



Universidad Nacional Mayor de San Marcos

Universidad del Perú. Decana de América

Dirección General de Estudios de Posgrado

Facultad de Ciencias Físicas

Unidad de Posgrado

Preparación y caracterización del sistema CaLaBaCu_{3-x}

$(\text{BO}_3)_x \text{O}_{7-\delta}$ con $0.0 \leq x \leq 0.5$

TESIS

Para optar el Grado Académico de Magíster en Física con
mención en Física del Estado Sólido

AUTOR

Richard BELLIDO QUISPE

ASESOR

Dr. Ángel Guillermo BUSTAMANTE DOMÍNGUEZ

Lima, Perú

2023



Reconocimiento - No Comercial - Compartir Igual - Sin restricciones adicionales

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

Usted puede distribuir, remezclar, retocar, y crear a partir del documento original de modo no comercial, siempre y cuando se dé crédito al autor del documento y se licencien las nuevas creaciones bajo las mismas condiciones. No se permite aplicar términos legales o medidas tecnológicas que restrinjan legalmente a otros a hacer cualquier cosa que permita esta licencia.

Referencia bibliográfica

Bellido, R. (2023). *Preparación y caracterización del sistema $\text{CaLaBaCu}_{3-x}(\text{BO}_3)_x\text{O}_{7-\delta}$ con $0.0 \leq X \leq 0.5$* . [Tesis de maestría, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Facultad de Ciencias Físicas/Unidad de Posgrado]. Repositorio institucional Cybertesis UNMSM.

Metadatos complementarios

Datos de autor	
Nombres y apellidos	Richard Bellido Quispe
Tipo de documento de identidad	DNI
Número de documento de identidad	10437193
URL de ORCID	https://orcid.org/0009-0008-2290-1527
Datos de asesor	
Nombres y apellidos	Ángel Guillermo Bustamante Domínguez
Tipo de documento de identidad	DNI
Número de documento de identidad	06445752
URL de ORCID	https://orcid.org/0000-0001-5892-3500
Datos del jurado	
Presidente del jurado	
Nombres y apellidos	Andrés Néstor Díaz Sandoval
Tipo de documento	DNI
Número de documento de identidad	08961579
Miembro del jurado 1	
Nombres y apellidos	Jesús Walter Flores Santibañez
Tipo de documento	DNI
Número de documento de identidad	08524828
Miembro del jurado 2	
Nombres y apellidos	Juan Carlos González González
Tipo de documento	DNI
Número de documento de identidad	00489197
Datos de investigación	

Línea de investigación	A.2.1.1. Superconductividad
Grupo de investigación	Materiales funcionales
Agencia de financiamiento	Perú. Consejo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación Tecnológica (CONCYTEC). Proyecto “Fabricación de Placas Superconductoras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ”. Contrato N° 018-2020-UNMSM-FONDECYT-BM.
Ubicación geográfica de la investigación	Universidad Nacional Mayor de San Marcos Edificio: Laboratorio de Cerámicos y Nanomateriales. Instituto de Investigación. Facultad de Ciencias Físicas País: Perú Departamento: Lima Provincia: Lima Distrito: Cercado de Lima Av. Carlos Germán Amezaga 375 Latitud: -12.05905 Longitud: -77.08130
Año o rango de años en que se realizó la investigación	2012 - 2020
URL de disciplinas OCDE	Física de la materia condensada https://purl.org/pe-repo/ocde/ford#1.03.02



UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS

Universidad del Perú. Decana de América

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS

UNIDAD DE POSGRADO

ACTA DE SUSTENTACIÓN DE TESIS EN LA MODALIDAD PRESENCIAL
PARA OPTAR EL GRADO ACADÉMICO DE MAGISTER EN FÍSICA
CON MENCIÓN EN FÍSICA DEL ESTADO SÓLIDO

Siendo las 5:30 pm del 20 de junio de 2023, en el salón 304 de la Unidad de Posgrado de la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos, se reunieron los siguientes miembros del Jurado Examinador:

Mg. Andrés Néstor Díaz Sandoval	(Presidente)
Mg. Jesús Walter Flores Santibañez	(Miembro)
Dr. Juan Carlos González González	(Miembro externo)
Dr. Ángel Bustamante Domínguez	(Asesor)

Para la sustentación oral y pública de la tesis para optar el Grado Académico de Magíster en Física con mención en Física del Estado Sólido, del Bach. Richard Bellido Quispe con código de matrícula N°02137001.

Después de darse lectura al expediente de Grado, en el que consta haberse cumplido con todas las disposiciones reglamentarias, los señores miembros del Jurado Examinador, atendieron a la exposición de la tesis titulada:

“Preparación y caracterización del sistema $\text{CaLaBaCu}_{3-x}(\text{BO}_3)_x\text{O}_{7.5}$ con $0.0 \leq x \leq 0.5$ ”

Concluida la exposición del candidato y luego de las preguntas de rigor por parte del Jurado Examinador, los asistentes y el tesista se retiraron del salón 304, para que el presidente y los miembros del Jurado Examinador puedan deliberar y calificar.

Al término de la deliberación, el Mg. Andrés Néstor Díaz Sandoval invitó al tesista y a los asistentes a pasar al salón 304 para dar lectura a la evaluación de la sustentación. Obteniendo como resultado la calificación de:

<u>17</u>	<u>diecisiete</u>	<u>muy bueno</u>
(NÚMERO)	(LETRAS)	(ESCALA)

A continuación, el presidente del Jurado Examinador entrega el Acta de Sustentación de Tesis a la Unidad de Posgrado, para continuar el trámite correspondiente para obtener el Grado Académico de Magister Física con mención en Física del Estado Sólido, del Bach. Richard Bellido Quispe.

Siendo las 6:59 pm, se levantó la sesión.



UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS

Universidad del Perú. Decana de América
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS
UNIDAD DE POSGRADO

Los miembros del Jurado Examinador suscriben el Acta de sustentación de tesis en la Ciudad de Lima, a los 20 días del mes de junio de 2023.

Acta de Sustentación de Tesis del Bach. Richard Bellido Quispe.

Mg. Andrés Néstor Díaz Sandoval
Presidente

Mg. Jesús Walter Flores Santibañez
Miembro

Dr. Juan Carlos González González
Miembro externo

Dr. Ángel Bustamante Domínguez
Asesor

CALIFICACIÓN OBTENIDA: *Diecisiete, 17, muy buena*



Universidad Nacional Mayor de San Marcos
Universidad del Perú. Decana de América
Facultad de Ciencias Físicas
UNIDAD DE POSGRADO

CERTIFICADO DE SIMILITUD

Yo, **Ángel Guillermo Bustamante Domínguez**, en mi condición de asesor acreditado con el Dictamen N° 031-UPG-FCF-2018 de la tesis de investigación, cuyo título es “**Preparación y caracterización del sistema $\text{CaLaBaCu}_{3-x}(\text{BO}_3)_x\text{O}_{7-5}$ con $0.0 \leq x \leq 0.5$** ”, presentado por el **bachiller Richard Bellido Quispe** para optar el grado de **Magíster en Física con mención en Física del Estado Sólido**.

CERTIFICO que se ha cumplido con lo establecido en la Directiva de Originalidad y de Similitud de Trabajos Académicos, de Investigación y Producción Intelectual. Según la revisión, análisis y evaluación mediante el software de similitud textual, el documento evaluado cuenta con el porcentaje de **5%** de similitud, nivel **PERMITIDO** para continuar con los trámites correspondientes y para su **publicación en el repositorio institucional**.

Se emite el presente certificado en cumplimiento de lo establecido en las normas vigentes, como uno de los requisitos para la obtención del grado correspondiente.

Lima, 9 de agosto de 2023.

Firma del asesor

D.N.I. N°: 06445752

Nombres y apellidos del asesor: **Ángel Guillermo Bustamante Domínguez**



Dedicado: A mi familia,
con todo amor y cariño.

Agradecimientos

Agradezco a todos los que contribuyeron conmigo a la realización de la presente tesis. En primer lugar, quiero agradecer a mi asesor, el Dr. Ángel Guillermo Bustamante Domínguez por su constante apoyo, paciencia y confiar en mi persona como estudiante. Al Dr. Luis De Los Santos Valladares, de la Universidad de Cambridge Inglaterra, por su gran ayuda en las medidas magnéticas de las muestras. Al Dr. Juan Carlos González González por su gran ayuda en la revisión de esta tesis. Al Mg. Henry Sánchez Cornejo por su ayuda en la interpretación de las medidas magnéticas.

También quiero agradecer a los miembros del Laboratorio de Difracción de rayos X de la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos, por su ayuda en la toma de los patrones de difracción de rayos X de las muestras.

También quisiera agradecer a todos los miembros del grupo de investigación del Laboratorio de Cerámicos y Nanomateriales de la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos, en especial al Prof. Walter Flores Santibáñez, a los estudiantes Melvin Godoy y Rodolfo Ccolque por su ayuda en algunas tareas experimentales.

Este trabajo ha sido financiado por el Consejo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación (CONCYTEC), a través del proyecto “Fabricación de Placas Superconductoras de YBCO”. Proyecto N° 018-2020-UNMSM-FONDECYT-BM.

Índice

	Página
Agradecimientos.....	3
Índice.....	4
Lista de figuras	6
Lista de tablas.....	9
Resumen.....	10
Introducción.....	14
Capítulo 1. Marco teórico.....	18
1.1. Superconductividad.....	18
1.2. Estructura cristalina de los superconductores de óxido de cobre.....	22
1.2.1. Estructura perovskita.....	22
1.2.2. Estructura del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	23
1.2.3. Estructura del $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_{7-\delta}$	27
1.3. Susceptibilidad magnética en los superconductores.....	28
1.3.1. Susceptibilidad y magnetización.....	28
1.3.2. Curvas de histéresis.....	30
1.3.3. J_c a partir de las curvas de histéresis.....	31
1.4. Magnetismo dependiente de la temperatura.....	31
Capítulo 2. Proceso experimental.....	34
2.1. Preparación de las muestras.....	34
2.1.1. Método de reacción de estado sólido.....	35
2.1.2. Balances estequiométricos.....	36
2.1.3. Tratamiento térmico.....	40
2.2. Técnicas experimentales.....	42

2.2.1. Difracción de rayos X	42
2.2.2. Medidas de magnetización.....	44
Capítulo 3. Resultados y discusiones.....	47
3.1. Difracción de rayos X.....	47
3.2. Refinamiento por método Rietveld.....	50
3.3. Medidas de susceptibilidad a baja temperatura.....	57
3.4. Medidas de susceptibilidad a alta temperatura.....	65
Capítulo 4. Conclusiones.....	69
Apéndice.....	71
Bibliografía.....	73

Lista de figuras

	Página
Figura 1.1: Resistividad eléctrica en función de la temperatura para varios materiales, donde se puede apreciar la caída abrupta de la misma a ciertas temperaturas (Poole et al., 2007)	18
Figura 1.2: Región superconductor en dependencia de la T_c , H_c y J_c	19
Figura 1.3: Campo magnético aplicado para a) SC tipo I y b) SC tipo II.....	21
Figura 1.4: Diagrama de fase magnético para un SC tipo II, que contiene línea de irreversibilidad que divide el estado de vórtice en estados de sólido de vórtices y líquido de vórtices.....	22
Figura 1.5: Estructura perovskita con a) B y b) A en el origen de coordenadas.....	23
Figura 1.6: Estructuras cristalinas. a) El superconductor $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ de simetría ortorrómbica mostrando los planos CuO_2 y las cadenas Cu-O y b) el aislante $YBa_2Cu_3O_6$ de simetría tetragonal con ausencia del oxígeno O(1) llamado oxígeno de ocupancia.....	24
Figura 1.7: Parámetros de red a, b y c en función de δ	25
Figura 1.8: Temperatura crítica T_c con respecto al contenido de oxígeno, “y”.....	26
Figura 1.9: Estructura cristalina del superconductor $CaLaBaCu_3O_{7-\delta}$ de simetría tetragonal, mostrando el oxígeno O(1) parcialmente ocupado.....	28
Figura 1.10: Componentes real (χ') y imaginaria (χ'') de la susceptibilidad magnética AC de una muestra de $TmBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ para distintos campos H. Muestra	

sinterizada: a) 0.11Oe, b) 1.1Oe, c) 11Oe. Muestra en polvo, d) 1.1Oe y e) 11Oe (Lera et al., 1991)	29
Figura 1.11: Magnetización reversible e irreversible para un superconductor de alta temperatura (Krabbes et al., 2006).....	30
Figura 1.12: Susceptibilidad como función de la temperatura para una muestra paramagnética (Poole et al., 2007).....	32
Figura 2.1: Etapas para la preparación de la muestra.....	35
Figura 2.2: Ciclo de tratamiento térmico del $\text{CaLaBaCu}_{3-x}(\text{BO}_3)_x\text{O}_{7-\delta}$	41
Figura 2.3: Equipo para realizar los tratamientos térmicos.....	41
Figura 2.4: Reflexión de haz de rayos X por los planos (hkl) del cristal.....	43
Figura 2.5: Esquema de medidas de difracción de rayos X.....	44
Figura 2.6: Esquema de una medida mediante un SQUID (Poole et al., 2007).....	45
Figura 2.7: Sistema de Medida de Propiedades Magnéticas MPMS-XL del Laboratorio Cavendish de la Universidad de Cambridge, Inglaterra...	46
Figura 3.1: Patrón de difracción de rayos X del $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_7$ ($x=0.0$).....	48
Figura 3.2: Patrones de difracción de rayos X del $\text{CaLaBaCu}_{3-x}(\text{BO}_3)_x\text{O}_{7-\delta}$	49
Figura 3.3: Patrón de difracción de rayos X de $x=0.1$. Se muestra el espectro observado, calculado y la diferencia	51
Figura 3.4: Patrón de difracción de rayos X de $x=0.4$. Se muestra el espectro observado, calculado y la diferencia.....	51
Figura 3.5: Estructura del $\text{CaLaBaCu}_{3-x}(\text{BO}_3)_x\text{O}_{7-\delta}$	55
Figura 3.6: Variación de la ortorrombicidad de la estructura del $\text{CaLaBaCu}_{3-x}(\text{BO}_3)_x\text{O}_{7-\delta}$	56
Figura 3.7: Variación del volumen de la estructura del $\text{CaLaBaCu}_{3-x}(\text{BO}_3)_x\text{O}_{7-\delta}$...	56
Figura 3.8: Susceptibilidad magnética del $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_7$ ($x=0.0$).....	57
Figura 3.9: Susceptibilidad magnética como función de la temperatura para el $\text{CaLaBaCu}_{3-x}(\text{BO}_3)_x\text{O}_{7-\delta}$	58

Figura 3.10:	Temperatura crítica T_C versus x para el $\text{CaLaBaCu}_{3-x}(\text{BO}_3)_x\text{O}_{7-\delta}$	59
Figura 3.11:	Curvas de histéresis de la muestra $x=0.1$ a temperaturas 10K, 20K, 30K y 40K.....	60
Figura 3.12:	J_C de la muestra $x=0.1$	60
Figura 3.13:	$J_C(T)$ de la muestra $x=0.1$	61
Figura 3.14:	Diagrama de fase magnético de la muestra $x=0.1$	62
Figura 3.15:	Línea de irreversibilidad de la muestra $x=0.1$	63
Figura 3.16:	Campo de irreversibilidad H_{irr} de la muestra $x=0.1$	64
Figura 3.17:	Susceptibilidad magnética versus temperatura en el estado normal de $x=0.0$ con campo magnético externo aplicado de 5kOe.....	65
Figura 3.18:	Susceptibilidad magnética versus temperatura en el estado normal del sistema $\text{CaLaBaCu}_{3-x}(\text{BO}_3)_x\text{O}_{7-\delta}$ con $x=0.1, 0.2, 0.3$ y 0.4 con campo magnético externo aplicado de 5kOe.....	66
Figura 3.19:	Inversa de la susceptibilidad magnética en el estado normal del sistema $\text{CaLaBaCu}_{3-x}(\text{BO}_3)_x\text{O}_{7-\delta}$ con $x=0.1, 0.2, 0.3$ y 0.4	67
Figura 3.20:	Inversa de la susceptibilidad magnética con distintos rangos de temperaturas del sistema $\text{CaLaBaCu}_{3-x}(\text{BO}_3)_x\text{O}_{7-\delta}$ con $x=0.1, 0.2, 0.3$ y 0.4	67

Lista de tablas

	Página
Tabla 1.1: Posiciones de los átomos, ocupancias y parámetros de red $a=3.8227\text{Å}$, $b=3.8872\text{Å}$ y $c=11.6802\text{Å}$ del material superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Shaked et al., 1994).....	24
Tabla 1.2: Posiciones atómicas y ocupancias del superconductor $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_{7-\delta}$. El oxígeno O(1) es también llamado oxígeno de ocupancia.....	27
Tabla 2.1: Peso molecular y pureza de los ingredientes utilizados.....	36
Tabla 2.2: Cantidades de masas en mg de los ingredientes para la preparación del $\text{CaLaBaCu}_{3-x}(\text{BO}_3)_x\text{O}_{7-\delta}$	40
Tabla 3.1: Posiciones atómicas del $\text{CaLaBaCu}_{3-x}(\text{BO}_3)_x\text{O}_{7-\delta}$	52
Tabla 3.2: Parámetros de red, ocupancia de oxígenos y valores R obtenidas del refinamiento Rietveld para el sistema $\text{CaLaBaCu}_{3-x}(\text{BO}_3)_x\text{O}_{7-\delta}$	53
Tabla 3.3: Índices de Wyckoff, posiciones atómicas y ocupancias de los átomos de la fase secundaria BaCuO_2	54
Tabla 3.4: Índices de Wyckoff, posiciones atómicas y ocupancias de los átomos de la fase secundaria CuO	54
Tabla 3.5: Densidad de corriente crítica J_C ($T=0$) de la muestra $x=0.1$ obtenidos de los ajustes a distintos valores de campo magnético aplicado.....	61
Tabla 3.6: Parámetros magnéticos obtenidos del ajuste de las curvas de susceptibilidad magnética para el sistema $\text{CaLaBaCu}_{3-x}(\text{BO}_3)_x\text{O}_{7-\delta}$ con $x=0.1, 0.2, 0.3$ y 0.4	68

Resumen

La presente tesis reporta los estudios realizados del $\text{CaLaBaCu}_{3-x}(\text{BO}_3)_x\text{O}_{7.5}$ con $0.0 \leq x \leq 0.5$ preparado por el método de reacción de estado sólido. El análisis de las muestras fueron realizadas por intermedio de las técnicas experimentales de difracción de rayos X (XRD) y el sistema de medida de propiedades magnéticas (MPMS) con dispositivo SQUID.

Mediante el análisis de los patrones de difracción de rayos X de las muestras se lograron identificar fases ortorrómbicas con grupo espacial Pmmm y una fase tetragonal con grupo espacial P4/mmm para la muestra $x=0.0$. También en todas las muestras se detectaron en pequeñas proporciones las fases secundarias BaCuO_2 y CuO . Con el propósito de encontrar la estructura cristalina se realizó el refinamiento por el método de Rietveld a todas las muestras, utilizando modelos estructurales.

Las medidas de susceptibilidad magnética entre las temperaturas de 8-100K se realizaron en la condición de enfriamiento con campo cero (ZFC) bajo el campo externo aplicado de 100Oe que permitieron determinar las temperaturas críticas de transición superconductoras. Todas las muestras son superconductoras con temperaturas críticas alrededor de 80, 76, 73, 73 y 62K para $0.0 \leq x \leq 0.4$, respectivamente. Sin embargo, la muestra con $x=0.5$ no presenta superconductividad debido al sobredopaje.

Se estimaron la densidad de corriente crítica J_c ($T=0$) de la muestra $x=0.1$ a distintos valores de campo magnético aplicado, estos fueron 167460.62, 148545.99, 89804.79 y 109090.69A/cm² a 1, 1.5, 2 y 3T respectivamente. También con las cantidades H_{c1} ,

H_{irr} y H_{C2} adquiridos desde las curvas de histéresis a las temperaturas 10K, 20K, 30K y 40K se pudo construir el diagrama de fase magnético de $x=0.1$.

En el estado normal, es decir entre las temperaturas de 100-290K, las muestras $x=0.0$, 0.1, 0.2, 0.3 y 0.4 siguieron un comportamiento de acuerdo a la ley de Curie-Weiss, bajo un campo externo aplicado de 5kOe.

Palabras claves: Refinamiento Rietveld, superconductividad, temperatura de Curie-Weiss.

Abstract

The present thesis reports the studies carried out on $\text{CaLaBaCu}_{3-x}(\text{BO}_3)_x\text{O}_{7-\delta}$ with $0.0 \leq x \leq 0.5$ prepared by the solid state reaction method. The analysis of the samples were performed by means of the experimental techniques of X-ray diffraction (XRD) and magnetic property measurement system (MPMS) with SQUID device.

By analyzing the X-ray diffraction patterns of the samples, orthorhombic phases with space group Pmmm and a tetragonal phase with space group P4/mmm were identified for sample $x=0.0$. Also in all samples the secondary phases BaCuO_2 and CuO were detected in small proportions. In order to find the crystal structure, refinement by Rietveld's method was performed on all samples, using structural models.

Magnetic susceptibility measurements between the temperatures of 8-100K were performed in the zero field cooling (ZFC) condition under the applied external field of 100Oe which allowed determining the critical superconducting transition temperatures. All samples are superconducting with critical temperatures around 80, 76, 73, 73 and 62K for $0.0 \leq x \leq 0.4$, respectively. However, the sample with $x=0.5$ does not exhibit superconductivity due to overdoping.

The critical current density J_c ($T=0$) of the sample $x=0.1$ at different values of applied magnetic field were estimated, these were 167460.62, 148545.99, 89804.79 and 109090.69A/cm² at 1, 1.5, 2 and 3T respectively. Also with the H_{C1} , H_{irr} and H_{C2} quantities acquired from the hysteresis curves at temperatures 10K, 20K, 30K and 40K the magnetic phase diagram of $x=0.1$ could be constructed.

In the normal state, i.e. between the temperatures of 100-290K, the samples $x=0.0, 0.1, 0.2, 0.3$ and 0.4 followed a behavior according to the Curie-Weiss law, under an applied external field of 5kOe.

Keywords: Rietveld refinement, superconductivity, Curie-Weiss temperature.

Introducción

Los avances logrados en el estudio de los materiales superconductores figuran entre los descubrimientos más significativos realizados en el campo de la física de materiales entre las dos últimas décadas del siglo XX y principios del XXI. Esto ha exigido nuevas y avanzadas técnicas experimentales, así como una reconsideración de conceptos y metodología (Boudali, 2009). A su vez, a medida que la tecnología ha ido avanzando, ha aumentado el interés por encontrar nuevos compuestos con cualidades que puedan ser útiles en la industria, con el fin de mejorar los procesos, reducir costos y proteger el medio ambiente.

Los primeros superconductores de óxido de cobre basados en sistemas como $\text{La}(\text{Ba},\text{Sr},\text{Ca})\text{CuO}$, da un gran inicio a una variedad de descubrimientos según Kikuchi et al., (1987) es por eso que, a finales de 1986, descubrieron el superconductor $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4-\delta}$, donde $x=0.15$ con red cristalina de simetría tetragonal, comparable a la de los compuestos K_2NiF_4 . El superconductor $\text{La}_{1.85}\text{Ba}_{0.15}\text{CuO}_4$ presenta una temperatura crítica superconductor T_c cercana a 30K. La T_c fue incrementado hasta 35K cuando el ión de bario fue reemplazado por otro metal alcalino de tierra rara, el estroncio, el incremento de la T_c puede ser atribuido al radio iónico menor del estroncio (1.13Å), comparado con el bario (1.35Å). Los experimentos de alta presión han revelado un mayor incremento significativo en la T_c , del sistema LaBaCuO dopados con estroncio. A principios de 1987, Paul W. Chu y su equipo de la Universidad de Houston informaron de que un nuevo compuesto de tierras raras basada en óxido de cobre, itrio y bario demostraba capacidades superconductoras a 92K, que es mayor de 77K la temperatura del nitrógeno líquido (Guzmán et al., 1987). Cuando se vuelve a estudiar el superconductor LaBaCuO en su fase tetragonal, se realizan sustituciones iónicas, lo que da lugar a una serie de estudios sustitucionales. Se sabe que el La se sustituye por Y^{3+} , resultando el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ con parámetros de red

$a=3.822\text{\AA}$, $b=3.891\text{\AA}$ y $c=11.677\text{\AA}$ según Beno et al., (1987) con red cristalina ortorrómbica (Pmmm). Es posible que el menor radio iónico del itrio ($0,93\text{\AA}$) en comparación con el del lantano ($1,06\text{\AA}$) dé lugar a una mayor presión química interna dentro de la red cristalina, lo que a su vez provoca un aumento de la T_c en el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Wu et al., 1987). Además, la concentración de oxígeno es un factor clave en el control de la temperatura crítica, en consecuencia la red cristalina del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ varía constantemente de ortorrómbica a tetragonal. La red cristalina es ortorrómbica cuando “y” es mayor de 6.5 y tetragonal cuando “y” es menor de 6.5, en el momento en que la superconductividad se anula por completo (Ikeda et al., 1988). Esta variación de la red cristalina es transformable y dependería del contenido de oxígeno.

Una triple perovskita con parámetros de red $a=3.87\text{\AA}$ y $c=11.71\text{\AA}$ y un grupo espacial de P4/mmm según Gunasekaran et al., (1993) se obtiene repitiendo una serie de investigaciones sustitucionales en el superconductor ortorrómbico $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, dando lugar al superconductor $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_7$ con una T_c de 80K (Akinaga, 1997). Además, los iones de Ca(0.25) y La(0.75) del mismo superconductor en fase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ se sustituyen simultáneamente por iones Y, así como los iones Ca(0.375), Ba(0.5) y La(0.125) por iones Ba (Kuwahara et al., 1992). Asimismo, completamente las redes cristalinas de los superconductores de óxido de Cu llevan uno o más planos de CuO_2 conocidos como bloques activos BA. Estos bloques activos están conectados a regiones conocidas como bloques de reserva de carga BRC, que no intervienen directamente en la superconductividad, pero sí proporcionan las condiciones electrónicas para la aparición o supresión de la superconductividad dentro de los BA (Hauck y Miku, 1995).

También fue descubierto que los grupos oxianiones $(\text{CO}_3)^{2-}$, $(\text{NO}_3)^{1-}$, $(\text{BO}_3)^{3-}$, $(\text{SO}_4)^{2-}$ y $(\text{PO}_4)^{3-}$ pueden también estar localizados sobre algún sitio catiónico para proporcionar medios adicionales que controlan las propiedades electrónicas de las regiones superconductoras (Bustamante et al., 2000; De Los Santos et al., 2006). Tales como los superconductores $[\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}]\text{SrBaCu}_{2.8}(\text{BO}_3)_{0.2}\text{O}_{6.4}$, $\text{CaLaBaCu}_{2.8}(\text{PO}_4)_{0.2}\text{O}_{6.2}$ y $[\text{Y}_{0.84}\text{Sr}_{0.16}]\text{Sr}_2\text{Cu}_{2.78}(\text{SO}_4)_{0.22}\text{O}_{6.12}$ con temperaturas críticas de 45K, 90K y 13.6K (Barinotto et al., 2004; De Los Santos et al., 2004; Díaz, 2017). Es importante mencionar también que los grupos oxianiones normalmente están

ubicados en el sitio de las cadenas CuO, así como también la sustitución de algunos otros elementos por cobre en la cadena CuO, es encontrado para estabilizar la fase superconductor en muchos superconductores de óxido de cobre (Zhu et al., 1993).

En el presente trabajo, se reemplaza diferentes porcentajes del $(\text{BO}_3)^{3-}$ en el sitio del Cu(1) del superconductor $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_{7-\delta}$ formando el $\text{CaLaBaCu}_{3-x}(\text{BO}_3)_x\text{O}_{7-\delta}$ con $0.0 \leq x \leq 0.5$. Se prepararon las muestras mediante el método de reacción de estado sólido, para identificar las fases presentes por medio de la difracción de rayos X y un análisis estructural se hizo usando el método de Rietveld. Mediante las medidas de susceptibilidad magnética a baja temperatura obtenidas a partir de un sistema de medida de propiedades magnéticas de la Quantum Design, que tiene un sensor SQUID permitieron determinar las temperaturas críticas de las muestras. Las siguientes medidas de susceptibilidad magnética a alta temperatura permitieron comprobar que todas las muestras siguen un comportamiento según la ley de Curie-Weiss.

Este trabajo consta de cuatro partes incluyendo esta introducción. El capítulo 1 corresponde el marco teórico de la superconductividad, estructura cristalina de los superconductores de óxido de cobre, susceptibilidad magnética en los superconductores y el magnetismo dependiente de la temperatura. En el capítulo 2 se tratan los fundamentos de la preparación de muestras, así como las técnicas experimentales utilizadas para la caracterización estructural y magnética. Los resultados de las estrategias utilizadas se presentan y discuten en el capítulo 3. Las conclusiones del trabajo se presentan en el capítulo 4, y al final se adjunta un apéndice de resúmenes de 2 artículos publicados en revistas científicas internacionales.

Objetivo general

Preparar y caracterizar el sistema $\text{CaLaBaCu}_{3-x}(\text{BO}_3)_x\text{O}_{7-\delta}$ con $0.0 \leq x \leq 0.5$. Estudiar: la estructura cristalina del sistema a través del refinamiento Rietveld a los datos proporcionados por la difracción de rayos X (DRX), la superconductividad y los parámetros físicos del estado normal por medio de la ley de Curie–Weiss.

Objetivos específicos

- a) Preparar el sistema $\text{CaLaBaCu}_{3-x}(\text{BO}_3)_x\text{O}_{7-\delta}$ con $0.0 \leq x \leq 0.5$ usando el método de reacción de estado sólido (RES).
- b) Determinar las fases presentes mediante los patrones de DRX del sistema.
- c) Determinar los parámetros de red de la estructura cristalina mediante el refinamiento Rietveld de los patrones de DRX del sistema.
- d) Determinar la temperatura crítica, a partir de las mediciones de χ del sistema dado por el MPMS que tiene un sensor SQUID.
- e) Determinar la línea de irreversibilidad de la muestra $x=0.1$.
- f) Calcular la temperatura de Curie–Weiss, a partir de las mediciones de χ del sistema, por medio de la ley de Curie–Weiss.

Capítulo 1

Marco teórico

1.1. Superconductividad

Un sistema o material está en estado superconductor cuando su resistividad eléctrica cae a cero ($\rho=0$) por debajo de la temperatura crítica T_c , como se muestra en la figura 1.1. Además, posee la característica del diamagnetismo perfecto, que provoca la exclusión de la inducción magnética del interior del material superconductor ($B=0$) cuando se aplica un campo magnético por debajo de la temperatura de transición. Este fenómeno es llamado efecto Meissner. Se produce como consecuencia de las supercorrientes, que son corrientes que surgen en la superficie de un material y producen un campo magnético que anula el del exterior.

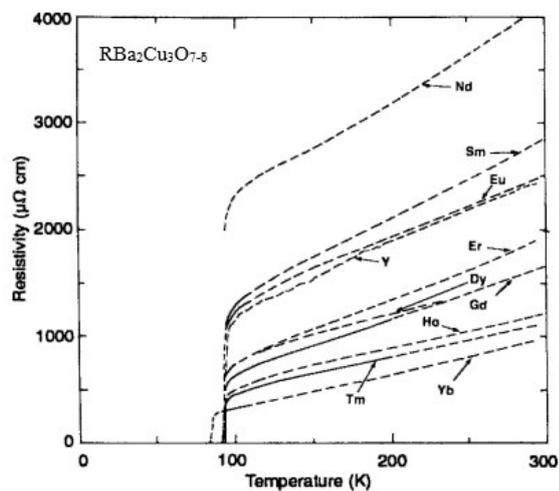


Figura 1.1: Resistividad eléctrica en función de la temperatura para varios materiales, donde se puede apreciar la caída abrupta de la misma a ciertas temperaturas (Poole et al., 2007).

Lamentablemente, las características superconductoras por debajo de la T_c pueden perderse; en otras palabras, si aplicamos un H (campo magnético) lo suficientemente fuerte, el estado superconductor puede destruirse. Por ello, para describir los superconductores se utilizan la T_c (temperatura crítica), el H_c (campo magnético crítico) o la J_c (densidad de corriente crítica). El término "crítico" se refiere a un material que se transforma en superconductor en presencia de un campo magnético $H < H_c$. Los valores de T_c , H_c y J_c son exclusivos de cada superconductor y no todos los materiales son superconductores.

Experimentalmente se ha logrado medir el campo magnético crítico, logrando formar un diagrama de fases separando el estado normal del estado superconductor. El H_c se relaciona con la temperatura T siguiendo una ley cuadrática.

$$H_c(T) = H_c(0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right] \quad (1.1)$$

Donde $H_c(0)$ representa el campo crítico para $T=0$ (Vanderah, 1992).

En consecuencia, las 3 cantidades que limitan la región superconductora son la T_c , H_c y la J_c . Estas 3 cantidades están interconectadas y existe una dependencia clara entre estas magnitudes según la figura 1.2.

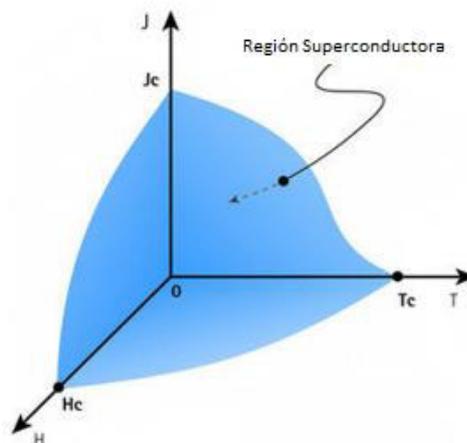


Figura 1.2: Región superconductora en dependencia de la T_c , H_c y J_c .

Sabemos que cuando un superconductor se enfría por debajo de su temperatura crítica T_c en un campo magnético, el campo magnético lo rodea pero no entra realmente en

él. Sin embargo, el superconductor puede volver a su estado normal incluso a temperaturas inferiores a su temperatura crítica T_c si el campo magnético es suficientemente intenso. En consecuencia, los superconductores pueden dividirse en dos categorías en función de su capacidad para rechazar campos o flujos magnéticos.

Superconductores tipo I

Hasta una intensidad de campo determinada, los superconductores de tipo I rechazan el H . Cuando el H alcanza el valor de campo crítico, el superconductor vuelve a su estado normal y pierde sus capacidades superconductoras, como se muestra en la figura 1.3a. Esta intensidad de campo se conoce como campo crítico H_c y es variable para cada superconductor. Metales como el Al, In, Pb, Nb y otros que son superconductores pertenecen a este grupo. La baja temperatura crítica $T_c < 10K$ de estos materiales y los valores del campo crítico $H_c < 0.2T$ a $0K$, restringen sus usos eléctricos o magnéticos (Shi, 1995).

Superconductores tipo II

Los superconductores de tipo II, que están hechos de materiales más complicados, muestran un comportamiento ligeramente distinto. El segundo campo crítico, H_{c2} , en un SC tipo II (superconductor de tipo II) es superior que el primero, H_{c1} . El superconductor ya no repele totalmente el campo magnético después de alcanzar su primer valor de campo crítico, H_{c1} , pero sigue conduciendo sin ofrecer resistencia. El material muestra resistencia eléctrica cuando el H alcanza el segundo valor de campo crítico, H_{c2} . Se considera entonces que el Efecto Meissner Incompleto existe entre estos valores de campo crítico y, en consecuencia, se dice que está en Estado de Vórtice, como se muestra en la figura 1.3b. A este grupo de superconductores pertenecen los superconductores de alta temperatura crítica según Castro, (1995) como el YBaCuO, BiSrCaCuO, TlBaCaCuO, etc. La generación de estos vórtices en los superconductores de alta T_c produce también densidades de corriente.

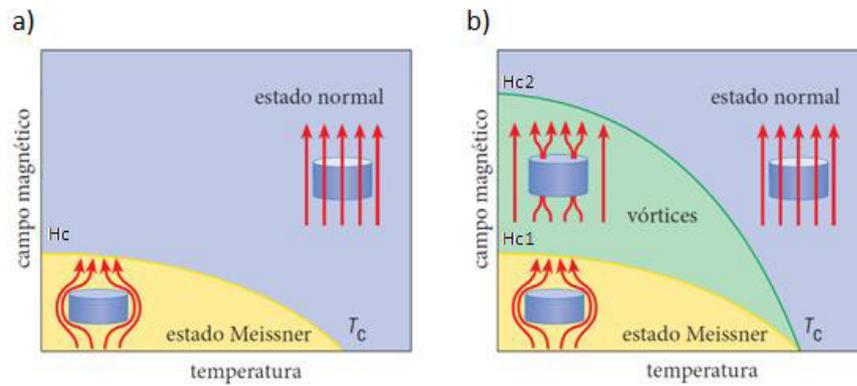


Figura 1.3: Campo magnético aplicado para a) SC tipo I y b) SC tipo II.

Los superconductores tipo II desarrollan una línea de irreversibilidad como resultado del movimiento de vórtices, que posteriormente anulan las fuerzas de anclaje. La línea de irreversibilidad, que se representa en la figura 1.4, separa el diagrama de fase H-T en dos regiones: una para campos y temperaturas elevados, en la que las propiedades magnéticas son reversibles, y otra para campos y temperaturas bajas, en la que las características magnéticas son irreversibles.

La línea de irreversibilidad LI se interpreta según dos ejes teóricos principales. Uno de ellos considera que el calor es lo que activa los vórtices. El comportamiento reversible en esta situación se produce cuando predominan los efectos de “flux-creep”. La interpretación alternativa sostiene que una transición de fase está relacionada con la limitación de la movilidad y los vórtices permanecen atrapados en los centros de anclaje a temperaturas inferiores a la denominada temperatura de irreversibilidad T_{irr} (Landínez y Roa-Rojas, 2005; De Los Santos et al., 2010). Las hipótesis de las teorías de fusión de red de vórtices “flux-melting” del “superconducting glass” y “vortex-glass” entran en esta categoría.

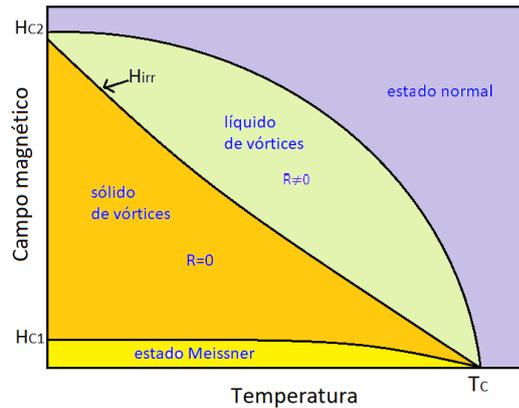


Figura 1.4: Diagrama de fase magnético para un SC tipo II, que contiene línea de irreversibilidad que divide el estado de vórtice en estados de sólido de vórtices y líquido de vórtices.

Como resultado, la densidad de corriente crítica J_c existe de bajo la LI (línea de irreversibilidad) mientras que la J_c (densidad de corriente crítica) tiende a cero por encima de ella debido a la difusión de energía.

1.2. Estructura cristalina de los superconductores de óxido de cobre

1.2.1. Estructura perovskita

Los planos de CuO_2 están apartados por planos no superconductores en las redes cristalinas de los superconductores de óxido de cobre de alta T_c . La estructura de la perovskita (ABO_3) está estrechamente relacionada con estas estructuras (Park y Snyder, 1995). Las perovskitas son típicamente cerámicas con una estructura atómica única en la que los átomos de oxígeno son aniones no metálicos (iones cargados negativamente) y los átomos A y B son cationes metálicos (iones cargados positivamente). Por ejemplo, la estructura perovskita BaTiO_3 tiene átomos A(Ba) y B(Ti) con números de coordinación de 12 y 6, respectivamente. Con A o B como origen de coordenadas, son posibles dos descripciones distintas de la celda unitaria $\text{Pm}3\text{m}$ de esta estructura (Bustamante, 1996). Es decir, como se ilustra en la figura 1.5a, cuando el átomo B está en el origen, el átomo A está en el centro de la estructura, y los átomos de oxígeno están en el centro de cada borde. Ahora que A está en el origen, el átomo B está situado en el centro de la estructura, y sus seis átomos de

oxígeno están situados en los centros de sus seis caras, como se muestra en la figura 1.5b. Además, se tienen perovskitas con este tipo de estructura en CaTiO_3 , SrTiO_3 , PbTiO_3 , etc.

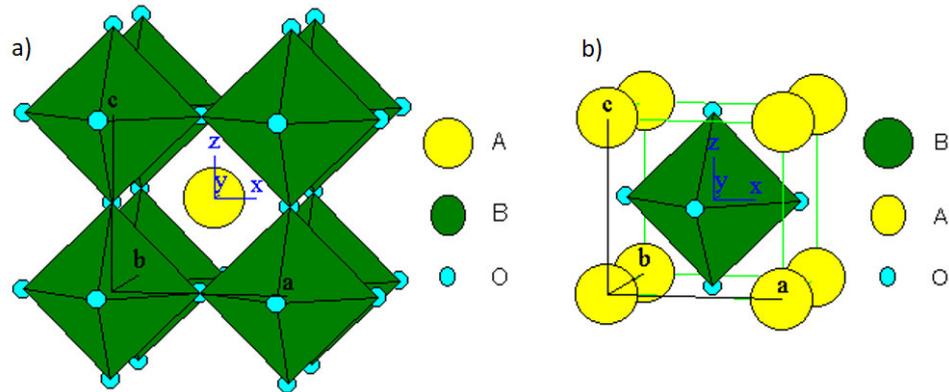


Figura 1.5: Estructura perovskita con a) B y b) A en el origen de coordenadas.

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

El superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ tiene una simetría ortorrómbica y el grupo espacial Pmmm en su estructura cristalina. Los cristalógrafos lo han identificado como una perovskita triple del tipo ABO_3 con escasez de átomos de oxígeno. El superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ con sus parámetros estructurales como las posiciones atómicas, ocupancias y los parámetros de red se muestran en la tabla 1.1. Además, el superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ fue el primer material encontrado con temperatura crítica $T_c=92\text{K}$ por encima del punto de ebullición del nitrógeno líquido (77 K). En la figura 1.6a se muestra la estructura cristalográfica del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ notamos que esta estructura consiste de una secuencia de cadenas de óxidos perpendiculares al eje c. También se crea por dos átomos de Cu que ocupan posiciones a cada lado de los planos BaO. En un lado, los átomos Y son paralelos a los planos superconductores CuO_2 , mientras que los átomos Cu(2) muestran una pirámide de base cuadrada con coordinación 5. La estequiometría afecta a la red cristalina en el lado opuesto de los planos BaO. Los átomos CuO forman una cadena lineal con los Cu(1) en el caso de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, que tiene una coordinación 4 plana y da lugar a un cristal ortorrómbico.

En la figura 1.6b se muestra la estructura tetragonal de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ ($\delta=1$), que tiene los parámetros de red $a=b=3.8578\text{\AA}$ y $c=11.8391\text{\AA}$ según Santoro, (1987) y pertenece al grupo espacial $P4/mmm$. La figura 1.7 muestra el cambio de los parámetros de red contra δ , con a de la estructura tetragonal casi igual a la semi suma de los a y b de la estructura ortorrómbica, entre tanto c disminuye cuando se origina la transformación de estructura tetragonal a ortorrómbico.

Tabla 1.1: Posiciones de los átomos, ocupancias y parámetros de red $a=3.8227\text{\AA}$, $b=3.8872\text{\AA}$ y $c=11.6802\text{\AA}$ del material superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Shaked et al., 1994).

Átomos	Estado de oxidación	Wyckoff	x	y	z	Ocupancia
Y	3+	1h	0.5	0.5	0.5	1.0
Ba	2+	2t	0.5	0.5	0.1843	1.0
Cu(1)	1+	1a	0.0	0.0	0.0	1.0
Cu(2)	2+	2q	0.0	0.0	0.3556	1.0
O(1)	1-	1e	0.0	0.5	0.0	1.0
O(2)	1-	2s	0.5	0.0	0.3779	1.0
O(3)	1-	2r	0.0	0.5	0.3790	1.0
O(4)	1-	2q	0.0	0.0	0.1590	1.0

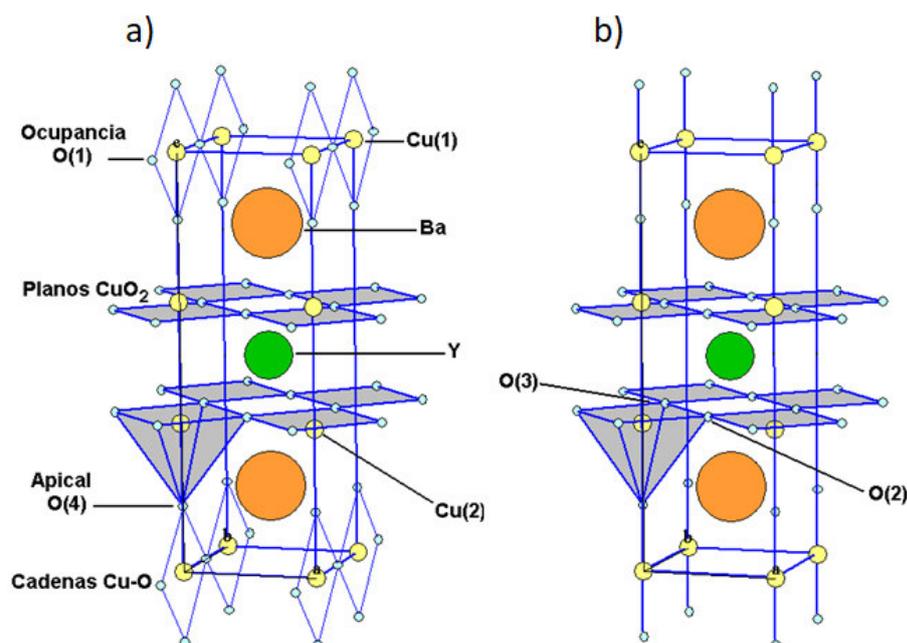


Figura 1.6: Estructuras cristalinas. a) El superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ de simetría ortorrómbica mostrando los planos CuO_2 y las cadenas Cu-O y b) el aislante $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ de simetría tetragonal con ausencia del oxígeno O(1) llamado oxígeno de ocupancia.

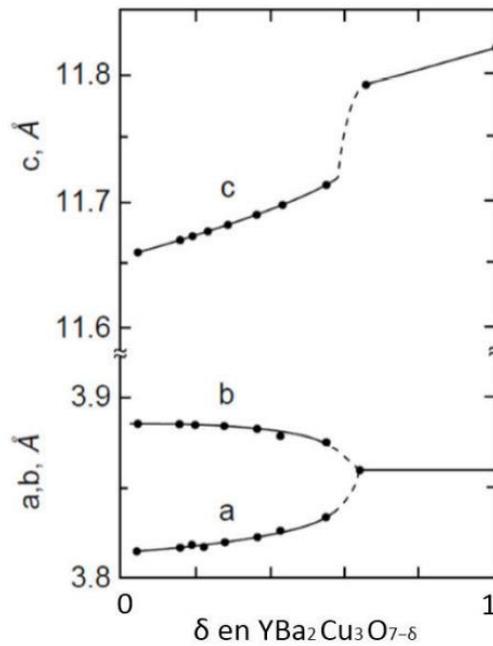


Figura 1.7: Parámetros de red a, b y c en función de δ .

Además, todos los oxígenos en el plano basal están ausentes en la estructura de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$, y los átomos de cobre son paralelos a los planos BaO con coordinación lineal 2. Las estructuras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ y $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ ($\delta=1$) pueden ser derivados desde las celdas unitarias triple perovskita (ACuO_3) por amontonamiento de ellos con la secuencia de cationes $-\text{Y}-\text{Ba}-\text{Ba}-\text{Y}-\text{Ba}-\text{Ba}-$ sobre el sitio A y removiendo 2 y 3 oxígenos respectivamente por celda unitaria.

El contenido de oxígeno "y" ($y=7-\delta$), así como la estructura cristalina y la cantidad de huecos en el plano de CuO_2 del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, pueden afectar a las características físicas de los superconductores (Plakida, 2010). En la figura 1.8 se muestra la T_N (temperatura de Néel) y la T_c en relación con el "y", donde puede observarse que el material superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ presenta una estructura ortorrómbica para δ entre 0 y 0.6. Se crea una estructura tetragonal si el valor de $\delta=0.6$, y en esta estructura, un acoplamiento antiferromagnético fija los electrones de conducción. Además, si $\delta=1$, se pierde la superconductividad, lo que convierte al material en un aislante.

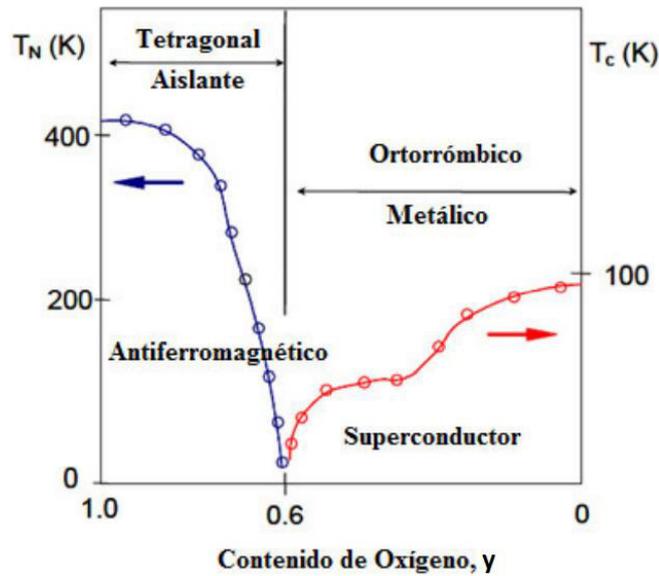


Figura 1.8: Temperatura crítica T_c con respecto al contenido de oxígeno, “y”.

También es crucial señalar que en este superconductor de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, la superconductividad se produce principalmente dentro de los planos CuO_2 bidimensionales, que también se conocen como bloques activos (BA). Además, es posible pensar en las cadenas de CuO_x como bloques de reserva de carga (BRC), que son necesarios para la transferencia de cargas dentro de los planos de CuO_2 . Esto nos permite imaginar que los bloques de reserva de carga separan los planos CuO_2 en los superconductores de alta temperatura crítica.

Por tanto, podemos intuitivamente entender que, adicionando portadores de carga por dopaje, es decir básicamente por ejemplo por la sustitución de átomos divalentes por otros trivalentes esto es Sr^{2+} por La^{3+} en compuesto $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ o por la adición de oxígenos en $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ que entra en el compuesto como O^{2-} y forma las cadenas CuO_x . Entonces para mantener el balanceo de las cargas, los electrones son removidos de los planos de óxido de cobre y los huecos restantes están en movimiento. Luego los portadores de carga del reservorio dentro de los planos CuO_2 gradualmente aumenta la conductividad dentro del plano ab. Es interesante notar que en cuanto a la conductividad de los planos CuO_2 aumenta con un aumento de los portadores, la superconductividad aparece primero aumentar alcanzando un máximo para un dopaje óptimo, en conclusión, los huecos son los portadores de carga en los superconductores de alta T_c , donde esta concentración de huecos se ubica en los planos CuO_2 y que está asociada a la valencia del cobre en dichos planos.

1.2.3. Estructura del CaLaBaCu₃O_{7-δ}

La sustitución de elementos con determinadas propiedades químicas y físicas en el YBa₂Cu₃O_{7-δ} ha sido una de las alternativas para incursionar en la tarea de encontrar nuevos superconductores que presenten mejores propiedades físicas y que tengan mayor aplicación en la industria (Kistenmacher et al., 1987). El sistema CaLaBaCu₃O_{7-δ} fue descubierto en 1988 por W. T. Fu y D. M. De Leeuw, a través de estudios de sustitución en el superconductor YBa₂Cu₃O_{7-δ}. Encontrando que el CaLaBaCu₃O_{7-δ} posee una estructura tetragonal similar al YBa₂Cu₃O₆ (P4/mmm). Los iones calcio y lantano localizados en el sitio de itrio y los iones bario, calcio y lantano en el sitio de bario respectivamente. Además, el sistema CaLaBaCu₃O_{7-δ} es superconductor con T_c=80K. La estructura del CaLaBaCu₃O_{7-δ} tiene parámetros de red a=b=3.865Å y c=11.635Å según Yagi, (1991) en la tabla 1.2 se muestran las posiciones de los átomos y las ocupancias de este sistema. Y en la figura 1.9 se ilustra la estructura cristalina, indicando el oxígeno O(1) parcialmente ocupado en las cadenas Cu-O.

Tabla 1.2: Posiciones atómicas y ocupancias del superconductor CaLaBaCu₃O_{7-δ}. El oxígeno O(1) es también llamado oxígeno de ocupancia.

Átomos	Estado de oxidación	x	y	z	Ocupancia
Ca	2+	1/2	1/2	1/2	9/25
La	3+	1/2	1/2	1/2	16/25
Ba	2+	1/2	1/2	0.1843	7/10
Ca	2+	1/2	1/2	0.1843	3/20
La	3+	1/2	1/2	0.1843	3/20
Cu(1)	1+	0	0	0	1
Cu(2)	2+	0	0	0.3556	1
O(1)	1-	0	1/2	0	3/5
O(2)	1-	1/2	0	0.3779	1.0x2
O(3)	1-	0	1/2	0.3790	1.0x2
O(4)	1-	0	0	0.1590	1.0x2

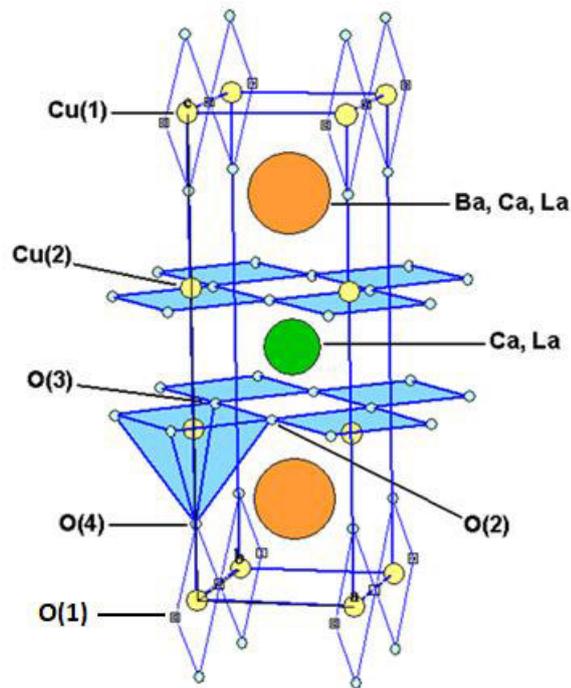


Figura 1.9: Estructura cristalina del superconductor CaLaBaCu₃O_{7-δ} de simetría tetragonal, mostrando el oxígeno O(1) parcialmente ocupado.

1.3. Susceptibilidad magnética en los superconductores

1.3.1. Susceptibilidad y magnetización

El nivel de magnetización que presenta un material en contestación a un campo magnético externo se conoce como susceptibilidad magnética de una sustancia homogénea. A continuación, se determina la susceptibilidad magnética por unidad de volumen χ , que viene dada por la ecuación siguiente:

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (1.2)$$

donde M es la magnetización del material (la intensidad del momento magnético por unidad de volumen) y H es la intensidad de campo magnético externo aplicado.

Con respecto a las medidas de χ_{DC} los trabajos relacionan con la parte real de χ' de la χ_{AC} que tiene una parte real χ' y una parte imaginaria χ'' .

Las medidas de χ_{AC} , se emplean en la investigación de materiales superconductores. Con la ventaja añadida de trabajar con campos de excitación bajos, lo que permite detectar el diamagnetismo en materiales con campos críticos pequeños, su sensibilidad y simplicidad permiten una caracterización rápida de los materiales (Lera et al., 1991). Dado que las mediciones de χ_{AC} necesitan datos complementarios de otras técnicas para un análisis seguro, se requiere una interpretación cuidadosa.

En la figura 1.10 se muestran las curvas de susceptibilidad magnética χ_{AC} de una muestra de $TmBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ típicas de la transición superconductor en función de T . Podemos ver que tanto χ' (T) como χ'' (T) muestran una vinculación significativa de H . Si $d\chi'/dT$ se trazara en función de la temperatura, sería más fácil ver que las curvas χ' (T) muestran una temperatura fija T_0 . Además, χ'' (T) muestra un máximo cuya altura, anchura y posición dependen de H y no es cero en $T < T_0$. Para niveles grandes de H , aparece cerca de T_0 un segundo máximo en χ'' (T) que está muy ligeramente influido por H .

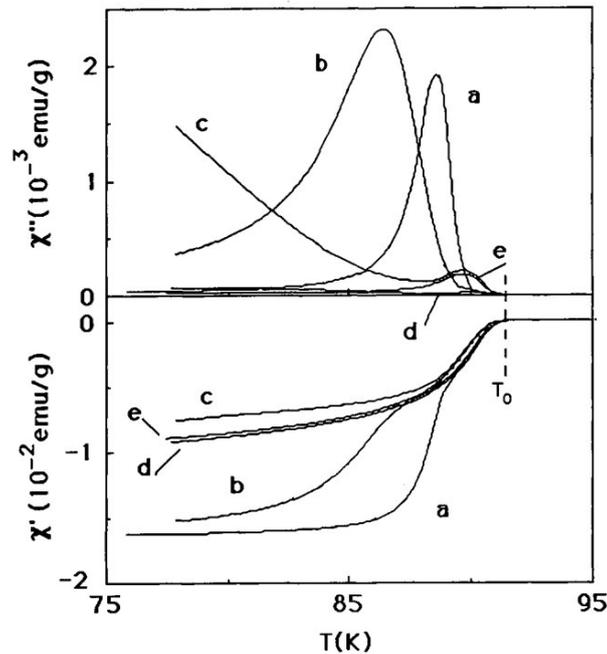


Figura 1.10: Componentes real (χ') y imaginaria (χ'') de la susceptibilidad magnética AC de una muestra de $TmBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ para distintos campos H . Muestra sinterizada: a) 0.11Oe, b) 1.1Oe, c) 11Oe. Muestra en polvo, d) 1.1Oe y e) 11Oe (Lera et al., 1991).

1.3.2. Curvas de histéresis

Cuando las muestras superconductoras presentan defectos como impurezas, vacantes en la estructura, dislocaciones de la estructura, etc., se desarrollan curvas de histéresis. Estos defectos anclan los vórtices e impiden que se dispersen limitando su movimiento. Los vórtices podrían moverse sencillamente por una muestra superconductora cuando éste se encuentra en estado de vórtice y prácticamente libre de defectos. La magnetización se vuelve reversible y los vórtices desaparecen cuando se retira el campo magnético aplicado, por lo que no hay curva de histéresis. Por lo tanto, no existen curvas de histéresis para los SC tipo II en un estado tan natural y más o menos liberado de defectos. El flujo magnético tarda en entrar en el sistema y también se impide parcialmente que salga debido a defectos en el superconductor que anclan los vórtices limitando o deteniendo su movimiento. El resultado son las curvas de histéresis.

Por un lado, podemos encontrar el diagrama de fases de un superconductor de alta T_c como se representa en la figura 1.4. Para esto los campos críticos inferior (H_{C1}), campos irreversibilidad (H_{irr}) y campos críticos superior (H_{C2}) deben ser obtenidos de las curvas de histéresis, tal como se muestra en la figura 1.11. Las aplicaciones de un superconductor de alta temperatura crítica están limitadas a campos magnéticos debajo del campo de irreversibilidad. En la región entre H_{irr} y H_{C2} las fluctuaciones térmicas en el arreglo de vórtices es tan grande que generan pérdidas de corriente a pesar de que el superconductor de alta T_c no se encuentra aún en su estado normal.

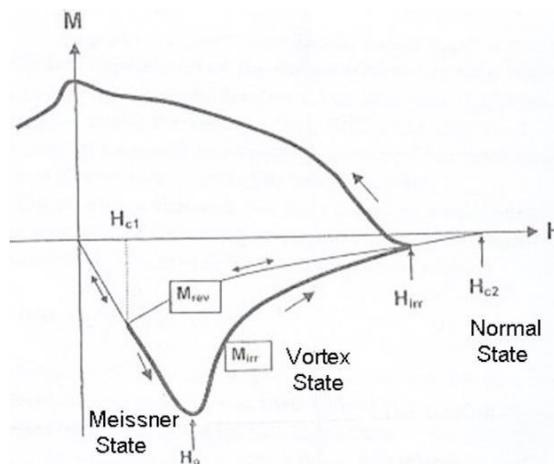


Figura 1.11: Magnetización reversible e irreversible para un superconductor de alta temperatura (Krabbes et al., 2006).

1.3.3. J_c a partir de las curvas de histéresis

Usualmente la dependencia de la $J_c(H,T)$ de un superconductor de alta temperatura es determinado de las curvas de histéresis magnéticas. En la figura 1.11 están representadas algunas características más importantes de la curva $M(H)$. La parte reversible e irreversible de la magnetización es representada por una línea delgada en la figura. La J_c puede ser calculada de la curva magnética irreversible siempre y cuando la muestra se encuentre en su estado crítico a temperaturas cercanas a T_c . No debe considerarse las zonas $H < H_p$ en el cual H_p es el campo penetrante, tampoco en el rango de los campos reversibles en el cual la magnetización cambia de signo, en otras palabras, se debe considerar solamente la zona de vórtices.

Primero, la magnetización irreversible es hallada a partir del ancho vertical Δ de la curva de histéresis para un campo determinado mediante:

$$M_{irr} = \frac{M^+ - M^-}{2} = \frac{\Delta M}{2} \quad (1.3)$$

donde M^+ y M^- son las ramas de magnetización en la zona que indica penetración para H crecientes y decrecientes respectivamente. Debido a que ambos, M^+ y M^- contienen la magnetización reversible, M_{rev} se cancela en la sustracción (De Los Santos, 2010). Una ecuación para encontrar la $J_c(H)$ en muestras granulares de diámetro “ d ” es:

$$J_c = \frac{30\Delta M}{d} \quad (1.4)$$

donde “ d ” es el diámetro medio de los granos superconductores en cm.

1.4. Magnetismo dependiente de la temperatura

Los materiales superconductores presentan propiedades magnéticas y magnetismo. Aunque es bien sabido que la propiedad inherente de un material superconductor es su estado diamagnético, los superconductores también muestran diversas formas de actividad magnética cuando están en su estado normal. Y la información que se puede obtener está referida al acople magnético de los iones magnéticos que componen la muestra. La susceptibilidad magnética χ a alta temperatura que cumple la ley de Curie-

Weiss según Gonzalez y Bustamante, (2013) para un material compuesto de iones paramagnéticos, está dada por:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_C} \quad (1.5)$$

En la figura 1.12 se representa la χ dependiente de T, en que se deduce de la gráfica por abajo de T=0 nos proporciona la θ_C (temperatura de Curie-Weiss). Y cuando $\theta_C=0$ en la ley de Curie-Weiss, el resultado es la ley de Curie.

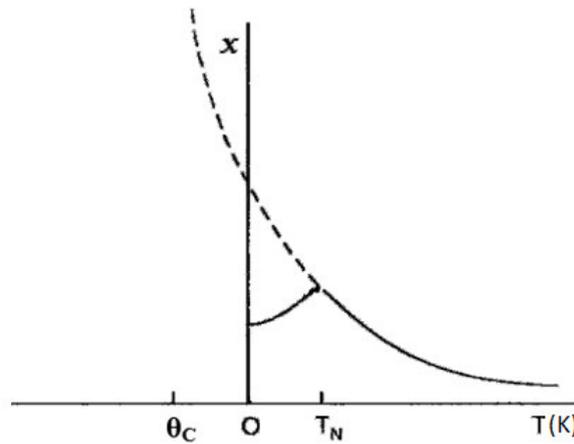


Figura 1.12: Susceptibilidad como función de la temperatura para una muestra paramagnética (Poole et al., 2007).

Sin embargo, en los materiales superconductores, la susceptibilidad magnética para temperaturas superiores a T_c también puede incluir un término de Curie-Weiss dependiente de T causado por la disposición de iones paramagnéticos en la red cristalina, así como una contribución χ_0 independiente de la temperatura, según la ecuación (1.6), que se debe a los electrones de conducción en la superficie de Fermi.

$$\chi = \chi_0 + \frac{C}{T - \theta_C} \quad (1.6)$$

donde C es la constante de Curie. La $\theta_C < 0$ para un acoplamiento antiferromagnético y $\theta_C > 0$ para un acoplamiento ferromagnético entre los iones magnéticos de la red cristalina. Además, en la ecuación (1.7) se manifiesta una relación entre la constante de Curie C, y el momento magnético efectivo μ_{eff} de los iones paramagnéticos presentes en la muestra.

$$C = \frac{N_A \mu_{eff}^2}{3K_B} \quad (1.7)$$

donde N_A es el número de Avogadro ($N_A=6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), K_B es la constante de Boltzman ($K_B=1.380 \times 10^{-16} \text{ erg/K}$) y el μ_{eff} de los iones paramagnéticos se expresa en función del magnetón de Bohr ($\mu_B=9.273 \times 10^{-21} \text{ erg/Oe}$).

Por un lado, se ha encontrado el momento magnético efectivo μ_{eff} de los átomos de cobre del superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ tiene un valor de $0.3\mu_B$ y la temperatura de Curie-Weiss θ_C entre -20 y -30K para el δ , en el rango de 0 a 0.6 (Tarascon et al., 1987). A partir de la χ del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ dependiente de la temperatura arriba de la temperatura crítica T_c y que obedece la ley de Curie-Weiss dado por la ecuación (1.6).

En general los superconductores cupratos según Plakida, (1995) tienen una temperatura de Curie-Weiss θ_C negativa indicando acoplamiento antiferromagnético. Por ejemplo, acerca de materiales antiferromagnéticos tenemos el compuesto sin dopar La_2CuO_4 es un antiferromagnético debajo la temperatura de Néel $T_N=245\text{K}$, que es considerablemente más baja que la temperatura de transición tetragonal a ortorrómbica $T_{t-o}=525\text{K}$.

También los compuestos formados por el reemplazo de Y en $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ por un ión de tierra rara, como Er, Gd, Dy, Ho, Nd, Pr y Sm tienden a alinearse antiferromagnéticamente a baja temperatura. Además, el compuesto $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ presenta un momento magnético efectivo del Er de $4.8\mu_B$.

Capítulo 2

Proceso experimental

En el presente capítulo se describe el método y las técnicas físicas empleadas en esta tesis, vinculadas con la preparación y caracterización del $\text{CaLaBaCu}_{3-x}(\text{BO}_3)_x\text{O}_{7-\delta}$ con $0.0 \leq x \leq 0.5$. Para la preparación de las muestras, encontramos muchos métodos tanto físicos y químicos, los más importantes son: la reacción de estado sólido, co-precipitación y sol-gel. Sin embargo, es muy difícil lograr sustituciones en las redes cristalinas de los materiales superconductores mediante el último método. Por tal razón se utilizó el método de reacción de estado sólido y gran parte de la comunidad científica lo considera. Para la determinación de la red cristalina se utiliza la difracción de rayos X (XRD). Y para la susceptibilidad magnética se utiliza el sistema de medida de propiedades magnéticas (MPMS) con dispositivo SQUID.

2.1. Preparación de las muestras

Teniendo en cuenta que las propiedades físicas de los materiales superconductores son delicadas a la preparación y al tratamiento térmico (Chen et al., 1987). Se prepararon seis muestras de acuerdo a las condiciones e indicaciones de Awana et al., (1998) el cual emplearon el método de reacción de estado sólido (RES). Por ello empezaremos a describir el método empleado, los balances estequiométricos de las muestras y el tratamiento térmico.

2.1.1. Método de reacción de estado sólido

Para la preparación de las muestras se emplea el método de RES. Para obtener la composición final adecuada, primero debe realizarse un balance de la reacción química que resulta de los ingredientes. A continuación, se realiza un cálculo estequiométrico para determinar la masa que es necesario pesar para cada uno de los diversos reaccionantes. Con ayuda de un mortero de ágata, estas cantidades se combinan a fondo para crear un polvo fino y uniforme. A menudo es necesario aplicar presión colocando los polvos en un pastillador fabricado especialmente para este fin. Se utiliza una prensa mecánica para aplicar la presión deseada. El resultado es una pastilla que pasará por varios procesos de calentamiento. En la figura 2.1 se visualiza un resumen, de las etapas de la preparación de la muestra. Cabe mencionar en algunos casos, respecto a la preparación de muestras antes de cada proceso de calentamiento se reitera el procedimiento de triturado, molido y empastillado de las muestras antes de realizar el proceso final de sinterización.

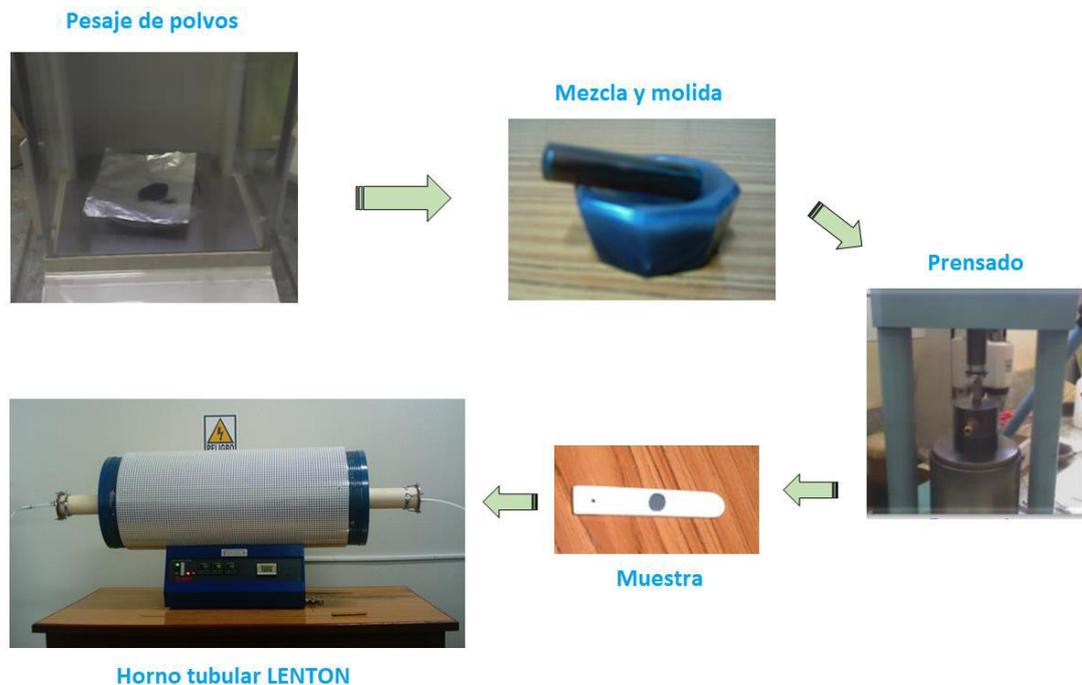


Figura 2.1: Etapas para la preparación de la muestra.

2.1.2. Balances estequiométricos

Para preparar el $\text{CaLaBaCu}_{3-x}(\text{BO}_3)_x\text{O}_{7-\delta}$ con $0.0 \leq x \leq 0.5$ se utilizaron los siguientes ingredientes de alta pureza mostrados en la tabla 2.1:

Tabla 2.1: Peso molecular y pureza de los ingredientes utilizados.

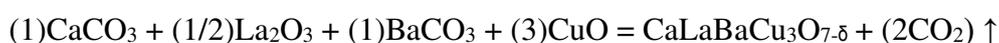
Ingredientes	Peso molecular (g/mol)	Pureza (%)
La_2O_3	325.84	99.999
BaCO_3	197.35	99.999
CaCO_3	100.09	99.999
CuO	79.55	99.999
H_3BO_3	61.7812	99.999

A continuación, se realiza los cálculos estequiométricos de las muestras, para determinar la masa precisa de los ingredientes que forman las muestras. Se detalla el procedimiento, para encontrar estas cantidades de masas que serán utilizadas para realizar la preparación de las muestras:

Para la muestra $x=0.0$

Para $x=0.0$ se tiene: $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Siempre se tiene 100% de Cu



$$(1)(100.09) + (0.5)(325.84) + (1)(197.35) + (3)(79.55)$$

$$\underbrace{100.09}_{f_1} + \underbrace{162.92}_{f_2} + \underbrace{197.35}_{f_3} + \underbrace{238.65}_{f_4}$$



$$= (40.08) + (138.92) + (137.34) + 3(63.54) + 7(16) + (\uparrow)$$

$$40.08 + 138.92 + 137.34 + 190.62 + 112 + (\uparrow)$$

$$= 618.96 \text{ g/mol} = M_T$$

Para una muestra de 1g ó 1000mg se requiere entonces:

$$\text{CaCO}_3: \quad f_1 = (100.09/618.96) \times 1000\text{mg} = 161.706\text{mg}$$

$$\text{La}_2\text{O}_3: \quad f_2 = (162.92/618.96) \times 1000\text{mg} = 263.215\text{mg}$$

$$\text{BaCO}_3: \quad f_3 = (197.35/618.96) \times 1000\text{mg} = 318.841\text{mg}$$

$$\text{CuO:} \quad f_4 = (238.65/618.96) \times 1000\text{mg} = \underline{385.566\text{mg}}$$

$$= 1129.328\text{mg}$$

Para la muestra $x=0.1$

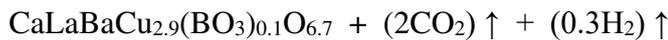
Para $x=0.1$ se tiene: $\text{CaLaBaCu}_{2.9}(\text{BO}_3)_{0.1}\text{O}_{6.7}$

Inicialmente se tiene 100% de Cu



$$(1)(100.09) + (0.5)(325.84) + (1)(197.35) + (2.9)(79.55) + (0.1)(61.781)$$

$$\frac{100.09}{f_1} + \frac{162.92}{f_2} + \frac{197.35}{f_3} + \frac{230.695}{f_4} + \frac{6.1781}{f_5}$$



$$= (40.08) + (138.92) + (137.34) + (2.9)(63.54) + (0.1)(58.811) + (6.7)(16) + (\uparrow)$$

$$= 40.08 + 138.92 + 137.34 + 184.266 + 5.8811 + 107.2$$

$$= 613.6871 \text{ g/mol} = M_T$$

Para una muestra de 1g ó 1000mg se requiere entonces:

$$\text{CaCO}_3: \quad f_1 = (100.09/613.6871) \times 1000\text{mg} = 163.096\text{mg}$$

$$\text{La}_2\text{O}_3: \quad f_2 = (162.92/613.6871) \times 1000\text{mg} = 265.477\text{mg}$$

$$\text{BaCO}_3: \quad f_3 = (197.35/613.6871) \times 1000\text{mg} = 321.580\text{mg}$$

$$\text{CuO:} \quad f_4 = (230.695/613.6871) \times 1000\text{mg} = 375.916\text{mg}$$

$$\text{H}_3\text{BO}_3: \quad f_5 = (6.1781/613.6871) \times 1000\text{mg} = \underline{10.0670\text{mg}}$$

$$= 1136.136\text{mg}$$

Para la muestra $x=0.2$

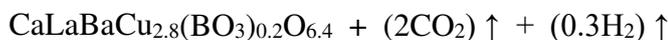
Para $x=0.2$ se tiene: $\text{CaLaBaCu}_{2.8}(\text{BO}_3)_{0.2}\text{O}_{6.4}$

Inicialmente se tiene 100% de Cu



$$(1)(100.09) + (0.5)(325.84) + (1)(197.35) + (2.8)(79.55) + (0.2)(61.781)$$

$$\frac{100.09}{f_1} + \frac{162.92}{f_2} + \frac{197.35}{f_3} + \frac{222.74}{f_4} + \frac{12.3562}{f_5}$$



$$= (40.08) + (138.92) + (137.34) + (2.8)(63.54) + (0.2)(58.811) + (6.4)(16)$$

$$= 40.08 + 138.92 + 137.34 + 177.912 + 11.7622 + 102.4 + (\uparrow)$$

$$= 608.4142 \text{ g/mol} = M_T$$

Para una muestra de 1g ó 1000mg se requiere entonces:

$$\begin{aligned} \text{CaCO}_3: & \quad f_1 = (100.09/608.4142) \times 1000\text{mg} = 164.51\text{mg} \\ \text{La}_2\text{O}_3: & \quad f_2 = (162.92/608.4142) \times 1000\text{mg} = 267.78\text{mg} \\ \text{BaCO}_3: & \quad f_3 = (197.35/608.4142) \times 1000\text{mg} = 324.37\text{mg} \\ \text{CuO}: & \quad f_4 = (222.74/608.4142) \times 1000\text{mg} = 366.099\text{mg} \\ \text{H}_3\text{BO}_3: & \quad f_5 = (12.3562/608.4142) \times 1000\text{mg} = \underline{20.3088\text{mg}} \\ & \quad \quad \quad = 1144.001\text{mg} \end{aligned}$$

Para la muestra $x=0.3$

Para $x=0.3$ se tiene: $\text{CaLaBaCu}_{2.7}(\text{BO}_3)_{0.3}\text{O}_{6.1}$

Inicialmente se tiene 100% de Cu

$$\begin{aligned} & (1)\text{CaCO}_3 + (1/2)\text{La}_2\text{O}_3 + (1)\text{BaCO}_3 + (2.7)\text{CuO} + (0.3)\text{H}_3\text{BO}_3 = \\ & (1)(100.09) + (0.5)(325.84) + (1)(197.35) + (2.7)(79.55) + (0.3)(61.781) \\ & \underline{\frac{100.09}{f_1}} + \underline{\frac{162.92}{f_2}} + \underline{\frac{197.35}{f_3}} + \underline{\frac{214.785}{f_4}} + \underline{\frac{18.5343}{f_5}} = \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \text{CaLaBaCu}_{2.7}(\text{BO}_3)_{0.3}\text{O}_{6.1} + ()\uparrow + ()\uparrow \\ & = 40.08 + 138.92 + 137.34 + 171.558 + 17.6433 + 97.6 + (\uparrow) \\ & = 603.1413 \text{ g/mol} = M_T \end{aligned}$$

Para una muestra de 1g ó 1000mg se requiere entonces:

$$\begin{aligned} \text{CaCO}_3: & \quad f_1 = (100.09/603.1413) \times 1000\text{mg} = 165.947\text{mg} \\ \text{La}_2\text{O}_3: & \quad f_2 = (162.92/603.1413) \times 1000\text{mg} = 270.119\text{mg} \\ \text{BaCO}_3: & \quad f_3 = (197.35/603.1413) \times 1000\text{mg} = 327.203\text{mg} \\ \text{CuO}: & \quad f_4 = (214.785/603.1413) \times 1000\text{mg} = 356.110\text{mg} \\ \text{H}_3\text{BO}_3: & \quad f_5 = (18.5343/603.1413) \times 1000\text{mg} = \underline{30.7290\text{mg}} \\ & \quad \quad \quad = 1150.108\text{mg} \end{aligned}$$

Para la muestra $x=0.4$

Para $x=0.4$ se tiene: $\text{CaLaBaCu}_{2.6}(\text{BO}_3)_{0.4}\text{O}_{5.8}$

Inicialmente se tiene 100% de Cu

$$\begin{aligned} & (1)\text{CaCO}_3 + (1/2)\text{La}_2\text{O}_3 + (1)\text{BaCO}_3 + (2.6)\text{CuO} + (0.4)\text{H}_3\text{BO}_3 = \\ & (1)(100.09) + (0.5)(325.84) + (1)(197.35) + (2.6)(79.55) + (0.4)(61.781) \end{aligned}$$

$$\frac{100.09}{f_1} + \frac{162.92}{f_2} + \frac{197.35}{f_3} + \frac{206.83}{f_4} + \frac{24.7124}{f_5} =$$

$$\text{CaLaBaCu}_{2.6}(\text{BO}_3)_{0.4}\text{O}_{5.8} + ()\uparrow + ()\uparrow$$

$$= 40.08 + 138.92 + 137.34 + 165.204 + 23.5244 + 92.8 + (\uparrow)$$

$$= 597.8684 \text{ g/mol} = M_T$$

Para una muestra de 1g ó 1000mg se requiere entonces:

$$\text{CaCO}_3: \quad f_1 = (100.09/597.8684) \times 1000\text{mg} = 167.411\text{mg}$$

$$\text{La}_2\text{O}_3: \quad f_2 = (162.92/597.8684) \times 1000\text{mg} = 272.501\text{mg}$$

$$\text{BaCO}_3: \quad f_3 = (197.35/597.8684) \times 1000\text{mg} = 330.089\text{mg}$$

$$\text{CuO}: \quad f_4 = (206.83/597.8684) \times 1000\text{mg} = 345.945\text{mg}$$

$$\text{H}_3\text{BO}_3: \quad f_5 = (24.7124/597.8684) \times 1000\text{mg} = \underline{41.3340\text{mg}}$$

$$= 1157.28\text{mg}$$

Para la muestra x=0.5

Para x=0.5 se tiene: $\text{CaLaBaCu}_{2.5}(\text{BO}_3)_{0.5}\text{O}_{5.5}$

Inicialmente se tiene 100% de Cu

$$(1)\text{CaCO}_3 + (1/2)\text{La}_2\text{O}_3 + (1)\text{BaCO}_3 + (2.5)\text{CuO} + (0.5)\text{H}_3\text{BO}_3 =$$

$$(1)(100.09) + (0.5)(325.84) + (1)(197.35) + (2.5)(79.55) + (0.5)(61.781)$$

$$\frac{100.09}{f_1} + \frac{162.92}{f_2} + \frac{197.35}{f_3} + \frac{198.875}{f_4} + \frac{30.8905}{f_5} =$$

$$\text{CaLaBaCu}_{2.5}(\text{BO}_3)_{0.5}\text{O}_{5.5} + ()\uparrow + ()\uparrow$$

$$= 40.08 + 138.92 + 137.34 + 158.85 + 29.4055 + 88 + (\uparrow)$$

$$= 592.5955 \text{ g/mol} = M_T$$

Para una muestra de 1g ó 1000mg se requiere entonces:

$$\text{CaCO}_3: \quad f_1 = (100.09/592.5955) \times 1000\text{mg} = 168.901\text{mg}$$

$$\text{La}_2\text{O}_3: \quad f_2 = (162.92/592.5955) \times 1000\text{mg} = 274.926\text{mg}$$

$$\text{BaCO}_3: \quad f_3 = (197.35/592.5955) \times 1000\text{mg} = 333.026\text{mg}$$

$$\text{CuO}: \quad f_4 = (198.875/592.5955) \times 1000\text{mg} = 335.599\text{mg}$$

$$\text{H}_3\text{BO}_3: \quad f_5 = (30.8905/592.5955) \times 1000\text{mg} = \underline{52.1270\text{mg}}$$

$$= 1164.579\text{mg}$$

Un resumen acerca de las cantidades de masas de los ingredientes para cada muestra se indican en la tabla 2.2. Luego se utilizó una balanza con una precisión de $\pm 10^{-4}$ g

para pesar los ingredientes de las muestras. Las muestras fueron preparadas usando el método de RES a condiciones normales de temperatura y presión. En este método se procede a mezclar y moler los ingredientes homogéneamente con un poco de metanol en un mortero de ágata, dejando luego la mezcla secar. Terminado esta etapa, se procede a continuación a formar las pastillas, para la obtención de las pastillas se necesita de la ayuda de una prensa mecánica en este tramo empleamos una presión de 5ton/cm^2 por 5 min. Luego las pastillas son colocadas en una barqueta de alúmina, para después realizar su tratamiento térmico.

Tabla 2.2: Cantidades de masas en mg de los ingredientes para la preparación del $\text{CaLaBaCu}_{3-x}(\text{BO}_3)_x\text{O}_{7-\delta}$.

x	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
CaCO ₃	161.706	163.096	164.510	165.947	167.411	168.901
La ₂ O ₃	263.215	265.477	267.780	270.119	272.501	274.926
BaCO ₃	318.841	321.580	324.370	327.203	330.089	333.026
CuO	385.566	375.916	366.099	356.110	345.945	335.599
H ₃ BO ₃	0	10.067	20.308	30.729	41.334	52.127

2.1.3. Tratamiento térmico

Después de haber obtenido las pastillas, debemos realizar el tratamiento térmico, que es el tramo sumamente crucial del procedimiento de preparación de muestras. Para esto se utilizó el siguiente proceso de tratamiento térmico el cual se visualiza en la figura 2.2 y se describe a continuación:

Primer tratamiento térmico: Las pastillas son calcinadas a la temperatura de 975°C por 24h, continuando con un enfriamiento lento a la razón de 60°C/h hasta alcanzar los 20°C (temperatura ambiente), en un horno tubular de la Facultad de Ciencias Físicas-UNMSM, como se muestra en la figura 2.3. Luego moliendo las pastillas, finalizando este tramo con un empastillamiento empleando una presión de 5ton/cm^2 por 5 min.

Segundo tratamiento térmico: De nuevo las pastillas son calcinadas a la temperatura de 975°C por 12h, continuando con un enfriamiento lento a la razón de 60°C/h hasta

alcanzar los 20°C (temperatura ambiente). Igual al caso anterior molemos las pastillas y empastillamiento.

Tercer tratamiento térmico: Por última vez las pastillas son calcinadas a la temperatura de 575°C por 24h en una atmósfera de O₂ continuando con un enfriamiento lento a la razón de 60°C/h hasta alcanzar los 20°C (temperatura ambiente).

Finalmente molemos las muestras para tomar los patrones de DRX.

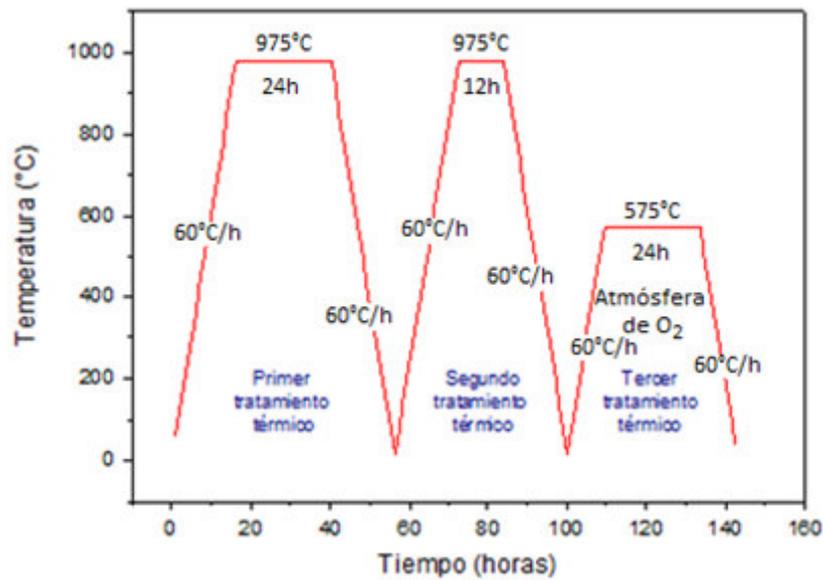


Figura 2.2: Ciclo de tratamiento térmico del $\text{CaLaBaCu}_{3-x}(\text{BO}_3)_x\text{O}_{7-\delta}$.



Figura 2.3: Equipo para realizar los tratamientos térmicos.

2.2. Técnicas experimentales

En el presente trabajo las técnicas experimentales utilizadas para la caracterización del $\text{CaLaBaCu}_{3-x}(\text{BO}_3)_x\text{O}_{7-\delta}$ fueron la difracción de rayos X y las medidas de magnetización, que se describen a continuación:

2.2.1. Difracción de rayos X

Cuando un haz de rayos X incide sobre los átomos de una red cristalina, donde se reflejan sin cambiar de longitud de onda, pero con una diferencia de fase que depende de la posición de los átomos. Esta técnica experimental se conoce como difracción de rayos X.

W. L. Bragg propuso por primera vez la condición de difracción, y se cree que los cristales que cumplen este requisito tienen una distribución regular de planos paralelos con índice de Miller (hkl) espaciados periódicamente según Cullity, (2001) por una distancia entre planos "d". La difracción se describe de la siguiente manera:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\theta_{hkl} \quad (2.1)$$

Esta relación se conoce como ley de Bragg donde "n" es un entero determinado por el orden de la reflexión, "λ" es la longitud de onda de los rayos X, "d" es la distancia entre los planos de la red cristalina y "θ" es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión (Stout y Jensen, 1989). En la figura 2.4 se muestra una parte de la onda incidente se refleja tanto en el plano superior como en los planos siguientes cuando un haz de rayos X incide con un plano en ángulo θ. La onda reflejada en el plano inferior, sin embargo, recorre una distancia mayor que la onda reflejada en el plano superior, lo que resulta en una diferencia de camino óptico de $2d\text{sen}\theta$. Para que se produzca difracción, esta diferencia debe ser igual a un número entero "n" veces la longitud de onda "λ". En consecuencia, la dispersión originada por los átomos del haz incidente es la que provoca el fenómeno de difracción.

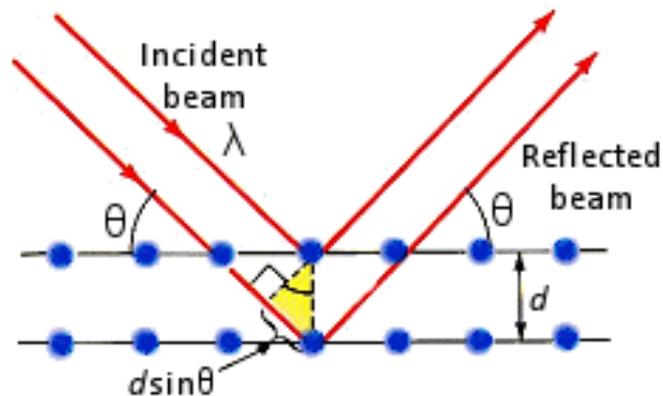


Figura 2.4: Reflexión de haz de rayos X por los planos (hkl) del cristal.

Por un lado, en esta técnica, la muestra se coloca en una plataforma cilíndrica giratoria y, cuando el haz de rayos X incide sobre la muestra, sólo determinados grupos de planos se alinean en un ángulo θ que cumple la condición de Bragg. Como resultado, podemos obtener el patrón de difracción de rayos X. Como se muestra en la figura 2.5, el detector detecta una señal de la radiación difractada.

Además, las fases en el patrón de difracción de rayos X se determinan comparando las posiciones e intensidades de los picos con las de la base de datos, como las creadas por el ICDD (Centro Internacional de Datos de Difracción). Los sistemas de análisis utilizan varios métodos de búsqueda e identificación para determinar cuántas reflexiones de Bragg pueden coincidir con las registradas en la base de datos en términos de posición e intensidad.

Para identificar las fases presentes y conocer la estructura cristalina del $\text{CaLaBaCu}_{3-x}(\text{BO}_3)_x\text{O}_{7-\delta}$ se realizaron las tomas de sus patrones de difracción en el Laboratorio de Difracción de rayos X de la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos usando un difractómetro de rayos X de marca Rigaku, modelo Miniflex, con radiación $K\alpha$ del Cu con longitud de onda $\lambda=1.5418\text{\AA}$. Trabajando a un voltaje de 30kV, una intensidad de corriente de 15mA y filtro de níquel. Para esto las muestras se trituraron hasta convertirlas en polvo y se colocaron en un portamuestras específico de 30 mm de diámetro, y la superficie se niveló con una lámina de vidrio para conservar la homogeneidad superficial de la distribución del polvo. El ángulo 2θ de barrido se situó entre 10° y 80° con un paso de 0.02° para las mediciones.

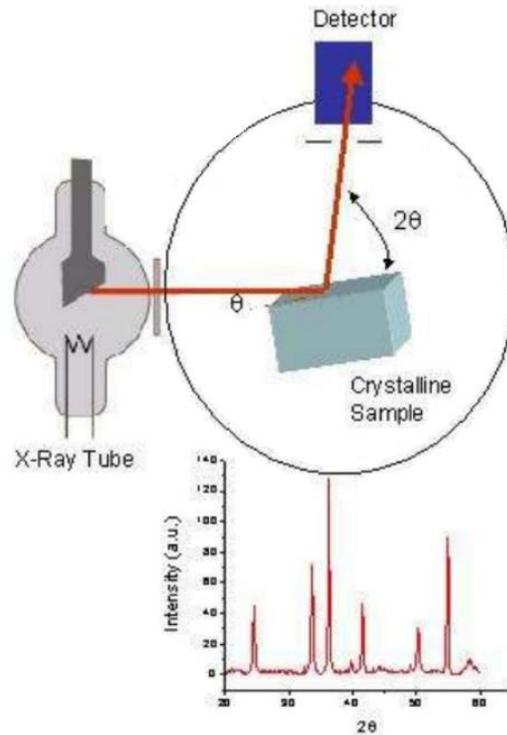


Figura 2.5: Esquema de medidas de difracción de rayos X.

2.2.2. Medidas de magnetización

El estudio de las propiedades magnéticas de las muestras se realizó mediante el Sistema de Medida de Propiedades Magnéticas (MPMS) de la firma Quantum Design que hace gala de una sensibilidad, un campo uniforme, una precisión y una fiabilidad excepcionales. Uno de los usos a pequeña escala más populares de los superconductores es el SQUID (Dispositivo Superconductor de Interferencia Cuántica), que se utiliza en el sistema de detección MPMS. Está formado por un anillo superconductor dividido por la mitad por dos "uniones Josephson". En este fenómeno se combinan el efecto Josephson y la cuantización de flujo. Parecerá que fluyen corrientes a través del anillo si se suministra un flujo magnético al SQUID debido a la cuantización de flujo, y estas corrientes se transformarán posteriormente en voltaje a través de las uniones Josephson (Gonzalez, 2001). El voltaje de salida del SQUID CD, que convierte el flujo magnético en voltaje eléctrico, es una función periódica del flujo aplicado. Al implementar un SQUID se suele utilizar un circuito de realimentación para linealizar la salida de voltaje con el flujo aplicado. El sensor de flujo magnético más sensible que existe actualmente en el mercado es el SQUID. Mide un cambio en

el H con una resolución de 2.0×10^{-15} Wb en unidades de cantidad de flujo cuantificado. Al mover una muestra dentro de una bobina de detección se produce un cambio de flujo a través de la bobina, que es como un SQUID mide normalmente la magnetización, como se muestra en la figura 2.6. La bobina de muchas vueltas, a la izquierda de la imagen, recibe la corriente inducida creada por este cambio de flujo, $\Delta\Phi$, que se amplía por el número de vueltas de esta segunda bobina. Este cambio de flujo es detectado por las uniones Josephson del anillo SQUID. El momento magnético indicado por la fórmula viene dado por el cambio de flujo:

$$4\pi\mu = \Delta\Phi \quad (2.2)$$

donde μ es el momento magnético y la χ se expresa como:

$$\chi = \frac{4\pi\mu}{VH} \quad (2.3)$$

$$\chi = \frac{\Delta\Phi}{VH} \quad (2.4)$$

donde V es el volumen de la muestra.

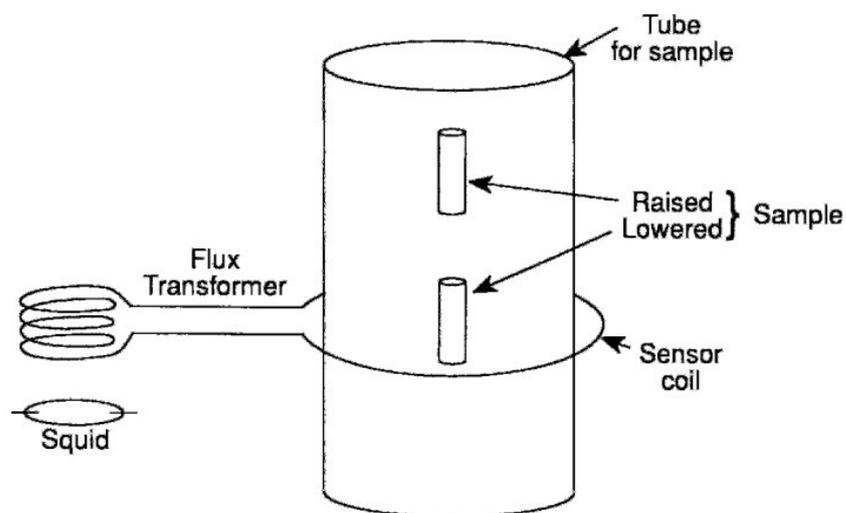


Figura 2.6: Esquema de una medida mediante un SQUID (Poole et al., 2007).

Las curvas de magnetización del $\text{CaLaBaCu}_{3-x}(\text{BO}_3)_x\text{O}_{7.5}$ fueron medidos en el equipo MPMS-XL del Laboratorio Cavendish de la Universidad de Cambridge, Inglaterra, como se muestra en la figura 2.7, en procedimientos conocidos como: ZFC (Zero Field Cooling) el cual consiste en que la muestra se refrigera hasta bajas temperaturas sin presencia de campo magnético, en seguida aplicamos un campo y se va aumentando la temperatura en tanto se hace la medida y FC (Field Cooling) donde la muestra se refrigera en presencia de un campo, en un rango de temperaturas de 8K a 290K y un rango de campos aplicados de 100Oe a 5kOe.

Para obtener las curvas de histéresis a las temperaturas de 10K, 20K, 30K y 40K, se hicieron mediciones de la magnetización contra H (campo magnético aplicado) a la muestra $x=0.1$. Para ello, se parte de un campo cero, se aumenta hasta el valor máximo, se disminuye hasta invertirlo y se vuelve a cero, de esta manera se determinan las mencionadas curvas.

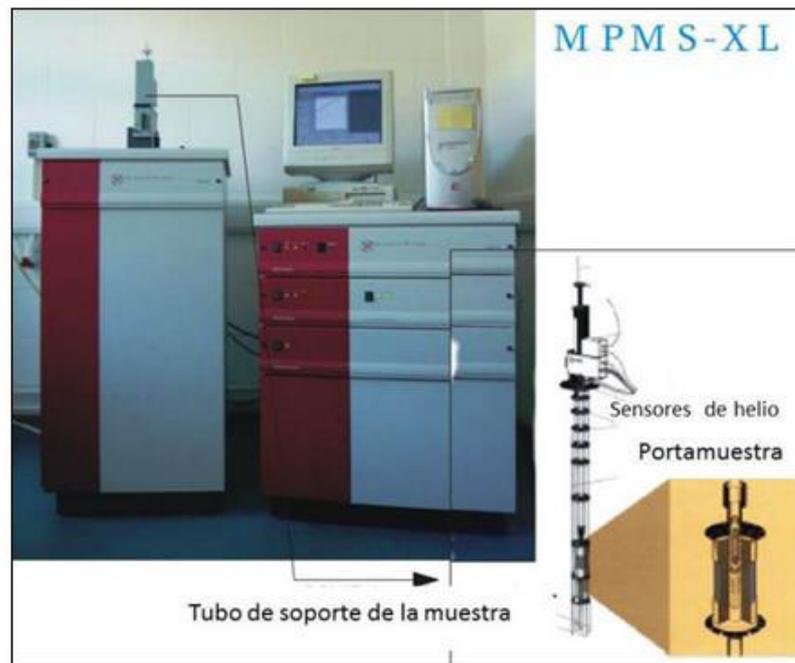


Figura 2.7: Sistema de Medida de Propiedades Magnéticas MPMS-XL del Laboratorio Cavendish de la Universidad de Cambridge, Inglaterra.

Capítulo 3

Resultados y discusiones

En este capítulo se presentan los resultados y discusiones de la caracterización del $\text{CaLaBaCu}_{3-x}(\text{BO}_3)_x\text{O}_{7-\delta}$ preparado por el método de reacción de estado sólido (RES). El análisis se realizó por medio de las técnicas físicas de la DRX y el sistema de medida de propiedades magnéticas (MPMS) con dispositivo SQUID.

Mediante los patrones de difracción de rayos X se identificaron las fases presentes en las muestras, luego un análisis estructural se hizo usando el método de Rietveld. Además, las mediciones de χ (susceptibilidad magnética) a baja temperatura se hicieron en condiciones de ZFC (enfriamiento con campo cero) y FC (enfriamiento con campo) bajo diferentes campos externos aplicados que permitieron determinar las temperaturas críticas de transición superconductor. También se determinan la J_C y el diagrama de fase magnético de la muestra $x=0.1$. Las siguientes mediciones de χ a alta temperatura se hicieron en condiciones de ZFC (enfriamiento con campo cero) y FC (enfriamiento con campo) bajo un campo externo que permitieron comprobar que todas las muestras siguen la ley de Curie-Weiss en la región normal.

3.1. Difracción de rayos-X

El primer resultado de la presente tesis se obtiene al colocar el $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_7$ ($x=0.0$) a la técnica de difracción de rayos X. La figura 3.1 presenta el patrón de difracción de rayos X del $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_7$ se observa picos bien definidos lo que revela una verdadera cristalización. El indexado de los índices de Miller se realizó utilizando los valores de la ficha PDFWIN # 46-0580 correspondiente al $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_7$ (CLBCO) tetragonal

con grupo espacial P4/mmm. El pico principal con reflexiones (103), (110) alrededor de 32.76° y el pico (006), (200) alrededor de 46.9° en la figura 3.1 son similares al YBCO tetragonal, según lo reportado por (Kikuchi et al., 1987). También se encontraron en pocas cantidades la presencia de BaCuO_2 (PDFWIN # 70-0441) alrededor de 29.5° y CuO (PDFWIN # 05-0661) alrededor de 35.5° y son representados como un rectángulo y círculo de color rojo respectivamente.

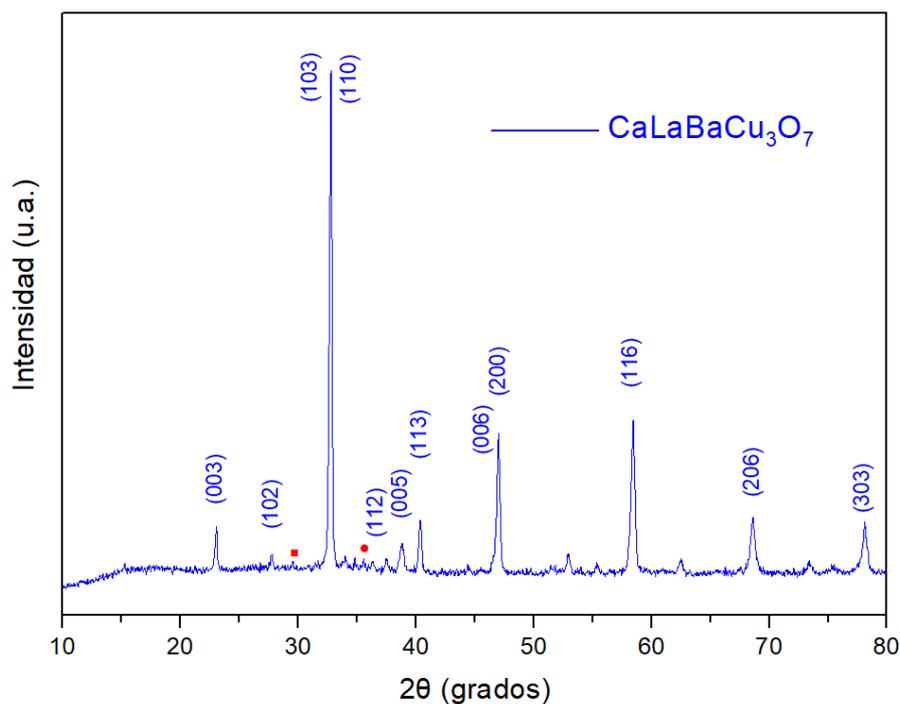


Figura 3.1: Patrón de difracción de rayos X del $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_7$ ($x=0.0$).

La figura 3.2 muestra los patrones de difracción de rayos X (DRX) del sistema $\text{CaLaBaCu}_{3-x}(\text{BO}_3)_x\text{O}_{7-\delta}$. Los patrones de difracción fueron indexados tomando en cuenta los picos principales de este sistema, y las reflexiones representadas por los índices de Miller: (100), (003), (102), (013), (110), (103), (112), (104), (005), (113), (006), (200), (020), (116), (213), (123), (026), (206) y (220) son de la ficha PDFWIN # 78-2143 correspondiente al $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ortorrómbico con grupo espacial Pmmm. Donde se observan la aparición de nuevas reflexiones en comparación al $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_7$ (CLBCO), tales como las reflexiones (013) alrededor de 32.75° , (020) alrededor de 46.93° y (213), (123) alrededor de 58.42° para los picos más intensos.

Además, estos índices de Miller adicionales indican cambios en los parámetros de red a medida que el oxianión borato $(\text{BO}_3)^{-3}$ entra en la estructura cristalina.

También los rectángulos y círculos de color rojo en la figura 3.2 indican la presencia de las fases secundarias BaCuO_2 y CuO . Estas fases secundarias que también fueron formadas en la muestra $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_7$ (CLBCO) preparado por el método de reacción de estado sólido, aumentan al aumentar x , y aumentan más en la muestra $x=0.5$.

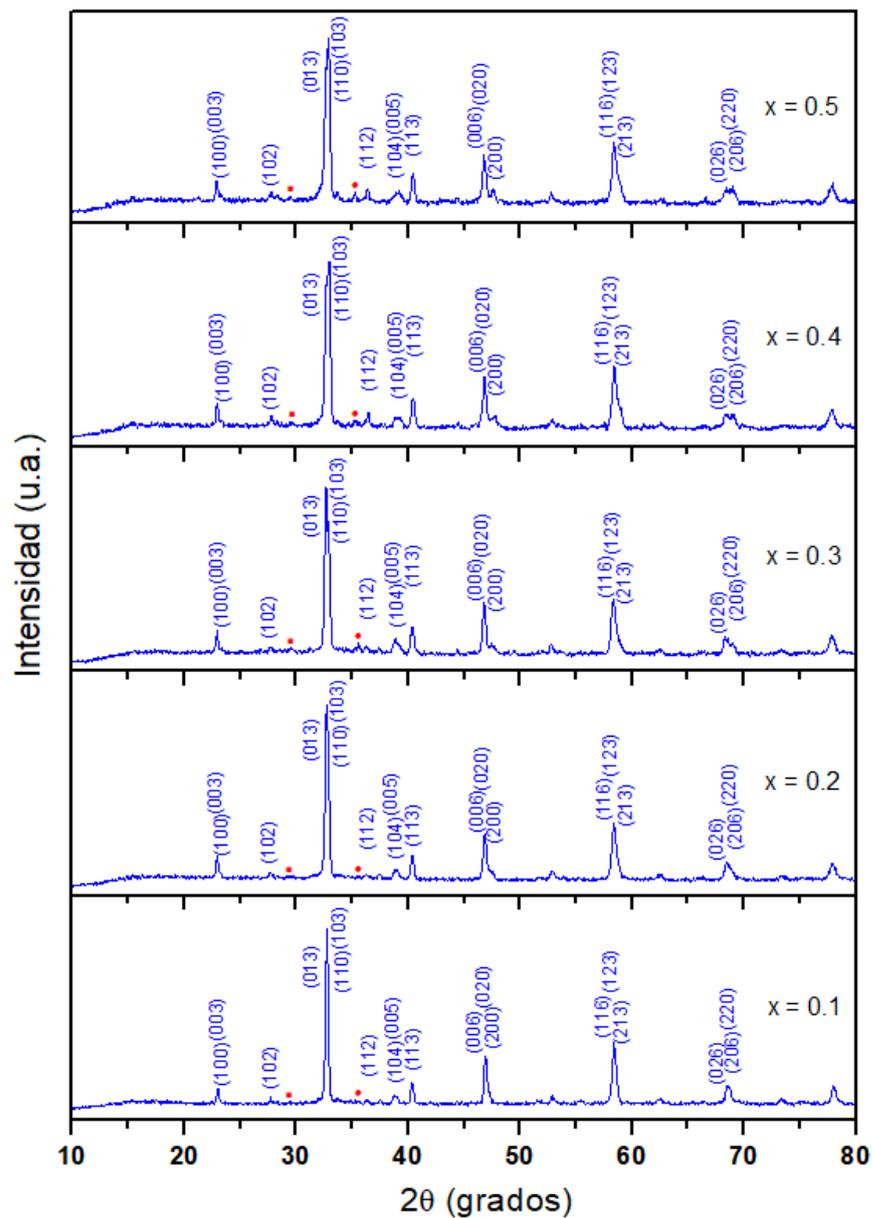


Figura 3.2: Patrones de difracción de rayos X del $\text{CaLaBaCu}_{3-x}(\text{BO}_3)_x\text{O}_{7-\delta}$.

3.2. Refinamiento por método Rietveld

Para encontrar la estructura cristalina del $\text{CaLaBaCu}_{3-x}(\text{BO}_3)_x\text{O}_{7-\delta}$, se realizó el refinamiento por el método de Rietveld a todas las muestras, utilizando modelos estructurales y el programa DBWS-9807a (Young et al., 1999). Para consolidar la concurrencia de los parámetros estructural, el refinado fue llevado de acuerdo al siguiente orden: factor de escala, desplazamiento de la muestra, fondo del espectro, parámetros de red (a, b, c), perfil del pico, ancho medio, posiciones atómicas (x, y, z), sitios de ocupancia y factor de temperatura.

Para la muestra $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_7$ ($x=0.0$) el refinado se realizó tomando una estructura tetragonal del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ perteneciente al grupo espacial P4/mmm. Los parámetros estructurales refinados para la fase tetragonal $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_7$, como las posiciones atómicas, ocupancias son similares con aquellos listados en la tabla 1.2. Y los parámetros de red fueron $a=b=3.8678\text{\AA}$ y $c=11.6349\text{\AA}$, cuya estructura se encuentra representado en la figura 1.9, donde se resalta la ocupancia parcial del oxígeno O(1) llamado también como oxígeno de ocupancia.

Los refinamientos para $x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ y 0.5 se realizaron tomando una estructura ortorrómbica del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ perteneciente al grupo espacial Pmmm, además se consideró la posición atómica de los oxígenos O(5), O(6) y O(7) para formar los oxianiones $(\text{BO}_3)^{3-}$. Las ocupancias de los oxígenos O(2) y O(3) se fijaron a 1 y no se refinó este valor. Mientras las ocupancias de los oxígenos O(1) y O(4) de las cadenas Cu-O y O(5), O(6) y O(7) pertenecientes a los oxianiones $(\text{BO}_3)^{3-}$ fueron refinados. Pero las ocupancias de los oxígenos en la estructura deben tomarse con cuidado debido al débil poder dispersor de los átomos de oxígeno con los rayos X.

La figura 3.3, muestra el refinamiento Rietveld del patrón de difracción de rayos X de $x=0.1$ se puede observar líneas verticales halladas en la parte superior del patrón de difracción que representan las fases encontradas. Mientras la diferencia entre los valores experimentales y calculados, se representa por el color celeste claro y hallado por debajo del patrón de difracción indica un buen refinamiento ($1 \leq S < 2$).

De manera similar en la figura 3.4, se muestra el refinamiento Rietveld del patrón de difracción de rayos X de $x=0.4$. También se refinaron las fases secundarias BaCuO_2 y CuO presentes en todas las muestras.

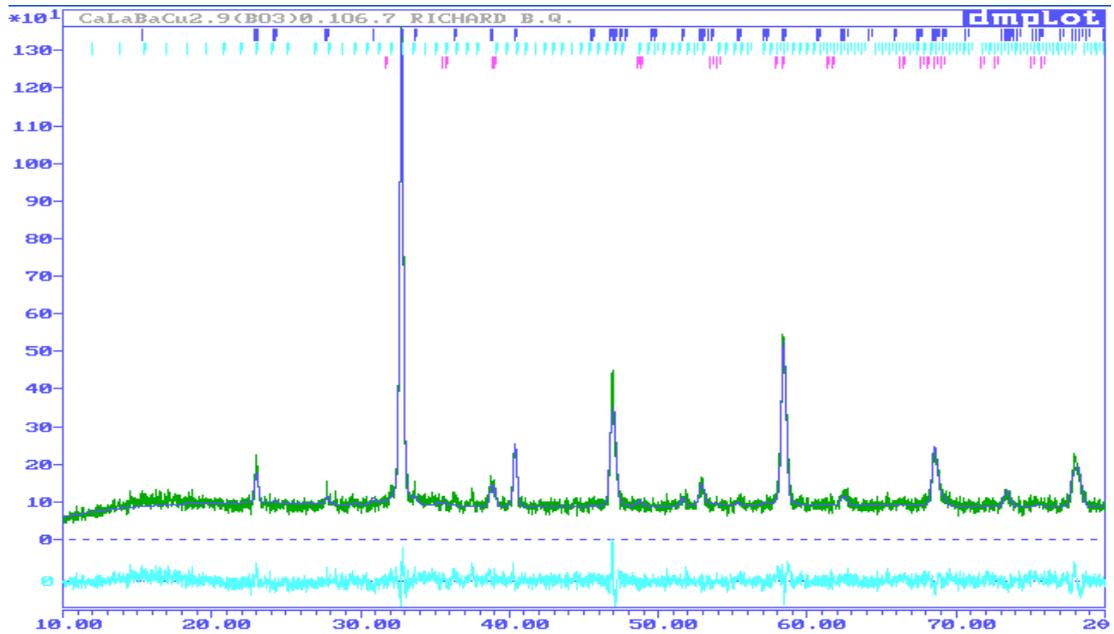


Figura 3.3: Patrón de difracción de rayos X de $x=0.1$. Se muestra el espectro observado, calculado y la diferencia.

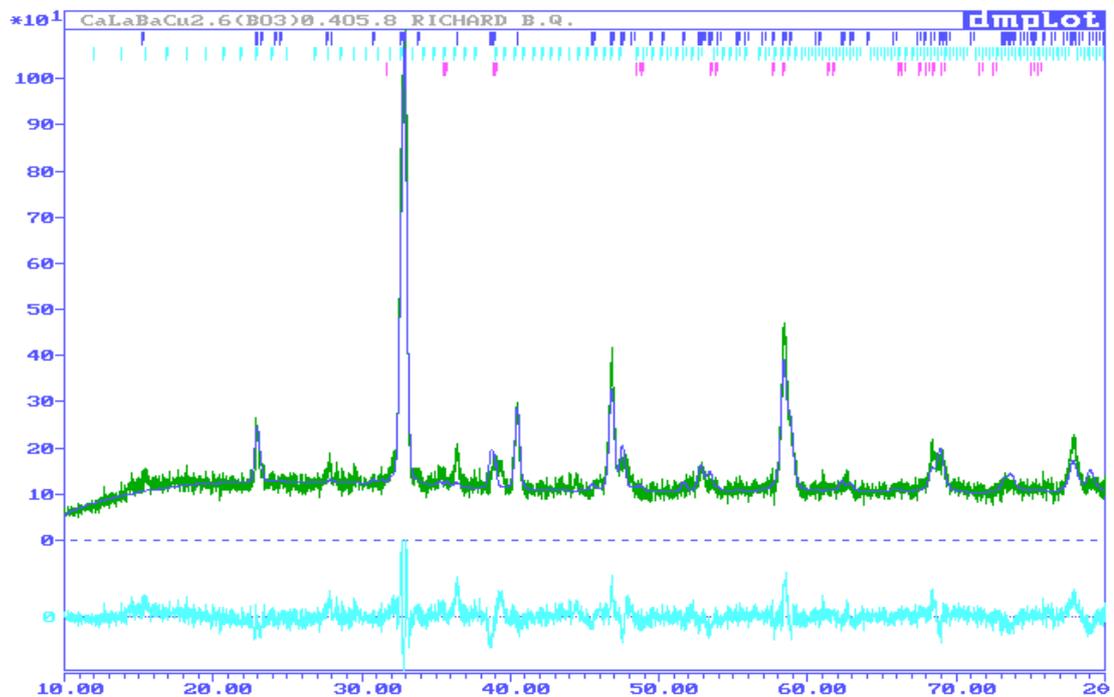


Figura 3.4: Patrón de difracción de rayos X de $x=0.4$. Se muestra el espectro observado, calculado y la diferencia.

En la tabla 3.1 se presentan los índices de Wyckoff y las posiciones atómicas de los diferentes átomos del $\text{CaLaBaCu}_{3-x}(\text{BO}_3)_x\text{O}_{7-\delta}$ obtenidos por refinamiento Rietveld. Se puede observar la posición del boro B en el origen de la estructura que comparte la posición con el Cu(1). Además la presencia del átomo de oxígeno O(1) hace que la estructura sea ortorrómbica y los oxígenos O(5), O(6) y O(7) para formar el oxianión borato en la estructura cristalina.

Tabla 3.1: Posiciones atómicas del $\text{CaLaBaCu}_{3-x}(\text{BO}_3)_x\text{O}_{7-\delta}$.

Átomos	Wyckoff	x	y	z
Ca	1	0.5	0.5	0.5
La	1	0.5	0.5	0.5
Ba	2	0.5	0.5	0.17414
Ca	2	0.5	0.5	0.17414
La	2	0.5	0.5	0.17414
Cu(1)	1	0.0	0.0	0.0
B	1	0.0	0.0	0.0
Cu(2)	2	0.0	0.0	0.35737
O(1)	1	0.0	0.5	0.0
O(2)	2	0.5	0.0	0.36342
O(3)	2	0.0	0.5	0.36557
O(4)	2	0.0	0.0	0.16999
O(5)	4	0.160	0.06	0.0
O(6)	4	-0.122	0.0	0.14278
O(7)	4	-0.122	0.0	-0.14652

Los refinamientos por el método de Rietveld para todas las muestras, mostraron diferencias principalmente en los parámetros de red, ocupancia de oxígenos y valores R. En la tabla 3.2, se presentan los parámetros de red, ocupancia de oxígenos y valores R obtenidos del refinamiento Rietveld para el $\text{CaLaBaCu}_{3-x}(\text{BO}_3)_x\text{O}_{7-\delta}$. La ocupancia del sitio de los cationes investigados por el método de Rietveld y el mejor refinamiento se dan para Ca(0.35) y La(0.65) en la posición atómica del Y(0.5, 0.5, 0.5) y Ba(0.8), Ca(0.1) y La(0.1) en la posición del Ba(0.5, 0.5, 0.17414) tal como se indica en la tabla 3.1. Con respecto a los parámetros de red se observa una transición de una estructura tetragonal a ortorrómbica al incorporar a la estructura del $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_7$ el oxianión borato, como reporta Bustamante et al., (2004) para el compuesto superconductor $\text{CaLaBaCu}_{2.8}(\text{BO}_3)_{0.2}\text{O}_{6.4}$ o como menciona De Los Santos et al., (2004) para el compuesto superconductor $\text{CaLaBaCu}_{2.8}(\text{PO}_4)_{0.2}\text{O}_{6.2}$ donde se incorpora el oxianión

fosfato en la estructura del $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_7$ transformando la estructura de tetragonal a ortorrómbica. Además, se observan variaciones en el volumen esto se deben a los oxianiones $(\text{BO}_3)^{3-}$ que están entrando a la estructura cristalina (Bustamante et al., 2006). Y un buen refinamiento ($1 \leq S < 2$) de los patrones de difracción de rayos X se da cuando se considera una estructura ortorrómbica del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ perteneciente al grupo espacial Pmmm, en vez de la estructura tetragonal del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ perteneciente al grupo espacial P4/mmm, en los valores de Rietveld.

Tabla 3.2: Parámetros de red, ocupancia de oxígenos y valores R obtenidas del refinamiento Rietveld para el sistema $\text{CaLaBaCu}_{3-x}(\text{BO}_3)_x\text{O}_{7-\delta}$.

x	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
Parámetros de red (Å)						
a	3.8678	3.8607	3.8605	3.8206	3.8258	3.8219
b	3.8678	3.8824	3.8844	3.8860	3.8857	3.8839
c	11.6349	11.6090	11.6341	11.6240	11.6296	11.6259
Volumen	174.057	174.005	174.462	172.580	172.885	172.573
Ocupancias de oxígenos						
O(1)	0.15247	0.85619	0.87668	1	0.80503	1
O(2)	1	1	1	1	1	1
O(3)	1	1	1	1	1	1
O(4)	0.82966	0.94453	0.91622	0.63501	0.6815	0.81947
O(5)	0	0.38433	0.37183	0.28926	0.35122	0.38597
O(6)	0	0.38433	0.37183	0.28926	0.35122	0.38597
O(7)	0	0.38433	0.37183	0.28926	0.35122	0.38597
Valores de Rietveld						
R-P	8.75%	9.23%	8.63%	8.30%	9.51%	9.08%
R-WP	10.99%	11.69%	10.97%	10.59%	12.07%	11.54%
R-EXPECTED	8.51%	9.64%	8.85%	8.50%	8.72%	8.96%
S	1.29	1.21	1.24	1.25	1.38	1.29

Durante el refinamiento por el método de Rietveld de todas las muestras, las fases secundarias BaCuO_2 y CuO detectadas mediante el análisis de la difracción de rayos X, fueron consideradas también durante el refinamiento Rietveld. Las tablas 3.3 y 3.4 muestran las posiciones atómicas de dichas fases que se consideraron durante el refinamiento. Estas tablas también muestran los índices de Wyckoff y las ocupancias de los átomos que conforman dichas fases. En el caso del BaCuO_2 de simetría cúbica perteneciente al grupo espacial $\text{Im}3\text{m}$ los parámetros de red fueron $a=b=c=18.1197\text{Å}$

con ángulos $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ y para el CuO de simetría monoclinica perteneciente al grupo espacial C2/c los parámetros de red fueron $a=5.1325\text{Å}$, $b=3.3970\text{Å}$ y $c=4.6831\text{Å}$ con ángulos $\alpha=\gamma=90^\circ$ y $\beta=99.47\text{Å}$.

Tabla 3.3: Índices de Wyckoff, posiciones atómicas y ocupancias de los átomos de la fase secundaria BaCuO₂.

Átomos	Wyckoff	x	y	z	Ocupancia
Ba(1)	48	0.000	0.161	0.345	1.000
Ba(2)	24	0.000	0.359	0.359	1.000
Ba(3)	16	0.182	0.182	0.182	1.000
Cu(1)	48	0.129	0.715	0.250	1.000
Cu(2)	24	0.000	0.052	0.052	1.000
Cu(3)	12	0.276	0.000	0.000	1.000
Cu(4)	12	0.762	0.000	0.000	0.500
O(1)	48	0.136	0.136	0.053	1.000
O(2)	48	0.457	0.000	0.242	1.000
O(3)	48	-0.036	-0.036	0.202	1.000
O(4)	12	0.250	0.000	0.500	1.000
O(5)	12	0.700	0.000	0.000	1.000
O(6)	48	0.000	0.609	0.204	0.250

Tabla 3.4: Índices de Wyckoff, posiciones atómicas y ocupancias de los átomos de la fase secundaria CuO.

Átomos	Wyckoff	x	y	z	Ocupancia
Cu(1)	4	0.000	0.000	0.000	1.000
O(1)	4	0.000	0.500	0.000	1.000

La figura 3.5, muestra la estructura cristalina del sistema $\text{CaLaBaCu}_{3-x}(\text{BO}_3)_x\text{O}_{7-\delta}$ con $0.1 \leq x \leq 0.5$ la estructura se pudo determinar con la ayuda de las tablas 3.1, 3.2 y usando el software CARINE v3.1. La incorporación del oxianión borato $(\text{BO}_3)^{3-}$ en la estructura del superconductor $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_{7-\delta}$ cambia la estructura cristalina desde tetragonal a ortorrómbico, además esta incorporación del oxianión borato en la estructura cristalina, se encuentran ubicados en el sitio del CuO, por lo cual se estabilizan fases superconductoras $\text{CaLaBaCu}_{3-x}(\text{BO}_3)_x\text{O}_{7-\delta}$ con $0.1 \leq x \leq 0.5$ en estructura ortorrómbica bajo condiciones de ambiente (Slater et al., 1994). También se

ha observado que la presencia del oxianión fosfato (PO_4^{3-}) en el bloque de reservorio de carga del $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_7$ se obtienen fases superconductoras (De Los Santos et al., 2004). Así mismo la incorporación del oxianión (BO_3^{3-}) en el sitio del Cu(1) produce el CuO_4 (plano cuadrangular) con coordinación cuatro y CuO_5 (pirámide cuadrangular) con coordinación cinco para Cu(2) en la estructura cristalina.

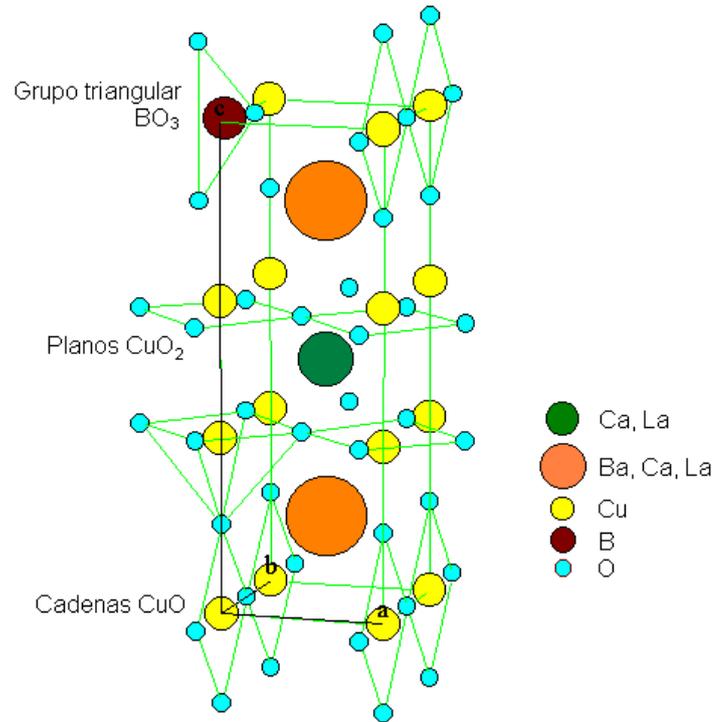


Figura 3.5: Estructura del $\text{CaLaBaCu}_{3-x}(\text{BO}_3)_x\text{O}_{7-\delta}$.

La diferencia en la estructura para cada una de las muestras radica principalmente en los parámetros de red, ocupancia de oxígenos y valores R. La figura 3.6 muestra la variación de la ortorrombicidad descrita por la ecuación $2[(b-a)/(b+a)]100\%$ con respecto a “x”. Donde se puede observar que la variación de los parámetros “a” y “b” hacen que la variación de ortorrombicidad no sea lineal. Es decir, la estructura es ortorrómbica a medida que el oxianión borato (BO_3^{3-}) ingresa en la estructura variando los parámetros “a” y “b” tal como se indica en la tabla 3.2.

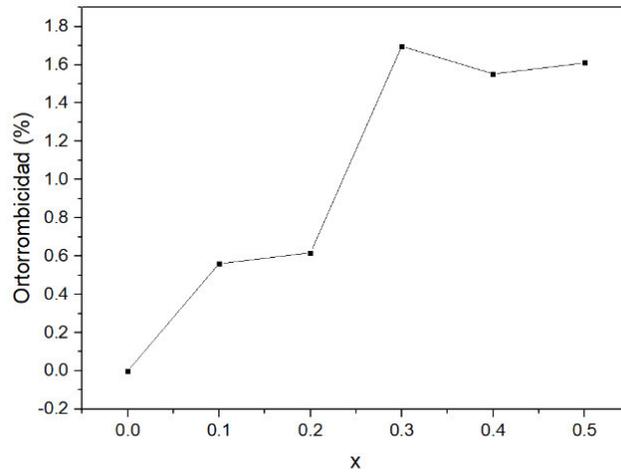


Figura 3.6: Variación de la ortorrombicidad de la estructura del $\text{CaLaBaCu}_{3-x}(\text{BO}_3)_x\text{O}_{7-\delta}$.

En la figura 3.7 se muestra la variación del volumen de la estructura del $\text{CaLaBaCu}_{3-x}(\text{BO}_3)_x\text{O}_{7-\delta}$ se puede observar que la estructura cristalina tiende a disminuir de volumen se debe a que el oxianión borato $(\text{BO}_3)^{3-}$ está entrando en la estructura sin embargo, para $x=0.2$ presenta un ligero aumento.

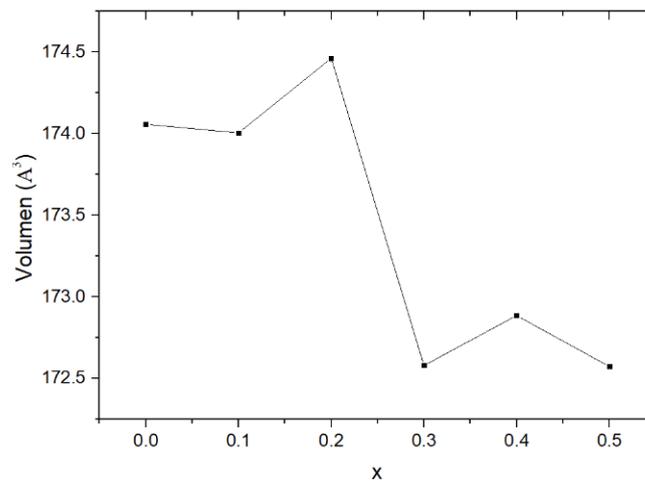


Figura 3.7: Variación del volumen de la estructura del $\text{CaLaBaCu}_{3-x}(\text{BO}_3)_x\text{O}_{7-\delta}$.

3.3. Medidas de susceptibilidad a baja temperatura

Las medidas del momento magnético versus temperatura en un proceso ZFC bajo un campo aplicado de 100Oe y entre las temperaturas de 8-100K usando el MPMS del Quantum Design que tiene un sensor SQUID, es considerado para determinar la temperatura crítica superconductor T_C de la muestra $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_7$ ($x=0.0$) de masa 0.034g. Con el propósito de mostrar en términos de la χ vs T , se utilizó: $\chi=(MM*PM)/(H*m)$ donde MM es el momento magnético en emu, PM el peso molecular de la muestra en g/mol, H el campo magnético aplicado en Oe y m la masa de la muestra en g. En la figura 3.8 se muestra la curva de susceptibilidad magnética versus temperatura, la muestra $x=0.0$ es superconductor debido a que presenta una señal diamagnética. La temperatura en la cual empieza a mostrar sus propiedades superconductoras es $T_C=80\text{K}$, similar a lo reportado en la literatura (Feijoo et al., 2010).

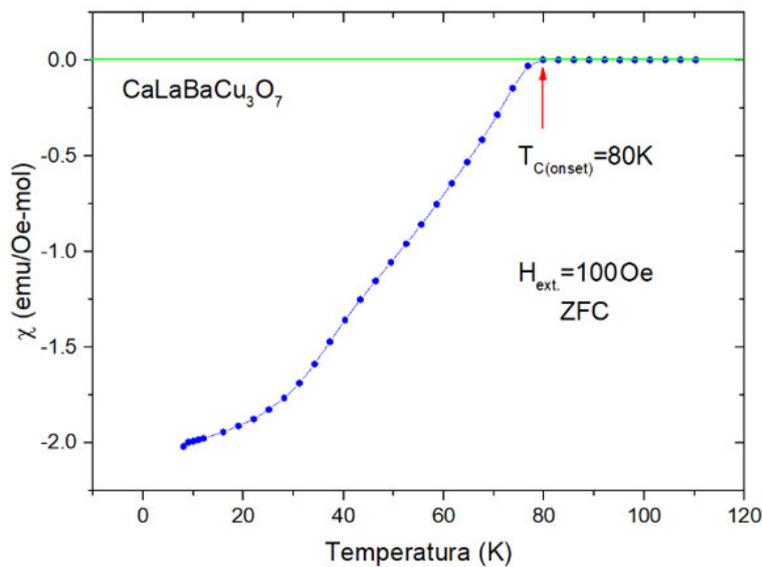


Figura 3.8: Susceptibilidad magnética del $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_7$ ($x=0.0$).

La figura 3.9 muestra las curvas de susceptibilidad magnética versus temperatura de las muestras $x=0.1$, 0.2 , 0.3 y 0.4 obtenidas a partir de las medidas del momento magnético. Todas las muestras resultaron superconductoras debido a que presentan una señal diamagnética. Las temperaturas en el cual las muestras empiezan a mostrar sus propiedades superconductoras son 76K, 73K, 73K y 62K respectivamente. Para la muestra $x=0.5$ la superconductividad desaparece indicando una sobre saturación del

$(\text{BO}_3)^{3-}$ en el $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_7$. Además, las caídas de estas curvas indican la pureza y homogeneidad de la muestra, a mayor cristalinidad y pureza de la muestra, más rápida es la caída.

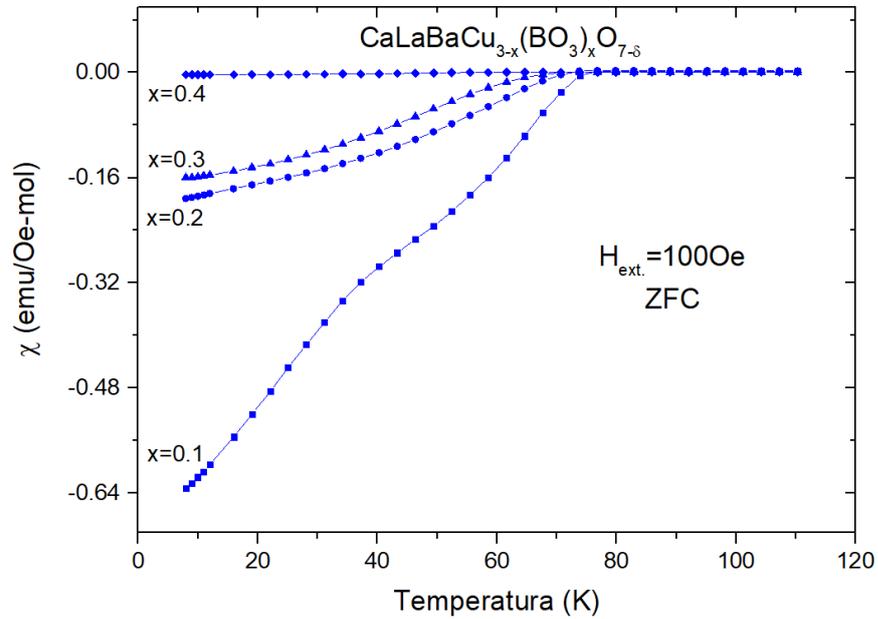


Figura 3.9: Susceptibilidad magnética como función de la temperatura para el $\text{CaLaBaCu}_{3-x}(\text{BO}_3)_x\text{O}_{7-\delta}$.

En la figura 3.10 se muestra la variación de la T_C versus x para el $\text{CaLaBaCu}_{3-x}(\text{BO}_3)_x\text{O}_{7-\delta}$ con $0.0 \leq x \leq 0.4$ se observa una disminución de la T_C a partir de la muestra $x=0.0$ ($T_C=80\text{K}$). La disminución sistemática de la T_C puede deberse a la sustitución del $(\text{BO}_3)^{3-}$ en el lugar del cobre disminuye el número de portadores móviles junto con el desorden en la estructura cristalina creado por la diferencia de radios iónicos entre los iones de B y Cu.

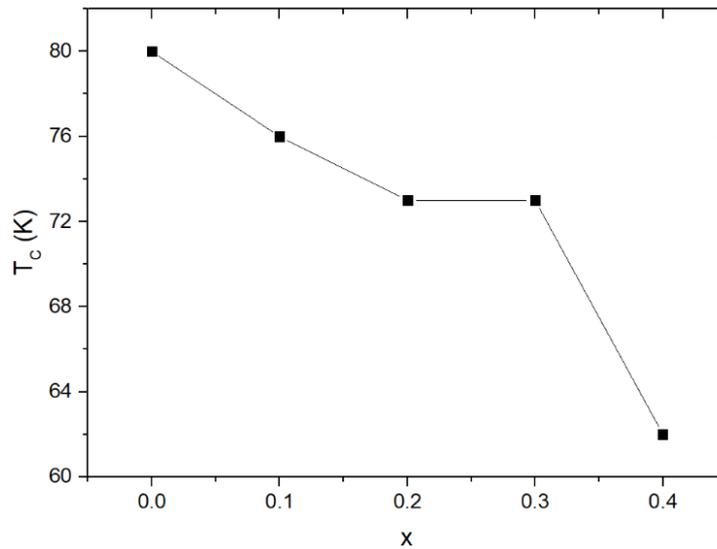


Figura 3.10: Temperatura crítica T_C versus x para el $\text{CaLaBaCu}_{3-x}(\text{BO}_3)_x\text{O}_{7-\delta}$.

Un caso semejante sucedió con el sistema $\text{CaLaBaCu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_7$ con $0.0 \leq x \leq 0.21$ la temperatura de transición superconductor T_C disminuye con el aumento en la concentración de Fe y en otras combinaciones RE:123 (Bustamante et al., 1998).

Para encontrar la J_C ($T=0$) de la muestra $x=0.1$ se tomaron las medidas de las curvas de histéresis realizadas en el MPMS del Quantum Design que tiene un sensor SQUID, a campos magnéticos en el rango de -50kOe a 50kOe en cuatro temperaturas diferentes 10K, 20K, 30K y 40K como se muestra en la figura 3.11. A partir de estas medidas de las curvas de histéresis y usando el modelo de Bean con la fórmula aproximada para granos superconductores $J_C=30\Delta M/d$, donde ΔM está en G y “d” en cm fue estimada la J_C . El diámetro del cristalito “d” encontrado mediante la ecuación de Scherrer $D=0.916\lambda/\beta\cos\theta$, donde λ es la longitud de onda de la Difracción de rayos X en Å, β es el ancho de línea media en radianes y θ es el ángulo de Bragg fue de 24.5nm.

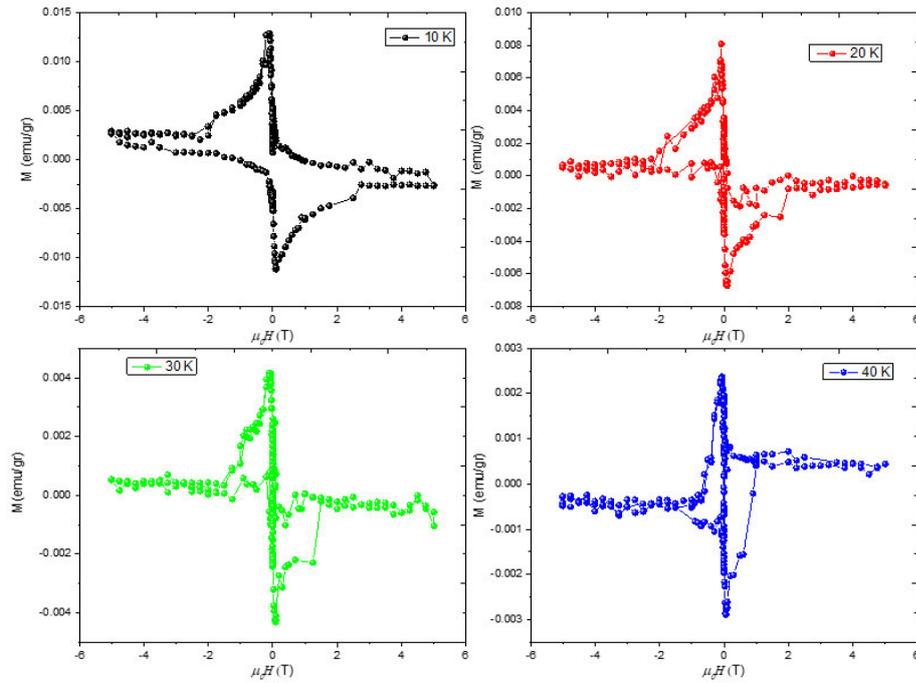


Figura 3.11: Curvas de histéresis de la muestra $x=0.1$ a temperaturas 10K, 20K, 30K y 40K.

La figura 3.12 muestra la J_C de la muestra $x=0.1$, se observa una dependencia fuerte con el campo aplicado, además se nota el efecto pico en la temperatura 10K, este efecto puede estar vinculado con la existencia de las fases secundarias o con las vacancias de oxígenos. Para $T=10K$ una máxima J_C aproximadamente de $172kA/cm^2$ es observada en el efecto pico, seguido de una tendencia decreciente a altos valores de campos externos.

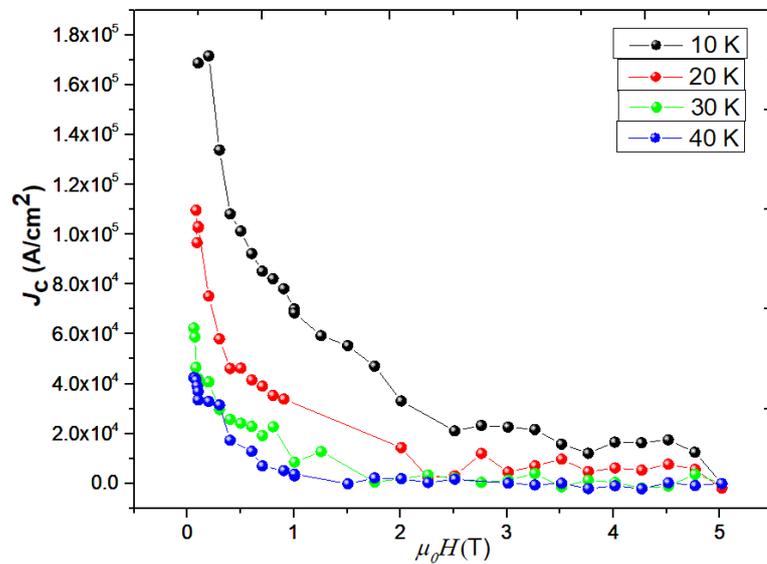


Figura 3.12: J_C de la muestra $x=0.1$.

Para estimar la $J_C(T=0)$ de la muestra $x=0.1$ es conveniente realizar la gráfica J_C versus temperatura tomando en cuenta los datos de las densidades de corrientes críticas de la gráfica 3.12 a distintos valores de campo magnético aplicado, en este caso fueron 1T, 1.5T, 2T y 3T como se muestra en la figura 3.13 y mediante un ajuste a la curva de J_C de acuerdo a la ecuación $J_C(T)=J_0\exp(-T/T_0)$ para cada campo magnético aplicado se obtienen J_0 y T_0 como se indican en la tabla 3.5.

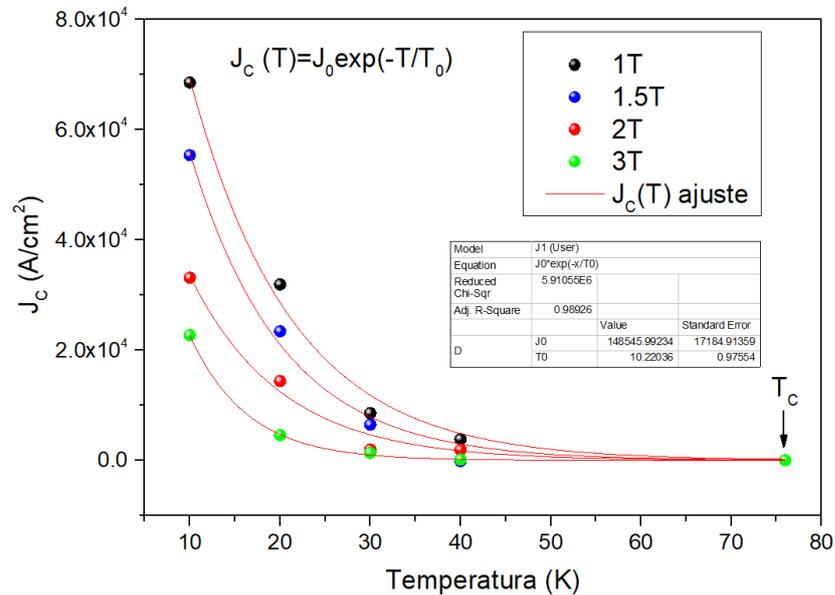


Figura 3.13: $J_C(T)$ de la muestra $x=0.1$.

Tabla 3.5: Densidad de corriente crítica $J_C(T=0)$ de la muestra $x=0.1$ obtenidos de los ajustes a distintos valores de campo magnético aplicado.

$\mu_0 H$ (T)	J_0 (A/cm ²)	T_0 (K)
1	167460.62	11.31
1.5	148545.99	10.22
2	89804.79	10.12
3	109090.69	6.36

También se pudo encontrar el diagrama de fases de $x=0.1$ típico para los superconductores de tipo II, a partir de los campos críticos inferior (H_{C1}), campos irreversibilidad (H_{irr}) y campos críticos superior (H_{C2}) obtenidos de las medidas de las curvas de histéresis a las temperaturas 10K, 20K, 30K y 40K el cual es representado en la figura 3.14. Las diferentes partes del diagrama de fase magnético son explicados a continuación: Cuando el campo externo no excede H_{C1} la muestra $x=0.1$ está en su estado diamagnético (Estado Meissner) donde el flujo magnético es completamente expelido del interior por corrientes superficiales. A diferencia del comportamiento de los superconductores convencionales, los superconductores de alta temperatura crítica presentan características magnéticas peculiares en el Estado Mixto entre H_{C1} y H_{C2} . El diagrama de fase (H,T) para los superconductores de alta T_C contiene una línea de irreversibilidad magnética que distingue entre la fase líquida de flujo, donde los vórtices se mueven libremente, pero producen disipación, y la fase sólida de flujo, donde los vórtices están anclados (Landínez y Roa-Rojas, 2005). A medida que el campo externo tiende a H_{C2} la distancia entre las zonas normales dentro del superconductor tienden a cero y la muestra realiza su transición al estado normal.

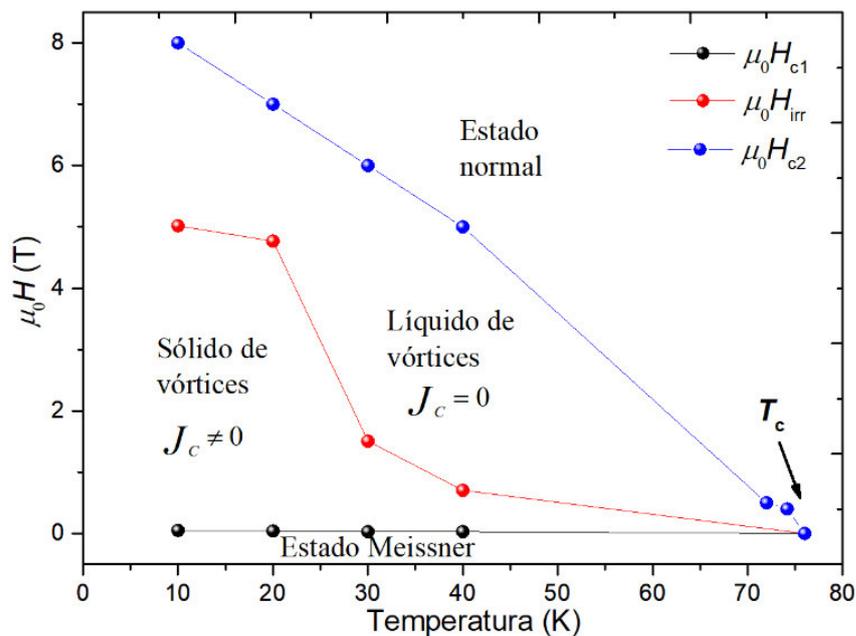


Figura 3.14: Diagrama de fase magnético de la muestra $x=0.1$.

Para describir la línea de irreversibilidad de la muestra $x=0.1$, se usó la ecuación $H_{irr}=H_{irr}(0)[1-(T/T_C)]^n$. Donde $H_{irr}(0)$ es el campo de irreversibilidad a la temperatura $T=0$, T_C es la temperatura crítica y el exponente n da una indicación de las aplicaciones del superconductor. En la figura 3.15, la línea azul representa el mejor ajuste de los datos experimentales a la ecuación de H_{irr} donde hemos usado $T_C=76K$. Los parámetros de ajuste encontrados son: $H_{irr}(0)=8.07T$ y $n=2.69$. El valor del exponente es similar con el $CaLaBaCu_3O_7$ ($n=2.8$) que soporta campos magnéticos más débiles según De Los Santos et al., (2010) y es potencialmente menos aplicativo que el $YBa_2Cu_3O_7$ ($n\approx 1.4$).

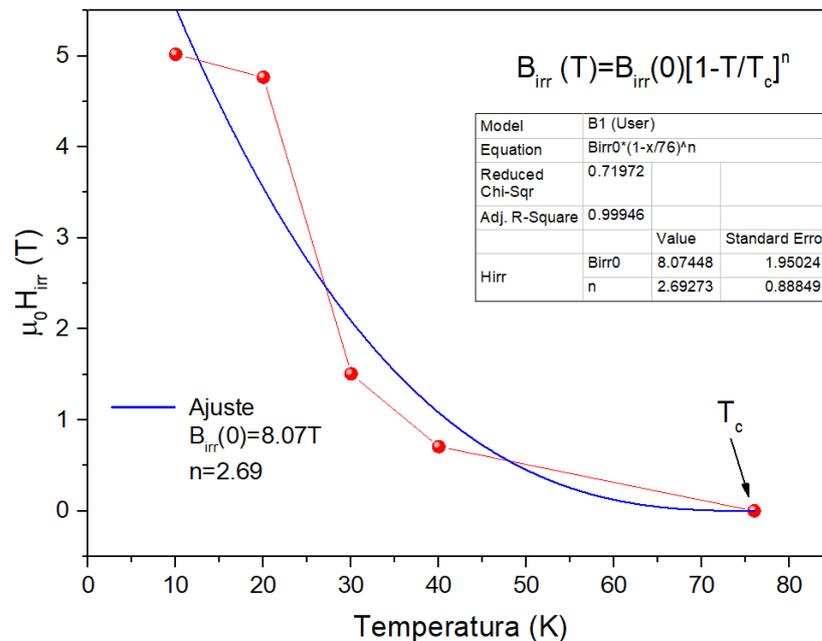


Figura 3.15: Línea de irreversibilidad de la muestra $x=0.1$.

En realidad, el valor del exponente esperado por las teorías de modelo de vidrio de vórtices sugiere un exponente de $n=1.3$. Razón por la cual se hizo un nuevo ajuste de los datos experimentales a la ecuación de H_{irr} con $n=1.3$ y es mostrado en la figura 3.16. Donde el campo de irreversibilidad a la temperatura $T=0$, $H_{irr}(0)=5.4T$.

Por un lado, se pudo determinar los valores de los campos críticos $H_{C2}(0)=9.59T$ y $H_{C1}(0)=0.043T$. Es interesante mencionar el campo crítico superior a la temperatura $T=0$, $H_{C2}(0)$ de la muestra $x=0.1$ es mayor con el $H_{C2}(0)=5.35T$ del $CaLaBaCu_3O_7$ (De Los Santos et al., 2010). Probablemente se deba a la sustitución del $(BO_3)^{3-}$ en el

CaLaBaCu₃O₇. Quiere decir que la sustitución sirve para aumentar la fuerza de anclaje. Otra manera de aumentar la fuerza de anclaje de los vórtices es mediante de la irradiación de las muestras, afirma Zehetmayer et al., (2003) han encontrado que irradiando con neutrones logran modificar los defectos y de esta manera incrementar la fuerza de anclaje y el H_{C2}.

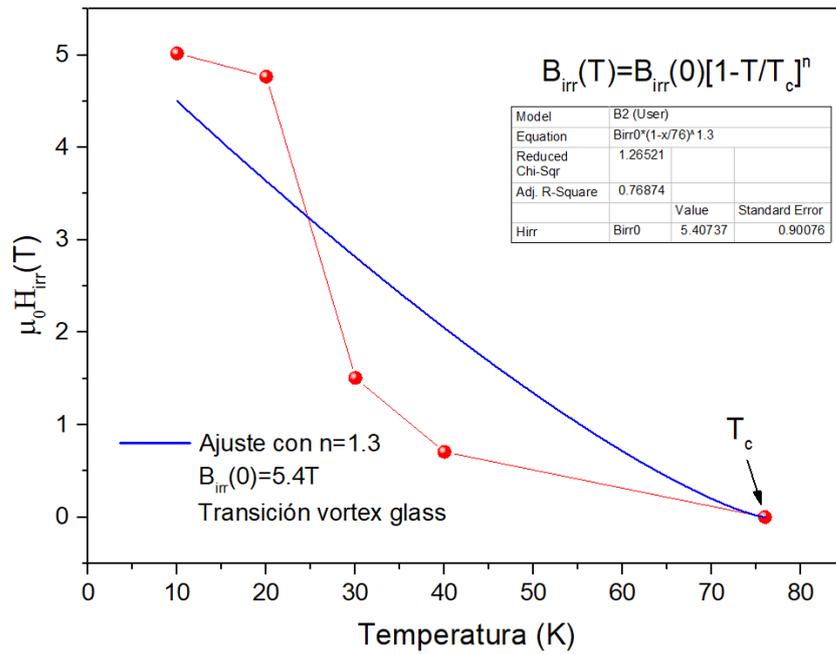


Figura 3.16: Campo de irreversibilidad H_{irr} de la muestra x=0.1.

3.4. Medidas de susceptibilidad a alta temperatura

En la figura 3.17 se muestra las medidas de susceptibilidad magnética en el estado normal de la muestra $x=0.0$ ($\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_7$) obtenidas a partir de las medidas del momento magnético versus temperatura en un proceso ZFC bajo un campo magnético externo aplicado de 5kOe y en el rango de temperaturas de 100–290K usando el MPMS del Quantum Design que tiene un sensor SQUID. Desde la gráfica la susceptibilidad magnética es positiva y sigue la típica ley de Curie-Weiss, $\chi=\chi_0+C/(T-\theta_C)$. Para determinar los parámetros magnéticos χ_0 , C y θ_C de la muestra $x=0.0$ se grafica la χ^{-1} (inversa de la susceptibilidad magnética) versus temperatura donde observamos una desviación del comportamiento lineal por encima de la temperatura 130K de manera que el ajuste de los datos de χ utilizando la ley de Curie-Weiss no es aplicable en este rango. Después de ajustar la gráfica se obtienen los valores $\chi_0=6.49 \times 10^{-4} \text{emu/Oe.mol}$, $C=0.08970 \text{emu.K/Oe.mol}$ que está relacionado con el momento paramagnético efectivo de los iones (μ_{eff}) el cual resulta $0.8467 \mu_B$ y es mayor respecto al valor teórico $0.30 \mu_B$ del átomo de Cu(2) del superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ dado que Ca, La y Ba no tienen momento magnético.

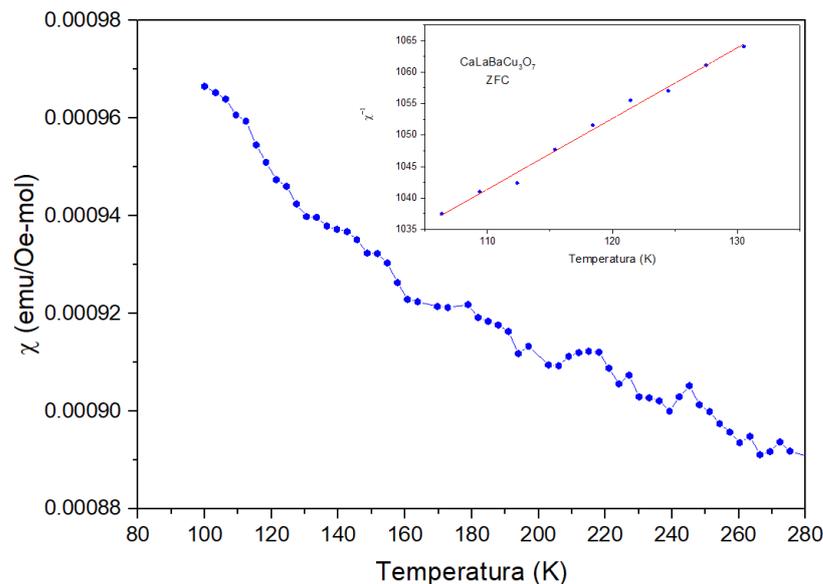


Figura 3.17: Susceptibilidad magnética versus temperatura en el estado normal de $x=0.0$ con campo magnético externo aplicado de 5kOe.

Además, la temperatura de Curie-Weiss es $\theta_C = -178.57\text{K}$, el valor negativo indica acoplamiento antiferromagnético entre los iones en la muestra y es bajo respecto a la θ_C del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -20K esta diferencia es debido a la cantidad de oxígenos en las cadenas Cu-O del $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_7$ es menor comparado con el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.

La figura 3.18 muestra las medidas de χ versus temperatura en el estado normal de las muestras $x=0.1, 0.2, 0.3$ y 0.4 obtenidas a partir de las medidas del momento magnético en un proceso ZFC. Desde la gráfica la χ es positivo y sigue la ley de Curie-Weiss. Señalamos que como los otros átomos no son magnéticos, hemos tenido en cuenta únicamente los momentos magnéticos que están presentes en los sitios de Cu(2) en los planos superconductores (Plakida, 1995).

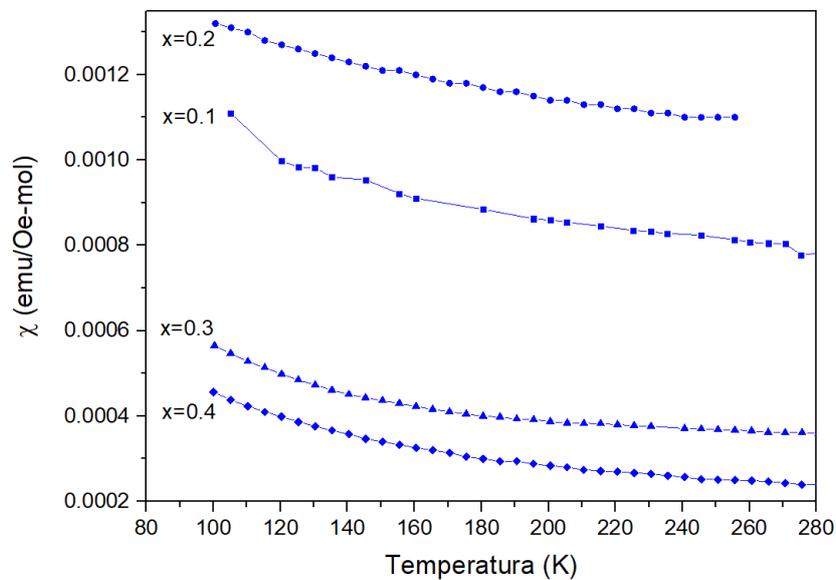


Figura 3.18: Susceptibilidad magnética versus temperatura en el estado normal del sistema $\text{CaLaBaCu}_{3-x}(\text{BO}_3)_x\text{O}_{7-\delta}$ con $x=0.1, 0.2, 0.3$ y 0.4 con campo magnético externo aplicado de 5kOe .

La figura 3.19 muestra χ^{-1} versus temperatura para estas muestras, donde se observa diferentes desviaciones del comportamiento lineal de manera que el ajuste de los datos de χ utilizando la ley de Curie-Weiss no es aplicable en estos rangos de temperaturas.

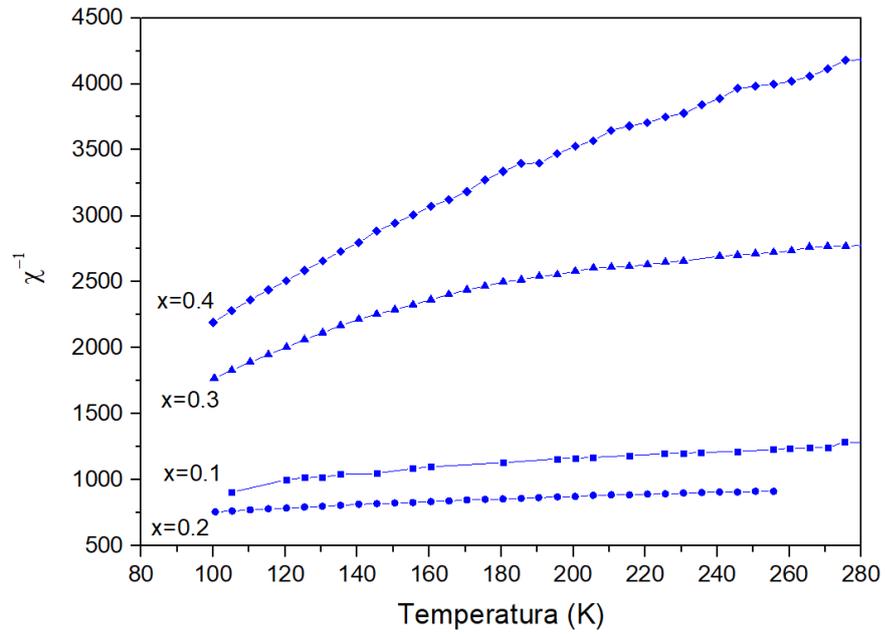


Figura 3.19: Inversa de la susceptibilidad magnética en el estado normal del sistema $\text{CaLaBaCu}_{3-x}(\text{BO}_3)_x\text{O}_{7-\delta}$ con $x=0.1, 0.2, 0.3$ y 0.4 .

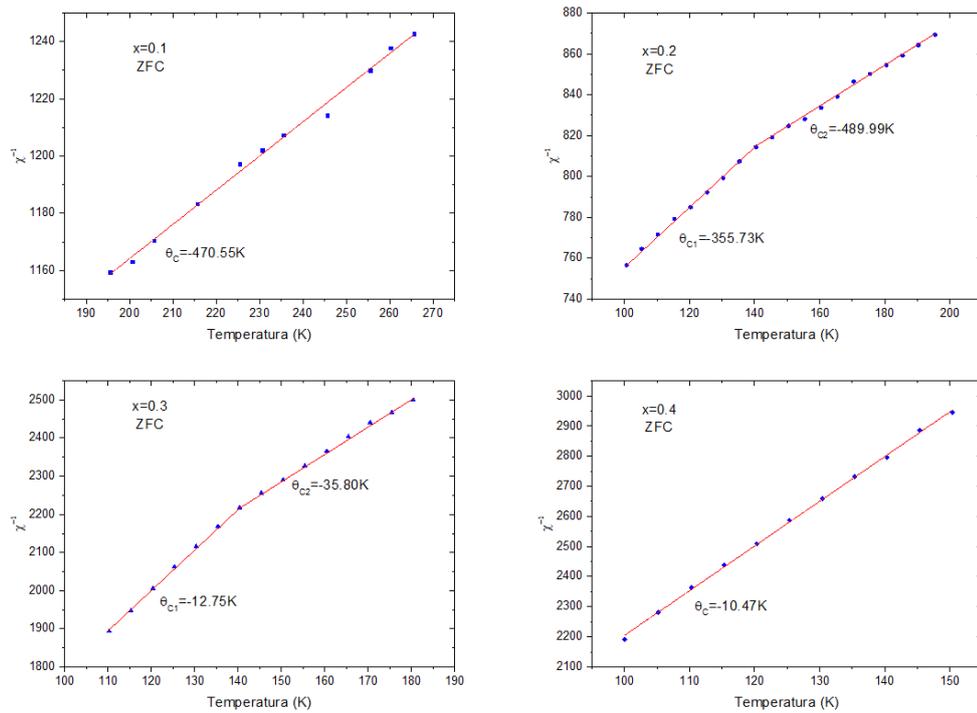


Figura 3.20: Inversa de la susceptibilidad magnética con distintos rangos de temperaturas del sistema $\text{CaLaBaCu}_{3-x}(\text{BO}_3)_x\text{O}_{7-\delta}$ con $x=0.1, 0.2, 0.3$ y 0.4 .

De manera similar como en la muestra $x=0.0$ para determinar el momento magnético del Cu(2) en los planos CuO_2 del bloque activo BA siguiendo ley de Curie-Weiss se realiza la gráfica χ^{-1} versus temperatura, considerando la linealidad en los distintos rangos de temperaturas para este sistema, es mostrado en la figura 3.20. Después de ajustar los datos de χ utilizando ley de Curie-Weiss se obtiene los parámetros magnéticos que se indican en la tabla 3.6.

Tabla 3.6: Parámetros magnéticos obtenidos del ajuste de las curvas de susceptibilidad magnética para el sistema $\text{CaLaBaCu}_{3-x}(\text{BO}_3)_x\text{O}_{7-\delta}$ con $x= 0.1, 0.2, 0.3$ y 0.4 .

x	χ_0 (emu/Oe.mol) $\times 10^{-4}$	C (emu.K/Oe.mol)	θ_C (K)	μ_{eff}/μ_B	m (g)
0.1	2.51	0.40734	-470.55	1.8044	0.032
0.2	1.70	0.52499	-355.73	2.0485	0.031
0.3	1.32	0.04868	-12.75	0.6238	0.043
0.4	0.86	0.04082	-10.47	0.5712	0.043

De acuerdo a los resultados obtenidos, la constante de Curie C decrece con el aumento de los grupos borato. Los valores del momento magnético efectivo μ_{eff} deducido de la constante de Curie C de las muestras $x=0.1, 0.2, 0.3$ y 0.4 están en el intervalo de $0.55\text{--}2.05\mu_B$ para el átomo de Cu(2) los cuales son mayores que el valor teórico de $0.30\mu_B$ para Cu(2) del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Además, los valores negativos de la temperatura de Curie-Weiss θ_C indica un acoplamiento antiferromagnético del Cu(2). En la figura 3.20 para las muestras $x=0.2$ y 0.3 la pendiente cambia dando lugar a temperaturas de Curie-Weiss de -489.99K y -35.80K respectivamente. Y el aumento de θ_C podría entenderse de la reordenación de los átomos de oxígeno según De Los Santos et al., 2012 en la estructura después de la inclusión del grupo borato $(\text{BO}_3)^{-3}$.

Capítulo 4

Conclusiones

- 1.- Mediante el análisis de los patrones de difracción de rayos X del $\text{CaLaBaCu}_{3-x}(\text{BO}_3)_x\text{O}_{7-\delta}$ se lograron identificar las fases presentes y entre ellas en pocas cantidades BaCuO_2 y CuO .
- 2.- Las sustituciones de oxianiones de $(\text{BO}_3)^{-3}$ en el sitio de $\text{Cu}(1)$ del superconductor tetragonal $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_7$ permitieron estabilizar fases ortorrómbicas, a diferencia de la muestra $x=0.0$ que se estabiliza en una fase tetragonal.
- 3.- Se propuso una estructura tetragonal y otra ortorrómbica del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ para realizar los refinamientos por el método de Rietveld de las muestras $x=0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ y 0.5 . En los refinamientos los parámetros de red de las muestras variaron a medida que los oxianiones de $(\text{BO}_3)^{-3}$ entraron en la estructura cristalina.
- 4.- La introducción de oxianiones de $(\text{BO}_3)^{-3}$ en las cadenas de $\text{Cu}(1)\text{-O}$ para el sistema $\text{CaLaBaCu}_{3-x}(\text{BO}_3)_x\text{O}_{7-\delta}$ tienden a disminuir el volumen de la estructura cristalina. Sin embargo, el volumen para la muestra $x=0.2$ presenta un ligero aumento.
- 5.- Los oxianiones de $(\text{BO}_3)^{-3}$ ingresaron en la estructura en el sitio del $\text{Cu}(1)$ lográndose disminuir la temperatura crítica hasta un valor de 62K para la muestra $x=0.4$, creando átomos de $\text{Cu}(2)$ con números de coordinación 4 y 5 sobre los planos de CuO_2 en el bloque activo BA.
- 6.- Las curvas de susceptibilidad magnética del sistema $\text{CaLaBaCu}_{3-x}(\text{BO}_3)_x\text{O}_{7-\delta}$

revelan que todas las muestras son superconductoras. Excepto la muestra $x=0.5$ donde la superconductividad desaparece, indicando una sobre saturación del oxianión $(\text{BO}_3)^{-3}$ en el sistema mencionado.

7.- Una probable causa de la disminución de la temperatura crítica T_c en el sistema $\text{CaLaBaCu}_{3-x}(\text{BO}_3)_x\text{O}_{7-\delta}$ serían las sustituciones de oxianiones de $(\text{BO}_3)^{-3}$ en el sitio de cobre del superconductor $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_7$ crean un desorden en la estructura cristalina debido a la diferencia de radios iónicos entre los iones de boro y cobre.

8.- Se estimaron la J_c ($T=0$) de la muestra $x=0.1$ a distintos valores de campo magnético aplicado. También con las cantidades H_{C1} , H_{irr} y H_{C2} adquiridos desde las curvas de histéresis a las temperaturas 10K, 20K, 30K y 40K se pudo construir el diagrama de fases de $x=0.1$.

9.- En la región normal, las muestras $x=0.0, 0.1, 0.2, 0.3$ y 0.4 siguieron un comportamiento de ley de Curie-Weiss, donde los μ_{eff} de los átomos de cobre $\text{Cu}(2)$ de estas muestras son mayores en comparación con el átomo de $\text{Cu}(2)$ del superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.

Apéndice

Publicaciones en revistas científicas



Available online at www.sciencedirect.com

SciVerse ScienceDirect

Physics Procedia 36 (2012) 354 – 359

Physics

Procedia

Superconductivity Centennial Conference

The irreversibility line and Curie-Weiss temperature of the superconductor $\text{LaCaBaCu}_{3-x}(\text{BO}_3)_x$ with $x=0.2$ and 0.3

L. De Los Santos Valladares^{a,b*}, A. Bustamante Dominguez^c, R. Bellido Quispe^c,
W. Flores Santibañez^c, J. Albino Aguiar^d, C.H.W. Barnes^a, Y. Majima^{b,e}

^a Cavendish Laboratory, University of Cambridge, J.J. Thomson Av., Cambridge CB3-0HE, United Kingdom.

^b Materials and Structures Laboratory, Tokyo Institute of Technology, 4259 Nagatsuta-cho, Midori-ku, Yokohama 226-8503, Japan

^c Laboratorio de Superconductividad, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Ap. Postal 14-0149, Lima, Peru.

^d Laboratorio de Supercondutividade e Materiais Avançados, Universidade Federal de Pernambuco, 50670-901 Recife-PE, Brazil.

^e CREST, Japan Science and Technology Agency JST, 1259 Nagatsuta-cho, Midori-ku, Yokohama 226-8503, Japan.

Abstract

$\text{LaCaBaCu}_3\text{O}_7$ is a high critical temperature superconductor (HTS) below the $T_c = 80$ K and its structure is similar to that of YBCO. In this work we study the effect in the irreversibility line and the Curie-Weiss temperature of this superconductor after borate $(\text{BO}_3)^{3-}$ doping ($\text{LaCaBaCu}_{3-x}(\text{BO}_3)_x\text{O}_{7-5x}$ $x=0.2$ and 0.3). Interestingly, borate doping enhances the irreversibility line and this effect is probably caused from alteration of the arrangement of the oxygen atoms in the crystalline structure. Moreover, the Curie-Weiss temperature (T_C) in the normal state increases with doping concentration. Calculated T_C for pure $\text{LaCaBaCu}_3\text{O}_7$ is around -98K, this value increases to -75 and 49 K for $x=0.2$ and 0.3 respectively and indicating transition from antiferromagnetic to ferromagnetic coupling between ions in the structure. This study provides additional data for the magnetic characteristics of doped like-123 crystalline structures with oxyanions.

© 2012 Published by Elsevier B.V. Selection and/or peer-review under responsibility of the Guest Editors.

Keywords: $\text{LaCaBaCu}_3\text{O}_7$; High Temperature Superconductor; Irreversibility line in superconductors, Curie-Weiss temperature.



Preparation and characterization of the superconductor $\text{CaLaBaCu}_{2.8}(\text{BO}_3)_{0.2}\text{O}_{6.4}$ compound

D. Angel Bustamante^{a,*}, Q. Richard Bellido^a,
V. Luis De Los Santos^a, J.C. González^b

^a *Lab. Superconductividad, Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Mayor de San Marcos,
Ap. Postal 14-0149, Lima, Peru*

^b *Institut de Ciència de Materials de Barcelona - CSIC, Campus de la UAB, Bellaterra E-08193, España*

Abstract

We report the study of the $\text{CaLaBaCu}_{2.80}(\text{BO}_3)_{0.2}\text{O}_{6.4}$ -compound which is superconductor at the critical temperature of 68 K. This compound was prepared by the solid state reaction method under normal conditions of pressure and temperature, replacing a percentage of copper ($x = 6.7\%$) from $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (La1113) by the oxianion borate $(\text{BO}_3)^{3-}$. T_c onset was determined by measurements of magnetic susceptibility by using a SQUID detection system. The X-ray Rietveld analysis of this compound can be characterized by orthorhombic symmetry (Pmmm).
© 2004 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Borate; Rietveld refinement

Bibliografía

Akinaga, M., (1997). *Physica C* 282-287, 1139–1140.

Awana, V. P. S., J. Horvat, H. K. Liu, S. X. Dou, Rajvir Singh, A. V. Narlikar, M. P. Das, (1998). *Physica C* 301, 205–214.

Beno, M., L. Soderholm, D. W. Capone, D. G. Hinks, J. D. Jorgensen, J. D. Grace and Ivan K. Schuller, (1987). *Appl. Phys. Lett*, Vol 51, N° 1, p. 57-59.

Boudali, A., (2009). “First principles study of structural, elastic, electronic and thermal properties of SrTiO₃ perovskite cubic”. *Physics Letters A*, 373(8-9): p. 879-884.

Barinotto, V., Bram L. Willems, Angel Bustamante D., Luis De Los Santos V., Juan Gonzalez G, (2004). *Physica C* 408-410, 58-59.

Bustamante Domínguez, A., (1996). “Estudio por Espectroscopía Mössbauer de cerámicas relacionadas ao sistema 57Fe: Y-Ba-Cu-O contendo oxianiones”, Tesis de Doctorado, CBPF.

Bustamante Domínguez, A., J. Albino Aguiar y David A. Landinez Tellez, (1998). *Revista de Investigación de Física*, 1: 26-36.

Bustamante Domínguez, A., V. H. Barinotto C., J. Flores Santibáñez y F. García, (2000). *Physica C* 341-348, 635–636.

Bustamante, A., Q. Richard Bellido, V. Luis De Los Santos, J. C. Gonzalez, (2004). *Physica C* 408-410, 884-885.

Bustamante A., Luis De Los Santos V., Bram L. Willems, Víctor H. Barinotto C., Juan C. González G., Xavier Obradors, (2006). *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 67, 594–596.

Castro, H., (1995). “Dynamics of magnetic field penetration in high temperature superconductors”, Lausanne: Universite de Lausanne.

Cullity, B. D., (2001). “Elements of X-ray diffraction”. Prentice Hall, 3a Edición.

Chen, Xiao-Dong, Sang Young Lee, John P. Golben, Sung-ik Lee, R. D. McMichael,

- Yi Song, Tae W. Noh and J. R. Gaines, (1987). *Rev. Sci. Instrument.* 58, 1565-1571.
- De Los Santos Valladares, L., (2010). “Preparación y caracterización del sistema $\text{LaCaBaCu}_{3-x}(\text{PO}_4)_x\text{O}_{7-\delta}$ con $0.0 \leq x \leq 0.6$ ”, Tesis de Maestría en física, UNMSM.
- De Los Santos Valladares, L., A. Bustamante Dominguez, R. Bellido Quispe, W. Flores Santibañez, J. Albino Aguiar, C. H. W. Barnes, Y. Majima, (2012). *Physics Procedia* 36, 354-359.
- De Los Santos, L., D. Angel Bustamante, S. Jesus Flores, G. Juan C. Gonzalez, (2004). *Physica C* 408-410, 44-45.
- De Los Santos, L., D. Angel Bustamante, G. Juan Gonzalez, S. Jesus Flores, Xavier Obradors, (2006). *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 67, 605–609.
- De Los Santos, L., Angel Bustamante D., J. C. Gonzalez, Juan Feijoo L., Ana Osorio A., Thanos Mitrelias, Yutaka Majima and Crispin H. W. Barnes, (2010). *The Open Superconductors Journal*, 2, 19-27.
- Díaz Sandoval, Andrés Néstor, (2017). “Fase estabilizada del compuesto $\text{YSr}_2\text{Cu}_{2.79}(\text{SO}_4)_{0.21}\text{O}_{7-\delta}$ por presión química y fase superconductoras $[\text{Y}_{0.84}\text{Sr}_{0.16}]\text{Sr}_2\text{Cu}_{2.78}(\text{SO}_4)_{0.22}\text{O}_{7-\delta}$ ”, Tesis de Maestría en Física, UNMSM.
- Feijoo, J., A. Bustamante, L. De Los Santos, B. L. Williams, A. Osorio y J. C. González, (2010). *Rev. Soc. Quím. Perú.* 76 (1).
- Gonzalez Gonzalez, Juan Carlos, (2001). “Preparación y caracterización de cerámicas superconductoras del sistema 123 conteniendo fosfatos”, Tesis de Maestría en Física, UNMSM.
- Gonzalez, J. C. y A. Bustamante, (2013). *Revista de Investigación de Física* 16, 131602105.
- Gunasekaran, R., J. V. Yakhmi and R. M. Iyer, (1993). *Physica C* 208, 143-148.
- Guzmán, O., Paz Del Ángel, A. Montoya, P. Bosch, D. R. Acosta, A. Ruano, H. Rojas, J. M. Domínguez, C. Falcony, (1987). *Revista del Instituto Mexicano del Petróleo.* Vol. XIX, N° 4, p. 50-58.
- Hauck, J. and K. Miku, (1995). *Supercond. Sci. Technol.* 8, 374-381.
- Ikeda, K., Masakatsu Nagata, Minoru Ishihara, Shintaro Kumazawa, Takashi Shibayama, Akihiko Imagawa, Tohru Sugamata, Hiroyuki Katoh, Nobuyuki Momozawa, Kikuo Umezawa and Kohtaro Ishida, (1988). *Japanese Journal of Applied Physics* Vol. 27, N° 2, pp. L202-L205.
- Kikuchi, M., Y. Syono, A. Tokiwa, K. Oh-Ishi, H. Arai, K. Hiraga, N. Kobayashi, T. Sasaoka and Y. Muto, (1987). *Japanese Journal of Applied Physics.* Vol. 26 N° 6, pp. L1066 –L1069.

Kistenmacher, T., W. A. Bryden, J. S. Morgan, K. Moorjani, Y. W. Du, Z. Q. Qiu, H. Tang and J. C. Walter, (1987). *Phys. Rev. B* 36 8877.

Kuwahara, Y., H. Oyanagi, H. Yamaguchi, Y. Nishihara, Y. Okajima, K. Yamaya and M. Aono, (1992). "Local structure and valence states in $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_y$ studied by X-ray absorption spectroscopy". *Advances in Superconductivity-V*, 77-80.

Krabbes, G., Günter Fuchs, Wolf-Rüdiger Cander, Harido May, and Ryszard Palka, (2006). "High temperature superconductor bulk materials". Wiley-VCH Verlag GmbH-Co. KGaA, Weinheim, ISBN: 3-527-40383-3.

Landínez D. y Jairo Roa-Rojas, (2005). *Revista Colombiana de Física*, Vol. 37, N° 1, 250-253.

Lera, F., A. Badia, L. A. Angurel, G. F. De La Fuente, C. Rillo, J. Bartolomé, R. Navarro, (1991). *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* 30, 6, 449-454.

Park Ch. and Robert L. Snyder, (1995). "Structures of high-temperature cuprate superconductors". *J. Am. Ceram. Soc.* 78(12) 3171-94.

Poole, Ch., H. A. Farach, R. J. Creswick and R. Prozorov, (2007). "Superconductivity", Second edition, Academic Press, ISBN: 978-0-12-088761-3.

Plakida, Nikola M., (1995). "High-temperature superconductivity: Experiment and theory". Chap. 3, page. 43. Ed. Springer Verlag.

Plakida N., (2010). "High-temperature cuprate superconductors". Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

Santoro, A. et al., (1987). *Mater. Res. Bull.*

Shaked, H., P. M. Keane, J. C. Rodriguez, F. F. Owen, R. L. Hitterman and J. D. Jorgensen, (1994). "Crystal structures of the high- T_c superconducting copper-oxides". Ed. Elsevier Science B. V.

Shi, D., (1995). "High-temperature superconducting materials science and engineering, new concepts and technology", University of Cincinnati, USA: Pergamon.

Slater, P. R., C. Greaves and M. Slaski, (1994). *Physica C* 235-240, 741-742.

Stout G. H., Jensen L. H., (1989). "X-ray structure determination: A practical guide". 2nd ed. Wiley-Interscience: New York.

Tarascon, J. M., L. H. Greene, W. R. McKinnon, G. W. Hull, and T. H. Geballe, (1987). *Science* 235, 1373.

Vanderah, T., (1992). "Chemistry of superconductor materials: Preparation, chemistry, characterization and theory". Chap. 1, p. 52, Ed. Noyes publications.

Wu, M., J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang y C. W. Chu, (1987). Phys. Rev. Lett. 58, 908.

Yagi, T., Domon M., Okajima Y. and Yamaya K, (1991). Physica C 173, 453.

Young, R. A., Allen C. Larson and C. O. Paiva-Santos, (1999). "DBWS-9807a User's Guide" 17.5.99.

Zehetmayer, M., M. Eisterer, H. W. Weber, J. Jun, S. M. Kazakov, J. Karpinski, (2003). Physica C 388-389, 159-160.

Zhu, W., J. J. Yue, Y. Z. Huang and Z. X. Zhao, (1993). Physica C 205, 118-122.