

## ESTUDIO DE SUPERCONDUCTORES MEDIANTE LA ESPECTROSCOPÍA MICRO-RAMAN

J. C. González<sup>a</sup>, A. Osorio<sup>b</sup>, R. Marín<sup>b</sup>, A. Castro<sup>b</sup>, J. Sandivar<sup>b</sup>, A. Rodríguez<sup>b</sup>, R. Flores<sup>b</sup>, N. Salas<sup>b</sup>, G. Elescano<sup>b</sup>, I. Villegas<sup>b</sup>, H. Loyaga<sup>b</sup>, L. de los Santos<sup>a</sup>, A. Díaz<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Laboratorio de Superconductividad, Facultad de Ciencias Físicas, UNMSM.

<sup>b</sup>Facultad de Química e Ingeniería Química, UNMSM.

### RESUMEN

El compuesto superconductor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , en forma de capa delgada, ha sido estudiado mediante la espectroscopía micro-Raman. El estudio nos ha permitido investigar aspectos tales como: orientación cristalina, uniformidad, fases secundarias, impurezas, contenido de oxígeno y defectos estructurales, basada en las reglas de selección para el  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  y en experimentos de esparcimiento polarizado.

**Palabras claves:** Espectroscopía micro-Raman, superconductor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ .

### ABSTRACT

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  thin film sample was studied by micro-Raman spectroscopy. The investigation involved aspects like crystal orientation, uniformity, secondary phases, impurities, oxygen content and defects, based on the specific Raman selection rules for  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  and polarized Raman scattering experiments.

**Keywords:** Micro-Raman spectroscopy,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  superconductor.

### INTRODUCCIÓN

La espectroscopía micro-Raman actualmente se ha convertido en una poderosa técnica y una herramienta efectiva de análisis no destructivo, complementaria a otras técnicas de análisis, tales como IR, VIS, UV, SEM, TEM, resistividad, etc., y caracterización de materiales cerámicos superconductores de alta temperatura crítica. La potencialidad de esta técnica permite caracterizar la textura biaxial y uniaxial, la distribución y tamaños de grano del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  (YBCO), las fases precursoras, secundarias y espúreas, el contenido de oxígeno y defectos presentes en la estructura.

Esta sección está dividida en dos partes, la primera dedicada a una breve descripción del

interés en el compuesto YBCO y la segunda sección está dedicada a una corta revisión del efecto Raman y los fonones ópticos del compuesto YBCO necesarios para comprender su caracterización mediante la espectroscopía Raman.

### Los materiales superconductores

Los materiales superconductores son compuestos que pierden su resistividad ( $r = 0$ ) debajo de cierta temperatura crítica denominada  $T_c$ ; y el campo de inducción magnética se anula en el interior ( $B = 0$ ) cuando son enfriados por debajo de su  $T_c$  en un campo magnético externo débil.

La figura 1 muestra la caída de la resistividad de una película delgada superconductora de YBCO crecida sobre un monocristal (92 K). Existen dos tipos de materiales superconductores, los superconductores de tipo I y tipo II. Los superconductores de tipo I son compuestos metálicos e intermetálicos con una  $T_c$  máxima de 23 K. Mientras los superconductores de tipo II son los llamados superconductores de óxido de cobre que presentan una  $T_c$  muy por encima de la temperatura de ebullición del nitrógeno líquido (77K).

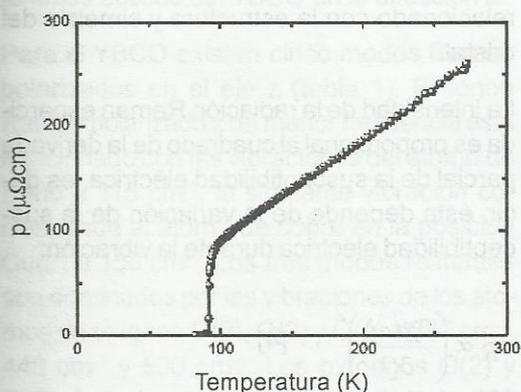


Fig. N° 1. Resistividad de una capa delgada de YBCO sobre un monocristal de  $LaAlO_3$ .

Las aplicaciones potenciales de éstas propiedades,  $r = 0$  y  $B = 0$ , tan características de los materiales superconductores van desde los trenes levitantes, cables superconductores, computadoras cuánticas, nueva generación de teléfonos móviles, SQUID's (superconducting quantum device), limitadores de corriente, nuevos equipos de resonancia magnética nuclear, motores, etc.

Debido al enorme potencial de los cerámicos superconductores de alta temperatura crítica, estos son los nuevos materiales llamados a revolucionar y transformar la calidad de vida de las personas en los próximos años. Uno de los compuestos más estudiados es el YBCO con una temperatura crítica igual a 92 K, esta temperatura es suficientemente alta como para poder emplear el nitrógeno líquido (77 K) como líquido refrigerante lo que hace posible realizar estudios e investigación de materiales superconductores de alta  $T_c$

para nuestra realidad. Actualmente, los investigadores de la FQIQ y FCF se encuentran desarrollando la optimización de la preparación del compuesto superconductor YBCO por el método Sol-Gel cuyos resultados preliminares ya han sido publicados en la Referencia<sup>1</sup>.

### La estructura del YBCO

El compuesto YBCO cristaliza en una estructura ortorrómbica con simetría Pmmm (grupo espacial) y la estructura está ilustrada en la figura 2. Los parámetros de celda unidad de la estructura cristalina del óxido mixto son  $a = 3.8185 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.8856 \text{ \AA}$  y  $c = 11.6802 \text{ \AA}$  [2]. La estructura laminar del YBCO es usualmente descrita en términos de los planos superconductores de  $CuO_2$  que consisten de los átomos Cu(2), O(2) y O(3), y de las cadenas metálicas de CuO que consisten de Cu(1) y O(1) (utilizamos la notación de los átomos propuesta por Jorgensen y colaboradores [2]).

Los planos superconductores de  $CuO_2$  definen los planos a-b en todas las estructuras cristalinas de las supercadenas de alta temperatura crítica con el eje c perpendicular a los planos superconductores de  $CuO_2$ .

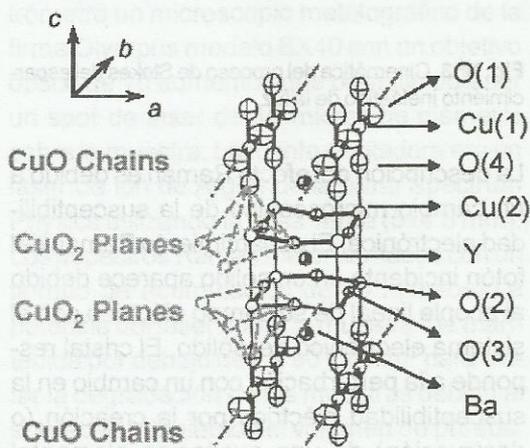


Fig. N° 2. Estructura laminar del YBCO.

### El efecto Raman

El esparcimiento Raman es el esparcimiento inelástico de la radiación electromagnética

(fotones) creando (proceso de Stokes) o aniquilando (proceso anti-Stokes) una excitación elemental (fonón) en el sólido.

La cinemática del proceso de esparcimiento inelástico en un sólido cristalino (figura 3) está determinado por las condiciones de conservación de energía y pseudomomentum, ecuaciones (1) y (2) respectivamente:

$$\hbar\omega_i = \hbar\omega_s \pm \hbar\omega \quad (1)$$

$$k_i = k_s \pm q \quad (2)$$

donde  $k_i$ ,  $\omega_i$ ,  $k_s$ ,  $\omega_s$  representan vector de onda y la frecuencia del fotón incidente y esparcido respectivamente mientras que  $q$ ,  $\omega$  es el vector de onda y la frecuencia del fonón. Por otro lado, el signo + ó - en las ecuaciones (1) y (2) corresponden a un proceso de Stokes ó AntiStokes respectivamente.

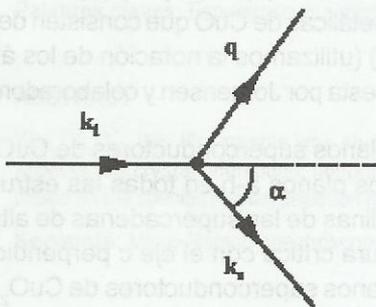


Fig. Nº 3. Cinemática del proceso de Stokes del esparcimiento inelástico de la luz.

La descripción del efecto Raman es debido a un cambio microscópico de la susceptibilidad electrónica. El esparcimiento Raman del fotón incidente en un sólido aparece debido al acople lineal de su campo eléctrico con el sistema electrónico del sólido. El cristal responde a la perturbación con un cambio en la susceptibilidad eléctrica por la creación (o destrucción) de una excitación elemental (fonón) en el cristal.

Por otro lado se define el tensor Raman, R, el cual puede ser considerado como la función respuesta a la luz esparcida, que relaciona el campo eléctrico incidente con el campo eléc-

trico esparcido. Lejos de la resonancia electrónica, el tensor Raman es proporcional a la derivada parcial de la susceptibilidad electrónica con respecto a la coordenada del fonón

$$\bar{R} = \frac{\partial \chi(\omega_i)}{\partial Q} \quad [3]:$$

el fonón modula la susceptibilidad eléctrica a su frecuencia  $\omega$ .

Existe un tensor Raman para cada vibración en el sólido. El tensor está directamente relacionado con la estructura y simetría del cristal.

La intensidad de la radiación Raman esparcida es proporcional al cuadrado de la derivada parcial de la susceptibilidad eléctrica, es decir, ésta depende de la variación de la susceptibilidad eléctrica durante la vibración:

$$I_R \propto \left( \frac{\partial \chi(\omega)}{\partial Q} \right)^2 \quad [4]:$$

Además de las condiciones impuestas por la cinemática del proceso de esparcimiento, existe otro requerimiento que determina la aparición de una banda o pico en el espectro Raman correspondiente a un modo de vibración dado. Si el modo de vibración produce un cambio en la susceptibilidad eléctrica será activa-Raman, es decir<sup>4</sup>:

$$\frac{\partial \chi(\omega)}{\partial Q} \neq 0 \quad [5]:$$

### Fonones Raman del YBCO

Las vibraciones de los átomos de un sólido ocurren a los llamados modos normales. Estos envuelven oscilaciones coherentes de los átomos en la celda unitaria relativo a los otros átomos a una frecuencia característica (frecuencia del fonón). Las oscilaciones ocurren de tal manera que el centro de gravedad es preservado (centro de inversión).

Los fonones Raman del YBCO superconductor son modos ópticos cerca de  $q = 0$ .

Los átomos O(1), Cu(1) e Y se encuentran en lugares de alta simetría y son centros de inversión y las correspondientes vibraciones son Raman inactivas (no hay variación en la susceptibilidad eléctrica). Por otro lado, los átomos O(2), O(3), O(4), Ba y Cu(2) no son centros de inversión y son Raman activos. Los modos ópticos de las oscilaciones con desplazamientos en las direcciones x e y son mucho más débiles<sup>5</sup> que las vibraciones en la dirección z (aproximadamente 100 veces) por lo cual sólo nos vamos a interesar en los fonones ópticos del YBCO en la dirección z.

Para el YBCO existen cinco modos Raman polarizados en el eje z (tabla 1). El fonón Raman polarizado z de menor frecuencia esta relacionado con las vibraciones del átomo de Bario a  $115\text{ cm}^{-1}$ , la siguiente vibración corresponde al átomo de cobre en la posición Cu(2) a  $150\text{ cm}^{-1}$ . Los tres modos restantes son dominados por las vibraciones de los átomos de oxígeno O(2), O(3) y O(4) a  $330\text{ cm}^{-1}$ ,  $440\text{ cm}^{-1}$  y  $500\text{ cm}^{-1}$ . Los oxígenos O(2) y O(3) vibran fuera de fase (antisimétrico) a  $330\text{ cm}^{-1}$ , en fase (simétrico) a  $440\text{ cm}^{-1}$ , denotamos la vibración simétrica por +O(2,3) y la antisimétrica por O(2,3). La figura 4 muestra la vibración del átomo apical O(4) a  $500\text{ cm}^{-1}$ .

Una vez adquiridos los conocimientos básicos para comprender un espectro Raman del YBCO, a continuación describiremos los resultados del análisis Raman a dos muestras de YBCO en forma de película delgada y en polvo policristalino.

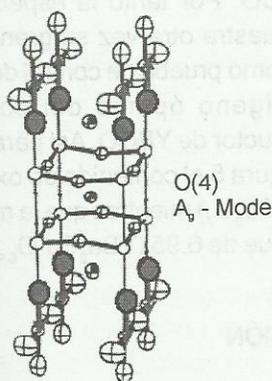


Fig. N° 4. Representación esquemática de la vibración en la dirección z del modo Raman correspondiente al átomo O(4).

Tabla 1

Fonones Raman del YBCO polarizados en la dirección z.

Atomo	Frecuencia ( $\text{cm}^{-1}$ )
Ba	115
Cu(2)	150
O(2,3)	330
+O(2,3)	440
O(4)	500

### Parte experimental

El compuesto YBCO en polvo policristalino fue preparado mediante la técnica de sol-gel. Una descripción de la preparación y síntesis del YBCO puede encontrarse en la referencia<sup>1</sup>. La muestra de YBCO en forma de película delgada crecida sobre monocristal del  $\text{LaAlO}_3$  fue preparado por la técnica de trifluoroacetatos, una descripción de la preparación puede encontrarse en la referencia<sup>6</sup>.

Las muestras se caracterizaron mediante un triple espectrómetro Raman de la firma Jobin-Yvon modelo T64000 provisto con un detector CCD (charge coupled device) enfriado con nitrógeno líquido. Estaba acoplado al espectrómetro un microscopio metalográfico de la firma Olympus modelo BX40 con un objetivo óptico de 10 aumentos que permitió obtener un spot de láser de 10 micras de diámetro sobre la muestra. La fuente excitadora era un láser de ión de Argón de la firma Spectrum Physics utilizando la línea verde ( $514.5\text{ nm}$ ). Los espectros Raman fueron tomados con un tiempo de acumulación de 10 minutos. La potencia del láser sobre la muestra fue mantenida por debajo de los  $90\text{ kW/cm}^2$  para evitar la degradación de las muestras debido al sobrecalentamiento del volumen de prueba. El control del espectrómetro Raman y la adquisición de los datos fue realizada mediante el uso del software Spectramax v1.1. Las muestras no necesitaron ser preparadas, ni colocarles contactos y fueron analizadas a temperatura ambiente.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La figura 5 muestra un espectro Raman polarizado en el eje z, de una película delgada de YBCO crecida epitaxialmente sobre un monocristal de  $\text{LaAlO}_3$ . El modo vibracional del átomo de Ba está sobrelapado con la línea de plasma del láser utilizado a  $117 \text{ cm}^{-1}$ . Podemos observar además que no aparecen otros picos o bandas debido a fases precursoras, secundarias o espúreas no sean las pertenecientes al YBCO.

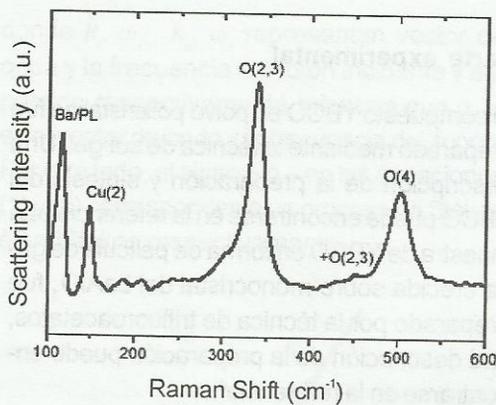


Fig. Nº 5. Espectro Raman de una capa epitaxial de YBCO crecida sobre monocristal.

Además, estas fases precursoras, secundarias o espúreas son frecuentemente fases aislantes que tienen una señal Raman mucho más intensa que el YBCO. Entonces debido a que las fases precursoras, secundarias o espúreas tienen diferentes simetrías cristalinas, poseen diferentes tensores Raman y frecuencias fonónicas. Por lo tanto, pueden estas fases ser distinguidas de los picos fonónicos bien definidos del YBCO. Estas diferencias pueden observarse en la figura 6 donde se presenta un espectro Raman de una muestra de YBCO en polvo policristalino. Donde además de los fonones del YBCO observamos la presencia de modos fonónicos característicos de la fase precursora<sup>7,8,9</sup> de  $\text{CuO}$  a  $300 \text{ cm}^{-1}$  y  $342 \text{ cm}^{-1}$ , la fase secundaria de  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  a  $600 \text{ cm}^{-1}$ ,  $380 \text{ cm}^{-1}$  y  $314 \text{ cm}^{-1}$  y la fase espúrea  $\text{BaCuO}_2$  a  $630 \text{ cm}^{-1}$ ,  $580 \text{ cm}^{-1}$ ,  $437 \text{ cm}^{-1}$  y  $217 \text{ cm}^{-1}$ . Cada una de estas fases tiene diferente simetría y estructura cristalina por lo cual ten-

drán diferentes tensores Raman y diferentes frecuencias fonónicas.

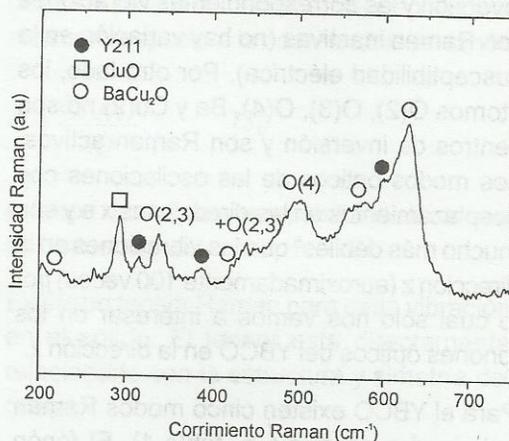


Fig. Nº 6. Espectro micro-Raman de una muestra policristalina de YBCO.

Aunque la muestra policristalina presentó una  $T_c = 92 \text{ K}$  aún con la presencia de fases precursoras, secundarias y espúreas, el espectro de rayos X no se observa claramente dichas fases, éstas serán analizadas posteriormente en otro artículo mediante el refinamiento Rietveld.

Por otro lado, mediante la posición del pico del modo de vibración del átomo O(4) puede conocerse el contenido de oxígeno en la muestra mediante la fórmula empírica<sup>10</sup>:

$$\text{Oxígeno} = 13.58 - 0.027\omega_{\text{O}(4)} \quad (6)$$

La concentración de oxígeno determina las propiedades superconductoras del óxido de cobre YBCO. Por tanto la espectroscopía Raman muestra otra vez su gran potencial analítico como prueba de control del contenido de oxígeno óptimo del compuesto superconductor de YBCO. Así para la muestra de la figura 5 el contenido de oxígeno fue de 7 ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ) mientras que la muestra de la figura 6 fue de 6.95 ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$ ).

## CONCLUSIÓN

Mostramos el gran potencial analítico de la espectroscopía Raman mediante la caracterización de dos muestras de YBCO, una en

forma de película delgada y otra en forma de polvo policristalino. En la primera obtuvimos una muestra sin presencia de fases precursoras, secundarias o espúreas, mientras que en la segunda muestra presentaba bandas Raman correspondientes a la fase precursora de CuO, la fase secundaria de  $Y_2BaCuO_5$  y la fase espúrea de  $BaCuO_2$ .

La caracterización y estudio de las muestras no destructivamente convierten a esta técnica en una herramienta invaluable y necesaria en el campo de las ciencias de los materiales.

### AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen al profesor Xavier Obradors del Instituto de Ciencias de Materiales de Barcelona-CSIC (España), por permitirnos las medidas de los espectros Raman del óxido superconductor obtenido.

### REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICA

1. A. Bustamante et al. *Rev. Per. Quím. Ing. Quím* 7. pp. 3-8, 2004.
2. J. D. Jorsensen et al. *Phys. Rev. B* 36. pp. 3608-3615, 1987.
3. M. Cardona. «Resonance Phenomena». Chap. 2, p. 19 in *Light Scattering of Solids*, vol. 2. Ed. Springer Verlag, 1982.
4. A. Pinczuk and E. Burstein. «Fundamentals of Inelastic Light Scattering in Semiconductors and Insulators». Chap. 2, p. 23 in *Light Scattering in Solids Vol 1*. Ed. Springer Verlag, 1983.
5. Mc. Carthy et al. *Phys. Rev. B*. 41. pp. 8792-8797, 1990.
6. O. Castaño et al. «Supercond». *Sci. Technol.* 16, pp. 45-53, 2003.
7. J. C. Irwin et al. *Physica C* 166, pp. 456-464, 1990.
8. M. Abrashev et al. *Phys. Rev. B*. 45. pp. 8046-8051, 1992.
9. H. Chang et al. *Physica C* 228. pp. 383-388, 1994.
10. E. Faulques et al. *Cond. Matter. News* 5 pp. 15-24, 1996.