



Superconductores conteniendo grupos de fosfato derivado del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

J. C. González* y A. Bustamante

Laboratorio de Cerámicos y Nanomateriales, Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Apartado Postal 14-0149, Lima 14, Perú

Recibido 10 febrero 2014 – Aceptado 28 marzo 2014

Completamos la caracterización del compuesto superconductor $[\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x](\text{BaSr})\text{Cu}_{3-y}(\text{PO}_4)_y\text{O}_z$ derivado del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, preparado en condiciones normales de temperatura y presión, mediante el método de reacción de estado sólido, reportado en nuestros resultados previos. Mostramos los resultados cuantitativos obtenidos del análisis mediante el método de Rietveld de los espectros de difracción de rayos X y de las medidas de susceptibilidad magnética en la región superconductora.

Palabras claves: Superconductor conteniendo fosfatos, método de Rietveld, susceptibilidad magnética.

Superconductors containing phosphates groups derivatives from $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

We completed the characterization of the superconducting compound $[\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x](\text{BaSr})\text{Cu}_{3-y}(\text{PO}_4)_y\text{O}_z$ derivatives of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, prepared in normal temperature and pressure conditions by solid state reaction, reported in our previous results. We will show the quantitative results obtained from the analysis by Rietveld method of the X-ray diffraction patterns and from magnetic susceptibility measurement in the superconducting region.

Keywords: Superconductor containing phosphates, Rietveld method, magnetic susceptibility.

Desde el descubrimiento de la superconductividad en óxidos de cobre a la temperatura de 92 K [1], el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ se ha convertido en un candidato muy atractivo para la investigación, debido a la variación de su temperatura crítica superconductora (T_c) con el contenido de oxígeno (δ) en su estructura. La T_c se define como la temperatura *onset* de la transición de la señal paramagnética a la señal diamagnética en una medida de susceptibilidad magnética.

Estos superconductores de óxido de cobre presentan una estructura laminar, es decir, una estructura compuesta de planos superconductores de CuO_2 y bloques de reserva de carga (compuesto de planos de BaO y cadenas metálicas de CuO), como se muestra en la figura 1. Estos bloques de reserva de carga sirven de control químico para el número de electrones en los estados electrónicos disponibles en los planos superconductores de CuO_2 (donde circula la corriente superconductora), además éstos planos conectan o aíslan electrónicamente los planos superconductores de CuO_2 en dirección perpendicular a los mismos. La clave para el incremento de la temperatura de transición superconductora dentro de la familia de cupratos depende en gran medida de la química de estos bloques de reserva de

carga, debido a que la transferencia de portadores de carga positivos se realiza hacia los planos superconductores de CuO_2 , es decir, al control del contenido de átomos de oxígeno en las cadenas metálicas de CuO .

Es de gran interés, en la ciencia de los materiales, la sustitución de cationes no isovalentes por los nativos en la estructura pues se espera que por tales sustituciones se produzca una redistribución de la carga en la estructura, y consecuentemente, tener el control de la concentración de los portadores de carga. Por tanto, la exploración del efecto del dopaje sobre la sensibilidad en la T_c (así como otras propiedades físicas) a la concentración de portadores de carga positivos ha permitido un camino de nuevas posibilidades para la síntesis de materiales con características electrónicas y estructurales modificadas [2].

Posteriormente, fue descubierto [3] que los grupos de oxianiones: $(\text{CO}_3)^{2-}$, $(\text{NO}_3)^{1-}$, $(\text{BO}_3)^{3-}$, $(\text{SO}_4)^{2-}$, $(\text{PO}_4)^{3-}$, pueden también ser localizadas sobre algunos sitios catiónicos de la estructura del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, tal como el sitio de $\text{Cu}(1)$, en el bloque de reserva de carga, proveyendo un medio adicional de control de las propiedades electrónicas de las capas superconductoras de CuO_2 , tal como la densidad de portadores de carga positiva.

*jcarlos.gonzalez@uca.es

Por un lado, estudios de microscopía electrónica de alta resolución [4] han revelado que los grupos de $(\text{PO}_4)^{3-}$ tiene la tendencia a ordenarse en cadenas discretas, pero en estas fases superconductoras de $[\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x](\text{BaSr})\text{Cu}_{3-y}(\text{PO}_4)_y\text{O}_z$ solo es posible substituir cerca del 25 % de las cadenas metálicas de CuO , es decir, el grupo $(\text{PO}_4)^{3-}$ ingresa en el sitio de $\text{Cu}(1)$, mientras que el resto de las cadenas de átomos de $\text{Cu}(1)$ mantienen su coordinación cuadro-planar. Por otro lado, los grupos de oxianiones $(\text{PO}_4)^{3-}$ transforman la estructura del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ortorrómbico estabilizándola en una estructura tetragonal.

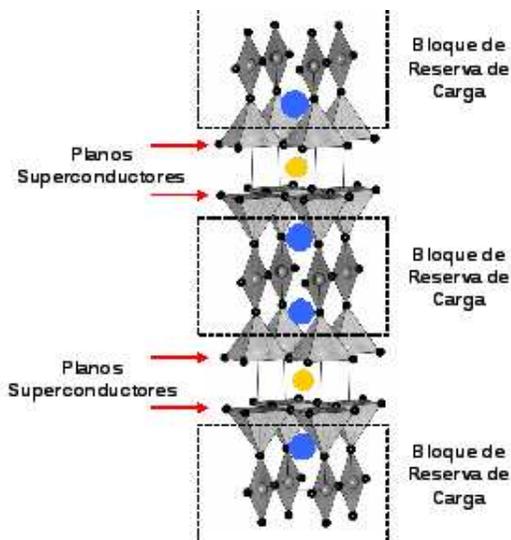


Figura 1: Configuración de los planos superconductores de CuO_2 y los bloques de reserva de carga en el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.

En el presente trabajo, completamos el estudio [5, 6] sobre la estructura, las propiedades superconductoras y del estado normal, cuantificando los resultados del compuesto $[\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x](\text{BaSr})\text{Cu}_{3-y}(\text{PO}_4)_y\text{O}_z$. Se realizó una doble sustitución: Ca^{2+} por Y^{3+} y $(\text{PO}_4)^{3-}$ por $\text{Cu}(1)$. Nuestro interés en un dopaje doble fue que éstos introducen una presión química en la celda unitaria del compuesto, debido a que estos átomos poseen diferentes radios atómicos, números de coordinación y valencias, permitiéndonos "sintonizar" la concentración de portadores de carga positivos en las capas superconductoras de CuO_2 y conseguir una T_c máxima [5, 6].

Experimento

Los compuestos estudiados presentan la composición $[\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x](\text{BaSr})\text{Cu}_{3-y}(\text{PO}_4)_y\text{O}_z$ con un valor de $x = 0.10, 0.20, 0.25, 0.30, 0.40$ para un valor de $y = 0.20$ fijo, así mismo para un valor fijo de $x=0.25, y = 0.00, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30$ los cuales fueron sintetizados de polvos de alta pureza, tales como $\text{Y}_2\text{O}_3, \text{SrCO}_3, \text{BaCO}_3, \text{CuO}$,

CaCO_3 y $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Los detalles de la preparación se encuentran descritos en las referencias [5, 6].

Los patrones de difracción de rayos X de los polvos fueron obtenidos por medio de un difractómetro Rigaku en geometría Bragg-Brentano utilizando la radiación K_α del cobre, en el rango de $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ con un paso de $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$. El programa de análisis estándar DBWS9807a fue utilizado para realizar el refinamiento Rietveld. Para asegurar la convergencia de los parámetros estructurales, el refinamiento Rietveld fue realizado siguiendo el orden descrito en la referencia [7]. Se utilizó la notación de J. D. Jorgensen [8] para la descripción de la posición de cada uno de los átomos presentes en la celda unitaria.

Las medidas magnéticas fueron caracterizadas utilizando medidas de susceptibilidad magnética AC y DC, en un proceso denominado enfriamiento sin campo (*zero field cooling*) mediante un magnetómetro con sensor SQUID. Las medidas en la región superconductoras se obtuvieron en el rango de 5 a 100 K. Además, las medidas en la región normal se realizaron en el rango de 100 a 300 K. Para el ajuste lineal de la ley de Curie-Weiss, se utilizó el rango de temperaturas comprendidas entre 150 a 200 K.

Resultados y discusión

En la figura 1 de la referencia [5] se muestra el patrón de difracción de rayos X de $[\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x](\text{BaSr})\text{Cu}_{2.80}(\text{PO}_4)_{0.20}\text{O}_z$. Los perfiles de difracción estuvieron bien definidos, lo cual nos indicó una muy buena cristalinidad de los granos superconductores. Así mismo, se detectó la presencia de la fase precursora de CuO y fases espúreas tales como BaCuO_2 e Y_2BaCuO_5 . Estos resultados son semejantes a los obtenidos por Marimuthu [9]. Un análisis posterior mediante el método de Rietveld permitió determinar que las muestras cristalizaron en una estructura tetragonal con grupo espacial número 123 con simetría P_4/mmm . Además, se obtuvo los valores de los parámetros de red los cuales son presentados en la tabla 1. Observándose un continuo incremento del parámetro de red c con el incremento de Ca^{2+} de mayor radio iónico ($r_{\text{Ca}} \sim 0.99 \text{ \AA}$) en el sitio de Y^{3+} de menor radio iónico ($r_{\text{Y}} \sim 0.93 \text{ \AA}$) produciendo una presión química que tiende a aumentar la distancia entre los planos superconductores de CuO_2 .

Los átomos de oxígeno en la estructura se asumieron a ocupar los sitios según la referencia [8]. Además, los sitios de oxígeno denotados por $\text{O}_{\text{Fosfato1}}$ y $\text{O}_{\text{Fosfato2}}$ fueron utilizados para ligarse con el átomo P para formar el oxianión, $(\text{PO}_4)^{3-}$. El oxianión es un tetraedro regular, considerando al átomo P que se encuentra en el centro de masa rodeado por 4 átomos de oxígeno ubicados en los vértices (figura 2) pero estos son sitios de simetría, es decir, ocupaban la misma posición equivalente (sitio de Wyckoff), por lo

cual sólo se necesitó describir dos posiciones de las cuatro existentes. En la posición del átomo de oxígeno O_{Fosfato2} se consideró un valor negativo de la coordenada x en el refinamiento, a semejanza de un refinamiento incorporando el oxianión sulfato $(\text{SO}_4)^{2-}$ a un sistema de Hg [10].

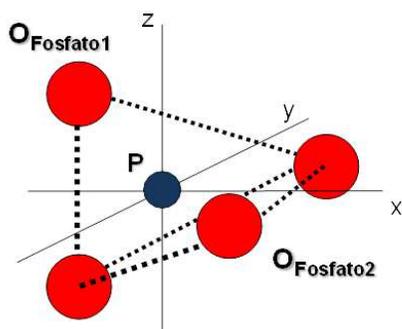


Figura 2: Esquema de las posiciones atómicas del oxianión de $(\text{PO}_4)^{3-}$.

Por otro lado, en la literatura encontramos los trabajos de P. R. Slater [11, 12], quien estudió el compuesto superconductor $\text{Y}(\text{BaSr})\text{Cu}_{2.80}(\text{PO}_4)_{0.20}\text{O}_z$ preparado mediante reacción de estado sólido en condiciones normales de presión y temperatura, donde obtuvo los parámetros de red $a = 3.828 - 3.832 \text{ \AA}$, y $c = 11.52 - 11.50 \text{ \AA}$. Estos valores son muy semejantes a los obtenidos en la muestra $[\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x](\text{BaSr})\text{Cu}_{2.80}(\text{PO}_4)_{0.20}\text{O}_z$ como se observa en la tabla 1. Realizando una comparación de la muestra $x = 0.10$ con los valores de Slater encontramos que existe una variación de los parámetros de red $\Delta a = 0.12 \%$ y $\Delta c = 0.3 \%$.

Ca (x)	Eje a (Å)	Eje c (Å)
0.10	3.8349	11.4656
0.20	3.8334	11.4783
0.25	3.8312	11.503
0.30	3.8334	11.502
0.40	3.8351	11.543

Tabla 1: Parámetros de red del compuesto $[\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x](\text{BaSr})\text{Cu}_{2.80}(\text{PO}_4)_{0.20}\text{O}_z$ refinado.

Por otro lado, en la figura 1 de la referencia [6] se muestra el patrón de difracción de rayos X del compuesto $[\text{Y}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}](\text{BaSr})\text{Cu}_{3-y}(\text{PO}_4)_y\text{O}_z$. Se observa que los perfiles de difracción estuvieron también bien definidos indicando una muy buena cristalinidad de los granos superconductores. Estos resultados son semejantes a los obtenidos en el trabajo de Nagarajan [13]. Se detectó la presencia de la fase precursora CuO y las fases espúreas tales como Y_2BaCuO_5 y BaCuO_2 . Un posterior análisis mediante el método de Rietveld permitió determinar que las muestras cristalizaron para $y=0$ en una estructura ortorrómbica con grupo espacial número 47 con simetría Pmmm , para el resto de valores de y en una estructura tetragonal con grupo

espacial número 123 con simetría P_4/mmm , obteniéndose los valores de los parámetros de red que son presentados en la tabla 2.

PO_4 (y)	Eje a (Å)	Eje b (Å)	Eje c (Å)
0.00	3.7878	3.8409	11.5567
0.10	3.8280		11.5295
0.15	3.8315		11.5079
0.20	3.8302		11.5100
0.25	3.8305		11.4814
0.30	3.8310		11.4709

Tabla 2: Parámetros de red del compuesto $[\text{Y}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}](\text{BaSr})\text{Cu}_{3-y}(\text{PO}_4)_y\text{O}_z$ refinado.

En la estructura del $[\text{Y}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}](\text{BaSr})\text{Cu}_{3-y}(\text{PO}_4)_y\text{O}_z$, se observa un límite de solubilidad del oxianión $(\text{PO}_4)^{3-}$, por el aumento considerable de fases espúreas, la cual está en concordancia con los trabajos de Francesconi [3] y Greaves [14]. La incorporación de los átomos de P^{5+} en el sitio de $\text{Cu}(1)$, los cuales tienen radios iónicos diferentes ($r_{\text{P}} \sim 0.34 \text{ \AA}$, $r_{\text{Cu}(1)} \sim 0.96 \text{ \AA}$) generan una deficiencia de átomos de oxígeno en el sitio $\text{O}(4)$ en el plano de Bario y $\text{O}(1)$ en las cadenas metálicas de CuO , produciendo entonces una disminución del parámetro de red c . Realizando una comparación de la muestra $y = 0.25$ con los valores del trabajo de Nagarajan [13] encontramos que existe una variación de los parámetros de red $\Delta a = 0.04 \%$ y $\Delta c = 0.16 \%$.

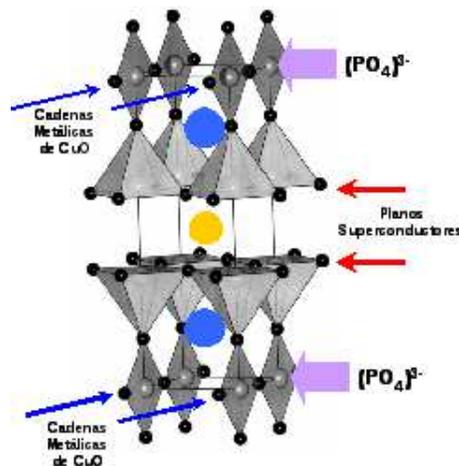


Figura 3: Reemplazo de unidades cuadrado planares de CuO_4 por el oxianión $(\text{PO}_4)^{3-}$.

La estructura tiene cadenas metálicas de CuO alternadas por cadenas de grupos de $(\text{PO}_4)^{3-}$ (figura 3). Entonces esta sustitución tiene un fuerte influencia sobre los átomos de $\text{Cu}(2)$ en los planos superconductores de CuO_2 , pues se crea átomos de cobre $\text{Cu}(2)$ con coordinación cuatro y cinco. El control de la configuración de los átomos de $\text{Cu}(2)$, con coordinación cuatro y cinco, con

respecto al balance de carga electrónica entre los planos superconductores y el bloque de reserva de carga evita la reducción de la densidad de portadores de carga positivos en los planos superconductores de CuO_2 .

Como el átomo de oxígeno tiene una pequeña sección transversal de *scattering* para los rayos X, ha sido posible tener una estimación del contenido de oxígeno en nuestras muestras mediante la ecuación (1) propuesta por Y. T. Pavlyukhin [15], que relaciona los parámetros de red con la cantidad oxígeno en la estructura (O_z),

$$z = \left[65.0 \left(\frac{c}{3\sqrt{ab}} - 1.0 \right) - 0.5 \right] \pm 0.1 \quad (1)$$

Los resultados de aplicar la ecuación (1) al compuesto $[\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x](\text{BaSr})\text{Cu}_{3-y}(\text{PO}_4)_y\text{O}_z$ se muestran en las tablas 3 y 4. Los valores mostrados en la tercera columna se incluyen los átomos de oxígeno asociados al oxianión PO_4 más los átomos de oxígeno de la estructura. Por un lado, en la tabla 3 se han obtenido contenidos de oxígeno que disminuyen desde 6.70 a 6.30. Un resultado muy importante pues se corrobora que al adicionar átomos de tierras alcalinas Ca^{2+} en la estructura se produce una disminución del contenido de oxígeno debido a la diferencia de valencia con el átomo de Y^{3+} . Entonces se retiran los átomos O(1) de las cadenas y O(4) del plano de Bario. Por otro lado, en la tabla 4 se observa un continuo incremento del contenido de oxígeno de 6.24 a 6.63, una vez que el grupo PO_4 ingresa con 4 átomos de oxígeno a la estructura (Figura 3).

Ca (x)	O^{2-} (z)	Total de O^{2-} (z)
0.10	6.71 ± 0.1	7.51 ± 0.1
0.20	6.61 ± 0.1	7.41 ± 0.1
0.25	6.42 ± 0.1	7.22 ± 0.1
0.30	6.50 ± 0.1	7.30 ± 0.1
0.40	6.29 ± 0.1	7.09 ± 0.1

Tabla 3: Contenido de oxígeno del compuesto $[\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x](\text{BaSr})\text{Cu}_{2.80}(\text{PO}_4)_{0.20}\text{O}_z$.

PO_4 (y)	O^{2-} (z)	Total de O^{2-} (z)
0.00	6.85 ± 0.1	7.65 ± 0.1
0.10	6.24 ± 0.1	7.04 ± 0.1
0.15	6.42 ± 0.1	7.22 ± 0.1
0.20	6.39 ± 0.1	7.19 ± 0.1
0.25	6.55 ± 0.1	7.36 ± 0.1
0.30	6.63 ± 0.1	7.43 ± 0.1

Tabla 4: Contenido de oxígeno del compuesto $[\text{Y}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}](\text{BaSr})\text{Cu}_{3-y}(\text{PO}_4)_y\text{O}_z$.

Estas variaciones del contenido de oxígeno en la estructura producen un cambio directo en la valencia del cobre afectando directamente la T_c . La valencia del cobre

es aproximadamente 2.25 [16]. Por la condición de neutralidad eléctrica en la estructura, tenemos la siguiente ecuación:

$$V_Y \times (1-x) + V_{\text{Ca}} \times x + V_{\text{Ba}} \times 1 + V_{\text{Sr}} \times 1 + V_{\text{Cu}^{2+}} \times 1 + V_{\text{Cu}^{1+}} \times (1-y) + V_P \times y = V_O \times 4 \times y + V_O \times z \quad (2)$$

Utilizando la ecuación (2), hemos obtenido una estimación de la valencia del cobre en $[\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x](\text{BaSr})\text{Cu}_{3-y}(\text{PO}_4)_y\text{O}_z$, cuyos resultados se muestran en las tablas 5 y 6. Estos valores se correlacionan con los obtenidos en las medidas de susceptibilidad magnética para alcanzar una T_c máxima y la densidad de portadores de carga positivos en los planos superconductores de CuO_2 .

Ca (x)	Valencia
0.10	2.56
0.20	2.52
0.25	2.39
0.30	2.46
0.40	2.34

Tabla 5: Valencia del Cu del compuesto $[\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x](\text{BaSr})\text{Cu}_{2.80}(\text{PO}_4)_{0.20}\text{O}_z$.

PO_4 (y)	Valencia
0.00	2.31
0.10	2.06
0.15	2.30
0.20	2.34
0.25	2.53
0.30	2.69

Tabla 6: Valencia de Cu del compuesto $[\text{Y}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}](\text{BaSr})\text{Cu}_{3-y}(\text{PO}_4)_y\text{O}_z$.

Las medidas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura se muestran en la figura 2 de la referencia [5] para el $[\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x](\text{BaSr})\text{Cu}_{2.80}(\text{PO}_4)_{0.20}\text{O}_z$, y en la figura 2 de la referencia [6] para $[\text{Y}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}](\text{BaSr})\text{Cu}_{3-y}(\text{PO}_4)_y\text{O}_z$. Se observa la transición de una señal paramagnética a una diamagnética en su correspondiente temperatura T_c en todas las muestras, indicándonos que todos los compuestos son superconductores. En las tablas 7 y 8 se presentan los valores de T_c y ΔT_c de las muestras en función del dopaje, encontrándose una $T_c=75$ K para $x = 0.25$ y $T_c=80$ K para $y = 0.25$.

En todas las muestras los ΔT_c presentan de valores muy anchos si los comparamos con el valor de $\Delta T_c=0.79$ K de una capa delgada de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [17]. La diferencia en el ancho de la transición y la forma de la curva de la señal diamagnética está relacionada con la calidad de los granos superconductores, sin impurezas ni fases precursoras presentes en las fronteras del grano. Por otro

lado, se observa una saturación de la señal diamagnética solamente para bajas temperaturas ($T \leq 10$ K) para $[Y_{1-x}Ca_x](BaSr)Cu_{3-y}(PO_4)_yO_z$ indicando la naturaleza granular de la fase superconductora, asimismo denotando una superconductividad característica de muestras másicas, es decir, que la corriente superconductora a bajas temperaturas circula tanto dentro los granos, la denominada corriente intragranos, como también circula entre los granos, denotada como corriente intergranos (figura 4), produciendo entonces un apantallamiento completo del campo magnético externo solamente a bajas temperaturas.

Ca (x)	T_c (K)	ΔT_c (K)
0.10	47.0	6.89
0.20	69.5	6.47
0.25	75.0	13.01
0.30	74.0	8.62
0.40	73.0	13.83

Tabla 7: Valores de T_c y ΔT_c del $[Y_{1-x}Ca_x](BaSr)Cu_{2.80}(PO_4)_{0.20}O_z$.

PO_4 (y)	T_c (K)	ΔT_c (K)
0.00	80.0	10.36
0.10	75.1	9.28
0.15	75.0	14.31
0.20	77.5	11.34
0.25	85.0	18.92
0.30	80.0	24.43

Tabla 8: Valores de T_c y ΔT_c del $[Y_{0.75}Ca_{0.25}](BaSr)Cu_{3-y}(PO_4)_yO_z$.

Entonces, la descripción de un compuesto superconductor granular a través de la presencia de una red de enlaces débiles [18] o uniones del tipo Josephson se cree que es la responsable del comportamiento magnético [19] en muestras sintetizadas de óxidos superconductores, por tanto, las fronteras de grano en las muestras superconductoras granulares se consideran como uniones débiles del tipo Josephson, es decir, como barreras de potencial para los portadores de carga positivos. Una vez que se alcanza la temperatura adecuada en el estado superconductor, los portadores de carga positivos, que producen la corriente intragrano dentro de cada grano superconductor, tienen la energía y la longitud de coherencia necesaria para traspasar esta barrera de potencial producida por la frontera de grano, produciendo una ruptura de esta unión del tipo Josephson entre grano y grano, por lo cual dichos portadores de carga positivos comienzan a circular por entre los granos dando aparición a las corrientes intragranos. Además, debemos considerar la anisotropía que presenta el compuesto $YBa_2Cu_3O_7$, que la densidad de corriente crítica es de una magnitud mucho menor en direcciones perpendiculares a los planos superconductores de CuO_2 que es

paralela a los mismos, por tanto uno obtiene magnitudes pequeñas de densidad de corriente crítica superconductora en una muestra granular del orden de 100 A/cm², valor muy por debajo si lo comparamos a la densidad de corriente de una capa delgada 1 MA/cm² a la temperatura de 77 K [17], esta marcada diferencia está directamente relacionada con la calidad y orientación de los granos superconductores en la muestra.

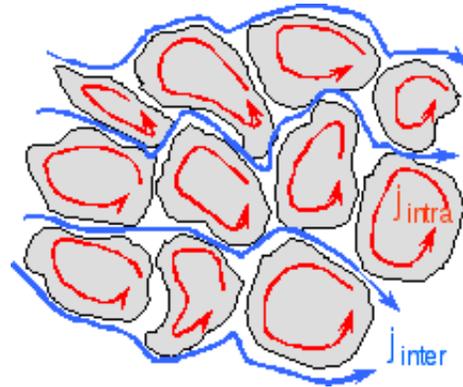


Figura 4: Esquema de la densidad de corriente intergranos, J_{inter} e intragranos, J_{intra} .

Podemos intuitivamente comprender que adicionando portadores de carga positivos a los planos superconductores de CuO_2 , se incrementa gradualmente la corriente superconductora hasta un valor máximo, reflejándose en una máxima T_c , para posteriormente decrecer. Se conoce [20] que la T_c varía parabólicamente con la concentración promedio de portadores de carga positivos, p , por átomo de $Cu(2)$, perteneciente a los planos superconductores de CuO_2 , es decir,

$$T_c = T_{c_{max}}[1.0 - 82.6(p - 0.16)^2] \quad (3)$$

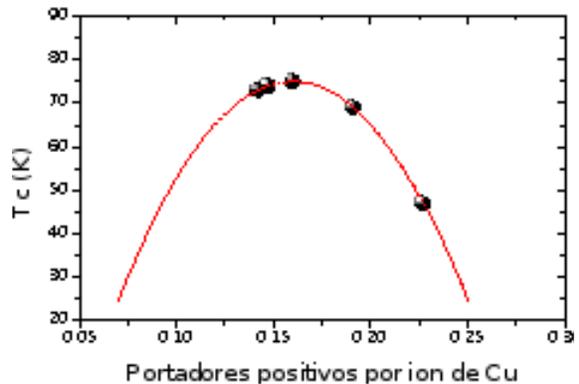


Figura 5: Portadores de carga positivos por ión de $Cu(2)$, reemplazando Y^{3+} por Ca^{2+} .

Las figuras 5 y 6 muestran las curvas de la concentración promedio de los portadores de carga positivos en

función de la T_c de $[Y_{1-x}Ca_x](BaSr)Cu_{3-y}(PO_4)_yO_z$, donde se han utilizado los valores de las tablas 7 y 8. La curva de línea punteada es el ajuste de la dependencia universal de los portadores de carga positivos, ecuación (3).

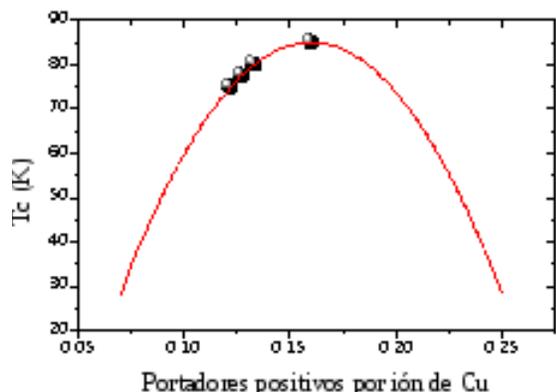


Figura 6: Portadores de carga positivos por ión de Cu(2), reemplazando Cu(1) por $(PO_4)^{3-}$.

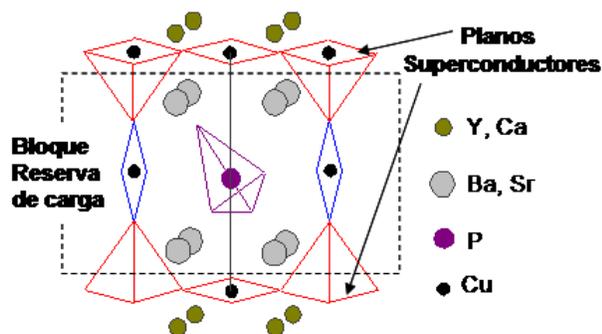


Figura 7: Diagrama esquemático del compuesto $[Y_{1-x}Ca_x](BaSr)Cu_{3-y}(PO_4)_yO_z$.

Por un lado, se ha obtenido el valor óptimo de dopaje para el contenido nominal de calcio $x = 0.25$ y $T_{c_{max}} = 75$ K, mientras que los demás valores caen en los regímenes de infradopado y sobredopado, por otro lado se ha encontrado la magnitud óptima de dopaje para el contenido nominal del oxianión de fosfato $y = 0.25$ y $T_{c_{max}} = 85$ K, mientras que los demás valores decaen en un régimen infradopado. Por lo tanto, a través del dopaje doble en la estructura derivada del $YBa_2Cu_3O_7$ se ha introducido una presión química en la celda unitaria de cada compuesto, debido a que estos átomos dopantes poseen diferentes radios atómicos, números de coordinación y valencia que los

nativos en la estructura, lo cual nos ha permitido "sintonizar" la concentración de portadores de carga positivos en las capas superconductoras de CuO_2 primero en las muestras dopadas con calcio y luego en los compuestos dopados con el oxianión fosfato para conseguir una T_c máxima de 85 K. Este doble dopaje en los sitios catiónicos y aniónicos de la estructura derivada del $YBa_2Cu_3O_7$ resulta ser más efectiva para incrementar la T_c que solo realizar un simple dopaje en un sitio catiónico o aniónico de la estructura.

A la luz de los resultados obtenidos, los sitios de Cu(1) proveen un lugar adecuado para la sustitución por el oxianión $(PO_4)^{3-}$ entonces se concibe una estructura del superconductor de óxido de cobre conteniendo fosfatos como muestra la figura 7.

Conclusiones

Ha sido posible estabilizar la estructura $[Y_{1-x}Ca_x](BaSr)Cu_{3-y}(PO_4)_yO_z$ por la introducción de cationes de Ca^{2+} y oxianiones de $(PO_4)^{3-}$ en estructuras tetragonales con simetría P_4/mmm preparadas en condiciones de presión y temperatura ambiente. Los resultados del método de Rietveld permitieron obtener los parámetros de red. Además confirmó el ingreso de Ca^{2+} en el sitio de Y^{3+} , como se detectó en el incremento del parámetro de red c mientras el oxianión fosfato $(PO_4)^{3-}$ ingresó en el sitio de Cu(1) en las cadenas metálicas observándose un decremento del parámetro de red c . Se estimó el contenido total de oxígeno en la estructura entre 7.1 y 7.5 utilizando los parámetros de red a y c refinados. Por condición de neutralidad eléctrica se consiguió calcular la valencia del cobre entre 2.40 y 2.50.

Todas las muestras preparadas resultaron superconductoras. Se logró incrementar la T_c hasta 85 K por un doble dopaje de $Ca = 0.25$ y del oxianión $PO_4 = 0.25$. El ancho de la transición superconductora, ΔT_c , fue característica de muestras granulares, observándose la saturación de la señal diamagnética solo a bajas temperaturas. Se encontró que la concentración promedio de portadores de carga positivos por átomo de Cu(2) mostraban un comportamiento parabólico con la T_c .

Agradecimientos

Este trabajo recibió el apoyo económico del Consejo Superior de Investigación de la UNMSM.

Referencias

[1] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao Z., Z. J. Huang, Y. Q. Wang y C.

W. Chu; Phys. Rev. Lett. 58, 908 (1987).

[2] A. V. Narlikar, C. V. Narasimha y S. K. Agarwal; *Substitutional studies on high temperatura superconductors*, pág. 341, en *Studies of High Temperature*

- Superconductors: Advances in research and applications*, A. Narlikar, Editor, Nova Science Publishers, New York(1989).
- [3] M. G. Francesconi y C. Greaves; *Supercond. Sci. Technol.* **10**, A29 (1997).
- [4] Yu M. Yarmoshenko, V. A. Trofimova, E. Z. Kurmaev, P. R. Slater y C. Greaves; *Physica C* **224**, 317 (1994).
- [5] J. C. Gonzalez, A. Bustamante, D. Landinez y J. Albino; *Physica C* **341-348**, 637 (2000).
- [6] J. C. Gonzalez, J. Albino, S. Quezado, L. Dezanetie, C. W. Chu y A. Bustamante; *Physica C* **354**, 441 (2001).
- [7] J. C. Gonzalez, D. Landinez, A. Albino y A. Bustamante; *Physica C* **354**, 375 (2001).
- [8] J. D. Jorgensen, M. A. Beno, D. G. Hinks, L. Soderholm, K. J. Volin, R. L. Hitterman, J. D. Grace, Ivan K. Schuller, C. U. Segre, K. Zhang y M. S. Kleefisch; *Phys. Rev. B.* **36**, 3608 (1987).
- [9] K. N. Marimuthu, M. S. Ramachandra Rao y U. V. Varadaraju; *Physica C* **280**, 327 (1997).
- [10] S. M. Loureiro, P. G. Radaelli, E. V. Antipov, J. J. Capponi, B. Souletie, M. Brunner y M. Marezio; *J. Solid State Chem.* **121**, 66 (1996).
- [11] P. R. Slater, C. Greaves, M. Slaski y C. M. Muirhead; *Physica C* **208**, 193 (1993).
- [12] P. R. Slater y C. Greaves; *Physica C* **180**, 299 (1991).
- [13] R. Nagarajan, S. Ayyappan y C. N. R. Rao; *Physica C* **220**, 373 (1994).
- [14] C. Greaves, M. Al-mamouri, P. R. Slater y P. P. Edwards; *Physica C* **235-240**, 158 (1994).
- [15] Yu T. Pavlyukhin, A. P. Nemudry, N. G. Khainovsky y V. V. Boldyrev; *Solid State Comm.* **72**, 107 (1989).
- [16] Y. Yakeda, R. Kanno, O. Yamamoto, M. Takano, Z. Hiroy, Y. Bando, M. Shimada, H. Akinaga y K. Takita; *Physica C* **156**, 251 (1989).
- [17] J. C. González, A. M. Osorio y A. Bustamante; *Rev. Inv. Fis.* **12**, 6 (2009).
- [18] K. Sato, T. Hikata, M. Mukai, M. Ueyama, N. Shibusuta, T. Kato, T. Masuda, M. Nagata, K. Iwata y T. Mitsui; *IEEE Trans. Magn. Mag.* **27**, 1231 (1991).
- [19] S. Gotoh; *Magnetic properties II AC Magnetization*, capítulo 7, página 133 en *Melt Processed High-temperature Superconductors*, Editado por M. Murakami, World Scientific Publishing Co., Singapur (1992).
- [20] M.-H. Whangbo y C. C. Torardi; *Science* **249**, 1143 (1990).
- [21] C. N. R. Rao, A. K. Ganguli; *Physica C* **235-240**, 9 (1994).