

EMISION OPTICA DE SUPERCONDUCTORES $\text{Eu}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ R. Rodríguez¹, R. Pérez¹ y R. Escudero²

¹Centro de Investigación en Física, Universidad de Sonora
 Apdo. Postal 5-088. 83190 Hermosillo, Sonora, México
²Instituto de Investigación en Materiales
 Universidad Nacional Autónoma de México
 Apdo. Postal 70-360, Del. Coyoacán. 04510 México, D. F.

Utilizando fotoluminiscencia, se obtienen los espectros de excitación y emisión a baja temperatura (12 °K), detectados de una de las caras de una pastilla superconductora de $\text{Eu}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Se identifica claramente que el espectro de emisión corresponde al europio trivalente, lo cual está de acuerdo con la tesis de que en un material de estructura 123, la tierra rara de valencia 3+, es indispensable para la superconductividad, ya que cuando la tierra rara es, por ejemplo, Praseodimio, caracterizado por otros autores con valencia 4+, el material no es superconductor. También se aprecia en los resultados una posible transferencia de energía de la emisión del Cu^+ al ion Eu^{3+} .

INTRODUCCION

Con el desarrollo de los nuevos superconductores de alta temperatura crítica, se ha realizado una gran cantidad de trabajo experimental alrededor de estos¹ utilizando diversas técnicas, dentro de las cuales están las técnicas ópticas tal como la detección de emisión de luz o luminiscencia. Uno de los estudios más frecuentes es la medición de Termoluminiscencia de muestras irradiadas,^{2,3} otra es la detección de la luminiscencia bajo la excitación de luz,^{4,5} sin embargo, estos estudios, son limitados ya que la mayor parte de la luz emitida es reabsorbida por el volumen del material y la luz detectada es proveniente necesariamente de la superficie de la muestra superconductora. Aún así esta información puede ser útil para entender los fenómenos relacionados con la superconductividad de alta temperatura crítica.

En una muestra superconductora $\text{Eu}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ se esperan básicamente dos centros emisores, el europio y el cobre, ya que estos iones son muy activos ópticamente. En varios materiales, como cristales iónicos con Europio o vidrios con Europio, así como otros materiales^{6,7} se tiene muy caracterizado el espectro típico del ión Eu con estado de carga 3+. Este ion es muy activo ópticamente debido a la interacción con el campo eléctrico cristalino originado en los iones vecinos, se pueden presentar transiciones 4f - 4f y la

energía de transición se encuentra comprendida en el visible (400 - 650 nm). En el caso del cobre se presentan para varios materiales transiciones de absorción óptica en la región de ultravioleta con emisiones en el visible. La más alta definición de las emisiones de estos centros se puede obtener a bajas temperaturas. Es el propósito de este trabajo, obtener y analizar el espectro óptico de emisión a baja temperatura de una muestra de este material después de excitar con luz de frecuencias adecuadas para activar los centros emisores. Además se pretende aclarar si hay transferencia de energía entre el centro emisor de cobre y el europio.

METODO EXPERIMENTAL

Las muestras superconductoras de $\text{Eu}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ fueron preparadas por la reacción de estado sólido de polvos de Eu_2O_3 , BaCO_3 , y CuO . Fueron mezcladas en proporciones adecuadas y calentadas a 900 °C por 10 horas. Después de enfriadas fueron prensadas formando pastillas cilíndricas, las cuales se calentaron otra vez a 900 °C durante 12 horas y se dejaron enfriar lentamente hasta la temperatura ambiente. Estas muestras posteriormente se oxigenaron por espacio de 10 horas a una temperatura de 500 °C, bajo una atmósfera de oxígeno puro con el fin de lograr un máximo contenido de oxígeno dentro de la muestra. Se analizaron con Rayos X y se obtuvo una

muestra típica superconductor 123 con estructura de Perovskita. Se registró la temperatura de transición al estado superconductor de 90 °K.

Las medidas de fotoluminiscencia se realizaron en un espectrofotómetro de fluorescencia MPF-66 Perkin-Elmer en el intervalo de 200 a 900 nm. Se tomaron espectros de excitación con emisión fija y espectros de emisión con excitación fija. Ambas mediciones se hicieron manteniendo la pastilla superconductor en contacto con el dedo frío de un criostato de Helio, a temperatura de 12°K.

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Las figuras 1 y 2 muestran espectros de emisión obtenidos cuando la muestra es excitada en el intervalo de longitudes de onda de 380 a 500 nm. Los picos I y II se identifican como las transiciones características de europio trivalente. Los espectros de excitación de estas emisiones, presentadas en la figura 3, tienen la estructura de absorción óptica presentada por este ión en otros materiales. Por esta razón tenemos la certeza de que el efecto tenemos la certeza de que el efecto fotoluminiscente observado corresponde a la respuesta del Eu^{3+} . Puede observarse en los espectros de emisión que las dos bandas I y II son relativamente semejantes en intensidad. Tomando en cuenta que la intensidad de esas bandas, correspondientes a las transiciones desde los estados excitados F_1 y F_2 al estado base 5D_0 , es muy sensible a la simetría de la vecindad,⁷ podría concluirse que el Eu^{3+} está en un sitio de alta simetría.

En un estudio de luminiscencia de muestras de $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, Wang et al.⁵ identifican cinco bandas de emisión debidas a iones de cobre excitando en 308 y 488 nm. En este trabajo, los centros de cobre fueron excitados con ultravioleta (UV) y cercano ultravioleta en 260 y 350 nm. respectivamente. Esto significa que en la superficie existen distintos estados de oxidación del cobre a pesar del tratamiento dado a las muestras, el cual consistió en raspar las muestras, expuestas al aire, antes de colocarlas en el espectrofluorímetro. Al estar la muestra expuesta al aire, bajo condiciones ambientales, ésta tiende a perder oxígeno. El proceso fisicoquímico que ocurre es complicado, pero basta mencionar que la muestra tiende con el tiempo a degradarse, principalmente empezando el proceso desde la superficie hacia el interior. Este mecanismo es catalizado por la humedad existente en el medio ambiente. El tratamiento dado, raspando la superficie, antes de colocar

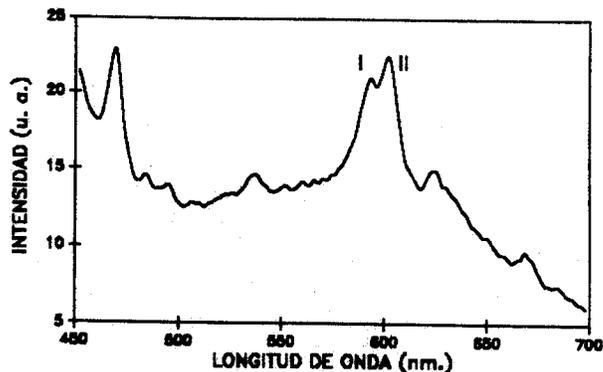


Figura 1. Espectro de emisión de muestra superconductor con excitación fija de 400 nm.

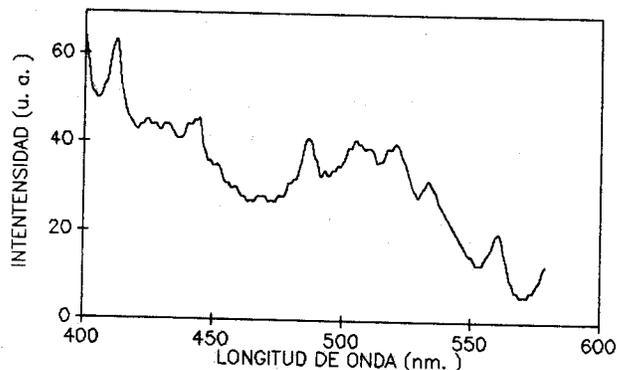


Figura 2. Espectro de emisión de muestra superconductor con excitación fija de 358 nm.

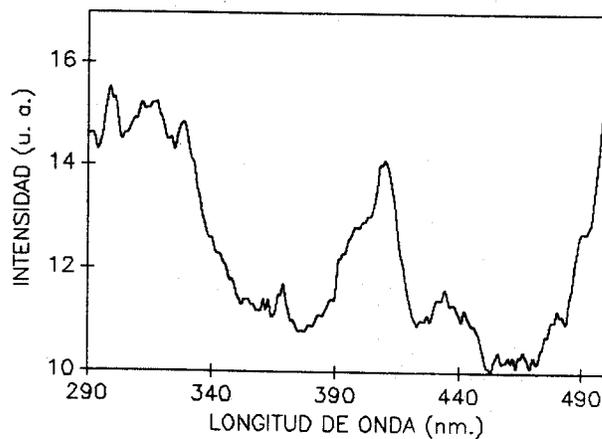


Figura 3. Espectro de excitación de muestra superconductor con emisión fija en 547 nm.

la muestra en el aparato, ayudó a eliminar las partes degradadas. Por otro lado, el estado formal de oxidación del Oxígeno dentro del compuesto en los rangos de estequiometría que varían desde valores de 6, hasta valores de 7 es 2.11. La variación del estado formal de Oxidación dentro del compuesto, a fin de ajustar la estabilidad de éste, es realizado por el Cobre, el cual varía desde valores cercanos a 1.7 hasta valores de 2.33.

Las consideraciones realizadas arriba, nos permiten suponer que el espectro óptico del Cobre puede tener variaciones, según los grados de Oxidación, también la emisión de Cu^+ , por ejemplo se puede asociar con iones en el plano Cu-O, como lo hacen Wang et al.⁵ En la figura 4 se muestra los espectros de emisión obtenidos al excitar los iones de cobre. En (a) de esta figura, correspondiendo a la excitación de 260 nm., observamos bandas de emisión con máximos en aproximadamente 410, y 445 nm. que corresponden con las transiciones propuestas por Wang et. al. de los estados excitados 3E y 2B_2 al estado base 1A_1 de los iones de Cu^+ , mientras que en (b) de la misma figura, el espectro obtenido excitando con 350 nm. contiene emisiones de 525 nm. correspondientes a las transiciones $^2E_{g_2}$ y $^2B_{g_2}$ al estado 2A_1 de los iones Cu^{2+} .

También se observa una banda en 570 nm. que podría corresponder al detectado por Wang et.al. en sus muestras, identificada tentativamente como debido a una transición del estado excitado 1E_1 al estado base 2A_1 de iones de Cu^+ . Esta transición se ha identificado también en superconductores de BiSrCaCuO , los cuales presentan planos de Cu-O y no presentan cadenas, por lo cual la emisión se genera en iones de Cu^+ localizados en esos planos.

En la figura 4 también podemos observar una banda de menor energía centrada aproximadamente en 600 nm. y otras de mayor energía entre 300 y 400 nm. La primera se identifica con la emisión del Eu^{3+} , tal como lo observamos en las figuras 1 y 2. La otras, en cambio, no han sido identificadas, pero hay la posibilidad de que sean transiciones desde estados de alta energía de iones de cobre. El hecho de que se detecte emisión de Eu^{3+} sin ser excitado directamente nos indica que posiblemente la luz emitida por los iones de cobre sea absorbida por los iones de Eu^{3+} . En la figura 5 observamos otra vez el espectro de emisión con excitación en 260 nm.; en a) obtenido de una muestra calentada previamente a 500 °C por 30 min., y en b) de una sin tratamiento térmico previo. En cada una

se observa la emisión de Eu^{3+} alrededor de los 600 nm. Las diferencias principales de estos dos espectros se observan en la emisión alrededor de 600 nm, sobre lo cual podemos suponer que es mas clara la transferencia de energía entre el Cu y el Europio cuando la muestra ha recibido tratamiento térmico. Sin embargo, como las muestras fueron raspadas, es probable que la superficie sea mas rica en Eu^{3+} .

Puntos claves del fenómeno de superconductividad en mezclas del tipo 123 son la existencia de planos de Cu-O y la tierra rara con valencia 3+; esto último debido a que en mezclas con Praseodimio, el cual tiene valencia 4+, el fenómeno no se presenta. Por otra parte, la posible transferencia de energía entre iones de Cu^+ en planos de Cu-O y el Eu^{3+} debe ser un punto de interés para realizar mayor estudio sobre el particular, ya que podrían dar mas elementos que permitan entender el fenómeno de la superconductividad.

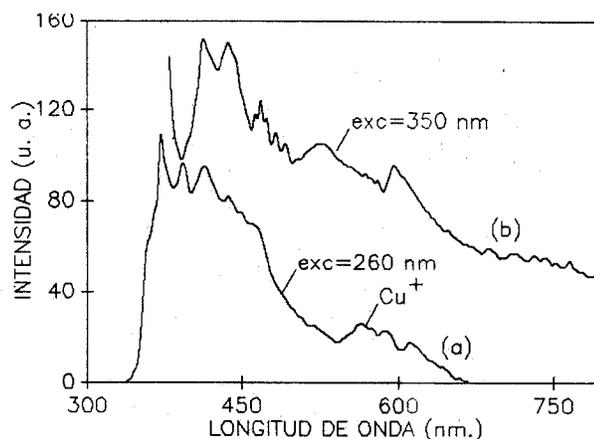


Figura 4. Espectros de emisión con excitación fija en a) 350 nm., b) 260 nm.

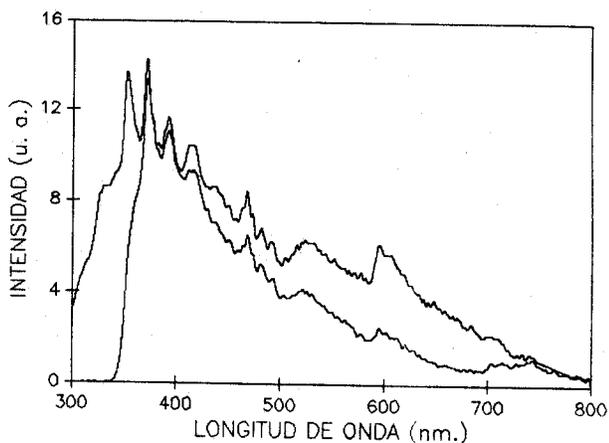


Figura 5. Espectros de emisión con excitación fija en 260 nm. a) con tratamiento previo de 500 °C por 30 min. y b) sin tratamiento previo.

AGRADECIMIENTO

Agradecemos al Prof. A. Clark sus útiles comentarios en relación a la luminiscencia de impurezas de tierras raras en diversos materiales.

REFERENCIAS

1. H. Ehrenreich y D. Turnbull, eds. Solid State Physics Vol 42, Academic Press (1989).
2. D. W. Cooke, H. Rempp, Z. Fisk, J. L. Smith y M. S. Jahan, Phys. Rev. B36, 2287 (1987).
3. D. W. Cooke, H. Rempp, Z. Fisk, J. L. Smith y M. S. Jahan, J. Mater. Res. 2, 87 (1987).
4. B. M. Tissue y J. C. Wright, J. Lumin. 37, 67 (1987).
5. Y. Wang, X. Zhang, Y. Zhou y J. Wang, J. Lumin. 45, 165 (1990).
6. G. Blaisse y A. Boill, J. Chem. Phys. 45, 3327 (1966).
7. G. H. Dieke, Spectra and Energy Levels of Rare Earths Ions in Crystals. Wiley Interscience, N. Y. (1968).