



Estado normal del superconductor $[Y_{1-x}Ba_x](BaSr)Cu_{3-y}(PO_4)_yO_z$

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 30 marzo 2014 – Aceptado 10 mayo 2014

Estudiamos el estado normal del compuesto superconductor $[Y_{1-x}Ca_x](BaSr)Cu_{3-y}(PO_4)_yO_z$ derivado del $YBa_2Cu_3O_7$, preparado en condiciones normales de temperatura y presión, mediante medidas de susceptibilidad magnética en el rango de 100–300 K, donde se observó que los compuestos siguen un comportamiento según la ley de Curie-Weiss. Se observa una íntima relación entre la temperatura de Curie-Weiss, el momento magnético efectivo y el contenido de oxígeno en la estructura.

Palabras claves: Superconductores conteniendo fosfatos, susceptibilidad magnética, estado normal.

Normal state of $[Y_{1-x}Ba_x](BaSr)Cu_{3-y}(PO_4)_yO_z$ superconductor

We studied the normal state of the superconducting compound $[Y_{1-x}Ba_x](BaSr)Cu_{3-y}(PO_4)_yO_z$ derivatives of $YBa_2Cu_3O_7$, prepared in normal temperature and pressure conditions by magnetic susceptibility measurement in the range from 100 to 300K, where we have observed that the compounds followed the Curie-Weiss law behavior. We observed an intimate relationship among Curie-Weiss temperature, effective magnetic moment and oxygen content in the structure.

Keywords: Superconductors containing phosphates, magnetic susceptibility, normal state.

La superconductividad es un fenómeno donde la resistencia eléctrica en ciertos materiales disminuye de forma abrupta hasta alcanzar aproximadamente el valor cero cuando disminuimos la temperatura. La temperatura donde la resistencia eléctrica se aproxima al cero se denomina temperatura crítica superconductora, T_c , por lo tanto, por encima de esta temperatura, el material se encuentra en un estado normal, y por debajo de esta temperatura, en un estado superconductor. Además, se conoce [1] que el estado superconductor también tiene dependencia de otras variables [1,2], tales como la inducción magnética externa, B_{ext} , y la densidad de corriente, J , que circula por el compuesto. Entonces, para que un material se encuentre en el estado superconductor, la T_c , la B_{ext} y la J no deben superar unos valores críticos para cada caso, como se señala en la figura 1. En la situación que se supere dichos valores específicos el compuesto se encuentra en el estado normal.

Por un lado, la estructura de los óxidos cerámico superconductores derivados de la estructura del $YBa_2Cu_3O_7$ (YBCO) exhiben también una estructura laminar [1, 2], compuesta por un bloque activo de planos superconductores de CuO_2 -en estos planos circula la denominada co-

rriente superconductora de los pares de Cooper-, separados por los planos de átomos de itrio, y por un bloque reservorio de carga que contiene los planos dobles de Ba-O(4) y las cadenas metálicas de Cu(1)-O(1), como se expone en la figura 2.

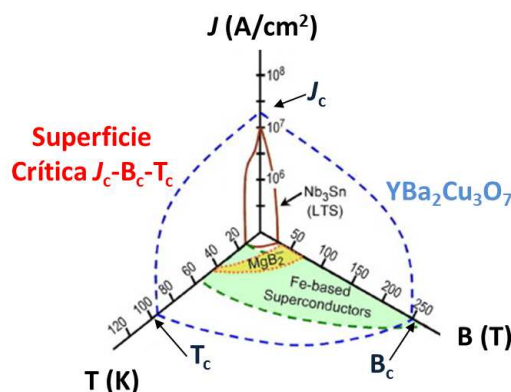


Figura 1: Diagrama de fase para varios superconductores, resaltando la superficie crítica $J_c - B_c - T_c$ del $YBa_2Cu_3O_7$ (Adaptado de la referencia [3]).

*jcarlos.gonzalez@uca.es

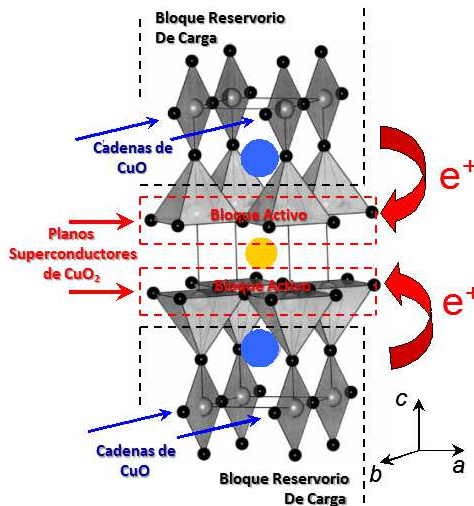


Figura 2: Esquema de la transferencia de carga positiva al bloque activo desde el bloque reservorio de carga en la estructura del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.

Por otro lado, en el estado superconductor, la llave para la determinación de la T_c depende en gran medida de la química del reservorio de carga (figura 2), que contienen los planos de $\text{Ba-O}(4)$ y las cadenas metálicas de enlaces $\text{Cu}(1)\text{-O}(2)$, transfiriendo portadores de carga positivos al bloque activo compuesto por los planos superconductores de CuO_2 [4], compuesto por los enlaces $\text{Cu}(2)\text{-O}(2)$ y $\text{Cu}(2)\text{-O}(3)$. Pero el estudio de los materiales superconductores a temperaturas mayores que la T_c también es de gran interés por la información que brinda sobre los posibles mecanismos magnéticos que anteceden al estado superconductor, es decir el interjuego existente entre el magnetismo y la superconductividad, como por ejemplo en la muestra $\text{CaLaBaCu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_7$ donde la T_c decrece con el incremento de los átomos magnéticos de Fe en los sitios de $\text{Cu}(1)$, o el reemplazo de átomos magnéticos de Pr^{3+} en el sitio de Y^{3+} [5] en la estructura $[\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x]\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ donde incrementando el dopaje hasta $x = 0.50$, el compuesto sufre una transformación del estado diamagnético (superconductividad) al paramagnético, para bajas temperaturas ($T < 100$ K) como se muestra en la figura 3 de la referencia [6], destruyéndose así el estado superconductor.

Es conocido [7], que el estado diamagnético es una característica intrínseca de un material superconductor, pero los superconductores exhiben también otros tipos de comportamiento magnético en su estado normal, como por ejemplo el estado paramagnético. En los textos de estado sólido como el de Ashcroft y Mermin [8] y el de Charles Kittel [9] se muestra que un material compuesto de iones paramagnéticos con sus momentos magnéticos ordenados magnéticamente a bajas temperaturas presenta una susceptibilidad magnética a alta temperatura que obedece la

ley de Curie-Weiss [8, 9],

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta_c} \quad (1)$$

La figura 3 presenta la susceptibilidad magnética dependiente de la temperatura, donde la extrapolación de la curva paramagnética por debajo de $T = 0$ nos proporciona la temperatura de Curie-Weiss, Θ_c , más aún cuando $\Theta_c = 0$ la ecuación (1) es llamada la ley de Curie. Pero en los materiales cerámicos superconductores, la susceptibilidad magnética para temperaturas sobre la T_c puede contener una contribución independiente de la temperatura, χ_0 , como se muestra en la ecuación (2), que es debida a los electrones de conducción en la superficie de Fermi, junto con el término de Curie-Weiss dependiente de la temperatura debido a la presencia de iones paramagnéticos en la estructura [8, 9],

$$\chi = \chi_0 + \frac{C}{T - \Theta_c} \quad (2)$$

La temperatura Curie-Weiss, Θ_c , es negativa para un acople ferromagnético y es positiva para un acople antiferromagnético entre los iones magnéticos de la estructura. Por debajo de la T_c la señal diamagnética supera en gran medida los términos de la ecuación (2) debido sus magnitudes pequeñas [10].

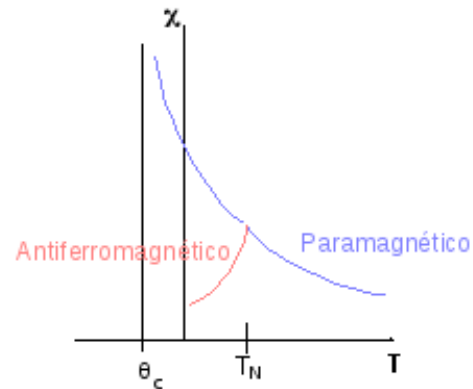


Figura 3: Susceptibilidad magnética de un material paramagnético sobre la temperatura de Néel, T_N , y antiferromagnético por debajo de dicha transición.

En el presente trabajo, reportamos los resultados del estudio magnético del compuesto $[\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x](\text{BaSr})\text{Cu}_{3-y}(\text{PO}_4)_y\text{O}_z$ en el estado normal. El estudio está focalizado en la influencia de los sitios dopados sobre los sitios magnéticos de $\text{Cu}(2)$ en el bloque activo a través del contenido total de oxígeno en el estado normal. Se realizó la substitución de oxianiones de $(\text{PO}_4)^{3-}$ en el sitio de $\text{Cu}(1)$ y el catión Ca^{2+} en el sitio de Y^{3+} . Estos átomos dopantes poseen diferentes radios atómicos, números de coordinación y valencia, por lo tanto permiten variar la configuración electrónica en el bloque activo.

Experimento

Los compuestos presentan la composición $[Y_{1-x}Ca_x](BaSr)Cu_{3-y}(PO_4)_yO_z$ con un valor de $x = 0.10, 0.20, 0.25, 0.30$ y 0.40 para un valor fijo de $y = 0.20$, asimismo fijando un valor de $x = 0.25$, variamos $y = 0.00, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25$ y 0.30 los cuales fueron sintetizados de polvos de alta pureza, tales como Y_2O_3 , $SrCO_3$, $BaCO_3$, CuO , $CaCO_3$ y $NH_4H_2PO_4$. Los detalles de la preparación se encuentran descritos en la referencia [11]. Además, para describir la posición de cada uno de los átomos que se encuentran en la celda unitaria, se empleó la notación de J. D. Jorgensen [12].

Las medidas de susceptibilidad magnética DC en la región normal en el rango de 100 a 300 K, se realizaron en un proceso denominado enfriamiento sin campo (*zero field cooling*) a través de un magnetómetro con sensor SQUID en un campo magnético externo de 1 kOe. Para el ajuste lineal de la ley de Curie-Weiss, se utilizó el rango de temperaturas comprendidas entre 150 a 250 K.

Resultados y discusión

Las figuras 4 y 5 muestran las medidas de susceptibilidad magnética $1/\chi$. En el ajuste de las gráficas $1/\chi$ se observó que presentan un comportamiento que sigue la ley de Curie-Weiss, ecuación (2). Los datos magnéticos obtenidos del ajuste se presentan en las tablas 1 y 2 para las muestras $[Y_{1-x}Ca_x](BaSr)Cu_{2.80}(PO_4)_{0.20}O_z$ e $[Y_{0.75}Ca_{0.25}](BaSr)Cu_{3-y}(PO_4)_yO_z$, respectivamente. Por las características de los compuestos estudiados, solamente hemos considerado que los momentos magnéticos se encuentran localizados en los sitios de Cu(2) [13] del bloque activo pues los átomos dopantes de calcio y fosfato no son magnéticos, pero dichos reemplazos atómicos tienen una influencia sobre los momentos magnéticos del Cu(2) a través de la variación de la carga eléctrica distribuida sobre los oxígenos O(2) y O(3) que se enlazan con el átomo de Cu(2) como una consecuencia de la ausencia de los átomos de oxígeno O(4) y O(1) en la estructura proveniente de la incorporación del oxianión $(PO_4)^{3-}$, el cual introduce un

cambio en el número de coordinación del átomo de Cu(2) de un valor 5 al 4. Además la introducción de átomo de Ca^{2+} en el plano de itrio produce una gradual separación de los planos de CuO_2 .

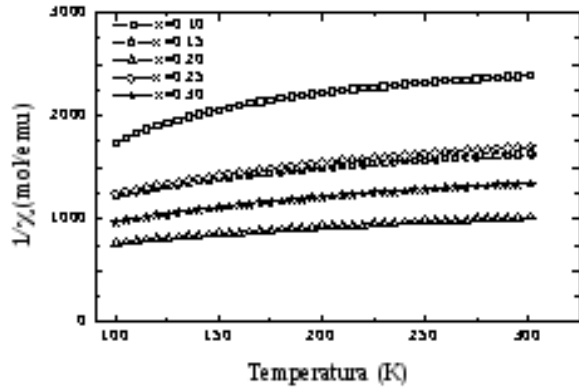


Figura 4: Curvas de $1/\chi$ del estado normal del compuesto $[Y_{1-x}Ca_x](BaSr)Cu_{2.80}(PO_4)_{0.20}O_z$.

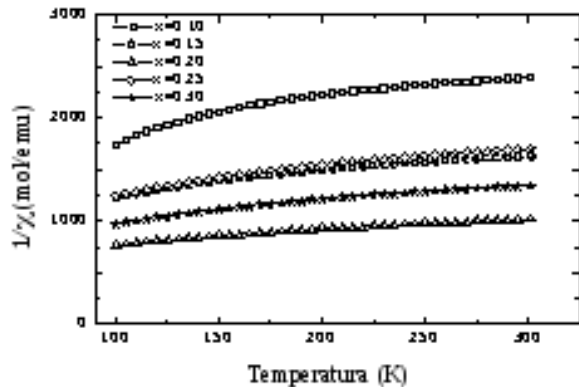


Figura 5: Curvas de $1/\chi$ del estado normal del compuesto $[Y_{0.75}Ca_{0.25}](BaSr)Cu_{3-y}(PO_4)_yO_z$.

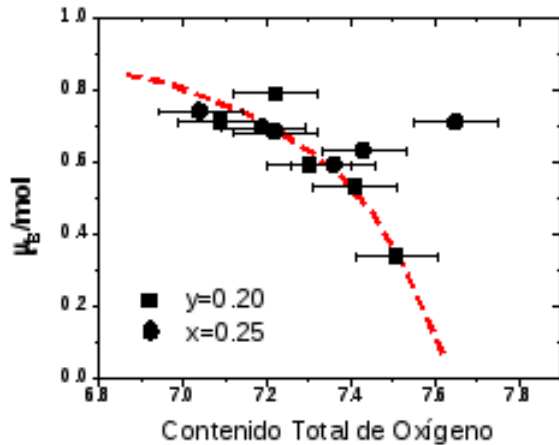
Tabla 1: Datos magnéticos cuantitativos para el compuesto $[Y_{1-x}Ca_x](BaSr)Cu_{2.80}(PO_4)_{0.20}O_z$.

Ca (x)	$\chi_0 (\times 10^{-4} \text{ emu/mol})$	C (emu-K/mol)	Θ_c (K)	μ_B/mol
0.10	3.7	0.01412	32.06	0.3360
0.20	5.0	0.03504	-11.240	0.5293
0.25	7.5	0.07798	-37.050	0.7897
0.30	4.5	0.04357	-23.004	0.5903
0.40	5.5	0.06305	-32.440	0.7101

Tabla 2: Datos magnéticos cuantitativos para el compuesto $[Y_{0.75}Ca_{0.25}](BaSr)Cu_{3-y}(PO_4)_yO_z$.

PO_4 (y)	χ_0 ($\times 10^{-4}$ emu/mol)	C (emu-K/mol)	Θ_c (K)	μ_B /mol
0.00	2.3	0.06313	-13.63	0.7101
0.10	3.6	0.06843	-15.65	0.7397
0.15	1.6	0.05815	-23.64	0.6819
0.20	2.0	0.06038	-38.03	0.6949
0.25	2.3	0.04380	-17.16	0.5918
0.30	2.7	0.04966	-26.09	0.6302

La contribución del término independiente de la temperatura, χ_0 , en la ecuación (2), es debida a los portadores de carga en la superficie de Fermi la cual tiene un valor muy pequeño, $\lesssim 7.5 \times 10^{-4}$ emu/mol. Solamente los portadores de carga que se encuentran en el rango de energías de $k_B T$ de la parte superior de la distribución de Fermi pueden orientarse con el campo magnético externo. Además, por su magnitud pequeña, éstos no contribuyen significativamente a la susceptibilidad magnética en el estado normal, como se aprecia en los valores recolectados en las Tablas 1 y 2.

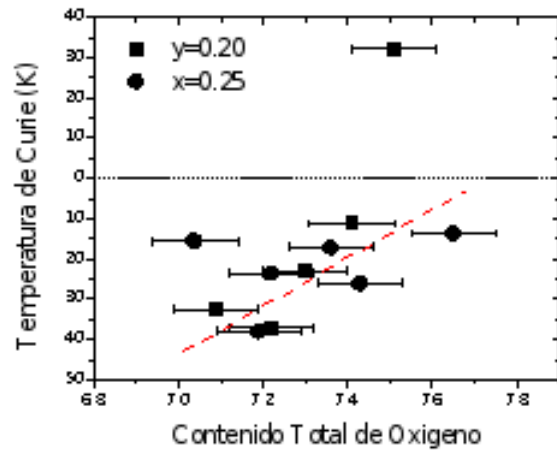
**Figura 6:** Momento magnético en función del contenido total de oxígeno en la estructura. La curva es sólo para guiar la vista.

Por un lado, los valores obtenidos de la constante de Curie (C) son muy cercanos a cero, un resultado muy importante que implica que no existe interacción magnética entre los momentos magnéticos localizados en los sitios de Cu(2) del bloque activo, correlacionando este hecho posteriormente con los resultados de la temperatura de Curie, descrito líneas más abajo. Por otro lado, podemos observar que los valores obtenidos para el magnetón de Bohr efectivo, μ_{eff} , deducido de la constante C se encuentran en el rango comprendido entre 0.33 a 0.78 μ_B /mol, sin embargo estos valores son ligeramente mayores si los comparamos con la magnitud teórica de 0.3 μ_B /mol [10] para el ión de Cu(2) del compuesto $YBa_2Cu_3O_7$, indicándonos una localización de los portadores de carga positivos

sobre los iones Cu(2), o con los valores obtenidos en la tabla 2 de la referencia [5] donde el magnetón de Bohr se encuentra entre los valores de 0.07 a 0.38 μ_B /mol con el incremento del dopaje de Fe. Además estos momentos magnéticos medidos son de menor magnitud que el valor de espín del Cu^{2+} igual a 1.73 μ_B obtenida por medio de la ecuación [8, 9],

$$\mu_{eff} = g\sqrt{S(S+1)}\mu_B = 1.73\mu_B, \quad (3)$$

donde $S = 1/2$ y $g = 2.0$. Entonces, al disminuir la temperatura e ir por debajo de la T_c estos portadores de carga se delocalizan en los bloques activos dando lugar a la aparición de los pares de Cooper. Se observa además que un decremento en los valores del contenido de oxígeno en la estructura produce en consecuencia un aumento del momento magnético, μ_B /mol, como se muestra en la figura 6 para los compuestos con $y=0.20$ fijo $[Y_{1-x}Ca_x](BaSr)Cu_{2.80}(PO_4)_{0.20}O_z$ (cuadrados) e $[Y_{0.75}Ca_{0.25}](BaSr)Cu_{3-y}(PO_4)_yO_z$ (círculos) con $x=0.25$ fijo, como producto de la variación del contenido de los átomos de oxígeno por el doble dopaje.

**Figura 7:** Temperatura de Curie en función del contenido total de oxígeno en la estructura. La recta es sólo para guiar la vista.

Asímismo, la disminución de la temperatura de Curie, Θ_c , mostrada en la figura 7 es también reflejo de la remoción de átomos de oxígeno O(1) y O(4), en las cadenas metálicas de Cu(1)-O(1) y en el plano de Ba-O(4),

respectivamente, por el ingreso del oxianión $(\text{PO}_4)^{3-}$ en la estructura afectando la configuración electrónica de los planos superconductores de CuO_2 . Este resultado se encuentra correlacionado con el contenido de oxígeno en las muestras, exhibidas en las tablas 3 y 4 y la variación de la T_c en la referencia [4], pues existe una íntima relación entre Θ_c , μ_{eff} y el contenido de oxígeno en la estructura [14].

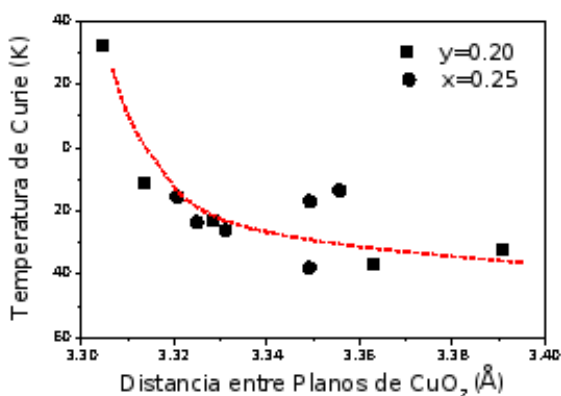


Figura 8: Cambio del estado ferromagnético a paramagnético al disminuir la distancia entre los planos superconductores de CuO_2 . La curva es sólo para guiar la vista.

Entonces, a la luz de los resultados obtenidos, los momentos magnéticos de los átomos del sitio de $\text{Cu}(2)$ del bloque activo se encuentran acoplados paramagnéticamente en el estado normal. El valor positivo de la temperatura de Curie obtenido para la muestra $x=0.10$ (figura 7), es debido a la pequeña distancia entre los planos superconductores de CuO_2 , la cual es mucho menor en comparación con los demás compuestos de la serie con la variación de Ca^{2+} para un valor fijo de $y=0.20$ [11]. Con la introducción de más átomos de Ca^{2+} en el sitio de Y^{3+} en la estructura disminuye la temperatura de Curie pero aumenta la distancia de separación entre los planos superconductores de CuO_2 , como se exhibe en la figura 8, al poseer el ión de Ca^{2+} mayor radio iónico que el ión de Y^{3+} cuando se dopa en el plano de itrio [4].

Entonces como la interacción de los espines de cobre en los planos superconductores del CuO_2 es de naturaleza bidimensional debido a la estructura laminar de los compuestos bajo estudio (figura 2), por tanto, podemos considerar que los momentos magnéticos del cobre se disponen en un arreglo cómo se dibuja en la figura 9.

Finalmente, cuando desde el estado normal nos acercamos a la T_c al disminuir la temperatura, en un campo magnético externo pequeño (~ 5 Oe), ocurre un aumento

de la densidad de portadores de carga en los bloques activos, cuya carga proviene de los bloques reservorios de carga. Al seguir disminuyendo la temperatura por debajo de la T_c las correlaciones paramagnéticas en dos dimensiones del átomo de $\text{Cu}(2)$ se suprimen, produciéndose en consecuencia una desaparición del ordenamiento paramagnético de largo alcance dando paso al incremento de la longitud de coherencia de los pares de Cooper generándose el estado diamagnético, superconductor. En el caso que no suceda una transferencia suficiente de carga a los bloques activos no se produce el estado superconductor.

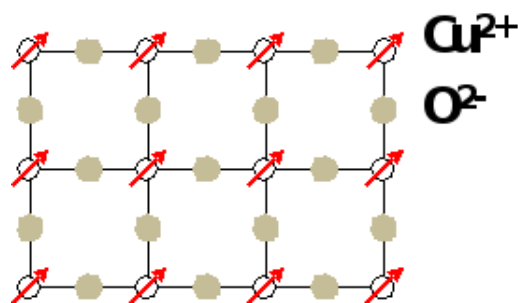


Figura 9: Ordenamiento paramagnético de los momentos magnéticos del átomo de $\text{Cu}(2)$ en el plano superconductor de CuO_2 en el estado normal.

Conclusiones

El nivel de la densidad de los portadores de carga puede ser controlada por la manipulación de la estequiometría del oxígeno en las cadenas metálicas de CuO en el bloque reservorio de carga, producida por la sustitución atómica, traduciendo en la aplicación de una presión química dentro de la estructura. Los compuestos muestran un comportamiento que sigue la ley de Curie-Weiss, los momentos magnéticos fueron localizados sobre los sitios de $\text{Cu}(2)$ los cuales se acoplaban paramagnéticamente. Existe una íntima relación entre Θ_c , μ_{eff} y el contenido de oxígeno en la estructura, pues un decremento en los valores del contenido de oxígeno produce en consecuencia un aumento del momento magnético, μ_B , y una disminución de la temperatura de Curie, este hecho se traduce en la aumento de la distancia entre los bloques activos adyacentes y una disminución de la T_c superando una distancia crítica.

Agradecimientos

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

Referencias

- [1] David Pavuna; *Introduction to superconductivity and high- T_c materials*, Cap. 1, pag. 1, World scientific publishing Co. Ltd., Singapur (1992).
- [2] Masato Murakami; *Melt processed high-temperature superconductors*, Cap. 1, pag 1, World scientific publishing Co. Ltd., Singapur (1992).
- [3] H. Lei, K. Wang, R. Hu, H. Ryu, M.a Abeykoon, E. S. Bozin y C. Petrovic; *Sci. Technol. Adv. Mater.* **13**, 054305 (2012).
- [4] J. C. González y A. Bustamante; *Rev. Inv. Fis.* **16**, 131602103 (2013).
- [5] A. Bustamante, A. Albino y D. Landinez; *Rev. Inv. Fis.* **1**, 26 (1998).
- [6] J. Flores, A. Bustamante, J. Feijoo, J. C. González, D. Sánchez y Geraldo R. C. Cernicchiaro; *Rev. Inv. Fis.* **14**, 111402102 (2011).
- [7] J. C. González, A. Osorio y A. Bustamante; *Rev. Inv. Fis.* **12**, 091202102 (2009).
- [8] N. W. Ashcroft y N. D. Mermin; *Solid State Physics*, Cap. 31, pag. 643, Saunders College Publishing, Harcourt Brace & Company, Fort Worth (1976).
- [9] Charles Kittel; *Introduction to Solid State Physics*, Cap. 14, pag 415, John Wiley and Sons, Inc., New York (1996).
- [10] C. Poole Jr., H. Farrach y R. Creswick; *Superconductivity*, Cap. 10, pag. 310, Academic Press, New York (1995).
- [11] J. C. González; Preparación y caracterización de cerámicas superconductoras del sistema 123 conteniendo fosfatos, Tesis de Maestría, EPG-FCF-UNMSM, Lima-Perú (2002).
- [12] 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).
- [13] N. M. Plakida; *High-Temperature Superconductivity: Experiment and Theory*, Cap. 3, pag. 43, Springer-Verlag, Berlín (1995).
- [14] R. P. Gupta y M. Gupta; *Solid State Commun.* **67**, 129 (1998).