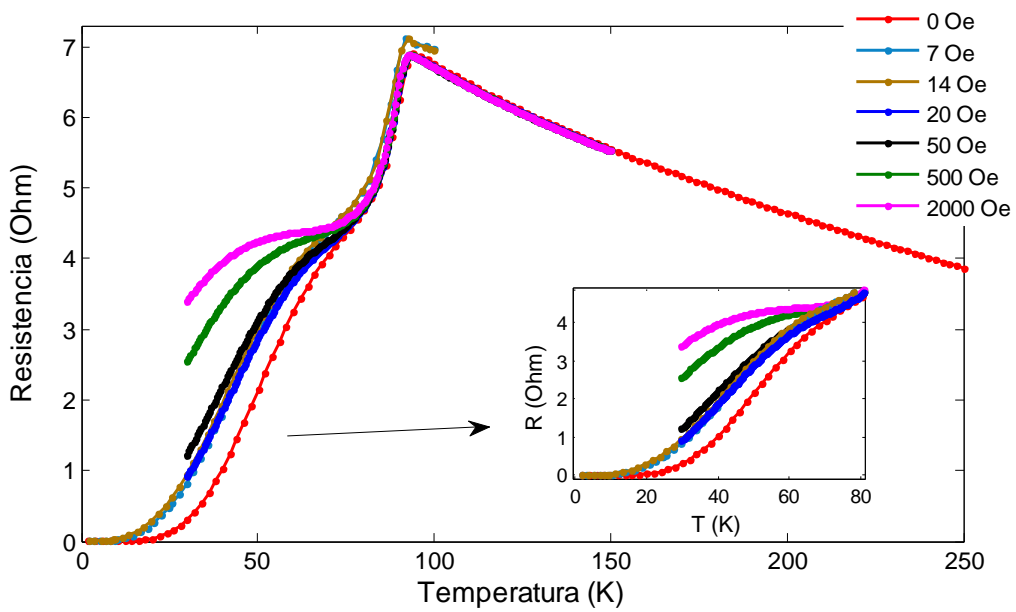


Figura 9.2 - Resistencia en función de la temperatura para ESA_0 , en presencia de un campo externo aplicado.

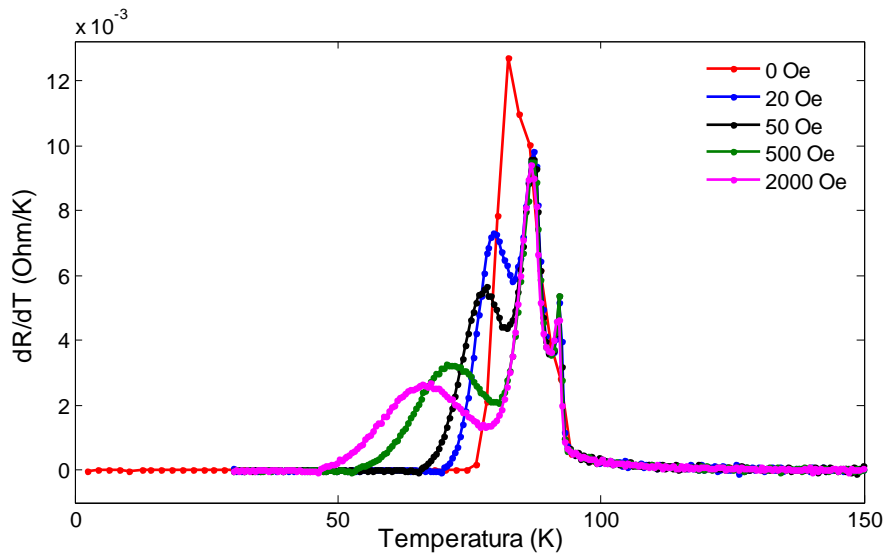


Figura 9.3 - Derivada de la resistencia respecto de la temperatura en función de la temperatura para ESO_{10} , en presencia de un campo externo aplicado.

Se define un conjunto de temperaturas que permiten caracterizar el comportamiento de la resistividad en función del campo magnético. En primer lugar, la temperatura T_0 refiere al comienzo de la caída en la resistividad, mientras que T_{c0} es la temperatura para la cual la resistividad se anula. Si se estudia la derivada primera de la resistividad respecto a la temperatura se encuentran entre dos o tres contribuciones claramente identificadas por distintos picos. Las temperaturas $T_{c1} - T_{ci}$ son temperaturas características de las diferentes transiciones sucesivas que ocurren dentro de la muestra, asociadas a los picos en la derivada primera. Se encontraron tres para el caso ESO_{10} y dos para ESA_0 . Cada pico es ajustado mediante una función Gaussiana para determinar la posición media del mismo y el ancho característico. El pico a mayor temperatura corresponde a la transición intragranular y el de menor temperatura a la transición intergranular.

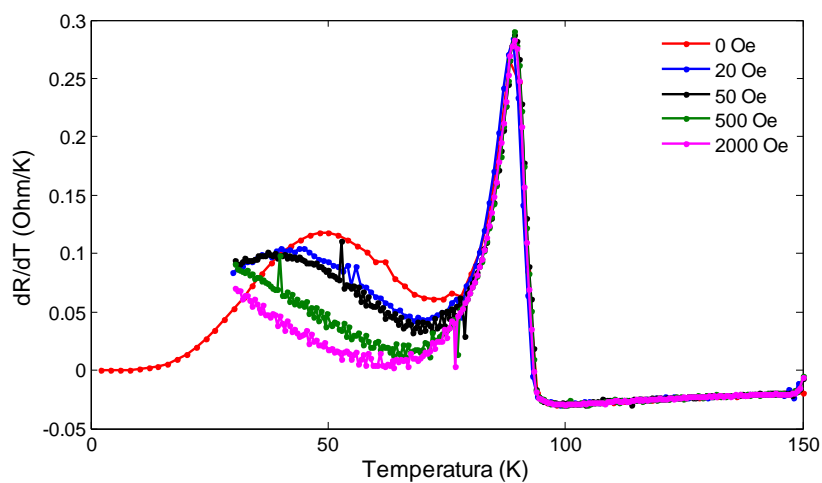


Figura 9.4 - Derivada de la resistencia respecto de la temperatura en función de la temperatura para ESA_0 , en presencia de un campo externo aplicado.

En la figura 9.5 se muestra a modo de ejemplo, las tres temperaturas señaladas en una gráfica de $R(T)$ para un campo de 20 Oe. Por otro lado, en la figura 9.6 se muestra su correspondiente derivada primera respecto a la temperatura, junto con un ajuste por la suma de tres funciones Gaussianas. En la tabla 9.1 se pueden observar los resultados para los siete campos analizados en las dos muestras y en la tabla 9.2, los anchos correspondientes a las tres (o dos) transiciones encontradas.

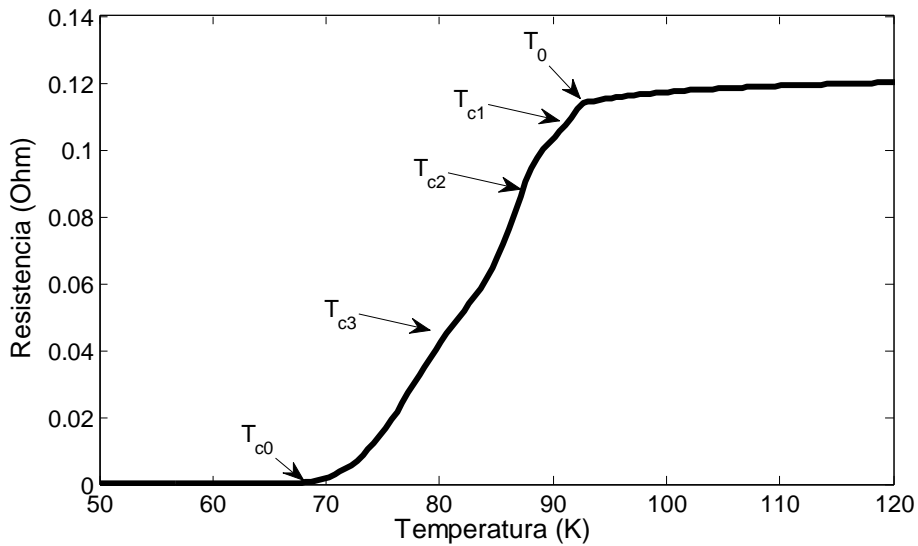


Figura 9.5 - Resistencia en función de la temperatura para ESO_{10} , con un campo aplicado de 20 Oe.

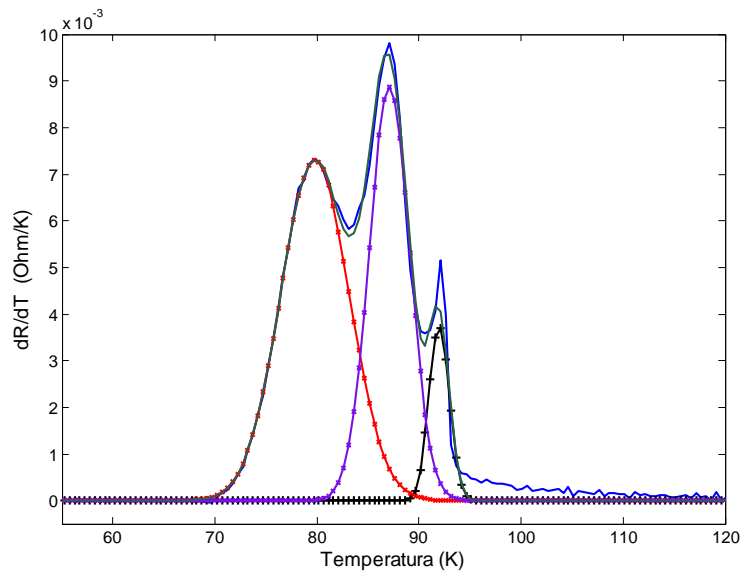


Figura 9.6 - Derivada de la Resistencia en función de la temperatura para ESO_{10} , con un campo aplicado de 20 Oe, superpuesto a un ajuste de tres Gaussianas.

Probablemente el primer pico que aparece en la curva dR/dT para ESO_{10} esté relacionado con la inhomogeneidad de la muestra. Como ya se ha mencionado, la temperatura

crítica obtenida para esta muestra es elevada teniendo en consideración que presenta una concentración de 10% de Pr en Y-123. Esto último, junto con la presencia de dos picos a altas temperaturas, confirma la coexistencia de dos fases, una de YBCO pura y otra 10% de Pr, siendo esta última la predominante, como se deduce de la amplitud del segundo pico en la derivada.

Tabla 9.1 – Resultados de las temperaturas características para ESO_{10} y ESA_0 en función del campo magnético. Las temperaturas presentan un error de 0.2 K.

Campo	ESO_{10}					ESA_0			
	T_0	T_{c1}	T_{c2}	T_{c3}	T_{c0}	T_0	T_{c1}	T_{c2}	T_{c0}
0 Oe	94.5 K	91.4 K	87.5 K	81.9 K	76.4 K	94.2 K	88.0 K	52.0 K	16.2 K
7 Oe	93.4K	91.8 K	87.5 K	81.4 K	72.1 K	91.8 K	88.1 K	47.1 K	8.3 K
14 Oe	93.4 K	91.3 K	86.1K	79.3 K	71.1 K	92.5 K	88.2 K	46.4 K	7.0 K
20 Oe	92.4 K	92.0 K	87.1 K	79.8 K	70.7 K	93.4 K	88.4 K	43.2 K	-
50 Oe	92.5 K	91.9 K	87.0 K	78.2 K	66.7 K	93.4 K	88.3 K	38.6 K	-
500 Oe	92.5 K	91.9 K	86.8 K	72.5 K	55.2 K	93.4 K	88.1 K	8.9 K	-
2000 Oe	92.5 K	91.9 K	86.7 K	67.2 K	48.2 K	92.9 K	87.9 K	-	-

Para una mejor interpretación de los datos se grafican las cinco temperaturas relevantes para ESO_{10} en la figura 9.7a y las cuatro temperaturas correspondientes para ESA_0 , en la figura 9.7b. De forma análoga se muestran los anchos de las transiciones en la figura 9.8. Para poder visualizar los datos en escala logarítmica, se agregan artificialmente los valores a campo nulo en el origen del eje. Esto permite observar que las temperaturas T_0 , T_{c1} y T_{c2} en ESO_{10} se mantienen prácticamente constantes con la evolución del campo, mientras que la temperatura T_{c3} sufre un decrecimiento apreciable con el incremento del mismo. Esto también sucede para la muestra fabricada en atmósfera de argón, con variaciones mayores en la última temperatura. La temperatura T_{c0} disminuye con la amplitud del campo, con una tasa de decrecimiento levemente mayor que T_{c3} (y T_{c2} para ESA_0).

Tabla 9.2 –Anchos de las transiciones características en función del campo magnético.

Campo	ESO_{10}			ESA_0	
	FHWM T_{c1}	FHWM T_{c2}	FHWM T_{c3}	FHWM T_{c1}	FHWM T_{c2}
0 Oe	4.1 K	3.8 K	5.2 K	6.97 K	40.8 K
7 Oe	2.7 K	4.0 K	8.3 K	9.2 K	43.7 K
14 Oe	3.1 K	4.9 K	6.9 K	6.89 K	46.1 K
20 Oe	2.3 K	4.7 K	7.9 K	6.87K	51.5 K
50 Oe	2.0 K	4.6 K	10.7 K	6.9 K	55.2 K
500 Oe	1.8K	5.2 K	17.7 K	7.3 K	73.3 K
2000 Oe	0.4 K	6.5 K	19.9 K	7.4 K	104.7 K

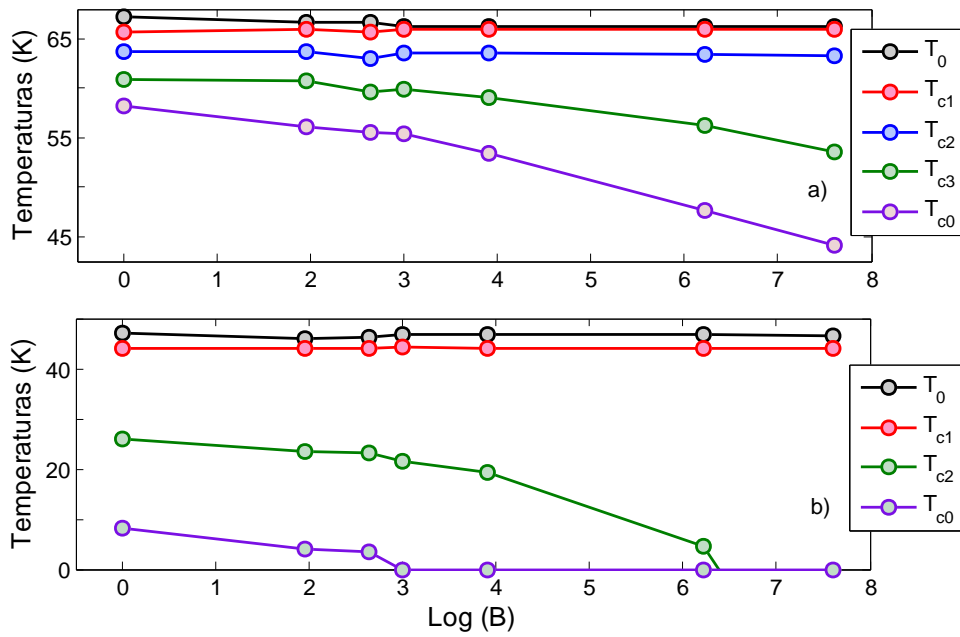


Figura 9.7 - Temperaturas relevantes en función del logaritmo del campo aplicado para a) ESO_{10} y b) ESA_0 .

Por otro lado, los anchos de las transiciones intragranulares se mantienen constantes, mientras que el ancho correspondiente a la transición intergranular crece con el campo. Inclusive en el caso de ESO_{10} , donde parece existir una variación de los anchos de los primeros dos picos, el comportamiento de la suma de los mismos es aproximadamente constante en función del campo. El cambio en los tamaños de estos anchos puede ser un artefacto del ajuste al resolver ambas contribuciones.

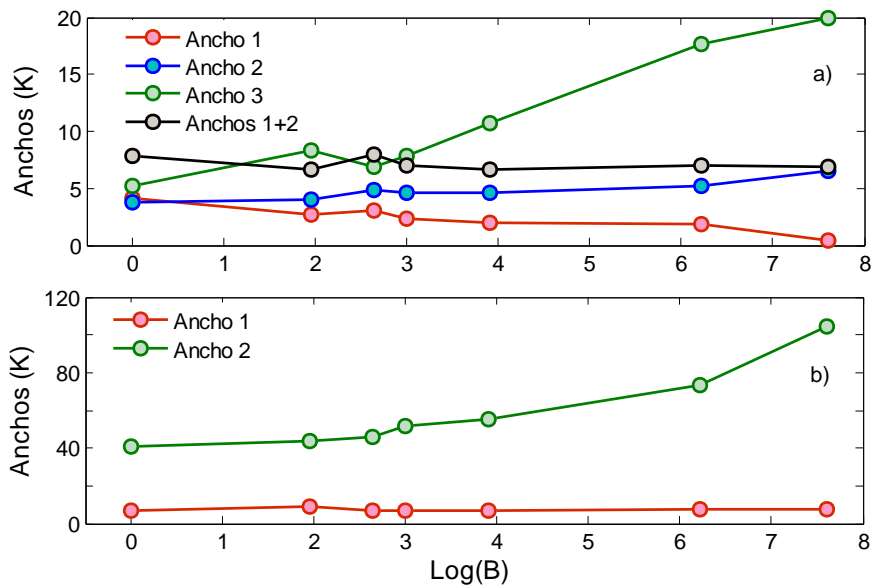


Figura 9.8 - Anchos de las transiciones en función del logaritmo del campo aplicado para a) ESO_{10} y b) ESA_0 .

Para estimar una tasa de crecimiento de los anchos se realiza una curva log-log y se ajusta por una relación lineal, como se observa en la figura 9.9. En este caso se puede observar que ambas pendientes son similares, variando la constante de proporcionalidad. Si se toma la siguiente ley para el ancho de la transición: $\Delta T \propto B^q$, con ΔT el ancho a mitad de altura de los ajustes, el parámetro q obtenido para el caso en oxígeno es de $1/5$ y en argón es de $1/6$. Uno de los modelos más utilizados para representar la transición resistiva con campo aplicado es el propuesto por Tinkham en [177], donde se obtiene un $q = 2/3$.

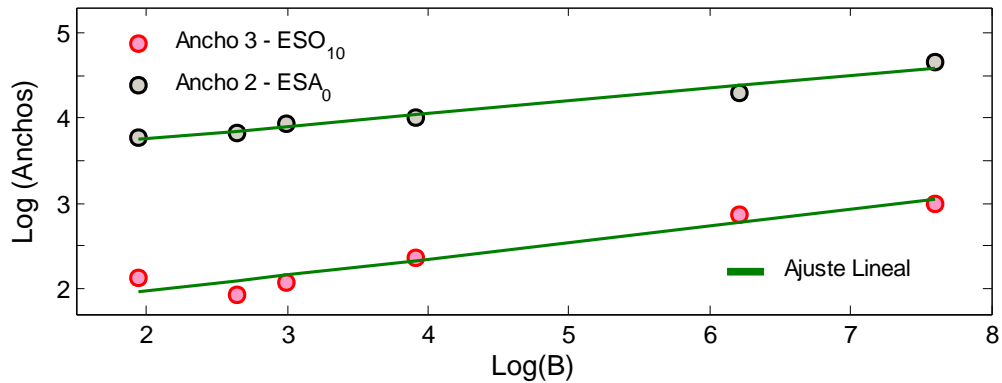


Figura 9.9 - Logaritmo de los Anchos de las transiciones en función del logaritmo del campo aplicado para ESO_{10} y ESA_0 , en superposición a dos ajustes lineales.

9.2 – Transición resistiva con campo magnético aplicado: Modelos

A continuación se presentan dos posibles modelos para estudiar la transición resistiva en presencia de un campo aplicado. El primero de ellos extiende el modelo propuesto por Tinkham, liberando la dependencia de la energía de activación con el campo y la temperatura. Se incluye además, el comportamiento granular de las muestras policristalinas, considerando dos contribuciones. Se desarrolla un segundo modelo, estudiando una línea de flujo en particular y su interacción con un campo externo y los centros de anclaje. Se obtiene un Hamiltoniano correspondiente al Modelo de Ising 1D en campo exterior. La interacción en el plano puede ser agregada en la aproximación del campo medio. En las siguientes subsecciones se desarrollan ambos modelos y se presentan los resultados obtenidos al aplicarlos.

9.2.1 Modelo para $R(T, B)$ - Tinkham [177]

Existen modelos que dan cuenta de la forma y el ancho de la transición resistiva según el campo aplicado. Dentro de ellos se destaca el propuesto por Tinkham en [177]. En el contexto de vidrios de vórtices, Tinkham en [177] estima la forma y el ancho de la transición resistiva en presencia de un campo magnético. El ingrediente más importante es considerar una energía de activación U_0 que, al ser superada, permite el movimiento de las líneas de flujo y con ello una resistencia no nula. Utilizando el modelo de los dos fluidos, en el límite de bajas corrientes, la resistencia normalizada R/R_n es:

$$\frac{R}{R_n} = \left[I_0 \left(\frac{\gamma_0}{2} \right) \right]^{-2}$$

Donde I_0 es la función de Bessel modificada, y γ_0 un parámetro fuertemente relacionado con la energía de activación de des-anclaje, que depende de la temperatura y el campo según:

$$\gamma_0 = \frac{A}{B} \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^{3/2}$$

$$\frac{R}{R_n} = \left[I_0 \left(\frac{A}{2B} \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \right) \right]^{-2} \quad (9.1)$$

Donde A es un parámetro que depende de la corriente crítica y B el campo aplicado. El ancho de la transición ΔT varía según $\Delta T \propto B^{2/3}$. Este modelo presenta muy buenos resultados al compararse con medidas experimentales en monocristales. Un ejemplo de ello se muestra en la figura 9.10.

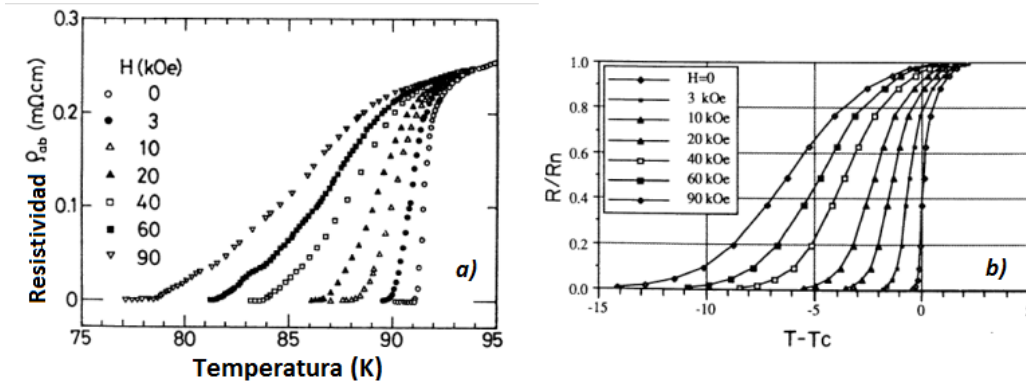


Figura 9.10 - a) Medidas resistivas realizadas sobre un monocristal de YBCO, b) curvas simuladas utilizando la ecuación 9.1. Modificado de [177].

Se pretende estudiar de forma cuantitativa el comportamiento de la resistividad en función del campo. Se consideran dos transiciones (inter e intragranular) para incluir las características granulares. Para ello se supone que existen dos clases de comportamiento del tipo descrito por la ecuación 9.1, donde la contribución a altas temperaturas (intragranular) es independiente del campo y a bajas (intergranular) dependiente. A su vez se deja libre el exponente $3/2$, que aparece en la ecuación 9.1. Por lo tanto para modelar R/R_n , se utiliza la expresión:

$$\frac{R}{R_n} = C_1 \left[I_0 \left(\frac{A_1}{2B} \left(1 - \frac{T}{T_0} \right)^{b_1} \right) \right]^{-2} + (1 - C_1) \left[I_0 \left(\frac{A_2}{2B} \left(1 - \frac{T}{T_2} \right)^{b_2} \right) \right]^{-2} \quad (9.2)$$

donde T_2 corresponde al comienzo de la segunda transición y se fija en el intervalo $T_{c2} + FWHM_{c2}/2$, y T_0 se encuentra en las tablas 7.1-7.4. C_1 es un factor de escala que mide la presencia relativa de ambas transiciones y no puede exceder la unidad. A_1 y A_2 son parámetros en principio diferentes y relacionados con la corriente crítica intra e intergranular. Con estas condiciones se ajustan cinco parámetros: C_1, A_1, A_2, b_1 y b_2 .

9.2.2 Resultados: Modelo para $R(T, B)$ - Tinkham

a. Caso 10% – O_2

Como se mencionó en la sección anterior, para estudiar la transición resistiva en función del campo magnético, se ajusta la curva de resistencia normalizada por la ecuación 9.2. Como los anchos obtenidos a partir de los ajustes Gaussianos no se relacionan con el campo magnético según la ley 2/3, se consideró más apropiado liberar los parámetros b_i para incluir diferentes dependencias de la energía de activación con la temperatura correspondientes a diferentes tipos de anclaje. Se realizan 20 ajustes tomando diferentes valores T_2 y dentro de los mejores ajustes, se selecciona el de mayor coherencia. En la figura 9.11 se puede observar un ejemplo de ajuste para un campo aplicado de 50 Oe.

Los parámetros finales obtenidos para cada campo magnético se encuentran en la tabla 9.3. En la figura 9.12 se grafican en función del campo los parámetros C_1 , b_1 y b_2 , por ser de órdenes de magnitud similares, y en la figura 9.13 se muestran A_1 y A_2 . Todos los coeficientes de correlación son muy buenos, superando el valor de 0.9997. El valor obtenido para C_1 presenta un comportamiento esperable: a campos débiles la transición que predomina es la intragranular y a medida que aumenta el campo, crece la contribución intergranular. Todos los valores obtenidos para b_2 son muy próximos a $3/2$ con desviaciones menores al 10%. Sin embargo el parámetro b_1 no parece ser constante, sino presentar dos regímenes, para bajos campos el parámetro vale 1.2, y al crecer el campo pasa a valer 1.

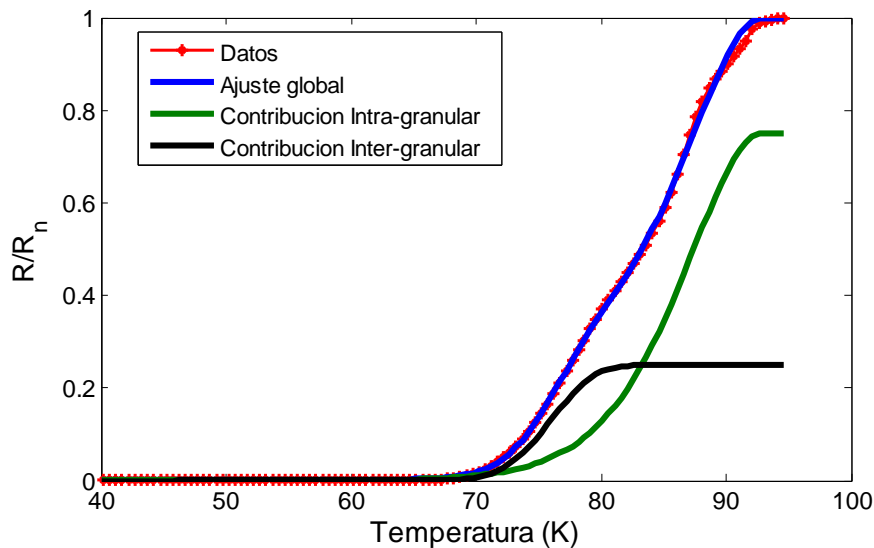


Figura 9.11 – Resistencia eléctrica normalizada, superpuesta al ajuste teórico de la ecuación 9.2, para un campo aplicado de 50 Oe, para la muestra ESO_{10} .

Tabla 9.3 – Parámetros ajustados por la ecuación 9.2, para distintos campos magnéticos aplicados para ESO_{10} .

B (Oe)	C_1	b_1	b_2	A_1 (1/Oe)	A_2 (1/Oe)	T_2 (K)	R
7	0.692	1.21	1.48	3.45e2	1.00e3	84.4	0.9999
14	0.806	1.21	1.46	5.94e2	2.56e3	81.8	0.9997
20	0.758	1.05	1.54	6.96e2	3.34e3	83.5	0.9998
50	0.756	0.96	1.50	1.40e3	5.21e3	82.6	0.9998
500	0.628	1.02	1.47	1.86e4	1.95e4	82.4	0.9997
2000	0.604	1.05	1.49	8.14e4	5.59e4	81.2	0.9997

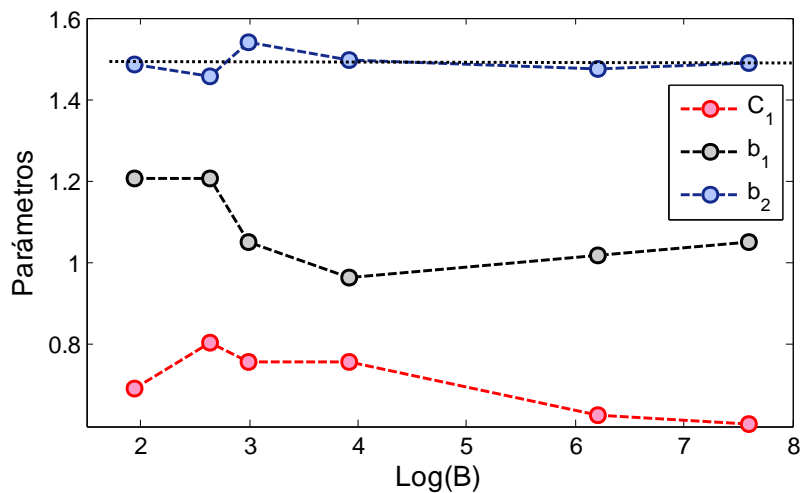


Figura 9.12 – Parámetros de ajuste C_1 , b_1 y b_2 en función del logaritmo del campo aplicado, para la muestra ESO_{10} .

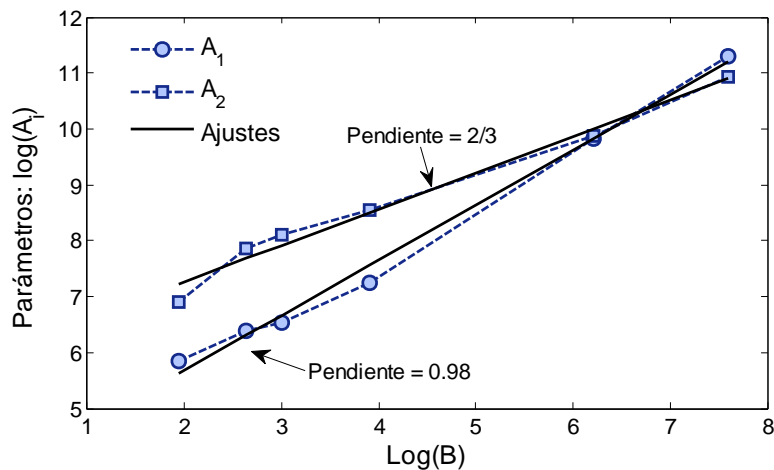


Figura 9.13 – Gráfica Log - log de los parámetros de ajuste A_1 y A_2 en función del campo aplicado, para la muestra ESO_{10} .

Según el modelo, los parámetros A_1 y A_2 representan, a menos de un factor, la corriente crítica a campo y temperatura nula. Por un lado, teniendo en cuenta las conversiones

de unidades, los órdenes de magnitud de los parámetros estarían en el rango $1 \times 10^5 - 1 \times 10^6 A/cm^2$, correspondiente a valores típicos de corrientes críticas en policristales. Sin embargo, ninguna de las dos magnitudes se mantiene constante con el aumento del campo magnético. En ambos casos se observa un comportamiento lineal en el gráfico logarítmico, con pendientes de 1 y 2/3 para las transiciones intra e intergranular respectivamente. La pendiente unidad indica una relación lineal entre el parámetro A y el campo B . Observando la ecuación 9.1, se deduce que no existe una dependencia de la primera transición con el campo magnético. En el segundo caso la transición muestra dependencia con el campo, con la salvedad de que el coeficiente $A/2B$ escala en B como $B^{-1/3}$. En el modelo de Tinkham se utiliza una dependencia de la energía de activación de desanclaje U_0 en función de $t = T/T_c$ y B , según:

$$U_0 = U_0(B)(1 - t)^{3/2} = \gamma A/2B (1 - t)^{3/2}$$

Donde γ es un factor constante y $A/2B \sim B^{-1}$. El modelo es aún aplicable considerando otro tipo de dependencia en la energía de activación para ambas transiciones. En el caso intragranular la energía es independiente del campo, probablemente porque los campos aplicados no son lo suficientemente intensos.

La energía de activación suele mostrar un comportamiento parabólico o diferentes leyes de potencia con el campo magnético, dependiendo del tipo de superconductor o del tipo de anclaje que presenten [178-179]. Existen muchos reportes de la dependencia de la energía de activación con la temperatura y el campo magnético. Palstra en [173] reporta dependencia en ley de potencia ente $U_0 = B^{-a}(1 - t)^b$ en películas. La misma relación es sugerida por Wagner [180] y Zuang [181], para películas de Bi-2212. Se propone una dependencia general de la energía de activación de acuerdo a:

$$U_0 \propto B^{-a}(1 - t)^b \quad (9.3)$$

Donde a y b dependen de la extensión de los defectos y el tipo de defectos (normal o $d\kappa$ -capítulo 2 sección 2.1.8). La ecuación (9.3) representa el caso de Tinkham con $b = 3/2$ y $a = 1$. En [5] se muestran medidas del ensanchamiento de la transición resistiva en función del campo debido al movimiento de flujo térmicamente activado en muestras policristalinas $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ con distintas temperaturas de síntesis. Proponen un modelo de energía de activación según Zuang, con el exponente a variando según la temperatura de síntesis. Adjudican esta variación de a a diferentes mecanismos de anclaje en la muestra. Obtienen valores de a entre -0.18 y -0.45 , decreciendo con el aumento de la temperatura de sinterización. Atribuyen valores de a negativos a defectos puntuales colectivos. Valores absolutos menores de a se corresponden con menor anclaje. Una dependencia más fuerte en el campo puede sugerir una dinámica de arrastre de flujo colectivo.

Valores de a entre 0.5 y 1 corresponden a anclajes por defectos planares y puntuales respectivamente según [182]. Estudios sobre superconductores policristalinos $SmFeAsO_{0.9}F_{0.1}$ [183] revelan valores de a entre 0.57 y 0.99, donde además obtienen un exponente $b = 2$, mientras que estudios sobre monocristales $\beta - FeSe$ [184] encuentran coeficientes que varían entre 0.26 y 0.58 según régimen de campo bajo y alto. Adjudican el cambio de régimen a un crossover de un régimen de anclaje individual de vórtices a un régimen de arrastre de fluxones

colectivo. Finalmente Palstra en [185] obtiene para $BiSrCaCuO$ una ley de potencia débil con dos regímenes donde α toma los valores $1/6$ y $1/3$.

Como se mencionó, existe una gran variedad de literatura sobre la dependencia de la energía de activación con el campo y la temperatura, pero todos los comportamientos pueden englobarse en una expresión de la forma (9.3), donde la variación en α está determinada por los diferentes tipos de anclaje: puntuales, planares, colectivos o aislados. De acuerdo con la expresión (9.3) se obtuvo un valor de $\alpha = 1/3$ para $ES0_0$. Inclusive en la figura 9.13 se observan dos posibles regiones lineales (para campos mayores y menores a 50 Oe), con un valor de α que crece de campos bajos a campos altos. Esto indica un posible crossover de un régimen de anclaje individual a un anclaje colectivo como en [184]. El cambio con respecto al modelo propuesto por Tinkham se explica por la diferencia en el tipo de anclaje que presenta esta muestra respecto a los monocristales estudiados por Tinkham [177,184-185]. Como la energía de activación presenta una dependencia débil con el campo, este tipo de mecanismo puede ser discutido en términos de arrastre y flujo de fluxones.

b. Caso 0% – Ar

El mismo tratamiento se realiza para la muestra ESA_0 . La figura 9.14 muestra un ejemplo de la resistencia en función de la temperatura con ambas transiciones superpuestas, para un campo aplicado de 20 Oe. Nuevamente todos los ajustes poseen correlaciones aceptables mayores al 0.9992, y se muestran los resultados en la tabla 9.4.

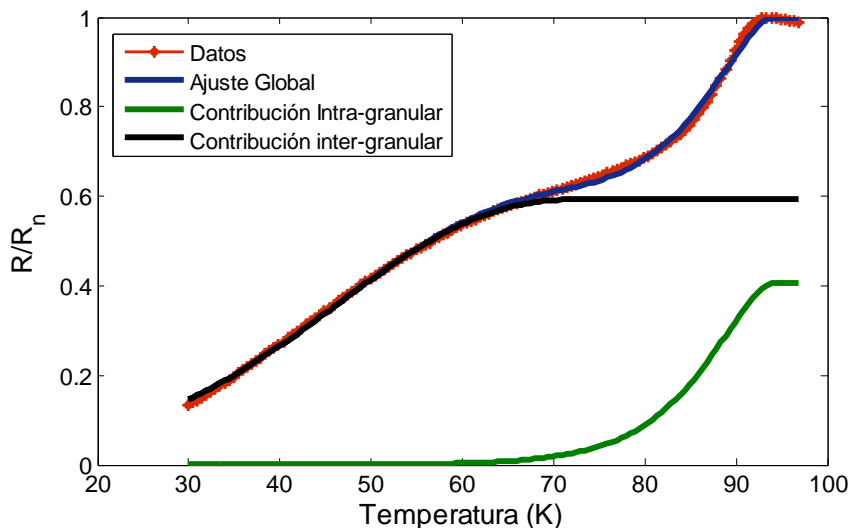


Figura 9.14 – Resistencia eléctrica normalizada, superpuesta al ajuste teórico de la ecuación 9.2, para un campo aplicado de 20 Oe, para la muestra ESA_0 .

Se encuentran tendencias diferentes con respecto al caso anterior. El parámetro C_1 nuevamente decrece con el aumento del campo aplicado. Sin embargo en esta muestra la transición predominante es la intergranular, presentando un parámetro C_1 menor a 0.5 para todos los campos aplicados. Esto indica una muestra con mayor inhomogeneidad que el caso anterior.

Por otro lado, los valores determinados para b_2 no son aproximadamente constantes y alrededor del valor esperado $3/2$, sino que para campos bajos presentan valores cercanos a $3/2$ y para campos altos tienden a la unidad. De forma similar, el parámetro b_1 presenta un valor constante alrededor de 0.8 para campos bajos y comienza a crecer a campos altos (≥ 500 Oe). Estos parámetros se encuentran en la figura 9.15, junto con la temperatura T_2 , que también decrece con el aumento del campo, como era de esperar. Cambios en la dependencia de los parámetros a y b en regiones de campo fuerte y débil ya han sido reportados [185].

Tabla 9.4 – Parámetros ajustados por la ecuación 9.2, para distintos campos magnéticos aplicados para ESA_0 .

B (Oe)	C_1	b_1	b_2	A_1 (1/Oe)	A_2 (1/Oe)	T_2 (K)	R
7	0.436	0.79	1.39	1.00e2	58	72.5	0.9996
14	0.431	0.82	1.37	2.15e2	112	71.5	0.9995
20	0.416	0.78	1.12	3.23e2	134	71.0	0.9994
50	0.412	0.79	1.03	8.18e2	293	68.0	0.9993
500	0.387	0.87	0.99	1.07e4	1.91e3	64.0	0.9991
2000	0.364	0.94	1.00	5.19e4	5.67e3	60.0	0.9991

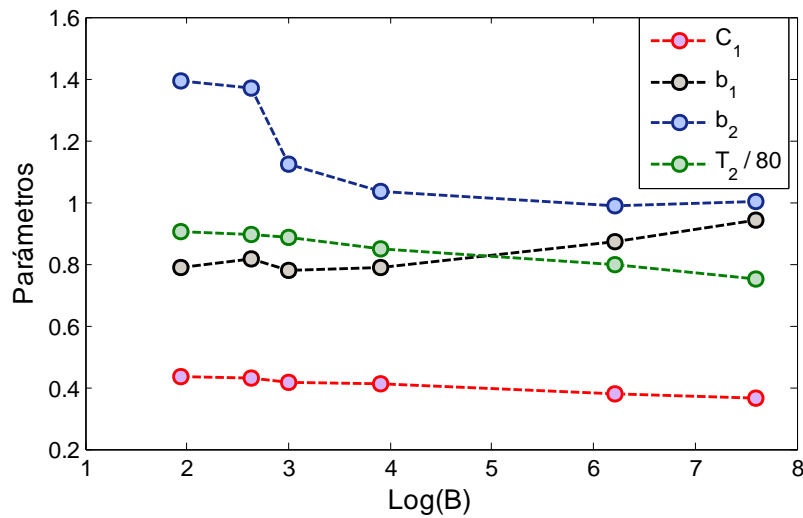


Figura 9.15 – Parámetros de ajuste C_1, b_1, b_2 y T_2 en función del logaritmo del campo aplicado, para la muestra ESA_0 .

En figura 9.16 se muestran los gráficos log-log de los parámetros A_1 y A_2 en función del campo magnético. Nuevamente ambos verifican una relación lineal con pendientes de 1.10 para A_1 y 0.8 para A_2 . En este caso el comportamiento se encuentra levemente alejado del régimen lineal para A_1 , con una diferencia de 10%. Esto indica que la transición intragranular en Ar es más sensible al campo aplicado que en oxígeno. No solo es más débil el acoplamiento entre granos, sino también el propio parámetro de orden dentro del grano. La dependencia para la segunda transición escala como $4/5$, nuevamente un poco más elevado que el $2/3$ encontrado en el caso de oxígeno. En este último caso la energía de activación

escala según $U_0 \propto B^{-1/5}$. El exponente obtenido es un poco menor al obtenido para el caso de oxígeno, pudiendo indicar anclaje más débil. Todos los resultados están en correspondencia con los expuestos en los capítulos 7 y 8.

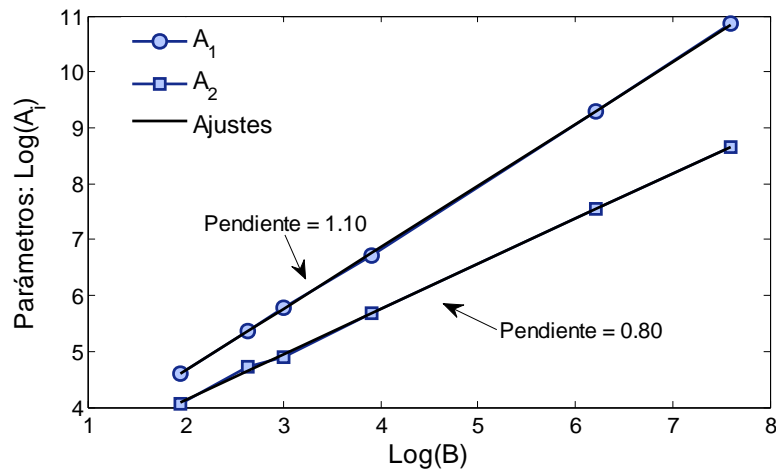


Figura 9.16 – Gráfica Log - log de los parámetros de ajuste A_1 y A_2 en función del campo aplicado, para la muestra ESA_0 .

Comparativamente, este análisis muestra mayor y más eficaz anclaje en la muestra fabricada en oxígeno, indicado por un valor de α mayor respecto a Ar. En el caso de oxígeno el valor de este parámetro es más próximo al del régimen de anclaje colectivo. En Ar el anclaje es más débil. Un valor de $\alpha = 0.18$ fue obtenido para el caso de películas de YBCO orientado según el eje c [114]. La textura podría reducir los defectos puntuales en el interior del grano disminuyendo la concentración de centros de anclaje. Esto está en concordancia con los resultados encontrados en el capítulo 8 para la dependencia de la energía de activación con la concentración de Pr y la atmósfera de fabricación.

9.2.3 Modelo Fenomenológico para $R(T, B)$.

Se desarrolló un modelo fenomenológico que describe la transición desde un punto de vista bidimensional, en un régimen de flujo de fluxones, bajo la aplicación de un campo magnético, como un segundo acercamiento al problema del estudio de $R(T, B)$. Para ello se describe al superconductor como un aglomerado de granos superconductores, con fase normal o con propiedades superconductoras deterioradas en el intergrano, que actúa con punto de anclaje. En la figura 9.17 se ilustra un sistema granular con líneas de flujo ancladas en el intergrano.

El sistema se describe a partir de un modelo de Ising 1D

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j + h \sum_i S_i \quad (9.4)$$

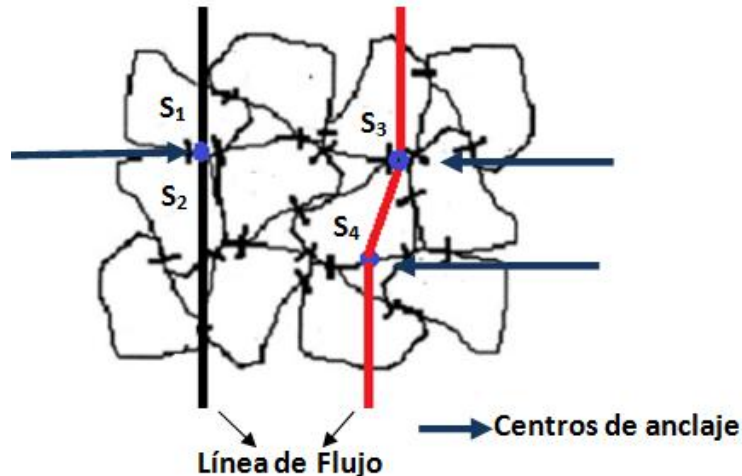


Figura 9.17 - Esquema de la disposición de granos y líneas de flujo dentro del superconductor. En azul se observan los centros que fijan las líneas.

El modelo supone que la línea de flujo está dividida en segmentos (i) que pueden estar anclados o en movimiento. Los $S_i = \pm 1$ indican si el segmento se mueve (+) o si permanece anclado (-).

$$S_i = +1 \quad \text{Segmento del fluxón libre (disipa)}$$

$$S_i = -1 \quad \text{Segmento del fluxón anclado}$$

El parámetro de acoplamiento J (positivo) es la energía que caracteriza la "rigidez" de la línea de flujo y que penaliza el desplazamiento mutuo entre segmentos adyacentes (se podría pensar como un módulo de cizallamiento). El parámetro de "campo externo" h (también positivo) es la energía de la barrera de anclaje, que se opone el movimiento del segmento. En realidad cada segmento puede estar sobre un punto de anclaje o no, y no todos los puntos de anclaje tienen la misma energía de anclaje. El parámetro h es entonces un promedio de energía de anclaje por segmento (por unidad de longitud), que depende de la distribución de los puntos de anclaje y de sus energías.

El Hamiltoniano propuesto describe el comportamiento individual de una línea de flujo, que es representativo del promedio global del material. Entonces, la resistencia es proporcional al número de segmentos de fluxoide que se mueven, denominado n_+ . La magnetización $\langle S \rangle$ es igual a la diferencia entre n_+ y n_- . De esta forma se deduce $n_+ (\propto R)$ a partir de $\langle S \rangle$

$$\langle S \rangle = n_+ - n_- = 2n_+ - 1 \quad \rightarrow \quad R \propto n_+ = \frac{1 + \langle S \rangle}{2}$$

El detalle del cálculo se desarrolla en el Apéndice B. Éste consiste en computar la función de partición (Z) a partir del Hamiltoniano, utilizando la matriz de transferencia. A partir de Z se calcula $\langle S \rangle$ y con ello n_+ . Se obtiene la siguiente expresión para describir el comportamiento de la resistencia:

$$R = R_0 \left[1 - \frac{1}{\sqrt{1 + (e^{-2\beta J} / \sinh \beta h)^2}} \right] \quad (9.5)$$

donde $\beta = 1/k_B T$.

Para intensidades de campo elevadas comienza a ser relevante la interacción entre las líneas de flujo en el plano perpendicular al campo. Para incluir las interacciones trasversales se añade un término extra a (9.4) que incluye la interacción entre vecinos próximos en el plano

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j + h \sum_i S_i - J' \sum_{\langle i,k \rangle}^{\text{plano}} S_i S_k$$

Donde el parámetro de acoplamiento $J' (> 0)$ caracteriza la energía de interacción (dependiente de la distancia) entre dos segmentos de flujo adyacentes en el plano. Considerando una aproximación del tipo campo medio, el nuevo término en el Hamiltoniano puede sustituirse por $J' z \langle S \rangle \sum_i S_i$, donde z es el número de coordinación. De esta forma el nuevo Hamiltoniano es igual a (9.4) con un $h_{eff} = h - J' z \langle S \rangle$. Como el promedio $\langle S \rangle \leq 0$, la energía de anclaje efectiva se refuerza con la interacción transversal.

Una forma de abordar este tipo de ecuación implícita es de forma iterativa. En este caso se utiliza la expresión (9.6a), donde para $\langle S \rangle$ se toma la primera aproximación calculada en (9.6b), limitando el cálculo a la primera iteración

$$R = R_0 \left[1 - \frac{1}{\sqrt{1 + (e^{-2\beta J} / \sinh \beta (h - J' z \langle S \rangle))^2}} \right] \quad (9.6a)$$

$$\langle S \rangle = - \frac{1}{\sqrt{1 + (e^{-2\beta J} / \sinh \beta h)^2}} \quad (9.6b)$$

Para poder ajustar toda la región de la transición se debe considerar una contribución para la región intragranular, por ejemplo una contribución del tipo (9.1) con el exponente 3/2 libre. La ecuación (9.6) representa una ecuación fenomenológica capaz de describir el comportamiento intergranular, y se utiliza para ajustar la región a bajas temperaturas. La expresión global para el ajuste es:

$$R/R_0 = C_1 \left[I_0 \left(\frac{A}{2B} \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^b \right) \right]^{-2} + C_2 \left[1 - \frac{1}{\sqrt{1 + (e^{-2\beta J} / \sinh \beta (h - J' z \langle S \rangle))^2}} \right] \quad (9.7)$$

Con seis parámetros a ajustar: $C_1, A, C_2, J, h, J'z$.

Lejos del centro del vórtice, J' depende de la distancia entre fluxones r_{12} según la ley $J' \propto r_{12}^{-1/2} \exp(-r_{12}/\lambda)$, con λ la longitud de penetración. Por lo tanto, según el valor del campo magnético aplicado, puede no ser necesaria su inclusión en el modelo. Por otro lado, la inclusión innecesaria de J' puede arrojar resultados falseados debido a su influencia sobre h en la aproximación del campo medio. La condición para decidir su inclusión es que la distancia entre fluxones sea inferior o igual a la longitud de penetración magnética λ . Como los dos tipos

de muestras estudiadas tienen marcadas diferencias, esencialmente en lo que concierne a la granularidad, la textura (y orientación) y el grado de oxigenación, se analizarán por separado.

9.2.4 Resultados: Dependencia $R(B, T)$: Modelo Fenomenológico

Dependiendo de la microestructura de las dos muestras (Ar y O_2) es la variante del modelo que se aplica. Las muestras crecidas en O_2 están constituidas por granos pequeños ($\sim 1 \mu m$) aleatoriamente orientados, bien conectados y con una oxigenación cercana al valor óptimo. En ese caso, la distancia de penetración debe estar comprendida entre el valor máximo en el eje c ($\lambda_c = 0.70 \mu m$) y el mínimo en el plano ($\lambda_{ab} = 0.14 \mu m$), y se calcula como el promedio sobre las orientaciones, lo que da $\langle \lambda \rangle \approx 0.28 \mu m$. El campo aplicado a partir del cual la interacción entre fluxones es relevante está dado por $B^* = \Phi_0 / \langle \lambda \rangle^2 = 264 Oe$ ($r_{12} \sim \lambda$). En este caso, se utiliza la ecuación (9.7) para estudiar la dependencia de $R(T, B)$, que incluye la interacción en el plano.

En cambio, las muestras crecidas en Ar están formadas por grandes bloques ($\sim 5 \mu m$) co-orientados según el eje c (paralelo al campo magnético aplicado) con porosidad y una oxigenación deficiente. La distancia de penetración considerada es $\lambda_{ab} = 0.14 \mu m$. El campo aplicado correspondiente a una distancia entre fluxones de λ_{ab} es $B^* = \Phi_0 / \lambda_{ab}^2 = 1056 Oe$. Como los campos aplicados varían de 7 a 2000 Oe, se utiliza la expresión (9.5) para ajustar $R(T, B)$, puesto que sólo para el campo más elevado comenzaría a notarse el efecto de J' .

a. Caso 10% – O_2

En este caso se considera relevante la interacción en el plano y se ajusta la región de la transición en $R(T)$ por la ecuación 9.7. En la figura 9.18 se muestra un ejemplo del ajuste para un campo aplicado de 2000 Oe. En este caso se visualizan ambas contribuciones por separado y su suma. En la tabla 9.5 se presentan los resultados para los ajustes seleccionados, todos con correlaciones muy buenas. A su vez, los parámetros de ajuste se exponen en dos gráficos. Por un lado se presentan C_1, b , y C_2 en función del logaritmo del campo externo en la figura 9.19 y por otro lado J, h y $J'z$ en la figura 9.20.

Tabla 9.5 – Ajustes realizados por la ecuación 9.7, para ESO_{10} .

	C_1	$A (1/Oe)$	b	C_2	$h(K)$	$J'z(K)$	$J(K)$	R
7 Oe	0.856	4.8e2	1.55	0.289	0.0008	1.24	357.9	0.9994
14 Oe	0.835	8.9e2	1.55	0.299	0.013	1.60	283.4	0.9995
20 Oe	0.691	1.5e3	1.45	0.299	0.05	2.57	204.9	0.9982
50 Oe	0.569	3.7e3	1.45	0.50	0.50	5.75	139.9	0.9974
500 Oe	0.373	9.2e4	1.53	0.738	0.73	10.4	110.9	0.9997
2000 Oe	0.445	2.7e5	1.45	0.604	0.745	20.2	87.34	0.9998

Las constantes C_1 y C_2 tienen comportamientos opuestos como es de esperar, ya que son constantes multiplicativas de dos contribuciones. La contribución por el modelo propuesto crece al crecer el campo, mientras que la contribución intragranular disminuye. Por otro lado

en el mismo gráfico se observa al exponente b próximo a 1.5, en acuerdo con lo propuesto por el modelo anterior basado en Tinkham [177].

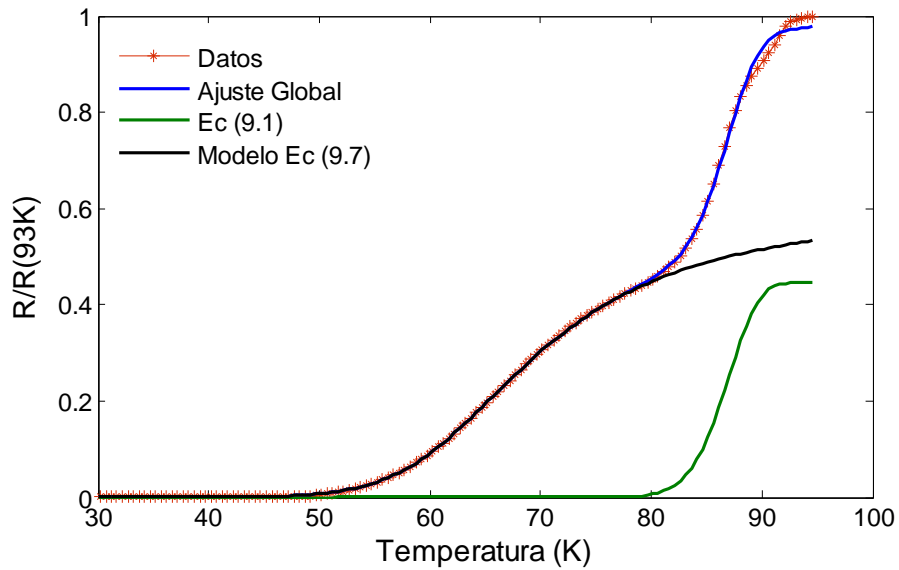


Figura 9.18 - Resistencia normalizada a $R(93K)$ en función de la temperatura superpuesta al ajuste teórico por la ecuación 9.7, para ESO_{10} con un campo aplicado de 2000 Oe.

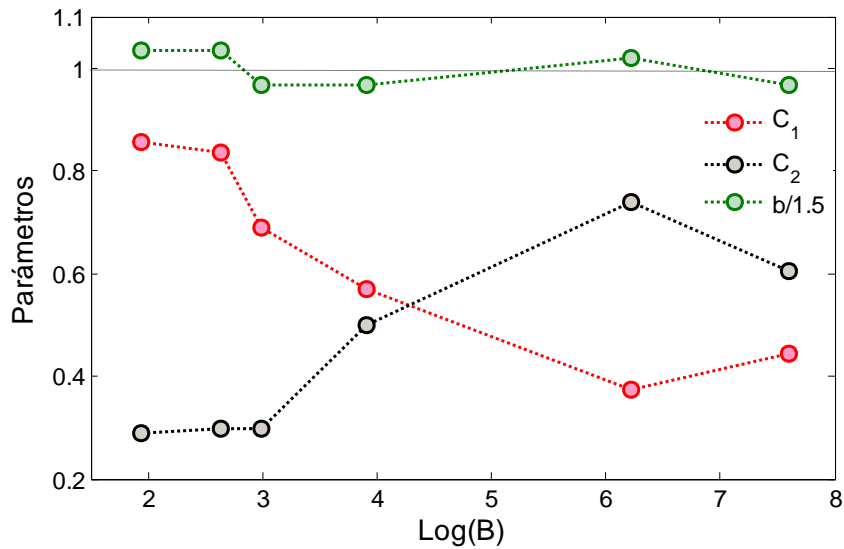


Figura 9.19 - Parámetros C_1 , b y C_2 en función del logaritmo del campo magnético obtenidos a partir del ajuste por (9.7) para ESO_{10} .

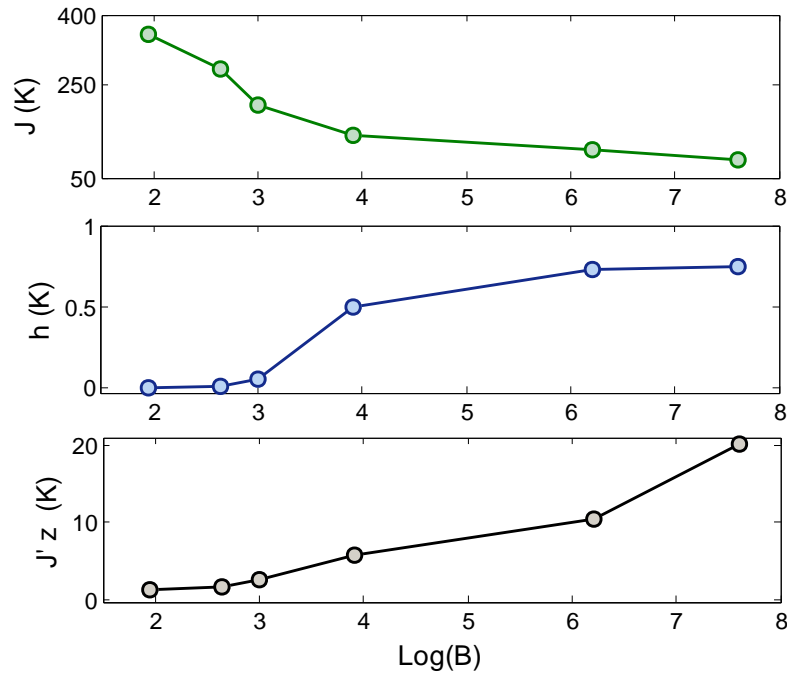


Figura 9.20 - Parámetros J , h , y $J'z$ en función del logaritmo del campo magnético obtenidos de los ajustes por (9.7) para ESO_{10^-}

Lo primero que se observa son los valores elevados de J ($358 - 87 K \leftrightarrow 31 - 7 meV$), su decrecimiento con el campo B y la singularidad (cambio de pendiente) en las cercanías del campo $B = 50 Oe$. Los valores para h , en contraste, son muy pequeños ($0.8 mK - 0.75 K \leftrightarrow 0.07 \mu eV - 87 \mu eV$) y crecen con B . Muestran además, una singularidad (salto) para el mismo valor del campo en que J cambia de pendiente. Por último el parámetro $J'z$, presenta valores moderados creciendo de manera monótona ($1 - 20 K \leftrightarrow 0.09 - 1.7 meV$) con una tasa levemente mayor a partir de $B = 500 Oe$.

Los valores relativamente elevados de J denotan una buena eficiencia de las supercorrientes para confinar los fluxones, lo que es de esperar para muestras bien oxigenadas. Su decrecimiento se debe al debilitamiento de la densidad superfluida $n_s (= |\psi|^2)$ con el incremento del campo B . El cambio de pendiente a aproximadamente 50 Oe corresponde a una distancia característica entre fluxones de $0.63 \mu m$, distancia levemente inferior al tamaño de grano. Esta distancia puede estar relacionada con la penetración de los fluxones en el grano que, por estar mejor oxigenado que el intergrano, frena el deterioro de la "rigidez" de la línea de flujo con el campo aplicado. No obstante, no se debe excluir una correlación posible con la singularidad observada en la misma zona, para el parámetro de anclaje h .

Los valores pequeños de h están asociados a una baja densidad y/o eficiencia de los defectos (centros de anclaje). Estos centros de anclaje se encuentran esencialmente en el volumen intergranular. El crecimiento abrupto (aunque moderado) del valor de h a aproximadamente 50 Oe, se puede asociar a un cambio en el régimen de anclaje de *individual* a *colectivo*. En efecto, con una rigidez J debilitada por el campo aplicado y valores $J'z$ moderados, la plasticidad de las líneas de flujo a una distancia promedio comparable al

tamaño del grano y dos veces mayor que $\langle \lambda \rangle$, hace posible una deformación del haz de fluxones aprovechando mejor el volumen intergranular (ver figura 9.21), potenciando así la capacidad de anclaje.

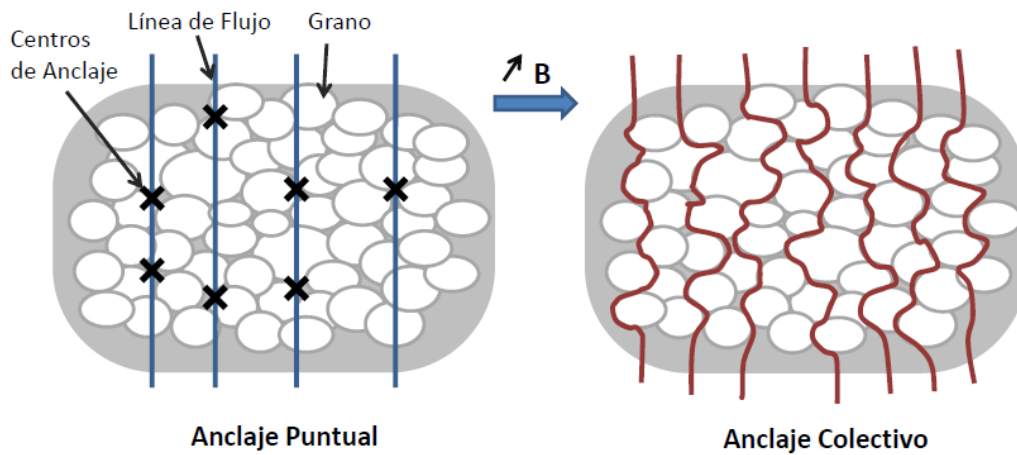


Figura 9.21 – Esquema del cambio de comportamiento del anclaje, de puntual a colectivo, con el aumento del campo impuesto.

El parámetro $J'z$ crece como es esperado de manera monótona con el campo B (proporcional a $r_{12}^{-1/2} \exp(-r_{12}/\lambda)$). El incremento de la tasa de crecimiento alrededor de 500 Oe está asociado a una distancia característica entre fluxones de aproximadamente $0.20 \mu m$, inferior a $\langle \lambda \rangle \approx 0.28 \mu m$, donde la repulsión empieza a crecer siguiendo una ley logarítmica.

b. Caso 0% - Ar

Se realiza el mismo procedimiento que en el caso anterior, para ESA_0 , pero utilizando la expresión (9.5) para la transición intergranular, y (9.1) para la región intragranular, despreciando la interacción en el plano. En la figura 9.22 se muestra un ejemplo del ajuste realizado para un campo aplicado de 20 Oe, y en la tabla 9.6 los parámetros de ajustes obtenidos para cada campo.

Tabla 9.6 – Ajustes realizados por la ecuaciones (9.5) + (9.1), para ESA_0 .

	C_1	$A(1/Oe)$	b	C_2	$h (K)$	$J(K)$	R
7 Oe	0.279	162	0.78	1.0	18.4	16.4	0.9997
14 Oe	0.277	401	0.86	1.00	19.2	14.3	0.9997
20 Oe	0.257	639	0.83	1.05	21.7	13.0	0.9998
50 Oe	0.277	2.6e3	0.83	1.00	21.0	10.2	0.9998
500 Oe	0.323	1.9e4	0.76	0.78	10.0	8.82	0.9998
2000 Oe	0.329	7.9e4	0.75	0.69	5.79	8.00	0.9993

Los parámetros C_1 y b se pueden considerar constantes con variaciones menores al 10%. Cabe destacar que los valores obtenidos para el parámetro b se corresponden con los valores obtenidos para b_1 por el modelo de la sección anterior. Por otro lado, C_2 disminuye

levemente para campos altos. La dependencia de los parámetros J y h con el campo externo se muestra en la figura 9.23.

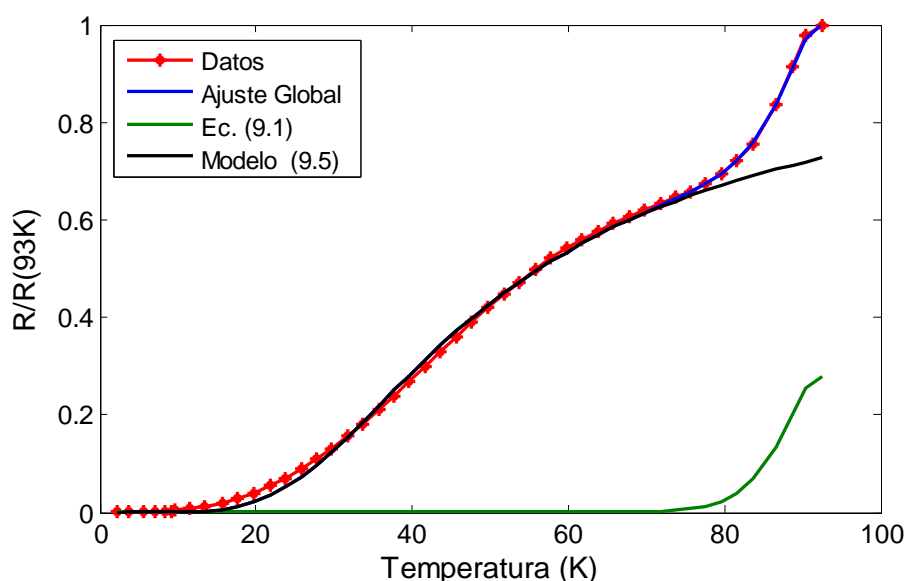


Figura 9.22 - Resistencia normalizada a $R(93K)$ en función de la temperatura, superpuesta al ajuste teórico planteado por la (9.5) + (9.1), para ESA_0 con un campo aplicado de 20 Oe.

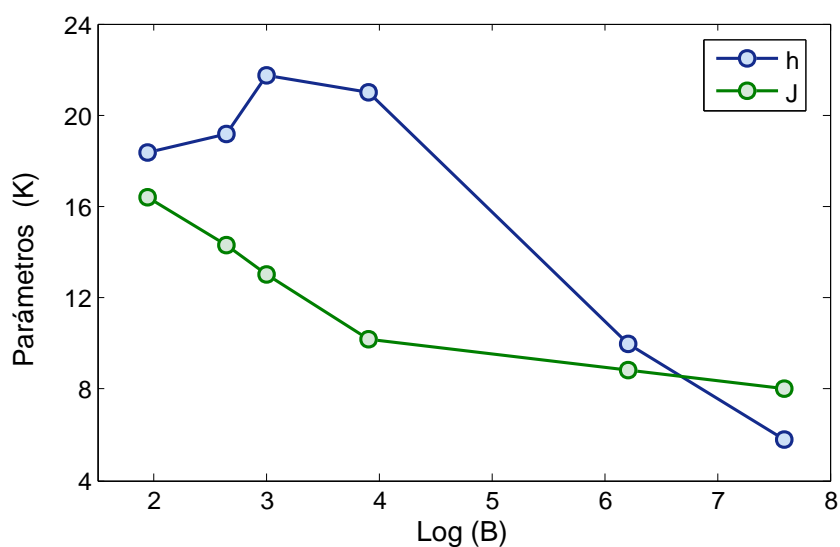


Figura 9.23 - Parámetros J y h en función del logaritmo del campo magnético obtenidos de los ajustes por (9.5) para ESA_0 .

Los valores de J ($16 - 8 K \leftrightarrow 1.38 - 0.7 meV$) en estas muestras, son un orden de magnitud inferiores al caso O_2 , decrecen con el campo B y muestran una atenuación de la pendiente a partir de $B = 50 Oe$. Los valores de h ($20 - 6 K \leftrightarrow 1.73 - 0.52 meV$) están un orden de magnitud por encima que sus correspondientes en O_2 . La evolución de h con el campo aplicado muestra un crecimiento moderado a campos débiles y un decrecimiento pronunciado para $B > 50 Oe$.

Los valores de J globalmente más bajos están asociados a la mala oxigenación de las muestras lo que, al debilitar la densidad superfluida n_s , disminuye la eficiencia de las supercorrientes en confinar espacialmente a los fluxones, confiriéndoles más plasticidad. La atenuación de la pendiente a partir de $B = 50 \text{ Oe}$ también se asocia a la penetración del flujo en los dominios superconductores, como ya se discutió en el caso de O_2 . Sin embargo, que la singularidad ocurra para el mismo valor de campo que para O_2 , no significa que el mecanismo sea el mismo. La razón por la cual el flujo penetra en estas muestras es, como se verá más adelante, de índole diferente.

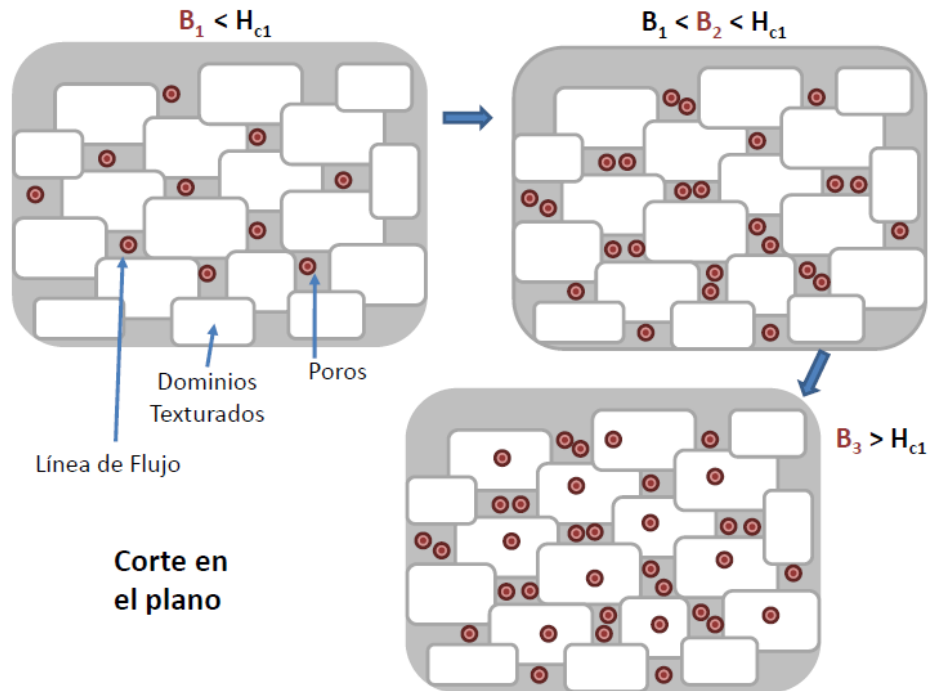


Figura 9.24 - Esquema del cambio de comportamiento de las líneas de flujo con el aumento del campo externo, para ESA_0 .

En la muestra crecida en Ar, el parámetro de anclaje h no tiene una dependencia monótona con el campo aplicado y exhibe una singularidad, para el mismo campo en que lo hace la "rigidez" J . Los primeros campos aplicados son inferiores a H_{c1} , por lo que las líneas de flujo, expulsadas de los dominios superconductores, pasan esencialmente por fuera de los dominios texturados, o sea que pasan a través de los poros (ver figura 9.24, $B_1 < H_{c1}$). Esto último implica que el campo magnético confinado en los poros sea localmente mayor al campo externo aplicado. Si llamamos f a la fracción de área ocupada por los poros en un corte normal al campo, el campo en los poros tiene un valor local promedio de $B = B_0/f$. Cuando ese valor supera H_{c1} , el flujo comienza a penetrar en los dominios (figura 9.24, $B_3 > H_{c1}$). Asociando el campo donde ocurre la singularidad (50 Oe) con la penetración del flujo desde los poros, y tomando un valor de H_{c1} de 150 Oe (Tabla 2.2), la fracción de área ocupada por los poros sería $\sim 1/3$, lo que es compatible con las imágenes SEM obtenidas para estas muestras (en un modelo de discos circulares en contacto $f = (1 - \pi/2\sqrt{3}) \approx 0.10$). Mientras el campo local no supera a H_{c1} , el anclaje por los poros es mucho más eficaz que el anclaje de los fluxones en el

interior de los dominios superconductores texturados con poca presencia de defectos, lo que explica el decrecimiento rápido de h para campos fuertes.

Ambos métodos para el análisis de $R(T, B)$ arrojan resultados consistentes. En presencia de un campo magnético, la capacidad de anclaje es mayor en oxígeno en comparación a argón. Además, se vuelve a corroborar la deficiencia de oxígeno en las muestras fabricadas en atmósfera de argón. En cuanto a los diferentes regímenes de dinámica de vórtices, a pesar de la diferencia formal entre los modelos, estos concuerdan en que en oxígeno, el anclaje pasa de un régimen individual a colectivo en la misma región del campo, mientras que en argón el anclaje es siempre de tipo individual.

9.3 – Magnetización con campo magnético aplicado para PBCO

Se realizaron medidas de magnetización en función de la temperatura con campo magnético aplicado para estudiar comparativamente ESO_{100} y ESA_{100} , es decir la influencia de la atmósfera en PBCO puro. Para ello se utilizó un magnetómetro SQUID, perteneciente al Laboratorio de Superconductividad y Magnetismo, Universidad Federal de Porto Alegre. Las medidas se realizaron entre 3 K y 300 K, con una tasa constante de variación de temperatura de 2 K/min, y campos aplicados de 20 Oe, 50 Oe, 200 Oe y 2000 Oe.

Las medidas de magnetización en función de la temperatura pueden realizarse en dos modalidades, aplicando el campo magnético luego de que la muestra se encuentra en el estado superconductor o previo a ello. En las medidas denominadas *ZFC* (“zero field cooling”), el material se enfría sin campo aplicado y se aplica el campo magnético a bajas temperaturas para registrar la medida subiendo la temperatura hasta una cierta temperatura final. Por otro lado se denomina medida *FC* (“field cooling”) cuando se enfría la muestra con campo aplicado. Se espera un comportamiento diferenciado entre ambos tipos de medida. Por ejemplo, en un superconductor, cuando los vórtices están anclados, se genera un gradiente del número de vórtices entre la superficie y el interior y con ello, un gradiente de campo magnético en la misma región que genera una corriente inducida. La magnetización resultante posee dos contribuciones: una reversible y una irreversible producto de la corriente inducida. El momento magnético aumenta a su valor máximo a medida que el campo aplicado aumenta. Pero si el campo disminuye, se invierte el sentido de la densidad de corriente próxima a la superficie de la muestra y el momento magnético se vuelve dependiente de la historia del experimento. Entonces, en el caso de un material superconductor, el momento puede ser diamagnético si la muestra se somete a un proceso *ZFC* (enfriado en campo cero) y paramagnética en un proceso *FC* (enfriado con campo).

No obstante, un paneo general reveló que no existe transición superconductor para las muestras PBCO puro. En la figura 9.25 se muestra $M(T)$ en el caso de ESO_{100} para 20 Oe y 2000 Oe. Al no existir transición, las curvas *FC* y *ZFC* se superponen.

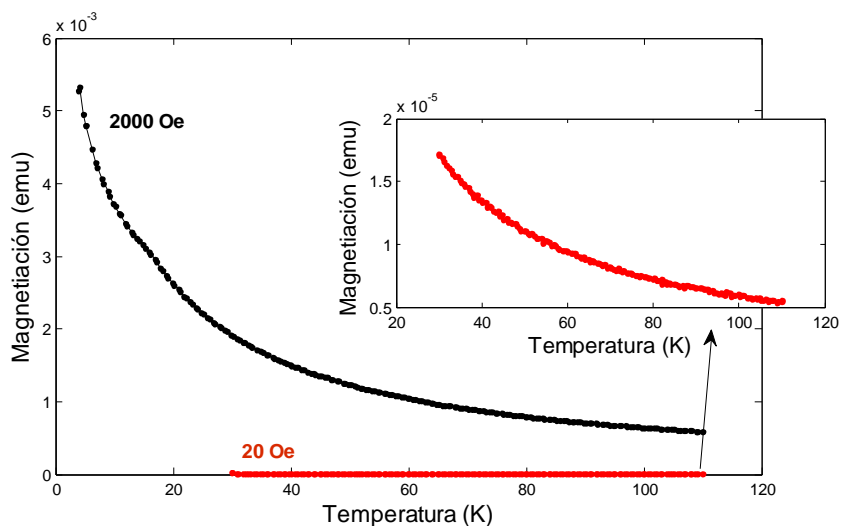


Figura 9.25 – Superposición de los resultados para distintos campos aplicados, en el caso de la muestra ESO_{100} .

En un amplio rango de temperatura se registra un comportamiento creciente de $M(T)$, que en el caso de un antiferromagnético admite, en la aproximación del campo medio, la siguiente dependencia:

$$M = \frac{2C}{T + T_N} \quad (9.8)$$

Donde T_N es la temperatura de Neel y C la constante de Curie [50]. En la figura 9.26 se muestra un comportamiento paramagnético para altas temperaturas de ESO_{100} , con su respectivo ajuste ($C = 0.075 \text{ emu K}$, $T_N = 10 \text{ K}$ para 2000 Oe). A su derecha se puede observar un gráfico log-log que muestra un cambio de comportamiento (cambio en la pendiente) aproximadamente a 16 K, correspondiente a temperatura de Neel del orden antiferromagnético (AFM) por la presencia del ión Pr [186].

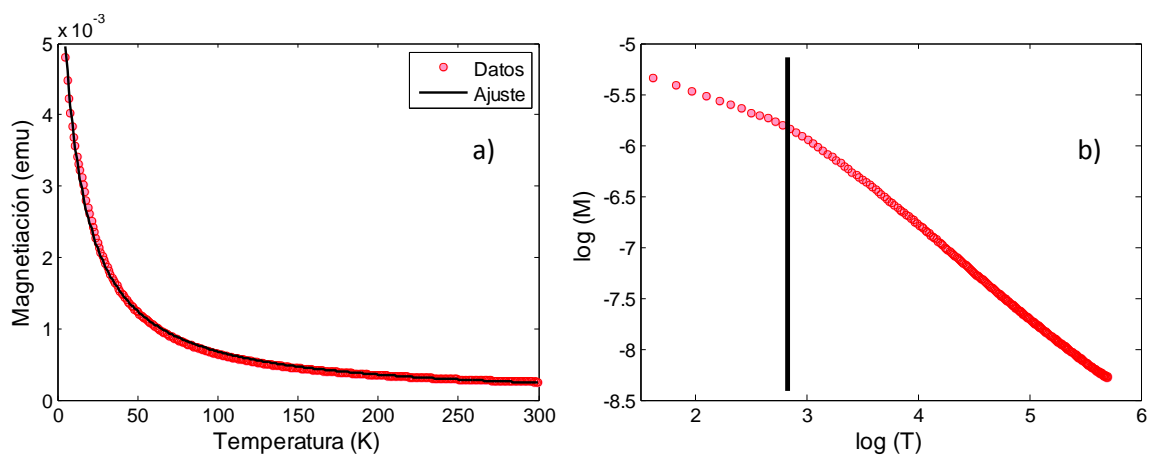


Figura 9.26 – a) Magnetización en función de la temperatura, superpuesta a un ajuste por (9.11a), b) $\log(M)$ en función de $\log(T)$, para ESO_{100} .

En el caso de ESA_{100} se realizó una medida preliminar con el campo más pequeño 20 Oe, a una tasa de $2 K/min$, donde no se observó transición superconductor pero sí una posible transición magnética a bajas temperaturas. En la figura 9.27 se muestra este comportamiento para tres campos aplicados en curvas FC y ZFC . Por debajo de $12 K$ se encuentra un cierto ordenamiento magnético. Se observa claramente la contribución diamagnética y paramagnética del momento magnético según la manera en la que se aplique el campo (diferencia entre las curvas ZFC y FC). Se realizó una curva de histéresis a una temperatura constante de $5 K$, variando el campo aplicado y registrando la magnetización. La curva (figura 9.27b) no refleja histéresis.

Si a cada curva de la figura 9.27a se le resta su respectiva contribución paramagnética (ecuación 9.8) extrapolada a la región de bajas temperaturas, se obtiene solo la contribución correspondiente de la transición magnética a bajas temperaturas (figura 9.28). Al observar la figura 9.28 se detectan dos contribuciones diferentes. La primera de ellas a temperaturas entre $17 - 18 K$, correspondiente a la temperatura de Neel para el establecimiento del orden antiferromagnético del ion Pr [186]. Este comportamiento es el mismo que se observa en ESO_{100} por un cambio de pendiente en la curvas log-log.

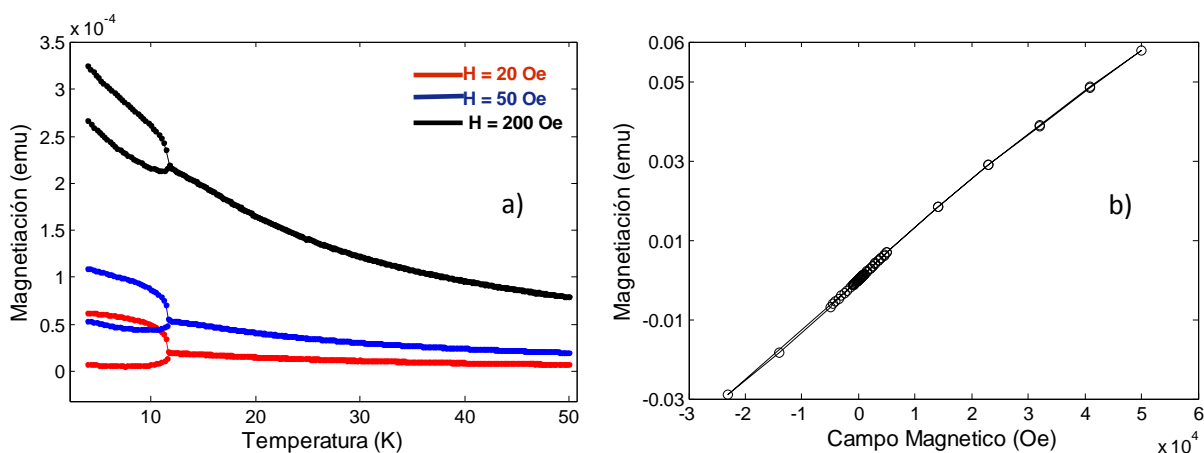


Figura 9.27 – a) $M(T)$ para ESA_{100} , para distintos campos magnéticos aplicados, y b) $M(B)$ para $T = 5 K$.

Por otro lado, se observa una segunda transición a $11.7 K$. En [85] muestran que ocurren dos transiciones magnéticas en la subred de Pr en PBCO, a $16.3 K$ y $11 K$, correspondiente a la aparición de dos picos en el calor específico, medidas de difracción de neutrones y susceptibilidad magnética.

La primera transición corresponde a un ordenamiento AFM 3D de los momentos de Pr. La componente principal de estos momentos está en el plano y las componentes normales se alinean paralelamente al eje c . La segunda transición está relacionada con un re-ordenamiento de las componentes normales de los momentos de Pr. Esta transición, ocurre aproximadamente a $11 K$ y es de primer orden. Las componentes normales de los momentos se vuelven antiparalelas en la dirección c . Este re-ordenamiento es destruido para campos altos. En efecto, si en lugar de estudiar $M(T)$, se grafica $\chi(T) = M(T)/B$ (figura 9.29) se observa un debilitamiento de la segunda transición con el aumento del campo magnético. La

separación de las curvas *ZFC* y *FC* y la temperatura de transición en la medida $M(T)$, es independiente del campo aplicado.

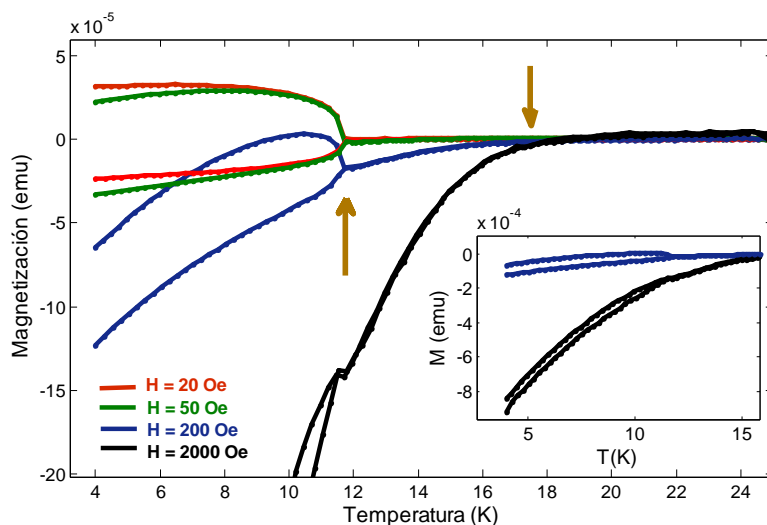


Figura 9.28 - $M(T)$ para ESA_{100} , para distintos campos magnéticos aplicados restando la contribución paramagnética en cada caso. Las flechas indican transiciones.

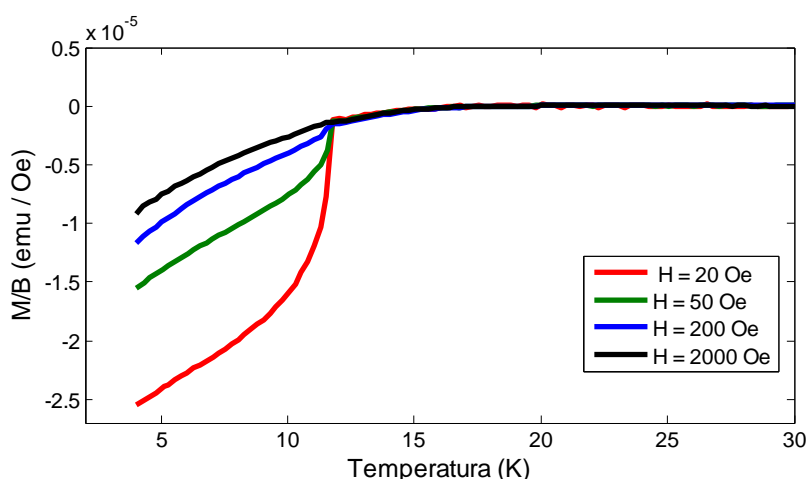


Figura 9.29 - $M(T)/B$ para ESA_{100} , para distintos campos magnéticos aplicados restando la contribución paramagnética en cada caso.

La presencia de la segunda transición solo se logra observar en las muestras crecidas en argón. Considerando que la textura (eje *c*) de las muestras en argón coincide con la dirección del campo aplicado, el efecto se potencia y es detectable, a diferencia de lo que ocurre con la muestra crecida en oxígeno, donde solo se puede detectar la transición antiferromagnética.

Se puede considerar otra hipótesis para explicar la diferencia: esta supone que en las muestras crecidas en oxígeno, el Pr se ubica en el lugar del Ba, alterando la subred de Pr, inhibiendo la segunda transición. En cambio, si en la muestra crecida en argón el Pr se ubica en el lugar correcto, generaría la situación propicia para que ocurra la segunda transición.

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

En este trabajo se realizó un estudio exhaustivo de cerámicas de la familia $\text{Pr}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ba}_3\text{Cu}_2\text{O}_{7-d}$, fabricadas a partir de dos métodos y utilizando dos atmósferas de síntesis. Para poder estudiar materiales superconductores se montó un laboratorio de superconductividad, donde se perfeccionaron técnicas de fabricación (método convencional y sol gel), caracterización estructural (difracción) y medidas de baja temperatura (medidas eléctricas y magnéticas).

Se fabricaron muestras cerámicas superconductoras de $\text{Pr}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ba}_3\text{Cu}_2\text{O}_{7-d}$, con valores de x variando de 0.0 a 1.0 con un intervalo de 0.1. Se utilizaron dos métodos de fabricación, método convencional de Reacción en Estado Sólido y método Sol Gel. A su vez, para cada método se utilizaron dos gases para la atmósfera de síntesis: Argón y Oxígeno, siendo O_2 la atmósfera convencional para la fabricación de estos materiales y Ar un gas inerte que podría evitar la formación de estructuras incorrectas. En conjunto se obtuvieron cuatro series de PrY-123.

Caracterización estructural y morfológica

Durante todo el proceso de fabricación (etapas intermedias y estado final) se realizó una caracterización micro-estructural utilizando difracción de rayos X, que permitió controlar y verificar la calidad de las cerámicas. Se confirmó la presencia de la fase correcta, perovskita compleja Re-123. A partir de la difracción en el estado final se determinaron los parámetros de red y el volumen de la celda unidad, en función del método y la concentración de Pr. En los cuatro casos se encontró que los parámetros de red a y c crecen con la concentración de Pr, mientras que b presenta una leve disminución. La ortorrombicidad (b/a) también disminuye con el incremento de Pr. En la literatura hay acuerdo del crecimiento de los tres parámetros a , b y c con la concentración de Pr, y sólo en el caso de una sustitución incorrecta de Pr en Ba, se reporta un decrecimiento de b con la concentración de Pr [121]. La caída en la ortorrombicidad (b/a) parecería estar ligada a la pérdida de superconductividad [121, 80], apoyado por otros estudios y en concordancia con lo encontrado en estas series de muestras.

La difracción por rayos X reveló comportamientos anómalos en las intensidades relativas de los picos para las muestras fabricadas en argón. Esto condujo a un estudio detallado de textura. Las muestras fabricadas en atmósfera de argón crecen con sus granos orientados, tal que el eje c de la estructura coincide con la normal de la superficie de la muestra (textura). Esto fue confirmado mediando un estudio detallado de difracción, utilizando figuras de polo y difractogramas en incidencia rasante. La baja presión parcial de oxígeno durante el proceso de fabricación genera una reducción de la temperatura del peritético, provocando que la formación de la fase y el crecimiento de los granos se produzca en presencia de fase líquida. Esta fase líquida favorece el crecimiento radial de los granos, confiriéndoles forma de plaquetas. Al prensar uniaxialmente, las plaquetas se orientan paralelas a la superficie (perpendicular a la dirección del prensado), explicando la orientación

preferencial y el mayor tamaño de grano en Ar. Además se encontró que la textura disminuye al aumentar la concentración de Pr, producto de la diferencia en la temperatura del peritético de los compuestos puros Y-123 y Pr-123. Se encuentra que mayor presión produce mayor textura, hasta un nivel de saturación de presión uniaxial.

La caracterización microestructural es complementada por microscopía electrónica de barrido que permite estudiar la morfología de los granos, distribución de tamaños y formas. En este caso se encontraron claras diferencias según la atmósfera de fabricación. Las muestras crecidas en oxígeno presentan una distribución de granos isotrópica, con tamaños del orden de $1\ \mu\text{m}$ y buena conectividad. En cambio para las muestras crecidas en argón, los granos presentan formas y tamaños irregulares, del orden de $5\ \mu\text{m}$ y con bordes más rectos (como prismas). Además parece existir una menor conectividad entre granos. Ambos tamaños de grano inferidos por microscopías discrepan con los valores estimados a partir de los anchos de difracción. Esto, junto a un comportamiento anómalo de los picos de difracción $00l$, indica la presencia de defectos intercalares en las muestras crecidas en argón. Se modificó el modelo propuesto en [40-42] para la influencia de estos defectos en la posición y anchos de difracción, agregando una distribución de tamaños en los espaciadores. El modelo se aplicó exitosamente, encontrando diferentes tipos de espaciadores, como fases parásitas PrY-214 o planos extra de óxido de cobre.

La caracterización microestructural se completa con medidas de fotoemisión (XPS) realizadas sobre tres muestras: ESO_0 , ESO_{80} y ESA_{80} , donde ESO_0 actúa como una muestra de referencia para estudiar ESO_{80} (oxígeno con alto contenido de Pr) y ESA_{80} (argón con alto contenido de Pr). Estas medidas revelaron tres aspectos muy importantes. Primero, la falta de oxígeno en las cadenas en el caso de Ar, que se infiere a partir de la desaparición del pico a bajas energías de enlace en el espectro de la región O1s, y el corrimiento del pico del Ba a mayores energías de enlace, indicando deficiencia de oxígeno. Ambos espectros también muestran mayor grado de contaminantes de superficie o de regiones con estructura tetragonal. Segundo, el estudio en dos regiones diferentes de la superficie de ESA_{80} , mediante extracción rasante y normal, permite confirmar la presencia de dos estados de oxidación diferentes en la superficie y el "Bulk". La superficie de la muestra en Ar es muy similar a los casos en oxígeno, indicando una correcta oxigenación de las cadenas, pero el Bulk es pobre en oxígeno, con mayor presencia de fase tetragonal. Por último, las diferencias entre ESO_0 y ESO_{80} muestran una leve reducción del contenido de oxígeno en las cadenas.

Los resultados obtenidos por XPS están en concordancia con las diferencias en las curvas de resistencia eléctrica obtenidas según el método de deposición de contacto. Para las muestras en oxígeno, lijar la superficie previo a la primera deposición de contactos favorece la medida. Sin embargo en argón ocurre lo contrario. Se mostraron ejemplos de como el lijado disminuye la temperatura de transición y el largo del camino percolativo de la corriente dentro de la muestra. Ambas evidencias indican un mal grado de oxigenación de la muestra dentro de los granos. En la superficie (muestra y grano) se forma una región con alto contenido de oxígeno que actúa como una barrera para la difusión al interior [139]. Para tratar de contrarrestar este efecto se planea una oxigenación en una cámara bajo presión de oxígeno. Para ello, se continúa trabajando en conseguir el equipamiento necesario.

Propiedades superconductoras

Las propiedades eléctricas y magnéticas de todas las muestras fueron caracterizadas por medidas de resistencia eléctrica en función de la temperatura, curvas corriente/voltaje y medidas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura, frecuencia y amplitud del campo aplicado. La influencia de un campo magnético DC aplicado es analizada a partir de medidas de magnetoresistencia y magnetización en función de la temperatura.

Bajo los cuatro métodos estudiados, se comprobó que la incorporación de Pr a YBCO genera un decrecimiento de la temperatura crítica, hasta anularla para concentraciones mayores a 50%. Para medidas eléctricas en muestras crecidas en oxígeno, se encontró para el método convencional un decrecimiento no monótono de T_0 (comienzo de la transición) atribuido a una mala distribución de Pr, generando regiones con diferentes concentraciones y con ello diferente T_C , también reflejadas en la presencia de más de un pico en la derivada dR/dT . Para el método sol gel el decrecimiento es monótono. La mejor distribución de Pr pudo estar facilitada por el menor tamaño de partícula permitiendo una mayor homogeneidad. En el caso de las muestras fabricadas en Ar existen transiciones no completas a partir de 20% (método convencional) y 40% (método sol gel). En el caso de medidas magnéticas se reproduce el resultado anterior, pero encontrando en todos los casos un decrecimiento monótono de T_{0M} , junto con un decrecimiento de T_{CM} para oxígeno, y una zona constante de T_{CM} a baja concentración de Pr en argón seguido de un decrecimiento a cero.

No se logró uno de los objetivos iniciales que consistía en reproducir los resultados encontrados por [39,80], donde las muestras fabricadas en atmósfera de argón conservan su temperatura crítica a pesar del incremento de Pr. En [80] el resultado se corresponde con una ortorrombicidad aún alta a alta concentración de Pr, y un nivel de oxigenación correcto determinado por análisis Rietveld. En este trabajo se demostró por diferentes medios que las muestras crecidas en Ar no logran una buena oxigenación, junto con una ortorrombicidad que disminuye con el incremento de Pr. Todavía es factible que una oxigenación bajo una cierta presión parcial de oxígeno permita recuperar los resultados anteriores. Además, todo este procedimiento se repetirá en películas delgadas una vez instalado en laboratorio de capas finas. El estudio de películas delgadas de superconductores, tiene la ventaja respecto a los superconductores cerámicos, de caracterizarse por una alta cristalinidad y orientación, lo que permite el análisis de sus propiedades fundamentales sin que afecten fenómenos asociados a la granularidad. Las cerámicas constituyen una etapa previa a su utilización como materia prima (dianas) para el depósito y estudio de capas finas, ya sea por PLD (Pulsed Laser Deposition) o por MS (Magnetron Sputtering).

Por este motivo, el estudio de la sustitución de Pr en la celda unidad de forma comparativa entre las dos atmósferas no pudo ser realizado. Sin embargo, se encontraron ciertos indicios que podrían apoyar la teoría de sustitución incorrecta. Por ejemplo, se obtiene un parámetro de red b que disminuye con la concentración de Pr, observado en situaciones donde Pr se ubica en la posición del Ba, en oposición a b crecientes donde Pr se ubica en la posición del Y. La transición magnética de bajas temperaturas que presentan ESO_{100} y ESA_{100} tienen características diferentes, ambas muestran el orden antiferromagnético del ion Pr con temperatura de Neel cerca de 17 K, pero sólo la muestra fabricada en argón presenta la segunda transición a 11 K producida por un ordenamiento antiparalelo de la sub red Pr en el

eje *c*. Una incorrecta sustitución de Pr en el sitio del Ba al fabricar en atmósfera de oxígeno, altera la sub red de Pr, pudiendo inhibir la segunda transición.

A partir de las caracterizaciones eléctricas y magnéticas se realizaron una serie de estudios sobre la naturaleza intrínseca de las cerámicas, enfocado en la influencia de la microestructura en las propiedades superconductoras. Estudiar y entender esta dependencia es importante para fines tecnológicos. Por ejemplo, un mayor conocimiento de cómo y qué tipo de anclaje favorece las propiedades superconductoras, permite desarrollar técnicas para que dicho anclaje predomine en la estructura y con ello obtener superconductores de mejor calidad. En esta línea, se estudió el comportamiento granular de las cerámicas, la influencia de Pr, la atmósfera y campo aplicado sobre la misma. Se desarrollaron modelos fenomenológicos para la dependencia de la resistividad con la temperatura en ausencia y presencia de un campo magnético aplicado, en comparación con otros métodos utilizados para analizar estas medidas. Se realizó un análisis detallado de la dinámica de vórtices y el anclaje, determinando energías de activación y la dependencia de la corriente crítica con la temperatura utilizando más de un método.

Granularidad

A partir de las medidas de resistencia eléctrica y susceptibilidad magnética se realizó un estudio de la granularidad y la intensidad de acoplamiento entre granos. Para ello se observaron las diferentes contribuciones en la curvas dR/dT y en la parte imaginaria de la susceptibilidad AC. La separación entre ambas contribuciones marca el acoplamiento entre granos. Además la presencia de más de dos picos indica inhomogeneidades en la distribución de Pr o del oxígeno, repercutiendo en ambos casos en zonas con diferente T_c , que transicionan de forma percolativa.

En las muestras crecidas en argón, la caída en $R(T)$ suele estar dominada por dos contribuciones, diferenciando la transición intra e intergranular. En el caso de oxígeno no se nota a simple vista, pero puede observarse en un pico asimétrico en dR/dT . Las transiciones son mucho más estrechas en oxígeno (entre 3 y 5 veces), y la separación entre ambas contribuciones pasa de pocos Kelvin en O_2 a decenas de Kelvin en Ar, indicando un acoplamiento entre granos más intenso en oxígeno. El ancho de la transición intragranular tiende a aumentar con el contenido de Pr. La transición intergranular se observa para altos contenidos de Pr en atmósfera de oxígeno y en todas las concentraciones para atmósfera de argón. En el caso de las medidas magnéticas se observa que las temperaturas T_{0M} y T_{cM} coinciden para las muestras fabricadas en oxígeno, pero se alteran notoriamente en argón, llegando a ser T_{cM} la mitad que T_{0M} . Tanto el Pr como el argón favorecen el desorden y la fracción de regiones no superconductoras, disminuyendo el acoplamiento entre granos.

Medidas resistivas

Utilizando una teoría basada en las fluctuaciones térmicas del parámetro de orden se estudió la temperatura T^* de apertura del pseudogap, la transición de un régimen bidimensional a tridimensional para $T > T_c$, y una forma cualitativa de estimar el comportamiento del ancho del pseudogap con la temperatura. Estos métodos solo son aplicables a bajas concentraciones de Pr en atmósfera de oxígeno, porque requieren de un

sistema dopado óptimamente, con una resistencia a temperatura ambiente que disminuye linealmente con el descenso de la temperatura. Explican el exceso de conductividad a través de un proceso activado térmicamente por una energía característica asociada al ancho del pseudogap. En el rango de Pr donde se pudo aplicar (entre 0% y 20%) se encuentra una disminución de T^* con el aumento de Pr, un estrechamiento del rango bidimensional por encima de T_c y un ancho de pseudogap con un crecimiento más abrupto también con el aumento de Pr. Todos los resultados se corresponden con las tendencias encontrados en la literatura para estos parámetros [153].

Sin embargo, el modelo anterior no permite tratar todo el espectro de casos, sino solo aquellos con un dopaje óptimo donde la teoría BCS puede ser aplicada. Por ello se propuso un modelo fenomenológico que permita abarcar todos los tipos de comportamiento y determinar una serie de parámetros relevantes para la caracterización del sistema. El modelo se basa en la hipótesis de pares preformados por debajo de una cierta temperatura característica (ancho del pseudogap), que al atravesar una segunda temperatura característica alcanzan la coherencia de fase (transición BKT) y comienzan a participar de la superconducción. El modelo probó ser adecuado para todos los tipos de comportamiento obtenidos, con muy buenos ajustes. A su vez los parámetros de ajuste están en acuerdo con el resto de los resultados obtenidos hasta el momento.

Se encontró que las muestras crecidas en oxígeno presentan una mayor tasa de scattering por fonones, correspondiente a un mayor grado de oxigenación. La presencia de oxígeno ablanda los modos fonónicos facilitando la excitación de los mismos. El tamaño de grano también influencia el espectro de fonones; menor tamaño de grano disminuye la frecuencia de excitación, contribuyendo también al ablandamiento de modo. A su vez, el dopaje con Pr aumenta la energía de los modos, siendo más difícil su excitación, consistente con [154-157]. Se encontró un nivel similar en la concentración de defectos o impurezas (levemente mayor en oxígeno) que es independiente de la concentración de Pr. Este modelo refuerza la hipótesis de falta de oxígeno en las muestras crecidas en argón, no solo por el ablandamiento de modos sino a través del aumento del número de portadores en oxígeno. En todos los casos el número de portadores disminuye con la presencia de Pr, pudiendo indicar que de alguna manera, el Pr está localizando a los portadores. El modelo también permite estudiar la energía de desacople vórtice-antivórtice. No se obtienen valores cuantitativos pero sí que la energía para disociar un par vórtice – antivórtice es mayor en oxígeno y no parece tener dependencia con Pr. Este resultado se opone a los obtenidos a partir de medidas de susceptibilidad AC en función de la frecuencia, donde la energía de activación para desanclar disminuye con la concentración de Pr.

Ambas temperaturas características obtenidas por este modelo tienen sentido físico y están dentro de lo esperado. La dependencia de la temperatura T_{KT} con el dopaje y la atmósfera se corresponde con lo observado en las medidas eléctricas y magnéticas. La temperatura correspondiente a la pre-formación del par (T^*) presenta dos regímenes diferentes según la atmósfera. Para las muestras fabricadas en argón los valores son muy altos y decrecen con la concentración de Pr; en la mayoría de las concentraciones los pares están formados a temperatura ambiente. En cambio en oxígeno T^* es similar a T_{KT} ; la formación del par y la coherencia de fase están próximas, lo que explica porqué puede aplicarse en esa región del diagrama de fase un modelo de fluctuaciones del parámetro de orden basado en

BCS. Es importante destacar que el modelo actual permite obtener estimaciones de T^* en concordancia con métodos espectroscópicos (Tunneling, Fotoemisión, etc) [158]. Se concluye poco apropiada la determinación T^* a partir de la desviación de $R(T)$ del comportamiento lineal, por presentar inconsistencias con el diagrama de fase y los niveles de dopaje de oxígeno estimados en cada muestra. El modelo propuesto en este trabajo constituye un método no espectroscópico adecuado para la determinación del T^* , aplicable para cualquier forma de la curva resistiva.

Magneto-resistencia

Se realizaron medidas de magneto-resistencia en dos muestras con baja concentración de Pr y diferentes atmósferas, para estudiar la influencia de estas últimas. Para analizar los resultados se aplicaron dos modelos. El primero de ellos es una alteración del modelo de Tinkham [177], variando la dependencia de la energía de activación de desanclaje con el campo y la temperatura. Además se emplean dos contribuciones, una para el comportamiento intragranular y otra para el intergranular. En este caso el modelo ajusta correctamente los datos, obteniendo energías de activación intergranulares del tipo $U \propto B^{-a}(1-t)^b$, con el valor de $a = 1/3$ para el caso en oxígeno y $a = 1/5$ para argón. Esto indica que los tipos de anclaje son diferentes, siendo el anclaje en oxígeno el más efectivo. Probablemente el anclaje en oxígeno sea producto de defectos puntuales aislados, próximos a un crossover a un régimen de anclaje colectivo.

Se desarrolló un segundo modelo, considerando una única línea de flujo, donde se supone que cada línea es independiente. Se postula un Hamiltoniano de la línea de flujo análogo al Hamiltoniano de Ising 1D en campo aplicado. La resistencia es proporcional al número de tramos de la línea de flujo que se mueve y con ello, depende de la "magnetización" media. De esta forma se obtuvo una expresión para modelar la transición con dos energías características, J energía de "rigidez" de la línea de flujo y h barrera energética para desanclar. Este método reveló comportamientos diferentes según la atmósfera. Para la muestra crecida en oxígeno es necesario considerar la interacción de las líneas en el plano (J'), por presentar una microestructura tal que la distancia entre líneas de flujo, para los campos aplicados, es inferior o del orden de la longitud de penetración. En argón, producto de la orientación preferencial en la dirección del campo aplicado, la longitud de penetración es menor y no es necesario considerar la interacción en el plano.

En ambos casos el parámetro J disminuye con el aumento del campo magnético aplicado. Los valores de J para O_2 son un orden de magnitud mayor que en Ar, indicando un mayor grado de oxigenación en O_2 . El aumento del campo aplicado debilita las supercorrientes, y con ello el confinamiento de las líneas de flujo, disminuyendo J . El cambio de pendiente cerca de 50 Oe para ambas atmósferas se corresponde con el ingreso de las líneas de flujo a los granos, que por estar mejor oxigenados que el intergrano, frenan el deterioro de la "rigidez" de la línea de flujo con el campo aplicado. Los valores pequeños de h en oxígeno están asociados a una baja densidad y/o eficiencia de los defectos (centros de anclaje). El cambio en el crecimiento de h a aproximadamente 50 Oe se puede explicar por un cambio del régimen de anclaje de individual a colectivo. Las condiciones de J debilitada y valores J' moderados hacen posible una deformación del haz de fluxones aprovechando mejor el volumen intergranular, mejorando la capacidad de anclaje. En cambio, en las muestras

crecidas en Ar, el parámetro de anclaje h no tiene una dependencia monótona con el campo aplicado y exhibe una singularidad para el mismo campo que lo hace la "rigidez" J . Para los campos aplicados más débiles, las líneas de flujo se canalizan a través de los poros. Cuando el campo efectivo en los poros sobrepasa el campo crítico, el flujo comienza a penetrar en los dominios, donde el anclaje es mucho menos eficaz que en los poros, explicando un decrecimiento rápido de h para campos fuertes. Para el caso en oxígeno la interacción en el plano J' sigue un comportamiento esperado con el campo aplicado, al aumentar B , decrece la distancia entre líneas adyacentes y J' aumenta.

Dinámica de vórtices y estudio de la corriente crítica

Por último, a partir de curvas corriente voltaje y medidas magnéticas para diferentes frecuencias y campos aplicados se realizó un estudio de dinámica de vórtices. Se estimaron los comportamientos de las corrientes críticas en función de la temperatura (por tres métodos), y las energías de anclaje. Además, se incluyó el comportamiento granular analizando las distribuciones de corrientes críticas.

La dependencia en temperatura de la corriente crítica se caracteriza por un exponente, próximo a 4 para las muestras crecidas en oxígeno y a 2.2 para las muestras crecidas en argón. Esto se infiere a partir de dos técnicas de medida independientes: medidas corriente/voltaje y susceptibilidad AC. Un menor exponente indica un anclaje más débil, en concordancia con lo encontrado a partir de las medidas en campo aplicado. La corriente crítica a temperatura nula disminuye con la concentración de Pr para ambas atmósferas. La magnitud de las corrientes críticas también es menor en argón. Se concluye que el modelo propuesto por Anderson y Kim, ampliamente utilizado en la literatura, subestima la corriente crítica a temperatura nula pero predice correctamente la dependencia en temperatura (exponente) para estos casos. Para muestras policristalinas se considera más adecuado utilizar el modelo de distribución de corrientes críticas, y estudiar como varía la media de la distribución y su varianza con la temperatura. Las energías de activación del régimen de arrastre de flujo son un orden de magnitud menor en argón en comparación a oxígeno, y decrecen con la concentración de Pr en ambas atmósferas. Ambos efectos puede atribuirse a dos fenómenos. Por un lado la diferencia de centros de anclaje: el anclaje más efectivo en oxígeno aumenta la energía de activación. Por otro lado esto puede deberse a una diferencia de anisotropía: las muestras crecidas en argón presentan mayor anisotropía, producto del bajo contenido de oxígeno en las cadenas, resultando en una energía de activación menor.

Conclusión General

La puesta a punto de los métodos de fabricación y el equipamiento de medida representan una gran contribución al área. Hasta el momento no se contaba con equipamiento para la determinación de características eléctricas y magnéticas de cualquier tipo de material. Dentro de los aportes más importantes en el área instrumental se destaca la fabricación de un susceptómetro magnético. Este sistema permite medir contribuciones de cualquier muestra magnética, pudiendo utilizarse en el estudio de materiales en general. Al día de hoy se han perfeccionado los detalles del proceso de fabricación, lo que permite replicarlo en otros laboratorios. En el correr de este año se pretende fabricar un susceptómetro calibrado capaz

de realizar medidas cuantitativas, lo que permite obtener otro tipo de información, como ser la fracción de muestra superconductor. Para ello se debe diseñar y un construir un sistema de mayor dimensión y complejidad (mencionado en el capítulo 4). Además, la adaptación al sistema de bajas temperaturas es de mayor dificultad.

En conclusión, se implementó un método que permite fabricar muestras policristalinas altamente texturadas, basado en el control de la atmósfera de fabricación (Ar), con un alto grado de reproducibilidad. La presencia de textura se busca en este tipo de cerámicas ya que permite alcanzar densidades de corriente crítica más elevadas, uno de los requisitos más importantes para aplicaciones tecnológicas. A su vez, el protocolo de fabricación es fácilmente transferible a escala industrial. No obstante, queda por resolver el problema de la oxigenación, una de las líneas de trabajo prioritarias durante el próximo año. Un segundo resultado a destacar es el desarrollo y la aplicación de un modelo basado en la hipótesis de preformación de pares en la región del pseudogap. Este escenario es todavía objeto de controversia dentro de la comunidad de la física de los HTS. Este modelo arrojó muy buenos resultados, reproduciendo todos los comportamientos resistivos observados y en consistencia con las diferentes técnicas aplicadas, reforzando la hipótesis de preformación de pares. Inclusive, cabe destacar, que la mayoría de las técnicas utilizadas para validar esta hipótesis implican medidas en monocristales muy puros, y no en policristales como en el presente trabajo. Además, se estudian comparativamente varios modelos de la literatura, para analizar la dinámica de vórtices y el tipo de anclaje según la atmósfera, seleccionando los más apropiados para este tipo de muestras. Por último se formuló un modelo para el estudio de la magnetoresistencia, que permite cuantificar la rigidez efectiva de una línea de flujo y el anclaje promedio en la muestra, y su variación con el campo aplicado. Los resultados obtenidos son consistentes con variantes de otras técnicas desarrolladas en la literatura y además, complementarios.

APÉNDICE A

MODELO: INTERCALARES ALEATORIOS

Siguiendo el modelo descrito en [40-43], introduciendo una distribución Gaussiana para el espesor del espaciador, se determinan dos ecuaciones para: la desviación de la posición de los picos de Bragg y el cambio en el ancho a mitad de altura.

Se considera el sistema formado por dos compuestos similares, intercalados aleatoriamente en la dirección c : una red anfitrión de eje c_0 (tipo 0), y un huésped (tipo I) de eje $c \neq c_0$. Sea Δ la diferencia entre los parámetros c y c_0 , Δ_0 su valor medio y σ su varianza. Por ejemplo la red anfitrión puede ser PrY-123 y el huésped el compuesto PrY-214. Sea α la concentración de celdas huésped. Entonces, la primera celda unidad en la posición $z_0 = 0$ puede ser del tipo 0 con probabilidad $1 - \alpha$, o del tipo I con probabilidad α . Las posiciones de las celdas subsiguientes constituyen una sucesión markoviana, donde cada posición depende de la realización de los pasos anteriores:

$$\begin{cases} z_1 = c & \text{prob } \alpha \\ z_1 = c_0 & \text{prob } 1 - \alpha \end{cases} \rightarrow \begin{cases} z_2 = 2c & \text{prob } \alpha^2 \\ z_2 = c_0 + c & \text{prob } (1 - \alpha)\alpha \\ z_2 = 2c_0 & \text{prob } (1 - \alpha)^2 \end{cases} \rightarrow \text{etc}$$

Donde z_1 es la posición donde comienza la segunda celda, z_2 la tercera, etc. La probabilidad de que la celda unidad N se encuentre en la posición z para un espaciador fijo, se expresa en términos del paso anterior:

$$P(z_N) \equiv P_N(z) = (1 - \alpha)P_{N-1}(z - c_0) + \alpha P_{N-1}(z - c_0 - \Delta)$$

Ahora se considera una distribución Gaussiana en el parámetro Δ , con valor medio Δ_0 y varianza σ :

$$p(\Delta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{(\Delta - \Delta_0)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (A.1)$$

Para un espaciador distribuido se obtiene:

$$P_N(z) = (1 - \alpha)P_{N-1}(z - c_0) + \alpha P_{N-1}(z - c_0 - \Delta)p(\Delta) \quad (A.2)$$

El primer término de la sucesión se escribe entonces:

$$P_1(z) = (1 - \alpha)\delta(z - c_0) + \alpha\delta(z - c_0 - \Delta)p(\Delta) \quad (A.3)$$

En el cálculo de la amplitud difractada interviene la transformada de Fourier de la probabilidad P . La transformada de Fourier de (A.2) es:

$$P_N(q) = P_1(q)^N$$

Donde $P_1(q)$ es la transformada de Fourier de (A.3):

$$P_1(q) = (1 - \alpha)e^{-iqc_0} + \alpha e^{-iq(c_0+\Delta)}p(\Delta)$$

Promediando sobre la distribución de Δ :

$$\begin{aligned} \langle P_1(q) \rangle_{\Delta} &= e^{-iqc_0} \left[1 - \alpha + \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int \alpha e^{-iq\Delta} e^{-(\Delta-\Delta_0)^2/2\sigma^2} d\Delta \right] \\ &= e^{-iqc_0} \left[1 - \alpha + \alpha e^{-iq\Delta_0} e^{-q^2\Delta_0^2/2} \right] \end{aligned}$$

Definiendo $\beta = e^{-q^2\Delta_0^2/2}$, la probabilidad total promediada es

$$P_N(q) = e^{-iqNc_0} [1 - \alpha + \alpha\beta e^{-iq\Delta_0}]^N \quad (A.4)$$

Siguiendo [40-43], pero utilizando la generalización (A.4) se obtienen las dos expresiones para la desviación en la posición de los picos y el ensanchamiento de los mismos. El procedimiento consiste en determinar la amplitud difractada como la transformada de Fourier de la densidad de electrones $f(z)$, es decir sumando las contribuciones de los factores de estructura para cada plano $f_N(q)$, afectados de su factor de fase:

$$A(q) = \int dz f(z) e^{-iqz} = \sum f_N(q) e^{-iqz_N}, \quad q = 4\pi \sin \theta / \lambda$$

Donde λ es la longitud de onda de la radiación, θ el ángulo de difracción y q el número de onda correspondiente. Para un cristal perfecto la amplitud presenta máximos para $q = n2\pi/c$, con n el orden de difracción, y c el parámetro de red. En el caso de la presencia de defectos intercalares la amplitud $A(q)$ se promedia sobre la distribución $P_N(z)$. La naturaleza tipo 0 o 1 de la celda que crece, y su posición z_N son eventos aleatorios independientes, por lo que se puede factorizar los promedios.

$$\langle A(q) \rangle = \overline{f_{CU}(q)} \sum \langle e^{-iqz_N} \rangle = \overline{f_{CU}(q)} \sum \int dz P_N(z) e^{-iqz_N} = \overline{f_{CU}(q)} \sum P_N(q)$$

Donde $\overline{f_{CU}(q)}$ es el factor de estructura medio de la celda unidad.

$$\langle A(q) \rangle = \overline{f_{CU}(q)} \sum e^{-iqNc_0} [1 - \alpha + \alpha\beta e^{-iq\Delta_0}]^N \quad (A.5a)$$

La diferencia con un cristal perfecto radica en el coeficiente complejo que afecta el factor de fase dentro de la suma en (A.5a), que en lugar de valer 1 es un número complejo cuyo módulo decrece con N . Esto contribuye a una desviación no monótona de los picos y a la evolución anómala del ancho de los mismos.

El pre factor puede ser escrito en términos de módulo y fase:

$$\begin{aligned} 1 - \alpha + \alpha\beta e^{-iq\Delta_0} &= R(q) e^{-i\varphi(q)} \\ R(q) &= \sqrt{[1 - \alpha(1 - \beta)]^2 - 2\alpha(1 - \alpha)\beta(1 - \cos q\Delta_0)} \\ \varphi(q) &= \tan^{-1} \left[\frac{\sin q\Delta_0}{(1 - \alpha)/\alpha\beta + \cos q\Delta_0} \right] \end{aligned}$$

La amplitud difractada (A.5a) se escribe entonces como:

$$\langle A(q) \rangle = \overline{f_{CU}(q)} \sum e^{-iN(qc_0 + \varphi(q))} [R(q)]^N \quad (A.5b)$$

Los máximos de difracción verifican $\phi(q) = qc_0 + \varphi(q) = 2n\pi$, entonces la posición del nuevo pico está dada por:

$$q = -\frac{1}{c_0} \varphi(q) + \frac{2n\pi}{c_0} \rightarrow \partial q = q - q_n = -\frac{1}{c_0} \varphi(q)$$

$$\partial q = -\frac{1}{c_0} \tan^{-1} \left[\frac{\sin q \Delta_0}{(1 - \alpha)/\alpha\beta + \cos q \Delta_0} \right] \quad (A.6)$$

Para calcular el ensanchamiento de los picos se evalúa primero la suma geométrica en la amplitud (A.5b).

$$\sum e^{-iN(\phi(q))} [R(q)]^N = \frac{1}{1 - R(q)e^{-i\phi(q)}}$$

La intensidad difractada es

$$I(q) = |\langle A(q) \rangle|^2 = \frac{|\overline{f_{CU}(q)}|^2}{1 + R^2(q) - 2R(q) \cos \phi(q)}$$

En las posiciones del máximo definidas por $\phi(q_0) = 2n\pi$, la intensidad está afectada por un factor $1/(1 - R)^2$; se quiere calcular la desviación angular para la cual la intensidad cae a la mitad de su valor en el pico, es decir:

$$2(1 - R)^2 = 1 + R^2(q_0) - 2R(q_0) \cos \phi(q_0)$$

$$\phi(q) = 2n\pi + \Delta\phi$$

$$(1 - R)^2 = 2R(1 - \cos d\phi)$$

$$\Delta\phi = \cos^{-1} \left(1 - \frac{(1 - R)^2}{2R} \right)$$

La variación en Δq esta dada por $\Delta\phi/c_0$. A partir de la relación entre θ y q se obtiene la expresión para $\Delta\theta$. El ancho a mitad de altura es $2\Delta(2\theta) = 4\Delta\theta$.

$$FWHM = 4\Delta\theta = \frac{\lambda}{c_0\pi \cos \theta} \cos^{-1} \left(1 - \frac{(1 - R)^2}{2R} \right)$$

A dicha expresión se le deben agregar dos correcciones: el ancho instrumental y la contribución por el tamaño de grano. Teniendo la precaución de siempre trabajar con tamaños corregidos por el ancho instrumental, el tamaño de grano t se corrige sumando la contribución de Scherrer.

$$FWHM = \frac{\lambda}{\cos \theta} \left[\frac{1}{t} + \frac{1}{c_0\pi} \cos^{-1} \left(1 - \frac{(1 - R)^2}{2R} \right) \right] \quad (A.7)$$

Las ecuaciones A.6 y A.7 describen los comportamientos para las posiciones y anchos de los picos en términos de la concentración de defectos, su espesor medio y su varianza.

APÉNDICE B

MODELO FENOMENOLÓGICO PARA $R(T, B)$.

En este apéndice se detalla el desarrollo matemático del modelo planteado en el capítulo 9, sección 9.2. Se describe al superconductor como un aglomerado de granos superconductores, con fase normal o con propiedades superconductoras deterioradas en el intergrano, que actúa como punto de anclaje. Se desarrolla un modelo unidimensional sobre una línea de flujo.

Se supone que la línea de flujo está dividida en segmentos (i) que pueden estar anclados o en movimiento. Los $S_i = \pm 1$ indican si el segmento se mueve (+) o si permanece anclado (-).

$$\begin{aligned} S_i = +1 & \quad \text{Segmento del fluxón libre (disipa)} \\ S_i = -1 & \quad \text{Segmento del fluxón anclado} \end{aligned}$$

El sistema corresponde a un modelo de Ising 1D ferromagnético en campo externo.

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j + h \sum_i S_i \quad (B.1)$$

El parámetro de acoplamiento J (positivo) es la energía que caracteriza la “rigidez” de la línea de flujo y que penaliza el desplazamiento mutuo entre segmentos adyacentes (se podría pensar como un módulo de cizallamiento). El parámetro de “campo externo” h (también positivo) es la energía de la barrera de anclaje, que se opone el movimiento del segmento. En realidad cada segmento puede estar sobre un punto de anclaje o no, y no todos los puntos de anclaje tienen la misma energía de anclaje. El parámetro h es entonces un promedio de energía de anclaje por segmento (por unidad de longitud) que depende de la distribución de los puntos de anclaje y de sus energías. La suma se realiza sobre primeros vecinos, refiriéndose a celdas o granos adyacentes. El Hamiltoniano se puede re-escribir como:

$$H = - \sum_{\langle i,j \rangle} \left(J S_i S_j - \frac{h(S_i + S_j)}{2} \right)$$

A partir del Hamiltoniano se calcula la función de partición, y a partir de esta la magnetización ($\langle S \rangle$) asociada. La resistencia es proporcional al número de trozos de fluxoide que se mueven, denominado n_+ , y la magnetización $\langle S \rangle$ es igual a la diferencia entre n_+ y n_- . Entonces:

$$\langle S \rangle = n_+ - n_- = 2n_+ - 1 \rightarrow n_+ = \frac{1 + \langle S \rangle}{2} \quad (B.2)$$

La expresión de la función de partición es:

$$Z = \text{Tr}(e^{-\beta H}) = \text{Tr} \left(\prod_{\langle i,j \rangle} e^{\beta \left(J S_i S_j - \frac{h(S_i + S_j)}{2} \right)} \right)$$

El término dentro de la productoria puede ser expresado como el valor esperado en los estados S_i y S_j de la matriz de transferencia T .

$$e^{\beta \left(J S_i S_j - \frac{h(S_i + S_j)}{2} \right)} = \langle S_i | T | S_j \rangle \quad (B.3)$$

$$Z = \sum_{\{S_i\}} \langle S_1 | T | S_2 \rangle \langle S_2 | T | S_3 \rangle \dots \langle S_{N-1} | T | S_N \rangle + c \text{ ciclicas} = \text{Tr}(T^N)$$

De acuerdo con la relación (B.3), la matriz T adquiere la forma:

$$T = \begin{pmatrix} e^{\beta(J-h)} & e^{-\beta J} \\ e^{-\beta J} & e^{\beta(J+h)} \end{pmatrix}$$

Si λ_1 y λ_2 son los valores propios de la matriz T , la función de partición resulta en:

$$Z = \lambda_1^N + \lambda_2^N$$

En el límite termodinámico ($N \rightarrow \infty$), la dinámica está determinada por el mayor de los valores propios, la expresión de Z es entonces:

$$Z = \left[e^{\beta J} \cosh(\beta h) + \sqrt{\cosh^2(\beta h) e^{2\beta J} - 2 \sinh(2\beta J)} \right]^N \quad (B.4)$$

La magnetización está definida por:

$$\langle S \rangle = -\frac{1}{N\beta} \frac{\partial \log Z}{\partial h} = -\frac{1}{\beta \lambda_1} \frac{\partial \lambda_1}{\partial h}$$

Definiendo α como

$$\alpha = 2 \sinh(2\beta J) / \cosh^2(\beta h) e^{2\beta J}$$

La magnetización adquiere la forma:

$$\langle S \rangle = -\frac{1}{\beta \lambda_1} \frac{\partial \lambda_1}{\partial h} = \frac{e^{\beta J} \sinh(\beta h) \left(\frac{1 + \sqrt{1 - \alpha}}{\sqrt{1 - \alpha}} \right)}{e^{\beta J} \cosh(\beta h) (1 + \sqrt{1 - \alpha})} = \tanh(\beta h) \left(\frac{1}{\sqrt{1 - \alpha}} \right)$$

Finalmente, para la fracción de segmentos libres se obtiene:

$$n_+ = \frac{1}{2} \left[1 - \tanh(\beta h) \frac{1}{\sqrt{1 - 2 \sinh(2\beta J) / \cosh^2(\beta h) e^{2\beta J}}} \right]$$

y, utilizando relaciones entre las funciones hiperbólicas:

$$n_+ = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{1}{\sqrt{1 + (e^{-2\beta J} / \sinh(\beta h))^2}} \right] \quad (B.5)$$

Para intensidades de campo elevadas comienza a ser relevante la interacción entre las líneas de flujo. Para tener en cuenta este aspecto se puede considerar un término extra en el Hamiltoniano, que incluya la interacción (J') entre segmentos de flujo adyacentes en el plano

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j + h \sum_i S_i - J' \sum_{\langle i,k \rangle}^{\text{plano}} S_i S_k$$

Para no perder la simplicidad del método de la matriz de transferencia se considera una aproximación de campo medio para la interacción en el plano. Si z es el número de coordinación, entonces:

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j + h \sum_i S_i - J' z \langle S \rangle \sum_i S_i = -J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j + (h - J' z \langle S \rangle) \sum_i S_i$$

Se recupera el mismo Hamiltoniano de la parte anterior con un campo efectivo $h_{ef} = h - J' z \langle S \rangle$. Una forma de abordar este tipo de ecuación implícita es de forma iterativa. En este caso se utiliza la expresión (B.6a), donde para $\langle S \rangle$ se toma la primera aproximación calculada en (B.6b), limitando el cálculo a la primera iteración

$$n_+ = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{1}{\sqrt{1 + (e^{-2\beta J} / \sinh \beta (h - J' z \langle S \rangle))^2}} \right] \quad (B.6a)$$

$$\langle S \rangle = - \frac{1}{\sqrt{1 + (e^{-2\beta J} / \sinh(\beta h))^2}} \quad (B.6b)$$

REFERENCIAS

- [1] Bednorz, J. G. and Müller, K. A. *Z. Phys. B.*, 1986, vol. 64, p. 189-193.
- [2] Wu, M. K. et al. *Phys. Rev. Lett.*, 1987, vol. 58, p. 908-910.
- [3] Mamalis, A. G. *International Journal of Inorganic Materials*, 2000, Vol. 2, p. 623-633.
- [4] Sharma, D., et al. *J. Supercond. Nov. Magn.*, 2011, vol. 24, p. 205-209.
- [5] Sharma, D., Kumar, R., and Awana, V. P. S. *Solid State Commun.*, 2012, vol. 152, p.941.
- [6] Khurram, A. A. et al. *Supercond. Sci. Technol*, 2007, vol. 20, p.742.
- [7] Lindenhovius, J. L. H. et al. *IEEE Trans. Appl. Superconductivity*, 2000, vol. 10, p. 975.
- [8] Glowacki, B. A., Majoros, M., Vickers, M. E., and Zeimetz, B. arXiv:cond-mat/0109085v1 (2001).
- [9] Beales, T. P., Jutson, J., Lay L. L. and Molgg, M. *J. Mater. Chem*, 1997, vol.7, p. 653.
- [10] Ma, Y., et al. *Physica C*, 2009, vol. 469, p. 651.
- [11] Matsumoto, A., Kitaguchi, H., Kumakura, H. and Togano, K. *IEEE Trans. Appl. Superconductivity*, 2001, vol. 11, p. 3046.
- [12] Li, S., et al. *Physica C*, 1997, vol. 279, p. 265
- [13] Kumakura, H., et al. *IEEE Trans. Appl. Superconductivity*, 1999, vol. 9, p. 1804.
- [14] Awana, V. P. S. *J. Phys.: Condens. Matter*, 1991, vol. 3, p. 8893.
- [15] Kumar, J., Sharma, D., Ahluwalia, P. K. & Awana, V. P. S. *Mater. Chem. Phys.*, 2013, vol. 139, no. 2, p. 681-688.
- [16] Bondarenko, S. I., Shablo, A. A., Pavlov, P. P., and Perepelkin, S. S. *Physica C: Superconductivity*, 2002, Vol. 372-376, p. 158-161.
- [17] Grant, P. M. et al. *Phys. Rev. B.*, 1987, vol. 35, p. 7242 - 7244.
- [18] Cava, R. J. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2000, vol. 83, p. 5-28.
- [19] Maple, M. B. et al. *Physica B + C.*, 1987, vol. 148, p. 155.
- [20] Skakle, J. M. S. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 1998, vol. 23, p. 1-40.
- [21] Khomskii, D. *Physica B: Condensed Matter*, 1994, vol 199-200, p. 328-329
- [22] Akhavan, M. *Physica B.*, 2002, vol. 321, p. 265-282.
- [23] Araujo-Moreira, F. M., et al. *Physica C.*, 2000, vols. 341-348, p. 413-416.
- [24] Araujo-Moreira, F. M., et al. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2001, vols. 226-230, p. 283-284.
- [25] Blackstead, H. A., et al. *Phys. Lett. A.*, 1995, vol. 207, p. 109-112.
- [26] Blackstead, H. A., et al. *Phys. Rev. B.*, 1996, vol. 54, no. 9, p. 6122-6125.
- [27] Araujo-Moreira, F. M., et al. *Physica B.*, 2000, vols. 284-288, p. 1033-1034.
- [28] Zou, Z., Ye, J., Oka, K., Nishihara, Y. *Phys. Rev. Lett.*, 1998, vol. 80, p. 1074.
- [29] Singh, V., Kashyap, S. C. *Bull. Mater. Sci.*, 1996, vol. 19, no. 4, p. 615.
- [30] Poon, T. C., Gao, J. *Mod. Phys. Lett. B*, 1995, vol. 9, p. 1595.

- [31] Vovk, R. V. et al. *Supercond. Sci. Technol*, 2013, vol. 26, no. 8, p. 085017.
- [32] Boehnke, U. C. et al. *Phys. Stat. Sol.*, 1990, vol. 120, p. 557566.
- [33] Sharma, P. K., Kumar, S., Dolia, S. N., Singhal, R. K. *AIP Conf. Proc.* 2011, vol. 1349, p. 905.
- [34] Elsabawy, K. M., Abou-Sekkina, M. M. *Eur. Chem. Bull.* 2012, vol. 1, no. 11, p. 455.
- [35] Booth, C. H. et al. *Phys. Rev. B*, 1994, vol. 49, p. 3432.
- [36] Usagawa, T. et al. *Advances in Superconductivity X*, Springer, Japan, 1998, p. 1073.
- [37] Triscone, J. M. et al. *Phys. Rev. Lett.* 1990, vol. 64, no 7, p. 804.
- [38] Ariosa, D., Beck, H. *Phys. Rev. B*, 1991, vol. 43, p. 344.
- [39] Stari, C., et al. *Jour. Alloys and Comp.*, 2012, vol. 528, p. 135-140.
- [40] Ariosa, D., Tsaneva, V. N., Barber, Z. H. *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, 2005, vol. 15, no. 2, p. 2993. Part 3.
- [41] Cancellieri, C., Lin, P. H., Ariosa, D., Pavuna, D. *Phys. Rev. B*, 2007, vol. 76, p. 174520.
- [42] Ariosa, D., Cancellieri, C., Lin, P. H., Pavuna, D. *Phys. Rev. B*, 2007, vol. 75, p. 184505.
- [43] Pieper, M. W., Wiekhorst, F., Wolf, T. *Phys. Rev. B*, 2000, vol. 62, p. 1392.
- [44] Prester, M. *Sup. Sc. Tech.* 1998, vol. 11, no. 4, p. 334.
- [45] Rivera, V. A. et al. *JETP Letters*, 2009, vol. 90, no. 5, p. 408 - 411.
- [46] Chen, D. X., Pardo, E., Sanchez, A. and Bartolomé, E. *App. Phys. Lett.*, 2006, vol. 89, p. 072501.
- [47] Roses-Innes, E.H. and Rhoderick, A.C. *Introduction to Superconductivity*. 2nd Ed. Gran Bretaña:Pergamon Press, (1994).
- [48] <https://trinoceronte.wordpress.com/2014/06/24/diez-malentendidos-en-fisica/2/03/2015>.
- [49] Tinkham, M. *Introduction to superconductivity*. Mc. Graw-Hill, Inc., (1996) 2a. Ed.
- [50] Ashcroft, N.W. and Mermin, N.D. *Solid State Physics*, Saunders College 1976, Philadelphia.
- [51] Poole, Ch., Farach, H. and Creswick, R. *Superconductivity*. 2nd. California: Academic Press, (2007).
- [52] <http://www.migui.com/ciencias/fisica/efectos-cuanticos-en-la-levitacion-magnetica.html> 2/03/2015.
- [53] Azambuza, P. Tesis de Maestría, Universidad Estatal de Porta Grossa, Brasil (2008).
- [54] Parra, C. Tesis de Doctorado, Universidad Nacional de Colombia (2010)
- [55] Castro, A. J. Tesis de Maestría, Universidad Federal de San Carlos, Brasil (2001).
- [56] Mesquita de Olivera, T. Tesis de maestría en física, Universidad Estatal de Campinas, Brasil, (2005).
- [57] Rodríguez León, O. Tesis de Doctorado, Universidad Nacional de Colombia, (2013).
- [58] Vanderlei Deimling, C. Tesis de Doctorado, Universidad federal de San Carlos, Brasil. (2010).

- [59] Pål Erik Goa et al. *Supercond. Sci. Technol.* 2001, vol. 14, p. 729–731
- [60] Tozan, S. Tesis maestría en física. İzmir Institute of Technology, Turquía (2010).
- [61] Bardeen, J. and Stephen, M. J. *Phys. Rev.* 1965, vol. 140, p. A1197–A1207.
- [62] Kim, Y. B., Hempstead, C. F. and Strnad, A. R. *Phys. Rev.* 1965, vol. 139.4A, p. A1163.
- [63] Anderson, P. W. and Kim, Y. B. *Rev. Mod. Phys.*, 1964, vol. 36, p. 39.
- [64] Campbell, A. M., Events, J. B. and Dew-Hughes, D. *Phil. Mag.*, 1968, vol. 18, p. 313.
- [65] Blatter, G. et al. *Rev. Mod. Phys.* 1994, vol. 66, p. 1125.
- [66] Dew-Hughes, D. *Philosophical Magazine*, 1974, vol. 30, no 2, p. 293-305.
- [67] Vinokur, V. and Baturina, T. Symposium on *Spin Physics and Nanomagnetism* Chudnovsky-Fest, March 13-14, 2009.
- [68] Loram, J. W., Mirza, K. A., Cooper, J. R., and Liang, W. Y. *Physical Review Letters*, 1993, vol. 71, no. 11, p. 1740–1743.
- [69] Lee, P. A., Nagaosa, N., & Wen, X. G. *Reviews of modern physics*, 2006, vol. 78, no 1, p. 17.
- [70] Roa-Rojas, J. *Momento: Review of Physics*, 2001, vol. 22, p. 41.
- [71] Lera, F. et al. *Bol. Socesp. Ceram. Vidr.*, 1991, vol. 30, p. 449-454.
- [72] Hoppler, J. Tesis de doctorado. Universidad de Frizburgo, Suiza (2009).
- [73] Levy de Castro, F. G. Tesis de Licenciatura, instituto Balseiro, Argentina (2001).
- [74] Borda, N. Apuntes de Física experimental II, Instituto Balsero (2009).
- [75] Castro, H. Tesis Doctoral, Universit´e de Lausanne, 1995.
- [76] Clem, J. R. *Physica C: Superconductivity*, 1988, vol. 153–155, Part 1, p. 50 – 55.
- [77] Liang, R., Bonn, D. A., Hardy, W. N. *Physical Review B*, 2006, vol. 73, no 18, p. 180505; Cava et al. *Physica C*, 1988, vol. 156, p. 523.
- [78] Phillips, J. *Physics of high-Tc superconductors*. Elsevier, 2012.
- [79] Castaño Linares, O. Tesis de doctorado en Ciencias Químicas, Universidad autónoma de Barcelo, España (2004).
- [80] Stari, C. Tesis de Doctorado en Física, Universidad Federal de San Carlos, Brasil (2006)
- [81] Haugan, T. J., et al. *Advances in Research and Applications*, 2005, vol. 49, p. 193.
- [82] Brass, S. G. and Ghandehari, M. H. *Appl. Phys. Lett.* 1988, vol. 53, no. 22, p. 2235-2237.
- [83] Booth, C. H., et al. *Mat. Rec. Soc. Symp.* 1993, Proc. 307, p. 117.
- [84] Kebede, A., et al. *Phys. Rev. B.* 1989, vol. 40, p. 4453-4462.
- [85] Uma, S., et al. *J. Phys: Condens. Matt.*, 1998, vol. 10, p. L33-L39.
- [86] Matsuda, A. et al. *Phys. Rev. B*, 1988, vol. 38, p. 2910; Neumeier, J.J. et al. *Phys. Rev. Lett.* 1989, vol. 63, no. 22, p. 2516-2519; Tang, W. H. and Gao, J. *Physica C*. 1999, vol. 315, p. 59-65.
- [87] Hilscher, G., et al. *Phys. Rev. B.*, 1994, vol. 49, no. 1, p. 537.
- [88] Fink, J., et al. *Phys. Rev. B.*, 1990, vol. 427, p. 4823-4826.

- [89] Lei, S., *et al. J. Phys.: Condens. Matter.* 1998, vol. 10, p. 7015–7024.
- [90] Yamani, Z. and Akhavan, M. *Phys. Rev. B.*, 1997, vol. 56, no. 13, p. 7894-7897.
- [91] Abrikosov and G'orkov. *Soviet Physics JETP*, 1991, vol. 12, no. 6, p. 1243.
- [92] Tang, X. X., Manthiram, A., Goodenough, J. B. *Physica C*, 1989, vol. 161, p. 574; Fehrenbacher, R., Rice, T. M. *Phys. Rev. Lett.* 1993, vol. 79, p. 3471.
- [93] Takata, M., *et al. Physica C*, 1996, vol. 263, p. 340-343; Merz, M., *et al. Phys. Rev. B*, 1997, vol. 55, no. 14, p. 9160-9172.
- [94] Blackstead, H. A. and Dow, J. D. *Sol. State Comm.* 2000, vol. 115, p. 137–140.
- [95] Radosky, H. B. *J. Mater. Res.* 1992, vol. 7, p. 1917.
- [96] Carmona, J. Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa. Tesis de Maestría en Química (1995).
- [97] Pérez, O. A. G. *Tese de Doutorado*, Unicamp (2000).
- [98] Brinker, C. J., Scherer, G. W. *Sol-gel Science*, Academic Press, 1990, San Diego.
- [99] Hiemenz, P. C. *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, Marel Dekker, 1977, New York.
- [100] Livage, L., Lemerle, J. *Ann. Rev. Mater. Sci.* 1982, vol. 12, p. 103.
- [101] Hernández, E. Tesis de Grado Ingeniería Química. Universidad del Istmo, (2009).
- [102] Ramírez, M., Acuña, R., Espinosa, G. y Hernández, G. *Espacio del Divulgador*. 2010. CIENCI Aergosum, Vol . 17-2. Universidad Autónoma de México, Toluca, México. p. 183 – 188.
- [103] Kittel K. Ch. *Introduction to Solid State Physics*, Wiley and Sons, 1971.
- [104] D. Ariosa. Apuntes del curso “Difracción de Rayos X: ejemplos prácticos en física de materiales. PEDECIBA, Física. 2009.
- [105] Rietveld, HaM. *Journal of applied Crystallography*, 1969, vol. 2, no 2, p. 65-71.
- [106] Pecharsky, V. K., and Zavalij, P. Y. *Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials*. New York: Springer, 2009.
- [107] Gonzalo, J. A. *Solid state spectroscopies: basic principles and applications*. World Scientific, 2002.
- [108] http://datateca.unad.edu.co/contenidos/401539/exe2%20de%20agosto/leccin_25_espectroscopia_fotoelectronica_de_rayos_x_xps.html 28/05/2015
- [109] <http://fisica.cab.cnea.gov.ar/colisiones/surfaces/vg/tecnicas/tecnicas.html>, 9/05/2015
- [110] Del Río, L. y Altshuler, E. *Elementos avanzados en Física*, Universidad de la Habana.
- [111] Roa-Rojas, J., Landínez Téllez, D. A. y Corredor, L. T. *Revista Colombiana en Física*, 2003, vol. 35, No. 2.
- [112] Nikolo, M. *Am. J. Phys.* 1995, vol. 63, p. 57.
- [113] Clem, J. R. *Physical Review B*, 1982, vol. 26.5, p. 2463.
- [114] Salamati, H., & Kameli, P. J. *Magn. Magn. Mater.*, 2004, vol. 278, no. 1, p. 237-243.

- [115] Nazarova, E. K., Zaleski, A. J., Nenkov, K. A., & Zahariev, A. L. *Physica C: Superconductivity*, 2008, vol. 468, no. 13, p. 955-960.
- [116] Safranski, C. Tesis de Grado. California Polytechnic State University, (2010).
- [117] Folly, W. S. D. Tesis (Maestría), Universidade Federal do Rio de Janeiro, (1998).
- [118] Benzi, P., Bottizzo, E., Rizzi, N. *Journal of Crystal Growth*, 2004, vol. 269, p. 625-629.
- [119] Lei, S. et al. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1998, vol. 10, no. 31, p. 7015.
- [120] Peng, J. L., et al. *Phys. Rev. B.*, 1989, vol. 40, no. 7, p. 4517.
- [121] Singhal, R. K. *Materials Letters*, 2011, vol. 65, p. 825–827.
- [122] Blackstead, H. A., et al. *Phys. Rev. B*, 2001, vol. 63, p. 945171–4.
- [123] Seo, H. W., Chen, Q. Y., Van der Heide, P. and Chu, W. K. arXiv:cond-mat/0603767. 2006.
- [124] Lindberg, P. A. P., et al. *Solid State Commun*, 1989, vol. 72, p. 575.
- [125] Vásquez, R. P., et al. *Physica C*, 1992, vol. 190, p. 249.
- [126] Hartmann, A., Russell, G. J. and Taylor, K. N. R. *Physica C*, 1993, vol. 205, p. 78.
- [127] Krakauer, H., Pickett, W. E. and Cohen, R. E. *J. Supercond.* 1988, vol. 1, p. 111.
- [128] Zaanen, J., Alouani, M. and Jepsen, O. *Phys. Rev. B*, 1989, vol. 40, p. 837.
- [129] Nucker, N., et al. *Physical Review*, 1995, vol. 51, no. 13.
- [130] Cohen, O., Potter, F. H., Rastomjee, C. S. and Egdell, R. G. *Physica C*, 1992, vol. 201, p. 58.
- [131] Maiti, K., et al. *Phys. Rev. B*, 2009, vol. 80, p. 165132.
- [132] Tranquads, J. M. and Moodenbaugh, A. R. *Phys. Rev. B*, 1991, vol. 44, p. 5176.
- [133] Yeh, J. J., et al., *Phys. Rev. B*, 1990, vol. 42, p. 8044.
- [134] Cloots, R., et al. *Supercond. Sci. Technol.*, 2005, vol. 18, R9.
- [135] Ausloos, M., Cloots, R., Vandewalle, N. Computational Modeling and Simulation of Materials III, Part B (Cimtec, Faenza, 2005) p. 111-120.
- [136] Inoue, K., Nariki, S., and Murakami, M. *Physica C*, 2002, vol. 755, p. 378-381; Obradors, X., et al. *Physica C*, 2002, vol. 1, p. 378-381; Lee, D.F., Selvamanickam, V., and Salama, K. *Physica C*, 1992, vol. 202, p. 83; Vandewalle, N.; et al. *Supercond. Sci. Technol.*, 1996, vol. 9, p. 665; Lo, W., et al. *Applied Superconductivity*, 1996, vol. 4, p. 507.
- [137] Babu, N. H., Cardwell, D. A. and Shi, Y. H. *Supercond. Sci. Technol.*, 2000, vol. 13, p. 468; Reddy, E. S. and Rajasekharan T. *Supercond. Sci. Technol.*, 1998, vol. 11, p. 183. Diko, P., Fuchs, G. and Krabbes, G. *Physica C*, 2001, vol. 363, p. 60. Sakai, N. et al. *Physica C*, 2000, vol. 335, p. 107. Diko, P. and Krabbes, G. *Supercond. Sci. Technol.*, 2003, vol. 16, p. 90.
- [138] Vovk, R. V., et al. *Superconductor Science and Technology*, 2013, vol. 26, no 8, p. 085017.

- [139] Roa, J. J., Capdevila, X.G., Segarra, M.. *Anales de Mecánica de la Fractura* 25, 2008, vol. 1; Erb, A. Département de Physique de la Matière Condensée, Université de Genève, (1999).
- [140] Salamati, H., P. Kameli, and F. S. Razavi. *Superconductor Science and Technology*, 2003, vol. 16, no 8, p. 922.
- [141] Vovk, R. V., et al. *Acta Physica Polonica A*, 2011, vol. 120, no 3, p. 512-515.
- [142] R. V. Vovk, M. A. Obolenskii, A. A. Zavgorodniy, D. A. Lotnyk, and K. A. Kotvitskaya. *Condensed Matter*, 2008.
- [143] Vovk, R. V., Obolenskii, M. A., Bondarenko, A. V. *Functional Material*, 2007, vol. 14, no 1.
- [144] Prokof'ev, D. D., Volkov, M. P. and Yu. A. Bořkov. *Physics of the Solid State*, vol. 45, no. 7, 2003, p. 1223–1232.
- [145] Zaugorodniy, A. A., et al. *Functional Material*, 2010, vol. 17, no. 2.
- [146] Vovk, R. V., et al. *Acta Physica Polonica A*, 2007, vol. 111, no 1, p. 129-133; Vovk, R. V., et al. *Functional Material*, 2009, vol. 16, no 3.
- [147] Aslamazov, L. G. and A. I. Larkin. *Sov. Phys.*, 1968, vol. 10, p. 875.
- [148] Lawrence, W. E. and S. Doniach in proceeding on the Twelfth International conference on Low Temperature Physics. (Tokyo 1941).
- [149] Emery, V. J. and S. A. Kivelson, *Nature*, 1995, vol. 374, p. 434; Emery, V. J., Kivelson, S. A. and Zachar, O. *Phys. Rev. B*, 1997, vol. 56, no 10, p. 6120.
- [150] Oda, M., et al. *J. Phys. Chem. Solids*, 1998, vol. 59, no 10–12, p. 2071.
- [151] Timusk, T. and B. Statt. *Rep. Prog. Phys.*, 1999, vol. 62, p. 61.
- [152] Vyas, A., Lam, C. C. and L. J. Shen. *Physica C (Amsterdam)*, 2000, vol. 341–348, p. 935.
- [153] MISRA, S. Tesis Doctoral. University of Illinois at Urbana-Champaign, (2004);
- [154] Plakida, N. M. *High temperature superconductivity: experiment and theory*. Springer series in solid-state sciences 166, 1995.
- [155] Radousky, H. B., et al. *Physical Review B*, 1989, vol. 39, no 16, p. 12383. Doble, B. N., et al. *Modern Physics Letters B*, 2006, vol. 20, no 14, p. 843-847.
- [156] Lobo, R. P. S. M., et al. *PHYSICAL REVIEW-SERIES B-*, 2002, vol. 65, no 10, p. 104509-104509.
- [157] Dieckmann, N., et al. *Physica C: Superconductivity*, 1996, vol. 272, no 3, p. 269-276.
- [158] Anagawa, K., TakaoWatanabe, T. and Suzuki, M. *Physical Review B*, 2006, vol 73, p. 184512.
- [159] Sirois, F. Tesis de Doctorado, Universidad de Montreal, 202
- [160] Rivera, V. A. G., et al. *Physics Letters A*, 2008, vol. 372, no 30, p. 5089-5092.
- [161] Dew-Hughes, D. *Low Temperature Physics*, 2001, vol. 27, no 9, p. 713-722.

- [162] Palstra, T. T. M., et al. *Physical Review B*, 1990, vol. 41, no. 10, p. 6621.
- [163] Adesso, M. G., et al. *Physica C: Superconductivity*, 2004, vol. 404, no 1, p. 289-292.
- [164] Emmem, J. H. P., Stollman, G. M., Dejong, W. J. M. *Physica C*, 1990, vol. 169, p. 418; Herzog, Th., et al. *Phys. Rev. B*, 1997, vol. 56, p. 2871.
- [165] Cole, R. H. *The Journal of Chemical Physics*, 1955, vol. 23, no 3, p. 493-499.
- [166] Bean, C. P. *Phys. Rev. Lett.*, 1962, vol. 8, p. 250.
- [167] Shantsev, D. V., Galperin, Y. M., Johansen, T. H. *Phys. Rev. B*, 2000, vol.61, p. 9699.
- [168] Brandt, Ernst Helmut. Susceptibility of superconductor disks and rings with and without flux creep. *Physical Review B*, 1997, vol. 55, no 21, p. 14513.
- [169] Polichetti, M., et al. *Physica C: Superconductivity*, 2000, vol. 332, no 1, p. 378-382.
- [170] Polichetti, M., Adesso, M. G., Pace, S. *The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems*, 2003, vol. 36, no 1, p. 27-36.
- [171] Muller, K. H. *Physica C*, 1990, vol. 168, p. 585.
- [172] Pu, M. H., et al. *Physica C: Superconductivity*, 2003, vol. 386, p. 41-46.
- [173] Palstra, T. T. M., et al. *Physical Review B*, 1990, vol. 41, no. 10, p. 6621.
- [174] Wurlitzer, W., Lorentz, M., Zimmer, K., Esquinazi, P. *Phys. Rev. B*, 1992, vol. 45, p. 11816.
- [175] Chen, D. X., Nagnes, J., Rao, K. C. V. *Cryogenics*, 1989, vol. 29, p. 800; Stoppard, O., Gagan, D. *Physica C*, 1995, vol. 241, p. 375; LeBlanc, D. LeBlanc, M. A. R. *Phys. Rev B*, 1992, vol. 45, p. 5443.
- [176] Dew-Hughes, D. *Cryogenics*, 1988, vol. 28, p. 674.
- [177] Tinkham, M. *Physical review letters*, 1988, vol. 61, no14, p. 1658.
- [178] Kaushik, S. D., Braccini, V., Patnaik, S. *PRAMANA-journal of physics*, 2008, vol. 71, p. 1335.
- [179] Yeshurn, Y., Malozemoff, A. P. *Phys. Rev. Lett.*, 1988, vol. 60, no 21, p. 2202
- [180] Wagner, P., Hillmer, F., Frey, U. and H. Adrian, *Phys. Rev. B*, 1994, vol. 49, p. 13184.
- [181] Zhang, Y. Z., Wang, Z., Lu, X. F. and H. H. Wen, *Phys. Rev. B*, 2005, vol. 71, p. 052502
- [182] Lei, H. and C. Petrovic, arXiv:1110.5316v1 (2011)
- [183] Zhang, Y. Z., Ren, Z. A. and Z. X. Zhao, *Supercond. Sci. Technol.*, 2009, vol. 22, p. 065012.
- [184] Lei, H. C., Hu, R. W., Choi, E. S. and C. Petrovic. *Phys. Rev. B*, 2010, vol. 82, p. 134525.
- [185] Palstra, T. T. M., Batlogg, B., Schneemeyer, L. F. and J. V. Waszczak, *Phys. Rev. Lett.*, 1988, vol. 61, p. 1662.
- [186] Uma. S.. et al. *Journal of applied physics*. 1997. vol. 81. no 8. p. 4227-4229.

