

Efecto de tamaño en granos superconductores de $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$

E. Govea-Alcaide^a, L. Pérez-Acosta^b, P. Muné^a, y R. F. Jardim^c

a) Departamento de Física, Universidad de Oriente, Patricio Lumumba s/n, P. O. Box. 90500, Santiago de Cuba, Cuba; malvareza@udg.co.cu†

b) Departamento de Física, Facultad de Mecánica, Universidad de Camagüey, Circunvalación Norte Km 5 1/2 s/n, Camagüey, Cuba

c) Instituto de Física, Universidade de São Paulo, CP 66318, 05315-970, S. Paulo, SP, Brazil

†autor para la correspondencia

Recibido el 27/3/2009. Aprobado en versión final el 20/06/2009.

Sumario. Se presenta un estudio experimental de las propiedades magnéticas de muestras superconductoras del sistema $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{10+y}$ (Bi-2223). Las muestras fueron obtenidas mediante la molienda mecánica de alta energía de los polvos sinterizados, para diferentes tiempos de molienda entre 120 – 240 min. A través de la difracción de rayos – X fue posible verificar que la fase mayoritaria presente en las muestras es la Bi-2223 y que aparece un ensanchamiento de los picos de esta fase con el aumento del tiempo de molienda. Una estimación preliminar, utilizando la fórmula de Scherrer, reveló que, en promedio, el tamaño de los granos se encuentre en el rango entre 31 y 17 nm. El análisis de las curvas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura, $\chi(T)$ mostró cambios cualitativos y cuantitativos apreciables entre las muestras con diferente tiempo de molienda. Para temperaturas inferiores a cierto valor, T_{eff} , las curvas presentan un comportamiento de tipo paramagnético ($\chi \sim 1/T$), el cual es interpretado como una manifestación de un efecto de paridad, previsto teóricamente en granos con número impar de electrones.

Abstract. We have present an experimental study on the magnetic properties of $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{10+y}$ (Bi-2223) ceramic samples obtained by using the ball-milling method. After the last heat treatment, the resulting material, were ball-milled from 120 to 240 minutes. The compositions of the obtained samples are very similar as inferred from the X-ray diffraction pattern. It was found that all the indexed reflection is related to the Bi-2223 phase. We have also found an increase in the width of peaks, at half the maximum intensity, with increasing the milling time. By using the Scherrer formula we were able to estimate de mean size of grains in the samples yielding in the range between 31 to 17 nm. The analysis of the magnetic susceptibility as a function of temperature, $\chi(T)$, revealed appreciable qualitative and quantitative changes between experimental curves. For temperature below a certain temperature, T_{eff} the experimental data show a paramagnetic behavior ($\chi \sim 1/T$), which is interpreted by considering a parity effect associated with the number of electrons within the superconducting grains.

Palabras clave. Bismuth-based high- T_c superconductors 74.72.Hs, superconductivity in disordered solids 74.81.Bd, Magnetic properties of superconductors 74.25.Ha.

1 Introducción

Los estudios referidos al efecto del tamaño de partícula

sobre las propiedades superconductoras es un tema que comenzó a ganar interés a partir del año 1959. P. W. Anderson se cuestionaba en aquel entonces cuál era el ta-

maño de partícula mínimo para que desapareciese la superconductividad.¹ Él sostuvo la opinión que cuando el espaciado medio de los niveles accesibles por los electrones (δ) fuese del orden de la energía de condensación superconductor definida por la teoría BCS (Δ_0) entonces, la superconductividad tenía que desaparecer. El problema de Anderson, desde el punto de vista teórico, resultaba determinar el límite de validez de la teoría BCS.²

La cuestión anterior generó un gran número de trabajos teóricos en los años 70.^{3,4} En particular en la Ref. [4] se presenta un interesante estudio sobre la termodinámica de partículas metálicas pequeñas, encontrándose que, en este tipo de sistemas, los efectos de las fluctuaciones son marcados, o sea, el ancho de la transición se ensancha apreciablemente hasta desaparecer cualquier vestigio de superconductividad.

Gracias al reciente desarrollo de técnicas de nanofabricación; Ralph, Black, y Tinkham (RBT),⁵ en 1995, revivieron el interés en el estudio del problema inicialmente propuesto por Anderson. Sin embargo el enfoque en este trabajo fue eminentemente práctico pues fue fabricado lo que pudiera llamarse un nanotransistor. En el dispositivo RBT fue grabado un orificio de diámetro 10 nm en una membrana aislante de Si_3N_4 . A través del mismo fue posible crear una pequeña juntura en la que dos superficies de aluminio se interconectan mediante una partícula o grano de aluminio de aproximadamente 1 nm de espesor. Las dos superficies de aluminio funcionan en este caso como electrodos a través de los cuales es posible conectar el sistema a una fuente de voltaje y estudiar así la característica corriente – voltaje (I - V) del mismo.

La característica I - V del dispositivo RBT muestra resultados asombrosos: (i) el bloqueo de la corriente o *Coulomb blockade* y (ii) el escalonamiento o *Coulomb staircase*. Se habla de bloqueo cuando no hay paso de corriente a través de la juntura. Resulta que, producto de la baja capacidad eléctrica de la partícula de aluminio, la energía necesaria para introducir o extraer un electrón de en esta es muy alta. De ahí que, en la curva I - V , veremos una región de corriente cero y constante en un intervalo de voltaje cercano a cero. Una vez que el voltaje necesario para vencer la energía de carga de la partícula de aluminio es alcanzado, la corriente comienza a fluir a través de la juntura. Por su parte, los saltos en la curva I - V están asociados al paso de electrones, uno a uno, a través de la partícula de aluminio.

Otro efecto de particular interés en este tipo de dispositivos se observa si la partícula es superconductor.^{5,6} De igual forma el comportamiento de la curva I - V refleja el carácter discreto de los niveles de energía dentro del grano. En presencia de un campo magnético externo, el comportamiento de la característica de voltaje – corriente del dispositivo RBT depende de si el número de electrones en la partícula o grano es par o impar, lo cual se conoce como efecto de paridad.^{5,6}

Llegado el momento, resulta importante definir qué se entiende por partícula o grano pequeño. Al disminuir el tamaño de la partícula, su número de electrones dismi-

nuye de igual forma, lo cual hace que la estructura de bandas del material sea “sustituida” por un conjunto discreto de niveles de energía.⁷ En este ejemplo, el término “partícula pequeña” se refiere a cuando el espaciado medio de los niveles energéticos, δ , es comparable, por ejemplo, con la energía térmica, $k_B T$; o la de Zeeman, $g\mu_B H$.³ específicamente en partículas superconductoras se refiere a la condición $\delta \sim \Delta_0$.⁸

Es importante señalar que en casi todos los trabajos mencionados anteriormente, se realizan análisis teóricos de los posibles efectos de tamaño sobre las propiedades superconductoras en granos metálicos.^{3,4} Un análisis muy interesante, para el caso de granos superconductores puede encontrarse en la Ref. [8]. Di Lorenzo y colaboradores sugieren que, a través de mediciones de susceptibilidad magnética, es posible detectar efectos de paridad en granos superconductores pequeños.

A continuación presentamos un estudio experimental preliminar de las propiedades magnéticas de muestras superconductoras del sistema $\text{Bi}_{1.65}\text{Pb}_{0.35}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$, obtenidas mediante la molienda mecánica de alta energía. De manera complementaria, fue estudiada la composición de fases de las mismas a través de la difracción de rayos – X. La contribución fundamental del trabajo está en la obtención y caracterización magnética de partículas superconductoras pequeñas. Es necesario aclarar que hemos preferido utilizar el término partícula pequeña (*small particle*) y no el de “nanopartícula”, pues el primero es el término históricamente utilizado en este tipo de estudios.

Tabla I

Algunos parámetros de las muestras estudiadas en este trabajo: t_m es el tiempo de molienda, L_g es el tamaño medio de los granos, T_{eff} es la temperatura donde la curva de susceptibilidad tiene un mínimo, y δ/Δ_0 es la razón entre el espaciado medio de los niveles accesibles por electrones y la energía de condensación superconductor, respectivamente.

Muestra	t_m (min)	L_g (nm)	T_{eff} (K)	δ/Δ_0
EMH150	150	31	25	0.02
EMH164	164	29	35	0.07
EMH179	179	26	45	0.15
EMH210	210	17	92	0.50

2 Procedimiento experimental

Las muestras con composición de partida $\text{Bi}_{1.65}\text{Pb}_{0.35}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ fueron preparadas mediante el método cerámico tradicional.⁹ En este caso se pesaron en proporciones adecuadas y se mezclaron óxidos y carbonatos de los siguientes compuestos químicos: Bi_2O_3 , PbO , SrCO_3 , CaCO_3 , CuO ; todos con un 99.99 % de pureza. Luego de mezclar los polvos, estos fueron tratados térmicamente a 750 °C, por 40 horas, en aire. El material resultante se molió en un mortero ágata durante aproximadamente 15 minutos, luego se compactó a una presión uniaxial de 253 MPa, se calcinó a 800 °C durante 40 horas en aire y después, fue molido nuevamente. Este

polvo fue compactado nuevamente a 253 MPa y sinterizado tres veces a 845 °C, durante 40 horas, con pasos intermedios de enfriamiento, molida y compactación uniaxial a 253 MPa.

Finalmente, las pastillas obtenidas fueron nuevamente molidas, primero en un mortero ágata durante 15 minutos y luego, el polvo obtenido se trituro en un molino de alta energía FRITSCH Planetary Ball Mill pulverisette 5. Cada cierto tiempo, t_m , fue extraída una muestra de polvo para su análisis (ver Tabla I).

El análisis de la composición de fase se realizó a través de la difracción de rayos X en muestras en forma de polvo. Las mediciones se llevaron a cabo utilizando un difractómetro Bruker - AXS D8, variando 2θ entre 3 y 80 grados, con un paso angular de 0.05° y un tiempo de exposición de 5 segundos.

Con el objetivo de estudiar el comportamiento magnético de las muestras, en forma de polvo, se realizaron mediciones de magnetización como función de la temperatura, $M(T)$, en un SQUID modelo XL-2000 (Quantum Design). Para este tipo de mediciones, la muestra primeramente se enfrió en ausencia de campo magnético externo (B_e) hasta una temperatura de 5 K. Al alcanzarse ese valor, se aplicó un campo magnético de 50 Oe y a partir de aquí los datos de magnetización fueron tomados durante el calentamiento de la muestra hasta los 300 K (Curva Zero Field Cooled (ZFC)).

3 Resultados y discusión

La figura 1 muestra los patrones de rayos X de las muestras EMH150, EMH164, EMH179 y EMH210, en el intervalo $20 \leq 2\theta \leq 40$ grados. A modo de comparación se incluyó el patrón obtenido para el polvo antes de iniciar la trituration en el molino de alta energía.

Los resultados indican que la composición de fase en todos los casos es muy similar, correspondiendo mayoritariamente a la fase Bi-2223, lo cual puede verificarse a través de los índices de Miller indicados en el panel (a). Todos ellos están referidos a la mencionada fase según lo reportado en la Ref. [9]. Nótese además que, al aumentar el tiempo de molida de los polvos, los picos de los patrones correspondientes a la fase Bi-2223 comienzan a ensancharse. Se encontró que, para tiempos mayores de 210 minutos, las muestras estaban completamente amorfizadas.

Una determinación preliminar del tamaño de los granos, L_g , mediante la fórmula de Scherrer¹⁰ indica que se encuentran en el rango entre 31 nm y 17 nm (ver Tabla I). Es justo reconocer que una estimación más precisa del tamaño o distribución de tamaños de los granos debe hacerse a través de un análisis de microscopía electrónica, los cuales están siendo realizados actualmente.

En la Fig. 2 se exhiben las curvas $\chi(T)/\chi(300\text{ K})$, normalizadas respecto al valor de susceptibilidad magnética en $T = 300\text{ K}$, de las muestras EMH150, EMH164, EMH179, y EMH210 en el caso ZFC. Debemos destacar que todas las curvas pasan al estado superconductor para

temperaturas inferiores a $T_{cg} \sim 106\text{ K}$, la cual es cercana a la temperatura de transición al estado superconductor de la fase Bi-2223 ($\sim 110\text{ K}$).

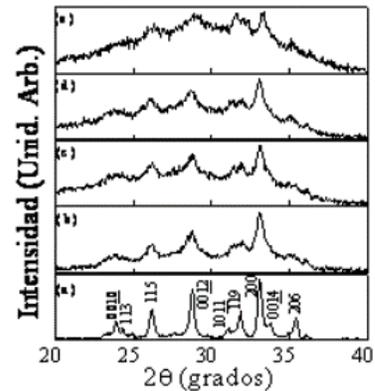


Figura 1. Patrones de rayos X de las muestras EMH150, EMH164, EMH179 y EMH210. Los índices de Miller e las reflexiones asociadas con la fase Bi-2223 se indican en el panel (a).

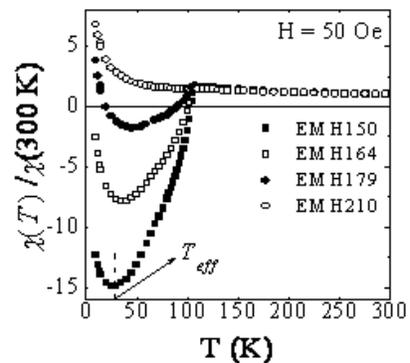


Figura 2. Susceptibilidad magnética normalizada como función de la temperatura para las muestras EMH150, EMH164, EMH179 y EMH210.

En el caso de las muestras EMH150, EMH164 y EMH179, el comportamiento es cualitativamente similar. Para temperaturas inferiores a 106 K, la susceptibilidad disminuye siguiendo un típico comportamiento diamagnético hasta alcanzar un mínimo para $T \approx T_{eff}$. Para valores de temperatura inferiores a T_{eff} , aparece un comportamiento paramagnético en todas las curvas. A diferencia de las curvas pertenecientes a las muestras EMH150 y EMH164, el comportamiento paramagnético de la muestra EMH179 comienza exhibiendo valores positivos y pasa a la zona diamagnética para $T \sim 20\text{ K}$. La muestra EMH210 presenta un comportamiento paramagnético en todo el rango de temperaturas, no observándose ninguna señal superconductor en la misma.

Los resultados mostrados anteriormente indican que el comportamiento superconductor de los granos que conforman nuestras muestras es muy similar, lo que puede ser atribuido a que éstas poseen la misma composición química, tal y como fuera destacado en el análisis de los patrones de rayos X. De dicha conclusión es posible inferir que la diferencia fundamental entre las muestras estudiadas debe radicar, lógicamente, en cambios en la distribución de tamaños de los granos que las componen con el aumento del tiempo de molida.

De acuerdo a lo descrito en la Ref. [8], el comportamiento de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura de un grano superconductor pequeño ($\delta \sim \Delta_0$) está fuertemente influenciado por el número de elec-

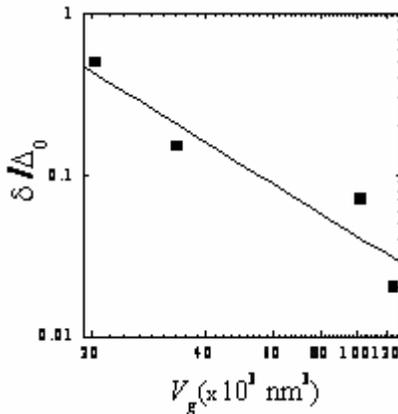
trones, N . En este tipo de muestras formadas por granos aislados tenemos que N es constante, de ahí que se tendrán diferentes comportamientos en los casos que N sea par o impar. Los efectos de paridad se manifiestan para temperaturas inferiores a cierta temperatura, T_{eff} , dada por la relación:^{6,8}

$$T_{eff} \cong \frac{\Delta_0}{k_B \ln(\sqrt{8\pi\Delta_0}/\delta)} \quad (1)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann; Δ_0 ($\sim k_B T_c$), es la energía de condensación superconductor; y δ , es el espaciado medio de los niveles accesibles por los electrones. De esta forma, si N es impar, tendremos un electrón sin parear que contribuirá, en presencia de campo magnético de forma paramagnética ($\chi \sim 1/T$).⁸

Lógicamente, en las muestras estudiadas en este trabajo existe una distribución de tamaños de grano. Todo parece indicar que los de mayor tamaño, del orden de las micras, son los responsables de la señal diamagnética observada entre T_c y T_{eff} (ver Fig. 2). Para temperaturas cercanas y menores que T_{eff} , comienzan a manifestarse los efectos de paridad. Granos con número par contribuyen de forma exponencial a la susceptibilidad aunque, de acuerdo a lo observado en la Fig. 2, esta es despreciable al lado del comportamiento paramagnético.⁸

Figura 3. Razón δ/Δ_0 como función del volumen medio de los granos. La línea corresponde a un ajuste lineal.



A partir de los valores de T_{eff} reportados en la Tabla I, es posible estimar la razón δ/Δ_0 , mediante la ecuación (1), y los resultados obtenidos son presentados igualmente en la mencionada tabla. Nótese que en todos los casos $\delta < \Delta_0$. Amerita recalcar que los valores de δ/Δ_0 corresponden a valores medios. En la muestra EMH210 se prevé que δ sea del orden de Δ_0 pues el comportamiento en todo el rango de temperaturas es del tipo paramagnético.⁸ Sin embargo, una determinación adecuada de la distribución de tamaños de granos de las muestras, permitiría estudiar de forma más precisa los aportes de cada rango de tamaños a la susceptibilidad.

Por otro lado, la Fig. 3 muestra el comportamiento de la razón δ/Δ_0 en función del volumen medio de los granos, V_g . Aquí, para simplificar hemos considerado granos esféricos. De lo reportado en las Refs. [4, 6] se tiene que $\delta \sim 1/N(0)V_g$, donde $N(0)$ es la densidad de estados. Por

lo tanto, el resultado mostrado en la Fig. 3, aunque preliminar, indica que el comportamiento cualitativo de la curva es adecuado.

3 Conclusiones

Basándonos en los resultados obtenidos anteriormente puede concluir que: (i) utilizando molinos de alta energía es posible obtener granos superconductores pequeños, (ii) los patrones de rayos - X muestran un ensanchamiento progresivo de las distintas reflexiones con el aumento del tiempo de molienda y (iii) las mediciones de susceptibilidad magnética como función de la temperatura confirman que este tipo de medida resulta adecuada para “detectar” efectos de paridad en granos superconductores de pequeño tamaño. De las mediciones de susceptibilidad magnética es posible determinar el espaciado medio de los niveles accesibles por los electrones, δ . Una determinación más precisa de la distribución del tamaño de los granos permitirá realizar un estudio cuantitativo más preciso de la influencia del tamaño sobre las propiedades superconductoras para este tipo de sistemas.

Agradecimientos

Este trabajo fue financiado por las agencias brasileñas Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), bajo el proyecto 05/53241-9, y el Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), bajo el proyecto 473932/2007-5. E.G-A. agradece a la FAPESP por la financiación del proyecto 2008/52955-6 y R.F.J. a la CNPq por la del proyecto 308706/2007-2. Se agradece de forma especial a Michelle Álvarez Amargós por las correcciones realizadas al manuscrito original.

Referencias

1. P.W. Anderson, J. Phys. Chem. Solids 11, 28 (1959).
2. J. Bardeen, L.N. Cooper, J.R. Schrieffer, Phys. Rev. 108, 1175 (1957).
3. R. Denton, B. Muhlschlegel, D.J. Scalapino, Phys. Rev. B 6, 707 (1971).
4. B. Muhlschlegel, D.J. Scalapino, and R. Denton, Phys. Rev. B 6, 1767 (1972).
5. D.C. Ralph, C.T. Black, and M. Tinkham, Phys. Rev. Lett. 76, 688 (1996).
6. M. T. Tuominen, J. M. Hergenrother, T. S. Tighe, M. Tinkham, Phys. Rev. Lett. 69, 1997 (1992).
7. C. P. Poole, F. J. Owens, Introduction to nanotechnology (John Wiley & Sons, New Jersey, 2003).
8. A. Di Lorenzo, R. Fazio, F.W. J. Hekking, G. Falci, A. Mastellone, G. Giaquinta, Phys. Rev. Lett. 84, 550 (2000).
9. P. Muné, E. Govea-Alcaide, R. F. Jardim, Physica C 384, 491 (2003).
10. C. Suryanarayana, Progress in Materials Science 46, 1 (2001).