



Correlación de la deformación en los planos superconductores de CuO_2 con la temperatura crítica superconductora

J. C. González¹, J. W. Flores², L. De Los Santos V.³ y A. Bustamante²

¹Laboratorio de Física de Materiales, Universidad de Ingeniería y Tecnología, Campus de Barranco, Jr. Medrano Silva y Av. Miguel Grau, Lima 4, Perú

²Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima 1, Perú

³Cavendish Laboratory, Department of Physics, University of Cambridge. J.J. Thomson Ave. Cambridge CB3 0HE, United Kingdom

Recibido 19 agosto 2015 – Aceptado 20 noviembre 2015

En los materiales superconductores de óxido de cobre la transferencia interna de carga entre los planos superconductores de CuO_2 y los bloques de reserva de carga es un factor dominante que controla la temperatura crítica superconductora. Los planos superconductores de CuO_2 no son planos en un estricto sentido, sino que poseen cierta deformación, donde la posición del átomo de cobre $\text{Cu}(2)$ y los átomos de oxígeno $\text{O}(2)$ y $\text{O}(3)$ no recaen en un mismo plano, la variación de sus posiciones está muy relacionada con los reemplazos atómicos en los planos superconductores de CuO_2 o en los bloques de reserva de carga. Por lo tanto, correlacionamos los efectos de las sustituciones en la celda unitaria canónica del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, con respecto a la variación de la longitud y el ángulo de enlace entre los átomos de cobre $\text{Cu}(2)$ y oxígeno $\text{O}(2)$, $\text{O}(3)$ con la temperatura crítica superconductora a través de los resultados obtenidos del refinamiento Rietveld de sus patrones de difracción de rayos X en muestras de polvo policristalinas de: $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, $[\text{Y}_{0.90},\text{Pr}_{0.10}]\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, $[\text{Ca},\text{La}]\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ e $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.

Palabras claves: Materiales superconductores, planos superconductores de CuO_2 , método de Rietveld.

Correlation of CuO_2 superconducting planes deformation with superconducting critical temperature

In the copper oxide superconductor materials the internal charge transference between the superconducting planes of CuO_2 and the charge reservoir blocks, it is a key factor that control the superconducting critical temperature. The superconducting planes of CuO_2 are not planes in a strict sense, the position of the $\text{Cu}(2)$ atom and the $\text{O}(2)$, $\text{O}(3)$ oxygen atoms are not lying in a same plane, the change of its positions are closely related to atomic replacements in the superconducting planes of CuO_2 or in the charge reservoir blocks. Therefore, we correlates the substitutions effects in the canonical unit cell of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ with regard to length and angle bond variation of copper and oxygen atoms with the superconducting critical temperature obtained by Rietveld refinement of x-ray diffraction patterns in polycrystalline powder samples, such as: $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, $[\text{Y}_{0.90},\text{Pr}_{0.10}]\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, $[\text{Ca},\text{La}]\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ and $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.

Keywords: Superconducting materials, superconducting planes of CuO_2 , Rietveld method.

El descubrimiento de la superconductividad de alta temperatura en los óxidos de cobre en 1986 [1] provocó una enorme cantidad de investigación científica innovadora. Desde entonces, en estas casi tres décadas se ha aprendido mucho acerca de las nuevas formas de materia cuántica que se exhiben en estos sistemas de electrones fuertemente correlacionados. Pero se ha logrado tan sólo una comprensión cualitativa de la naturaleza del propio estado superconductor [2]. Sin embargo, existen aún problemas no resueltos, los cuales incluyen la asombrosa complejidad del diagrama de fase, el protagonismo sin precedentes de diversas formas de fluctuaciones colectivas, y la simplicidad así como la falta de sensibilidad a los detalles del material en el estado 'normal' a temperaturas elevadas [3].

Por otro lado, en el área de ciencia de los nuevos materiales, la sustitución de cationes y/o aniones juega un rol muy importante en la preparación de materiales superconductores de óxido de cobre [4], por los posibles reemplazos aliovalentes de cationes y/o aniones en la celda unitaria. Estos reemplazos producen una presión química interna capaz de alterar la ocupancia y la posición de los átomos en los bloques de reserva de carga o en los planos superconductores de CuO_2 , debido principalmente a la diferencia en la valencia o radio iónico del catión o anión reemplazado [5]. Esta presión química posee una influencia directa sobre la temperatura crítica superconductor, T_c , y la posición de los átomos en los planos superconductores [6, 7]. Entonces, una mayor o menor transferencia interna de portadores de carga entre los planos superconductores de CuO_2 y los bloques de reserva de carga está directamente relacionado con la T_c , por tanto es claro que la transferencia de carga es un factor dominante que controla la T_c . Pero los planos superconductores de CuO_2 no son planos en el sentido estricto, sino que poseen cierta deformación debido a la diferente posición del átomo de cobre Cu(2) con respecto a los átomos de oxígeno O(2) y O(3) que lo rodean, por lo cual los reemplazos aliovalentes en la celda unitaria introducen una fuerte variación en la longitud y el ángulo de enlace entre dichos átomos, Figura 1.

De otro lado, al analizar los espectros de difracción de rayos X con el método de refinamiento Rietveld no sólo nos ha permitido conocer la posición de los átomos en la celda unitaria sino también cuantificar las magnitudes de la longitud y el ángulo de enlace entre los átomos de Cu(2), O(2) y O(3) [9, 10]. Brevemente, el refinamiento por el método de Rietveld de un espectro de rayos X consiste en ajustar por mínimos cuadrados los parámetros estructurales, así como los experimentales, al perfil com-

pleto del difractograma en polvo [10, 11]. En el presente trabajo correlacionamos los efectos de las sustituciones catiónicas en la celda unitaria canónica del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ sobre las magnitudes estructurales de la longitud y el ángulo de enlace de los átomos de Cu(2), O(2) y O(3) con la T_c analizados a través del refinamiento Rietveld de sus espectros de rayos X en muestras en polvo policristalinas de: $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, $[\text{Y}_{0.90}, \text{Pr}_{0.10}]\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, $[\text{Ca}, \text{La}]\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ e $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.

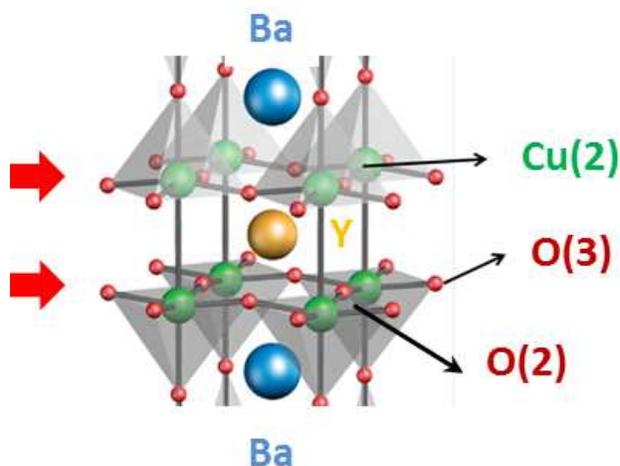


Figura 1: Vista parcial de la estructura del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ donde se hace énfasis en las posiciones de los átomos de Cu(2), O(2) y O(3). Las flechas rojas indican los planos superconductores. Adaptado de la Ref. [4].

Experimento

Se prepararon cuatro muestras por dos métodos distintos, el primero es por reacción de estado sólido, para las muestras de $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, $[\text{Y}_{0.90}, \text{Pr}_{0.10}]\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$; y el segundo por el método sol-gel, para las muestras de $[\text{Ca}, \text{La}]\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ e $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Los detalles experimentales de formación de dichas fases se encuentran descritos en las referencias [8–12]. Los espectros de rayos X fueron obtenidos a temperatura y presión normales por medio de un difractómetro Bruker en geometría Bragg-Brentano en un rango de $2\theta = 10^\circ - 80^\circ$ y un paso de $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$. El haz de rayos X contenía las radiaciones Cu- K_{α_1} y Cu- K_{α_2} correspondiendo a las longitudes de onda de 1.5405 Å y 1.5443 Å, respectivamente, con una relación de intensidades igual a 0.50.

Los patrones de difracción en polvo fueron refinados mediante el método denominado refinamiento Rietveld por medio del programa FullProf [13] versión 2.05 (Julio 2011). 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 se utilizó una función pseudo-Voigt [14]. No se aplicaron correcciones por absorción o microabsorción. Los valores R (R_p , R_{wp} y R_{exp}) así como el parámetro χ^2 fueron utilizados como criterios numéricos de convergencia para el refinamiento. La definición de los parámetros R se encuentra descrita en la referencia [15]. Para asegurar la convergencia de los parámetros estructurales, el refinamiento Rietveld fue realizado siguiendo el orden descrito en la referencia [16].

Las medidas magnéticas fueron realizadas en un magnetómetro del tipo *Magnetic Property Measurement System*, MPMS, 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 del inglés *Zero Field Cooling* [17].

Resultados y discusión

La figura 2 muestra el espectro de difracción de rayos X junto con el perfil calculado para la fase de $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, simetría Pmmm. Observamos que los valores obtenidos de los parámetros R y χ^2 fueron: $R_p = 69.2$, $R_{wp} = 56.9$, $R_{exp} = 24.7$ y $\chi^2 = 5.308$, respectivamente. El valor de χ^2 obtenido no es cercano a uno debido a que en esta muestra se refinó cuantificando 3 fases: $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ($17.0 \pm 1.19\%$), $\text{Sm}[\text{Sm}_{0.50}\text{Ba}_{0.50}]_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (78.63 ± 1.84), y CuO ($4.37 \pm 0.38\%$), donde observamos que la segunda fase presenta un desorden catiónico, denominado así por el reemplazo parcial del catión Sm^{3+} en el sitio de Ba^{2+} , una situación que es usual encontrar en las muestras superconductoras de óxido de cobre. La fase de $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ es isoestructural que la fase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ por el reemplazo total de Sm^{3+} (radio iónico 1.13 Å) por Y^{3+} (radio iónico 0.95 Å). Para los cálculos de la deformación solamente se utilizó la fase de $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, cuyos resultados más resaltantes del refinamiento se muestran en la tabla 1. Se obtiene que la coordenada fraccionaria de z del O(2) es menor con respecto a Cu(2) y O(3), pero la posición del O(3) en mayor que los otros dos, por lo cual el ángulo de enlace entre Cu(2)-O(3)-Cu(2) es mayor en aproximadamente 11° con respecto al ángulo de enlace entre Cu(2)-O(2)-Cu(2).

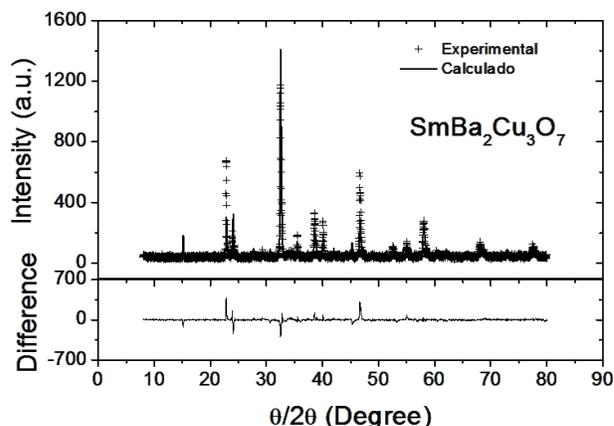


Figura 2: Espectro de difracción calculado (línea continua) junto al experimental (+++) de la muestra $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, $R_p = 69.2$, $R_{wp} = 56.9$, $R_{exp} = 24.7$ y $\chi^2 = 5.308$.

Especies	Posiciones atómicas	Distancia (Å)
Cu(2)	(0, 0, z)	0.3594
O(2)	(0.5, 0, z)	0.3183
O(3)	(0, 0.5, z)	0.3626
Cu(2) – Cu(2)		3.2636
		Ángulo (°)
Cu(2)-O(2)-Cu(2)		48.85
Cu(2)-O(3)-Cu(2)		60.12

Tabla 1: Selección de parámetros refinados para la fase $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.

Por otro lado, la figura 3 presenta el patrón de difracción de rayos X refinado para la muestra $[\text{Y}_{0.90}\text{Pr}_{0.10}]\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, simetría Pmmm, donde los valores obtenidos de los parámetros R y χ^2 fueron: $R_p = 31.0$, $R_{wp} = 37.1$, $R_{exp} = 25.0$ y $\chi^2 = 2.20$ [9]. El valor de χ^2 obtenido es cercano a 1; esta muestra se refinó cuantificando tan solo una fase, $[\text{Y}_{0.90}\text{Pr}_{0.10}]\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ($100.0 \pm 1.40\%$). No se encontró trazas de la presencia de la fase precursora de CuO , ni las fases espurias de BaCuO_2 o Y_2BaCuO_5 . Cabe resaltar en este óxido que el catión Pr^{3+} (radio iónico 1.16 Å) magnético reemplaza el 10% del sitio de Y^{3+} (radio iónico 0.95 Å), a diferencia del primer compuesto donde ambos átomos, Sm^{3+} e Y^{3+} son no magnéticos. Solamente ciertos parámetros refinados seleccionados se exponen en la tabla 2. Se mantiene una diferencia de aproximadamente 0.1 Å en la coordenada fraccionaria z del átomo de Cu(2) con respecto a los átomos de O(2) y O(3). La diferencia entre los ángulos de enlace es ahora cercana a 5° .

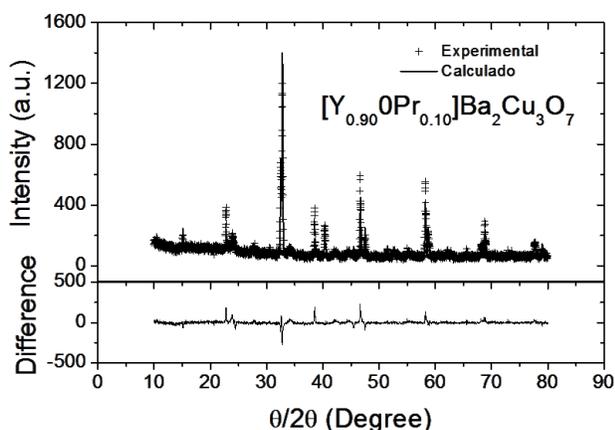


Figura 3: Espectro de difracción calculado (línea continua) junto al experimental (+++) de la muestra $[Y_{0.90}, Pr_{0.10}]Ba_2Cu_3O_7$, $R_p = 31.0$, $R_{wp} = 37.1$, $R_{exp} = 25.0$ y $\chi^2 = 2.20$ [9].

Especies	Posiciones atómicas	Distancia (Å)
Cu(2)	(0, 0, z)	0.3658
O(2)	(0.5, 0, z)	0.3819
O(3)	(0, 0.5, z)	0.3647
Cu(2) – Cu(2)		3.1248
		Ángulo (°)
Cu(2)-O(2)-Cu(2)		62.60
Cu(2)-O(3)-Cu(2)		57.89

Tabla 2: Selección de parámetros refinados para la fase $[Y_{0.90}, Pr_{0.10}]Ba_2Cu_3O_7$ [9].

En la figura 4 se expone el patrón de rayos X refinado de la muestra $[Ca, La]Ba_2Cu_3O_7$, simetría $P4/mmm$, donde los valores obtenidos de los parámetros R y χ^2 fueron: $R_p = 46.9$, $R_{wp} = 35.1$, $R_{exp} = 34.8$ y $\chi^2 = 1.022$ [8]. Esta estructura ha estabilizado en una fase tetragonal, $P4/mmm$, a diferencia de las dos primeras que estabilizaron en una fase ortorrómbica, $Pmmm$, al incorporar cationes de Ca^{2+} (radio iónico 1.05 Å) y La^{3+} (radio iónico 1.15 Å) en el sitio de Y^{3+} (radio iónico 0.95 Å) dentro de la celda unitaria. Por otro lado, el valor de χ^2 obtenido es muy cercano a 1, donde la estructura propuesta para el refinamiento corresponde a la estructura experimental. Esta muestra se refinó cuantificando tan solo 1 fase tetragonal, $[Ca, La]Ba_2Cu_3O_7$ ($100.0 \pm 0.35\%$). Al igual que la segunda muestra analizada, no se encontraron evidencias de la presencia de la fase precursora de CuO , ni tampoco de las fases espurias de $BaCuO_2$ o Y_2BaCuO_5 , porque quizás el contenido de las mismas

se encuentre por debajo del límite de detección de la técnica de difracción de rayos X. Otra técnica que tiene una mayor sensibilidad para las fases precursoras y espurias del $YBa_2Cu_3O_7$ es la espectroscopía Raman [18], pero el presente trabajo tiene mayor interés en la fase principal refinada que las fases precursoras y/o espurias. En la tabla 3 se presentan una selección de los parámetros refinados obtenidos, donde se mantiene también una diferencia de aproximadamente 0.1 Å en la coordenada fraccionaria z del átomo de Cu(2) con respecto al átomo de O(2). Al ser ahora una estructura tetragonal la posición del átomo de O(3) se convierte en O(2).

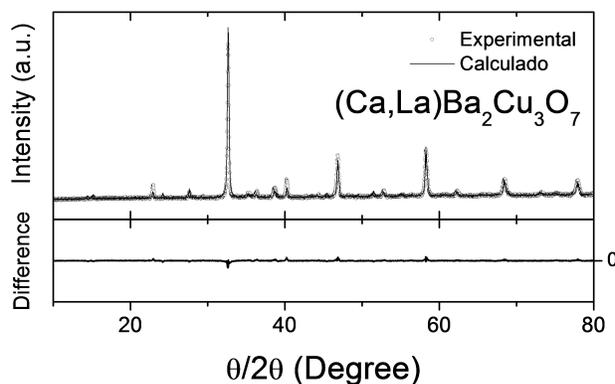


Figura 4: Espectro de difracción calculado (línea continua) junto al experimental (+++) de la muestra $[Ca, La]Ba_2Cu_3O_7$, $R_p = 46.9$, $R_{wp} = 35.1$, $R_{exp} = 34.8$ y $\chi^2 = 1.022$ [8].

Especies	Posiciones atómicas	Distancia (Å)
Cu(2)	(0, 0, z)	0.3680
O(2)	(0.5, 0, z)	0.3579
Cu(2) – Cu(2)		3.07541
		Ángulo (°)
Cu(2)-O(2)-Cu(2)		55.31

Tabla 3: Selección de parámetros refinados para la fase $[Ca, La]Ba_2Cu_3O_7$ [8].

En la figura 5 se exhibe el espectro de difracción refinado de la fase $YBa_2Cu_3O_7$, simetría $Pmmm$, donde los valores obtenidos de los parámetros R y χ^2 fueron: $R_p = 42.2$, $R_{wp} = 33.6$, $R_{exp} = 32.6$ y $\chi^2 = 1.07$ [10]. Esta muestra se refinó cuantificando 2 fases: $YBa_2Cu_3O_7$ ($98.82 \pm 1.28\%$) y CuO ($1.18 \pm 0.01\%$). No se encontró trazas de las fases espurias de $BaCuO_2$ o Y_2BaCuO_5 , porque quizás su contenido se encuentre por debajo del

límite de detección de la técnica. En la tabla 4 se presentan una selección de los parámetros refinados.

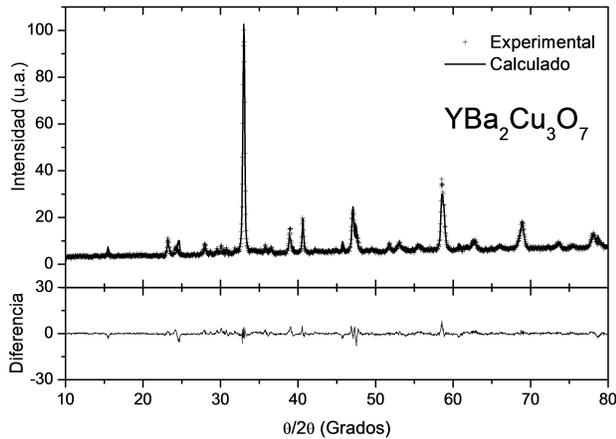


Figura 5: Espectro de difracción calculado (línea continua) junto al experimental (+++) de la muestra $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, $R_p = 42.2$, $R_{wp} = 33.6$, $R_{exp} = 32.6$ y $\chi^2 = 1.07$ [10].

Especies	Posiciones atómicas	Distancia (Å)
Cu(2)	(0, 0, z)	0.3666
O(2)	(0.5, 0, z)	0.3283
O(3)	(0, 0.5, z)	0.3669
Cu(2) – Cu(2)		3.1218
		Ángulo (°)
Cu(2)-O(2)-Cu(2)		48.68
Cu(2)-O(3)-Cu(2)		58.30

Tabla 4: Selección de parámetros refinados para la fase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [10].

Con los datos obtenidos del refinamiento mediante el método de Rietveld mostrados en las tablas del 1 al 4 se los correlacionaron con sus respectivos valores de temperatura crítica superconductor, como se exhibe en las figuras 6a y 6b. Se observa que la variación de los desplazamientos del átomo de oxígeno O(3), con respecto al átomo de Y, está entorno a 1.5° , el cual es mucho menor a la variación de los átomos de O(2) que se encuentra alrededor de 8° . Para el ángulo entre los átomos Cu(2)-O(2)-Cu(2) con un valor de 48° conlleva a una mayor T_c , mientras que el ángulo entre los átomos Cu(2)-O(3)-Cu(2) de 58° exhibe un máximo de T_c . En el caso del Sm, se debe tener cuidado pues la disminución de la T_c puede ser explicado, por un lado como menciona Kambe [7], como un cambio en la estructura electrónica de la muestra, pues el átomo de Sm^{3+} tiene un radio iónico

de 1.13 \AA mientras el átomo de Y^{3+} posee un radio iónico de 0.95 \AA . Por otro lado, se desprende del trabajo de Zhan [19] que podemos declarar que la presión química interna es mayor en las posiciones de los átomos de O(2) que en las posiciones del átomo de O(3) en la base de la pirámide de CuO_5 en los planos superconductores de CuO_2 con respecto a la celda del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.

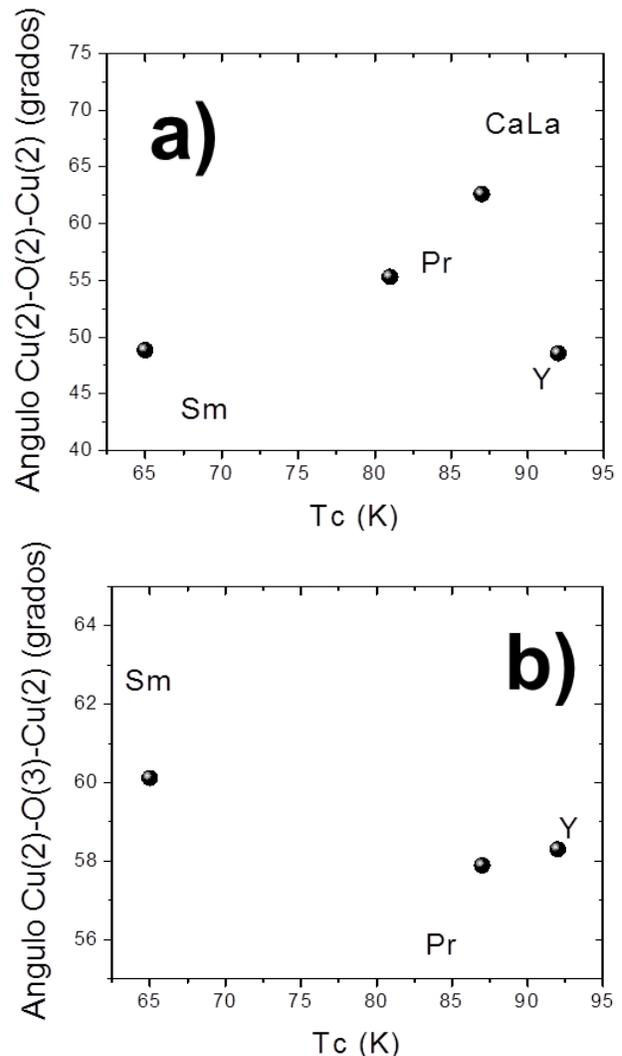


Figura 6: Correlación de los ángulos de los átomos de a) Cu(2)-O(2)-Cu(2) y b) Cu(2)-O(3)-Cu(2) con la temperatura crítica superconductor de las muestras bajo estudio.

Los diferentes materiales superconductores de óxido de cobre tienen en su estructura, octaedros, pirámides y planos. Según Kambe [7], algunos octaedros de CuO_6 poseen planos de CuO_2 horizontalmente uniformes, mientras que todos las pirámides CuO_5 poseen una deformación en su base, la cual forma parte de los planos

de CuO_2 , véase figura 1.

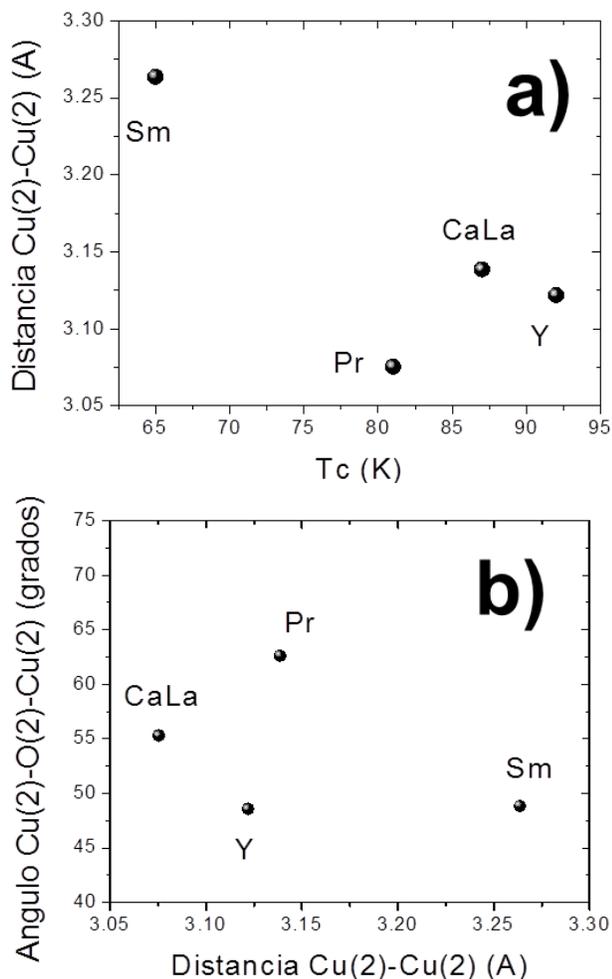


Figura 7: Correlación de a) la distancia de separación entre dos planos de CuO_2 con la T_c y b) los ángulos de los átomos de Cu(2)-O(2)-Cu(2) con la distancia del plano Cu(2)-O(2)-Cu(2) .

Esta distorsión de la base de las pirámides proviene de la asimetría de la pirámide, la cual sugiere por el hecho que el orbital $\text{Cu}_{x^2+y^2}$ está ligado con el orbital O_{2p} de los átomos de oxígeno vecinos en el octaedro de CuO_6 . Su dirección de enlace es hacia el vértice del octaedro alrededor de Cu. Si un átomo de oxígeno del octaedro es removido, los otros átomos de oxígeno que rodean al Cu se moverán para compensar el desbalance, resultando en la formación de una deformación en la pirámide de CuO_5 . Así también se correlacionó la distancia de separación entre dos planos superconductores de CuO_2 con la

temperatura crítica superconductora y el ángulo Cu(2)-O(2)-Cu(2) como se detallan en la figura 7a y 7b. Por el trabajo de Shimizu [20] se conoce que la distancia de separación entre dos átomos de Cu(2) pertenecientes a dos planos superconductores adyacentes deberá ser menor a un valor de 4 Å para obtener valores de T_c por encima de los 50 K, lo cual corrobora nuestros resultados en compuestos derivados de la estructura canónica del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, como se detalla en la figura 7a. Por tanto, cuando aumenta o disminuye la distancia de separación entre los planos superconductores con respecto a su valor crítico se ve afectada directamente la temperatura crítica superconductora.

Finalmente, se observa en la figuras 7a y 7b que para el caso del Sm^{3+} el aumento de la distancia de separación de los planos superconductores con respecto al Y^{3+} afecta considerablemente la T_c perjudicando entonces la transferencia interna de carga entre los planos de CuO_2 y los bloques de reserva de carga resultando en un menoscabo de la T_c reduciéndose a 65 K, mientras para el caso del $[\text{Ca},\text{La}]\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ la distancia de separación es menor que Y^{3+} afectando ligeramente la T_c (85 K). Resumiendo, la deformación de los planos superconductores CuO_2 resulta un factor importante que modula la distancia de separación de los planos por donde circula la supercorriente, por lo tanto modula la amplitud de los portadores de carga que se transfieren por efecto túnel del bloque de reserva de carga al plano superconductor de CuO_2 .

Conclusiones

El método de Rietveld es una técnica muy poderosa al alcance de los laboratorios peruanos para obtener información cuantitativa de la estructura a través del espectro de DRX en polvo. De los resultados obtenidos observamos que existe una fuerte correlación entre la deformación de los planos de CuO_2 con la temperatura crítica superconductora (T_c). Entre las muestras estudiadas, los reemplazos aliovalentes en el plano de itrio producen una presión química que afectan la T_c . Entonces la deformación y la distancia de separación de los planos superconductores de CuO_2 son factores importantes que también afecta la T_c . Esta deformación en los planos de CuO_2 modula la separación entre los planos y por tanto modula la amplitud de tunelamiento entre el bloque de reserva de carga y el plano superconductor de CuO_2 .

Referencias

- [1] J. G. Bednorz y K. A. Müller; Z. Phys. B – Cond. Matter **64**, 189 (1986).
- [2] M. Le Tacon, G. Ghiringhelli, J. Chaloupka, M. Moretti Sala, V. Hinkov, M. W. Haverkort, M. Minola, M. Bakr, K. J. Zhou, S. Blanco-Canosa, C. Monney, Y. T. Song, G. L. Sun, C. T. Lin, G. M. De Luca, M. Salluzzo, G. Khaliullin, T. Schmitt, L. Braicovich y B. Keimer; Nature Phys. **7**, 725 (2011).
- [3] B. Keimer, S. A. Kivelson, M. R. Norman, S. Uchida y J. Zaanen; Nature **518**, 179 (2015).
- [4] J. C. González y A. Bustamante; Rev. Inv. Fis. **16**, 131602103 (2013).
- [5] A. V. Narlikar, C. V. Narasimha y S. K. Agarwal; *Substitutional studies on high temperature superconductors*, pp. 341, en *Studies of High Temperature Superconductors: Advances in research and applications*, A. Narlikar, Editor, Nova Science Publishers, New York (1989).
- [6] J. McEntee, Chemistry World **5**, 42 (2008).
- [7] S. Kambe y O. Ishii; Physica C **341-348**, 555 (2000).
- [8] J. Feijoo, A. Bustamante, L. De Los Santos V., B. L. Williams, A. M. Osorio y J. C. González; Rev. Soc. Quím. Perú. **76**, 43 (2010).
- [9] J. Flores, A. Bustamante, J. Feijoo, J. C. González, D. Sánchez y Geraldo R. C. Cernicchiaro, Rev. Inv. Fis. **14**, 111402102 (2011).
- [10] J. C. González, Ana M. Osorio y Á. Bustamante. Rev. Soc. Quím. Peru **77**, 249 (2011).
- [11] J. C. González, Ana M. Osorio, Á. Bustamante y María Carhuacho; Rev. Per. Quím Ing. Quím. **9**, 11 (2006).
- [12] Á. Bustamante, Ana M. Osorio, J. C. González, M. Carhuacho, N. Salas, L. De Los Santos V, N. De La Cruz y A. Díaz; Rev. Per. Quím. Ing. Quím. **7**, 3 (2006).
- [13] Descarga gratuita en: <https://www.i11.eu/sites/fullprof/php/downloads.html>
- [14] R. A. Young y D. B. Wiles; J. Appl. Cryst. **15**, 430 (1982).
- [15] R. A. Young, *Introduction to the Rietveld method*, en *The Rietveld method*, R. A. Young Editor, Oxford University Press, London (1993).
- [16] J. C. González, D. A. Lándinez, J. Albino Aguiar y A. Bustamante; Physica C **354**, 375 (2001).
- [17] J. C. González, A. M. Osorio y A. Bustamante; Rev. Inv. Fis. **12**, 6 (2009).
- [18] J. C. González, A. M. Osorio, R. Marín y A. Castro; Rev. Per. Quím Ing. Quím. **8**, 12 (2005).
- [19] X. Zhang y L. Wang; Physica C **356**, 219 (2001).
- [20] K. Shimizu, H. Nobumasa y T. Kawai; Supercond. Sci. Technol. **4**, S448 (1991).