

CORRELACIÓN ENTRE LA ESTRUCTURA CRISTALINA Y LA T_c EN UN SUPERCONDUCTOR DE ÓXIDO DE COBRE: EL CASO $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_y$

J. Feijoo^a, A. Bustamante^a, L. De Los Santos^b, B.L. Williams^a, A. Osorio^c,
y J.C. González^{d*}

RESUMEN

Estudiamos el superconductor denominado $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_y$, preparado mediante las técnicas: reacción de estado sólido y precipitación; correlacionando sus estructuras cristalinas con la temperatura crítica superconductor a través de los resultados del refinamiento Rietveld de los difractogramas de rayos X en polvo, difracción de electrones, microscopía electrónica de barrido y susceptibilidad magnética.

Palabras clave: óxido de cobre superconductor, $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_y$

CORRELATION BETWEEN CRYSTALLINE STRUCTURE AND THE T_c IN A COPPER OXIDE SUPERCONDUCTOR: THE CALABACU₃O_y CASE

ABSTRACT

We studied the so-called $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_y$ superconductor, which was prepared by two techniques: solid state reaction and precipitation; correlating their crystalline structures and superconducting critical temperature by means of the results of the Rietveld refinement of powder X-ray diffraction patterns, electron diffraction, scanning electron microscopy and magnetic susceptibility.

Key words: copper oxide superconductor, $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_y$

INTRODUCCIÓN

La química sustitutiva en los materiales superconductores¹, mediante los reemplazos aliovalentes de cationes y/o aniones en la celda unitaria, produce una presión química interna² capaz de alterar la ocupancia y posición de los átomos en los bloques de reserva de carga o en los planos superconductores de CuO_2 ³. Esta presión química posee una directa influencia sobre la temperatura crítica superconductor (T_c), llevando al material de un estado superconductor a un estado semiconductor o quizás, de una mayor T_c . La transferencia interna de carga entre los planos superconductores de CuO_2 y los reservorios de carga, es un factor dominante que controla la T_c ; por ejemplo, una variación del contenido de oxígeno en el óxido cerámico superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (Y123) a valores de oxígeno 6,4 conlleva a una transición no solamente de fase hacia el estado semiconductor sino también estructural⁴ (ortorrómbico a tetragonal).

^{a*} Laboratorio de Superconductividad, Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Ap. Postal 14-0149. Lima, Perú.

^b Cavendish Laboratory, Department of Physics, University of Cambridge, J.J Thomson Ave. Cambridge CB3 0HE. Reino Unido.

^c Grupo Sol-gel. Facultad de Química e Ing. Química. Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Av. Venezuela S/N, Lima 1, Perú. aosorioa@unmsm.edu.pe

^d Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla – CSIC. Av. Américo Vespucio 49. Sevilla 41092. España. juanc.gonzalez@icmse.csic.es.

Los trabajos de Knizhnik⁵ y Fu⁶ reportan que durante la síntesis de la fase denominada “CaLaBaCu₃O_y” fue posible lograr reemplazos aliovalentes en los sitios de los átomos La³⁺ y Ba²⁺ por Ca²⁺ y La³⁺, respectivamente; dicho resultado fue confirmado mediante refinamientos de difracción de neutrones. Más aún, Fu manifiesta que el ion Ca²⁺ encaja mucho mejor en sitio de La³⁺ con coordinación 8 que en el sitio de Ba²⁺ con coordinación 10. Pero también en la literatura encontramos los trabajos de refinamiento de difracción de neutrones de Samal⁷ y Awana⁸ que muestran resultados sobre los reemplazos aliovalentes en la síntesis de dicho compuesto donde los átomos de Ca²⁺ y La³⁺ dopan el sitio de Ba²⁺ con unas fracciones de Ca²⁺ entre el 7 y 27%. Entonces, no resulta claro si el átomo de Ca²⁺ substituye o no el sitio de bario. Los reemplazos aliovalentes sobre el sitio de bario producen una aleatoriedad y vacancias en los sitios de oxígeno de las cadenas metálicas de Cu(1)-O en los bloques de reserva de carga; este hecho puede producir una disminución en la concentración de los huecos y por ende en la temperatura crítica superconductor.

Un hito interesante sobre el compuesto CaLaBaCu₃O_y es su cristalización en una estructura tetragonal a pesar de su contenido de oxígeno cercano a 7, pues en el óxido cerámico Y123 si la estructura es tetragonal (YBa₂Cu₃O₆)⁹ no presenta el fenómeno de la superconductividad. El CaLaBaCu₃O_y muestra una estructura laminar de cationes y aniones como se ilustra en la figura 1, donde se representa la sustitución parcial de los cationes de La³⁺ y Ba²⁺ por Ca²⁺ o La³⁺/Ca²⁺. Este compuesto tiene una celda unitaria semejante a la celda del Y123 pero con una T_c=80K¹⁰. Para la nomenclatura de los átomos hemos utilizado la misma notación de los átomos de Y123 los cuales se encuentran descritos en la tabla I de la referencia 11, con la única diferencia en los sitios de oxígeno O(2) y O(3) en la simetría ortorrómbica se transforma ahora en el sitio O(2) por la simetría tetragonal, y los sitios de oxígeno O(1), en el plano basal, presentan un valor de ocupancia promedio igual a 0,5, como se observa en los átomos de oxígenos con dos tonos en la figura 1.

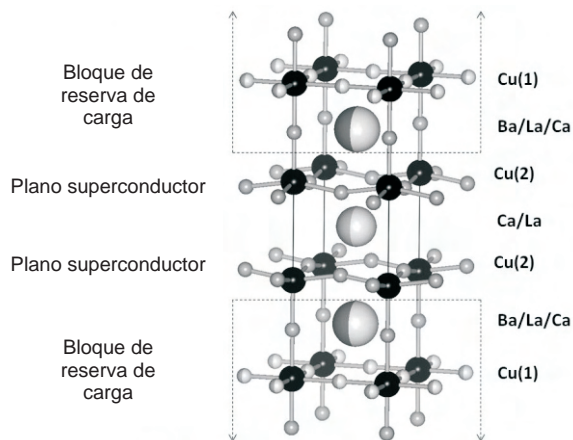


Figura 1. Estructura de la celda unitaria del CaLaBaCu₃O_y donde se muestran los planos superconductores de CuO₂ y los bloques de reserva de carga.

En este trabajo estudiamos el rol de las co-sustituciones aliovalentes en la estructura cristalina del CaLaBaCu₃O_y, debido a la controversia sobre el dopaje de Ca²⁺ en el sitio de Ba²⁺, y sus efectos sobre la superconductividad en muestras preparadas por dos métodos: el físico,

denominado reacción de estado sólido y el químico, llamado precipitación, correlacionando la estructura con la temperatura crítica superconductor.

PARTE EXPERIMENTAL

La preparación y síntesis del óxido cerámico superconductor denominado $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_y$ se encuentra claramente descrita en las referencias 10 y 12 para los métodos de reacción de estado sólido y precipitación, respectivamente. Brevemente, en el primer método se mezcló los óxidos precursores para luego someterlos a dos procesos de calcinado de 950 °C y seguidamente un proceso de sinterizado a 575 °C en atmosfera de oxígeno repitiendo estos pasos dos veces más, con sus etapas intermedias de molienda y empastillamiento. El segundo método consistió en la obtención de un precursor a base de oxalatos, a través de reacciones químicas con precipitación controlada cuyo tratamiento térmico contó con un solo proceso de calcinado y sinterizado a 950 °C en atmósfera oxidante.

Los difractogramas de rayos X en polvo fueron refinados mediante el método de Rietveld¹³ por medio del programa FullProf¹⁴ versión 2001. Los datos fueron colectados a temperatura ambiente en un rango de difracción $2\theta = 10^\circ - 80^\circ$, con un paso de $\Delta 2\theta = 0,02^\circ$ mediante el uso de un difractómetro *Rigaku* HGZ de configuración compacta en geometría *Bragg-Brentano*. Se utilizó las radiaciones $\text{Cu-K}\alpha 1$ y $\text{Cu-K}\alpha 2$ correspondiendo a longitudes de onda de 1,54050 Å y 1,54430 Å, respectivamente, con una relación de intensidades igual a 0,50. El fondo del espectro de rayos X en polvo fue refinado utilizando una ecuación polinómica de quinto grado. Para describir los perfiles de las reflexiones fue utilizada una función pseudo-Voigt¹⁵. No se aplicaron correcciones por absorción o microabsorción. Los valores R (R_p , R_{wp} y R_{exp}) así como el parámetro S (bondad del ajuste) fueron utilizados como criterios numéricos de convergencia para el refinamiento. La definición de los parámetros R's y S se encuentran descritos en la referencia 13. Para asegurar la convergencia de los parámetros estructurales, el refinamiento Rietveld fue realizado siguiendo el orden descrito en la referencia 16.

Las imágenes de microscopía electrónica fueron obtenidas mediante un microscopio electrónico de barrido con cañón de emisión de campo (SEM-XL30 FEG) con un detector EDX (*Energy Dispersive X-ray*) enfriado con LN_2 . La cerámica superconductor en polvo se dispersó sobre una rejilla de *holey carbon* de 200 Mesh; luego se la insertó en la columna de un microscopio de transmisión de la firma FEI Phillips Tecnai 20, con un voltaje de 200keV ($\sim 0,027\text{Å}$), con fuente de LaB_6 y cámara CCD. Para la indexación de los patrones de difracción de electrones se utilizó el programa Eje-Z de la Universidad de Cádiz¹⁷. Además se utilizó el programa VICS-II (*visualization of crystals structures - II*)¹⁸ para dibujar la estructura del compuesto. Finalmente, las medidas magnéticas fueron realizadas en un magnetómetro del tipo MPMS (*Magnetic Property Measurement System*) con dispositivo SQUID de la firma *Quantum Design* aplicando un campo de intensidad magnética externo de decenas de *Oersteds* en un rango de temperaturas de 5 a 100 K para un proceso de medida denominado enfriamiento en campo nulo (*Zero Field Cooling*)¹⁹.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La figura 2 muestra los difractogramas de rayos X en polvo para las muestras preparadas por el método de reacción de estado sólido (RES) y técnica de precipitación (SG), respectivamente. Puede observarse una buena cristalinidad de las muestras. El indexado de las reflexiones se realizó utilizando los valores del archivo PDF (*Powder Diffraction File*) # 46-0580 correspondiente al óxido cerámico denominado $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_y$; ninguna reflexión permanece

sin ser identificada. En la figura 2b se puede apreciar la presencia de fases espurias en el rango de $28^\circ < 2\theta < 40^\circ$. En la tabla 1 se presentan las posibles fases espurias en la síntesis del compuesto llamado "CaLaBaCu₃O_y" como manifiesta también en su trabajo De Leeuw¹⁰. En el proceso de refinamiento se incorporaron las fases espurias, observándose si éstas producían un cambio significativo en los valores de R y S. Por otro lado, la reflexión de máxima intensidad, (103), que corresponde a un valor de $2\theta = 32,658^\circ$, según el PDF # 46-0580 en la muestra preparada por la técnica de precipitación (figura 2d) presenta un error porcentual en la posición 2θ casi nulo ($< 0,01\%$), mientras que la muestra preparada por la técnica de reacción de estado sólido también presenta una mínima desviación de la reflexión (103) del orden de 0,3% (figura 2c).

Tabla 1. Fases espurias conocidas de la fase CaLaBaCu₃O_y

Fase	Simetría	Grupo espacial	Estructura	PDF
CaO	Fm-3m	225	Cúbica	01-1160
Ca ₂ CuO ₃	Immm	71	Ortorrónica	34-0282
CuO	C1/c	9	Monoclínica	05-0661
BaCuO ₂	I432	211	Cúbica	30-0123

La estequiometría del Ba²⁺ en la fórmula química del llamado CaLaBaCu₃O_y es de un valor igual a 1 que no corresponde a la estequiometría real, pues en la celda unitaria se encuentran 2 átomos de bario; esta primera estequiometría está relacionada con la tradición de citar a esta familia de superconductores¹⁰ y nosotros no iremos en contra de la tradición, pero escribiremos la composición correcta de cationes. Se inició los pasos preliminares al refinamiento Rietveld final sobre el espectro de rayos X de la muestra preparada mediante la técnica de precipitación; se realizó una cuidadosa exploración del contenido nominal de los cationes en la estructura (por medio de tres ciclos de refinamiento); se utilizó la estequiometría inicial de cationes Ca_{0,50}La_{0,50}Ba₂Cu₃, los parámetros de celda del PDF # 46-0580 y las posiciones atómicas de los cationes para el compuesto tetragonal YBa₂Cu₃O₆⁹; además, se consideró las ocupancias de los átomos de lantano y calcio se encontraban al 50% y del bario al 100%, mientras el resto de cationes (cobre) se consideró el 100% de ocupación. Por otro lado, la ocupancia de los aniones oxígenos O(2) y O(4) se consideró al 100%, pero el oxígeno O(1) al 50%, no se realizó ningún refinamiento de los valores de posición de los átomos en la estructura ni los parámetros de celda ni tampoco a los valores de U,V,W (U=0, V=0, W=0.007, constante). Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 2, donde el contenido nominal de cationes Ca_{0,80}La_{0,20}Ba_{1,60}Ca_{0,20}La_{0,20}Cu₃ se utilizó como punto de partida. Además, como se aprecia en la tabla 2, la introducción del átomo de calcio en el sitio de bario, cambia significativamente los valores R más que la propia introducción del átomo de lantano. La calidad de la correlación entre las reflexiones observada y calculada en el método de Rietveld está cuantificada por los factores R y S¹³. Solamente se ha realizado refinamiento Rietveld de las posiciones de los átomos de oxígeno pero no así de sus valores de ocupancia, pues los átomos de oxígeno poseen una menor sección eficaz de dispersión de rayos X que los cationes Ba²⁺, La³⁺, Ca²⁺, Cu²⁺ y Cu¹⁺.

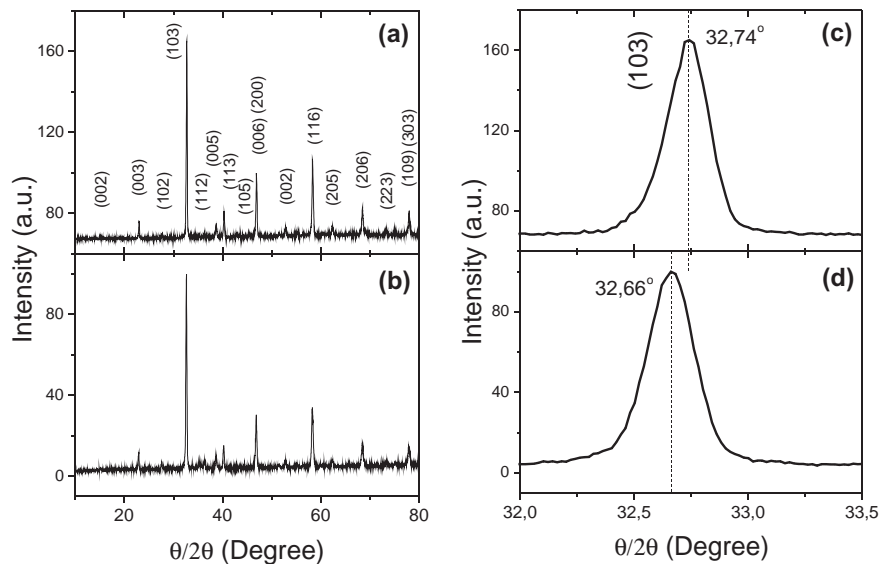


Figura 2. Difractogramas de rayos X en polvo de la muestra $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}$, preparado por (a) reacción de estado sólido, y (b) técnica de precipitación. Reflexión (103) centrado en c) $2\theta^{\text{RES}}=32,74^\circ$ y (d) $2\theta^{\text{SG}}=32,66^\circ$.

Puede inferirse de la tabla 3, la presencia efectiva de átomos de calcio y lantano en la cosustitución del sitio de bario. El compuesto presenta unos valores de cosustitución similares, SG: Ca^{2+} (9,8%), La^{3+} (13,2%); y RES: Ca^{2+} (10,7%), La^{3+} (10,3%) derivándose una ocupancia de átomos de bario de 1,54 y 1,58, respectivamente. Estos valores se encuentran dentro del rango de sustitución aliovalente que menciona en su trabajo Narlikar¹, donde expone que una sustitución completa de un catión por un átomo dopante es posible solamente cuando el reemplazo es isovalente y para la misma coordinación su radio se ajusta dentro de aproximadamente el 15% en el sitio del catión. Haciendo hincapié que una sustitución aliovalente tiende a ser sólo parcial, como es nuestro caso. Con la ayuda de los valores de la tabla 4, la sustitución de Ca^{2+} en el sitio de La^{3+} tiene una diferencia de radio iónico del 5,1% mientras que la sustitución de Ca^{2+} en el sitio de Ba^{2+} conlleva a una diferencia del 15,8%. A pesar del número de coordinación ideal para el Ca^{2+} sea 7,31²⁰, el átomo de calcio se acopla perfectamente en la posición *Wyckoff 1d* (0,5; 0,5; 0,5) rodeado de 8 átomos de oxígeno O(2) produciendo un cambio en la distancia entre los planos superconductores de CuO_2 debido a su menor radio iónico, pero además, la sustitución de Ca^{2+} por Ba^{2+} es un reemplazo isovalente en el sitio *Wyckoff 2h* (0,5; 0,5; 0,17132) el acople del calcio no es perfecto a causa de la diferencia de radio iónico, produciéndose una variación significativa de la ocupancia de los átomos de oxígeno en la posición *Wyckoff 2f* (0,0; 0,5; 0,0), pues la movilidad de los átomos de oxígeno O(1) es de varios órdenes de magnitud, mayor que la movilidad de los oxígenos en otros sitios²¹; es decir, produciríamos una modificación en los valores de la estequiometría del oxígeno que está directamente relacionada con la densidad de portadores de carga superconductor.

Tabla 2. Exploración del contenido nominal de cationes.

Contenido nominal	R _p	R _{wp}	R _{exp}	S
Ca _{0,50} La _{0,50} Ba ₂ Cu ₃	99	64,8	40,55	2,55
Ca _{0,80} La _{0,20} Ba ₂ Cu ₃	89,8	54,6	38,66	1,99
Ca _{0,80} La _{0,20} Ba _{1,80} La _{0,20} Cu ₃	89,9	54,6	38,66	1,99
Ca _{0,80} La _{0,20} Ba _{1,50} La _{0,50} Cu ₃	89,9	54,6	38,67	2,00
Ca _{0,80} La _{0,20} Ba _{1,0} La _{1,0} Cu ₃	89,9	54,7	38,69	2,00
Ca _{0,80} La _{0,20} Ba _{0,50} La _{1,50} Cu ₃	90	54,8	38,71	2,00
Ca _{0,80} La _{0,20} Ba _{1,60} Ca _{0,40} Cu ₃	83,2	51,4	37,38	1,89
Ca _{0,80} La _{0,20} Ba _{1,0} Ca _{1,0} Cu ₃	77,3	52,1	35,37	2,17
Ca _{0,80} La _{0,20} Ba _{1,20} Ca _{0,40} La _{0,40} Cu ₃	83,2	51,4	37,39	2,32
Ca _{0,80} La _{0,20} Ba _{1,60} Ca _{0,20} La _{0,20} Cu ₃	78,3	51,2	36,06	2,01

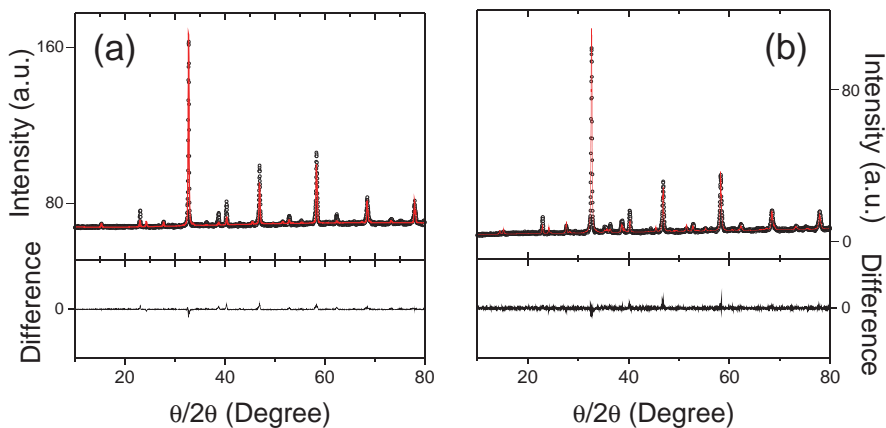
**Figura 3.** Refinamiento de los difractogramas de rayos X mediante el método de Rietveld para (a) reacción de estado sólido y (b) técnica de precipitación.

Tabla 3. Parámetros estructurales refinados del compuesto CaLaBaCu₃O_y

Parámetros de Celda		RES	SG
<i>a</i> (Å)		3,8761	3,8736
<i>c</i> (Å)		11,6457	11,6443
V (Å ³)		174,97	174,720
Átomos			
La	Ocupancia	0,20	0,20
Ca	Ocupancia	0,80	0,80
Ba	z	0,1713	0,1760
	Ocupancia	1,58	1,54
La	z	0,1713	0,1760
	Ocupancia	0,205	0,265
Ca	z	0,1713	0,1760
	Ocupancia	0,215	0,195
Cu(1)	Ocupancia	1,0	1,0
Cu(2)	z	0,3525	0,3680
	Ocupancia	2,0	2,0
O(1)	Ocupancia	0,5	0,5
O(2)	z	0,3685	0,3579
	Ocupancia	4,0	4,0
O(4)	z	0,1695	0,1698
	Ocupancia	2,0	2,0
	R _p	65	46,9
	R _w	24,5	35,1
	R _{exp}	20,10	34,8
	S	1,49	1,022

Por otro lado, el La³⁺ tiene un número de coordinación ideal igual a 8,5 que representa un diferencia del 16,9% con respecto al número de coordinación ideal del Ba²⁺; por tanto, la sustitución aliovalente de La³⁺ por Ba²⁺ ajusta su radio iónico dentro de un 15,8% en el lugar *Wyckoff 2h* en concordancia con lo expresado por Narlikar¹.

La figura 4 ilustra las imágenes por microscopía electrónica de barrido luego del proceso de síntesis. La figura 4a muestra la imagen característica de un óxido cerámico másico como resultado del proceso de cristalización mediante la reacción de estado sólido a diferencia de la

muestra obtenida por la segunda técnica (figura 4b) donde se puede apreciar la granulosidad inherente de la preparación por medio de una solución química.

Tabla 4. Número de coordinación y radio iónico.

Elemento	Valencia atómica	Número de coordinación ideal	Número de coordinación	Radio iónico (Å)
Ca	2+	7,31	8 10	1,12 1,28
La	3+	8,5	8 10	1,18 1,28
Ba	2+	10,24	8 10	1,42 1,52

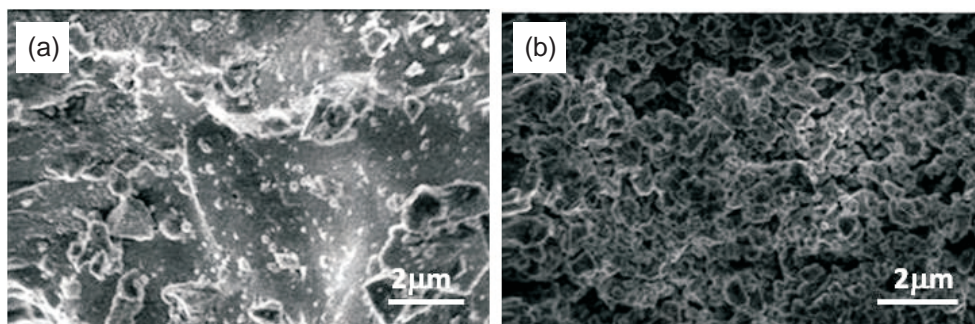


Figura 4. Imágenes de microscopía electrónica de barrido con una magnificación de 10000x para las muestras preparadas por: (a) reacción de estado sólido y (b) técnica de precipitación.

El patrón de difracción de electrones para la muestra SG se muestra en la figura 5. Los datos de los parámetros de red del $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_{7-x}$, se utilizaron como datos de entrada para el programa eje-Z¹⁷. Los planos (103), (013), (013) y (110) mostrados en la tabla 3 de la referencia 22 presentan un ángulo cercano a los 60 grados; como en el caso presentado aquí, dichos planos participan en la difracción de electrones. El eje de zona que es perpendicular a dichos planos corresponde a la orientación cristalina [331]. Corroborándose así la simetría tetragonal de la celda unitaria. El indexado posterior de los demás puntos del patrón fue iniciado a partir de los planos cristalinos (110) y (103), por una simple adición vectorial de forma autoconsistente²², con la condición que los índices de los vectores de la red recíproca sean enteros y que éstos no se encuentren prohibidos por la red.

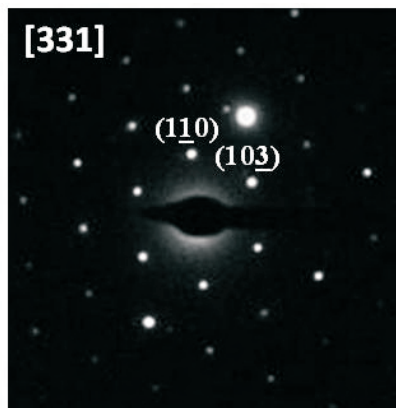


Figura 5. Patrón de difracción de electrones en una región monocristalina del óxido superconductor $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_3$, preparado por técnica de precipitación.

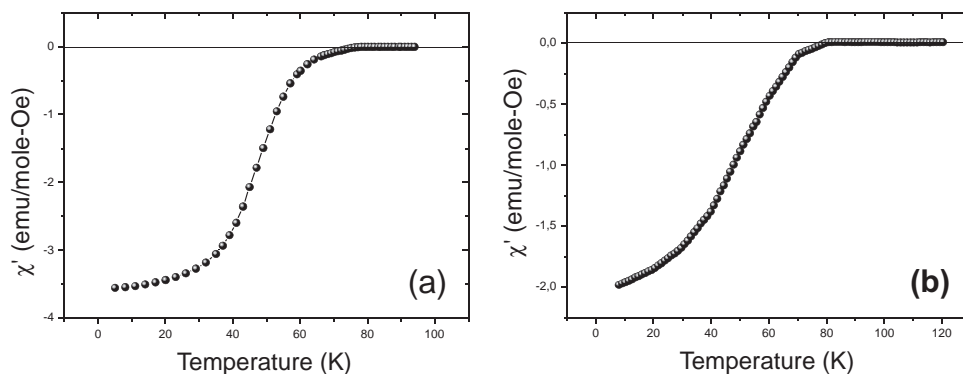


Figura 6. Medidas de susceptibilidad magnética en proceso de enfriamiento en campo nulo (ZFC): (a) reacción de estado sólido con una $T_c = 78\text{K}$, y (b) técnica de precipitación con una $T_c = 81\text{K}$.

La temperatura crítica superconductor se determinó a través del valor negativo de la curva de susceptibilidad magnética (señal diamagnética). Como se ilustra en la figura 6, observamos que la señal diamagnética sólo se satura a bajas temperaturas, indicando la naturaleza granular de la fase superconductor y una superconductividad característica de muestras másicas, por lo cual consideramos que las fronteras de grano superconductores forman uniones débiles del tipo Josephson¹⁹. La muestra preparada por la técnica de precipitación presenta la mayor T_c , igual a 81K y un ancho de transición igual a $\Delta T_c = 38,2\text{K}$, mientras que la muestra preparada por el método RES, $T_c = 78\text{K}$ y un ancho de transición igual a $\Delta T_c = 20,9\text{K}$. El criterio de la primera derivada se utilizó para calcular el ancho de la transición superconductor²³. Al cuantificar la fracción del blindaje diamagnético¹⁹ de las gráficas de susceptibilidad magnética medidas en un proceso de

enfriamiento en campo nulo, se obtuvo unos valores de 4,8% a 5K y 2,7% a 8K para la muestra preparada mediante reacción de estado sólido y técnica de precipitación, respectivamente.

La presencia de fases espurias en la muestra SG no altera el valor de la señal diamagnética pues el procedimiento de detección del momento magnético del compuesto está relacionado con un volumen superconductor existente, más que un camino superconductor, como es el caso en las medidas de transporte eléctrico, donde la presencia de una fase no superconductora puede alterar el registro de la señal.

Podemos estimar el contenido de oxígeno en nuestras muestras basados en la condición de neutralidad eléctrica del compuesto y los valores de ocupancia de los átomos en los compuestos mostrados en la tabla 3. Donde se ha considerado la valencia del cobre Cu(2) y Cu(1) igual a +2. Para la familia del $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_y$, el contenido teórico es de un valor cercano a 7; la muestra preparada por la técnica de precipitación es la más cercana a dicha magnitud, con un error porcentual igual a 10,7% ($\text{O}_{6,25}$), mientras que por el método RES posee un error porcentual igual al 11,4% ($\text{O}_{6,20}$). Esta diferencia está marcada por la mayor presencia de átomos de calcio en el sitio de *Wyckoff 1d* como se ilustra en los resultados de la tabla 2, que producen una reducción de átomos de oxígeno en el plano basal. El contenido de oxígeno utilizado para el método de Rietveld fue de 6,5. En nuestras muestras existe un compromiso entre los átomos de oxígeno O(1) reducidos por la presencia de Ca^{2+} en el sitio de La^{3+} y una acumulación de oxígenos O(1) alrededor del La^{3+} en el sitio de Ba^{2+} (que pueden ubicarse en el plano basal) como menciona en su trabajo Goldshmidt²⁴.

Por lo tanto, a la vista de los resultados obtenidos por ambas técnicas existe una correlación unívoca entre la estructura cristalina y la Tc según el método de preparación de las muestras, como se puede observar en los valores de la tabla 2 y tabla 5. Reemplazos aliovalentes de calcio sobre el sitio de bario conlleva a una directa variación en la estequiometría del oxígeno y por ende a una disminución de la temperatura crítica superconductora del compuesto. Aunque el método de reacción de estado sólido permite obtener materiales superconductores de alta Tc es necesaria una inversión de tiempo para la síntesis del compuesto por medio de tratamientos térmicos, la técnica de precipitación permite obtener compuestos con volúmenes superconductores de alta Tc con una menor inversión de tiempo en los tratamientos térmicos.

Tabla 5. Correlación de valores experimentales

	Tc (K)	ΔTc (K)	V (\AA^3)	Ca^{2+}	La^{3+}	O_y
RES	78	20,9	174,97	0,215	0,205	6,20
SG	81	38,2	174,72	0,195	0,265	6,25

CONCLUSIONES

Hemos logrado sintetizar un óxido cerámico superconductor $(\text{Ca},\text{La})[\text{Ba},\text{La},\text{Ca}]_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ mediante el método de reacción de estado sólido y la técnica de precipitación. Nuestras muestras han cristalizado en una simetría tetragonal P4/mmm, obteniéndose una máxima Tc de 81K para la muestra preparada por el método químico. Los reemplazos aliovalentes en el sitio de La^{3+} y Ba^{2+} permitieron correlacionar la estructura cristalina del óxido de cobre: parámetros de red, ocupancia de cationes, contenido nominal de oxígeno con la temperatura crítica superconductora; las reducciones en el contenido de oxígeno conlleva a un disminución de los valores de Tc. La técnica de precipitación permite obtener compuestos superconductores de alta Tc granulares con una menor inversión de tiempo en los tratamientos térmicos con respecto al método de reacción de estado sólido.

AGRADECIMIENTO

Este trabajo ha sido realizado mediante el apoyo del CSI-UNMSM por medio de los proyectos de investigación Nros. 070701041 y 081301021. L. De Los Santos agradece al programa ALBAN de la Unión Europea (beca No E06D101257PE) y al Cambridge Overseas Trust (COT bursary) por la financiación de sus estudios de doctorado. Finalmente, JC González agradece al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (España) por su contrato JAE-Doc (2009-2012) en el ICMSe-CSIC.

BIBLIOGRAFÍA

1. Narlikar, A.V., Narasimha Rao, C.V., and Agarwal, S.K. Substitutional studies on high temperature superconductors. En: Anant Narlikar Editores. Studies of High Temperature Superconductores. Advances in research and applications Vol1. Nova Science Publishers. United States of America, 1989.
2. Karen, P., Fjellvag, H., Kjekshus, A., and Andresen, A.F. *J Solid State Chem.* 1991, 92: 57 – 67.
3. Cava, R.J. *J. Am. Ceram. Soc.* 2000, 83 (1): 5 – 28.
4. Whango, M.-H., and Torardi, C.C. *Science.* 1990, 249: 1143 – 1146.
5. Knizhnik, A.; Reisner, G.M.; Shter, G.E.; Grader, G. S. and Eckstein, Y. *Supercond. Sci. Technol.* 2004, 17: 1389 – 1394.
6. Fu, W.T., Zandbergen, H.W., Van Der Beek, C.J. and De Jongh, L. *J. Physica C.* 1988, 156: 133 – 136.
7. Samal, S L, Lofland, S E., Ramanujachary, K V., Sarkar, N., Ghosh, S. and Ganguli, A K. *Supercond. Sci. Technol.* 2008, 21: 085007 (7pp)
8. Awana, V.P.S. and Narlikar, A.V. *Modern Phys. Lett.* 2001, 15 (14): 415 – 456.
9. Wang, H., Li, D.X., Thomson, W.J. *J. Am. Ceram. Soc.* 1988, 71 (11) C463 – C465.
10. De Leeuw, D.M., Mutsaers C.A., Van Hal, H.A., Verweij, H., Carim, A.H., and Smoorenburg, H.C. *Physica C.* 1988, 156: 126 – 132.
11. González, J. C.; Osorio, Ana María. *Rev. Soc. Quím. Perú* 2008; 74 (4): 298 – 310.
12. Feijóo, Juan; Osorio, Ana María; Bustamante, Ángel ; De los Santos Valladares, Luis; Castro, Amado; Carhuancho, María H.; Aguirre, Rosa. *Rev. Soc. Quím. Perú* 2007; 73 (4): 208 – 214.
13. Young, R.A. Introduction to the Rietveld method. En: R.A. Young Editors. The Rietveld method. Oxford University Press. United Kingdom, 1993.
14. Free download at:
<ftp://charydbe.saclay cea.fr/pub/divers/fullprf.2k/windows/winf2k.zip>
15. Young, R.A. and Wiles, D.B. *J. Appl. Cryst.* 1982, 15: 430 – 438.
16. González, J.C., Osorio, A., Bustamante, A., Carhuancho, M.H., Castro, A., Marín, R. *Rev. Per. Quím Ing. Quím.* 2006, 9 (2): 11 – 17.
17. Grupo de Estructura y Química de Nanomateriales. Departamento de Ciencia de Materiales, Ing. Metalúrgica y Química Inorgánica. Facultad de Ciencias. Universidad de Cádiz. España. http://www2.uca.es/dept/cmat_qinor/catalisis/software.htm.
18. Software VICS-II. http://www.geocities.jp/kmo_mma/crystal/en/download-vics.html
19. González, J.C., Osorio, A., Bustamante, A. Aceptado para publicarse en: *Rev. Inv. Fis.* 2009, 12 (2).
20. Brown, I.D. The chemical bond in inorganic chemistry. Oxford University Press. United States of America. 2002.
21. Aswal, D.K., Gupta, S.K., Narang, S.N., Sabharwal, S.C., and Gupta, M.K. *Thin Solid Films* 1997, 292: 277 – 281.
22. González, J. C., De los Santos, L., Feijoo, J., Osorio, A., Bustamante, A. *Rev. Soc. Quím. Perú* 2009, 75 (4): 422 – 430.
23. Poole C. P. Jr., Farach, H. A., and Crewick, R. J. “Superconductivity”. Chapter 2, page 21. Ed. Academic Press. 1995.
24. Goldshmidt, D., Knizhnik, A., Direktovitch, Y., Reisner, G.M., Eckstein Y. *Phys. Rev. B* 1994, 49 (22) 15928 – 15935.