

REFINAMIENTO RIETVELD DEL COMPUESTO SUPERCONDUCTOR $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

J. C. González^a, Ana Osorio^b, Ángel Bustamante^a, María Carhuancha^b, Amado Castro^b,
Rómulo Marín^b

^a Laboratorio de Superconductividad, Facultad de Ciencias Físicas, UNMSM

^b Facultad de Química e Ingeniería Química, UNMSM

Resumen:

El compuesto superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ fue sintetizado mediante la técnica de sol-gel. El patrón de difracción de rayos X ha mostrado que el óxido cerámico cristalizó en una estructura ortorrómbica. El análisis de la estructura fue realizada mediante el refinamiento Rietveld permitiéndonos obtener los parámetros de red, las posiciones atómicas, ocupancia de los sitios atómicos, identificar las fases secundarias y espúreas del compuesto, así como el contenido porcentual de estos últimos.

Palabras claves: Difracción de rayos X, Refinamiento Rietveld, superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.

Abstract:

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ superconducting sample was synthesized by using the sol-gel technique. X-ray powder diffraction pattern showed that this compound crystallized into orthorhombic structure. The structure analysis was performed by Rietveld refinement, this method allowed us to obtain the cell parameters, atomic positions, atomic occupancies, and to quantify the secondary and impurity phases of the compound.

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

I. INTRODUCCIÓN

El compuesto óxido superconductor de cobre de alta temperatura crítica $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (YBCO) descubierto en 1987 por Paul Chu y colaboradores¹, fue obtenido por medio de la técnica de reacción de estado sólido, presentando una temperatura crítica superconductora (T_c) de 92 K. Por debajo de esta temperatura crítica el óxido cerámico pierde su resistencia al paso de la corriente eléctrica y expulsa las líneas de un campo magnético débil de su interior, mientras que, por encima de esta temperatura crítica el compuesto no presenta propiedades superconductoras. Las potenciales aplicaciones tecnológicas del compuesto superconductor YBCO son: cables para el transporte de la energía eléctrica, limitadores de corriente eléctrica, transformadores eléctricos, dispositivos sensores de campo magnético, entre otras². Estas aplicaciones transformarán el panorama electrónico actual y producirán una nueva revolución electrónica en los próximos años. Además, esta temperatura crítica superconductora de 92 K se encuentra por encima de la temperatura de ebullición del nitrógeno líquido

($NL_2 \gg 77\text{ K}$), la cual abre una enorme e increíble oportunidad para preparar, caracterizar e investigar materiales cerámicos superconductores en una realidad científica como la peruana.

La estructura del óxido cerámico superconductor YBCO presenta una estructura laminar, compuesta por: planos superconductores de CuO_2 separados por átomos de itrio (por estos planos de CuO_2 circula la corriente superconductora), planos dobles de BaO y cadenas metálicas de CuO , como se muestra en la figura N° 1. Utilizamos la notación de J. D. Jorgensen y colaboradores³ para la descripción de la posición de cada uno de los átomos presentes en la celda unitaria. Así, los planos superconductores están compuestos por los átomos de $\text{Cu}(2)$, $\text{O}(2)$ y $\text{O}(3)$, mientras que las cadenas metálicas de CuO están compuestas por los átomos $\text{Cu}(1)$ y $\text{O}(1)$, finalmente, los planos de bario contienen los átomos de Ba y $\text{O}(4)$,

La homogeneidad de una muestra de YBCO depende del método de preparación. El método sol-gel, a diferencia del método de reacción de estado sólido, permite una reacción química de

los cationes y aniones de los óxidos precursores a escala atómica, logrando una razón de cationes Y:Ba:Cu en una proporción 1:2:3. La solución precursora se convierte en un sol o gel, para su posterior transformación en un óxido cerámico superconductor mediante la aplicación de un proceso de sinterizado y oxigenado.

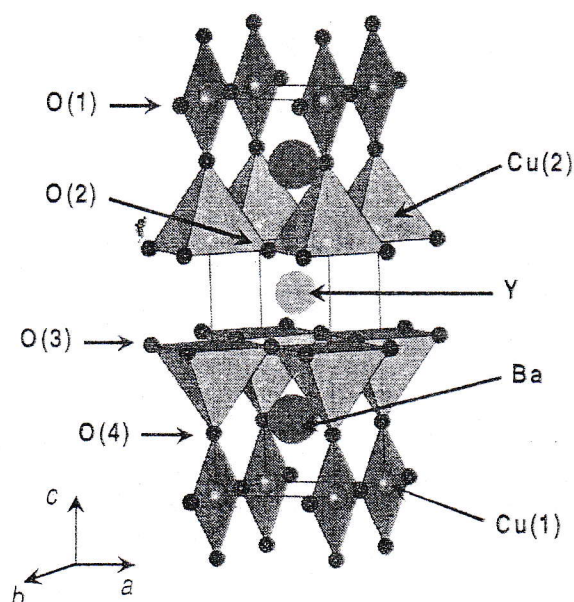


Figura N° 1. Disposición de los átomos en la celda unitaria del superconductor YBCO.

El método de Rietveld es una potente herramienta para la obtención de información estructural, microestructural y el análisis cuantitativo de fases a partir de difractogramas de polvo. Durante los últimos veinte años, el Método de Rietveld ha jugado un papel crucial en la investigación en nuevos materiales.

El método de Rietveld consiste en ajustar teóricamente, por mínimos cuadrados, los parámetros estructurales, así como los experimentales (que dependen de las condiciones de experimentación) al perfil completo del difractograma, suponiendo que el difractograma es la suma de un número de reflexiones de Bragg centradas en sus posiciones angulares respectivas. Posteriormente los parámetros escogidos van siendo ajustados en un proceso iterativo hasta que se alcanza una condición de convergencia con los valores de las intensidades experimentales y el modelo teórico.

Por otro lado, el conocimiento detallado del diagrama de fase es vital para el crecimiento de todo material cristalino. En materiales compuesto de varios elementos, tal como el YBCO, otras

fases estables pueden existir dentro del diagrama composicional, debido a que los átomos de oxígenos están con frecuencia débilmente enlazados y otras estructuras de red estables pueden existir dependiendo del número y del ordenamiento de los sitios vacantes de oxígeno. En el caso del sistema Y_2O_3 -BaO-CuO, del diagrama de fases se conocen muy pocos compuestos ternarios, tal como las líneas de unión y las temperaturas de *liquidus*, debido a que el compuesto $YBa_2Cu_3O_7$ posee el particular problema de un lento equilibrio con la presión de oxígeno, y además el estudio de las fases en tal sofisticado sistema requiere un largo tiempo.

Para realizar el refinamiento Rietveld del difractograma de polvo es necesario conocer las posibles fases que puede presentar el compuesto YBCO a la temperatura de síntesis de 920 °C⁴. En la literatura encontramos el trabajo de Taylor⁵, describiendo el diagrama de fase para el sistema Y_2O_3 -BaO-CuO e indicando la existencia de tres fases ternarias estables a la temperatura nominal de 950 °C, las cuales son: $YBa_2Cu_3O_7$, Y_2BaCuO_5 , $BaCuO_2$, como es mostrado en la figura N° 2.

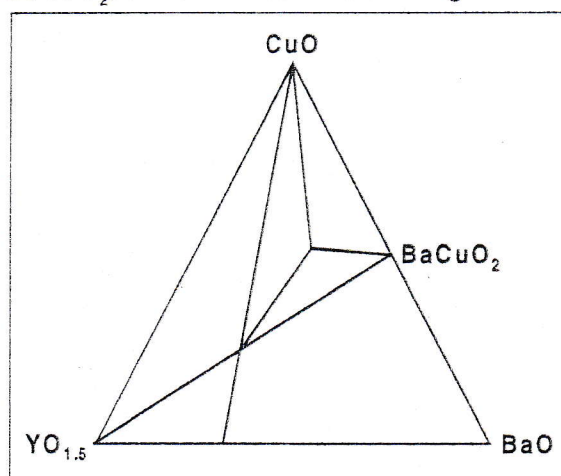


Figura N° 2. Diagrama de fase composicional del sistema Y_2O_3 -BaO-CuO a la temperatura nominal de 950 °C.

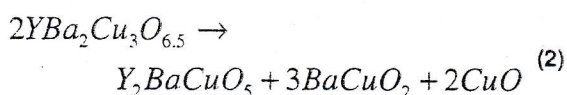
Mientras, en el artículo de Chen y colaboradores⁶ sobre la preparación de $YBa_2Cu_3O_7$ mediante las técnicas de reacción de estado sólido y coprecipitación a la temperatura de síntesis de 900 °C, menciona que las fases extras observadas son: $BaCuO_2$ y CuO . Por otro lado, en base a la propuesta de Kakinaha⁷ de preparación de YBCO mediante la técnica sol-gel a una temperatura de síntesis cercana a los 800 °C, los óxidos precursores: Y_2O_3 , BaO y CuO reaccionan mediante la ecuación (1) para producir el óxido cerámico $YBa_2Cu_3O_{6.5}$, el cual

es no superconductor. Posteriormente se le realiza un tratamiento de oxigenación, obteniéndose el óxido superconductor $YBa_2Cu_3O_7$.



Otro autor, Rama Rao y colaboradores⁸, que ha sintetizado YBCO a través de diferentes rutas de gel, ha observado a la temperatura de síntesis de 900 °C, la formación de las fases Y_2O_3 , $BaCuO_2$, CuO e Y_2BaCuO_5 al analizar sus muestras mediante difracción de rayos X.

Además, Murakami⁹ ha propuesto que el compuesto $YBa_2Cu_3O_{6.5}$ (fase no superconductor) se descompone en los siguientes compuestos a la temperatura de 1000 °C según la ecuación (2):



donde el compuesto Y_2BaCuO_5 es conocido como la fase 211 o fase verde. Asimismo, J. C. González y colaboradores¹⁰ también encontraron los compuestos Y_2BaCuO_5 , $BaCuO_2$ y CuO como fases adicionales en el refinamiento de espectros de rayos x de óxidos superconductores conteniendo fosfatos derivados del compuesto $YBa_2Cu_3O_7$ sintetizados a la temperatura de 1000 °C.

En un artículo previo⁴ los investigadores de las Facultades de Ciencias Físicas y Química e Ing. Química lograron sintetizar en el Perú el primer óxido cerámico superconductor mediante la técnica sol-gel, realizando una caracterización preliminar de la fase superconductor y las fases secundarias o espurias presentes mediante una indexación de los perfiles del difractograma de polvo. En el presente artículo presentamos los resultados cuantitativos del análisis estructural y de fases mediante el refinamiento Rietveld del espectro de difracción de polvo.

II. Parte Experimental

El compuesto fue preparado mediante la técnica de sol-gel. Una descripción de la preparación y síntesis del YBCO puede encontrarse en la referencia⁴. Los datos de difracción de rayos x para el análisis Rietveld fueron colectados a temperatura ambiente mediante el uso de un difractómetro Rigaku modelo miniflex en geometría Bragg-Brentano. Los datos fueron colectados a temperatura

ambiente en un rango de difracción: $2\theta = 10^\circ - 90^\circ$ con un paso de $D2\theta = 0.02^\circ$. Como fuente de radiación se utilizó un tubo de cobre el cual proporcionó las longitudes de onda: $Cu-K\alpha_1 = 1.54050 \text{ \AA}$ y $Cu-K\alpha_2 = 1.54430 \text{ \AA}$, con una relación de intensidades igual a 0.50. El tamaño de las partículas en polvo del YBCO fue menor a 200 Mesh.

El programa de análisis estándar DBWS9807 fue utilizado para realizar el refinamiento Rietveld, como editor de texto se utilizó el programa PFE32¹¹, para graficar los resultados se utilizó el programa DMPLOT. El fondo del espectro de rayos X en polvo fue refinado mediante la ecuación de un polinomio de quinto grado. Para describir los perfiles de las reflexiones fue utilizada la función pseudo-Voigt¹². Dicha función es una combinación lineal de perfiles Lorentziano y Gaussiano. No se aplicaron correcciones por absorción o microabsorción. Los factores R: R_p , R_{wp} y R_{exp} , así como el parámetro S (*goodness of fitting*) fueron utilizados como criterio numérico para el refinamiento. En el análisis estructural del YBCO buscamos que el valor del parámetro S se acerque a 1, situación que ocurre cuando los valores de las intensidades difractadas experimentales y las del modelo teórico son iguales. La definición de los factores R y el parámetro S se encuentran descritos en la referencia 13. Finalmente, para asegurar la convergencia de los parámetros estructurales refinados, el refinamiento fue realizado de acuerdo al siguiente orden:

- 1 Factor de escala.
Desplazamiento de la muestra.
Fondo del patrón de difracción.
- 2 Parámetros de celda.
- 3 Perfil de la reflexión.
FWHM.
Parámetro de asimetría.
- 4 Parámetro de posiciones atómicas.
- 5 Ocupancia de los sitios atómicos.
- 6 Factor de Temperatura, B_e .

El factor de temperatura está íntimamente relacionado con el incremento de la vibración térmica de los átomos, la cual tiene tres efectos principales: 1) la celda unitaria se expande, 2) las intensidades de los perfiles de difracción decrece y 3) la intensidad del fondo entre perfiles se incrementa.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura N° 3 muestra el espectro de difracción de rayos X del compuesto superconductor YBCO preparado por la técnica de sol-gel. La muestra presenta una buena cristalinidad y un pico de difracción de intensidad máxima en la posición angular $2\theta = 32.91^\circ$ correspondiendo al índice de Miller (103) según la ficha PDF # 38-1433 (*Powder Diffraction File*) correspondiente al YBCO superconductor. Como datos de inicio para el refinamiento del espectro, se utilizó las posiciones atómicas del YBCO³, que se muestran en la tabla N° 1, los parámetros de red: $a = 3.8227 \text{ \AA}$, $b = 3.8872 \text{ \AA}$ y $c = 11.6802 \text{ \AA}$. En el refinamiento se trabajó con 17 parámetros a la vez. Se conoce que las posiciones de los átomos en la celda unitaria del YBCO afectan las intensidades pero no las direcciones de los rayos difractados, encontrándose que las posiciones refinadas difieren con las de Jorgensen³ en tan solo un 2%. Así también se conoce que las direcciones de difracción son determinadas solamente por la forma y el tamaño de la celda unitaria, así como del factor de temperatura. Encontramos que los valores del factor de temperatura para los diferentes metales fueron pequeños, del orden de 0.20 y redujeron sustancialmente el valor del parámetro S.

Luego del primer refinamiento se observó la presencia de reflexiones que no provenían del compuesto YBCO; estas reflexiones adicionales se observaban en el rango de $28.5^\circ \leq 2\theta \leq 40^\circ$, las cuales son señaladas por flechas en la figura N° 4. Los resultados de los parámetros relacionados con la bondad del ajuste fueron: $R_p = 11.28\%$, $R_{wp} = 16.53\%$, $R_{exp} = 4.52\%$ y $S = 3.67$.

Para reducir el valor de los parámetros R y S, se consideró que los perfiles no indexados provienen de la fase secundaria: CuO y de las fases espurias tales como, BaCuO_2 , $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ e Y_2BaCuO_5 , las cuales fueron incluidas en el refinamiento Rietveld, en base al diagrama de fase y a los trabajos previos encontrados en la literatura. Como información, las posiciones atómicas en la celda unitaria, de la fase secundaria CuO y de las fases espurias, BaCuO_2 e Y_2BaCuO_5 , se muestran en las tablas N° 2, 3 y 4, respectivamente. Adicionalmente en la tabla N° 5 se presenta información estructural.

Comenzamos a introducir cada una de las fases en el refinamiento Rietveld para observar la evolución del ajuste y obtener el valor del parámetro S mínimo.

Con la introducción de la fase CuO, se observa una mejor evolución de los parámetros de refinamiento: $R_p = 9.06\%$, $R_{wp} = 13.04\%$, $R_{exp} = 4.52\%$, $S = 2.88$, en el rango $32 \leq 2\theta \leq 40$ grados. Entonces la presencia de la fase precursora de CuO tiene un mayor peso porcentual entre las fases presentes del YBCO ($S: 3.65 @ 2.88$).

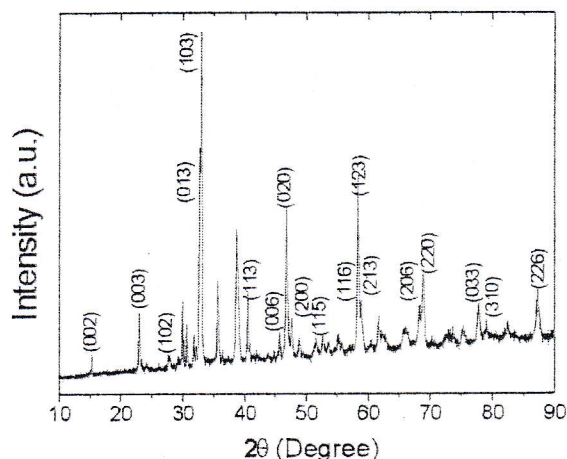


Figura N° 3. Espectro de difracción de rayos x del YBCO preparado por la técnica sol-gel⁴.

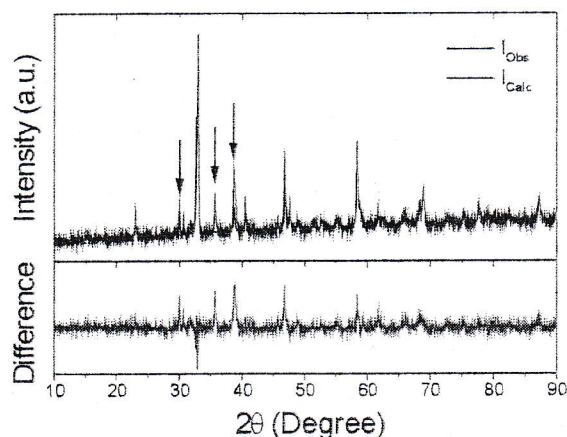


Figura N° 4. Espectro de difracción calculado (línea roja) junto con los datos observados (línea negra). La diferencia entre los dos espectros presenta los valores iniciales: $R_p = 11.28\%$, $R_{wp} = 16.53\%$, $R_{exp} = 4.52\%$, $S = 3.65$. Las flechas señalan las reflexiones que no provienen del YBCO.

Posteriormente se introdujo la fase BaCuO_2 , pero el valor de los parámetros R y S no sufrió mayor variación, como se observa en el gráfico 6, $R_p = 9.05\%$, $R_{wp} = 13.02\%$, $R_{exp} = 4.52\%$, $S = 2.88$. Por lo tanto, la cantidad de fase BaCuO_2 presente se encuentra por debajo del 1% (como se explicará más adelante). Pero es posible observar claramente la presencia de dicha fase mediante la espectroscopia Raman, como se muestra en el gráfico 4 de la referencia 4. Cabe decir que las trazas de

Tabla N° 1. Posiciones atómicas del compuesto YBCO⁸ (simetría Pmmm).

Átomo	Z	N° Wyckoff	x/a	y/b	z/c	Ocupancia
Y	39	1h	0.5	0.5	0.5	1.0
Ba	56	2t	0.5	0.5	0.1843	1.0
Cu(1)	29	1a	0.0	0.0	0.0	1.0
Cu(2)	29	2q	0.0	0.0	0.3556	1.0
O(1)	8	1e	0.0	0.5	0.0	1.0
O(2)	8	2s	0.5	0.0	0.3779	1.0
O(3)	8	2r	0.0	0.5	0.379	1.0
O(4)	8	2q	0.0	0.0	0.159	1.0

Tabla N° 2. Posiciones atómicas del compuesto CuO.

Átomo	Z	N° Wyckoff	x/a	y/b	z/c	Ocupancia
Cu	29	4a	0.25	0.2468	0.0	1.0
O	8	4a	-0.0115	0.4171	0.2537	1.0

Tabla N° 3. Posiciones atómicas del compuesto BaCuO₂.

Átomo	Z	N° Wyckoff	x/a	y/b	z/c	Ocupancia
Ba(1)	56	48j	0.0	0.167	0.3114	1.0
Ba(2)	56	24h	0.0	0.6504	0.6405	1.0
Ba(3)	56	16f	0.3176	0.3176	0.3176	1.0
Cu(1)	29	48j	0.161	0.7031	0.25	1.0
Cu(2)	29	24h	0.0	0.9471	0.9471	1.0
Cu(3)	29	12e	0.8459	0.0	0.0	1.0
Cu(4)	29	12e	0.5792	0.0	0.0	0.5
O(1)	8	48j	0.1092	0.1092	0.0074	1.0
O(2)	8	48j	0.4755	0.4755	0.2815	1.0
O(3)	8	48j	-0.0365	-0.0365	0.1362	1.0
O(4)	8	12d	0.25	0.5	0.0	1.0
O(5)	8	12e	0.7003	0.0	0.0	1.0
O(6)	8	48j	0.0	0.6091	0.204	0.25

Tabla N° 4. Posiciones atómicas del compuesto Y₂BaCuO₅.

Átomo	Z	N° Wyckoff	x/a	y/b	z/c	Ocupancia
Y(1)	39	4c	0.2874	0.25	0.0118	1.0
Y(2)	39	4c	0.0706	0.25	0.3383	1.0
Ba	56	4c	0.9138	25.0	0.9477	1.0
Cu	29	4c	0.6431	0.25	0.7527	1.0
O(1)	8	8d	0.4127	-0.0595	0.2274	1.0
O(2)	8	8d	0.2112	0.4559	0.3272	1.0
O(3)	8	4c	0.1678	0.25	0.2167	1.0

Tabla N° 5. Información estructural de las fases secundarias y espurias.

Fase	Simetría	N° Grupo Espacial	Estructura
CuO	C1c1	9	Monoclínica
BaCuO ₂	I432	211	Cúbica
Y ₂ BaCuO ₅	Pnma	62	Ortorrónica
Y ₂ Cu ₂ O ₅	Pna2 ₁	33	Ortorrónica

impurezas tal como BaCuO_2 no podrían ser fácilmente detectadas por los rayos X pero sí por Raman a pesar de la existencia de fracciones muy pequeñas de impurezas. Esto es debido a, por un lado, que los compuestos semiconductores o aislantes de las fases espurias tiene una sección transversal mucho más grande que la del YBCO superconductor y por otro lado, el análisis mediante los rayos X convencionales es de todo el volumen de la muestra y no puede ser localizado (la sección eficaz de los rayos X es del orden de milímetros, mientras en Raman del orden de micras) y consecuentemente la existencia de fracciones volumétricas de fases espurias por debajo de 5% son algunas veces difíciles de detectar⁷.

Aún quedaban por refinar las reflexiones a ángulos menores del pico máximo ($2\theta \approx 32.91^\circ$). Se introdujeron entonces las fases espurias $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ e Y_2BaCuO_5 para mejorar la evolución de los parámetros R y S. La figura N° 7 muestra los resultados finales del refinamiento Rietveld con valores de los parámetros: $R_p = 8.37\%$, $R_{wp} = 11.72\%$, $R_{exp} = 4.52\%$, $S = 2.59$. Se ha disminuido el valor del parámetro S de 3.65 a 2.59. También se realizó el refinamiento con las fases precursoras de BaO e Y_2O_3 pero no se obtuvo mayor o ninguna evolución del parámetro S. El programa DBWS9807 permite obtener un análisis cuantitativo de fases, reportando la fracción de masa y molar de cada una de las fases refinadas, los resultados se muestra en la tabla N° 6. Como se observó en el principio del análisis la fase precursora CuO tiene una mayor presencia porcentual que las fases espurias, este resultado está muy relacionado con el proceso de obtención de la solución precursora a partir de las fases precursoras, una parte de la solución no ha reaccionado para producir el compuesto YBCO y ha dado lugar a la formación de otras fases a la temperatura de síntesis. Es necesario un mayor análisis mediante la microscopía de barrido o transmisión para comentar donde se encuentran dichas fases presentes en o entre los cristallitos de YBCO. Por otro lado, tan solo la fase espuria de Y_2BaCuO_5 reporta una mayor presencia que las otras dos fases consideradas. Cabe señalar que la actual presencia de dichas fases no participa del estado superconductor de los cristallitos de YBCO, pues son fases aislantes, pero en una mayor proporción pueden interferir en el paso

de la corriente superconductora como barreras y por lo tanto anular el estado superconductor de los granos de YBCO.

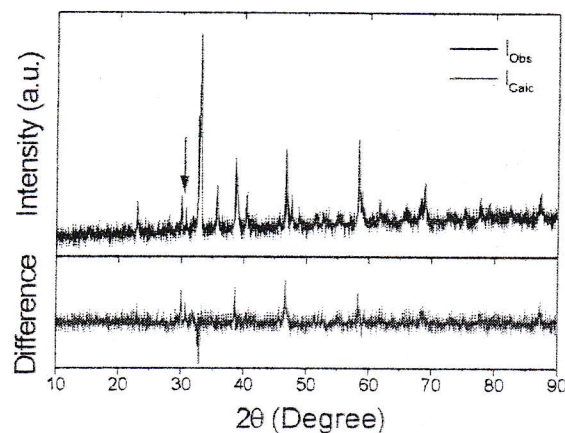


Figura N° 5. Espectro de difracción calculado (línea roja) junto con los datos observados (línea negra) introduciendo la fase secundaria de CuO. La diferencia entre los dos espectros presenta los valores: $R_p = 9.06\%$, $R_{wp} = 13.04\%$, $R_{exp} = 4.52\%$, $S = 2.88$. La flecha señala las reflexiones que no provienen del YBCO ni del CuO.

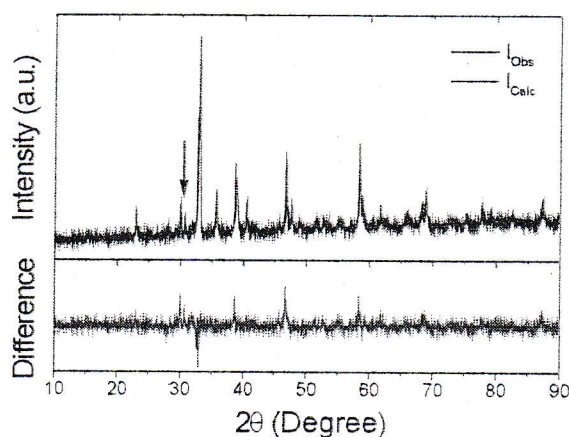


Figura N° 6. Espectro de difracción calculado (línea roja) junto con los datos observados (línea negra) introduciendo la fase secundaria de CuO y la fase espuria de BaCuO_2 . La diferencia entre los dos espectros presenta los valores: $R_p = 9.05\%$, $R_{wp} = 13.02\%$, $R_{exp} = 4.52\%$, $S = 2.88$.

El fondo del espectro de rayos X fue refinado a un polinomio de quinto grado, denotado por la ecuación (3):

$$y = 229.85 + 121.66x + 10.41x^2 - 8.45x^3 + 1.98x^4 - 0.23x^5$$

Finalmente, el compuesto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ exhibe un rango de homogeneidad para el contenido de oxígeno en la muestra, $z: 6.0 \leq z \leq 7.0$. En base a las medidas de magnetometría SQUID⁴ (acrónimo de superconducting quantum interference device) se obtuvo la temperatura crítica superconductora de 92K en las medidas

de momento magnético característica en muestras con x cercanas al valor de 7. Es posible tener una estimación del contenido de oxígeno en la muestra de YBCO solgel mediante la ecuación (4) propuesta por Y. T. Pavlyukhin y colaboradores¹⁴, que relaciona los parámetros de red, obtenidos mediante el refinamiento Rietveld, con la cantidad oxígeno en la estructura (Oz). Por lo tanto, el subíndice para el átomo de oxígeno correspondía a 6.86 ± 0.05 .

$$z = 7.5 - 65 \left(\frac{c}{3\sqrt{ab}} - 1 \right) \quad (4)$$

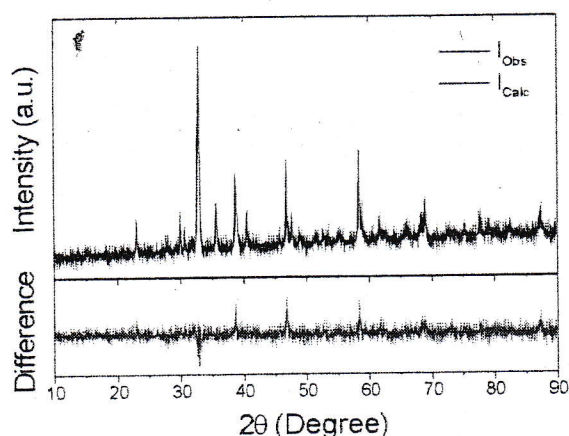


Figura N° 7. Espectro de difracción calculado (línea continua) junto con los datos observados (línea negra) introduciendo la fase secundaria de CuO y las fases espurias de BaCuO_2 , $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ e Y_2BaCuO_5 . La diferencia entre los dos espectros presenta los valores finales: $R_p = 8.37\%$, $R_{wp} = 11.72\%$, $R_{exp} = 4.52\%$, $S = 2.59$.

Tabla N° 6. Porcentaje de cada fase.

Fase	% Masa	% Molar
YBCO	57.21	16.51
CuO	32.70	79.02
BaCuO_2	0.25	0.20
Y_2BaCuO_5	8.08	3.39
$\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$	1.76	0.88

IV. CONCLUSIONES

El método de Rietveld ha demostrado ser una potente herramienta para la obtención de información estructural y el análisis cuantitativo de fases a partir de difractogramas de polvo. Se ha cuantificado la presencia de la fase secundaria CuO y espuria Y_2BaCuO_5 en el YBCO superconductor.

En la síntesis del compuesto YBCO por la ruta del sol-gel, la pureza de la fase del producto final depende mucho de la homogeneidad del gel.

Una distribución homogénea de los iones metálicos en el gel conlleva a la formación de la fase pura del óxido superconductor, exhibiendo una temperatura crítica superconductora máxima de 92K.

V. AGRADECIMIENTOS

Agradecemos al Consejo Superior de Investigaciones de la UNMSM por el apoyo económico brindado bajo el proyecto número 050702021, al Laboratorio de difracción de rayos X de la Facultad de Ciencias Físicas y al Grupo de Sol-Gel de la Facultad de Química e Ingeniería Química de la UNMSM.

VI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Wu M. K. y colaboradores. *Phys Rev. Lett.* **58** (1987) 908 – 910.
- Yam P., *Sci. Am.*, December (1993) 118-126.
- Jorgensen J. D. y colaboradores, *Phys. Rev. B.* **36** (1987) 3608 – 3615.
- Bustamante A. y colaboradores, *Rev. Per. Quím. Ing. Quím.* **7** (2004) 3 – 8.
- Taylor K., "High temperature superconductors – crystal growth and characterization". Page 1. in *Studies of High Temperature Superconductors* Vol. 6. Edited by Narlikar A. Nova Publishers, Inc. 1990.
- Xiao-Dong Chen y colaboradores, *Rev. Sci. Instrum.*, **58** (1987) 1565 – 1571.
- Kakinaha M., *J. Sol-Gel. Sci. and Technol.* **6** (1996) 7 – 55.
- Rao G. R. y colaboradores, *J. Alloys. Comp.*, **217** (1995) 200 – 208.
- Murakami M. "Melt processed high-temperature superconductors". Chapter 2, page 15. Ed. World Scientific Publishing Co. Ltd. 1992.
- González J. C. y colaboradores, *Physica C* **354** (2001) 375 – 378.
- PFE32 program, disponible gratis en: <http://www.lancs.ac.uk/people/cpaap/pfe/>
- Young R. A. y colaboradores, *J. Appl. Cryst.* **15** (1982) 430 – 438.
- Young R. A. "The Rietveld method". Chapter 1, pag 35. Oxford University Press. 1996.
- Pavlyukhin Y. T. et al. *Solid State Comm.* **72** (1989) 107 – 112.