

# NUEVAS TÉCNICAS DE OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CUPRATOS SUPERCONDUCTORES BASADOS EN BISMUTO

**Autoría principal:** Ernesto Govea Alcaide<sup>1</sup>

**Otros autores:** Iván García Fornaris, Pedro Demetrio Muné Bandera y Renato de Figueiredo Jardim

**Colaboradores:** Lázaro Pérez Acosta, Paulo Atsushi Suzuki, Manuel Alberteris Campos, Izabel Fernanda Machado, Marcelo Bertolete Carneiro, Armando Abraham Planas Verdecia, Humberto Millán Vega

**Entidad ejecutora principal:** Universidad de Granma

**Otras entidades participantes:** Departamento de Física, Universidad de Oriente y el Instituto de Física, Universidade de São Paulo, Brasil

## <sup>1</sup>Autor para la correspondencia

Dirección postal: Departamento de Ciencias Básicas, Facultad de Ciencias Técnicas, Universidad de Granma, Apdo. 21, P. O. Box. 85100, Bayamo, Cuba  
Teléfono: (53) (23)452306. Email: [egoveaa@udg.co.cu](mailto:egoveaa@udg.co.cu)

**Dr.C. Ernesto Govea Alcaide (35%).** Es autor o coautor de todos los artículos publicados y autor del capítulo 6 del libro “YBCO superconductor research progress”, editado por la *Nova Science Publishers, Inc.* [(2007) ISBN 978-1-60456-083-1]. El título del capítulo es “Noise, transport and magnetic properties: a comparative study in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  and  $\text{Bi}_{1.65}\text{Pb}_{0.35}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ ”. Asimismo fue tutor de la tesis “Efecto de la orientación de las fronteras de grano sobre las propiedades de transporte intergranular en superconductores cerámicos  $\text{Bi}_{1.65}\text{Pb}_{0.35}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ ”. Este trabajo fue desarrollado por el Dr. C Iván García Fornaris y defendida en julio de 2012. Es importante destacar que estas obras contienen una parte importante de los resultados presentados. Además fue tutor del trabajo de maestría del Dr.C Ivan García Fornaris titulada “Influencia de la estructura granular sobre la magnetorresistencia y el ruido de transporte en superconductores policristalinos”, ya defendida y del MSc. Lázaro Pérez Acosta titulada “Efecto de tamaño en granos superconductores de  $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ ” defendida en el 2011.

**Dr.C. Ivan García Fornaris (25%).** Es autor o coautor de todos los artículos publicados y coautor del capítulo 6 del libro “YBCO Superconductor Research Progress”, editado por la *Nova Science Publishers, Inc.* [(2007) ISBN 978-1-60456-083-1], cuyo título es “Noise, transport and magnetic properties: a comparative study in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  and  $\text{Bi}_{1.65}\text{Pb}_{0.35}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ ”. Es autor de la tesis “Efecto de la orientación de las fronteras de grano sobre las propiedades de transporte intergranular en superconductores cerámicos  $\text{Bi}_{1.65}\text{Pb}_{0.35}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ ”.

*Revista Anales de la Academia de Ciencias de Cuba. Vol.4, No.2, Año 2014 1*

**Dr.C. Pedro Demetrio Muné Bandera (20%).** Es autor o coautor de todos los artículos publicados y coautor del capítulo 6 del libro “YBCO Superconductor Research Progress”, editado por la *Nova Science Publishers, Inc.* [(2007) ISBN 978-1-60456-083-1], cuyo título es “Noise, transport and magnetic properties: a comparative study in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  and  $\text{Bi}_{1.65}\text{Pb}_{0.35}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ ”. Es cotutor de la tesis “Efecto de la orientación de las fronteras de grano sobre las propiedades de transporte intergranular en superconductores cerámicos  $\text{Bi}_{1.65}\text{Pb}_{0.35}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ ”.

**Dr. Renato de Figueiredo Jardim (20%).** Es autor o coautor de todos los artículos publicados y coautor del capítulo 6 del libro “YBCO Superconductor Research Progress”, editado por la *Nova Science Publishers, Inc.* [(2007) ISBN 978-1-60456-083-1], cuyo título es “Noise, Transport and Magnetic Properties: A Comparative Study in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  and  $\text{Bi}_{1.65}\text{Pb}_{0.35}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ ”.

## RESUMEN

Las propiedades magnéticas y de transporte eléctrico en cerámicas superconductoras de alta temperatura crítica (SATC) dependen de su estructura granular. Un estudio anterior, merecedor de un premio nacional de la Academia de Ciencias de Cuba en el año 2005, demostró mediante mediciones de transporte eléctrico, la existencia de tres niveles superconductores: intragranular o fuerte, intergranular o débil y clusters o intergranular-fuerte. El presente trabajo se centra en el estudio de SATC de  $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  (Bi-2223) fundamentalmente en tres direcciones: 1) la influencia de la desorientación de las fronteras de granos, 2) el uso del ruido eléctrico y de la relajación de voltaje para la caracterización eléctrica de los SATC y 3) el estudio de las propiedades magnéticas de polvos superconductores obtenidos con un molino de bolas de alta energía. Como resultados fundamentales se cuentan la obtención de la distribución de orientaciones de las muestras y que aquellas obtenidas variando la presión de compactación uniaxial entre 100 y 250 MPa aumenten la densidad de corriente crítica 4 veces (142 – 547 A/cm<sup>2</sup>). Las técnicas experimentales se emplearon por primera vez en SATC con propiedades intragranulares similares e intergranulares diferentes. El último estudio se refiere a una investigación básica en el cual se han obtenido nanobarras de Bi-2223 con dimensiones entre 30 – 100 nm de diámetro y 200 – 500 nm de largo. Las propiedades magnéticas revelan que a escala nanométrica existe una supresión significativa de la señal superconductor. Adicionalmente, se detecta una componente ferromagnética que prevalece aún a temperatura ambiente.

## COMUNICACIÓN CORTA

### Introducción

La granularidad es la coexistencia de varios tipos o niveles de superconductividad en una misma muestra. Estos niveles se clasifican en (1) granos; (2) uniones débiles no-superconductoras (weak-links) y (3) clusters o colonias de granos interconectados a través de un medio intergranular con propiedades superconductoras más débiles que la de los granos, pero superiores a la de los weak-links [1, 2, 3]. Los dos últimos niveles poseen en común que son fronteras de granos y difieren en el valor del ángulo de orientación de estas. Las propiedades de transporte superconductor en este material cerámico están influenciadas y/o determinadas por las fronteras de granos (FG) [3, 4], las cuales resultan un hecho inevitable derivado de los procesos de obtención. Las fronteras de granos son regiones que se caracterizan por su capacidad de interrumpir o reducir la corriente intragranular en estado superconductor. En ellas las propiedades superconductoras están deprimidas en comparación con los valores intragranulares, por lo que constituyen un límite al transporte de corriente en estos materiales [3, 4]. Es de suponer que en una muestra cerámica existe una distribución de FG y conocer su forma y cómo esta influye sobre las propiedades de transporte eléctrico constituye un tema de gran importancia para las aplicaciones de alta potencia. Además el uso de técnicas adecuadas para la caracterización eléctrica es de igual forma esencial para el estudio de estos materiales.

Por otro lado, desde el punto de vista básico conocer la influencia del tamaño de los granos sobre el comportamiento superconductor ha atraído la atención en los últimos tiempos. En el resultado presentado se hace referencia al estudio de las propiedades magnéticas de materiales superconductores con dimensiones en el orden de los nanómetros.

La presente comunicación es un resumen del estudio sistemático, realizado por los autores durante los últimos años, en muestras superconductoras de  $\text{Bi}_{1.65}\text{Pb}_{0.35}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ . El estudio se centra en tres aspectos fundamentales relacionados con las propiedades magnéticas y de transporte eléctrico de los diferentes niveles superconductores mencionados con anterioridad:

- 1) Obtención de muestras a diferentes presiones de compactación de los polvos antes de la última síntesis y determinación de la distribución de orientaciones [4, 5, 14]
- 2) Caracterización de las muestras usando técnicas novedosas como el ruido de transporte y la relajación de voltaje a cero campo magnético [5 – 11, 15]
- 3) Obtención de polvos superconductores con la misma composición y diferentes tamaños usando un molino de bolas de alta energía [12, 13].

Los resultados obtenidos contribuyen a la comprensión de los mecanismos de transporte de los superconductores de alta temperatura. Además, establecen las condiciones necesarias para el desarrollo de aplicaciones de alta potencia, como son los limitadores de corriente en procesos de cortocircuitos. Por otro lado, estos resultados presentan por primera vez un estudio de los efectos de tamaño sobre las propiedades magnéticas de los cupratos superconductores.

### Parte experimental.

La obtención de muestras monofásicas de  $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  (2223) es una tarea ardua. Esto se debe a que esta fase cristaliza a una temperatura similar a la que cristalizan otras fases del sistema tales como la (2212) y la (2201) y su fracción volumétrica depende del contenido de plomo y del tiempo de sinterización. Así, luego de un largo estudio experimental, se obtuvo que la composición de partida óptima es la  $\text{Bi}_{1.65}\text{Pb}_{0.35}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  (Bi-2223), tal como se describe en las referencias [4, 5]. Partiendo de un polvo con la fase Bi-2223, este se separó en dos partes. Una se utilizó para obtener pastillas compactadas a diferentes presiones uniaxiales entre 100 – 250 MPa. De esta forma se obtienen muestras con iguales propiedades intragranulares y diferentes propiedades intergranulares. Esta técnica permite obtener muestras con diferentes distribuciones de orientaciones de las fronteras de granos, o sea, se modifica la proporción entre uniones débiles y fuertes. La otra parte de los polvos se introdujo en un molino de bolas de alta energía, modelo FRITSCH Planetary Ball Mill Pulverisette 5, de hasta 360 rpm y cada cierto tiempo se extrajo una cantidad de polvo para estudiar sus propiedades superconductoras.

Todas las muestras se caracterizaron mediante la difracción de rayos-x, comprobándose que la fase mayoritaria es Bi-2223 (~ 93 %) [4 - 6]. Las pastillas se caracterizaron usando una técnica de difracción de rayos-x conocida como *rocking curve* [8]. Esta técnica permite obtener, si es aplicada en varias regiones de las muestras, la distribución de orientaciones de las fronteras de granos de las muestras. Para ello se combina la técnica con un procedimiento matemático conocido como metodología ángulo-eje.

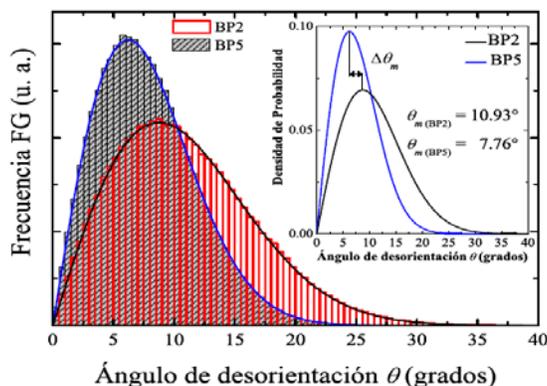


Fig.1. Distribución de orientaciones de fronteras de granos obtenidas en dos muestras bajo estudio y sometidas a diferentes presiones de compactación

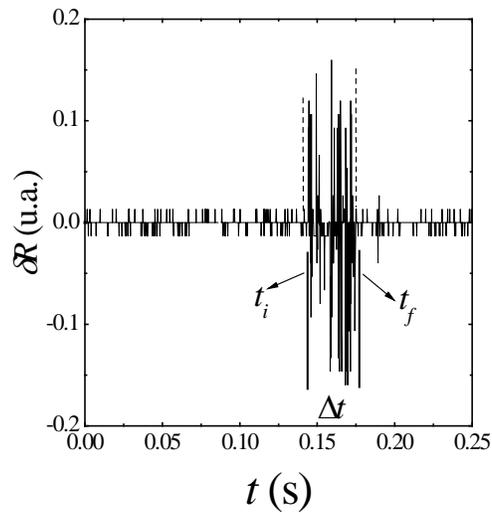


Fig.2. Ruido de transporte detectado en una de las muestras. Las características del ruido dependen de la distribución de las orientaciones de las fronteras de grano

La caracterización eléctrica de las muestras incluyó mediciones de resistividad eléctrica como función de la temperatura [4, 5] y densidad de corriente crítica como función del campo y la temperatura [4, 10]. Una novedad del trabajo es el uso de las técnicas de ruido eléctrico [4, 8, 9, 15] y de relajación de voltaje. Se reporta por primera vez, y de forma sistemática, en los superconductores basados en bismuto. En todas las mediciones se utilizó el método de las 4 puntas.

La caracterización de los polvos de Bi-2223 sometidos al molino de alta energía se realizó mediante la microscopía electrónica de transmisión y la magnetometría SQUID. Todas las mediciones magnéticas se hicieron como función de la temperatura [12,13].

## Resultados

### Determinación de la distribución de orientaciones y efectos sobre las propiedades de transporte.

Mediante la difracción de rayos X se verificó que los polvos, a partir de los cuales se fabricaron las pastillas, poseen fase mayoritaria de Bi-2223. Los estudios realizados en las pastillas mostraron los mismos resultados. A partir de las curvas de rayos X tipo *rocking curve* y de la metodología ángulo-eje se obtuvieron las distribuciones de ángulos de las fronteras de granos de todas las muestras. En la Fig. 1 se presentan las distribuciones obtenidas para las muestras compactadas en las presiones, mínima y máxima, donde se aprecian, entre ambas pastillas, claras diferencias en cuanto a las características de las distribuciones de FG.

Las mediciones de densidad de corriente crítica de transporte mostraron un aumento desde  $142 \text{ A/cm}^2$  hasta  $547 \text{ A/cm}^2$ , aún para una presión tan baja como 250 MPa. Este resultado combinado con el descrito anteriormente (ver Fig. 1)

permite establecer claramente una relación directa entre las transformaciones en el medio intergranular y las propiedades de transporte. Este es uno de los resultados importantes de este trabajo.

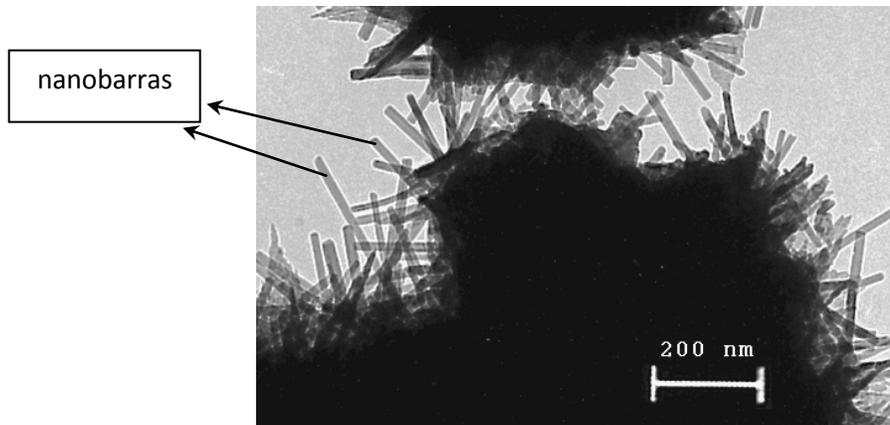


Fig.3. Imagen de las nanobarras de Bi-2223 obtenidas usando un molino de alta energía.

La Fig. 2 presenta una señal de ruido de transporte detectada en una de las muestras, un punto relevante del trabajo fue vincular las características de la señal con las particularidades de la estructura granular de las muestras estudiadas. En este caso, fue posible construir curvas de la densidad de corriente crítica como función del campo a partir de las señales medidas para varias corrientes de excitación. Estas curvas fueron comparadas con las medidas a través del método de las cuatro puntas, utilizando las curvas de voltaje-corriente y un criterio de voltaje de  $1 \mu\text{V}/\text{cm}$ . La novedad radica en que las curvas obtenidas por el ruido son independientes de cualquier criterio de voltaje, lo cual las hace más universales.

### **Efecto de tamaño sobre las propiedades de superconductoras de muestras en polvo sometidas a diferentes tiempos de molienda.**

Una de las formas de cuantificar el efecto de la molienda de alta energía sobre las muestras colocadas en su interior es a través de la relación entre la masa de las bolas y la masa de polvo en su interior. En este caso, luego de 120 min de molienda, la relación muestra un crecimiento lineal con el tiempo y sus valores se incrementaron en el rango 5 a 10 veces. En esas condiciones se lograron obtener polvos con forma de cilindros (nanobarras), con dimensiones radiales entre 30 – 50 nm y longitudinales entre 200 y 800 nm. Esto se pudo comprobar a través de mediciones de difracción de rayos X y por microscopía electrónica de transmisión. La Fig. 3 es una imagen obtenida por microscopía electrónica de transmisión que ilustra lo mencionado con anterioridad. Desde el punto de vista magnético, uno de los resultados más interesante es la aparición de una componente ferromagnética en un material que no posee ningún elemento con este tipo de características.

## Conclusiones

Se han obtenido por primera vez en muestras cerámicas de Bi-2223 sometidas a diferentes presiones de compactación uniaxial las distribuciones de orientaciones de ángulos de sus fronteras de granos. Se ha conseguido vincular de forma cuantitativa la relación existente entre estas distribuciones y las propiedades de transporte eléctrico. Adicionalmente, la técnica de ruido eléctrico se aplicó por primera vez y de forma sistemática a un conjunto de muestras con similares propiedades intragranulares y diferentes en su medio intergranular. Los resultados demuestran las potencialidades de esta técnica para estudiar la relación microestructura – propiedades de transporte en muestras cerámicas. Por último, se obtuvieron nanobarras de Bi-2223 con dimensiones radiales entre 30 – 50 nm y longitudinales entre 200 y 800 nm. Es la primera vez que se aplica el método de molienda de alta energía a muestras de Bi-2223 y que se realiza un estudio sistemático de la influencia del tamaño de grano sobre las propiedades magnéticas. Los resultados obtenidos pueden tener interesantes implicaciones desde el punto de vista práctico en la nanoelectrónica.

## Referencias

- [1] L. Ji, M. S. Rzchowski, N. Anand, and M. Tinkham, Phys. Rev. B 47 (1993) 470.
- [2] M. Mahel' and J. Pivarc, Physica C 308 (1998) 147.
- [3] E. Govea Alcaide, Tesis de doctorado, Universidad de Oriente, Cuba, 2005.
- [4] I. García Fornaris, Tesis de doctorado, Universidad de Oriente, Cuba, 2012.
- [5] E. Govea-Alcaide, I. García-Fornaris, P. Muné, R. F. Jardim. European physical journal B, 58 (2007) 373.
- [6] I. García-Fornaris, E. Govea-Alcaide, P. Muné, R. F. Jardim. Physica Status Solidi A, 204 (2007) 805.
- [7] I. García-Fornaris, E. Govea-Alcaide, P. Muné, and R.F. Jardim. Rev. Mex. Fís., 56 (2010) 40.
- [8] I. Garcia-Fornaris, P. Muné, P. A. Suzuki, M. Alberteris-Campos, R.F. Jardim, E. Govea-Alcaide. Physica C 470, (2010) 269.
- [9] I. García-Fornaris, E. Govea-Alcaide, M. Alberteris-Campos, P. Muné, R.F. Jardim. Physica C, 470 (2010) 611.
- [10] I. García-Fornaris, A.A. Planas, P. Muné, R.F. Jardim, E. Govea-Alcaide. J Supercond Nov Magn, 23 (2010) 1511.
- [11] E. Govea-Alcaide, L. Pérez-Acosta, P. Muné, R. F. Jardim. J Supercond Nov Magn, 25 (2012) 779.
- [12] E. Govea-Alcaide, L. Pérez-Acosta, P. Muné, R. F. Jardim. Rev. Cub. Física, 26 (2009) 51.
- [13] L. Pérez Acosta, Tesis de Maestría, Universidad de la Habana, Cuba, 2011.
- [14] E. Govea-Alcaide, I. F. Machado, M. Bertolete-Carneiro, P. Muné, and R. F. Jardim. Journal of Applied Physics 112, 113906 (2012).
- [15] I. García-Fornaris, H. Millán, R. F. Jardim, E. Govea-Alcaide Chaos 23, 023116 (2013).