

## MONITOREO DE LA SÍNTESIS DEL $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ MEDIANTE LA DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN POLVO

J. C. González G.<sup>a\*</sup>, Ana M. Osorio A.<sup>b\*</sup>, Ángel Bustamante D.<sup>c</sup>, Manuel Béjar R.<sup>b</sup>

### RESUMEN

Estudiamos la dinámica de formación de la fase superconductora  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , a partir de acetatos de Y, Ba y Cu, preparados mediante el método Sol-Gel. El monitoreo se realiza a través del refinamiento Rietveld de los difractogramas de rayos-X en polvo del producto resultante en tres etapas concretas del tratamiento térmico: (a) precursora, (b) calcinado y (c) sinterizado.

**Palabras clave:** superconductor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , difracción de rayos-X, refinamiento Rietveld.

## MONITORING OF THE $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ SYNTHESIS BY X- RAY POWDER DIFFRACTION

### ABSTRACT

We study the formation dynamics of the  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  superconducting phase, from Y, Ba and Cu acetates prepared by the Sol-Gel method. The monitoring is done through by Rietveld refinement of the X-ray powder diffractograms at the end product resulting in three specific stages of the thermal treatment: (a) precursor, (b) calcined and (c) sinterized.

**Key words:**  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  superconductor, X-ray diffraction, Rietveld refinement.

### INTRODUCCIÓN

Entre las diferentes técnicas químicas<sup>1,3</sup> y físicas<sup>4,5</sup> para el crecimiento del compuesto cerámico superconductor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , los métodos químicos son los que permiten obtener compuestos homogéneos con una buena estequiometría de cationes y aniones. Además, no requieren costosos sistemas de vacío, por lo cual son de bajo costo, y tienen principalmente una alta probabilidad de ser llevados a escala industrial. La técnica de sol-gel<sup>6</sup>, a diferencia de la ampliamente utilizada técnica de reacción de estado sólido, permite una reacción química de los precursores del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  a escala atómica, logrando una razón de cationes Y:Ba:Cu en proporción 1:2:3. La solución precursora, portadora de los iones metálicos se convierte en un sistema de partículas coloidales, para su posterior transformación en un óxido cerámico superconductor mediante la aplicación de un tratamiento térmico en atmósfera oxidante.

El actual interés tecnológico del óxido cerámico superconductor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ <sup>7</sup> está centrado en su explotación comercial, como por ejemplo, en forma de cintas superconductoras para el transporte de corriente eléctrica, donde es capaz de transportar altas densidades de corriente del orden de  $3\text{MA}/\text{cm}^2$  a la temperatura de 77K en un campo magnético externo nulo, superando ampliamente la capacidad y eficiencia de los actuales alambres de cobre.

<sup>a</sup> Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla – CSIC – Univ. Sevilla. Av. Américo Vespucio 49. Sevilla 41092. España. juanc.gonzalez@icmse.csic.es

<sup>b</sup> Facultad de Química e Ingeniería Química, UNMSM. Lima 1 – Perú. aosorioana@yahoo.com

<sup>c</sup> Laboratorio de Superconductividad, Facultad de Ciencias Físicas, UNMSM. Lima 1 – Perú.

El método de Rietveld<sup>8</sup> es una poderosa herramienta de estudio para obtener información cuantitativa de la estructura y microestructura a partir de los difractogramas de rayos-X en polvo. Durante los últimos 30 años, el método de Rietveld ha jugado un papel muy importante en la investigación de nuevos materiales. El método de Rietveld consiste en ajustar por mínimos cuadrados, los parámetros estructurales, así como los experimentales, al perfil completo del difractograma, suponiendo que el mismo es una suma de un número finito de reflexiones de Bragg centradas en sus posiciones angulares respectivas. Posteriormente, los parámetros escogidos van a ser refinados en un proceso iterativo hasta alcanzar la convergencia entre los valores de las intensidades experimentales y el modelo teórico.

En el proceso de crecimiento y caracterización de nuevos compuestos es de gran importancia conocer en profundidad todas las posibles fases secundarias, espurias, o fases precursoras que quedaron sin reaccionar, etc. para conseguir establecer la temperatura de crecimiento óptima. Por lo cual, un minucioso control de todas las etapas de crecimiento en el óxido cerámico superconductor conllevará como resultado a una fase superconductor pura y homogénea. La técnica de difracción de rayos-X, unida con el posterior refinamiento Rietveld, permite monitorear el proceso de crecimiento del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . En el presente trabajo estudiamos la dinámica de formación de la fase superconductor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  mediante el análisis de los difractogramas de rayos-X en polvo por medio del refinamiento Rietveld del producto resultante de los tratamientos térmicos en tres etapas concretas de formación: (a) precursora, (b) calcinado y (c) sinterizado.

### PARTE EXPERIMENTAL

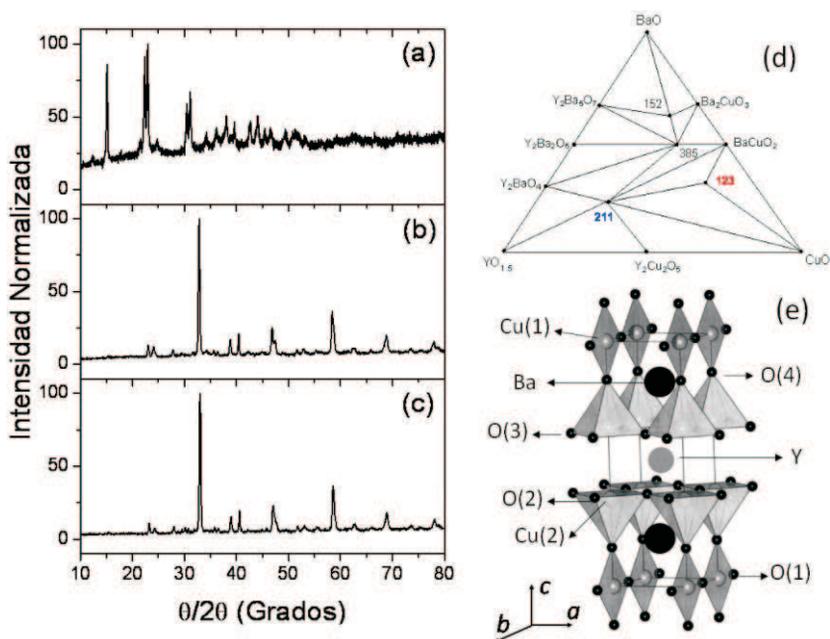
La formación de la fase superconductor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  en polvo, se realizó por medio de la técnica de sol-gel<sup>9,10</sup> mediante la preparación de la mezcla estequiométrica de los acetatos de itrio, bario y cobre:  $\text{Y}(\text{OOCCH}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ba}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot \text{Cu}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Posteriormente se procedió a la preparación de una solución alcohólica de ácido oxálico  $\text{HCOO-COOH}$  y mediante una reacción de metátesis entre la solución de acetatos y la solución de ácido oxálico, con agitación magnética, se logra la formación de los oxalatos de Y, Ba y Cu en fase de precipitación coloidal. A continuación siguieron tres etapas de tratamientos térmicos denominados: (a) precursor, (b) calcinado y (c) sintetizado. En la etapa de precursor se procede al secado del producto obtenido por 48 horas a la temperatura de 40°C. Posteriormente, las dos siguientes etapas del tratamiento térmico se realizó en un horno tubular marca LENTON PTF 16/610. La etapa de calcinado de los oxalatos fue a la temperatura de 880°C por 12 horas. La tercera y última etapa de sinterizado fue realizado en atmósfera oxidante a la temperatura de 880°C durante 12 horas.

Los difractogramas de rayos-X en polvo de las tres etapas fueron refinados mediante el método denominado Rietveld<sup>8</sup> por medio del programa FullProf<sup>11</sup> versión 2009. 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 1,5405Å y 1,5443Å, 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-Voigt<sup>12</sup>. No se aplicaron correcciones por absorción o microabsorción. Los valores  $R$  ( $R_p$ ,  $R_{wp}$  y  $R_{exp}$ ) así como el parámetro  $\chi^2$  fueron utilizados como criterios numéricos

de convergencia para el refinamiento. La definición de los parámetros R's se encuentran descritos en la referencia 8. Para asegurar la convergencia de los parámetros estructurales, el refinamiento Rietveld fue realizado siguiendo el orden descrito en la referencia 13.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La figura 1 ilustra los difractogramas de la muestra de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  en las tres etapas de estudio. En (a) puede observarse la existencia de fases de tamaño nanométrico, del orden de  $\sim 100\text{nm}$  (característico del método sol-gel) por la anchura a media altura de las reflexiones de Bragg relacionada con el tamaño de las partículas, mientras que se observa una buena cristalinidad de las muestras en las etapas (b) y (c) con un tamaño de grano mayor que en la etapa (a).



**Figura 1.** Difractogramas de rayos-X en polvo de las etapas: (a) precursora a  $40^\circ\text{C}$ , (b) calcinado a  $880^\circ\text{C}$  y (c) sintetizado a  $880^\circ\text{C}$ ; (d) diagrama de fase ternario a la temperatura de  $950^\circ\text{C}$ <sup>14</sup>. Las intersecciones son representadas por la proporción de cationes ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7=123$ ,  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5=211$ ). (e) celda unitaria del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , donde el átomo de oxígeno O(5) ingresa en el plano basal de Cu(1)-O(1) en la dirección del eje  $a$ .

El diagrama de fases (figura 1d, una representación del trabajo de Taylor<sup>14</sup>) es necesario para conocimiento de las fases precursoras, fases secundarias o espurias que pueden ser posteriormente ingresadas en el refinamiento Rietveld. Taylor<sup>14</sup> considera que las principales fases precursoras son:  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaO}$  y  $\text{CuO}$ , que posteriormente interaccionarán y estabilizarán en la fase  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (123). Además, el superconductor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  es un material multicatiónico, por lo cual es posible estabilizar la reacción en otras fases estables (por

ejemplo:  $Y_2BaCuO_5$ ), esto se debe a la difusión de los átomos de oxígeno que se encuentran con frecuencia débilmente enlazados a la estructura a altas temperaturas ( $\sim 900^\circ\text{C}$ ). La estabilización en otras estructuras dependerá del número y del ordenamiento de los sitios vacantes de oxígeno (tetraédrico u octaédrico).

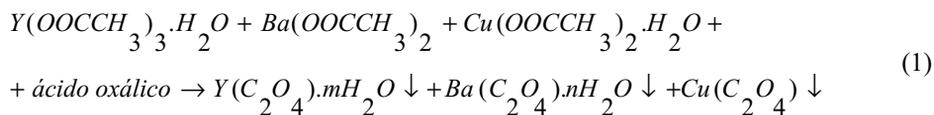
Con el conocimiento previo del diagrama de fase del  $YBa_2Cu_3O_7$ , y los difractogramas de rayos-X, dividimos la discusión en cada una de las tres etapas estudiadas para una mejor exposición de los resultados obtenidos mediante el refinamiento Rietveld.

### Etapa de precursores

En el proceso de precipitación es ideal que todos los cationes precipiten de forma simultánea y cuantitativa, sin la segregación de cualquier constituyente particular en los precipitados. La promoción de la precipitación simultánea de varias especies es debido al uso de oxalatos; estos compuestos multifuncionales pueden coordinar con más que un ion metálico (tres en el caso del  $YBa_2Cu_3O_7$ ).

Un procedimiento rutinario en la detección de las posibles fases presentes en un difractograma en polvo es el uso de los PDF (*powder diffraction files*), pero esta información primaria de los valores de las intensidades en los PDF está relacionada solamente con la posición de las reflexiones observadas con los PDF, pero no tiene en cuenta una posible variación de los parámetros de red, o quizás, de las posiciones atómicas sin el cambio del grupo espacial o simetría de la celda unitaria. Las intensidades de las reflexiones de *Bragg* están relacionadas con las posiciones atómicas de los átomos en la celda unitaria más que con los parámetros de red; la forma y tamaño de la celda está ligada con las posiciones de las reflexiones de *Bragg*; entonces todas estas relaciones cuantitativas de intensidad, ancho y posición de los perfiles de difracción es posible mediante el método de Rietveld.

En la figura 2 se ilustra el espectro refinado de la etapa de precursores cuyo resultado expresa la existencia de tres fases principales:  $CuC_2O_4$ ,  $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 2H_2O$  y  $BaC_2O_4 \cdot 0,5H_2O$ , cuyas principales características de estas fases de oxalatos se recogen en la tabla 1. Las coordenadas fraccionales de los átomos que componen las especies químicas utilizadas para el refinamiento se obtuvieron de las referencias 15 - 17. No detectamos la presencia de carbonatos de itrio, bario o cobre, ni tampoco oxalatos de bario-cobre o itrio-bario-cobre. Se realizó un refinamiento de 14 parámetros en simultáneo con las tres fases; incluidos en el refinamiento estaban los parámetros de red, pero no las posiciones de los átomos. Al finalizar la etapa de precursores proponemos una ecuación para la formación de los oxalatos:

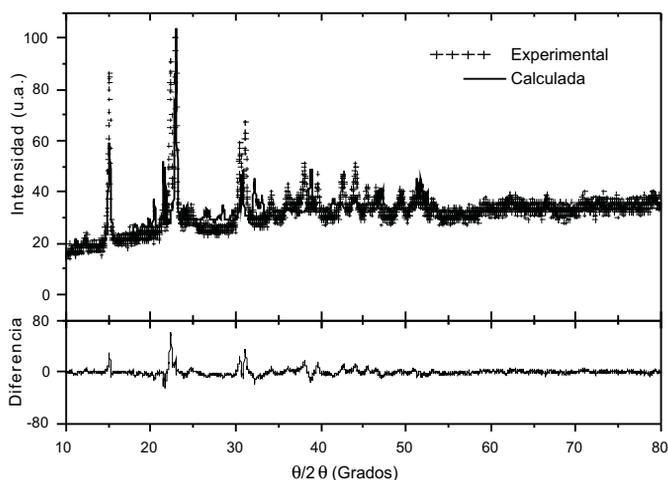


A pesar de los valores de R y del  $\chi^2$  observamos que las fases de oxalatos describen el difractograma en polvo. Los resultados del refinamiento Rietveld en esta etapa deben tomarse con relativo cuidado porque no se ha tenido en consideración la parte amorfa que se distingue claramente en el fondo del espectro, la cual tiene un peso en el resultado final del refinamiento, porque el método de Rietveld funciona muy bien con la parte cristalina, denotada por las reflexiones de *Bragg* de los oxalatos, pero todo ello no va en detrimento de la potencia del

método sino muy por el contrario, es necesario utilizar otra estrategia de refinamiento para considerar también la parte amorfa, estrategia que no utilizaremos en este estudio porque nos concentramos en la parte cristalina donde obtenemos los mejores resultados.

**Tabla 1.** Fases de oxalatos utilizados en el refinamiento Rietveld

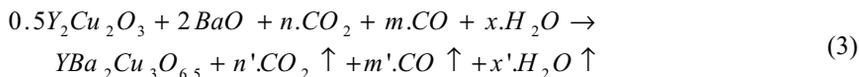
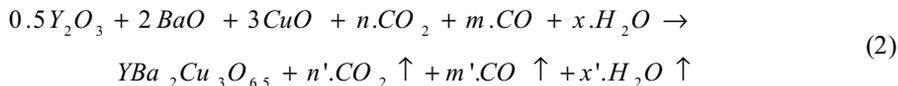
Fase	Simetría	Estructura	Ref.
$Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 2H_2O$	C2/m	Monoclínico	15
$CuC_2O_4$	Pnm	Ortorrónico	16
$Ba(C_2O_4) \cdot 0.5H_2O$	P1	Triclínico	17



**Figura 2.** Espectro de difracción calculado (línea continua) junto al experimental (++++) de la etapa precursora ( $R_p=125.0$ ,  $R_{wp}=79.5$ ,  $R_{exp}=83.4$  y  $\chi^2=4.97$ ).

### Etapa de calcinado

En la etapa de calcinado se realiza la descomposición térmica y remoción de los carbonatos residuales (sin que exista el riesgo de posibles burbujas de  $CO_2$  queden atrapadas en la matriz), dejando detrás una mezcla nominal de óxidos de itrio, bario y cobre ( $Y_2O_3$ ,  $BaO$  y  $CuO$ ), o quizás  $Y_2Cu_2O_5$  y  $CuO$ , como fases precursoras del  $YBa_2Cu_3O_{6.5}$ . Al finalizar la etapa de calcinado proponemos dos posibles ecuaciones para la formación del compuesto resultante:



Para iniciar el refinamiento Rietveld denotamos los átomos del compuesto  $YBa_2Cu_3O_{6.5}$  mediante la notación de Jorgensen<sup>18</sup> (figura 1d); una descripción de cada uno de los átomos se

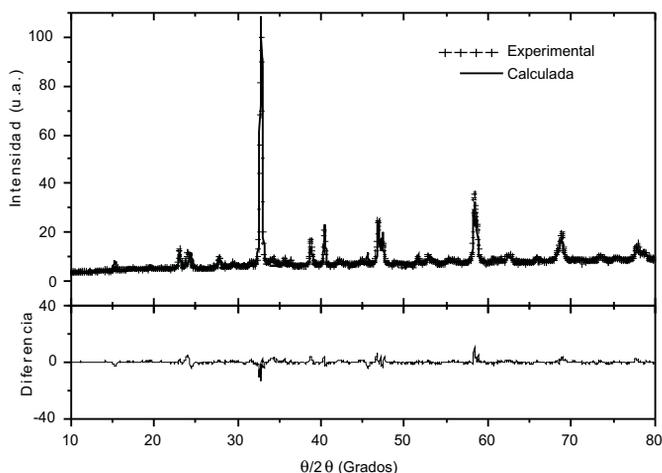
encuentra descrita en la referencia 19. Utilizamos los valores de los parámetros de red  $a=b=3.9018\text{Å}$  y  $c=11.9403\text{Å}$  correspondientes a una estructura tetragonal P4/mmm (grupo espacial 123). Las coordenadas fraccionales de entrada para el refinamiento de los átomos de Ba, Cu(2), O(2), y O(4) se encuentran descritos en la tabla 2. Los valores de ocupancia para todos los átomos fueron denotados por el valor de 1 (sitio totalmente ocupado).

**Tabla 2.** Coordenadas fraccionales de átomos seleccionados de la fase  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$

Átomo	Coordenada inicial <sup>18</sup> z/c	Coordenada refinada z/c
Ba	0.1914	0.18514
Cu(2)	0.3590	0.36420
O(2)	0.3792	0.36391
O(4)	0.1508	0.15601

La figura 3 reporta el espectro refinado de la etapa de calcinado donde el porcentaje de fases presentes en el espectro de difracción consistió de la fase  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$  a un valor de  $91.08\% \pm 2.33$ ,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  igual a  $7.79\% \pm 0.90$  y finalmente la fase CuO a  $1.13\% \pm 0.19$ . El error de 2.33 en la estimación del porcentaje en la fase  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$  es debido a la presencia de fases espurias (como la fase 211) que no se han incluido en el refinamiento por considerarlas que se encuentran en un porcentaje menor al 1% el cual es el límite de detección de los rayos. Los parámetros de red refinados fueron:  $a=b=3.8699\text{Å}$ , y  $c=11.6452\text{Å}$ . Se realizó un refinamiento de 17 parámetros en simultáneo.

Los resultados del refinamiento Rietveld de esta etapa muestran que la formación de la fase  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$  mediante oxalatos, no se describe por medio de la ecuación 3; es decir, a través de la formación de una fase precursora de  $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$  sino por la formación directa de óxidos de itrio, bario y cobre ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ , BaO y CuO).



**Figura 3.** Espectro de difracción calculado (línea continua) junto al experimental (+++) de la etapa de calcinado. La gráfica en la parte inferior denota la diferencia entre los difractogramas experimental y calculado ( $R_p=50.9$ ,  $R_{wp}=36.2$ ,  $R_{exp}=30.4$  y  $\chi^2=1.42$ ).

### Etapa de sinterizado

En esta etapa se realiza la conversión de la fase tetragonal no superconductor  $YBa_2Cu_3O_{6.5}$  a la fase ortorrómbica superconductor  $YBa_2Cu_3O_7$  mediante un proceso térmico a la temperatura de  $880^\circ\text{C}$  por 12 horas en una atmósfera oxidante, la cual está descrita por la siguiente ecuación:



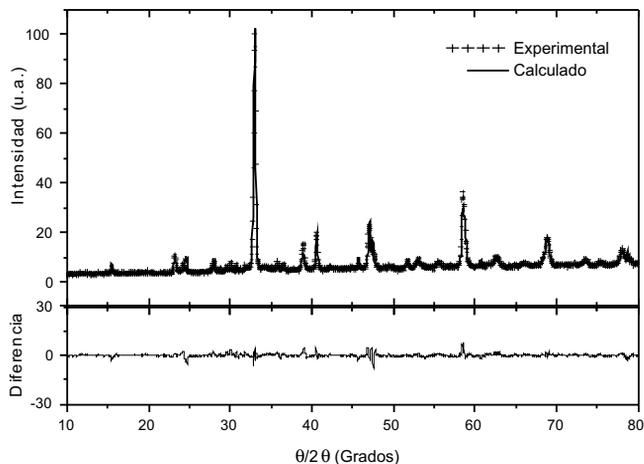
Antes de iniciar el refinamiento Rietveld también denotamos los átomos del compuesto  $YBa_2Cu_3O_7$  mediante la notación de Jorgensen<sup>18</sup> (figura 1d); utilizamos como parámetros de red  $a=3.8591\text{Å}$ ,  $b=3.9195\text{Å}$  y  $c=11.8431\text{Å}$  correspondiente a una estructura ortorrómbica Pmmm (grupo espacial 47). Las coordenadas fraccionales de entrada en el refinamiento para los átomos de Ba, Cu(2), O(2), O(3) y O(4) se encuentran descritos en la tabla 3. La ocupancia de todos los átomos fue de un valor igual a 1.

La figura 4 muestra el espectro refinado de la etapa de sinterizado donde el porcentaje de conversión hacia la fase superconductor  $YBa_2Cu_3O_7$  fue casi en la totalidad de la muestra,  $98.82\% \pm 1.28$ , existiendo la fase precursora de CuO, a la cual le correspondía un  $1.18\% \pm 0.01$ , donde el error en la estimación del porcentaje en la fase  $YBa_2Cu_3O_7$  se debe a la presencia de fases espurias tales como: 211 alrededor de  $2\theta=29,8^\circ$  (PDF 38-1434), mientras que a  $2\theta=34^\circ$  tenemos la presencia de fases de  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  (PDF 41-016) con deficiencia de oxígeno; además, la cuantificación de su presencia está por debajo del límite de detección de la técnica de rayos X ( $<1\%$ ). Una técnica complementaria para la detección de fases precursoras, secundarias o espurias del  $YBa_2Cu_3O_7$  sería la espectroscopía Raman<sup>20</sup>.

**Tabla 3.** Coordenadas fraccionales de átomos seleccionados de la fase  $YBa_2Cu_3O_7$

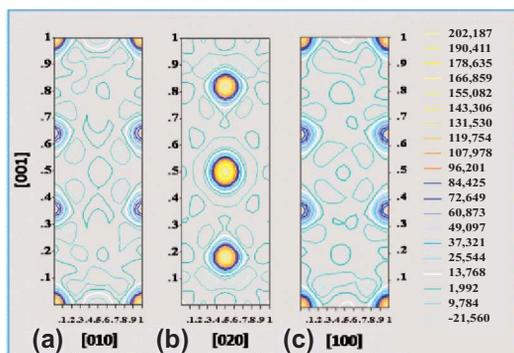
Átomo	Coordenada inicial <sup>18</sup> z/c	Coordenada refinada z/c
Ba	0.1843	0.18591
Cu(2)	0.3556	0.36662
O(2)	0.3779	0.35835
O(3)	0.3790	0.36695
O(4)	0.1590	0.15761

Es la posición del átomo de oxígeno O(5), en la dirección del eje  $a$ , incorporado en la celda unitaria mediante el proceso de oxigenado el cual disminuye la simetría de la red tetragonal a la ortorrómbica. La ocupancia de los átomos de oxígeno O(5) fue de 0.24. Los parámetros de red refinados fueron:  $a=3.8509\text{Å}$ ,  $b=3.8813\text{Å}$  y  $c=11.6658\text{Å}$ . Se realizó un refinamiento de 20 parámetros simultáneamente.



**Figura 4.** Espectro de difracción calculado (línea continua) junto al experimental (+++) de la etapa de sintetizado. La gráfica inferior es la diferencia entre el difractograma calculado y experimental ( $R_p=42.2$ ,  $R_{wp}=33.6$ ,  $R_{exp}=32.6$  y  $\chi^2=1.07$ ).

Información sobre la distribución de la carga alrededor de los átomos en los materiales conductores se obtiene a través del conocimiento de sus bandas de energía. Los diagramas de densidad electrónica se obtienen fácilmente a través del programa Fullprof mediante una transformación matemática del tipo Fourier entre el espacio de la red recíproca  $k_x$ ,  $k_y$ ,  $k_z$  en el cual se grafican las bandas de energía y las coordenadas del espacio real  $x$ ,  $y$ ,  $z$ , donde la carga está distribuida. En la figura 5 presentamos los diagramas de densidad electrónica en tres planos seleccionados; todos contienen el eje  $z$  (dirección [001]), donde se dibujan las curvas de contorno de la densidad de carga de los electrones de valencia. En la figura 5b observamos una alta densidad electrónica en los sitios de  $Y^{3+}$  y  $Ba^{2+}$ , así como la falta de contorno alrededor de estos sitios en conjunto indican que estos átomos están casi completamente ionizados con cargas +3 y +2, respectivamente. También se muestra que estos iones se encuentran desacoplados de los planos superiores e inferiores. En contraste, los contornos alrededor de los iones de Cu y O no son característicos de compuestos iónico ordinarios. Así, los enlaces Cu(1)-O(1) y Cu(1)-O(5) no son completamente iónicos, pero sí parcialmente covalentes, como se presentan en la figuras 5a y 5c, respectivamente.



**Figura 5.** Diagramas de densidad electrónica de tres planos seleccionados del compuesto  $YBa_2Cu_3O_7$ , al finalizar la etapa de sinterizado.

### CONCLUSIONES

El método de Rietveld ha demostrado ser una poderosa herramienta para la obtención de información estructural y análisis cuantitativo de las fases constituyentes de los difractogramas de polvos. Al final de la etapa de precursores, el compuesto está formado principalmente por oxalatos de itrio, bario y cobre. Estas especies químicas dan lugar a la formación de los óxidos de itrio, bario y cobre al final de un tratamiento térmico, sin pasar por las fases de  $CuO$  e  $Y_2Cu_2O_5$ . Luego se estabiliza el compuesto en la fase superconductor de  $YBa_2Cu_3O_7$ , mediante la transformación de la fase tetragonal  $YBa_2Cu_3O_{6.5}$  a la temperatura de  $880^\circ C$  en una atmósfera oxidante por la introducción de oxígenos  $O(5)$  en la dirección del eje  $a$ . Los diagramas de densidad electrónica indican que los cationes de  $Y^{3+}$  y  $Ba^{2+}$  están casi completamente ionizados, mientras que los enlaces  $Cu(1)-O(1)$  y  $Cu(1)-O(5)$  no son completamente iónicos, sino parcialmente covalentes.

### AGRADECIMIENTO

Este trabajo ha sido realizado mediante el invalorable apoyo del CSI-UNMSM por medio de los proyectos de investigación Nros. 070701041 y 081301021. Finalmente, JC González agradece al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (España) por su contrato JAE-Doc (2009-2012) en el ICMSe-CSIC.

### BIBLIOGRAFÍA

1. Yamagiwa K, Araki T, Takahashi Y, Hiei H, Kim SB, Matsumoto K, Shibata J, Hirayama T, Ikuta H, Mizutani U, Hirabayashi I, *J. Cryst. Growth*. 2001; 229: 353 - 357.
2. Smith JA, Cima MJ and Sonnenberg N, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 1999; 9: 1531 - 1534.
3. Castaño O, Cavallaro A, Palau A, González JC, Rossell M, Puig T, Sandiumenge F, Mestres N, Piñol S, Pomar A, and Obradors X, *Supercond. Sci. Technol.* 2003; 16: 45 - 53.
4. Norton DP, *Annu. Rev. Sci. Matter.* 1998; 28: 299 - 343.
5. Wöndenweber R, *Supercond. Sci. Technol.* 1998; 12: R86 - R102.
6. Kakinaha M, *J. Sol-Gel Sci. and Technol.* 1996; 6: 7 - 55.
7. Sarrao John L, editor Report on the Basic Energy Sciences Workshop on Superconductivity. 2006, May 8 - 11. Virginia, EEUU.
8. Young, RA. Introduction to the Rietveld method. En: R.A. Young Editors. The Rietveld method. Oxford University Press. United Kingdom, 1993.
9. Bustamante A, Osorio A, González JC, Carhuancho MH, Salas N, De los Santos L, De la Cruz N y Díaz A, *Rev. Per. Quím Ing. Quím.* 2004, 7 (2): 3 - 8.
10. Bustamante A, Osorio A, De Los Santos L, Carhuancho H, González JC, Cernicchiaro G, and Feijoo J, *Adv. Science Technol.* 2006, 47: 37 - 42.
11. Free download at: <ftp://charydbe.saclay.cea.fr/pub/divers/fullprf.2k/windows/winfp2K.zip>
12. Young RA and Wiles DB, *J. Appl. Cryst.* 1982, 15: 430 - 438.
13. González JC, Lándinez DA, Albino Aguiar J, and Bustamante A. *Physica C* 2001, 354: 375-378.
14. Taylor K. High temperature superconductors - growth and characterization. In Studies of High Temperature Superconductors. Page 1. Vol. 6. Nadlikar Editor. Nova Publishers, Inc. 1990.
15. Bataille T, Auffredic J, and Louer D, *J. Mater. Chem.* 2010, 10: 1707 - 1711.

16. Fichtner-Schmittler H, *Cryst. Res. Technol.* 1984, 19: 1225 - 1230.
17. Christensen A, Hazell R, Madsen I, *Acta Cryst.* 2002, B58: 808 - 814.
18. Jorgensen JD, Beno MA, Hinks DG, Soderholm L, Volin KJ, Hitterman RL, Grace JD, Schuller IK, Segre CU, Zhnag K, Kleefisch MS, *Phys. Rev. B* 1987, 36: 3608 - 3615.
19. González JC, Osorio A, *Rev. Soc. Quím. Perú* 2008, 74 (4): 298- 310.
20. González JC, Osorio A, Marín R, Castro A, Sandívar J, Rodríguez A, Flores R, Salas N, Elescano G, Villegas I, Logaya H, De Los Santos L, Díaz A, *Rev. Per. Quím Ing. Quím.* 2005, 8 (2): 12 - 17.