

UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS

E.A.P. DE FÍSICA

Propiedades electrónicas del superconductor

[Y_{0.8}Ca_{0.2}] (Ba_{0.5}Sr_{0.5})₂ Cu₃ O_{7-δ}

TESIS

Para optar el Título Profesional de Licenciado en Física

AUTOR

Giampierre Fridman Poma Monago

ASESOR

Angel Guillermo Bustamante Dominguez

Lima - Perú

2014

Asesor

Dr. Angel Guillermo Bustamante Dominguez

Jurado

Dr. Juan Carlos Gonzales Gonzales

Mg. Juan Flores Santivañez

Mg. José Diaz

A mi madre, por su amor incondicional.

A mi padre, por darme todo lo que necesité.

y a mi hermana, por ser mi mayor inspiración para mejorar
cada día.

Índice general

Nomenclatura	1
Introducción	7
Resumen	9
Objetivos	10
1. Fundamento Teórico	11
1.1. El estado superconductor	12
1.1.1. La teoría BCS	12
1.1.2. Los superconductores Cupratos	13
1.2. Propiedades cristalinas del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	14
1.2.1. Estructura perovskita	15
1.2.2. Estructura cristalina del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	15
1.2.3. Diagrama de fase	16
1.3. Estructura electrónica del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	17
1.3.1. Los planos CuO_2	17
1.3.2. La Densidad Electrónica	21
2. Procedimiento experimental	24
2.1. Preparación de la muestra	24
2.1.1. Método Sol-Gel	24
2.1.2. Cálculos estequiométricos	25
2.1.3. Tratamiento térmico	28
2.2. Técnicas para la caracterización	29
2.2.1. Difracción de rayos X	30
2.2.2. Espectroscopía de fotoemisión de rayos X	33
2.2.3. Refinamiento Rietveld	37
3. Exposición y discusión de resultados	45
3.1. Propiedades Cristalinas del $[\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}](\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	45
3.1.1. Difracción de rayos X	45
3.1.2. Refinamiento Rietveld	47
3.2. Propiedades Electrónicas del $[\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}](\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	52
3.2.1. Espectroscopía de fotoemisión de rayos X	52
3.2.2. Mapeo de Fourier	57

Conclusiones	60
Agradecimientos	61
Bibliografía	62
Apéndice	65

Nomenclatura

E_B	Binding energy Energía de enlace
E_C	Kinetic energy Energía cinética
E_F	Fermi energy Energía de Fermi
T_c	Critical temperature Temperatura crítica
AF	Antiferromagnetic Antiferromagnético
BCS	Bardeen, Cooper and Schieffer Bardeen, Cooper y Schieffer
DRX	X-ray diffraction Difracción de rayos X
ECSA	Electronic chemistry spectroscopy analysis Espectroscopía electrónica de análisis químico
HT _c S	High critical temperature superconductors Superconductores de alta temperatura crítica
XPS	X-ray photoemission spectroscopy Espectroscopía de fotoemisión de rayos X
YBCO	Compuesto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$
YCaBaSr	Compuesto $[\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}](\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Índice de figuras

1.1. a) El físico Heike Kamerlingh Onnes, descubridor de la superconductividad en el año 1911 y ganador del premio Nobel en 1920 por este descubrimiento, b) Evidencia de la superconductividad en el Hg a bajas temperaturas [6].	11
1.2. Efecto Meissner-Ochsenfeld [6]	13
1.3. Esquema de comportamiento de los pares de Cooper [4]	14
1.4. Estructura Perovskita SrTiO_3	15
1.5. Estructura cristalina del YBCO	17
1.6. Variación respecto al contenido de x de a) los parámetros de red a, b y c , b) longitud de enlaces Cu2 - O1, O2 y O3	18
1.7. Gráfica temperatura crítica, T_c vs concentración de oxígeno, $7-\delta$	19
1.8. Hibridización de los estados Cu3d y O2p	20
1.9. Orbitales de los estados $\text{Cu}3d$ y $\text{O}2p$ en los planos CuO_2	21
1.10. Mapa de Fourier del NaI.	22
2.1. Diagrama para la preparación del compuesto YCaBaSr	28
2.2. Curva de recorrido de temperatura vs tiempo	30
2.3. Horno tubular LENTON LTF & PTF modelo 16/610, Facultad de Ciencias Física - UNMSM.	31
2.4. Representación física de la ley de Bragg.	32
2.5. Difractómetro de Rayos X Bruker D8 Advance, Facultad de Ciencias Físicas, UNMSM.	33
2.6. Haz de rayos X que inciden un una muestra en polvo, debido a que los cristalitas estan orientados al azar, los rayos son reflejados en distintas direcciones	34
2.7. Esquema de un analizador XPS.	35
2.8. Esquema de niveles niveles de energía de un sólido.	36
2.9. a. Esquema de la gamma de análisis que se realizan en el Sincrotron Elettra, donde se puede observar el ramal SuperESCA se encuentra señalado por la flecha.	37
2.10. Montaje de las muestras superconductoras en el ramal SuperESCA del Sincrotrón Elettra de Trieste - Italia.	38
2.11. Funciones de perfiles	41
3.1. Patrones de difracción de Rayos X del: (a) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ con sus planos cristalinos identificados, (b) $[\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}](\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	46

3.2. Patrón de difracción de rayos X del $[Y_{0.8}Ca_{0.2}](Ba_{0.5}Sr_{0.5})_2Cu_3O_{7-\delta}$ en escala semilogarítmica.	47
3.3. Refinamiento Rietveld de los difractogramas de rayos X de los superconductores a) $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ y b) $[Y_{0.8}Ca_{0.2}](Ba_{0.5}Sr_{0.5})_2Cu_3O_{7-\delta}$. . .	48
3.4. Estructura cristalina del $[Y_{0.8}Ca_{0.2}](Ba_{0.5}Sr_{0.5})_2Cu_3O_{7-\delta}$ utilizada en el refinamiento Rietveld de los DRX y modelada por la herramienta FPStudio, del programa FullProf.	51
3.5. Espectros XPS del $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ y del $[Y_{0.8}Ca_{0.2}](Ba_{0.5}Sr_{0.5})_2Cu_3O_{7-\delta}$ a) como se obtuvieron del Síncrotron y b) corregidos respecto al pico de C1s.	52
3.6. Espectros de fotoemisión de rayos X del $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ a: a) 293 K, b) 30 K y del $[Y_{0.8}Ca_{0.2}](Ba_{0.5}Sr_{0.5})_2Cu_3O_{7-\delta}$ a: c) 293 K y d) 30 K . . .	53
3.7. Espectros XPS del pico O1s del $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, a) a RT (estado normal o paramagnético), b) a 30 K (estado superconductor), y del $[Y_{0.8}Ca_{0.2}](Ba_{0.5}Sr_{0.5})_2Cu_3O_{7-\delta}$, c) a temperatura ambiente y d) a 30 K .	54
3.8. Figura 5: Espectros XPS del pico Cu3p del $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, a) a RT (estado normal o para magnético), b) a 30 K (estado superconductor), y del $[Y_{0.8}Ca_{0.2}](Ba_{0.5}Sr_{0.5})_2Cu_3O_{7-\delta}$, c) a RT y d) a 30 K	55
3.9. Espectros XPS de la banda de valencia (BV) del $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ y del $[Y_{0.8}Ca_{0.2}](Ba_{0.5}Sr_{0.5})_2Cu_3O_{7-\delta}$, a) a RT (estado normal o paramagnético) y b) a 30 K (estado superconductor).	56
3.10. Mapeo de Fourier o Diagrama de Densidad Electrónica obtenido mediante refinamiento Rietveld de las celdas unitarias del a) $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ y del b) $[Y_{0.8}Ca_{0.2}](Ba_{0.5}Sr_{0.5})_2Cu_3O_{7-\delta}$; en la parte derecha se encuentra la leyenda con las intensidades de densidad electrónica de los contornos.	59

Lista de Tablas

2.1. Elementos usados para la preparación mediante el método Sol-Gel del compuesto $[Y_{0.8}Ca_{0.2}](Ba_{0.5}Sr_{0.5})_2Cu_3O_{7-\delta}$	25
2.2. Reactivos usados para la preparación de las muestras superconductoras $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ y $[Y_{0.8}Ca_{0.2}](Ba_{0.5}Sr_{0.5})_2Cu_3O_{7-\delta}$	26
2.3. Solventes usados para la preparación de las muestras superconductoras $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ y $[Y_{0.8}Ca_{0.2}](Ba_{0.5}Sr_{0.5})_2Cu_3O_{7-\delta}$	29
2.4. Condiciones de XPS para la muestra $[Y_{0.8}Ca_{0.2}](Ba_{0.5}Sr_{0.5})_2Cu_3O_{7-\delta}$	36
3.1. Parámetros cristalográficos después de realizado el refinamiento Rietveld del $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ y del $[Y_{0.8}Ca_{0.2}](Ba_{0.5}Sr_{0.5})_2Cu_3O_{7-\delta}$	50

Introducción

Desde el descubrimiento de la superconductividad en 1911, este tema tomó bastante interés científico y tecnológico. En 1986, se obtuvo uno de los avances más significativos en esta rama por Bednorz y Müller, una nueva clase de superconductores: los superconductores cupratos. Un año después se desarrolló un superconductor cuya temperatura crítica superaba la temperatura de ebullición del nitrógeno líquido (77 K), reportándose una temperatura crítica de 90 K y debido a que antes del año 1986, ningún otro tipo de superconductor superaba la temperatura crítica de 23 K, se prestó mucha atención a los superconductores de alta temperatura, particularmente en los primeros años después de su descubrimiento. Mientras muchas de las tempranas predicciones de sus aplicaciones fueran exageradas, algunas de estas son inminentes en muchos campos como la medicina, tecnología e investigación. Sin embargo, ninguna teoría ha podido explicar el comportamiento y las propiedades de los superconductores de alta temperatura. Debido a esto, el presente trabajo muestra un estudio de las propiedades estructurales y electrónicas de un superconductor de alta temperatura, desde una perspectiva experimental.

El presente trabajo se basa principalmente en el estudio de la estructura y propiedades electrónicas del superconductor $[Y_{0.8}Ca_{0.2}](Ba_{0.5}Sr_{0.5})_2Cu_3O_{7-\delta}$, el cual es una variante del tradicional superconductor $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, uno de los superconductores más estudiados. de esta forma se facilitará a entender la información que podamos extraer de nuestro superconductor, tales como el carácter metálico, la densidad electrónica, etc. Además, a esto se adiciona el estudio de la estructura cristalina donde se observó un interesante cambio de grupo espacial de nuestro compuesto con respecto al del $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

Esta tesis consta de 4 capítulos; donde el primer capítulo busca explicar el marco teórico de la superconductividad, desde su descubrimiento continuando con el desarrollo de esta rama de la materia condensada, como el descubrimiento de los superconductores cupratos por Bednorz y Müller con el cual se dio paso a la era de los superconductores de alta temperatura. Explicaremos como la teoría BCS logra explicar el comportamiento de los superconductores convencionales pero fracasa en la explicación de las propiedades de los superconductores cupratos, como las estructurales y electrónicas.

La preparación de las muestras realizadas se explicará en el capítulo 2, se realizó mediante el método de Sol-Gel, un método de bajo costo y que brinda mejores resultados que los métodos tradicionales con la reacción de estado sólido (RES). También explicaremos el procedimiento experimental que se siguió para tomar los

datos de las muestras mediante las técnicas de difracción de rayos-X y fotoemisión de rayos-X , como también el proceso del refinamiento Rietveld de los datos de los difractogramas tomados de las muestras.

La discusión de los resultados se verá en el capítulo 3. En esta sección mostraremos el análisis de los datos obtenidos mediante las técnicas experimentales y de modelamiento usadas para de esta manera apreciar las propiedades estructurales y electrónicas de nuestro superconductor, y las diferencias y similitudes de dichas propiedades con respecto a las del superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

Finalmente se exponen las conclusiones obtenidas de esta tesis y también se incluyen anexos donde se adjuntan varias utilidades usadas en este trabajo, como la cartilla para realizar el refinamiento Rietveld. Además se incluyen en los anexos los artículos que se dieron como producción de este trabajo como también los reconocimientos y premiaciones.

Resumen

En este trabajo de tesis se presenta el estudio de las propiedades estructurales y electrónicas del superconductor $[Y_{0.8}Ca_{0.2}](Ba_{0.5}Sr_{0.5})_2Cu_3O_{7-\delta}$. Este compuesto es una variante del superconductor tradicional $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ y se obtiene de dopar las posiciones de los elementos Y y Ba con Ca y Sr respectivamente. Debido a que el $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ es uno de los superconductores más estudiados, el análisis de las propiedades de nuestro compuesto fue más profundo gracias a la vasta información que se encuentra en la literatura sobre el $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

Nuestro compuesto $[Y_{0.8}Ca_{0.2}](Ba_{0.5}Sr_{0.5})_2Cu_3O_{7-\delta}$ fue preparado por el método Sol-Gel, un método químico más barato que el método físico de Reacción de Estado Sólido (RES) para la preparación de superconductores. El método Sol-Gel reduce las impurezas o fases secundarias, además de necesitar solo dos tratamientos térmicos para obtener el compuesto superconductor. Se preparará una muestra de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ y una de $[Y_{0.8}Ca_{0.2}](Ba_{0.5}Sr_{0.5})_2Cu_3O_{7-\delta}$ para poder comparar los resultados que obtengamos de cada una de las muestras. La estructura cristalina de las muestras se estudió mediante la técnica de Difracción de rayos-X (DRX), mientras que la estructura electrónica se estudió mediante la técnica de Espectroscopía de Fotoemisión de rayos X (XPS) tomándose medidas a temperatura ambiente (estado normal) y a 30 K (estado superconductor) para ambas muestras. Ambas técnicas fueron apoyadas por el método de Refinamiento Rietveld, el cual nos proporcionará tanto los parámetros cristalográficos como el diagrama de densidad electrónica.

Los resultados obtenidos mostraron que la estructura cristalina de nuestro superconductor cambiaba de ortogonal a tetragonal con respecto a la del $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ debido a las incorporaciones de los elementos Ca y Sr al compuesto base, también se observó muchas variaciones en los parámetros de red de nuestro compuesto. En el análisis de la estructura electrónica se reveló la existencia de los 3 estados de oxidación del cobre presentes en nuestro compuesto, Cu^{1+} , Cu^{2+} y Cu^{3+} . Además, se comprobó la existencia de la hibridización $Cu3d-O2p$. Por último, el diagrama de densidad electrónica corrobora el mayor comportamiento metálico de nuestro compuesto con respecto al $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

Objetivos

La presente tesis tiene como perspectiva aumentar el conocimiento sobre los superconductores cupratos, generando así mayor evolución en el estudio de la superconductividad en el Perú. Ya que es sabido que en los países de primer mundo se están usando los superconductores tanto en el rubro eléctrico (cables superconductores) como en el rubro tecnológico (nanotransistores superconductores), es esencial que la investigación de la superconductividad crezca en el Perú para tener profesionales capaces de implementar dicha tecnología en nuestro país.

Desde su inicio, nuestro grupo de estudio, el laboratorio de cerámicos y nanomateriales, se ha interesado por la preparación y caracterización de compuestos superconductores de toda variedad. De esta forma se alienta a los nuevos talentos al estudio de esta rama de la física que tiene mucha proyección tecnológica y científica.

Objetivo General

Estudio y análisis de las propiedades cristalinas y electrónicas del superconductor $[Y_{0.8}Ca_{0.2}](Ba_{0.5}Sr_{0.5})_2Cu_3O_{7-\delta}$ preparado por el método químico Sol-Gel.

Objetivos específicos

Preparación de la muestra superconductora $[Y_{0.8}Ca_{0.2}](Ba_{0.5}Sr_{0.5})_2Cu_3O_{7-\delta}$ mediante el método Sol-Gel.

Determinación de la estructura y las propiedades cristalinas del superconductor $[Y_{0.8}Ca_{0.2}](Ba_{0.5}Sr_{0.5})_2Cu_3O_{7-\delta}$ mediante difracción de rayos X y refinamiento Rietveld.

Determinación de la estructura y de las propiedades electrónicas del superconductor $[Y_{0.8}Ca_{0.2}](Ba_{0.5}Sr_{0.5})_2Cu_3O_{7-\delta}$ mediante espectroscopía de fotoemisión de rayos X y mapeo de Fourier.

1 Fundamento Teórico

Desde 1911, cuando Heike Kamerlingh Onnes (ver fig 1.1a) descubrió la superconductividad, los físicos han estado interesados en entender por qué la temperatura de transición del estado superconductor T_c es tan baja comparada con la temperatura de transición de otras fases, por ejemplo las temperaturas de transición de los estados ferromagnético o antiferromagnético (AF) en los metales son de cientos de kelvin, mientras que para los superconductores convencionales no excede de 10-20 K. Este hecho parece sorprendente, ya que en ambos casos la transición de fases tienen lugar en el subsistema de electrones del cristal y se deben a la interacción electrón-electrón.

Lo que observó Onnes, es una propiedad que mostraba el mercurio a bajas temperaturas (por debajo de 4.2 K) y que consistía en la pérdida abrupta de la resistencia eléctrica de este material, como se muestra en la figura 1.1b, a la que llamó superconductividad.

a)



b)

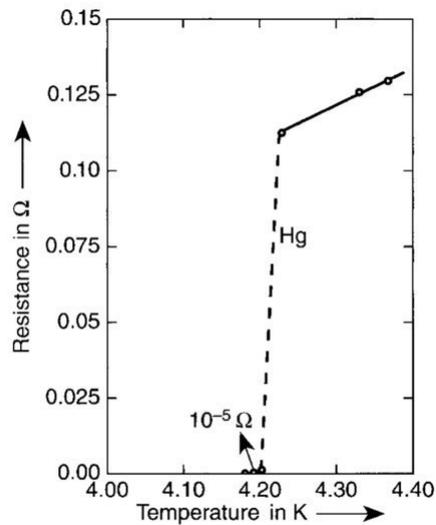


Figura 1.1: a) El físico Heike Kamerlingh Onnes, descubridor de la superconductividad en el año 1911 y ganador del premio Nobel en 1920 por este descubrimiento, b) Evidencia de la superconductividad en el Hg a bajas temperaturas [6].

Con las posteriores investigaciones se observó la superconductividad en otros

elementos de la tabla periódica y compuestos tanto inorgánicos como orgánicos. Dicho esto, es necesario comprender las características de los superconductores y sus clasificaciones respecto a sus propiedades, todo esto se discutirá en este capítulo.

1.1. El estado superconductor

Un superconductor es una material que exhibe dos propiedades características, resistencia eléctrica cero y diamagnetismo perfecto cuando son enfriados debajo de una temperatura particular T_c llamada temperatura crítica . Existen varias clasificaciones entorno a estas dos características, sin embargo mencionaremos las más resaltantes y usadas:

- Superconductores de baja temperatura y alta temperatura, clasificados según su temperatura crítica.
- Superconductores de tipo I y de tipo II, divididos de acuerdo a su comportamiento magnéticos vs la temperatura.

Sin embargo, desde el descubrimiento de los superconductores para las investigaciones surgieron más preguntas que respuestas sobre este fenómeno y hasta el momento no se ha podido desarrollar una teoría que pueda explicar las propiedades de estos materiales. Los principales factores que debe explicar una teoría de la superconductividad son: (i) transición de fase a segundo orden a la temperatura crítica, T_c , (ii) un calor específico electrónico que varía como $\exp(-T_0/T)$ cerca a $T=0$ K y otra evidencia para el gap de energía, (iii) el efecto Meissner-Ochsenfeld ($B=0$, ver fig 1.2), (iv) efectos asociados con la conductividad infinita ($E=0$) [1], y (v) la dependencia de T_c con la masa isotópica, $T_c\sqrt{M}=\text{cte}$, [2].

La teoría BCS logró cumplir con varios de estos requerimientos por casi 30 años. Sin embargo, en 1986, Bednorz y Müller descubrieron los superconductores cupratos [3] los cuales tenían un comportamiento diferente al de los superconductores convencionales (para los cuales funcionaba la teoría BCS); a continuación veremos con más detalle los dos hechos más importantes de la historia de la superconductividad, el desarrollo de la teoría BCS y el descubrimiento de los superconductores cupratos.

1.1.1. La teoría BCS

Esta teoría fue publicada por los físicos John Bardeen, Leon Cooper y John Robert Schrieffer en 1957 [2]. Se basa en el hecho de que la interacción de los electrones, resultante del intercambio virtual de fonones (ver fig 1.3), es atractiva cuando la diferencia de energías entre los estados electrónicos envueltos es menor que la energía de los fonones, $\hbar\omega$ [4]. Debido a esto se forman los pares de Cooper que actúan como los portadores de carga en los materiales que se encuentran en el estado superconductor, ya que por el apantallamiento de la repulsión de Coulomb, debido a la

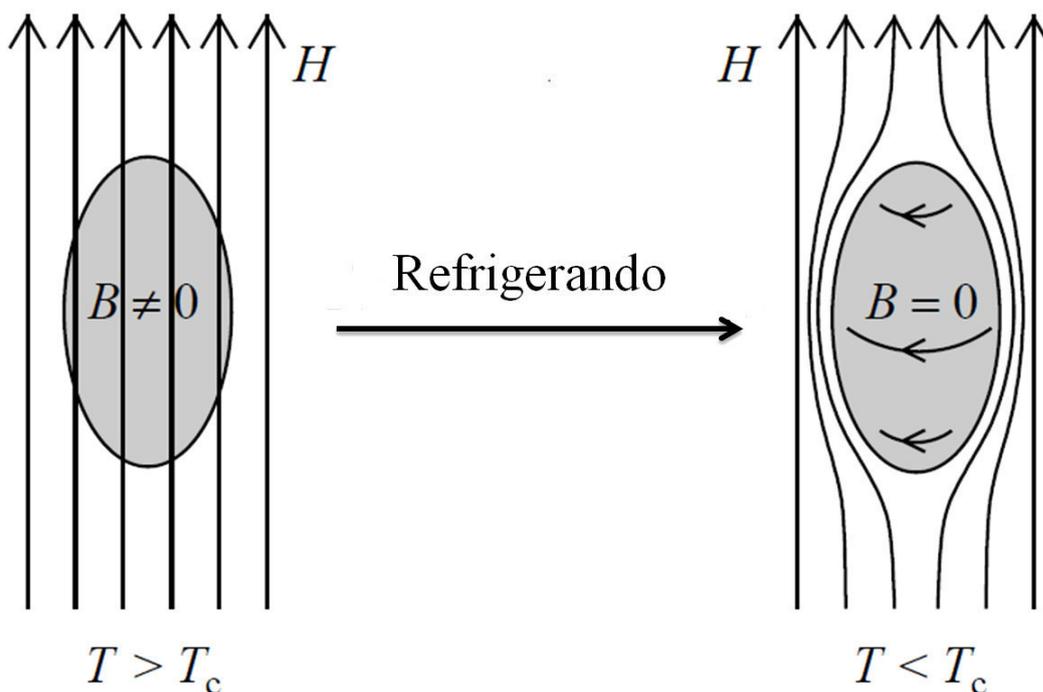


Figura 1.2: Efecto Meissner-Ochsenfeld [6]

interacción atractiva, se favorece a la fase superconductor y mediante el principio de mínima energía se forman los pares de Cooper. Además, los pares de Cooper se forman cuando el material entra en el estado superconductor (cuando su temperatura está por debajo de la temperatura crítica) y se destruyen cuando el campo magnético externo aplicado es mayor al campo crítico B_c .

Además de la teoría BCS, en los 50's, se publicó otra teoría para explicar la superconductividad, la teoría de Ginzburg-Landau [4, 5]. Si bien es cierto que la teoría de Ginzburg-Landau fue publicada antes que la teoría BCS, esta no trascendió. Sin embargo, se encontró que la teoría de Ginzburg-Landau era un caso particular de la teoría BCS. Con el paso de los años la teoría BCS fue perdiendo consistencia. Los fallos de la teoría BCS fueron: (i) no podía predecir que materiales serían superconductores y (ii) no podía explicar el comportamiento de todos los superconductores. Con las posteriores investigaciones se descubrieron otros tipos de superconductores como: los superconductores orgánicos, los de fase Chevrel, los Buckminsterfullerenos, etc [6], todos estos sin poder ser explicados por la teoría BCS.

1.1.2. Los superconductores Cupratos

Al presente, hay más de 150 compuestos superconductores con T_c mayor que el record de 23 K de los superconductores convencionales [7]. Debido a esto, es normal llamar superconductores de alta temperatura a los superconductores cupratos dado

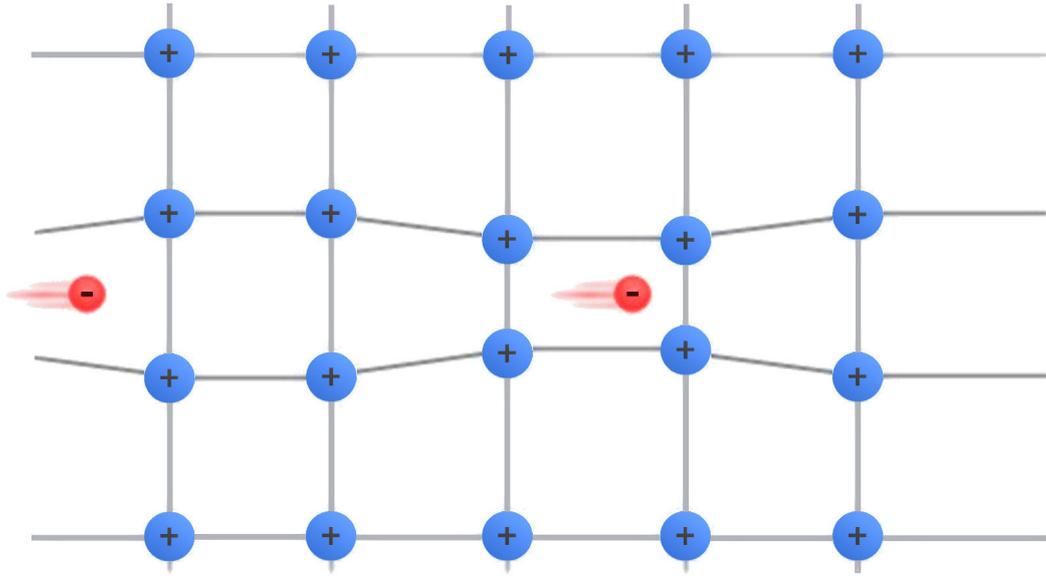


Figura 1.3: Esquema de comportamiento de los pares de Cooper [4]

que en su mayoría su T_c supera la temperatura de ebullición del nitrógeno líquido (77 K).

Con el descubrimiento de los superconductores cupratos vino el derrumbe de la teoría BCS. Estos nuevos superconductores tuvieron como precursor al sistema Ba-La-Cu-O, que en 1987 fue descubierto por J. G. Bednorz y K. A. Müller [3]. Dando paso así al enfoque absoluto de la investigación de la superconductividad en la familia de los cupratos y de esta forma llegándose a producir superconductores hasta de 139 K de temperatura crítica [6].

En general, los cupratos tienen la forma:

$$(AO)_m (BO)_2 (M)_{n-1} (CuO_2)_n \quad (1.1)$$

donde A es Bi, Hg o Tl, B es La/Sr/Ba y M es Ca/Y [7].

Así, $(AO)_m$ forma el bloque central y $(BO)_2 (M)_{n-1} (CuO_2)_n$ forman los bloques extremos de perovskitas. La estructura cristalina de estos superconductores se expondrá en la siguiente sección, enfocándose exclusivamente en el sistema Y-Ba-Cu-O.

1.2. Propiedades cristalinas del $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

Desde el descubrimiento de los superconductores cupratos, esta familia de superconductores fue estudiada extensivamente. Un año después de su descubrimiento, Wu y

su grupo lograron sintetizar el sistema Y-Ba-Cu-O [8]. Un superconductor con temperatura crítica aproximadamente de 90 K, dando así el gran paso en la búsqueda del superconductor a temperatura ambiente.

El $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO) es uno de los compuestos más estudiados y por ende se conoce a fondo sus propiedades estructurales, y nos servirá como referencia, por lo que es necesario conocer su estructura cristalina y las variaciones de ésta con los dopajes que se le puedan practicar, para de esta forma poder analizar la estructura cristalina del compuesto que se estudiará en este trabajo de tesis.

1.2.1. Estructura perovskita

Todos los superconductores cupratos, incluyendo al YBCO, tienen como componente principal, de sus estructuras cristalinas, a la estructura perovskita. El nombre "Perovskita" se usa para identificar a la familia de estructuras cuya clase genérica esta representada por ABO_3 donde A y B son cationes de diferentes tamaños. A es un catión grande y puede ser un alcalino, alcalinoterreo o lantánido, mientras B es un catión de tamaño medio con tendencia por la coordinación octaédrica, que por lo general es un metal de transición. En la Fig 1.4 se muestra la estructura cristalina del SrTiO_3 que es el antecesor de los superconductores cupratos que dependiendo de los dopajes que se le hagan su temperatura crítica varía entre 0.7 a 2 K [6].

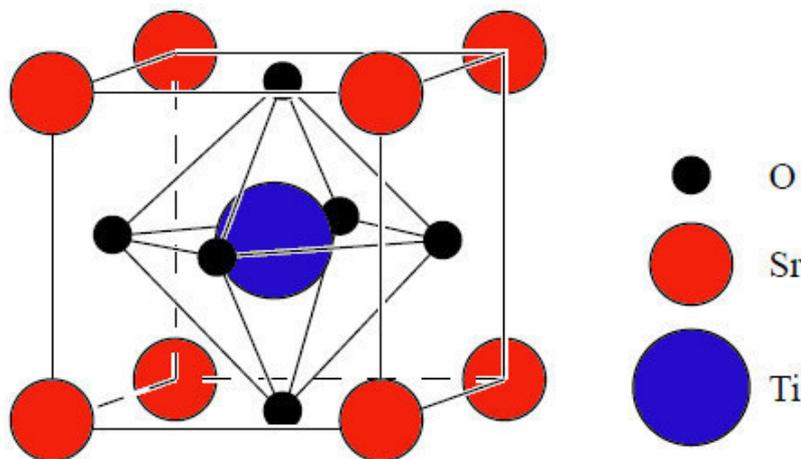


Figura 1.4: Estructura Perovskita SrTiO_3

1.2.2. Estructura cristalina del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

La estructura cristalina del YBCO ha sido estudiada extensivamente, por lo que podemos encontrar todas sus propiedades en la literatura [3, 7]. El YBCO tiene dos tipos de estructuras cristalinas: Ortorrómbica y tetragonal. En la Fig. 1.5 se

observa la celda unitaria del YBCO en su fase ortorrómbica. Esta celda unitaria pertenece al grupo espacial Pmmm y posee estructura ortorrómbica que tiende a ser tetragonal, debido a que las longitudes de los parámetros de celda a y b difieren en aproximadamente 2% y la longitud c es tres veces la longitud de a y b . La celda unitaria puede ser observada respecto al eje c como una estructura compuesta por tres perovskitas cúbicas, con átomos de Cu en las esquinas, O centrados en las caras, Y centrado en un cubo y Ba centrado en los otros dos. Los parámetros de celda son $a = 3.82$, $b = 3.88$ y $c = 11.65 \text{ \AA}$ [9], en las extremidades de la celda se observan las capas de reservorio de carga o también llamadas cadenas de Cu-O, estas se comportan, como su nombre lo dice, como reservorios de carga y por lo general son aislantes y no tienen contribución en la física de baja energía. Por otro lado, en la perovskita del centro se observan los planos CuO_2 que rodean al átomo de Y, los cuales son llamados planos superconductores, estos tienen estados de energía cercanos al nivel de Fermi (E_F) por lo que influyen mucho en la física de baja energía por lo que estos planos son esenciales en los HT_c 's y a los cuales se les toma como responsables de la superconductividad en este tipo de compuestos [10].

Podemos notar que la perovskita del centro de la celda unitaria del YBCO no es perfectamente cúbica, sino que tiene desdobles hacia su interior en las aristas, este fenómeno es llamado buckling. Es necesario resaltar que este desdoble se exagera en la figura, ya que en realidad es de 0.1 \AA y se debe al tamaño de los radios iónicos de los átomos que componen dicha perovskita como son el O y el Cu.

En la figura 1.6a se observa la variación de los parámetros de red con el contenido de oxígeno, δ . El parámetro a de la fase tetragonal los parámetros es aproximadamente la semisuma de los parámetros a y b de la fase ortorrómbica, mientras que el parámetro c decrece en la transición de fase de tetragonal a ortorrómbico. De manera similar ocurre con las distancias entre el átomo Cu2 y los átomos O1, O2 y O3 como se muestra en la figura 1.6b.

1.2.3. Diagrama de fase

Dependiendo del contenido de O, las propiedades físicas de los cupratos pueden variar drásticamente [7]. La gráfica de T_c vs δ del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ se muestra en la Fig. 1.7. Se puede observar que cuando $\delta = 1$ el YBCO se encuentra en un estado no superconductor (estado antiferromagnético), lo que cambia a partir de $x = 0.35$, donde ocurre la transición de fase, la temperatura crítica empieza a crecer hasta llegar a su punto máximo en $\delta = 0.08$ ($T_c = 92 \text{ K}$), siendo este el valor óptimo de δ , desde donde comienza a decaer hasta llegar a $\delta = 0$. Además en el cambio de fase existe también un cambio de estructura cristalina de tetragonal a ortorrómbica que coincide con la transición de fase, lo cual muestra que el sistema Y-Ba-Cu-O no es superconductor cuando su estructura cristalina es tetragonal.

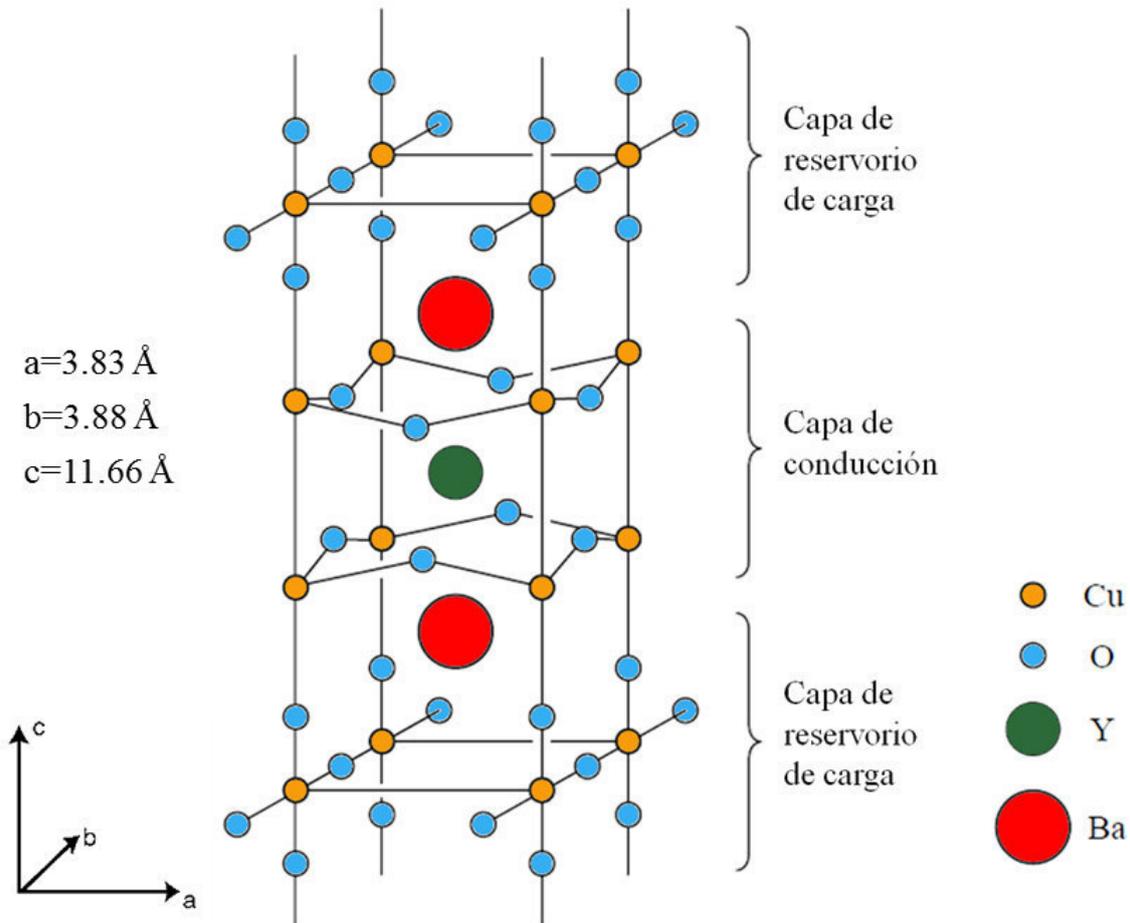


Figura 1.5: Estructura cristalina del YBCO

1.3. Estructura electrónica del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Con respecto a la estructura electrónica, los compuestos de óxidos cupratos están relacionados a la clase de semiconductores iónicos, en las cuales la conductividad metálica aparece con un cambio de estequiometría (dopaje). Su estructura electrónica está definida por una complicada interacción de los estados electrónicos con una fuerte interacción de Coulomb. En esta sección se explicará detalladamente la estructura electrónica del YBCO de los resultados de la investigaciones que se encuentren en la literatura, que en su mayoría son experimentales.

1.3.1. Los planos CuO_2

Teniendo en cuenta el carácter electrónico del enlace en los compuesto no dopados, uno puede escoger como base, para discutir la estructura electrónica, un modelo

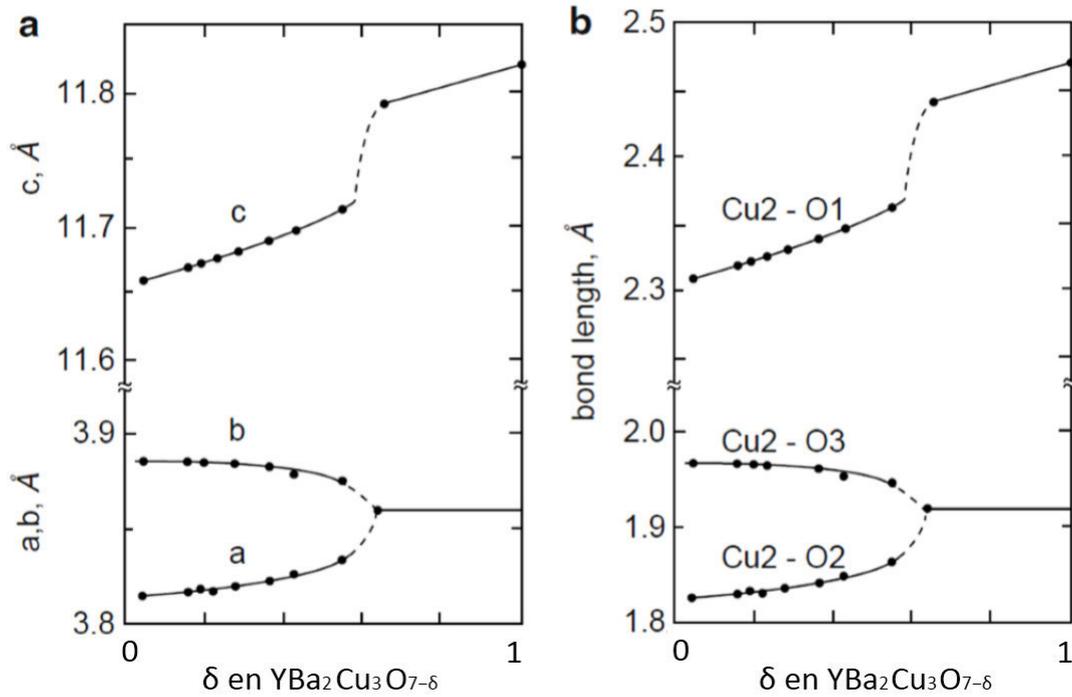


Figura 1.6: Variación respecto al contenido de x de a) los parámetros de red a , b y c , b) longitud de enlaces $\text{Cu}2 - \text{O}1$, $\text{O}2$ y $\text{O}3$

iónico en el cual los estados atómicos están descritos por ciertos estados de oxidación. En este caso, la carga real de los iones, por ejemplo, Y^{2+} prueban estar cercanos a sus valencias formales ya que sus energías iónicas son mucho mayores que el nivel de energía del O^{2-} . Al mismo tiempo, el nivel de la energía atómica del $\text{Cu}3d$ se encuentra en el mínimo de los elementos de la serie $3d$ lo cual conlleva el nivel de energía del Cu^{2+} cercano al del O^{2-} en el campo del cristal. Esto resulta en un fuerte enlace covalente entre estado $3d^9$ del cobre y el estado $2p^6$ del oxígeno en los planos $\text{Cu} - \text{O}$, que son característicos de los cupratos (ver fig 1.8). Además, las cargas de los iones Cu^{+2} y O^{-2} difieren significativamente de su valencia formal y dependencia del grado de dopaje. Como resultado, aparecen estados combinados $3d - 2p$ en los cuales los iones de cobre con estados de valencia $z = +2, +3$, están representados de la forma:

$$\text{Cu}^{+2} \longrightarrow \alpha | 3d^9 2p^6 \rangle + \beta | 3d^{10} 2p^5 \rangle \quad (1.2)$$

$$\text{Cu}^{+3} \longrightarrow \alpha_1 | 3d^8 2p^6 \rangle + \beta_1 | 3d^9 2p^5 \rangle \quad (1.3)$$

donde los coeficientes β y β_1 determina el grado de transferencia de cargas positivas (huecos) de la capa $3d$ del cobre a la capa llena $2p$ del ion oxígeno O^{-2} [7, 9].

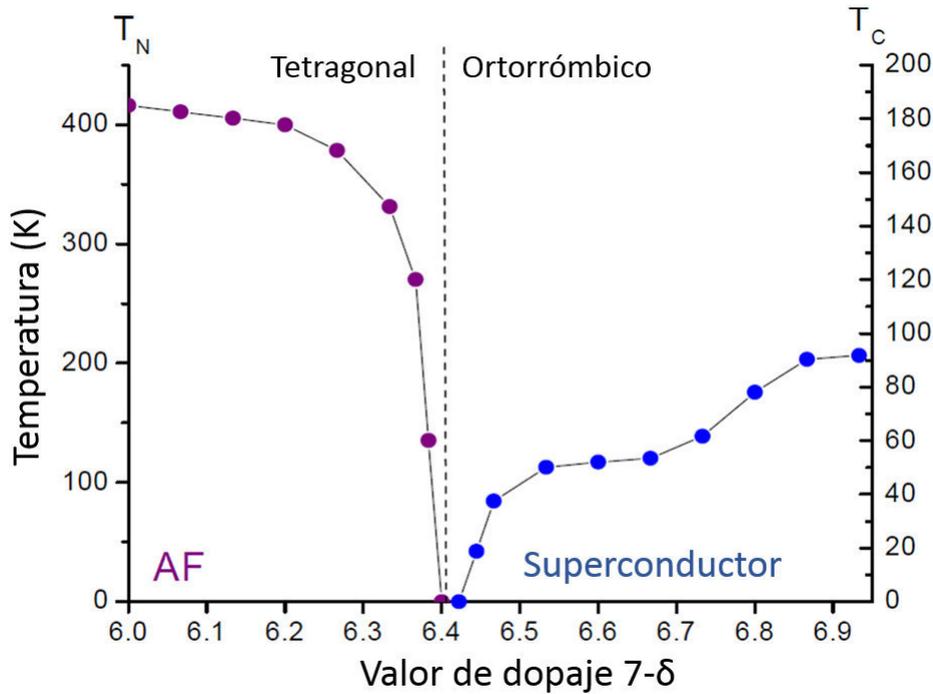
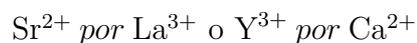


Figura 1.7: Gráfica temperatura crítica, T_c vs concentración de oxígeno, $7-\delta$

Los huecos son creados en las capas de conducción, cuando los electrones son transferidos a las capas de reservorios de carga. Todos los cupratos tienen una fracción 0.05–0.3 de huecos móviles por celda unitaria de CuO_2 . La densidad de números de portadores es controlado por (a) el compuesto químico y (b) la cantidad de carga transferida. La cantidad de carga transferida depende de:

1. Estructura.
2. Estados de oxidación disponibles del átomo.
3. Competición entre la transferencia de carga y la oxidación/reducción de un átomo metálico en la capa de reservorio de carga.

La sustitución de cationes como:



en la capa AO, BO o M (ver ec. 1.1) lleva al removimiento de electrones (dopaje de huecos) o adición de electrones (dopaje de electrones) en la capa CuO_2 [11].

La característica esencial de los superconductores cupratos es la existencia de una red de aniones, a través de la cual ocurre la conducción. La figura 1.9 muestra esquemáticamente los orbitales de cobre y oxígeno más relevantes en los planos CuO_2 , donde ocurre la conductividad.

Los experimentos revelan que los huecos $\text{O}2p$ tienen un 95 % de carácter $p_{x,y}$, pero no se ha determinado si son orbitales $p\sigma$ o $p\pi$ y que los orbitales $p\sigma$ se hibridizan

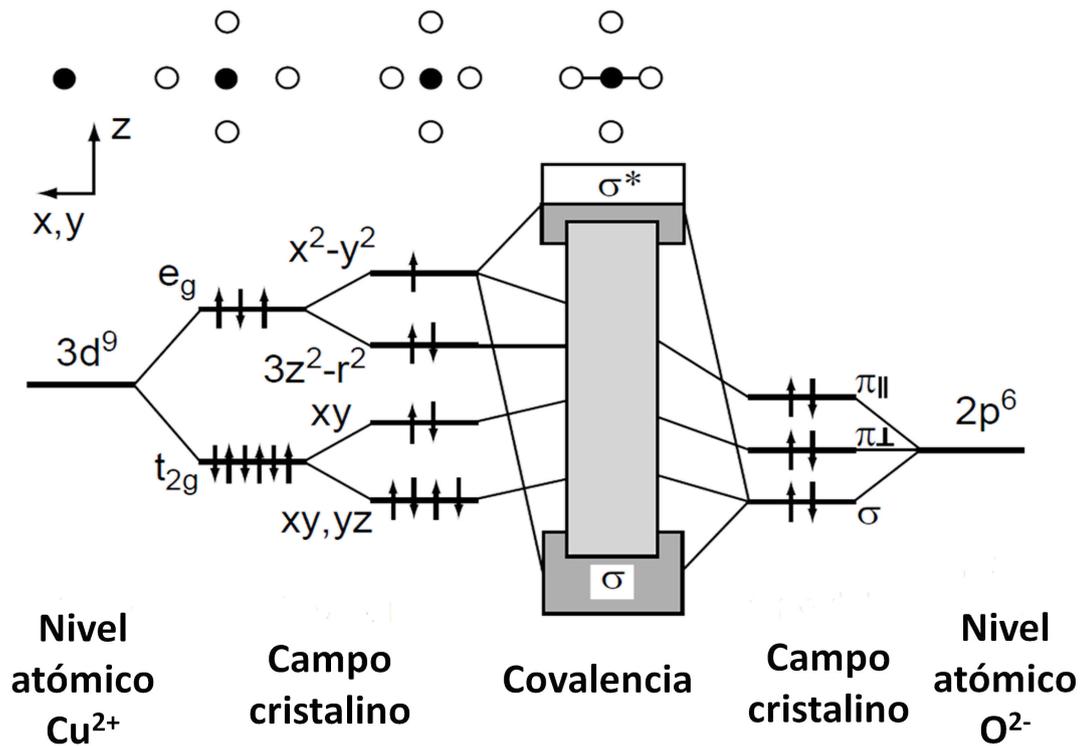


Figura 1.8: Hibridación de los estados Cu3d y O2p

fuertemente con los orbitales $Cu_{d_{x^2-y^2}}$. La combinación de estas dos observaciones no deja duda de que los huecos de conducción del oxígeno que son responsables de la superconductividad residen en los orbitales $p\pi$ [7]. Además existe un overlap directo entre los orbitales $p\pi$ que incrementan la conducción sin involucrar a los cationes.

Cuando un electrón salta desde un orbital $p\pi$ a otro orbital $p\pi$ del dominio de O, este drásticamente alterará los estados de los otros electrones $-p$ en estos aniones. Esto es debido a la gran repulsión de Coulomb que existe entre un electrón y otro electrón en el orbital $-p$ del anión. La función de onda de los electrones $-p$ del anión, donde el electrón estuvo, se contractarán, cuando un electrón $-p$ es removido, y estos, donde el electrón salta, se expandirán como se muestra en la figura 1.9.

Los átomos Cu y O serán los más estudiados en este trabajo de tesis, como se pudo observa en este capítulo, son los que más intervienen en la superconductividad y demás propiedades de nuestro superconductor $[Y_{0.8}Ca_{0.2}](Ba_{0.5}Sr_{0.5})_2Cu_3O_{7-\delta}$ (YCaBaSr). En el capítulo 3, se verá reflejado lo visto en este capítulo, podremos comparar las propiedades, tanto estructurales como electrónicas, del YBCO con las que obtengamos del YCaBaSr.

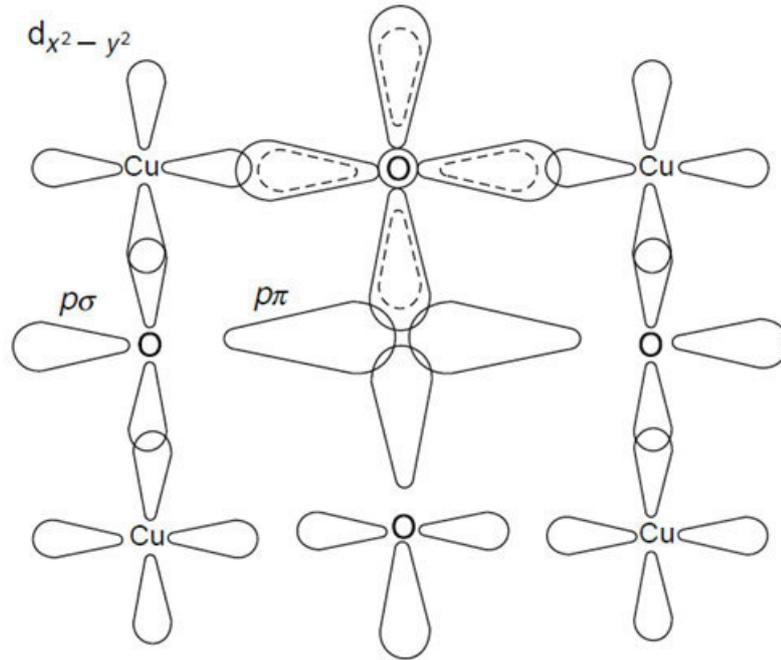


Figura 1.9: Orbitales de los estados $\text{Cu}3d$ y $\text{O}2p$ en los planos CuO_2

1.3.2. La Densidad Electrónica

Conocer (ó ver) la estructura interna de un cristal supone poder resolver una función matemática que define la denominada "densidad electrónica", que es una función que está definida en cada punto de la celda unitaria. Esta función de densidad electrónica, representada por la letra griega ρ tiene un valor determinado en cada punto (x, y, z) de la celda unitaria y allí en donde toma valores máximos (estimados en términos de "electrones por Angstrom cúbico") es en donde estarán localizados los átomos que componen un cristal, dándonos por lo tanto la localización de los mismos.

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} F(h, k, l) e^{-2\pi i[hx+ky+zl-\Phi(h,k,l)]} \quad (1.4)$$

$F(h,k,l)$ representa a las ondas resultantes de la dispersión de todos los átomos en cada una de las direcciones y se denominan factores de estructura. Sus módulos están directamente relacionados con las intensidades de las reflexiones del patrón de difracción), mientras que h, k, l son los índices de Miller de las reflexiones y $\Phi(h,k,l)$ representa las denominadas "fases" de las reflexiones (las fases de unas ondas respecto de otras). En teoría la suma debería extenderse desde $-\infty$ hasta $+\infty$, pero el patrón de difracción (= espacio recíproco = número de factores de estructura) es finito, por lo el sumatorio contiene pequeños errores de truncamiento.

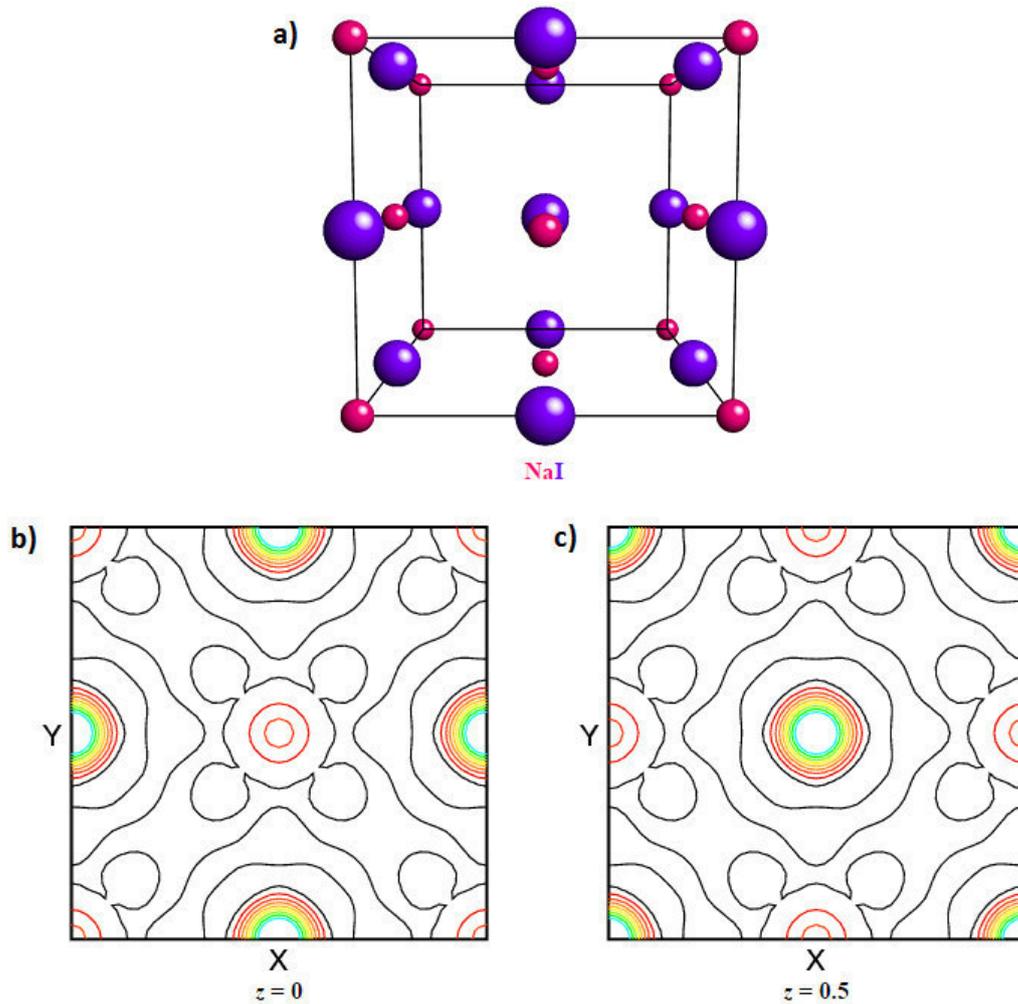


Figura 1.10: Mapa de Fourier del NaI.

La ecuación 1.4 representa la transformada de Fourier entre el espacio real (en donde están los átomos) representado por la función ρ y el espacio recíproco (en donde está el patrón de difracción) representado por los factores de estructura y sus fases. La ec 1.4 demuestra igualmente el llamado carácter "holístico" de la difracción, ya que para obtener el valor de la densidad electrónica en un sólo punto de coordenadas (x,y,z) es necesario sumar las contribuciones de todos los factores de estructura.

Cuando la celda unitaria es centrosimétrica, cada átomo de coordenadas (x,y,z) tiene otro idéntico en coordenadas $(-x,-y,-z)$, lo cual implica que se cumpla la ley de Friedel [$F(h,k,l) = F(-h,-k,-l)$]. Ello implica que la expresión de la densidad electrónica (ec. 1.4) se simplifique, convirtiéndose en la expresión de la ecuación 1.5, y las fases de

los factores de estructura también se simplifican, pues sólo podrán ser 0° ó 180°

$$\rho(x, y, z) = \frac{2}{V} \sum_{hkl} F(h, k, l) \cos(hx + ky + zl - \Phi(h, k, l)) \quad (1.5)$$

Es importante darse cuenta que la cantidad y calidad de información que proporciona la función de densidad electrónica, ρ , es muy dependiente de la cantidad y calidad de los datos que se suministren a la fórmula, que no son otros que los factores de estructura, $F(h,k,l)$ (módulos y fases).

La densidad electrónica $\rho(x,y,z)$ se calcula usualmente en una red regular en x , y y z . Se puede graficar el mapa de Fourier tanto en 2 como en 3 dimensiones. Los mapas bidimensionales son típicamente graficados con contornos (y en algunos casos colores) para indicar la diferencia entre los niveles de densidad, mientras que los mapas tridimensionales emplean mallas con relieves para indicar los diferentes niveles de densidad. En la figura 1.10.a se muestra la celda unitaria del NaI mientras que en la 1.10.b y 1.10.c se muestran el mapeo de Fourier para $z=0$ y $z=0.5$, respectivamente.

El contorno del nivel de densidad cero se muestra en color negro, mientras que el color rojo a través de azul-verde indican el incremento de los niveles de densidad electrónica. En la estructura, los cationes de sodio se encuentran en $0,0,0$; $1/2,1/2,0$; etc. y los aniones de yodo se encuentran en $1/2,0,0$; $0,1/2,0$; etc. La diferencia de la densidad electrónica entre el anion de yodo y el catión de sodio está bien marcada.

Para calcular la función de densidad (y "ver" los átomos), necesitamos conocer la fase de cada reflexión hkl . El refinamiento Rietveld de la estructura inicial con los átomos faltantes nos dará un pobre ajuste entre el perfil observado y calculado. Durante el proceso de refinamiento, el algoritmo de Rietveld calcula $F(\text{cal})$ y $\varphi(\text{calc})$ para cada reflexión.

2 Procedimiento experimental

Normalmente se usan métodos físicos para la preparación de muestras superconductoras, el método más usado es el de Reacción de Estado Sólido (RES), el cual ofrece muestras con insignificantes cantidades de fases espurias (secundarias) y una excelente estequiometría de la muestra preparada. El problema es que este método de preparación requiere muchas condiciones especiales para lograr los resultados esperados. En este trabajo, las muestras estudiadas fueron preparadas por un método químico llamado Sol-Gel, un método barato, que brinda buenos resultados (similares al del método RES) y que no requiere condiciones especiales para su aplicación [12], y al cual describiremos en este capítulo. Además, se explican las condiciones de medición mediante las técnicas de caracterización DRX y XPS, y el procedimiento realizado para el refinamiento Rietveld.

2.1. Preparación de la muestra

Se prepararon dos muestras superconductoras haciendo uso del método Sol-Gel, una de YBCO y otra YCaBaSr, para su respectiva comparación de propiedades, donde los procedimientos para su obtención, así como los cálculos estequiométricos de los componentes y los tratamientos térmicos, se detallan a continuación.

2.1.1. Método Sol-Gel

El método Sol-Gel es un método químico que permite preparar materiales amorfos y policristalinos con características especiales en su composición y propiedades. Las ventajas de este método de preparación radica, principalmente, en dos características: menor temperatura de trabajo y la formación de partículas extremadamente finas de tamaño uniforme, que en comparación con otros métodos tradicionales, son muy difíciles de obtener. El método Sol-Gel inicia con la síntesis de una suspensión coloidal de partículas sólidas o cúmulos en un líquido (SOL) y la hidrólisis, luego por condensación de éste Sol forma un material sólido lleno de solvente (GEL) [13]. El solvente se le extrae al Gel simplemente dejándolo reposar a temperatura ambiente durante un periodo de tiempo llamado envejecimiento, en el cual el Gel se encogerá expulsando el solvente y agua residual. Al término del tiempo de envejecimiento, por lo general aún se tienen solventes y agua en el material, además de que el tamaño del poro es considerable [14]. Para solucionar esto, el material se somete a

un tratamiento térmico, al final del cual obtendremos nuestro material en forma de monolito o de película delgada.

Tabla 2.1: Elementos usados para la preparación mediante el método Sol-Gel del compuesto $[Y_{0.8}Ca_{0.2}](Ba_{0.5}Sr_{0.5})_2Cu_3O_{7-\delta}$

Elemento	Símbolo	Peso Molecular (g)
Ytrio	Y	88,9060
Calcio	Ca	40,0780
Bario	Ba	137,3300
Estroncio	Sr	87,6200
Cobre	Cu	63,5460
Oxígeno	O	15,9990
Hidrógeno	H	1,0079
Nitrógeno	N	14,0070
Carbono	C	12,0110

2.1.2. Cálculos estequiométricos

Los elementos usados para la preparación del compuesto $[Y_{0.8}Ca_{0.2}](Ba_{0.5}Sr_{0.5})_2Cu_3O_{7-\delta}$ se muestran en la tabla 2.1. Los pesos moleculares se obtuvieron de la tabla periódica Eni Generalic *CopyRight 2012*.

La preparación de la muestras requieren reactivos altamente puros, en la tabla 2.2 se muestra la lista de los reactivos usados indicando su grado de pureza, mientras que en la tabla 2.3 se muestran los solventes que usamos para realizar en método Sol-Gel.

Cálculo para el compuesto preparado

Para 1 gramo del compuesto obtenemos X_n ingredientes. Para $n = 1, 2, 3, 4, 5$

Cálculo de X_1 :

$$X_1 = 1g YCaBaSr \left(\frac{(0,8)(88,9060 Y)}{606,7214 YCaBaSr} \right) \left(\frac{338.10246 Y (OOCCH_3)_3 \cdot 4H_2O}{88,9060 Y} \right)$$

$$X_1 = 0,4458 Y (OOCCH_3)_3 \cdot 4H_2O \quad (2.1)$$

Cálculo de X_2 :

$$X_2 = 1g YCaBaSr \left(\frac{(0,2)(40,0780 Ca)}{606,7214 YCaBaSr} \right) \left(\frac{236,1494 Ca (OOCCH_3)_2 \cdot 1.4H_2O}{40,0780 Ca} \right)$$

2.1 Preparación de la muestra

Tabla 2.2: Reactivos usados para la preparación de las muestras superconductoras $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ y $[Y_{0.8}Ca_{0.2}](Ba_{0.5}Sr_{0.5})_2Cu_3O_{7-\delta}$.

Catálogo # de item	Reactivos	Fórmulas	Peso Molecular (g)	Masa Utilizada (mg)
Alfa Aesar	Ythrium acetate hydrate, Puratronic, 99,9965 %	$Y(OOCCH_3)_3 \cdot 4H_2O$	338,1025	445,8
Alfa Aesar 12974	Calcium acetate hydrate, Puratronic, 99,9965 %	$Ca(OOCCH_3)_2 \cdot 1.4H_2O$	236,1494	77,8
Alfa Aesar 11126	Barium acetate, Puratronic, 99,9965 %	$Ba(OOCCH_3)_2$	255,4154	421,0
Alfa Aesar	Cooper (II) acetate monohydrate, 99,9 %	$Cu(OOCCH_3)_2 H_2O$	199,6498	466,7
Alfa Aesar 35481	Stroncium acetate, Puratronic, 99,9965 %	$Sr(OOCCH_3) \cdot 4H_2O$	283,1502	329,1
Aldrich 658537	Ácido oxálico	$HOOC - COOH$	3,000	—

$$X_2 = 0,0778 Ca(OOCCH_3)_2 \cdot 1.4H_2O \quad (2.2)$$

Cálculo de X_3 :

$$X_3 = 1g YCaBaSr \left(\frac{(1)(137,3300 Ba)}{606,7214 YCaBaSr} \right) \left(\frac{255,4154 Ba(OOCCH_3)_2}{137,3300 Ba} \right)$$

$$X_3 = 0,4210 Ba(OOCCH_3)_2 \quad (2.3)$$

Cálculo de X_4 :

$$X_4 = 1g YCaBaSr \left(\frac{(1)(87,6200 Sr)}{606,7214 YCaBaSr} \right) \left(\frac{283,1502 Sr(OOCCH_3) \cdot 4H_2O}{87,6200 Sr} \right)$$

$$X_4 = 0,4667 \text{ Sr}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \quad (2.4)$$

Cálculo de X_5 :

$$X_5 = 1g \text{ YCaBaSr} \left(\frac{(3)(63,5460 \text{ Cu})}{606,7214 \text{ YCaBaSr}} \right) \left(\frac{199,6498 \text{ Cu}(\text{OOCCH}_3)_2 \text{ H}_2\text{O}}{63,5460 \text{ Cu}} \right)$$

$$X_5 = 0,3291 \text{ Cu}(\text{OOCCH}_3)_2 \text{ H}_2\text{O} \quad (2.5)$$

Luego, realizando las reacciones químicas correspondientes a las cantidades calculadas como se observa en las ecuaciones (2.1), (2.2), (2.3), (2.4) y (2.5) se obtendrá el compuesto YCaBaSr, ver ec. (2.6)

$$X_1 + X_2 + X_3 + X_4 + X_5 = \text{YCaBaSr} + Z \quad (2.6)$$

$$0,4458 + 0,0778 + 0,4210 + 0,4667 + 0,3291 = 1,7404g$$

$$Z = 0.7404g$$

donde Z representa las fases secundarias que se eliminan mediante los procesos de tratamiento térmico, estos son comúnmente: H, N, C y O.

El pesaje de los reactivos calculados se realizó haciendo uso de una balanza Analítica de clase I, con división de escala de 10^{-4} gramos y precisión de $e = 0,0001$ g. Luego se realizó el preparado de la mezcla de etanol y agua en una relación de 1:1 con 600 ml en vasos de precipitado de 1000 ml. Se procedió a preparar 2 g de ácido oxálico con alcohol 200 ml en un vaso de 1000 ml, colocado en un agitador magnético a una frecuencia modulada. Se mezclaron los reactivos solubilizándose en la solución de etanol y agua, agitándose con una bagueta para luego llevarlo a un agitador magnético y controlar su grado de pH.

Para la formación de los oxalatos de Y, Ca, Ba, Sr, y Cu por reacción química en precipitado se llevó la mezcla de los reactivos a una pera de decantación por goteo sujeto a un soporte universal en la parte superior derecha figura 2.1, y en la parte inferior derecha se encuentra el ácido oxálico en un sistema de agitador magnético por un lapso de tiempo de 12 horas.

La mezcla de oxalato es pasado por un proceso de filtración. Para eso se utilizó papel filtro # 40 dándole la forma de un cono y colocando en un embudo se va filtrando la mezcla de oxalato con ayuda de una bagueta a un vaso de precipitado no dejando que gotee bruscamente por un lapso de tiempo de 3 horas. Una vez

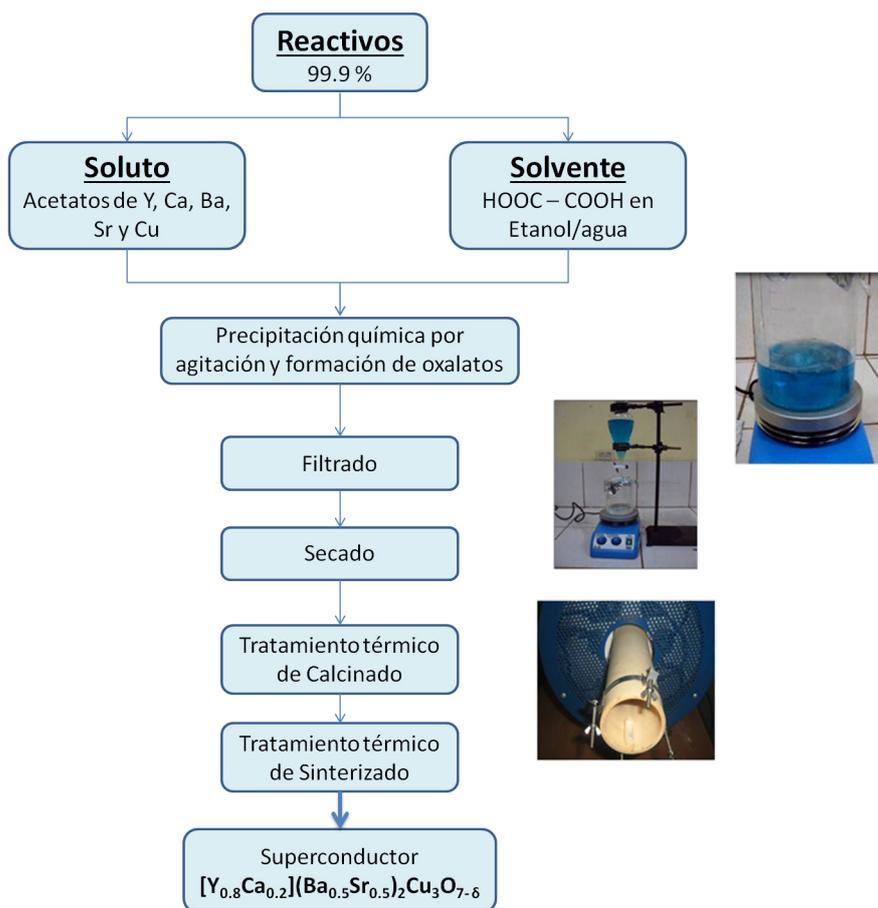


Figura 2.1: Diagrama para la preparación del compuesto YCaBaSr

esta mezcla se encuentre en medio acuoso y espesa en el papel filtro se procede a evaporar la máxima cantidad de disolvente, la mezcla fue secada en una estufa por un tiempo de 48 horas obteniéndose el precursor. Finalmente el precursor pasa a dos tratamientos térmicos en horno a altas temperaturas: uno por Calcinado y otro por Sinterizado, para finalmente obtener el compuesto superconductor YCaBaSr.

2.1.3. Tratamiento térmico

Una vez obtenido el Gel superconductor debemos realizar tratamientos térmicos para poder obtener la estequiometría deseada y mejorar la cristalización. Estos procesos térmicos son tres, los cuales son llamados Secado, Calcinado y Sinterizado cuyas curvas de recorrido de temperatura se observa en la figura 2.2 y cuentan con tres partes:

1. Etapa de calentamiento: Se realizan las variaciones en la razón de calentamiento, como se observa en la figura 2.3, son escogidas de modo que los cambios de estado para el cual el material esta sujeto y las tensiones que surgen debido

Tabla 2.3: Solventes usados para la preparación de las muestras superconductoras $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ y $[\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}](\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Catálogo # item	Solvente	Fórmula	Volumen (mL)
(*)	Ethanol-water	$C_2H_5OH - H_2O$	800
Aldrich 392685	Ethanol	C_2H_5OH	100

a la expansión térmica del material y de la combustión del humus o de los aglomerantes no causen daño (rajaduras, fracturas, estructura porosa).

2. Etapa de estabilidad: periodo de mantenimiento depende mucho de la atmósfera del horno y de la composición del material inicial.
3. Etapa de enfriamiento: las razones de enfriamiento dependen del proceso de cristalización, de solidificación y de la contracción térmica de la cerámica. En los rangos de temperatura en la cual la conversión cristalina viene acompañada por cambios en el volumen pueden producir fisuras.

Los tratamientos térmicos se realizaron en el Horno tubular LENTON LTF & PTF modelo 16/610 - 1600 °C +/- 1 °C, un equipo de alta temperatura con controladores digitales. En la figura 2.3 se observa el montaje que se le hace al horno tubular para realizar los tratamientos térmicos.

El proceso de calcinado se realizó durante 36 horas, con una rampa de subida (calentamiento) de 1 °C/min hasta 860°, el tiempo de mantenimiento fue de 12 horas y se programó una rampa de descenso de 1.5 °C/min, obteniéndose una muestra en polvo con varias fases espureas.

Para el caso del proceso de sinterizado, al proceso de calcinado se le agrega una atmósfera oxidante. Controlando el flujo de oxígeno en el horno podremos conseguir la estequiometría deseada. Para el sinterizado se usará la misma rampa de subida y de bajada que las usadas en el proceso de calcinado. Sin embargo, la temperatura de llegada y mantenimiento será 880 °C, esto debido al flujo de oxígeno aplicado.

2.2. Técnicas para la caracterización

Una vez tenemos las muestras en polvo, procedemos a analizarla mediante técnicas de caracterización. La primera es la difracción de rayos X, la cual nos entregará información de la estructura cristalina de las muestras analizadas. Para el estudio de las propiedades electrónicas usamos la espectroscopía de fotoemisión de rayos X y complementamos estos dos resultados con el refinamiento Rietveld y el mapeo de Fourier respectivamente.

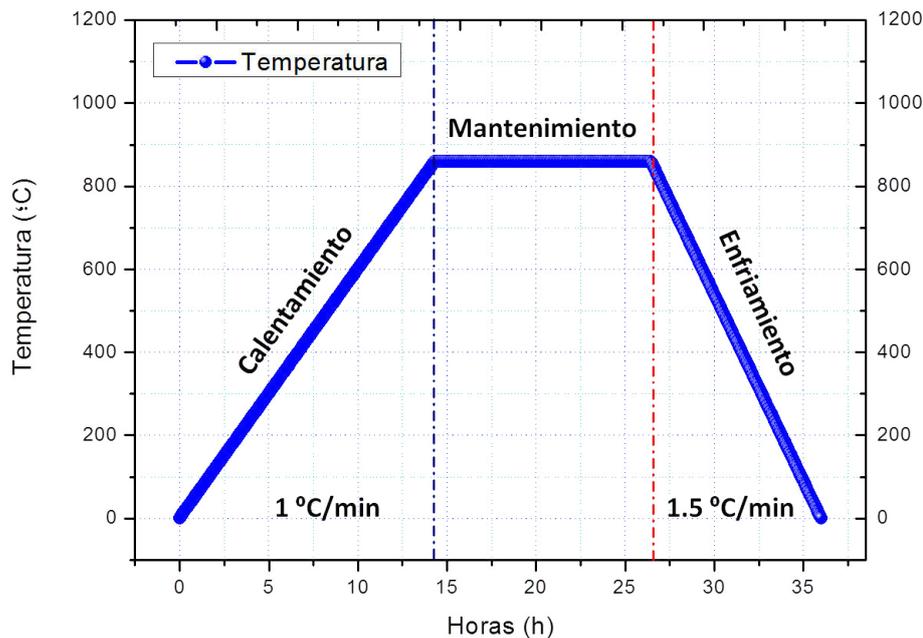


Figura 2.2: Curva de recorrido de temperatura vs tiempo

2.2.1. Difracción de rayos X

Los rayos X son una forma de radiación electromagnética de elevada energía y pequeña longitud de onda del orden de los espacios interatómicos de los sólidos. Cuando un haz de rayos X incide en un material sólido, parte de este haz se dispersa en todas direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que encuentra en el trayecto, pero el resto del haz puede dar lugar al fenómeno llamado difracción de rayos X (DRX), que tiene lugar si existe una disposición ordenada de átomos y si se cumplen las condiciones que vienen dadas por la Ley de Bragg (ver figura 2.4) que relaciona la longitud de onda de los rayos X y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz difractado. Si no se cumple la ley de Bragg, la interferencia es de naturaleza no constructiva y el campo del haz difractado es de muy baja intensidad.

La aplicación fundamental de la difracción de rayos X es la identificación cualitativa de la composición mineralógica de una muestra cristalina. Existen varias técnicas para la obtención de un diagrama de polvo; éste puede ser obtenido usando Cámara de Difracción. Sin embargo, entre las más usuales está la que usa el difractómetro, equipo que permite el registro electrónico de los haces difractados por una muestra cristalina en polvo al irradiarla con un haz de rayos X monocromáticos de una fuente como el $\text{Cu } K\alpha$. Los métodos fotográficos permiten determinar una serie



Figura 2.3: Horno tubular LENTON LTF & PTF modelo 16/610, Facultad de Ciencias Física - UNMSM.

de parámetros estructurales de la muestra (distancia interplanares, parámetros de red, grupo espacial, etc) a partir de la posición angular de las líneas de difracción sin tener en cuenta sus intensidades relativas. Sin embargo, el conocimiento de las intensidades máximas de difracción proporciona mayor información acerca de una variedad de propiedades estructurales, desde las más sencillas hasta la determinación de estructuras muy complejas.

Teniendo una distribución de átomos correspondientes a planos de reflexión de rayos X, la ley de Bragg establece que una interferencia constructiva ocurre cuando se cumple la siguiente ecuación:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2.7)$$

La ecuación (1) relaciona el ángulo incidente de la radiación X en el cristal con la distancia interplanar de la red cristalina. Los valores de d son característicos de la especie cristalina.

El difractómetro es un dispositivo diseñado especialmente para analizar la distribución de las intensidades difractadas por la muestra en función del ángulo de barrido 2θ , los haces difractados son analizados a través de una estrecha ranura de definición por un sistema detector que puede ser un contador proporcional, un contador Geiger Muller, o un contador de centelleo. Los pulsos producidos son convenientemente amplificados por un circuito electrónico y se registran finalmente en

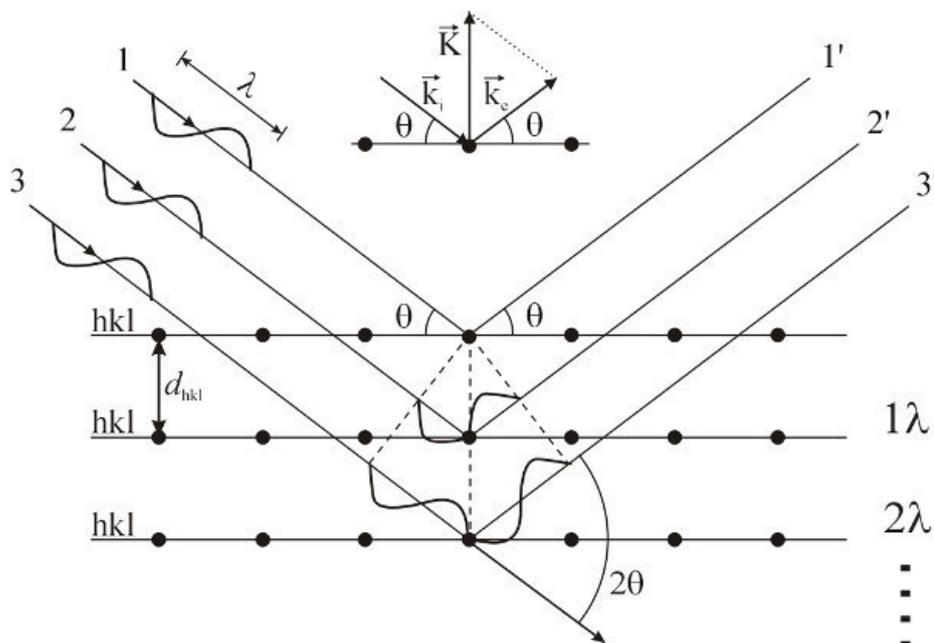


Figura 2.4: Representación física de la ley de Bragg.

un escalímetro digital o un registrador gráfico. Los datos de DRX de este trabajo fueron obtenidos usando un Difractómetro de Rayos X Bruker D8 Advance el cual se observa en la figura 2.5, con un paso de 0.02° y una fuente de $\text{CuK}\alpha$.

Ahora bien, cuando un haz de rayos X se hace incidir sobre la muestra en polvo, como es el caso de este trabajo de tesis, este se encuentra con una cantidad de partículas orientadas al azar en muchas direcciones, como muestra la figura 2.6. La geometría solo permite detectar los rayos X relajados bajo un ángulo con relación al nivel de referencia.

Una partícula posee una microestructura de granos o microcristalitos (crystalites) y contornos de granos (grain boundaries). En una muestra policristalina se tiene aproximadamente 80 % de cristalitos (con tamaños de grano $\sim 10^{-4}\text{\AA}$) y 20 % de contornos de grano. Mediante la ley de Bragg se puede determinar las distancias interplanares. Teniendo en cuenta esto, uno de los métodos más usados para el análisis cualitativo y cuantitativo de mezclas cristalinas por difracción de rayos X es el Método del Polvo. Este método usa una muestra compuesta por un gran número de diminutos de cristales (polvo cristalino) de tamaño próximo de los $20\ \mu\text{m}$ orientados totalmente al azar, sobre la que incide un haz monocromático de rayos X de longitud de onda λ . La difracción ocurrirá cuando las orientaciones de varios de estos cristalitos posibiliten que una familia particular de planos reticulares (hkl) forme un ángulo θ_{hkl} con el haz incidente satisfaciendo la condición de Bragg.



Figura 2.5: Difractómetro de Rayos X Bruker D8 Advance, Facultad de Ciencias Físicas, UNMSM.

2.2.2. Espectroscopía de fotoemisión de rayos X

También conocida como Espectroscopía electrónica de análisis químico (ECSA) , la espectroscopía de fotoemisión de rayos X (XPS) es una técnica no destructiva, que se usa para analizar la superficie de los sólidos (20 a 30 Å de profundidad) [17]. En un experimento de XPS, la superficie a ser analizada se pone primero en un ambiente de ultra alto vacío ($> 10^{-9}$ torr) y luego se irradia con un haz de rayos X de aproximadamente 1 keV de energía, causando con ello la fotoemisión de electrones pertenecientes a los niveles profundos o niveles de coraza y a los niveles de valencia de los átomos de la superficie. Los niveles profundos se definen como las capas cuánticas internas que no participan en el enlace químico, mientras que, los niveles de valencia están constituidos por los electrones que participan en el enlace químico del átomo. Por otra parte, se debe mencionar que en un experimento de XPS las variables que se miden son el número de electrones emitidos y la energía cinética, E_C , de los mismos, como también la energía de enlace (binding energy, E_B) . Con estos datos se registra un espectro de fotoelectrones que consiste en un gráfico XY en el que en la ordenada aparece el número de electrones (intensidad) y en el eje X aparece la energía cinética (o la energía de enlace).

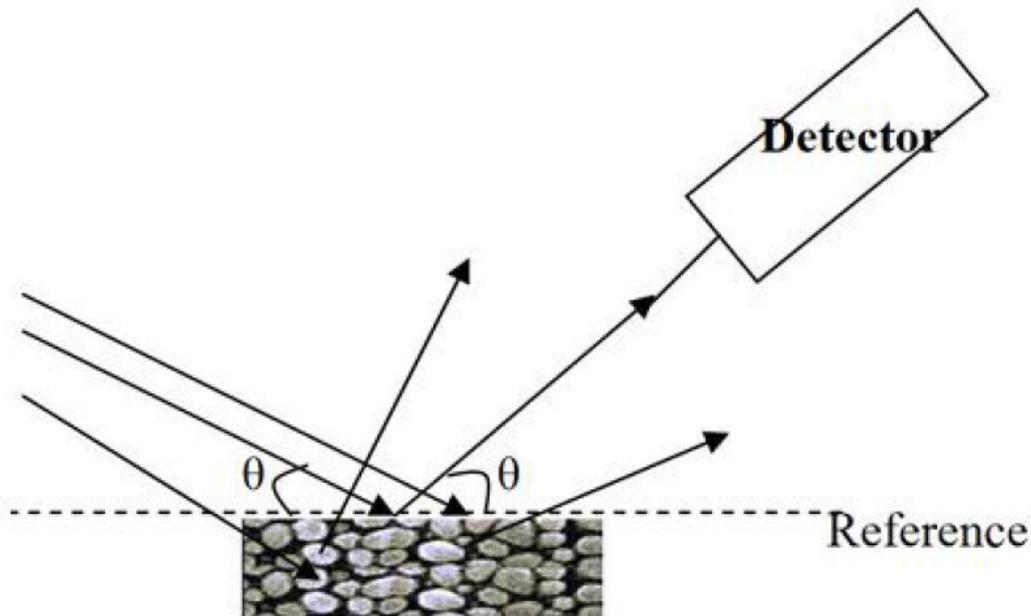


Figura 2.6: Haz de rayos X que inciden un una muestra en polvo, debido a que los cristalitas estan orientados al azar, los rayos son reflejados en distintas direcciones

Una muestra gráfica del montaje de la muestra dentro del equipo de analisis XPS se observa en la figura 2.8:

Un entendimiento de efecto fotoeléctrico es esencial para poder apreciar el método de análisis superficial XPS. Cuando un fotón impacta con un átomo, dependiendo de su energía puede ocurrir uno de los tres eventos siguiente [18]:

- El fotón puede ser desviado por un electrón de un orbital atómico, conduciendo a una pérdida parcial de energía, lo cual se conocer como Efecto Compton.
- El fotón puede interactuar con el átomo y conducir a la producción de un par electrón-positrón.
- El fotón puede interactuar con un electrón de un orbital atómico y transferir toda su energía al electrón, produciendo de esta manera la emisión del electrón por el átomo.

El tercer proceso describe correctamente la fotoemisión de un electrón (ver figura 2.9). La física básica de este proceso para un átomo libre se puede explicar por la relación de Einstein.

$$E_B = h\nu - E_C - \Phi \quad (2.8)$$

Donde $h\nu$ es la energía del fotón excitante, E_C es la energía cinética del electrón emitido, E_B es la energía de enlace o ligadura del electrón en el átomo relativa al

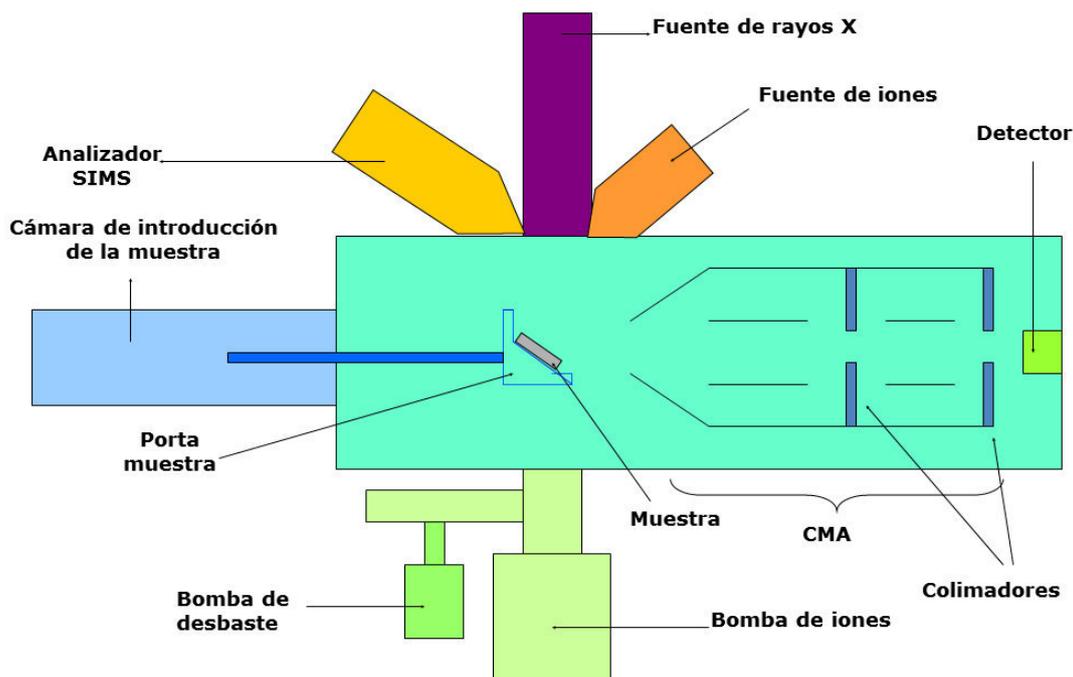


Figura 2.7: Esquema de un analizador XPS.

nivel de Fermi (E_F), la cual se define como la energía positiva necesaria para romper el electrón del átomo y Φ es la función trabajo del material en estudio. La figura 2.9 da a conocer el proceso de fotoemisión de un átomo aislado.

En los sólidos, la presencia de la superficie hace que una energía adicional se deba aplicar para remover un electrón desde un nivel de energía de un átomo perteneciente al sólidos, hacia el exterior del material. Esta energía adicional se llama función trabajo Φ y se define como la mínima energía requerida para llevar un electrón del nivel de Fermi al nivel de vacío.

Los análisis XPS de este trabajo no se obtuvieron con un analizador XPS convencional. Los espectros XPS fueron tomados en el ramal SUPERESCA (ver fig. 2.10a) del Sincrotrón Elettra de Trieste - Italia, el cual se observa en la figura 2.10b. Se aplicaron diferentes energías hasta 650 eV a las muestras, las medidas se tomaron a 30 K (estado superconductor) y a temperatura ambiente (RT, estado normal) en una atmósfera de ultra- alto vacío ($2 \cdot 10^{-9}$ mbar).

Cabe mencionar que en un sincrotrón no se usa una fuente convencional de rayos X para el análisis de muestras, sino que las partículas que giran a través del sincrotrón emiten radiación de un amplio rango de longitudes de onda. Las líneas de luz consisten en una cavidad en vacío para transportar esta radiación hasta las muestras que se pretende estudiar y varios instrumentos para modificar y adaptar las propiedades de la radiación, como espejos, para enfocar el haz de radiación y

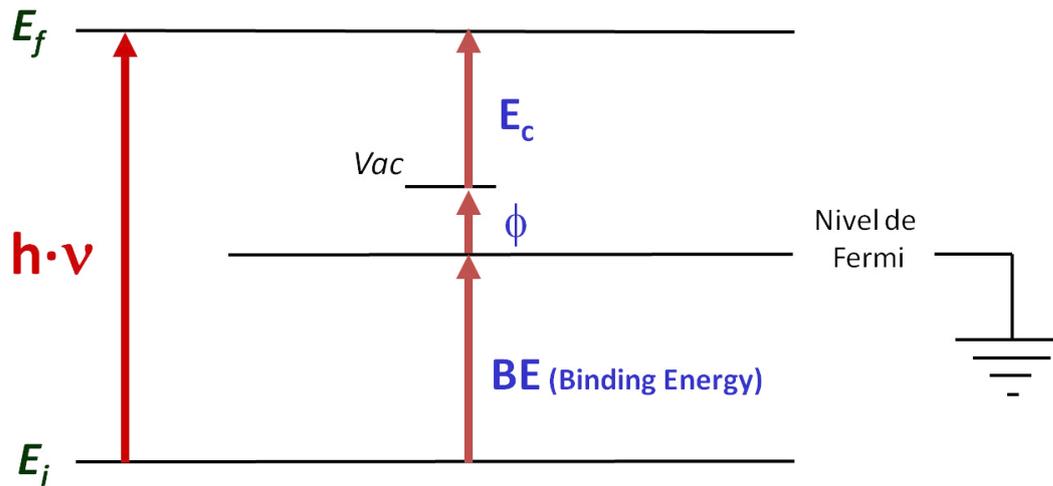


Figura 2.8: Esquema de niveles de energía de un sólido.

monocromadores para seleccionar determinadas longitudes de onda, en nuestro caso en el rango de los rayos X. De esta forma se reemplaza a las fuentes convencionales de radiación X, usadas para este tipo de análisis, como el Mg $K\alpha$ y el Al $K\alpha$ con energías de radiación de 1253.6 eV y 1486.6 eV respectivamente [19].

El montaje de las muestras superconductoras se muestra en la figura 2.11. La muestra fue colocada en un sustrato de Cu (figura 2.11a), el tipo de analizador fue de sector esférico a una presión de ultra alto vacío menor a 3.5×10^{-10} mbar, con fuente de luz sincrotrón. Las condiciones se muestran en la tabla 2.4. , Una vez depositada la muestra sobre el sustrato de Cu, se procede montarla en la cámara de introducción (ver fig. 2.11b). Finalmente, se observa en la figura 2.11c al Dr. Lizzit montando la muestra en el analizador para proceder a realizar la toma de datos.

Tabla 2.4: Condiciones de XPS para la muestra $[Y_{0.8}Ca_{0.2}](Ba_{0.5}Sr_{0.5})_2Cu_3O_{7-\delta}$

Archivo	E_C inicial (eV)	E_C final (eV)	Energía de Radiación (eV)	Paso (meV)	Observaciones
SE0821_040	0	560	650	145.0	YBCO a RT
SE0825_004	-5	600	650	145.0	YBCO a 30 K
SE0821_036	0	590	650	145.0	YCaBaSr a RT
SE0825_007	-5	600	650	145.0	YCaBaSr a 30 K

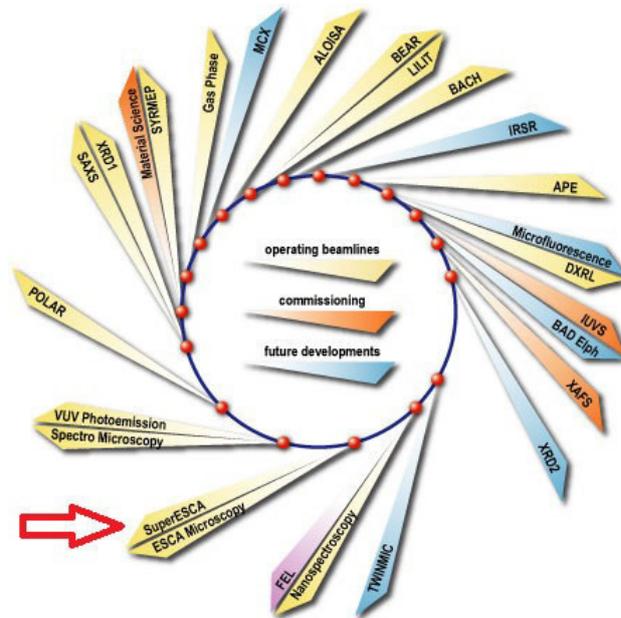


Figura 2.9: a. Esquema de la gamma de análisis que se realizan en el Sincrotron Elletra, donde se puede observar el ramal SuperESCA se encuentra señalado por la flecha.

2.2.3. Refinamiento Rietveld

El método de Rietveld consiste en ajustar teóricamente los parámetros estructurales o parámetros de red, deslizamientos atómicos, anisotropía, tensiones de la red, etc., así como experimentales, que dependen de las condiciones de experimentación, al perfil completo del difractograma en polvo suponiendo que el difractograma es la suma de un número de reflexiones de Bragg centradas en sus posiciones angulares respectivas. Luego los parámetros escogidos van siendo ajustados en un proceso iterativo hasta que se alcanza una condición de convergencia con los valores de las intensidades experimentales y el modelo teórico [20]. En la determinación de la estructura cristalina el método de Rietveld juega un papel importante debido a su capacidad de determinar con mayor precisión los parámetros cristalinos de la muestra. Los programas que desarrollan este método y que están disponibles en forma libre son DBWS, GSAS y Rietan, Fullprof, este último será el que usaremos más adelante para nuestros análisis [21].

La función minimizada en el refinamiento del patrón de difracción por el método de Rietveld es el Residuo, S_y , el cual se define como:

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{cal})^2 \quad (2.9)$$

donde $w_i = 1/y_i$, y_i es la intensidad observada (experimental) en el paso i -ésimo del difractograma, y_{cal} es la intensidad calculada en el paso i -ésimo mientras la



Figura 2.10: Montaje de las muestras superconductoras en el ramal SuperESCA del Síncrotrón Elettra de Trieste - Italia.

sumatoria se extiende a todo el conjunto de puntos del difractograma que se desea ajustar.

Las intensidades calculadas y_{cal} son determinadas a partir de los $|F_K|^2$, donde F_K son los factores de estructura, cuyos valores son calculados del modelo estructural. Además se adiciona la señal de fondo.

$$y_{cal} = s \sum_K L_K |F_K| \phi(2\theta_i - 2\theta_K) O_K A + y_{bi} \quad (2.10)$$

donde: s es un factor de escala que depende de la cantidad de muestra irradiada, la intensidad de la radiación, y la eficiencia del detector así como el arreglo óptico dispuesto en el equipo, K representa el conjunto de índices de Millar: hkl , para una reflexión de Bragg, L_K contiene los factores de Lorentz, polarización y factores de multiplicidad, ϕ es una función perfil para la reflexión, entre ellas podemos tener gaussianas, lorentzianas o una combinación en ellas (pseudo - Voigt), entre otras, además contendrá el factor de asimetría. Además, $2\theta_i$ es el ángulo de difracción alrededor de una posición de Bragg teórica $2\theta_K$, O_K es un término de orientación preferencial el cual se hace importante cuando no se tiene a los cristales en la disposición aleatoria deseada, A es un factor de absorción, el cual depende del espesor de la muestra y de la geometría de la difracción. En el caso más conveniente para una disposición de Bragg-Brentano- Parrish de muestra gruesa, A es constante para todo el patrón y es usualmente incluido en el factor de escala, F_K es el factor de

estructura para la K -ésima reflexión de Bragg, el cual usualmente se toma como:

$$F_K = \sum_j N_j f_j \exp[2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)] \exp[-B_j \sin^2\theta/\lambda^2] \quad (2.11)$$

donde: h, k, l son los índices para la K -ésima reflexión, x_j, y_j, z_j son las coordenadas fraccionarias del j -ésimo átomo en el modelo, N_j se refiere a la multiplicidad de la ocupación de los átomos, f_j es el factor de forma atómico (corregido para términos reales e imaginarios) del j -ésimo átomo, B_j es, en una aproximación isotrópica, el parámetro de desplazamiento atómico del j -ésimo átomo, θ es el ángulo de incidencia del haz de rayos X, y_{bi} es el valor del fondo para el i -ésimo punto. Los parámetros que pueden ser refinados para cada fase con este programa incluyen posiciones atómicas, ocupación, fondo, aberraciones debidas a la muestra, presencia de componentes amorfos y factores que puedan producir un ensanchamiento de las reflexiones, como por ejemplo efectos debidos al tamaño del dominio cristalino y las microtensiones de la red. También permite el refinamiento de varias fases de forma simultánea.

Podemos distinguir cuatro categorías de factores que contribuyen a las intensidades de los picos de un difractograma, ellas son:

- Factores estructurales. Los cuales son el factor de dispersión atómica, el factor de estructura, polarización, multiplicidad y temperatura.
- Factores instrumentales. Son la intensidad del haz de rayos X proveniente de la fuente, la eficiencia del difractómetro, el ancho de la rendija para los rayos dispersados y la divergencia axial permitida.
- Factores de la muestra. Entre los que tenemos: la absorción, el tamaño de los cristalitas, el grado de cristalización y la orientación de los cristalitas.
- Factores en la medida. Son el método para la medida del área de los picos, el método en la obtención del fondo, consideración de los picos producidos por la radiación $K_{\alpha 2}$ y el grado de suavizado empleado.

En el refinamiento por el método de Rietveld es necesario además de una función perfil que modele los picos de difracción, funciones que modelen el ancho a medio altura, la asimetría, orientación preferencial, el background, etc. Algunas de esas funciones son descritas a continuación.

Función Perfil

Para la descripción del pico de difracción se cuenta con diferentes funciones analíticas las cuales generan una función normalizada. Estas funciones perfil son típicamente descritas por tres parámetros, su posición ($2\theta_K$), una intensidad I_0 , y el ancho de la función representado por el ancho a media altura ($FWHM$).

Algunas funciones perfil simétricas son:

(a) Gaussiana (G):

$$G = \frac{C_0^{1/2}}{H_K \pi} \exp[-C_0 (2\theta_i - 2\theta_K)^2 / H_K^2] \quad (2.12)$$

(b) Lorentziana (L):

$$L = \frac{C_0^{1/2}}{H_K \pi \left[1 + C_1 (2\theta_i - 2\theta_K)^2 / H_K^2 \right]} \quad (2.13)$$

(c) Pseudo-Voigt (pV):

$$pV = \eta L + (1 - \eta) G \quad (2.14)$$

donde el parámetro de mezcla, η , puede ser ajustado mediante una función lineal de 2θ .

(d) Pearson VII

$$\frac{C^2}{H_K} \left[1 + 4 \left(2^{1/m} - 1 \right) (2\theta_i - 2\theta_K)^2 / H_K^2 \right]^{-m} \quad (2.15)$$

donde m puede ser ajustado como una función de 2θ mediante:

$$m = NA + NB/2\theta + NC/4\theta^2 \quad (2.16)$$

donde los parámetros a refinar son NA , NB , y NC . En las funciones anteriores H_k representa el ancho a media altura ($FWMH$) para la K -ésima reflexión, mientras:

$$C_0 = 4 \ln 2 \quad (2.17)$$

$$C_1 = 4 \quad (2.18)$$

$$C_2 = \frac{2\sqrt{m} \left(2^{1/m} - 1 \right)^{1/2}}{\sqrt{m - 0.5\pi^{1/2}}} \quad (2.19)$$

Usualmente se ajusta el perfil del pico de difracción a una Pseudo - Voigt que considera una mezcla de función gaussiana y lorentziana, debido a que el ensanchamiento del pico de difracción producido por el tamaño de grano de los pequeños cristales en la disposición aleatoria de la muestra en polvo es mejor descrita por una función lorentziana mientras que las contribuciones a la forma del pico debido a factores instrumentales pueden serlo mediante una función Gaussiana. Varios trabajos muestran que el carácter lorentziano de la forma de los picos en difracción de rayos X se incrementa con el ángulo de difracción, luego las funciones perfil se adecuan más a los picos de los difractogramas si las funciones pseudo-Voigt se hacen funciones de 2θ . Luego en la función pseudo-Voigt anterior el parámetro de gaussianidad, η , que define el perfil del pico entre las formas límite de gaussiana ($\eta = 0$) y lorentziana ($\eta = 1$) es ajustado al patrón de difracción como una función lineal del ángulo 2θ . El

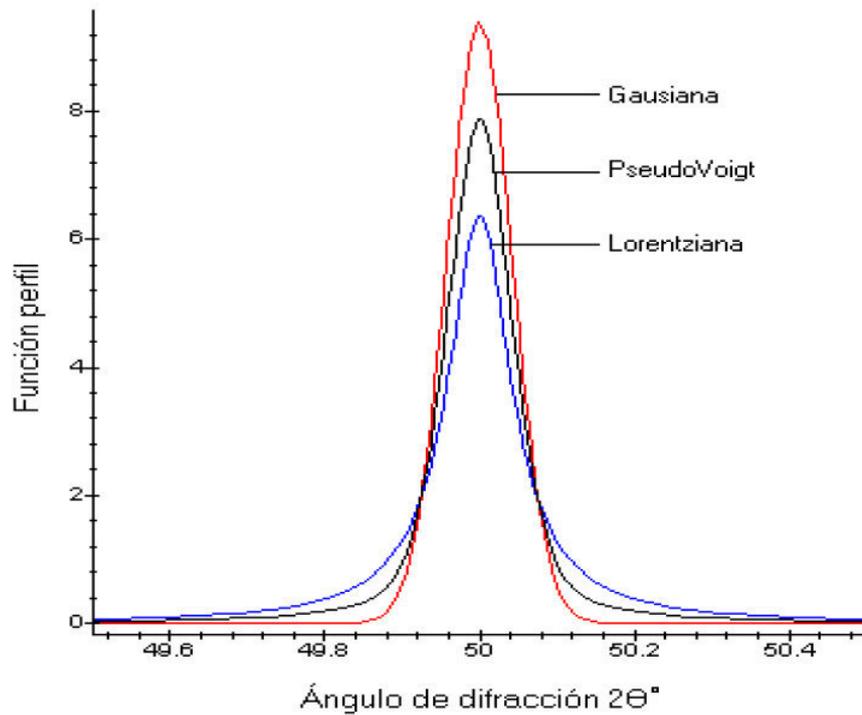


Figura 2.11: Funciones de perfiles

parámetro η ser refina como una función lineal de 2θ donde las variables a refinar son NA y NB :

$$\eta = NA + NB(2\theta) \quad (2.20)$$

A continuación se muestra una función pseudo-Voigt con parámetro de gaussianidad $\eta = 0,5$:

Ancho a media altura

El ancho completo a media altura ($FWMH$), ha sido típicamente modelado mediante la siguiente función:

$$FWMH^2 = Utg^2\theta + Vtg\theta + W \quad (2.21)$$

Donde U , V , W son los parámetros a refinar. Los valores de $FWMH$ obtenidos en la ecuación anterior serán tomados por la función pseudo-Voigt para ambas componentes gaussiana y lorentziana.

Tratamiento del background

La línea de base en un difractograma tiene un comportamiento no lineal el cual se debe principalmente a cinco factores: dispersión de la muestra (la cual se observa para bajos ángulos de 2θ , ello cuando existe demasiada divergencia del haz de rayos X), fluorescencia de la muestra, presencia de importantes cantidades de material

amorfo en la muestra, dispersión del sustrato sobre el cual se encuentre depositado la muestra (siempre que la muestra sea demasiado delgada) o la dispersión ocasionada por el aire (el cual tiene efectos significativos para valores bajos de θ). La intensidad del fondo en el i -ésimo paso, y_{bi} , puede ser definida: (i) escribiendo manualmente una tabla que proporcione estos valores durante cada paso, (ii) mediante una interpolación lineal entre puntos que se seleccionan del patrón de difracción, o (iii) una función que modele precisamente este fondo. Es usual refinar el fondo, luego y_{bi} debe ser obtenido de una función refinable que debe representar lo que se encuentra experimentalmente, o más conveniente una función que represente una realidad física. Una función fenomenológica simple que ha sido ampliamente usado, es una polinomial de quinto orden:

$$B_i = Bk_0 + Bk + \dots + Bk \quad (2.22)$$

donde $bkpos$ es el ángulo 2θ a partir del cual el fondo se modela con el polinomio, y además los parámetros a refinar son los Bkj ($j=0..5$).

Factor de Lorentz-polarización

La expresión para los factores de Lorentz-polarización, que es un factor básicamente debido a la geometría en la cual se lleva a cabo la toma de las intensidades de los haces reflejados y que forma parte de L_K en la ecuación (3) es:

$$L_p = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \sin^2 \theta \cos \theta} \quad (2.23)$$

Como se observa en la Figura 2 L_p va a ser determinante en el tamaño de los máximos de intensidad como función de los ángulos a los cuales corresponden.

Asimetría

La función pseudo-Voigt, que es la que escogemos como función perfil para los picos en el difractograma, es simétrica alrededor de una posición de Bragg. Sin embargo experimentalmente se presenta una variedad de efectos instrumentales y de la misma muestra, como por ejemplo la divergencia axial del haz de rayos X que provoca una pronunciada asimetría en la forma de los picos observados, especialmente en la región de los más bajos ángulos de difracción. Una función que describe bien esta asimetría en los picos de difracción es la función de Bérar y Baldinozzi (1993), la cual toma la siguiente forma:

$$A(z) = 1 + \frac{P_1 F_a(z) + P_2 F_b(z)}{\tanh \theta_K} + \frac{P_3 F_c(z) + P_4 F_d(z)}{\tanh 2\theta_K} \quad (2.24)$$

Donde:

$$z = \frac{2\theta_i - 2\theta_K}{FWMH} \quad (2.25)$$

$$F_a(z) = 2z \exp(-z^2) \quad (2.26)$$

$$F_b(z) = 2z (2z^2 - 3) \exp(-z^2) \quad (2.27)$$

Esta función de asimetría tiene cuatro parámetros independientes refinables (P_1, P_2, P_3, P_4). El uso de rendijas Soller para los haces de rayos X incidente y difractados reduce apreciablemente la asimetría a bajos ángulos además de mejorar la resolución. Estando la asimetría asociada a bajos ángulos, en algunos casos los resultados suelen ser buscados en el refinamiento solo a partir de ángulos relativamente grandes.

Orientación preferencial

Uno de los problemas que altera la intensidad de los picos de difracción es que los cristallitos de la muestra en polvo no estén aleatoriamente orientados, más bien en algunos casos un gran número de ellos toma una orientación preferencial. En el programa se encuentra implementado la siguiente función a fin de dar una corrección a la intensidad de los picos:

$$P_K = G_2 + (1 + G_2) \exp(G_1 \alpha_K^2) \quad (2.28)$$

donde G_1 y G_2 son parámetros a refinar y α_K es el ángulo agudo entre el vector del haz dispersado y el eje de orientación preferencial. De la ecuación anterior notamos que para $G_1=G_2=0$ no habrá orientación preferencial, mientras que si $G_1 > 99.0$ el programa generará reflexiones para los $[hkl]$ paralelos al vector de orientación preferencial.

Estimación de la validez de un ajuste por el método de Rietveld

A continuación vamos a escribir algunos de los criterios numéricos utilizados en el método de Rietveld para estimar la validez de un ajuste:

$$R_B = \frac{\sum |I_K (obs) - I_i (cal)|}{\sum |I_K (obs)|} \quad (2.29)$$

$$R_P = \frac{\sum |y_i (obs) - y_i (cal)|}{\sum |y_i (obs)|} \quad (2.30)$$

$$R_{WP} = \left(\frac{\sum |w_i (y_i (obs) - y_i (cal))|^2}{\sum w_i |y_i (obs)|} \right)^{1/2} \quad (2.31)$$

donde I_K es la intensidad asignada a la K -ésima reflexión de Bragg al final de los ciclos de refinamiento. En la expresión para R_B el 'obs' (de observado) es resaltado porque la intensidad de Bragg I_K , es raramente observada directamente; mas bien los valores de I_K son obtenidos del total de intensidades observadas en una mezcla de reflexiones superpuestas de las individuales, de acuerdo a las razones de estas

en el patrón calculado. Desde un punto de vista puramente matemático, R_{WP} es la función que mejor refleja la evolución del refinamiento, ya que el numerador es la función residuo que está siendo minimizada. Por otra parte, este parámetro se ve muy influenciado por la función elegida para el ajuste del perfil del pico. Otro parámetro a tener en cuenta es la “bondad del ajuste”, χ :

$$\chi = [S_y / (N - P)]^{1/2} = R_{WP} / R_e \quad (2.32)$$

$$R_e = [(N - P) / \sum w_i y_i^2 (obs)]^{1/2} \quad (2.33)$$

donde N es el número de datos y P el número de parámetros. Un valor de $\chi \leq 1.3$ se considera normalmente como satisfactorio. De todas formas debemos tener en cuenta que un valor muy pequeño de χ puede deberse a un alto valor de R_e debido a un tiempo de toma de datos insuficiente, o a un valor muy bajo de R_{wp} , que puede aparecer cuando tenemos un fondo muy grande. Por lo tanto, los valores obtenidos para esos factores constituyen una guía al momento de decidir si un ajuste es o no satisfactorio, pero en ningún caso deben sustituir al juicio crítico de una persona familiarizada con este tipo de ajustes [22].

En el presente trabajo, la escala individual de factores (descrito por el porcentaje de cada fase), el perfil, el background y los demás parámetros variaron en todo momento durante el refinamiento. Un archivo de entrada del refinamiento realizado mediante el programa FullProf se muestra en el apéndice. El método Rietveld permitió obtener la información cristalográfica referido a:

Parámetro de red: Los errores sistemáticos (causados por el desplazamiento de la muestra) que fueron corregidos durante el refinamiento, algunos valores aproximados mayores que uno entre cien pudieron ser obtenidos en la muestra. Además las dimensiones de la celda cristalina pudieron ser calculadas.

- Exactitud en cuantificación de fase: Los factores de escala fueron descritos y refinados para el cálculo de porcentaje de cada fase, estas fueron observadas mejor durante el ploteo del refinamiento.
- Sitios de ocupancia: El refinamiento dio una información cuantitativa de la extensión del compuesto y la sustitución del Cu por (PO₃).
- Posiciones atómicas: Las posiciones de los cationes seleccionados en la celda unitaria pudieron ser calculados. Sin embargo las posiciones de los oxígenos presentados en este trabajo son aproximaciones pues la sección eficaz del oxígeno es pequeña para los rayos X en comparación con otras fuentes (eg. difracción de neutrones, radiación sincrotrón, etc).

Luego del refinamiento la información sobre la estructura cristalina fue recolectada, estas fueron utilizadas para el modelamiento de la estructura cristalina del sistema. Todo esto se verá en el siguiente capítulo en la parte del análisis de resultados.

3 Exposición y discusión de resultados

En este capítulo se expone y analiza las propiedades estructurales y electrónicas del YCaBaSr haciendo uso de la Difracción de rayos X (DRX) y Espectroscopía de Fotoemisión de Rayos X (XPS) respectivamente. Además, con ayuda del refinamiento Rietveld podremos analizar más a fondo las propiedades estructurales. También se adicionan los mapeos de Fourier (obtenido del refinamiento Rietveld) del YCaBaSr, los cuales serán comparados con los obtenidos del YBCO.

Como se mencionó en el primer capítulo, usaremos la información de las propiedades del YBCO obtenida de la literatura para compararlos con los resultados obtenidos, por las técnicas experimentales usadas, del YCaBaSr expuestos en este capítulo.

3.1. Propiedades Cristalinas del



Debido al dopaje que se le realiza al YBCO para obtener el YCaBaSr es probable que existan variaciones en su estructura cristalina, Sr^{2+} por La^{3+} y Y^{3+} por Ca^{2+} . Por eso usamos una técnica para estudiar la estructura cristalina de los materiales que, como se vio en el capítulo 2, es la difracción de rayos X (DRX). Sin embargo, es necesario cuantificar esas variaciones y para esto modelaremos el patrón de DRX haciendo uso del refinamiento Rietveld del cual se obtienen todos los parámetros físicos necesarios para analizar la estructura cristalina de nuestra muestra.

3.1.1. Difracción de rayos X

En la figura 3.1 se muestra los patrones de difracción de rayos X (DRX) del YBCO y del YCaBaSr. El difractograma del YBCO se identificó haciendo uso del programa Crystallographica Search-Match y se encontró coincidencia con la tabla del PDF (Podwer Diffraction File) 84-1758 correspondiente al YBCO ortorrómbico, habiendo cubierto este la mayoría de los picos del patrón del DRX del YBCO. Para el caso de YCaBaSr, no se encontró en la literatura ningún estudio sobre este compuesto, i.e., no se realizaron estudios sobre el compuesto $[\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}](\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. En la

figura 3.1.a se han identificado la orientaciones de los picos mostrados en el patrón de difracción de rayos X del YBCO.

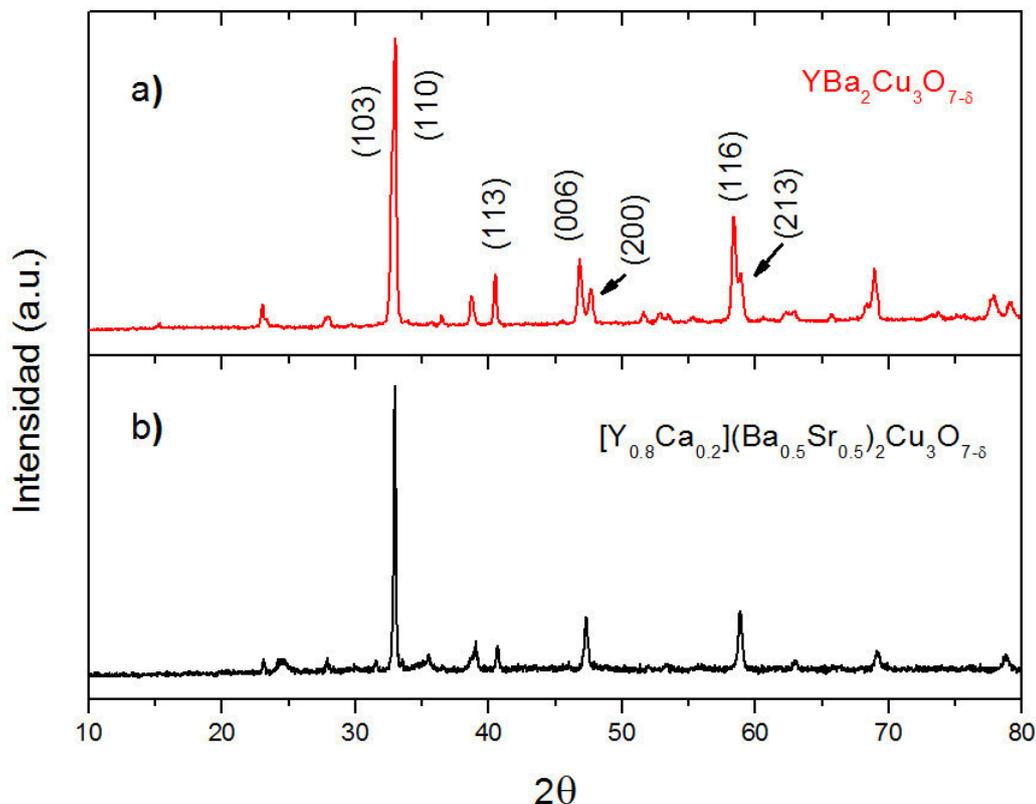


Figura 3.1: Patrones de difracción de Rayos X del: (a) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ con sus planos cristalinos identificados, (b) $[\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}](\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

En ambos difractogramas se observa que existe buena cristalinidad, debido al ancho de los picos, y que ambas estructuras son similares. Sin embargo existen pequeñas variaciones en algunos picos de los difractogramas. Esto se debe, justamente, a los dopajes realizados al YBCO (Ca en el sitio del Y y Sr en el sitio del Ba) que afectaron en los valores de los parámetros de red. Por ejemplo al inspeccionar los picos alrededor de 47° y 59° , se pueden observar dos picos en cada posición para el caso del YBCO, pero en el YCaBaSr se observa solo un pico en cada posición, el cual es el patrón característico del YBCO-tetragonal [23, 24], lo que nos da un indicio del tipo de cambio, en su estructura cristalina, que sufrió nuestra muestra y que verificaremos más adelante con el refinamiento Rietveld.

Tenemos que considerar que cada sustancia cristalina produce su propio difractograma, siendo este característico para cada sustancia. De esta forma, en una mezcla cada una de las sustancias que la componen da lugar a un diagrama propio y característico. El diagrama global corresponde al conjunto acumulado de diagramas que se habrían obtenido de cada una de las fases mineralógicas por separado.

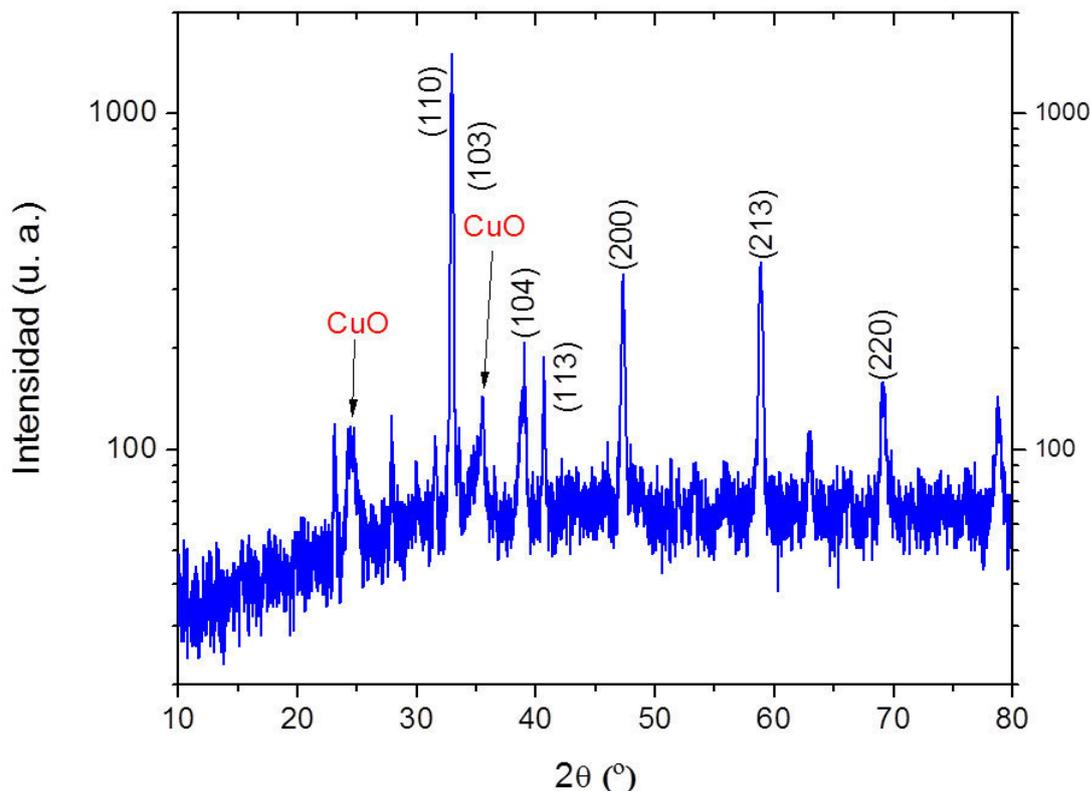


Figura 3.2: Patrón de difracción de rayos X del $[Y_{0.8}Ca_{0.2}](Ba_{0.5}Sr_{0.5})_2Cu_3O_{7-\delta}$ en escala semilogarítmica.

Teniendo en cuenta esto, se observa la presencia de picos en el difractograma del YCaBaSr, que están ausentes en el del YBCO, lo que conlleva a pensar que existen fases secundarias en nuestra muestra en polvo de YCaBaSr y que deberían ser identificadas. Estas fases secundarias podrían ser de CuO, Cu₂O y residuos de oxalatos de la preparación del Sol-Gel. Para eso graficamos el patrón de DRX del YCaBaSr en escala semilogarítmica para observar mejor los picos que lo componen y así comprobar si existen picos que no pertenecen a nuestro superconductor.

Se encontraron dos picos grandes que no son cubiertos por el patrón de la cartilla PDF 82-282, estos picos se encuentran alrededor de 24,5° y 35,5° los cuales luego de una análisis de las fases secundarias, se encontró que el patrón de la cartilla PDF 44-706 perteneciente al CuO cubría estos picos.

3.1.2. Refinamiento Rietveld

Con el propósito de entender mejor las diferencias entre las estructuras cristalinas del YBCO y del YCaBaSr se procedió a refinar los difractogramas de rayos X de

ambos compuestos. Existen varias estrategias para realizar el refinamiento Rietveld, en este trabajo se refinaron 20 parámetros en el siguiente orden: (1) Factor de escala, (2) zero-shift, (3) background lineal, (4) parámetros de red, (5) más background, (6) ancho de pico w , (7) posiciones atómicas, (8) orientación preferencial, (9) factor de temperatura B , (10) u , v y otros parámetros de perfil. Se actualizaron los datos del refinamiento hasta que el modelamiento convergiera en el primer ciclo.

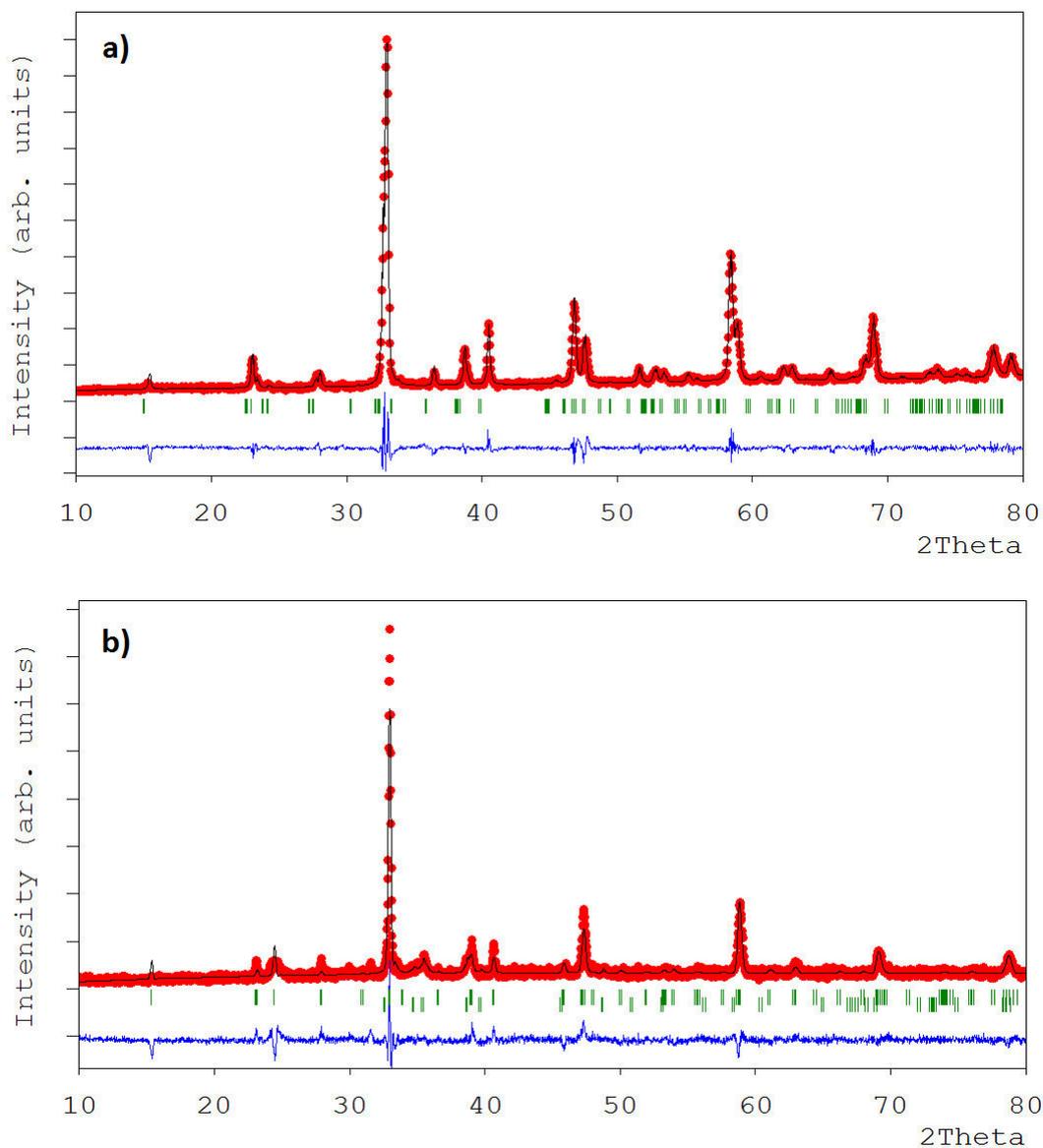


Figura 3.3: Refinamiento Rietveld de los difractogramas de rayos X de los superconductores a) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ y b) $[\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}](\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

Para realizar el refinamiento Rietveld del YBCO se usó los dato del PDF N° 84-1758. Se observa en la figura 3.3.a que el refinamiento fue bueno dado que la

curva teórica (línea negra) cubre todos los picos de la curva experimental (línea roja) y la curva de error (línea azul) no tiene muchas irregularidades. Se obtuvo el parámetro $\chi^2 = 2,52$, un valor relativamente bajo. Sin embargo, debido al alto valor del periodo de muestro de los datos del DRX del YBCO la curva teórica no puedo cubrir completamente la curva experimental y esto conlleva a que el valor del χ^2 no sea más pequeño, lo cual sería lo ideal. Otro contribuyente de error y el más grande es el background del difractograma y este es el causante de la irregular de la curva de error. Es importante mencionar que aunque χ^2 es un parámetro importante en el refinamiento Rietveld, no es una buena referencia para calificar la calidad de un refinamiento, pero se debe tener presente su valor en todo momento. Como se mencionó anteriormente, el refinamiento del DRX del YBCO fue bueno y esto indica que se tuvo éxito en la preparación del compuesto superconductor YBCO, obteniendo así una buena muestra para el estudio de sus propiedades.

Para el caso del YCaBaSr, el refinamiento Rietveld del DRX se realizó siguiendo los mismo pasos explicados para el caso del YBCO y este se muestra en la figura 3.3.b. Se obtuvo $\chi^2 = 2,01$, se observa que es menor en comparación con el χ^2 del YBCO pero se observa que la curva de error es más irregular. En un inicio, se utilizaron los datos del YBCO no dopado, (PDF 84- 1758) para el refinamiento. Sin embargo, no se pudo obtener un buen refinamiento ya que no se cubrían la mayoría de los picos y el parámetro χ^2 tenía un valor bastante alto. Como se mencionó anteriormente, no existe referencias en la literatura de estudios realizados sobre el compuesto YCaBaSr. Así que, se buscó referencias sobre un compuesto similar encontrándose la mayor coincidencia de picos y formas en la referencia [25]. Comenzando el refinamiento a partir de los datos de Gabu et al. se obtiene un mejor ajuste pero aún quedaban picos sin cubrir. Agregando la fase CuO, una fase secundaria comúnmente presente en este compuesto, se logró cubrir la mayoría de picos restantes. Finalmente, como se sospechó del análisis de los DRX, se probó el refinamiento usando el grupo espacial tetragonal (P4/mmm) en el proceso de refinamiento obteniendo el mejor ajuste y el parámetro χ^2 más pequeño.

El refinamiento Rietveld del YBCO se muestra en la figura 3.3, se observa que el modelamiento fue bueno, ya que la curva teórica (línea negra) coincide en casi todos los picos con la curva experimental (línea punteada roja). Esto se puede corroborar al ver que la curva de error (línea azul) no es muy irregular. Se cubrieron todos los picos del patrón de difracción de Rayos-X del YBCO, dejando que parámetro χ^2 tenga un valor bajo. Sin embargo, debido al alto valor del periodo muestreo al que fueron tomados los datos de la DRX la curva teórica no puede cubrir completamente a la curva teórica y de esta forma reducir más el parámetro χ^2 . Además, un cotribuyente grande es el background, que aunque se refina igual contribuye a que el error (parámetro χ^2) crezca.; esto de puede observar en la iregularidad de la curva de error. Por otro lado, el modelamiento revela que se obtuvo una muestra

En la figura 3.4. se muestra el resultado del refinamiento, habiéndose refinado la fase correspondiente al YCaBaSr. Se observa que el modelamiento fue bueno, ya que la curva teórica (línea negra) coincide en casi todos los picos con la curva

experimental (línea punteada roja). Esto se puede corroborar al ver que la curva de error (línea azul) no es muy irregular. Sin embargo, se observan a simple vista dos picos, uno de ellos ubicados alrededor 25° y el otro alrededor 35° , que son ignorados por la curva teórica y que hacen que el parámetro χ^2 tenga un valor por encima del recomendado. En el análisis del patrón de DRX del YCaBaSr se encontraron algunos picos no cubiertos por el patrón de DRX de la cartilla 82-282, los cuales fueron cubiertos por una fase secundaria correspondiente al CuO, el cual se incluye en un segundo proceso de refinamiento, obteniendo un mejor modelamiento, este se muestra en la figura 3.3.b:

Tabla 3.1: Parámetros cristalográficos después de realizado el refinamiento Rietveld del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ y del $[\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}](\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

Parámetros cristalográficos		YBCO	YCaBaSr
Grupo espacial		Pmmm	P4/mmm
Parámetros de celda (Å)	a	3.8181	3.6484
	b	3.8825	3.6484
	c	11.639	11.577
Posiciones atómicas	(Ba,Sr)(0.5,0.5,z)	0.1850	0.1833
	Cu(2)(0,0,z)	0.3546	0.3543
	O(2)(0.5,0,z)	0.3787	0.3764
	O(3)(0,0.5,z)	0.3772	0.3781
	O(4)(0,0,z)	0.1604	0.1661
Longitud de enlace (Å)	(Y,Ca)-O(2)	0.5145	0.5150
	(Y,Ca)-O(3)	0.5148	0.5146
	Cu(2)-O(4)	0.1942	0.1882
Valores de R (%)	R_p	31.6	74.7
	R_w	29.6	46.0
	R_{exp}	12.6	32.5
	χ^2	2.41	2.01

Luego de terminado el refinamiento, procedemos a analizar los nuevos parámetros obtenidos los cuales revelarán los cambios en la estructura cristalina que sucedieron debido al dopaje. En la tabla 3.1 se muestran los parámetros obtenidos luego del refinamiento Rietveld para el YBCO y el YCaBaSr. Se puede apreciar que se dio el cambio que se predijo a partir de las formas de los picos del patrón de DRX, el YCaBaSr tiene estructura cristalina tetragonal (P4/mmm) posiblemente debido a la incorporación de los átomos Ca y Sr en la estructura del YBCO [25, 26]. Además se observa que el parámetro de red c (en el YCaBaSr) se ha reducido con respecto al del YBCO, lo cual pudo facilitar el acomodamiento de los átomos para el cambio de estructura cristalina.

Graficamos la celda unitaria del YCaBaSr una vez realizado el refinamiento. La figura 3.9 muestra la celda unitaria del YCaBaSr obtenida del refinamiento Rietveld

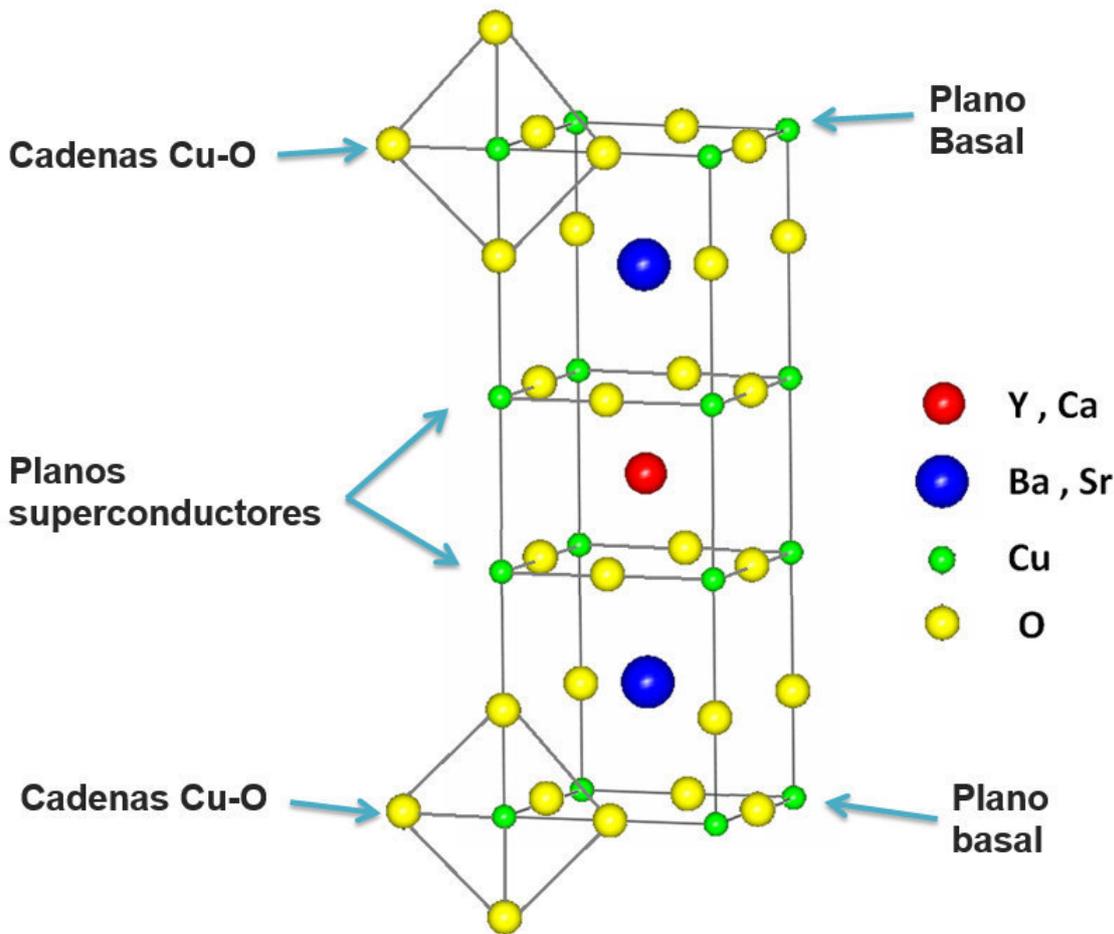


Figura 3.4: Estructura cristalina del $[Y_{0.8}Ca_{0.2}](Ba_{0.5}Sr_{0.5})_2Cu_3O_{7-\delta}$ utilizada en el refinamiento Rietveld de los DRX y modelada por la herramienta FPStudio, del programa FullProf.

y modelada mediante la herramienta FPStudio del software FullProf. Se observa que la estructura cristalina es muy similar a la del YBCO, lo cual concuerda con la información obtenida de los difractogramas de rayos X. En la figura, se puede notar que los átomos de Y y Ca están confinados por los planos CuO₂ en una celda reducida debido a su pequeño radio iónico, pero que debido a la presencia del Ca, la separación de los planos superconductores es mayor con respecto al caso de la celda del YBCO, esto es, el radio iónico del Ca (0.99 Å) es mayor al del Y (0.93 Å). Por otro lado, ocurre todo lo contrario para el caso de la inclusión de átomos Sr cuyo radio iónico (1.13 Å), es menor que el del Bario (1.35 Å). En este caso el tamaño de la perovskita conteniendo a estos átomos disminuye. Estos factores son los principales responsables del cambio de los valores de los parámetros de red, la distancia O(4) – CuO₂ e incluso del grupo espacial de la estructura cristalina de nuestro compuesto.

3.2. Propiedades Electrónicas del



En el estudio de la estructura y propiedades electrónicas de un superconductor cuprato se analizan principalmente los espectros del Cu, O y el estado de valencia. En la literatura se encuentran muchas investigaciones basadas en los análisis de los estados Cu2p y O1s. Sin embargo, en este trabajo se presentarán análisis realizados al estado Cu3p, debido a que es un estado poco investigado y que conllevaría más aportes a nuestra investigación. Además, en el análisis de la banda de valencia se analizarán los estados Cu3d y O2p cuya hibridación influye grandemente en las propiedades electrónicas de los cupratos.

3.2.1. Espectroscopía de fotoemisión de rayos X

Se realizaron medidas de espectroscopía de fotoemisión de rayos X del YBCO y del YCaBaSr a temperatura ambiente y a 30 K para ambas muestras, como se explicó en el capítulo 2. En la figura 3.5a se observan los espectros de las muestras mencionadas con sus respectivas condiciones. Como primer paso, se identificó a los componentes contaminantes que se encuentran en el ambiente como el C y el O, siendo el pico del carbono el pico más preponderante en todos los espectros.

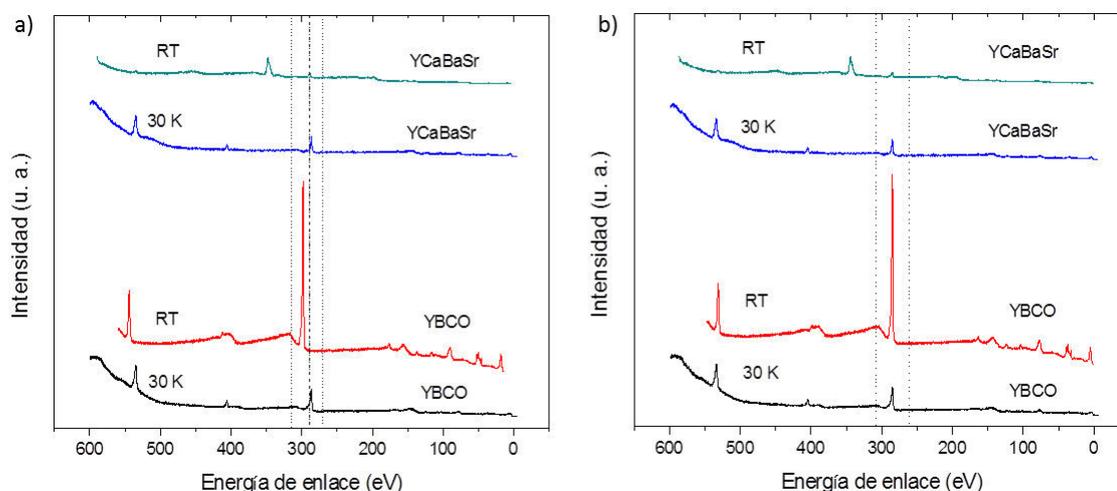


Figura 3.5: Espectros XPS del $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ y del $[Y_{0.8}Ca_{0.2}](Ba_{0.5}Sr_{0.5})_2Cu_3O_{7-\delta}$ a) como se obtuvieron del Sincrotrón y b) corregidos respecto al pico de C1s.

Se puede apreciar, en la figura 3.5a, que si colocamos los espectros uno bajo el otro estos parecen desalineados, para corregir esto se necesita calibrar a los espectros usando un pico de referencia. En la literatura recomiendan usar el pico 4f del oro

para realizar la calibración [10]. Se procedió a verificar la presencia del pico Au4f en los espectros haciendo uso de la tabla de energías XPS ubicada en [19] no pudiéndose ubicar exactamente. Este pico se encuentra en 85 eV, y al verificar el intervalo en el que se encuentra este pico se encontró varios picos, posiblemente debido a ruido, los cuales dificultaban la ubicación del pico Au4f [10]. Además no se encontró un pico preponderante que se diferenciara de los demás en la vecindad de 85 eV. Debido a este es que se descartó al pico Au4f como referencia para la calibración de los espectros y se buscó otra alternativa para poder calibrar los espectros.

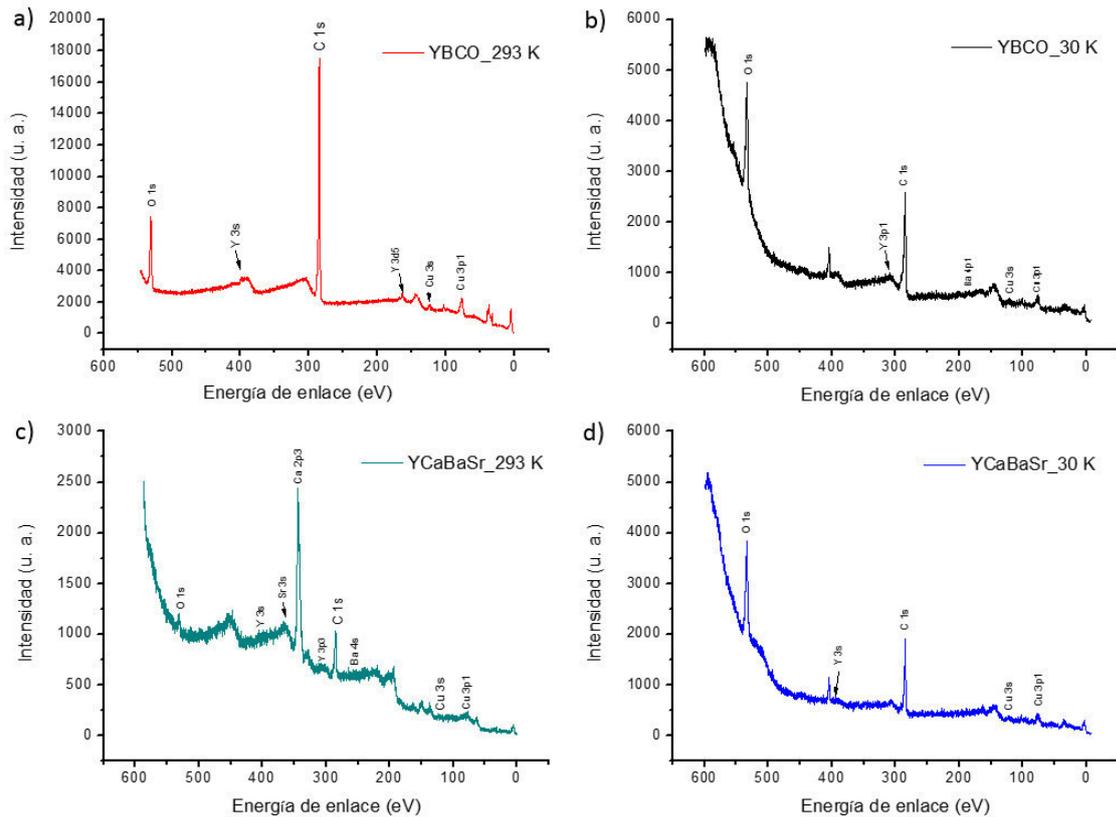


Figura 3.6: Espectros de fotoemisión de rayos X del $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ a: a) 293 K, b) 30 K y del $[Y_{0.8}Ca_{0.2}](Ba_{0.5}Sr_{0.5})_2Cu_3O_{7-\delta}$ a: c) 293 K y d) 30 K.

Para escoger un elemento que nos sirva como referencia para la calibración se necesitaba que dicho elemento no interfiriera en el compuesto de químicamente y era necesario que se encuentre en todos los espectros. Como se mencionó anteriormente el carbono se encuentra en todos los espectros y el pico C1s es el más preponderante en todos los espectros. Además, dado que el carbono no interfiere en ninguno de los compuestos superconductores analizados, debido a que es un contaminante que se encuentra en el ambiente por muy aislada que se encuentre la muestra, fue el reemplazante ideal del pico Au4f. Entonces se tomó como referencia al pico C1s que se encuentra en 287 eV. Usando este dato se calibraron los espectros con respecto al

pico C1s. En la figura 3.5b se observan los espectros calibrados, se puede apreciar que los espectros ahora si muestran una alineación en la mayoría de sus picos.

Una vez se calibraron los espectros con respecto a la posición del pico C1s, se procedió a identificar los demás elementos contenidos en los espectros y poder corroborar el contenido de nuestras muestras. Se identificaron los picos más prominentes encontrándose la mayoría de los elementos contenidos en los compuestos superconductores preparados, esto se muestra en la figura 3.6. Por ejemplo, en la figura 3.6a, correspondiente al compuesto YBCO a temperatura ambiente, se identificaron todos los elementos del YBCO: Y con el pico Y3p, Ba con el pico 4p, Cu con los picos Cu3s y Cu3p y oxígeno O1s. Lo mismo pasa para el espectro del YCaBaSr a temperatura ambiente (ver fig. 3.6c). Sin embargo, para el espectro del YBCO a temperatura ambiente no se observa ningún pico correspondiente al Ba y para el espectro del YCaBaSr a 30 K no se observa la presencia de Ba ni de Ca (ver fig. 3.6d), este se puede deber a la baja intensidad de los picos tanto de Ba como para Ca, los cuales fácilmente pueden confundirse con los picos ocasionados por el ruido de fondo.

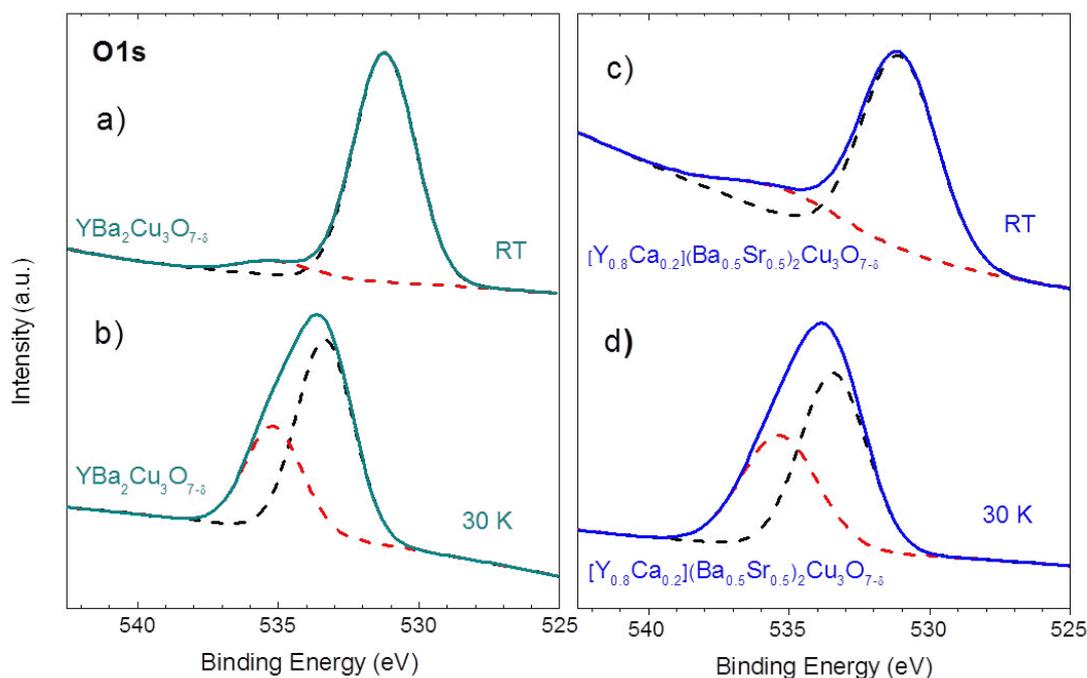


Figura 3.7: Espectros XPS del pico O1s del YBa₂Cu₃O_{7-δ}, a) a RT (estado normal o paramagnético), b) a 30 K (estado superconductor), y del [Y_{0.8}Ca_{0.2}](Ba_{0.5}Sr_{0.5})₂Cu₃O_{7-δ}, c) a temperatura ambiente y d) a 30 K

Cabe resaltar que las intensidades mostradas en los espectros no son similares en ninguno de los compuestos. En la figura 3.7 se puede apreciar, comparativamente, que el espectro del YBCO a temperatura ambiente tiene la mayor intensidad, lo cual pudo significar una dificultad al comparar los espectros. Dicho esto, se procedió a

normalizar los 4 espectros para facilitar su comparación y poder notar mejor los corrimientos y las variaciones de sus formas e intensidades, siendo estas características las que indican variaciones de su estructura electrónica.

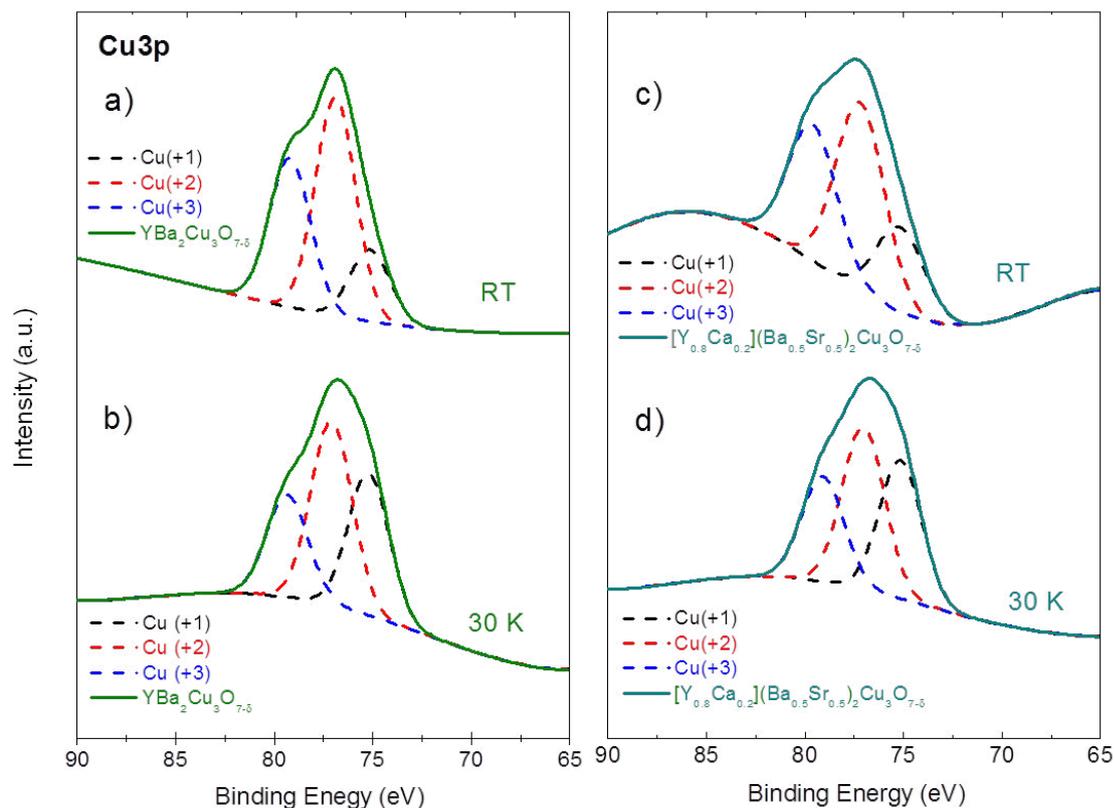


Figura 3.8: Figura 5: Espectros XPS del pico Cu3p del YBa₂Cu₃O_{7-δ}, a) a RT (estado normal o para magnético), b) a 30 K (estado superconductor), y del $[Y_{0.8}Ca_{0.2}](Ba_{0.5}Sr_{0.5})_2Cu_3O_{7-\delta}$, c) a RT y d) a 30 K

Como siguiente paso, una vez los espectros son identificados y normalizado, procedemos a analizar picos individualmente. Como se mencionó anteriormente, en este trabajo se analizarán los picos Cu3p y O1s, y la banda de valencia. La figura 3.8 muestra los espectros XPS del pico O1s para ambas muestras, tanto a temperatura ambiente (estado paramagnético) como a 30 K (estado superconductor). El pico principal se localiza alrededor de 531 eV, el cual corresponde a O2 y O3, y tiene un desplazamiento químico de 2.5 eV a 30 K. Esto se originó por la transición de fase del estado normal (paramagnético y semiconductor) al estado superconductor (diamagnético) e indica una transferencia de carga desde el reservorio de carga a los planos superconductores [27]. Además, existe un pico secundario más pequeño entre 535 - 535.5 eV en el espectro a RT, de ambas muestras, el cual corresponde a los átomos O1 y O4, y después del cambio de fase al estado superconductor, este conserva su posición pero crece en intensidad, debido al desplazamiento de los átomos O4 desde las cadenas Cu-O a los planos CuO₂ [29]. Es importante mencionar que

este pico secundario no aparece en el espectro del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ [28], el cual es la fase no superconductora y aislante del YBCO. Así, la presencia de este pico en el espectro del YCaBaSr es similar al del YBCO confirmando así la transición de fase. Para el caso del YBCO a RT, la relación de intensidades entre el pico principal y secundario es de 16:1 mientras que a 30 K esta proporción cambia a 2:1. Por otro lado, para el caso del YCaBaSr la relación de intensidades en el estado normal es de 8:1 y en el estado superconductor es cambia a 8:5. Comparando la relación de intensidades entre el YBCO y el YCaBaSr a temperatura ambiente, el pico secundario de O1s es de menor tamaño en el YBCO, esto indica la alta presencia de átomos O2 y O3 en el plano CuO2 del YCaBaSr. Sin embargo, en el estado superconductor ocurre lo contrario, la intensidad del pico secundario es mayor en el YBCO. Esto significa que la transferencia de los átomos O4 a los planos CuO2 es menor en el YCaBaSr, posiblemente debido a la variación de la medida del parámetro de celda “c”.

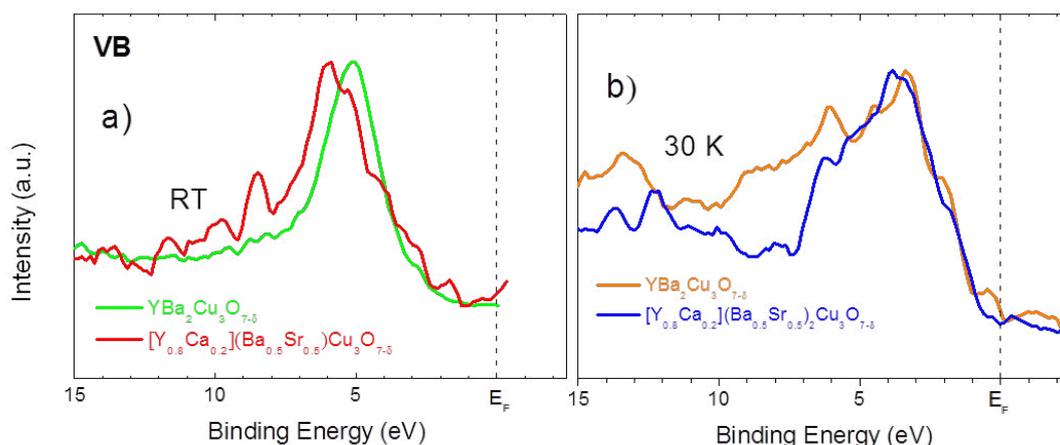


Figura 3.9: Espectros XPS de la banda de valencia (BV) del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ y del $[\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}](\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, a) a RT (estado normal o paramagnético) y b) a 30 K (estado superconductor).

En la figura 3.9 se presentan los espectros del pico Cu3p del YBCO e YCaBaSr tanto a temperatura ambiente como a 30 K. En estos espectros no se observan corrimientos de los picos principales, pero las formas de los espectros varían notablemente, indicando que son compuestos por múltiples picos cada uno. En los espectros a RT se pueden observar a simple vista dos picos ubicados en 79 y 77 eV pertenecientes al Cu^{+3} y Cu^{+2} respectivamente. Sin embargo, existe un pico en 74 eV opacado por los dos anteriores que pertenece al Cu^{+1} el cual aparece con mayor intensidad en los espectros a 30 K, la relación de intensidades a RT de los picos Cu^{+1} , Cu^{+2} y Cu^{+3} es 3:9:6 y a 30 K es 7:9:5, esto nos indica que al estar el Cu^{+1} relacionado con la hibridación de los estados Cu3d y O2p, este ha tomado mayor preponderancia y por ende participa en el cambio de fase del estado normal al estado superconductor siendo esta es la razón por la cual no es detectado en los espectros a RT. A pesar de esto, se obtuvo de la literatura que los átomos Cu^{+2} son los que tienen mayor

participación en este tipo de enlaces [2] pero en nuestro análisis se observa que la intensidad del Cu(+2) no varía con el cambio de temperatura, por lo que la formación del enlace Cu-O se debe completamente a los átomos Cu^{+1} . Para el caso de nuestro compuesto ocurre algo similar, pero las relaciones de intensidades varían levemente respecto a las del caso anterior. La relación de intensidades de Cu^{+1} , Cu^{+2} y Cu^{+3} del YCaBaSr en el estado normal es 5:11:8 y en el estado superconductor pasa a ser 9:11:7, se puede apreciar que la variación de la intensidad del pico correspondiente al Cu^{+1} en el cambio de fase es menor para el caso de nuestro compuesto que para el YBCO, similar a lo que pasó en los espectros de O1s, por lo que la hibridización de los estados Cu3d y O2p es menor para nuestro compuesto.

En el caso de la banda de valencia (VB), cuyos espectros se muestran en la figura 3.10, las gráficas fueron sobrepuestas para notar de mejor forma las diferencias que existen entre ellas. Analizando los espectros a RT, se puede observar que el espectro del YCaBaSr corta por encima el nivel de Fermi respecto al espectro del YBCO, esto indica, que en el estado normal, el YCaBaSr tiene mayor carácter metálico que el YBCO [11], lo cual concuerda con los dopajes que se le han realizado al YBCO para obtener el YCaBaSr. Esto es, reemplazando el ion Y^{+3} por el ion Ca^{+2} aumenta ligeramente su carga total, mientras que sustituyendo el ion Ba^{+2} por el ion Sr^{+2} esta no varió [12]. Ahora, para el caso de los espectros a 30 K, notamos que hubo corrimientos de la parte más intensa de los espectros, estos fueron de 1.6 y 2.6 eV para el YBCO y el YCaBaSr respectivamente, que a RT se encontraban en 5 eV para el YBCO y en 6 eV para nuestro compuesto cuando se realiza el cambio temperatura. Esto es debido a la hibridización de los estados Cu3d y O2p que nuevamente confirman el cambio de fase al estado superconductor [2]. Además se puede observar que cuando los espectros a 30 K cortan el nivel de Fermi, se han invertido los roles, ahora el que cruza por encima del otro es el YBCO, por lo que la densidad de estados de nuestro compuesto es menor que la del YBCO en el estado superconductor. Notar que la T_c del YCaBaSr es menor en ~ 10 K que la del YBCO, por lo que este efecto podría estar relacionado de alguna forma con la variación de la temperatura crítica. Cabe notar que el T_c del YCaBaSr es menor al del YBCO (90 K) por 10 K y por tanto este efecto puede estar relacionado a la temperatura crítica.

3.2.2. Mapeo de Fourier

En la figura 3.11 se observa el diagrama de densidad electrónica obtenida del refinamiento Rietveld. En ambos diagramas se observa que en las posiciones de [Y,Ca] y [Ba,Sr] existe mayor densidad electrónica. Sin embargo si observamos las leyendas de las intensidades (parte derecha de la figura 7) podemos ver que el YCaBaSr tiene mayor densidad electrónica en dichas posiciones, lo cual concuerda con los dopajes que se hicieron a nuestro compuesto y esto coincide con los resultados obtenidos del espectro XPS de la banda de valencia; por otro lado, se nota claramente que la densidad electrónica en la posición del Y es mayor que en la posición del Ba para

el caso del YBCO y que ocurre todo lo contrario en el caso de nuestro compuesto. Además, la falta de contornos alrededor de estas posiciones indica que estos átomos están casi completamente ionizados [7], donde la carga total en la posición del [Y,Ca] es +2.8 y en la posición del [Ba,Sr] continua siendo +2. También se observa que las cadenas Cu-O tienen mayor densidad de carga que los planos superconductores, lo que nos corrobora el comportamiento de reservorio de carga que se le otorga a las cadenas Cu-O.

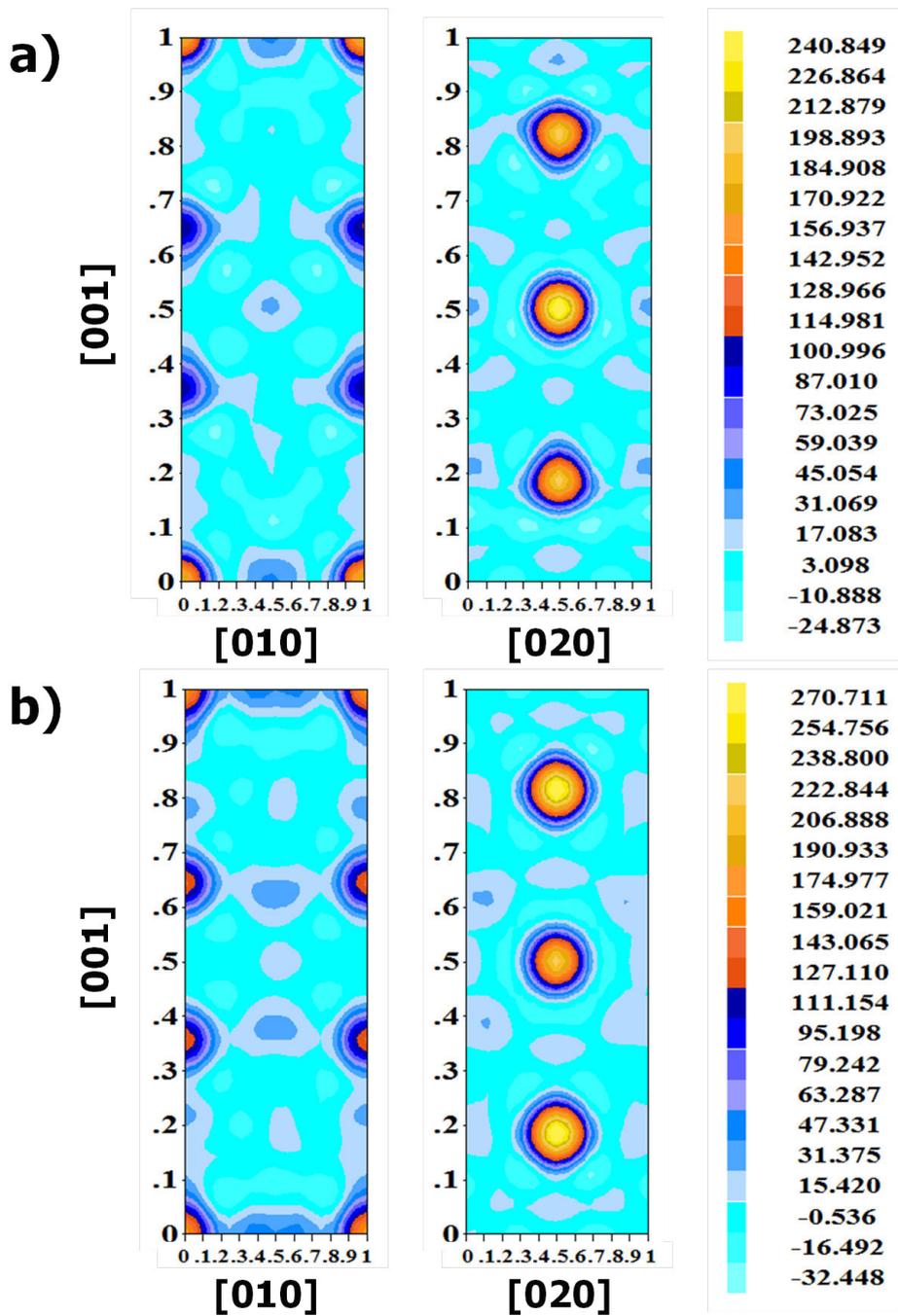


Figura 3.10: Mapeo de Fourier o Diagrama de Densidad Electrónica obtenido mediante refinamiento Rietveld de las celdas unitarias del a) $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ y del b) $[Y_{0.8}Ca_{0.2}](Ba_{0.5}Sr_{0.5})_2Cu_3O_{7-\delta}$; en la parte derecha se encuentra la leyenda con las intensidades de densidad electrónica de los contornos.

Conclusiones

La incorporación de los átomos de Ca en la posición del Y y de los átomos de Sr en la posición de Ba ocasionaron que la estructura cristalina del YCaBaSr pase de ser ortorrómbica (estructura cristalina del YBCO) a ser tetragonal. Con respecto a la estructura electrónica, pudimos demostrar la transición de fase al estado superconductor mediante los corrimientos observados en el pico O 1s a 30 K. Se encontró la fuerte correlación que existe entre la superconductividad y los tres estados del Cu: Cu^{+1} , Cu^{+2} y Cu^{+3} , de los cuales el que más interviene en la transición de fase es el Cu^{+1} , participando así en la formación de los enlaces Cu-O, siendo en menor grado la participación del Cu^{+1} en la formación de estos enlaces que en el YBCO. Nuestro superconductor tiene mayor carácter metálico que el YBCO en el estado normal, debido, en mayor parte, al dopaje hecho de Ca^{+2} en la posición del Y^{+3} que al dopaje hecho de Sr^{+2} en la posición del Ba^{+2} , dado que el mapeo de Fourier mostró que las densidades de carga habían aumentado en las posiciones donde se realizaron los dopajes, mostrando también que estos átomos están casi completamente ionizados. Por último, del espectro de la banda de valencia se pudo corroborar la hibridización de los estados $\text{Cu}3d$ y $\text{O}2p$ y que esta es menor en nuestro compuesto.

Agradecimientos

Gracias a todas las personas que me apoyaron en toda mi vida universitaria en, mi alma matter, la Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Primeramente, a mi asesor el Dr. Ángel Guillermo Bustamante Domínguez y a mis compañeros del Laboratorio de Cerámicos y Nanomateriales.

Este trabajo ha sido financiado en parte por el Consejo Superior de Investigaciones (CSI) del Vicerrectorado de Investigación de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos (Proyecto CON-CON 121301041). El trabajo en Cambridge ha sido financiado por el Engineering and Physical Science Research Council (EPSRC). El trabajo en Japón ha sido financiado por la Sociedad Japonesa para la Promoción de la Ciencia (JSPS No. P12030). El trabajo en Brasil ha sido financiado por la Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), el Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) y la Fundação de Amparo à Ciência e tecnologia do estado de Pernambuco (FACEPE) (APQ-0589-1.05/08). Además, nuestro agradecimiento al Dr. Silvano Lizzit del ramal SUPERESCA del Sincrotrón ELETTRA de Trieste, Italia, por su ayuda en las medidas mediante XPS y al Dr. J. C. Gonzales por su apoyo y asesoramiento.

Por último, un agradecimiento muy especial al Dr. Luis de los Santos Valladares por su guía, amistad e incansable apoyo por realizar este trabajo el cual no hubiese finalizado sin su gran aporte.

Bibliografía

- [1] F. and H. London. Proceedings of the Royal Society of London A149, 71 (1935).
- [2] J. Bardeen, L. N. Cooper and J. R. Schrieffer, Phys. Rev. 108, 1175 (1957).
- [3] G. Bednorz and K. A. Müller, Z. Phys. B - Condensed Matter 64, 189–193 (1986).
- [4] Buckel W., Kleiner R. (2004) ”*Superconductivity Fundamentals and Applications*” (2ed.), Wiley-VCH.
- [5] Ginzburg V.L. (2008) ”*On Superconductivity and Superfluidity : A Scientific Autobiography*” Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- [6] K. Fossheim, A. Sudbo (2004) “*Superconductivity : Physics and Applications*” Wiley-England.
- [7] Plakida N. (2010) “*High - Temperature Cuprate Superconductors*” Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- [8] M. K. Wu, J. R. Ashburn and C. J. Torng, Physical Review Letters 58, 908 (1987).
- [9] Poole C.P., Farach H.A., Creswick R.J., Prozorov R. (2007) “*Superconductivity*”. (2ed), AP-The Netherlands.
- [10] D. W. Lynch and C. G. Olson (1999) “*Photoemission Studies of High-Temperature Superconductors*” Cambridge University Press, Cambridge, U.K.
- [11] Saxena A.K. (2009) “*High Temperature Superconductors* Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- [12] J.C. González G., Ana M. Osorio A., Ángel Bustamante D., Manuel Béjar A., Rev Soc Quím Perú. 77 (4) 2011
- [13] Sol-Gel Technology Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics, and Specialty Shapes; Klein, L. C., Ed Noyes: Park Ridge, NJ, 1988.
- [14] Hench, L. L., West, J.K. Chem. Rev. 1990, 90, 33.
- [15] C. Hammond (2009) “*The Basics of Crystallography and Diffraction*” (3ed), Oxford University Press Inc., New York
- [16] James R. Connolly (2007) “*Elementary Crystallography for X – Ray Diffraction*” Springer.
- [17] P. Bartolo-Pérez. J. L. Peña Y M. H. Farías, Rev. Mex. Fís. 44 (1) (1998) 9-23

- [18] Eisberg R. M. (1963) “*Fundamentals of Modern Physics*” (3ed), Wiley.
- [19] C.D. Wagner, W.M. Riggs, L. E. Davis and J. F. Moulder (1979), *Handbook of X – ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation, Minnesota
- [20] R. A. Young (1996), *The Rietveld Method*, International Union of Crystallography, Oxford Science Publications.
- [21] Juan Rodriguez Carvajal, An Introduction to the Program Fullprof, (2001)
- [22] E. Perea de la Espriella, D. A. Landínez Téllez y J. Roa-Rojas, Rev. Colombiana de Fís., Vol. 38, No. 3. 2006
- [23] H.A. Ludwig, W.H. Fietz and H. Wühl, Physica C 197 (1992) 113-122.
- [24] G. Roth, G. Heger, P. Schweiss, B. Renker, W. Abmus, J. Kowalewski, and J. Pannetier, Physica C 152 (1988) 329-334.
- [25] T. G. N. Gabu and C. Greaves, Physica C 207 (1993) 44-50.
- [26] R. S. Liu, J. R. Cooper, J. W. Loram, W. Zhou, W. Lo, P. P. Edwards, W. Y. Liang and L. S. Chen, Solid State Communications, Vol. 76, No. 5, (1990) 679-683.
- [27] L. de los Santos Valladares, A. Bustamante Dominguez, J. Llandro, S. Suzuki, T. Mitrelias, R. Bellido Q., C. H. W. Barnes and Y. Majima: J. App. Phys. 49 (2010).
- [28] I.N. Shabanova, O.V. Popova, V.I. Kormilets, N.N. Nebogatikov, V.I. Kukuev, Journal of Electron Spectroscopy, 88-91 (1998) 485-488
- [29] Wang Wenhao, Tian Lu, Gong Yandong and Sun Yuzhen, Surface Science 213 (1989) 303-308.
- [30] Shabanova I.N., Kurganskii S.I., Kukuev V.I., Popova O.V., Nebogatikov N.M., Korrailets V.I., Journal of Electron Spectroscopy, 76 (1995) 715-718
- [31] N. T. Liang, K. H. Lii, Y. C. Chou, M. F. Tai and T. T. Chen, Solid State Communications, Vol. 64, N^o 5, pp. 761-763 (1987)
- [32] G. Stanisic, Z. V. Popovic, N. S. Marinkovic, R. R. Adzic and A. R. Despic, Vacuum, volume 40, N^o 1, pp. 99-100 (1990)
- [33] R. P. Vasquez, B. D. Hunt, M. C. Foote and L. J. Bajuk, J. Vac. Sci. Technol. A 10 (4) 1992 M.G. Francesconi, C. Greaves, Supercond. Sci. Technol. 10 (1997) A29-A37.
- [34] V.H. Barinotto Call-Cardenas, B.L. Willems, A.G. Bustamante Domínguez, L. de los Santos Valladares, J.C. González, Physica C 408-410 (2004) 58-59.
- [35] A. Bustamante Domínguez, L. de los Santos Valladares, B.L. Willems, V.H. Barinotto Call-Cardenas, J.C. González, X. Obradors, J. Phys. Chem. Solids 67 (2006) 594-596.

- [36] A. Bustamante Domínguez, A.M. Osorio Anaya, L. de los Santos Valladares, H. Carhuancho, J.C. González, G.R.C. Cernicchiaro, J.A. Feijoo Levano, *Adv. Sci. Technol.* 47 (2006) 37-42.
- [38] H.A. Ludwig, W.H. Fietz and H. Wühl, *Physica C* 197 (1992) 113-122.
- [39] G. Roth, G. Heger, P. Schweiss, B. Renker, W. Abmus, J. Kowalewski, and J. Pannetier, *Physica C* 152 (1988) 329-334.
- [41] B. Lengeler, M. Wilhelm, B. Jobst, W. Schwaen, B. Seebacher and U. Hillebrecht, *Physica C* 153-155 (1988) 143-144.
- [42] M. Ikeda, M. Takizawa, T. Yoshida, A. Fujimori, K. Segawa, and Yoichi Ando, *Phys. Rev. B* 82, 020503(R) (2010).
- [43] Y. Tokura, J. B. Torrance, T. C. Huang, and A. I. Nazzari: *Phys. Rev. B* 38 (1988).
- [44] J. C. Gonzales, Ana M. Osorio, A. Bustamante D., M. Bejar R.: *Rev. Soc. Quim. Perú* 77 (2) 2011.
- [45] M. Okawa, K. Ishizaka, H. Uchiyama, H. Tadamoto, T. Masui, S. Tajima, X. Y. Wang, C. T. Chen, S. Watanabe, A. Chainani, T. Saitoh and S. Shin et al. *Physica C* 470 (2010) S62–S64.
- [46] F.T. Dias, V. N. Vieira, M. L. de Almeida, A. L. Falck, P. Pureur, J. L. Pimentel Jr. and X. Obradors et al. *Physica C* 470 (2010) S111–S112.
- [47] M. Okada, L. Vattuone, K. Moritani, L. Savio, Y. Teraoka, T. Kasai and M. Rocca, *Phys. Rev. B* 75, 233413 (2007).
- [48] A. A. Kordyuk, V. B. Zabolotnyy, D. V. Evtushinsky, B. Büchner and S. V. Borisenko et al. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 181 (2010) 44–47.

Apéndice

Apéndice A: Participaciones en eventos de difusión científica.

Encuentro Científico Internacional
2012 ECI 2012i
“Olga Lock Sing de Ugaz”



Apéndice B: Publicación científica.

Rev. Per. Quím. Ing. Quím. Vol. 15 N.º 2, 2012. Págs. 28-35

PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y ELECTRÓNICAS DEL SUPERCONDUCTOR $[Y_{0.8}Ca_{0.2}](Ba_{0.5}Sr_{0.5})_2Cu_3O_{7-8}$

G. F. Poma M.¹, A. G. Bustamante D.², L. de los Santos V.³, Y. Majima⁴, J. Albino A.⁵
A. M. Osorio A.⁶

RESUMEN

En este trabajo se reporta las propiedades estructurales y electrónicas del compuesto $[Y_{0.8}Ca_{0.2}](Ba_{0.5}Sr_{0.5})_2Cu_3O_{7-8}$ (YCaBaSr) que es superconductor con temperatura crítica $T_c = 80$ K. El compuesto fue preparado mediante el método Sol-Gel. Las propiedades estructurales y electrónicas de este compuesto se estudiaron mediante difracción de rayos X (DRX) y espectroscopia de fotoemisión de rayos X (XPS) respectivamente. Los resultados fueron comparados con los del superconductor tradicional $YBa_2Cu_3O_{7-8}$ (YBCO). Las medidas por XPS se realizaron a temperatura ambiente (en el estado normal) y a 30 K (estado superconductor). En el estado superconductor, los espectros XPS de ambos compuestos muestran corrimiento en el pico O 1s. Mientras que, la posición de los picos principales del Cu 3p no cambian de posición al ser medidos a 30 K y 293 K. Sin embargo, se observa en el espectro la aparición de un nuevo pico que podría originarse a la hibridización entre los estados Cu3d y O2p. Dichas variaciones en los corrimientos pueden estar relacionadas con las diferencias entre las estructuras cristalinas de ambas muestras. Además en este trabajo se adiciona el mapeo de Fourier de la estructura cristalina del YCaBaSr obtenido mediante refinamiento Rietveld de los difractogramas de rayos X.

Palabras clave: Fotoemisión de superconductores, Estructura cristalina de superconductores, YBCO, YCaBaSr, Hibridización.

STRUCTURAL AND ELECTRONIC PROPERTIES OF THE SUPERCONDUCTOR $[Y_{0.8}Ca_{0.2}](Ba_{0.5}Sr_{0.5})_2Cu_3O_{7-8}$

ABSTRACT

In this work we report the structural and electronic properties of the compound $[Y_{0.8}Ca_{0.2}](Ba_{0.5}Sr_{0.5})_2Cu_3O_{7-8}$ (YCaBaSr) which is a superconductor below the critical temperature $T_c = 80$ K. This compound was prepared using the Sol-Gel method. The structural properties were studied by X-ray diffraction and electronic properties were studied by X-ray Photoemission Spectroscopy (XPS). The results were compared with those ones of the traditional superconductor $YBa_2Cu_3O_{7-8}$ (YBCO). The X-ray photoemission spectra were taken at room temperature (normal state) and at 30 K (superconductor state). In the superconductor state, the X-ray photoemission spectra showed a shift in the O 1s. While the position of the Cu3p principal peaks do not change when measuring at 30 K. However, the spectra reveal the appearance of a new peak due to de hybridization of the Cu3d and O2p states. In addition, the Fourier map of the crystal structure of YCaBaSr obtained by Rietveld refinement is provided.

Keywords: Photoemission of superconductors, Crystal structure of superconductors, YBCO, YCaBaSr, Hybridization.

- 1 gfp2208@gmail.com; Laboratorio de Cerámicos y Nanomateriales, Facultad de Ciencias Físicas, UNMSM.
- 2 angelbd1@gmail.com; Laboratorio de Cerámicos y Nanomateriales, Facultad de Ciencias Físicas, UNMSM.
- 3 luis_d_v@hotmail.com; Cavendish Laboratory, Department of Physics, University of Cambridge, J.J Thomson Av., Cambridge CB3 0HE, United Kingdom.
- 4 majima@msl.titech.ac.jp; Materials and Structures Laboratory, Tokyo Institute of Technology, 4259 Nagatsuta-cho, Midori-ku, Yokohama 226-8503, Japan.
- 5 albino@df.ufpe.br; Laboratório de Supercondutividade e Materiais Avançados, Departamento de Física Universidade Federal de Pernambuco 50670-901, Recife PE, Brasil.
- 6 aosorioana@yahoo.com; Facultad de Química e Ingeniería Química, Universidad Nacional Mayor de San Marcos.

Apéndice C: Premio obtenido.



Apéndice D: Plantilla para realizar el Refinamiento Rietveld de un patrón de DRX

```

COMM [YCa](BaSr)CuO 2014
! Files => DAT-file: , PCR-file: [YCa](BaSr)CuO7-d_CuO
!Job Npr Nph Nba Nex Nsc Nor Dum Iwg Ilo Ias Res Ste Nre Cry Uni Cor Opt Aut
  0 5 2 0 0 0 0 0 0 1 0 1 0 0 0 0 0 0 0 0 1 1
!
! Ipr Ppl Ioc Mat Pcr Ls1 Ls2 Ls3 NLI Prf Ins Rpa Sym HK1 Fou Sho Ana
  1 3 1 1 1 0 4 0 0 1 0 1 0 1 4 0 1
!
! Lambda1 Lambda2 Ratio Bkpos Wdt Cthm muR AsyLim Rpolarz 2nd-muR -> Patt# 1
  1.540560 1.544390 0.50000 40.000 50.0000 1.0000 0.0000 60.00 0.0000 0.0000
!
! NCY Eps R_at R_an R_pr R_gl Thmin Step Thmax PSD Sent0
  90 0.10 1.00 1.00 1.00 1.00 10.0000 0.020000 80.0000 0.000 0.000
!
!
! 23 !Number of refined parameters
!
! Zero Code SyCos Code SySin Code Lambda Code MORE ->Patt# 1
  0.16093 61.0 0.00000 0.0 0.00000 0.0 0.00000 0.00 0
! Background coefficients/codes for Pattern# 1 (Polynomial of 6th degree)
  64.930 12.746 -32.065 19.610 0.000 0.000
  11.00 21.00 31.00 41.00 0.00 0.00
!-----
! Data for PHASE number: 1 ==> Current R_Bragg for Pattern# 1: 0.00
!-----
YCaBaSrCuO
!
!Nat Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth ATZ Nvk Npr More
  11 0 0 1.0 0.0 3.0 0 0 0 0 0 673.620 0 5 1
!
!Jvi Jdi Hel Sol Mom Ter Brind RMua RMub RMuc Jtyp Nsp_Ref Ph_Shift N_Domains
  0 3 0 0 0 0 1.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0 0 0 0
!
! Max_dst(dist) (angles) Bond-Valence Calc.
  3.5000 170.0000 BUS
! N_cations N_anions Tolerance(%) / Name or cations/ and Anions
  4 1 5.00
Y+3 BA+2 CU+2
0-2
123 <--Space group symbol
!Atom Typ X Y Z Biso Occ In Fin N_t Spc /Codes
Ba Ba+2 0.50000 0.50000 0.18332 1.25600 0.50000 0 0 0 0
  0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
Sr Sr+2 0.50000 0.50000 0.18332 1.25600 0.50000 0 0 0 0
  0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
Y Y+3 0.50000 0.50000 0.50000 0.50000 0.80000 0 0 0 0
  0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
Ca Ca+2 0.50000 0.50000 0.50000 0.50000 0.20000 0 0 0 0
  0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
Cu1 Cu+2 0.00000 0.00000 0.00000 0.97140 1.00000 0 0 0 0
  0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
Cu2 Cu+2 0.00000 0.00000 0.35433 0.55700 1.00000 0 0 0 0
  0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
01 0-2 0.50000 0.00000 0.00000 2.29000 1.00000 0 0 0 0
  0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
02 0-2 0.00000 0.50000 0.00000 2.29000 0.03300 0 0 0 0
  0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
03 0-2 0.00000 0.00000 0.16611 0.24000 1.00000 0 0 0 0
  0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
04 0-2 0.00000 0.50000 0.37808 0.23000 1.00000 0 0 0 0
  0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
05 0-2 0.50000 0.00000 0.37641 1.35000 1.00000 0 0 0 0
  0.00 0.00 0.00 0.00 0.00

```

```

!-----> Profile Parameters for Pattern # 1
! Scale      Shape1      Bov      Str1      Str2      Str3      Strain-Model
0.81886E-06  0.65602  -0.56959  0.00000  0.00000  0.00000  0
51.00000    91.000  101.000  0.000  0.000  0.000
!
! U      U      W      X      Y      GauSiz  LorSiz Size-Moc
0.030434  -0.031123  0.104136  -0.010407  0.000000  0.000000  0.000000  0
0.000  151.000  81.000  141.000  0.000  0.000  0.000  le1
!
! a      b      c      alpha      beta      gamma      #Cell Info
3.846454  3.846454  11.576688  90.000000  90.000000  90.000000
61.00000  61.00000  71.00000  0.00000  0.00000  0.00000
!
! Pref1  Pref2  Asy1  Asy2  Asy3  Asy4
-0.69608  0.00000  0.21591  -0.07980  0.00000  0.00000
111.00  0.00  121.00  131.00  0.00  0.00
!-----
! Data for PHASE number: 2 ==> Current R_Bragg for Pattern# 1: 0.00
!-----
CuO
!
!Nat Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth ATZ Nvk Npr More
2 0 0 1.0 1.0 1.0 0 0 0 0 0 79.540 0 5 0
!
!
!<--Space group symbol
!Atom Typ X Y Z Basis Occ In Fin N_t Spc /Codes
Cu CU 0.25000 0.24680 0.00000 0.60000 1.00000 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
O1 O -0.01150 0.41710 0.25370 0.60000 1.00000 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
!-----> Profile Parameters for Pattern # 1
! Scale      Shape1      Bov      Str1      Str2      Str3      Strain-Model
0.82531E-03  1.79228  24.04787  0.00000  0.00000  0.00000  0
161.00000    201.000  211.000  0.000  0.000  0.000
!
! U      U      W      X      Y      GauSiz  LorSiz Size-Model
0.000000  -0.319349  0.145849  0.000000  0.000000  0.000000  0.000000  0
0.000  231.000  221.000  0.000  0.000  0.000  0.000
!
! a      b      c      alpha      beta      gamma      #Cell Info
4.616767  3.451930  5.252177  90.000000  99.663086  90.000000
171.00000  181.00000  191.00000  0.00000  0.00000  0.00000
!
! Pref1  Pref2  Asy1  Asy2  Asy3  Asy4
0.00000  0.00000  0.00000  0.00000  0.00000  0.00000
0.00  0.00  0.00  0.00  0.00  0.00
!
! 2Th1/TOF1  2Th2/TOF2  Pattern # 1
10.000  80.000  1

```