

**Estudio de los cambios en la estructura cristalina de la Perovskita compleja YBaCaCuO
mediante la técnica de difracción de rayos X**

Jorge Enrique Tovar Herazo



**Universidad de Sucre
Facultad de Educación y Ciencias
Licenciatura en Física
Sincelejo-Sucre
2022**

**Estudio de los cambios en la estructura cristalina de la Perovskita compleja YBaCaCuO
mediante la técnica de difracción de rayos X.**

Jorge Enrique Tovar Herazo

**Requisito para obtener el título de
Licenciatura en Física**

Directores:

Genhli Yanez Doria

Manuel Fernando Acosta Humanez

**Universidad de Sucre
Facultad de Educación y Ciencias
Licenciatura en Física
Sincelejo-Sucre
2022**

Agradecimientos

Quiero darle las gracias primeramente a Dios por hacer de este sueño una realidad, seguidamente, quiero también dar las gracias a mis directores de trabajo de fin de grado, por su paciencia, dedicación, asesoramiento y ayuda en esta investigación, y por darme la oportunidad de trabajar con ellos, porque sin su ayuda nada de esto sería posible hoy.

En segundo lugar, me dirijo a mi familia, en especial a mis padres y mi abuela que siempre me han mostrado su cariño y apoyo, y que han hecho posible el haber conseguido disfrutar y estudiar el grado de Licenciado en Física. Gracias a todos esos familiares que también aportaron su granito de arena y por el voto de confianza. También, agradezco a mi compañera que siempre me estuvo apoyando y dándome aliento en los momentos en los que lo necesite, gracias también a mi segunda familia, que son todos mis amigos que han permanecido a mi lado dándome sus mejores consejos, compartiendo buenos momentos y ayudándome en otros no tan buenos.

ÍNDICE DE CONTENIDO:

1. INTRODUCCIÓN	7
2. MARCO REFERENCIAL	8
2.1 Materiales de tipo perovskita	8
2.1.1 Estructura cristalina del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	10
2.2 Método de reacción en estado sólido	11
2.3 Difracción de rayos X	12
2.3.1 Ley de Bragg	13
2.3.2 Parámetros de red	15
2.3.3 Ecuación de Scherrer	15
3. METODOLOGÍA	16
3.1 Síntesis	16
3.2 Identificación de fases	16
3.3 Parámetros de red	17
3.4 Orientación preferencial	19
3.5 Tamaño de cristal	22
4. RESULTADOS Y ANÁLISIS	23
4.1 Identificación de fases	23
4.2 Parámetros de red	24
4.3 Orientación preferencial cristalina	26
4.4 Tamaño de cristal	26
5. CONCLUSIONES	29
6. RECOMENDACIONES	29
7. BIBLIOGRAFIA	30
8. ANEXOS	31

Resumen

En este trabajo de grado se estudiaron los cambios en la estructura cristalina de la perovskita compleja YBaCuO con la introducción de calcio, el cual se sintetizó por el método de reacción de estado sólido. Dichos cambios fueron evaluados mediante la difracción de rayos X. Para la identificación de las fases presentes en las muestras, se hizo uso del programa X'Pert HighScore Plus 2.2, teniendo en cuenta la base de datos PDF-2 2004 y la PDF Card 38-1433, mostrando las fases pertenecientes al YBCO y de los materiales precursores. Posterior a esto, se realizó el refinamiento de los parámetros de red de la perovskita, haciendo uso del programa X-Powder, obteniendo los respectivos parámetros de red de la celda ortorrómbica, con un bajo margen de error. Para la orientación preferencial de los cristales, se escogieron tres picos por cada muestra, siendo estos los más intensos y se procedió a calcular la orientación preferencial del cristal, donde se encontró que las muestras 1 y 2 (RR-CaO y RR-Ca16) se orientaron por el plano (161) mientras que, la muestra 3 (RR-Ca30) se orienta hacia el plano (130). Por último, se calculó el tamaño de cristal, al igual que en los parámetros de red, también se escogieron los tres picos más intensos de cada una de las muestras y se calculó el tamaño de cristal. Se calculó un valor promedio del tamaño de cristal y se observó que dicho valor decrece con el aumento del contenido de calcio.

Palabras claves: Estructura, Fases, Orientación preferencial, Perovskitas, Tamaño de cristal, YBCO.

Abstract

In this work, the changes in the crystal structure of the complex perovskite YBaCuO due to calcium doping were studied, which was synthesized by the solid-state reaction method. These changes were evaluated by X-ray diffraction. To identify the phases, present in the samples, the X'Pert HighScore Plus 2.2 program was used, considering the PDF-2 2004 database, showing the phases belonging to YBCO and the precursor materials. Lattice parameters refinement of perovskite was carried out, using the X Powder program, obtaining the different lattice parameters of the orthorhombic cell, with a low error. For the preferential orientation of the crystals, three peaks were chosen for each sample, these being the most intense, where it was found that 1 and 2 samples (RR-CaO and RR-Ca16) are oriented towards the (161) plane while sample 3 (RR-Ca30) is oriented towards the (130) plane. Finally, the crystal size was calculated, as in the network parameters, the three most intense peaks of each of the samples were also chosen and the crystal size was calculated. An average value of the crystal size was calculated and it was observed values decreased with the increase in calcium content.

Keywords: Structure, Phases, Preferential orientation, Properties, Crystal size.

1. Introducción

Desde el descubrimiento de la superconductividad en 1911 por Kamerlingh Onnes y Gilles Holst, se han realizado numerosos trabajos de investigación que apuntan a encontrar aplicaciones prácticas de estos nuevos materiales como lo son en el campo de la ciencia y de la tecnología. Desde entonces, se han realizado numerosas investigaciones en la búsqueda de materiales superconductores con valores cada vez más altos de temperatura crítica (T_c), ya que, una de las propiedades sorprendentes de la superconductividad en los materiales es la desaparición de resistencia eléctrica por debajo de una determinada temperatura crítica.

Las temperaturas críticas sirven para dividir los superconductores en dos clases: Superconductor de baja temperatura (*Long Temperature Superconductor*, LTS) tienen T_c por debajo de 30 K, mientras que los nuevos materiales superconductores de alta temperatura (*High Temperature Superconductor*, HTS) tienen T_c ; que van de 35 K a 138 K.

A diferencia de los superconductores elementales convencionales, los materiales HTS tienen estructuras cristalinas relativamente complejas con una forma estratificada y un alto grado de anisotropía. El $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (*Yttrium, Barium, Copper, Oxide*, YBCO) es uno de los materiales HTS más estudiados y es ampliamente utilizado en varios campos de investigación. YBCO tiene numerosas ventajas en comparación a otros superconductores cerámicos como [1]:

- Es el único compuesto estable conocido de cuatro elementos (itrio, bario, cobre y oxígeno) con una T_c superior a 77 K.
- No incluye elementos tóxicos (por ejemplo, Hg) ni compuestos volátiles.
- El YBCO monofásico relativamente fácil de hacer en contraste con otros materiales HTS.
- Menos anisotrópico que otros materiales HTS, lleva densidades de corriente más altas en campos magnéticos más fuertes.

Esta investigación nace con el fin de estudiar la estructura del YBaCuO a través de la técnica de difracción de rayos X. Esta técnica es una herramienta muy poderosa en la investigación de la estructura interna de los materiales cristalinos; dentro de las grandes aplicaciones que esta tiene se pueden mencionar algunas de ellas que son: determinación precisa de parámetros de red, determinación de las propiedades microestructurales (tamaño del cristal, microdeformaciones), determinación de las orientaciones cristalográficas, identificación y cuantificación de las fases presentes en los materiales sintéticos y naturales [2].

2. Marco referencial

2.1 Materiales de tipo perovskita

Las perovskitas son materiales cerámicos, formados por elementos metálicos y no metálicos constituidos principalmente por enlaces iónicos y/o covalentes. La perovskita original (titanita de calcio, CaTiO_3) es un mineral escaso que cristaliza en forma ortorrómbica o pseudocúbica, ya que se caracteriza porque su celda unitaria tiene forma geométrica con los tres ángulos rectos, pero con parámetros de red distintos.

Al realizar ligeras modificaciones de la arquitectura ideal de la perovskita a menudo se producen nuevas propiedades. Esta familia de materiales cubre parte de aislantes (no conductores), semiconductores, conductores super-iónicos, conductores metálicos y superconductores de alta temperatura. No existe una correlación exacta entre las características estructurales y la respuesta eléctrica del material, ya que una determinada modificación estructural, no genera un grado particular de conductividad eléctrica. Cada vez que se altera la estructura ideal surge la posibilidad de nuevas propiedades [3].

La estructura general de la perovskita está dada por ABX_3 , donde A y B son cationes metálicos y los átomos X son aniones no metálicos. La estructura perovskita es capaz de adaptarse a un enorme número de combinaciones de cationes A^{n+} y B^{m+} mediante distorsiones en la orientación de la red de octaedros y mediante distorsiones dentro de los mismos octaedros.

En su forma ideal las perovskitas que se describen por la fórmula química ABX_3 constituyen una celda cúbica con tres elementos químicos diferentes (A, B y X), presentes en una proporción de 1:1:3. Los átomos A y B son cationes metálicos (iones con carga positiva) y los átomos X son aniones no metálicos (iones con carga negativa). Un Catión A está en el centro de cada cubo. Los cationes B ocupan los ocho vértices y los aniones X están en los puntos medios de las doce aristas del cubo, como se puede apreciar en la Figura 1.

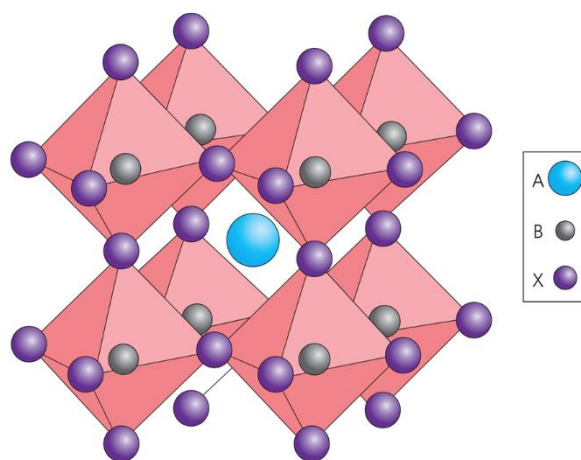


Figura 1: Estructura de la perovskita [4].

Con respecto a la ubicación de los cationes A y B en la estructura cúbica podemos encontrar varios tipos de Grupos espaciales, tales como $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ cuando el catión B se ubica en el centro del cubo y $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ cuando el catión A se ubica en dicho lugar.

Cada catión B, que define el vértice de los cubos vecinos, está enlazado a los seis aniones que lo rodean pertenecientes a cada una de las seis aristas del cubo que convergen en el vértice. Los aniones definen los vértices de un octaedro. El catión A, anteriormente visto como el centro de un cubo, se considera ahora rodeado por ocho octaedros con vértices compartidos, cada uno de los cuales contiene un catión B en el centro.

Cuando el catión A es demasiado pequeño con relación a los cationes B, los octaedros, cuyos ejes están alineados en una perovskita ideal, se inclinan y giran; la estructura cambia alrededor de los cationes A, reduciendo la simetría y alterando las propiedades ópticas, elásticas y eléctricas, entre otras [5].

Las perovskitas exhiben propiedades de gran interés básico y tecnológico. Sus estructuras electrónicas muestran propiedades que van desde aislantes a metálicas, además de semimetálicas, conductoras electrónicas de espines polarizados, superconductoras y otras. También muestran un amplio espectro de propiedades magnéticas [6].

La característica de algunas Perovskitas de ser buenos aislantes eléctricos, es debida a que todos sus sitios atómicos están ocupados y los enlaces iónicos retienen en su sitio a los átomos y a los electrones. Puesto que las perovskitas cúbicas poseen enlaces semejantes en los tres ejes, son isótropos y lo manifiestan en propiedades tales como compresibilidad y conductividad eléctrica, entre otras.

Algunas perovskitas difieren de la forma y composición ideales; en ocasiones el catión central A es demasiado pequeño comparado con los cationes B que hay en los vértices, lo que provoca un desplazamiento de las posiciones de equilibrio de los aniones X y los cationes B. Estos movimientos pueden representarse asociando la celda unidad ideal a un cúmulo de poliedros y no a un cubo sencillo [3].

La flexibilidad de la estructura de la perovskita permite acomodar un gran número de iones diferentes en las posiciones A y B, lo que da como resultado un gran número de óxidos mixtos con diferentes propiedades en cada combinación. Las perovskitas pueden ser clasificadas en tres categorías de acuerdo a la valencia de los elementos que ocupan los sitios A y B:

- $A^I B^V O_3$
- $A^{II} B^{IV} O_3$
- $A^{III} B^{III} O_3$

Existen perovskitas que no son estequiométricas (dos cationes por cada tres aniones) puesto que poseen sitios vacantes donde normalmente estarían los átomos o son deficientes de oxígeno, lo que induce la presencia de capas que constan de cationes B rodeados por cuatro átomos de oxígeno en lugar de los seis habituales. Estas capas están entremezcladas con las que tienen octaedros normales. El volumen del cristal no siempre es uniforme, sino que puede crecer en forma de placas en cristales planares.

Las perovskitas con cationes descentrados u octaedros inclinados responden por lo general a la forma ideal ABX_3 , sin embargo, en ocasiones los lugares A o B pueden ocuparse con dos o más tipos de cationes. Estas desviaciones de la forma ideal corresponden a la forma $A_2BB'O_6$ y constituyen las llamadas perovskitas complejas, dando origen a compuestos con propiedades aplicables en tecnologías de nanomagnetismo y espintrónica [7].

En algunos casos dos elementos diferentes ocupan simultáneamente la posición en B, observándose un ordenamiento entre los dos iones, lo cual da como resultado perovskitas de celdas múltiples. Esta familia puede ser dividida en tres categorías:

- $A^{III}(B_{0.67}^{III} B_{0.33}^{VI})O_3$
- $A^{II}(B_{0.33}^{II} B_{0.67}^{V})O_3$
- $A^I(B_{0.5}^I B_{0.5}^{II})O_3$

Donde A, B' y B'' poseen diferentes estados de oxidación.

Estas perovskitas, llamadas complejas para distinguirlas de las primeras llamadas simples o sencillas, suelen exhibir propiedades muy particulares derivadas de la interacción de los dos cationes ubicados en posición octaédrica.

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

La estructura cristalina del YBCO ha sido estudiada extensivamente, por lo que se puede encontrar todas sus propiedades en la literatura [8]–[10]. Poco después del descubrimiento y confirmación de la superconductividad en el sistema YBaCuO , se descubrió que la fase responsable de la transición de 90 K tenía una estequiometría catiónica de 1Y: 2Ba: 3Cu. Las dimensiones de las celdas unitarias determinadas por difracción de electrones y rayos X identificaron la estructura como relacionada con una perovskita cúbica con uno de los ejes del cubo triplicado. En el centro de una jaula formada por octaedros de aniones que comparten esquinas y acomoda los cationes más grandes en la estructura. El sitio B se encuentra en los centros de los octaedros de aniones y acomoda los cationes más pequeños. Por lo tanto, era natural colocar los iones Y y Ba más grandes en los sitios A y los iones Cu más pequeños en los sitios B. La triplicación de la celda unitaria de perovskita podría explicarse ordenando los iones Y y Ba en los sitios A de modo que las celdas superior e inferior en una pila de tres contuvieran iones Ba, mientras que la celda central contenía un ion de Y, como se puede apreciar en la Figura 2 (b). Esta disposición básica de cationes no solo era coherente con la estequiometría 1Y:2Ba:3Cu, sino que también proporcionaba un ajuste razonable a los datos de difracción de rayos X en polvo obtenidos de materiales casi monofásicos y explicaba el contraste observado en imágenes de alta resolución de la estructura [11].

El YBCO tiene dos tipos de estructuras cristalinas: Ortorrómbica y tetragonal. En la Figura 2 (a) se observa la celda unitaria del YBCO en su fase ortorrómbica.

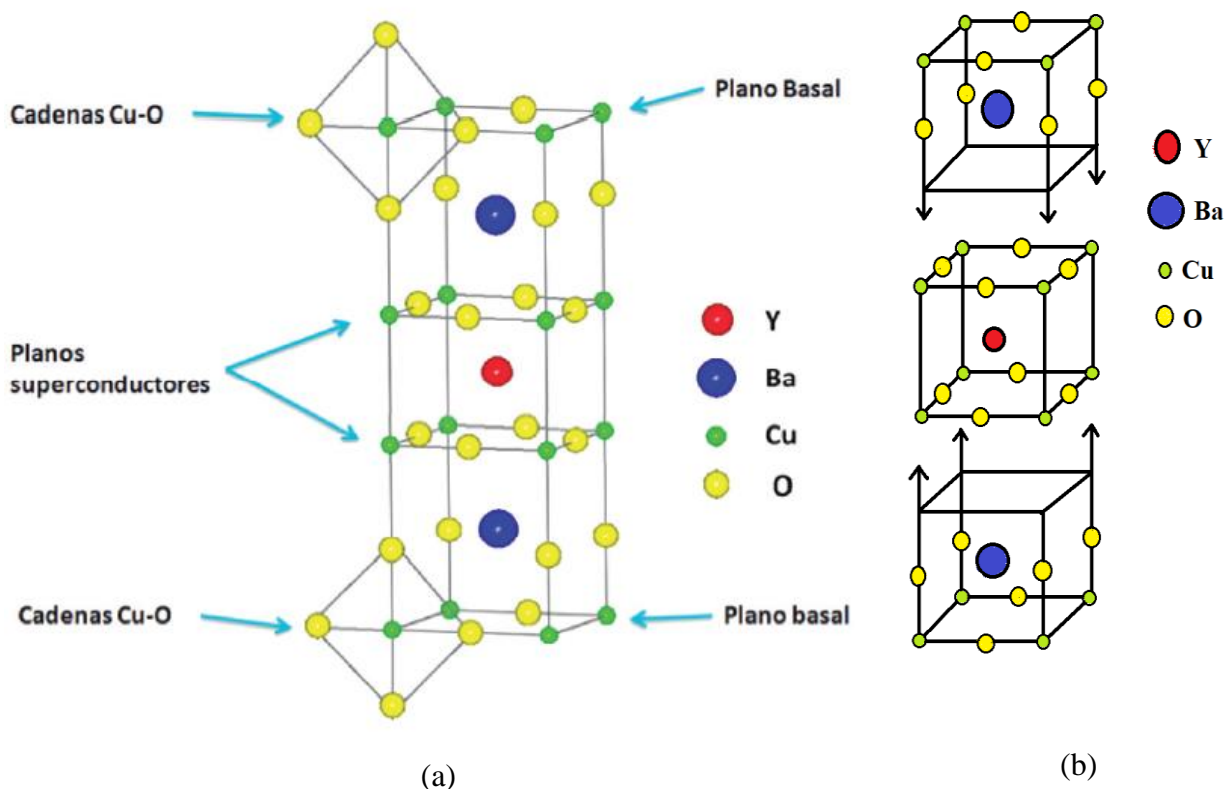


Figura 2: Estructura cristalina del YBCO [12].

Esta celda unitaria pertenece al grupo espacial y posee estructura ortorrómbica que tiende a ser tetragonal, debido a que las longitudes de los parámetros de celda a y b difieren en aproximadamente 2 % y la longitud c es aproximadamente tres veces el valor de estos. La celda unidad puede ser observada respecto al eje c como una estructura compuesta por tres perovskitas cúbicas, con átomos de Cu en las esquinas, O centrados en las caras, Y centrado en un cubo y Ba centrado en los otros dos. Los valores de los parámetros de celda para el YBCO son $a = 3.82$, $b = 3.88$ y $c = 11.67$ Å, en las extremidades de la celda se observan las capas de reservorio de carga o también llamadas cadenas de Cu-O, estas se comportan, como su nombre lo dice, como reservorios de carga y por lo general son aislantes y no tienen contribución en la física de baja energía. Por otro lado, en la perovskita del centro se observan los planos CuO_2 que rodean al átomo de Y, los cuales son llamados planos superconductores, estos tienen estados de energía cercanos al nivel de Fermi (EF) por lo que influyen mucho en la física de baja energía, es decir, que estos planos son esenciales en los HTS y a los cuales se les toma como responsables de la superconductividad en este tipo de compuestos [13].

Por encima y debajo de estos planos de óxido de Cobre CuO_2 como se puede apreciar en la Figura 2 (a), se encuentra una capa BaO_2 y posterior a este el plano basal Cu-O con algunas vacancias en posiciones de los oxígenos: en la fase ortorrómbica los sitios de oxígeno están ordenados tal que forman cadenas Cu-O a lo largo del eje-b, mientras en la fase tetragonal los sitios del oxígeno en el plano basal son igualmente ocupados. En la fase ortorrómbica la superconductividad ocurre en los planos CuO_2 , estos contienen portadores de carga móviles (huecos) y las cadenas Cu-O actúan como un reservorio que transfiere huecos a los planos. El contenido de oxígeno x ($x = 7 - \delta$) en el YBCO determina su estructura cristalográfica y la concentración de huecos en el plano CuO_2 [14].

Se puede notar que la perovskita del centro de la celda unitaria del YBCO no es perfectamente cúbica, sino que tiene desdobles hacia su interior en las aristas, este fenómeno es llamado buckling. Es necesario resaltar que este desdoble se exagera en la figura, ya que en realidad es de 0.1 Å y se debe al tamaño de los radios iónicos de los átomos que componen dicha perovskita como son el O y el Cu.

2.2 Método de reacción en estado sólido

Es la técnica tradicional de preparación en estado sólido que produce compuestos estables termodinámicamente. El método de reacción en estado sólido es el más utilizado en la síntesis y producción de materiales cerámicos. Este método consiste inicialmente en obtener en polvo cantidades de los óxidos precursores a utilizar por medio del cálculo estequiométrico de acuerdo con la fórmula química de la perovskita a obtener, posteriormente se mezclan los polvos para buscar formar un polvo homogéneo que luego es llevado a tratamiento térmico a altas temperaturas con rampas establecidas a partir de los diagramas de fases correspondientes. Finalmente, se obtiene la estructura cristalina propia del material manteniendo siempre los precursores en su fase sólida. Para lograr producir muestras con este método cerámico, se realizan las siguientes etapas: secado, pesaje, macerado y compactación, calcinación y sinterización [15].

La primera etapa es esencial porque de esta manera se logra pesar las cantidades correctas de los óxidos precursores sin humedad, si los óxidos presentan humedad, en los procesos de alta temperatura (calcinado y sinterizado) el material puede presentar fracturas o cambios en su composición química durante el proceso térmico. En el proceso de secado, se calientan los óxidos precursores en polvo a una temperatura de 200°C durante 6 horas y luego se pesan en la báscula con la precisión adecuada.

En la segunda etapa, se mezclan los polvos secados en un mortero de ágata y se procede a realizar el macerado continuo buscando disminuir el tamaño de grano hasta obtener una mezcla homogénea de color y textura bien definidos. Posteriormente, se compacta el polvo en una prensa utilizando un molde o matriz de acero a una presión determinada.

En la tercera etapa, se introduce la pastilla compactada en un horno programado con la rampa de temperatura deseada para realizar el proceso de calcinación, esto favorece la reacción de los distintos óxidos, la descomposición de carbonatos y la obtención de un compuesto con alta densidad y consistencia con las propiedades microestructurales buscadas, en este proceso es muy probable que se formen de manera simultánea otras fases las cuales deben ser eliminadas por medio de otros tratamientos térmicos.

En la cuarta y última etapa, se busca eliminar las fases secundarias del material y que las pequeñas partículas atómicas permanezcan químicamente unidas por medio de difusión atómica a altas temperaturas por debajo del punto de fusión del compuesto [15].

La difusión se presenta entre las superficies de contacto de las partículas, a medida que el proceso avanza, las partículas grandes tienen su formación a expensas de las más pequeñas permitiendo un decrecimiento en la porosidad de los conglomerados con lo cual se puede lograr granos de hasta varias decenas de micrómetros unidos a través de cuellos y con un tamaño en equilibrio, esto mejora las propiedades físicas del sistema.

El método tiene la ventaja de su extrema simplicidad, y su uso es esencial para preparar óxidos mixtos como es el caso de las perovskitas con morfologías especiales tales como monocristales o capas delgadas. Entre los defectos del método cerámico están la falta de homogeneidad de los materiales preparados, ya que las reacciones de estado sólido entre los óxidos precursores ocurren con muy baja velocidad y se requieren temperaturas muy elevadas, ocasionando un gran consumo de energía [16].

A pesar de las limitaciones de este método, no hay duda de que siempre quedarán reacciones y procesos en estado sólido muy importantes y útiles a altas temperaturas, un ejemplo de esto es la fabricación de nitruro de aluminio (AlN), un material importante tecnológicamente, ya que es muy demandado por la industria electrónica debido a sus propiedades de aislante eléctrico y conductor térmico.

2.3 Difracción de rayos X

¿Qué es la difracción de rayos X?

La difracción de rayos X es un método no destructivo, que nos permite obtener información cualitativa y cuantitativa de las propiedades de los compuestos tales como lo es la estructura cristalina, parámetros de red, fases presentes y posiciones atómicas; es decir, su caracterización estructural. Donde se usan ondas electromagnéticas que oscilan entre 0,5 y 2,5 Å, las cuales entran en el cristal y son difundidas por los electrones en el interior del mismo. Produciendo interferencias de tipo constructiva y destructiva, debido a la periodicidad asociada a la disposición de los átomos del cristal y en consecuencia a los diferentes planos atómicos (dispersores) [17].

Para que tenga lugar la difracción, los haces de rayos X dispersados por planos adyacentes del cristal, deben estar en fase. De otra forma, tiene lugar una interferencia destructiva de las ondas y no se observa prácticamente ninguna intensidad dispersada. Cuando se da la geometría precisa para que se produzca una interferencia constructiva (las ondas dispersadas están en fase), la diferencia de camino recorrido por haces de rayos X adyacentes debe ser un número entero (n) de longitudes de onda (λ).

Hay muchas teorías y ecuaciones sobre la relación entre el patrón de difracción y la estructura del material. La ley de Bragg es una manera simple para describir la difracción de los rayos X por un cristal.

2.3.1 Ley de Bragg

Los primeros que propusieron un modelo de estructura cristalina a partir de patrones de difracción experimentales fueron William Henry Bragg y su hijo William Lawrence Bragg. En 1912 los Bragg presentaron la ecuación que lleva su nombre y demostraron que mediante el análisis de las medidas de los ángulos y de las intensidades de rayos difractados por un cristal era posible obtener las posiciones de los átomos que lo constituían. En poco tiempo, los Bragg determinaron los parámetros de las celdas unitarias (el equivalente a las moléculas integrantes de Haüy) y las posiciones atómicas de las estructuras de compuestos sencillos como la sal común (NaCl), la blenda (ZnS) o el diamante (C). Por ello William Henry Bragg y William Lawrence Bragg fueron galardonados con el premio Nobel de Física en 1915.

Las aportaciones de los Bragg condujeron rápidamente al desarrollo de lo que se hoy se conoce como Cristalografía de rayos X, una fructífera rama de la Cristalografía que se ocupa de determinar las estructuras cristalinas de todos los compuestos, tanto los que se encuentran en la naturaleza como los que se sintetizan. Gracias al análisis de infinidad de patrones de difracción actualmente se conocen las estructuras cristalinas de aproximadamente un millón de compuestos químicos, los cuales se clasifican en minerales, aleaciones metálicas, compuestos inorgánicos sintéticos, compuestos orgánicos más o menos simples, y macromoléculas biológicas. Toda esta información estructural se encuentra disponible en diversas bases de datos y constituye un conocimiento extraordinario sobre la organización de buena parte de la materia que forma el mundo en el que vivimos. El conocer con precisión cómo son las estructuras de los materiales naturales y sintéticos cristalinos nos permite dar explicación a muchas de sus propiedades químicas, mecánicas, térmicas, ópticas, electrónicas y magnéticas. Esa información puede emplearse, además, como punto de partida para buscar y sintetizar nuevos compuestos con estructuras específicas que posean propiedades deseadas [18].

A medida que las técnicas y los métodos de análisis de estructuras cristalinas mediante difracción de rayos X fueron perfeccionándose, la complejidad de los compuestos químicos investigados aumentó. Ya en los años cuarenta y cincuenta del siglo XX los avances de la Cristalografía de rayos X hicieron posible el descubrimiento de las estructuras de algunas macromoléculas orgánicas formadas por cientos de átomos.

Según W.L. Bragg, los cristales presentan esta condición de difracción, debido a que se pueden considerar como un arreglo de planos paralelos con índices de Miller (hkl), espaciados periódicamente por una distancia d . Si un haz de rayos X incide con uno de los planos formando un ángulo θ (Figura 3), una fracción de la onda incidente es reflejada tanto en el plano superior como en los planos subsiguientes (cada plano refleja aproximadamente 10^{-3} a 10^{-5} de la radiación incidente). Sin embargo, si nos fijamos en la construcción geométrica de la Figura 3, la onda reflejada desde el plano inferior realiza más recorrido que la reflejada en el superior, creando una diferencia de caminos ópticos de $2d \text{ sen}\theta$. Cuando esta diferencia es un múltiplo entero de la longitud de onda λ , se crea una interferencia constructiva. Por tanto, la condición de difracción se define formalmente como [3]:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \text{ sen}\theta \quad (1)$$

Esta relación es conocida como ley de Bragg, donde en resumen se establece la relación entre las posiciones angulares de los haces difractados reforzados en términos de la longitud de onda λ de la radiación de rayos X incidente y de los espaciados interplanares d_{hkl} de los planos cristalinos.

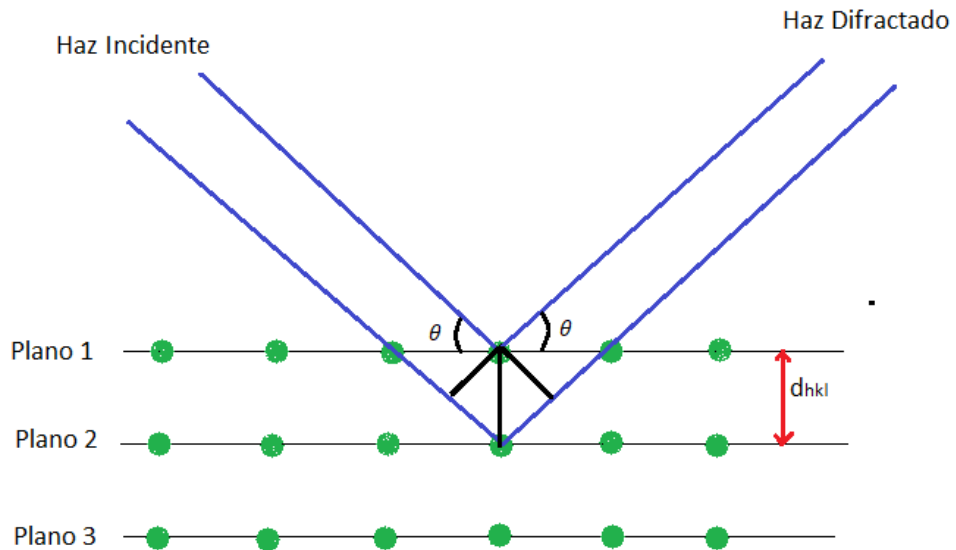


Figura 3: Ley de Bragg. Reflexión de un haz de rayos X por los planos (hkl) de un cristal.

La difracción de rayos X también permite estimar el tamaño de las nanopartículas mediante la ecuación de Scherrer, que relaciona el ancho de los picos a su altura media (FWMH o *full width at half maximum*) con el tamaño de los dominios cristalinos de la muestra analizada [4]. El FWHM fue uno de los primeros parámetros utilizados para evaluar el ensanchamiento del perfil de difracción, el cual se obtiene considerando el máximo de intensidad, $I_{\text{máx}}$ y teniendo en cuenta los ángulos de dispersión inicial y final ($2\theta_1$ y $2\theta_2$) del pico de difracción tomándolo a la mitad de dicha intensidad como se ilustra en la Figura 4.

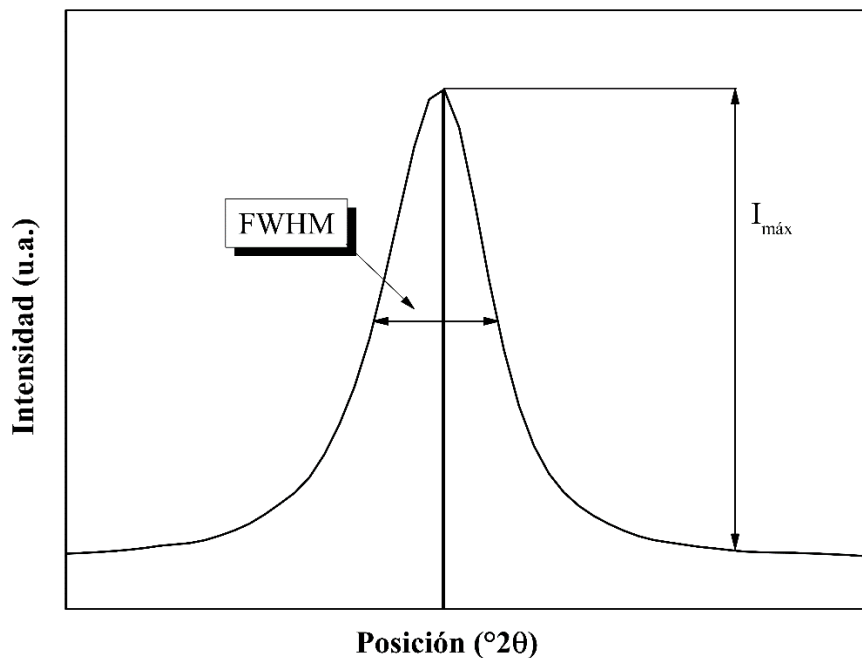


Figura 4: Representación gráfica del FWHM.

Además, el FWHM también se le conoce como el semiancho, designado como H_k , donde k es el máximo de intensidad de difracción [2].

$$H_k = \text{FWHM} = (2\theta_1 \text{ y } 2\theta_2) \quad (2)$$

2.3.2 Parámetros de red

Los parámetros de red brindan información acerca de la celda unitaria o unidad, la cual se refiere a la mínima porción de la estructura del cristal que se repite de manera periódica, formando el cristal completo. Asimismo, puede verse a la celda unidad como el arreglo espacial tridimensional que compone la estructura cristalina. Dicho arreglo espacial contiene tres vectores, las cuales definen tres direcciones, que son independientes de las coordenadas de la celda. Entonces, los parámetros de red podrían definirse como la distancia o longitud de los lados de la celda unidad. La mayoría de los sistemas cristalinos presentan tres parámetros de red, denotados como a, b y c. En el caso de la estructura hexagonal, se considera un cuarto parámetro, u, definido como la distancia más próxima a primeros vecinos. Generalmente estos parámetros de red dependen del radio iónico de los átomos que constituyen el cristal y se expresan en nanómetros (nm) o Angström (Å) [19].

Como se verá en la sección 3.3, el ajuste de los parámetros de red se realizará mediante el programa X Powder. La calidad del ajuste se denomina $Q(o)-Q(c)$, la cual es la diferencia entre los cuadrados de los vectores recíprocos observados y calculados. $Q(o)$ y $Q(c)$ se pueden calcular mediante la siguiente expresión:

$$Q_{hkl} = \frac{1}{d_{hkl}^2} \quad (3)$$

Donde d_{hkl} es el espaciado interplanar obtenido de la ley de Bragg. El ajuste es satisfactorio cuando $Q(o)-Q(c) \approx 0$.

2.3.3 Ecuación de Scherrer

Scherrer encontró que existe una estrecha relación entre el ensanchamiento del pico de difracción, con el tamaño de cristal, dedujo que el ancho de los picos a su altura media varía de manera inversamente proporcional al tamaño cristal "D" con la relación:

$$B(2\theta) = \frac{K\lambda}{D \cos\theta} \quad (4)$$

En la ecuación de Scherrer, $B(2\theta)$ es el FWHM (en radianes) del pico de difracción, λ es la longitud de onda de los rayos X utilizados, θ es la posición angular máxima del pico de difracción de Bragg y K es una constante adimensional que varía en el intervalo de 0,89-1,39 dependiendo de la geometría del material dispersado. En el caso de un semiconductor volumétrico que es el mejor descrito, tiene un valor de $K = 0,94$ [17].

La ecuación (3) está influenciada por el ancho de la altura media (FWHM), pero también se puede expresar en función el ancho integral (β), como se muestra a continuación:

$$\beta = \frac{K\lambda}{D \cos\theta} \quad (5)$$

Si se despeja D (tamaño de cristal) de la ecuación (5) se obtiene la siguiente relación:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (6)$$

Donde β está dado por:

$$\beta = \frac{1}{I_{max}} \int I(2\theta) d(2\theta) \quad (7)$$

También se puede expresar en función de la intensidad integrada (I_{int}), como se muestra en la ecuación (8).

$$\beta = \frac{1}{I_{max}} * I_{int} \quad (8)$$

El ancho integral (β), se define como el ancho de un rectángulo de área equivalente a la intensidad, de igual altura que la intensidad máxima I_{max} , como se puede apreciar en la Figura 5.

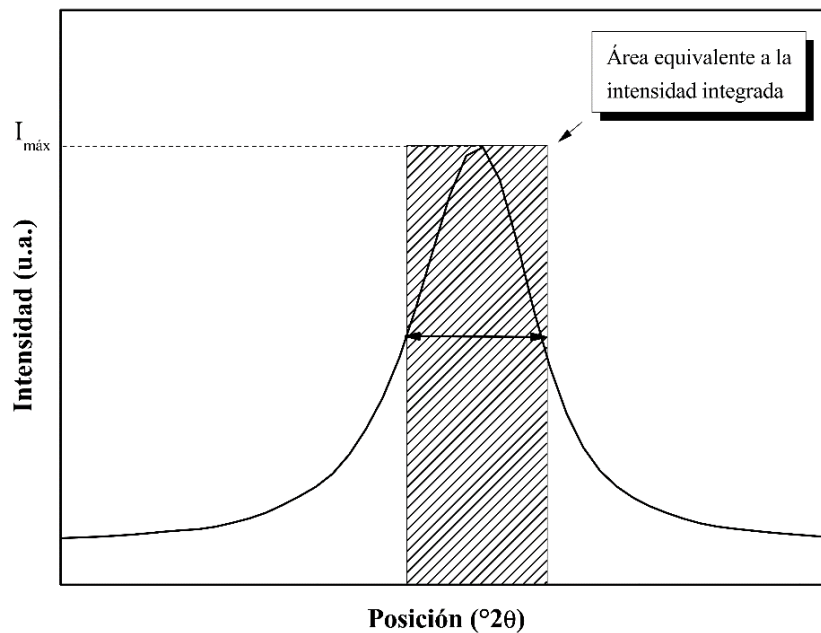


Figura 5: Definición del ancho integral β [2].

3. Metodología

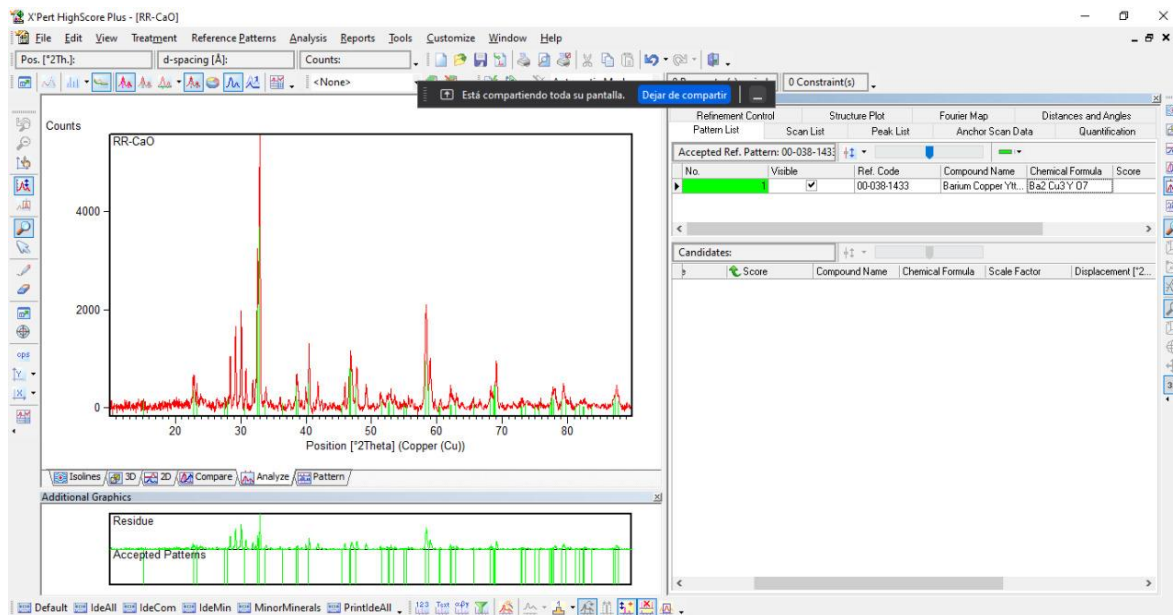
3.1 Síntesis

Para la producción de la muestra $\{Y_{1-x}Ca_x\}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($0.16 < x < 0.3$) se empleó el método de reacción en estado sólido. En la primera etapa los óxidos precursores fueron pesados en una balanza analítica según las cantidades estequiométricas deseadas. Dichas muestras fueron preparadas previamente, en las instalaciones de la Universidad Nacional de Colombia – Sede Bogotá.

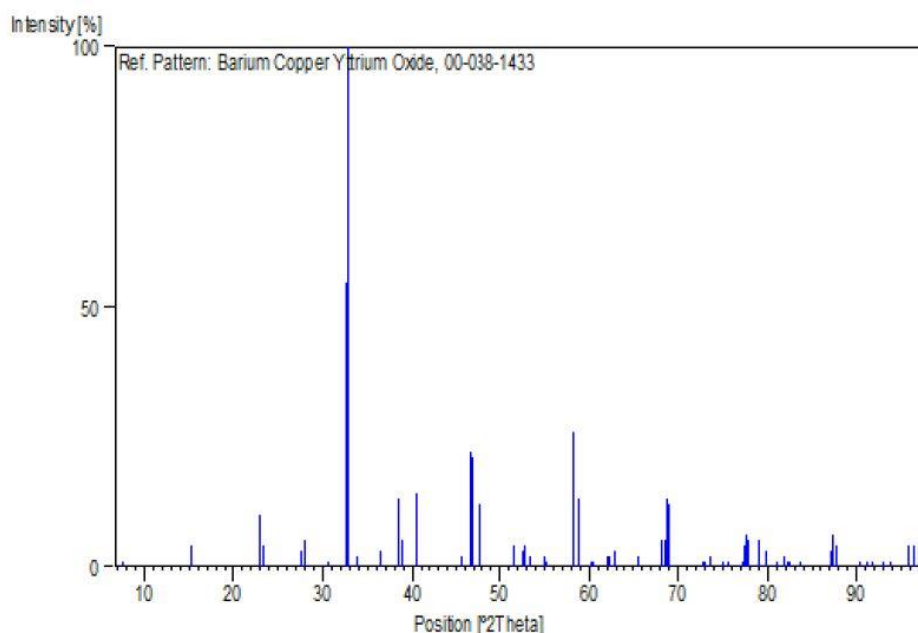
Pesado los óxidos precursores, se mezclaron en un mortero de ágata durante 30 minutos para así obtener un polvo de grano fino y homogéneo. El material obtenido fue sometido a un tratamiento térmico de pre-calcinado o pre-sintetizado a $500^{\circ}C$ durante un lapso de tiempo de 12 horas. Una vez cumplida esa etapa, la muestra es nuevamente macerada en el mortero de ágata durante 30 minutos luego, es nuevamente sometida a un tratamiento térmico con una temperatura de $900^{\circ}C$ durante un periodo de 12 horas para finalmente obtener el compuesto deseado.

3.2 Identificación de fases

Para la identificación de las fases presentes en el material sintetizado, se hizo uso del programa X'Pert HighScore Plus 2.2 [14], teniendo en cuenta la base de datos PDF-2 2004 [15]. La Figura 6 (a) muestra la interfaz gráfica del programa utilizado para la identificación de las fases de los materiales sintetizados. En la Figura 6 (b) se muestra el patrón de difracción utilizado, la PDF Card 38-1433. Aquí se muestran las congruencias existentes entre el patrón de difracción de la base de datos y las muestras sintetizadas.



(a) X'Pert High Score Plus 2.2.



(a) PDF-Card 38-1433.

Figura 6: (a) Interfaz gráfica del programa X'Pert High Score donde se muestra el difractograma de la muestra YBCO. (b) Patrón de difracción perteneciente a la base de datos de la ICDD tomado para la identificación de los materiales sintetizados.

Por otra parte, como se utilizaron reactivos iniciales (BaCO_3 , Y_2O_3 y CuO) y se dopó la muestra con calcio (Ca), fueron necesarios también los difractogramas de estos (como se muestra en el Anexo 1), debido a que, al momento de hacer las respectivas comparaciones para la identificación de las fases, se detectaron reflexiones que no pertenecen a las muestras del YBCO (impurezas).

3.3 Parámetros de red

El refinamiento de estructuras cristalinas es una técnica que permite realizar análisis de tipos cualitativos y cuantitativos a partir de patrones de difracción de rayos X, además de permitir

determinar parámetros cristalográficos y microestructurales. Para refinar una muestra cristalina, es necesario obtener el difractograma de rayos X de la muestra, identificar todas las fases presentes, recabar la información cristalográfica de cada fase (parámetros de red, coordenadas atómicas, grupo espacial), un modelo para el arreglo experimental (generado a partir de la información cristalográfica), y comparar el patrón de difracción teórico, con el experimental [20]. Para el refinamiento de los parámetros de red de la perovskita YBCO se utilizó el programa X-Powder, ya que, este tiene una herramienta avanzada que permitió cómodamente el refinamiento de la celda unitaria incluso si la muestra tiene varios componentes, como lo es en este caso.

Una vez iniciado, se buscó y se seleccionó la muestra a trabajar, para este caso esta lleva el nombre de RR-CaO que pertenece a la muestra del YBCO sin dopar. Una vez realizado estos pasos, se selecciona en la barra de la parte superior “action” y después en “unit cell refinement”. Posterior a eso, viene el proceso de refinamiento de celda unitaria, a continuación, aparecerá una ventana o recuadro el cual pedirá unos valores iniciales (Figura 7).

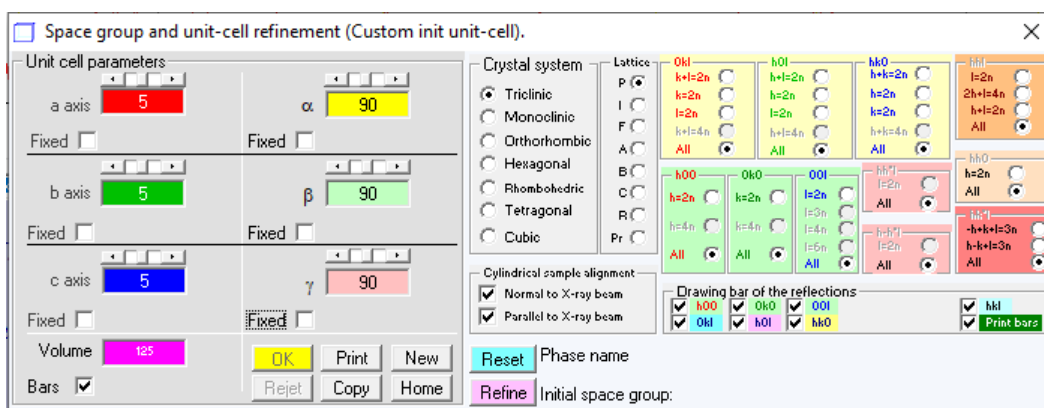


Figura 7. Vista general inicial del refinamiento de parámetros en el programa XPowder.

Una vez desplegado dicho recuadro, se procede a remplazar los valores de los parámetros a, b, c, α , β y γ , teniendo en cuenta que estos son valores aproximados consultados previamente en la literatura [14]. Para este caso sus valores son $a=3.82 \text{ \AA}$, $b=3.88 \text{ \AA}$, $c=11.67 \text{ \AA}$ y $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Para este paso también se debe tener claro el sistema cristalino que presenta el material, ya que, se debe especificar.

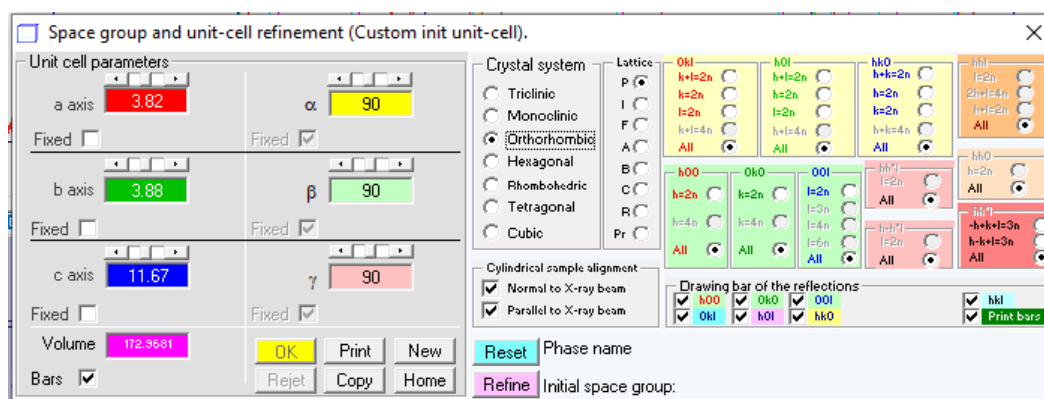


Figura 8. Vista general de los parámetros de red iniciales obtenidos por refinamiento en el programa XPowder.

Una vez remplazados todos estos valores e identificado el sistema cristalino (Figura 8), se hizo clic en la casilla “refine” para continuar con el proceso. A continuación, aparecerá en la misma ventana una lista a la derecha mostrando los valores de espaciados observados $d(o)$ y calculados $d(c)$, índices hkl de cada reflexión, intensidades observadas referidas a cien y la diferencia entre los cuadrados de los vectores recíprocos observados y calculados, denominado $Q(o)-Q(c)$. Esta cantidad se explicó en

la sección 2.3.2. Se puede recorrer la lista y eliminar del cálculo seleccionando aquellas reflexiones cuyo valor ‘Q(o)-Q(c)’ sea excesivo, como se muestra en la Figura 9.

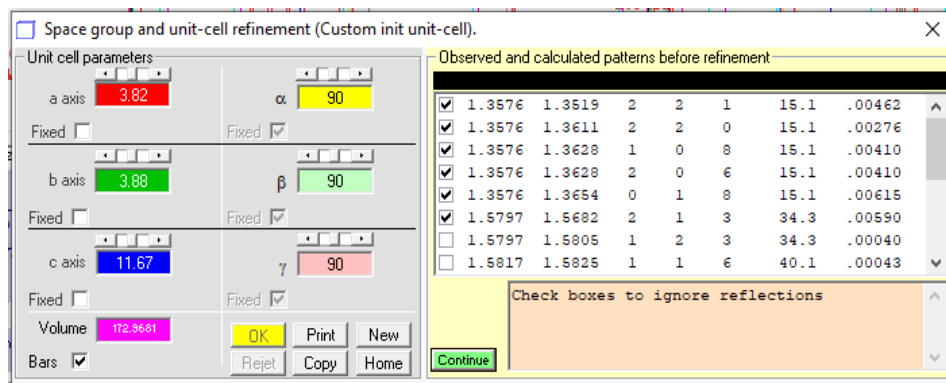


Figura 9. Selección de las casillas de las flexiones cuyo valor Q(o)-Q(c) sea excesivamente grande.

Posterior a esto, se indicó al programa que debe prescindir de las reflexiones (221), (220), (108), (206), (018), (213), (103) y (100). Inmediatamente, se pulsó la casilla de continuar, lo que proporcionó nuevos resultados, ya que se han modificado las condiciones del refinamiento.

Debajo de la lista mencionada anteriormente, se encuentra un resumen (Figura 10) que contiene el número de datos utilizados en el último refinamiento (9), el número de variables refinadas (3) y el factor Q (o, c). De manera similar se realizaron los pasos anteriores para el refinamiento de las dos muestras restantes.

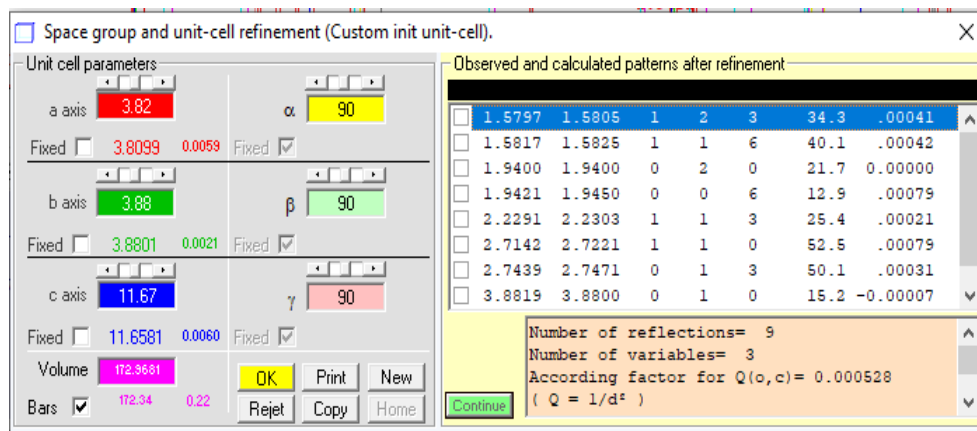


Figura 10. Vista general de los parámetros de red obtenidos por refinamiento en el programa XPowder.

3.4 Orientación preferencial

Para la identificación de la orientación preferencial cristalina, se tomaron los tres picos más intensos de las muestras, para este caso el YBCO sin dopar y el YBCO dopado al 16 y 30%, se procedió a calcular las relaciones de intensidades experimentales, cuyos valores se obtuvieron mediante el programa XPowder. A continuación, se describe más detalladamente los pasos que se llevaron a cabo para poder determinar dicha intensidad.

El primer paso fue seleccionar la muestra a trabajar en el programa XPowder, en esta oportunidad lleva como nombre RR-CaO. Posterior a esto, se seleccionó en la parte superior izquierda la opción que lleva como nombre “action” la cual desplego una ventana donde se escogió la casilla de “background subtraction” como se muestra en la Figura 11.

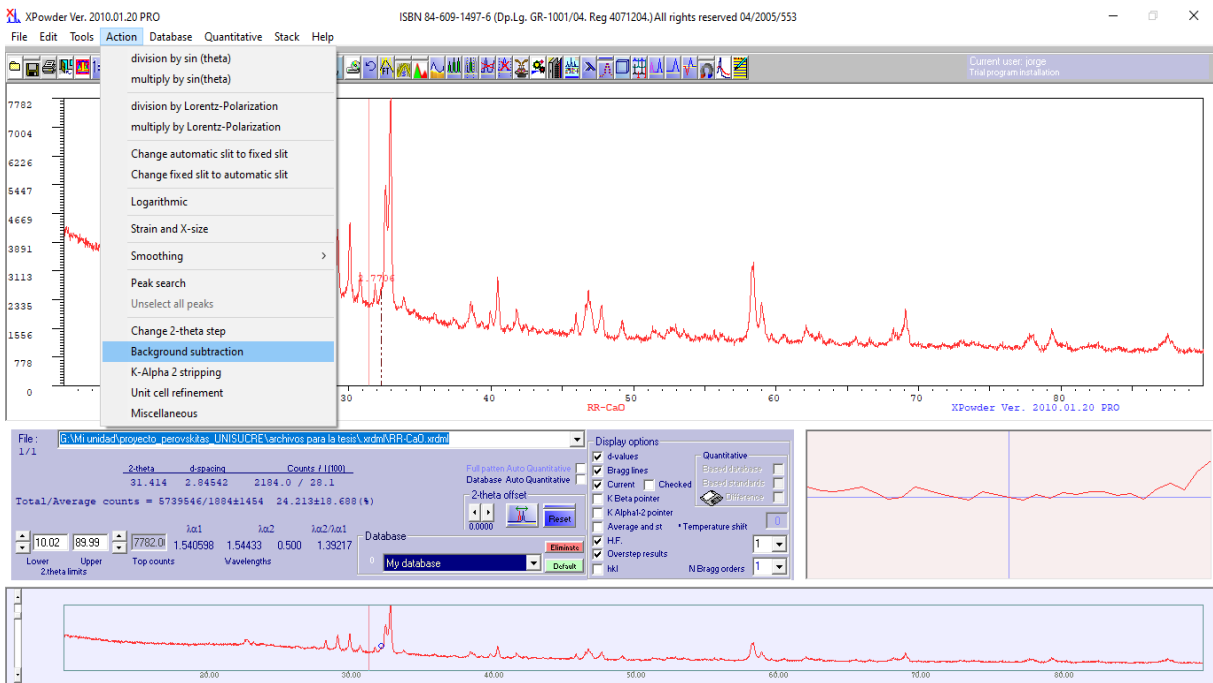


Figura 11: Ventana principal con la primera muestra ya seleccionada para la aplicación del background subtraction.

En el segundo paso, se volvió a seleccionar en la parte superior izquierda la opción “action” pero, esta vez se seleccionó la casilla de “K-Alpha 2 stripping” seguidamente apareció un pequeño recuadro en el cual se escogió la primera opción, como se puede apreciar en la Figura 12.

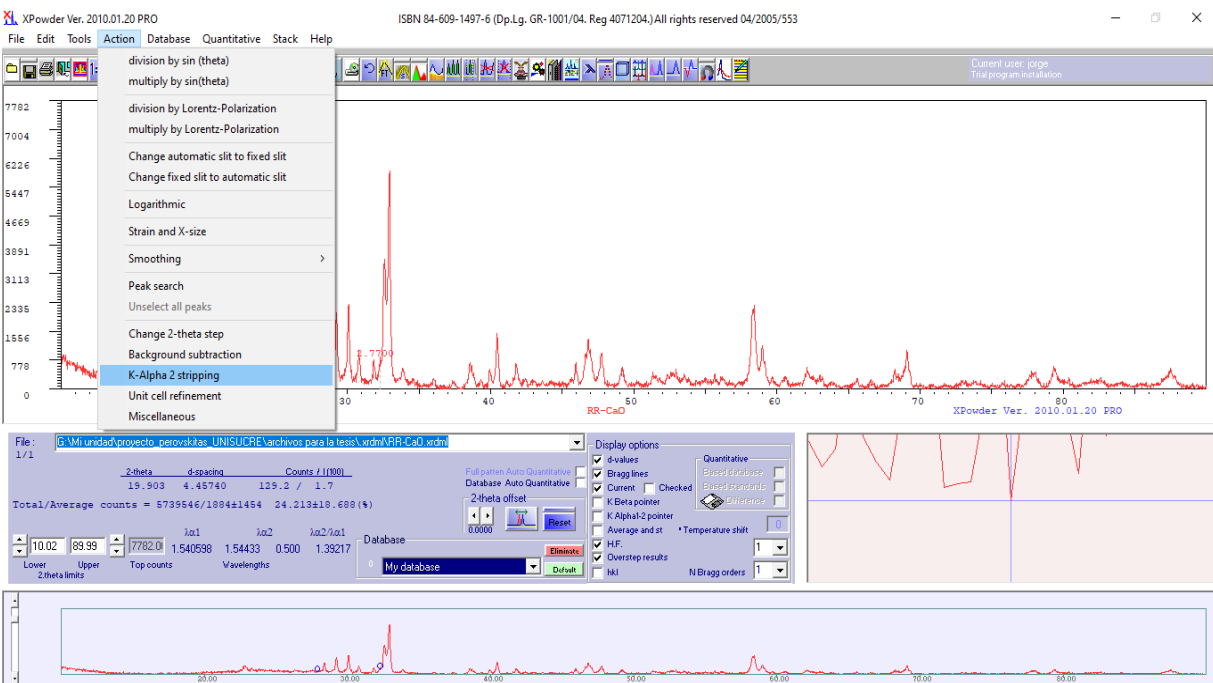


Figura 12: Presentación de la muestra con el “background subtraction” ya aplicado y se procede a realizar el segundo paso que es “K-Alpha 2 stripping”.

En el tercer paso, nuevamente se eligió la opción de “action” y una vez desplegada la ventana, se seleccionó el recuadro que lleva como nombre “smoothing” y seguidamente “functional filter” como se muestra en la Figura 13.

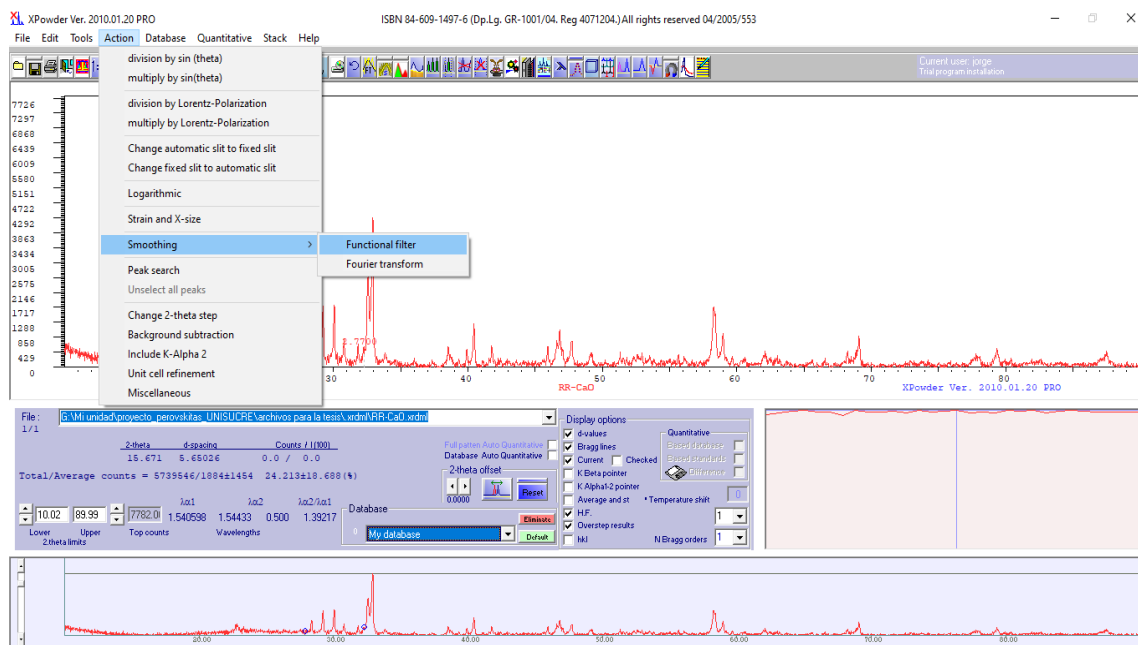


Figura 13: Muestra del YBCO sin dopar con la aplicación del “background subtraction” y “K-Alpha 2 stripping” y la presentación del ultimo paso que lleva como nombre “smoothing”.

Con los pasos hechos anteriormente, la muestra quedó lista para proceder a medir los valores de las intensidades, teniendo claro cuáles son los tres picos a los que se les medirá dicho valor, ya que se deberá ubicar el puntero en la parte más alta de cada pico y en el recuadro de la parte inferior izquierda aparecerá el valor de la intensidad relativa medida del plano (hkl) como se muestra en el círculo rojo de la

Figura 14, estos valores se registraron en la Tabla 1 que se muestra a continuación.

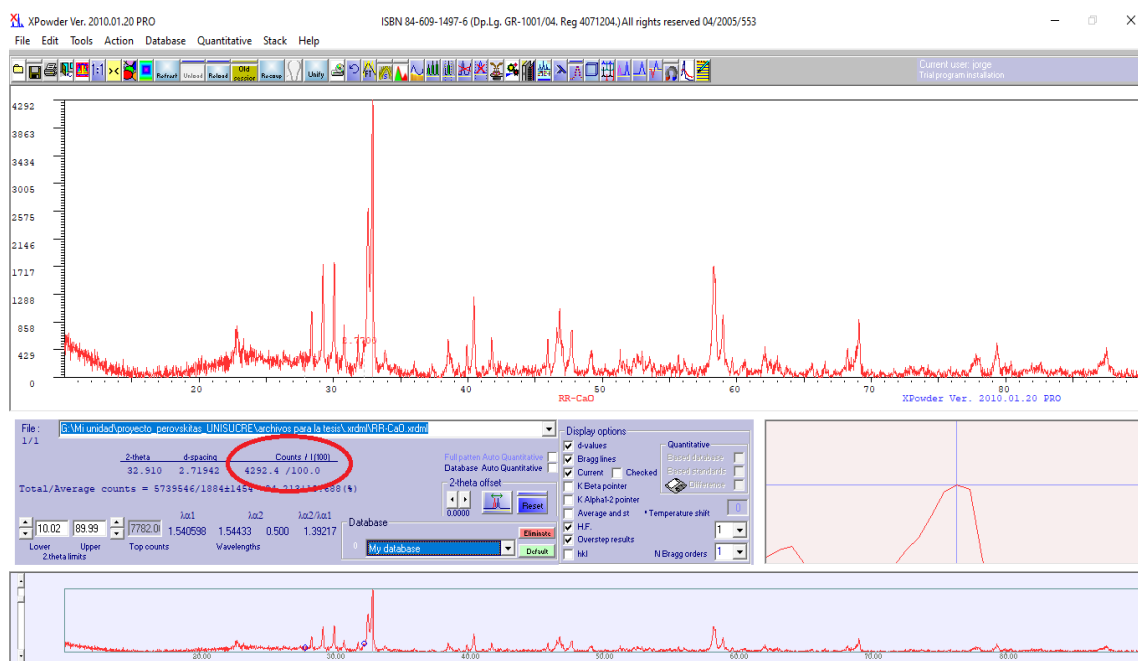


Figura 14: Muestra de YBCO donde se miden las intensidades relativas de los planos (hkl).

Tabla 1: $I(hkl)$ es la intensidad relativa medida del plano (hkl) y $I_0(hkl)$ es la intensidad relativa estándar del plano (hkl) tomado a partir de la base de datos JCPDS.

Muestra	Picos	$I(hkl)$	$I_0(hkl)$
RR-CaO	1	54.2	55
	2	100.0	100
	3	40.1	26
RR-Ca16	1	86.7	55
	2	90.2	100
	3	30.1	26
RR-Ca30	1	80.3	55
	2	100	100
	3	22.1	26

3.5 Tamaño de cristal

Para determinar el tamaño de cristal de las muestras, se escogieron las tres reflexiones más intensas de cada una de estas, a los cuales como primer paso se les calculó el ancho integral.

Con la ecuación (8) se procedió a calcular el valor del ancho integral para cada uno de los picos de difracción seleccionados y también para el patrón de calibración. El valor de I_{max} real se tomó del valor máximo de la intensidad del pico de difracción (que se toma de la función máximo de Microsoft Excel) y donde I_{int} es el valor de la intensidad integrada, cuyo valor fue encontrado por integración numérica, empleando el programa de Origin Pro 8.6. La Tabla 2 muestra los valores del ancho integral obtenidos.

Tabla 2: Valores del ancho integral para cada una de las muestras.

Muestra	Pico	$\beta_m(\text{rad})$
RR-Ca0	1	0.0002024
	2	0.0007855
	3	0.0016870
RR-Ca16	1	0.0006127
	2	0.0004224
	3	0.0013534
RR-Ca30	1	0.0010507
	2	0.0004935
	3	0.0017208

Finalmente, para calcular el tamaño de cristal se hizo uso de la ecuación (6) y estos datos se registraron en la sección de resultados y análisis.

4. Resultados y Análisis

4.1 Identificación de fases

Mediante la técnica de difracción de rayos X (DRX) realizada al polvo cerámico, permitió la determinación de la estructura del compuesto sintetizado mediante el método de reacción de estado sólido. La Figura 15 muestra el patrón de difracción de rayos X para la muestra del YBCO sin dopar, se observaron los planos de difracción correspondientes a esta fase, la cual esta indexada en la base de datos de la ICDD; los picos de difracción más intensos corresponden a los planos (031), (130) y (161). Adicionalmente, se observaron fases secundarias (impurezas), estas se muestran en color rojo (BaCO_3), verde (Y_2O_3) y color rosa (CuO) [21]–[23], las cuales pudieron aparecer debido a que los reactivos iniciales no se consumieron totalmente.

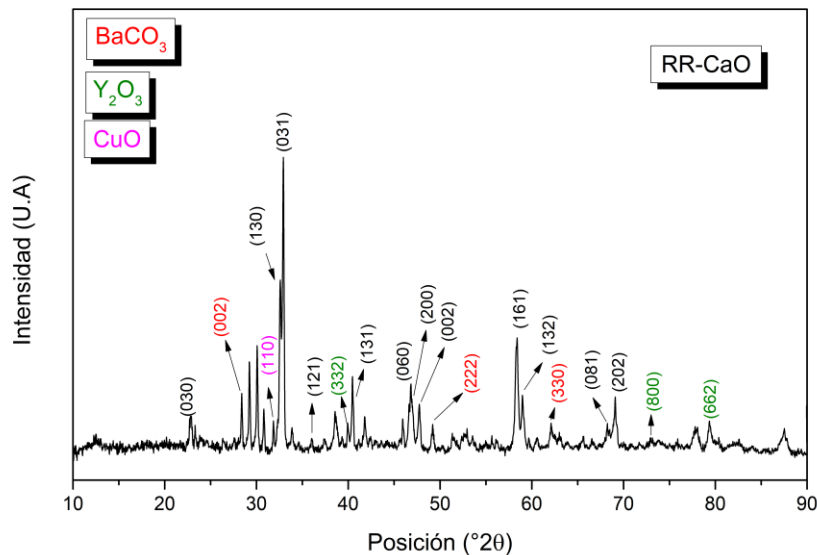


Figura 15: Difractograma del YBCO.

El YBCO en ausencia de dopaje, es un material antiferromagnético que no puede presentar transición al estado superconductor, ya que, es perfectamente aislante. Para realizar el dopaje del YBCO se pueden usar dos métodos: variando la concentración de oxígeno o sustituyendo algún átomo de Y (Itrio) por calcio (Ca). En este caso se utilizará el segundo método que consiste en sustituir los iones trivalentes de Y por iones divalentes de Ca de tal forma que cada ion de calcio aporte un hueco al proceso de conducción [24].

Por otra parte, después de realizar el dopado con calcio se observó en la Figura 16 que siguen apareciendo los picos característicos del YBCO y adicionalmente, aparecen nuevos picos de difracción pertenecientes a la fase óxido de calcio (CaO) [25]. estos se pueden ver reflejados en la Figura 16 (a) con un dopado del 16% y (b) con un dopado del 30%. Al igual que en la Figura 15 se observan los picos de difracción pertenecientes a la fase del YBCO, las fases secundarias mencionadas anteriormente y los nuevos picos pertenecientes al óxido de calcio (CaO).

A partir de los resultados de la difracción de rayos X realizados a la muestra en polvo permite, preliminarmente, concluir que se logró sintetizar la fase del YBCO debido a que las posiciones de las reflexiones obtenidas en los difractogramas de todas las muestras corresponden con los de la literatura [26].

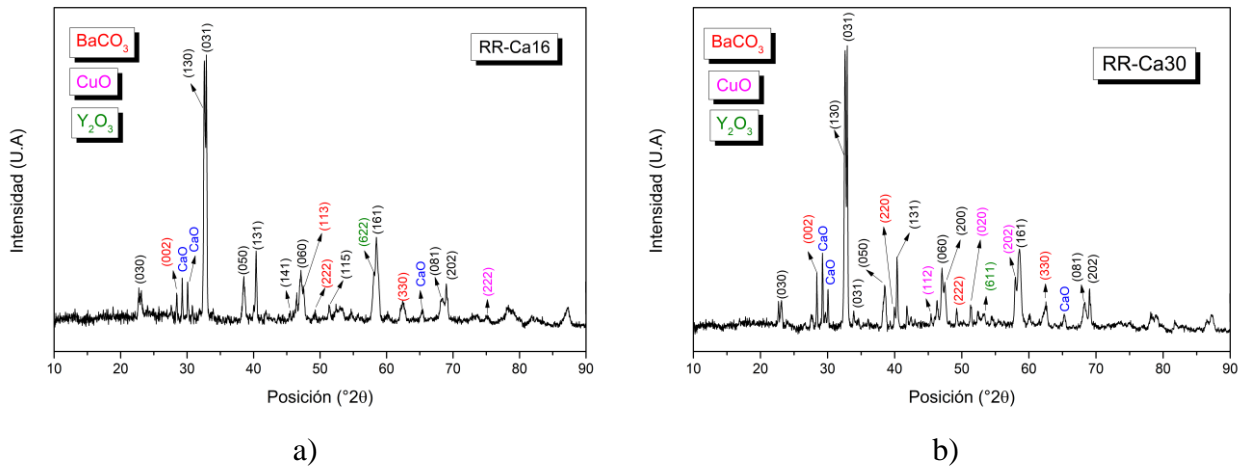


Figura 16: Difractogramas del YBCO dopado con calcio a) 16% y b) 30%.

En la Figura 17 se presentan las reflexiones (130) y (031) de las tres muestras, es decir, la muestra del YBCO sin dopar y las dos muestras dopadas (16% y 30%) de ahí se observó que la muestra con mayor intensidad es la de color azul que corresponde a la muestra dopada al 30%, le sigue la muestra de color rojo y finalmente la muestra sin dopar (color negro) debido a esto, se puede llegar a la conclusión que a mayor dopaje, mayor será la intensidad de los picos. El cambio en la intensidad en los picos de difracción puede asociarse a la introducción de los iones de calcio que remplazan al itrio en la estructura tipo perovskita del YBCO.

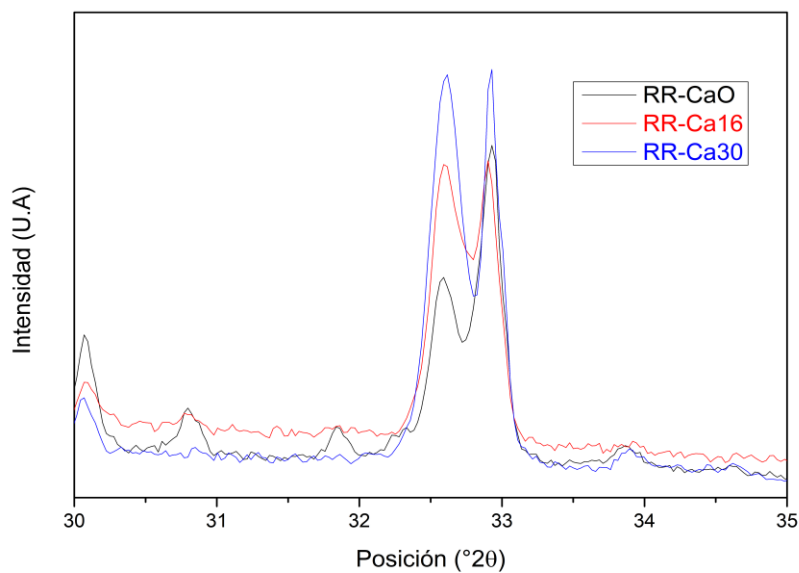


Figura 17: Planos (130) y (031) de las tres muestras de YBCO.

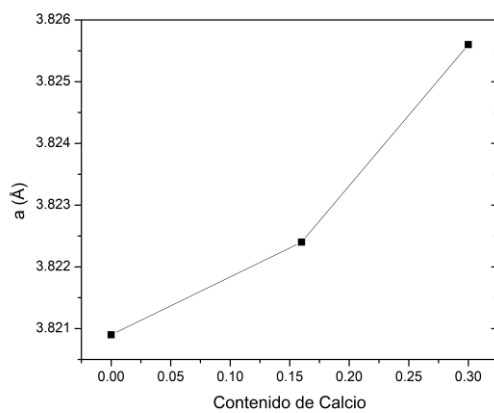
4.2 Parámetros de red

Del refinamiento realizado a los parámetros de red se observó que el valor de la diferencia entre los cuadrados de los vectores recíprocos observados y calculados, denominado $Q(o)-Q(c)$, siendo muy cercano a cero, indica que el refinamiento se ha hecho correctamente, el valor obtenido, que en este caso fue de 0,000528. Además de esto, los errores calculados para cada uno de los resultados son muy buenas señales de un refinamiento de calidad (0,0059 Å para el eje a , 0,0021 para el eje b , 0,0060 para el eje c y 0,22 Å³ para el volumen de celda unitaria).

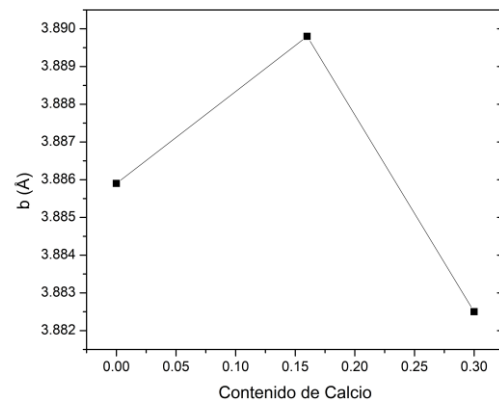
La Tabla 3 muestra los parámetros de red obtenidos, el factor de ortorrombicidad (b/a) y el volumen de celda para cada muestra. Se logra observar que la incorporación del calcio provoca un incremento del parámetro de red a , mientras que b , presenta un incremento y luego sufre una leve caída por lo que, el factor de ortorrombicidad (b/a) también presenta un leve incremento y luego presenta una disminución considerable con el aumento del contenido de calcio, como lo muestra la Figura 19 por esta razón, se puede llegar a la conclusión de que no hay una relación funcional lineal en la ortorrombicidad. por otra parte, el eje c al igual que el eje a , presenta un aumento (Figura 18 (a) y (c)). El volumen de celda crece levemente como se aprecia en la Figura 18 (d), en principio se cree que esto podría deberse al mayor radio iónico del Ca, que deforma la celda, pero, después se observa que disminuye.

Tabla 3: Parámetros de red obtenidos y su respectivo volumen de celda.

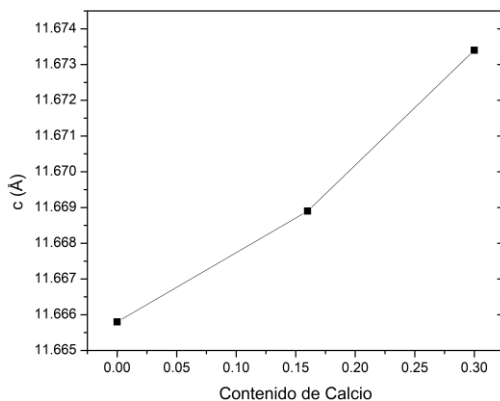
MUESTRA	PARÁMETRO DE RED			ORTORROMBICIDAD (b/a)	VOLUMEN DE CELDA (Å^3)
	a (Å)	b (Å)	c (Å)		
RR-CaO	3.8209	3.8859	11.6658	1.0170	173.2100
RR-Ca16	3.8224	3.8898	11.6689	1.0176	173.5000
RR-Ca30	3.8256	3.8825	11.6734	1.0149	173.3800



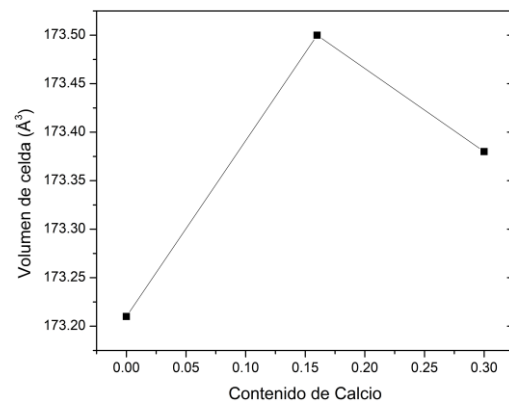
(a) Parámetro de red a en función del contenido de calcio.



(b) Parámetro de red b en función del contenido de calcio.



(c) Parámetro de red c en función del contenido de calcio.



(d) Volumen de celda en función del contenido de calcio.

Figura 18: Parámetros de red: a , b , c y volumen de celda, en función del contenido de calcio.

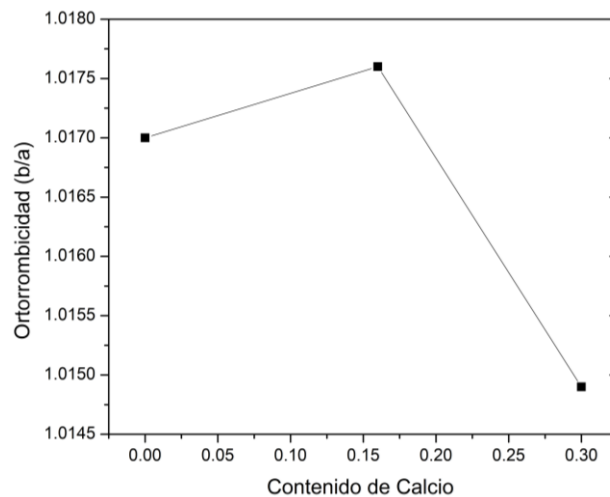


Figura 19: Ortorrombicidad en función del contenido de calcio.

4.3 Orientación preferencial cristalina

Para la determinación de la orientación preferencial cristalina del material sintetizado, se debió inicialmente, calcular las relaciones de intensidades experimentales y posterior a esto, utilizando un coeficiente TC (hkl) se procede a calcular la orientación preferencial del cristal. La orientación preferencial cristalina se calculó utilizando la siguiente relación [27].

$$TC_{(hkl)} = \frac{\frac{I(hkl)}{I_0(hkl)}}{N^{-1} \sum \frac{I(hkl)}{I_0(hkl)}} \quad (9)$$

Donde $I(hkl)$ es la intensidad relativa medida del plano (hkl), $I_0(hkl)$ es la intensidad relativa estándar del plano (hkl) tomado a partir de la base de datos JCPDS, N es el número de reflexiones presentes en el difractograma, las cuales son 12 como se pueden observar en la Figura 15 y n es el número de picos de difracción usados, que para este caso fueron 3. Para una muestra que presenta cristalitas orientados al azar el valor de $TC(hkl)$ es igual a 1, mientras que, si este valor se incrementa, mayor es la abundancia de los cristales orientados en una dirección (hkl) particular [27]. Los datos de $TC(hkl)$ para los tres picos de difracción principales (130), (031) y (161) se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4: Valor de crecimiento preferencial para las muestras tomadas, en este caso 3.

Muestra	Planos		
	$I_{(130)}$	$I_{(031)}$	$I_{(161)}$
RR-CaO	3.049	3.094	3.856
RR-Ca16	3.244	2.958	3.797
RR-Ca30	3.793	3.354	2.851

De la

Tabla 4 se puede observar que las muestras 1 y 2 (RR-CaO y RR-Ca16) el plano con mayor preferencia de crecimiento en la muestra está dado por el plano (161) mientras que, la muestra 3 (RR-Ca30) se orienta hacia el plano (130).

4.4 Tamaño de cristal

La magnitud llamada tamaño de cristal, corresponde a las dimensiones de la región que produce la dispersión coherente de los rayos X, en el cual es posible aplicar la operación de simetría de traslación [2].

Frecuentemente se tiende a confundir el término tamaño de cristal con tamaño de partícula, por esto cabe resaltar que el tamaño de la partícula no puede ser determinado directamente por difracción de polvo. La partícula o grano se divide en uno o más cristalitas químicamente similares (Figura 20), los cuales pueden tener uno o más dominios originados por distintas causas, un ejemplo de esto sería: por defectos. A diferencia de la partícula, el tamaño de los cristalitas sí se puede determinar por difracción de rayos X, aunque no en todos los casos [28].

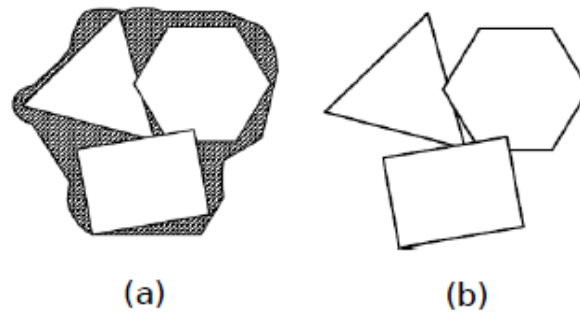


Figura 20: Esquema de las partículas o granos (a) y esquema de los cristalitas (b) [28].

El análisis de ensanchamiento del perfil de difracción se realizó mediante el ancho integral (β) y el FWHM. Tomando la reflexión (130) de la Figura 15 se puede calcular el tamaño del cristal mediante la ecuación de Scherrer (Ecuación 4) pero, primero se debe calcular el ancho integral (β), ya que, es necesario conocer este valor debido a que la ecuación de Scherrer depende de él.

Para calcular el ancho integral se escogieron 3 picos (los más intensos) por cada muestra, teniendo en cuenta que este valor hace referencia al área bajo la curva de cada uno de estos, se hizo uso de la ecuación (7) y cada uno de estos valores se reflejan en la Tabla 5.

Tabla 5: Intervalo de cada pico de difracción que corresponde a cada reflexión (hkl), el área bajo la curva de cada pico y la intensidad máxima.

Muestra	(hkl)	Intervalo	Área	I_{\max}
RR-CaO	(130)	32.513 – 32.447	124.22190	5357.358
	(031)	32.724 – 33.192	690.37833	7670.076
	(161)	57.903 – 58.765	647.40776	3349.056
RR-Ca16	(130)	32.240 – 32.798	515.04504	7335.773
	(031)	32.798 – 33.165	358.25902	7401.873
	(161)	58.277 – 59.244	415.25678	2677.494
RR - Ca30	(130)	32.205 – 32.812	1072.51770	8908.055
	(031)	32.815 – 33.246	508.89598	8998.515
	(161)	58.201 – 59.220	601.26034	3049.228

Después de calcular el área bajo la curva para cada pico, como se registró en la metodología, se puede calcular el tamaño del cristal para cada una de las reflexiones haciendo uso de la ecuación (6), posterior a esto se anotaron todos estos valores en la Tabla 6.

Tabla 6: Ángulo en 2θ , tamaño de cristal y el tamaño promedio de cristal para cada muestra estudiada.

<i>Muestra</i>	<i>Pico</i>	2θ (°)	D (nm)	D_{prom} (nm)
RR-Ca0	1	32.5911	745.592	345.390
	2	32.9291	192.237	
	3	58.4091	98.340	
RR-Ca16	1	32.5911	246.235	242.109
	2	32.9031	357.471	
	3	58.4871	122.620	
RR-Ca30	1	32.5911	143.591	182.015
	2	32.9291	305.962	
	3	58.5911	96.494	

En la Figura 21 se puede observar la línea decreciente que se produce al graficar el tamaño de cristal promedio en función del contenido de calcio, de esta grafica se puede afirmar que a medida que aumenta el dopado con calcio, el tamaño del cristal disminuye, por lo tanto, los picos de difracción ampliados con el aumento del contenido de calcio implican una disminución en el tamaño promedio de los cristalitos.

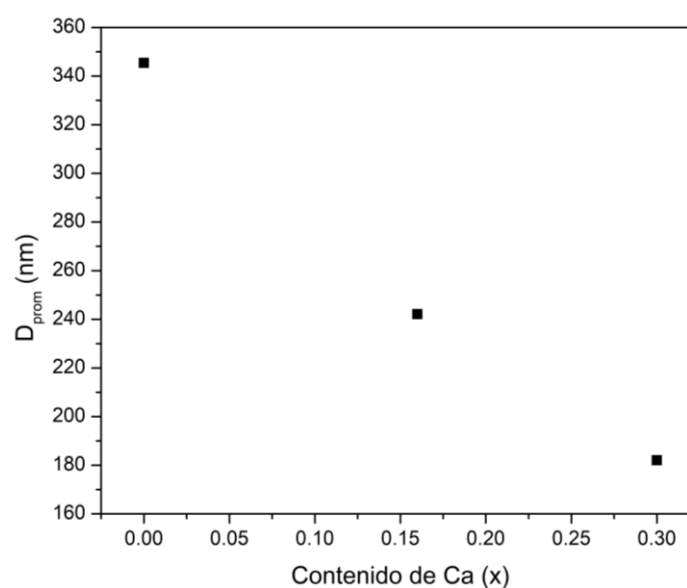


Figura 21: Tamaño promedio de cristal en función del contenido de calcio.

5. Conclusiones

- Se lograron identificar los planos de difracción característicos de la estructura tipo perovskita para las muestras del YBCO e YBCO dopado con calcio, mediante la comparación con base de datos. También se observó la presencia de los reactivos iniciales.
- Los parámetros de red obtenidos para las muestras tipo perovskita sintetizadas están dentro de los valores reportados en la literatura. No existe una variación significativa de los parámetros de red (a , b , c), la ortorrombicidad y el volumen de celda con respecto al dopado.
- Con respecto a la orientación preferencial cristalina, el material YBCO y la muestra dopada al 16% (RR-CaO y RR-Ca16, respectivamente), se observó que estas se orientaron hacia el plano (161) mientras que, la muestra dopada con calcio al 30% (RR-Ca30), los cristales se orientaron hacia el plano (130).
- El tamaño de cristal, el cual fue obtenido mediante la ecuación de Scherrer para todas las muestras preparadas, se evidenció que el valor decreció con el aumento del contenido de calcio debido al efecto del dopante en el ancho del perfil de difracción.

6. Recomendaciones

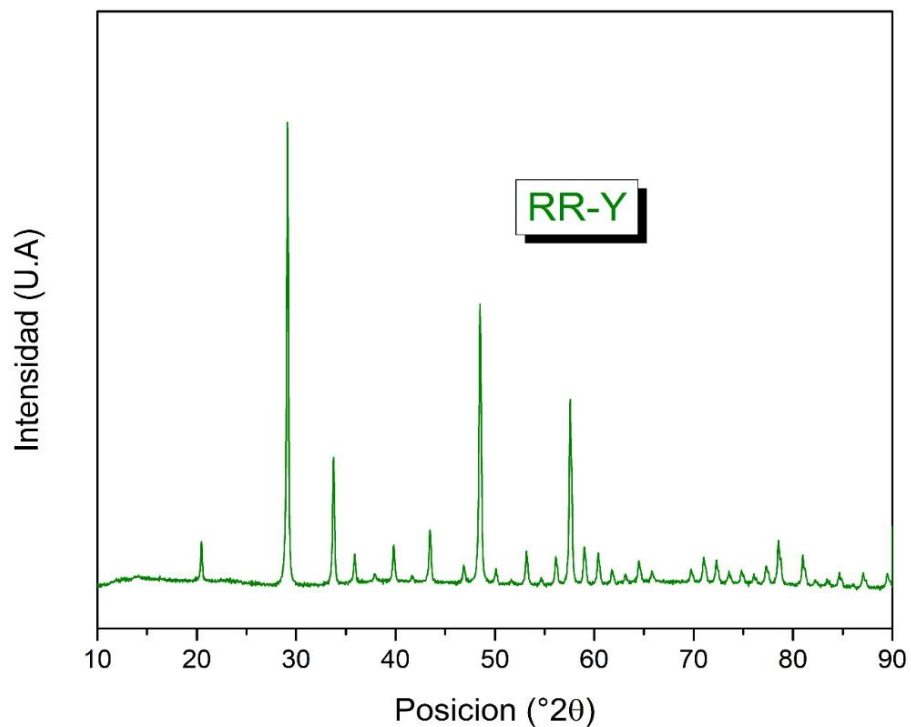
- Se recomienda realizar otros estudios a los materiales tipo perovskita ya que, estos presentan una gran variedad de propiedades como la conductividad iónica, la superconductividad, la magnetorresistencia, entre otras.
- Como las estructuras tipo perovskita se preparan por el método de reacción de estado sólido, sus propiedades estructurales se ven afectadas y esto se refleja en la disminución de la eficiencia en reacciones fotocatalíticas. Atendiendo a ello, en los últimos años, la comunidad científica ha desarrollado métodos alternativos dentro de los cuales se pueden citar el sol-gel, las microondas, el electrohilado, el hidrotérmal, el solvotérmal, entre otro, por tal motivo se recomienda usar unos de estos métodos mencionados, con el fin de obtener mayor eficiencia en las reacciones fotocatalíticas.

7. Bibliografía

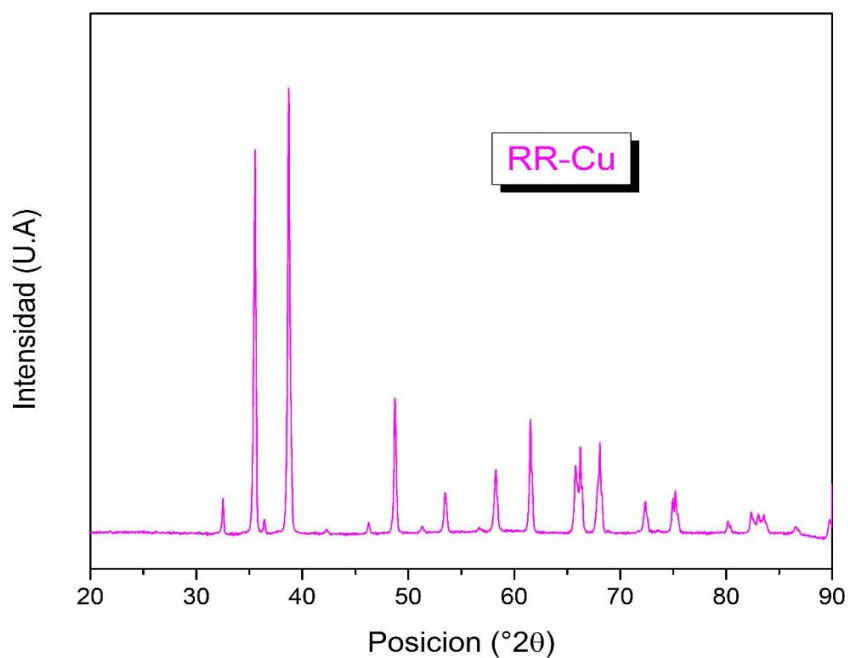
- [1] B. Öktem, “High temperature superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ thin films and bolometers,” Tesis de maestría. İzmir Institute of Technology, 2006.
- [2] G. Martínez Lozano, “Análisis de parámetros microestructurales: tamaño de cristalita y microdeformación de compuestos tipo hidrotalcita de Cobalto,” Tesis de maestría. Instituto Politécnico Nacional, 2007.
- [3] J. A. Cuervo Farfán, “Propiedades estructurales y espectroscopía de impedancia del estannato tipo perovskita $(\text{Ba},\text{Sr})\text{SnO}_3$,” Tesis de maestría. Universidad nacional de Colombia, 2011.
- [4] D. Sanjulian Alonso, “Estudio de nanopartículas de perovskita CsPbX_3 como nuevo material fotocatalizador,” Tesis de maestría. Universidad de Barcelona, 2015.
- [5] W. Smith, *Fundamentos De La Ciencia e Ingeniería De Materiales*, Tercera ed. 2014.
- [6] C. Blanco, V. Fuentes, and R. Carbonio, “Las tres etapas en la fabricación de un nuevo material,” *Bitácora digital / Facultad de Ciencias Químicas (UNC)*, pp. 1–8, 2015.
- [7] K. Y. B. Garnica, R. Cardona, and C. A. P. Vargas, “Análisis cristalográfico, morfológico, eléctrico, óptico y magnético del nuevo material $\text{Dy}_2\text{BiFeO}_6$,” *Ciencia en Desarrollo*, vol. 9, no. 1, pp. 51–61, 2018.
- [8] W. Buckel and R. Kleiner, *Super-conductivity: fundamentals and applications*, vol. 29, no. 07. 1992.
- [9] V. Ginzburg, *On Superconductivity and Superfluidity: A Scientific Autobiography*, Springer. 2009.
- [10] P. P. Pedro, “Los Primeros 10 Años De La Superconductividad de alta temperatura,” *Rev. Col. de Física*, vol. 21, no. 80. pp. 271–280, 1997.
- [11] R. Beyers, T. M. Shaw, and G. Bednorz, “The Structure of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ and Its Derivatives,” *Solid State Physics*, vol. 42, no. 1986, pp. 135–212, 1989.
- [12] Y. Majima, “Propiedades Estructurales Y Electrónicas Del Superconductor $[\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}](\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$,” *Revista Peruana de Química e Ingeniería Química*, vol. 15, no. 2, pp. 28–35, 2012.
- [13] G. Poma Monago, “Propiedades electrónicas del superconductor $[\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}](\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$,” Tesis de grado. Universidad nacional mayor de San Marcos, 2014.
- [14] H. E. Sánchez, “Fabricación y caracterización de películas Superconductoras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ depositadas sobre el sustrato YSZ, mediante la técnica de Deposición Química,” Universidad nacional mayor de San Marcos, 2014.
- [15] C. A. Estrada Rodríguez, “Producción y caracterización de los sistemas $\text{Na}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ y $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_3$,” Tesis de grado. Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, 2017.
- [16] L. Amparo and P. Santos, “Métodos de síntesis de nuevos materiales basados en metales de transición,” *Revista Facultad de Ingeniería*, vol. 32, pp. 51–61, 2004.
- [17] M. F. Acosta Humánez, “Estudio por resonancia paramagnética electrónica de nanopartículas de óxido de zinc dopadas con cobalto,” Tesis de maestría. Universidad Nacional de Colombia, 2014.
- [18] C. Pina, “Los fundamentos de la Cristalografía: una reseña histórica,” *Anales de química*, vol. 110, no. 4, pp. 294–302, 2014.
- [19] T. Moeller, *Química inorgánica*. 1981.
- [20] X. Bokhimi, “Refinamiento De Estructuras Cristalinas Por El Método De Rietveld,” pp. 1–15, 2010.
- [21] A. Zelati, A. Amirabadizadeh, and A. Kompany, “Preparation and Characterization of Barium Carbonate Nanoparticles,” *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, no. August, pp. 299–303, 2011.
- [22] A. Chinthakuntla, K. Venkateswara Rao, C. Ashok, K. V. Rao, and C. Shilpa Chakra, “Structural Analysis of CuO Nanomaterials prepared by Novel Microwave Assisted Method,” *J. Atoms and Molecules*, vol. 4, no. 5, pp. 803–806, 2014.
- [23] J. Zhao, W. Zhang, E. Xie, Z. Ma, A. Zhao, and Z. Liu, “Fabrication and optical properties of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ nanofibers prepared by electrospinning,” *Applied Surface Science*, vol. 257, no. 11, pp. 4968–4972, 2011.
- [24] J. Galvis, “Estudio de fenómenos de transporte anómalos en el superconductor de alta T_c $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sobredopado,” Tesis de maestría. Universidad de los Andes, 2009.

- [25] M. Ramli *et al.*, “Nanoparticle fabrication of calcium oxide (CaO) mediated by the extract of red dragon fruit peels (*Hylocereus Polyrhizus*) and its application as inorganic-anti-microorganism materials,” *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 509, no. 1, pp. 13–18, 2019.
- [26] A. K. Jha and N. Khare, “Strongly enhanced pinning force density in YBCO-BaTiO₃ nanocomposite superconductor,” *Physica C: Superconductivity and its Applications*, vol. 469, no. 14, pp. 810–813, 2009.
- [27] Y. Caglar, “Sol-gel derived nanostructure undoped and cobalt doped ZnO: Structural, optical and electrical studies,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 560, pp. 181–188, 2013.
- [28] L. Martínez-Goyeneche, “Determinación del tamaño de partícula mediante difracción de rayos X,” Tesis de grado. Universidad de Cantabria, 2018.

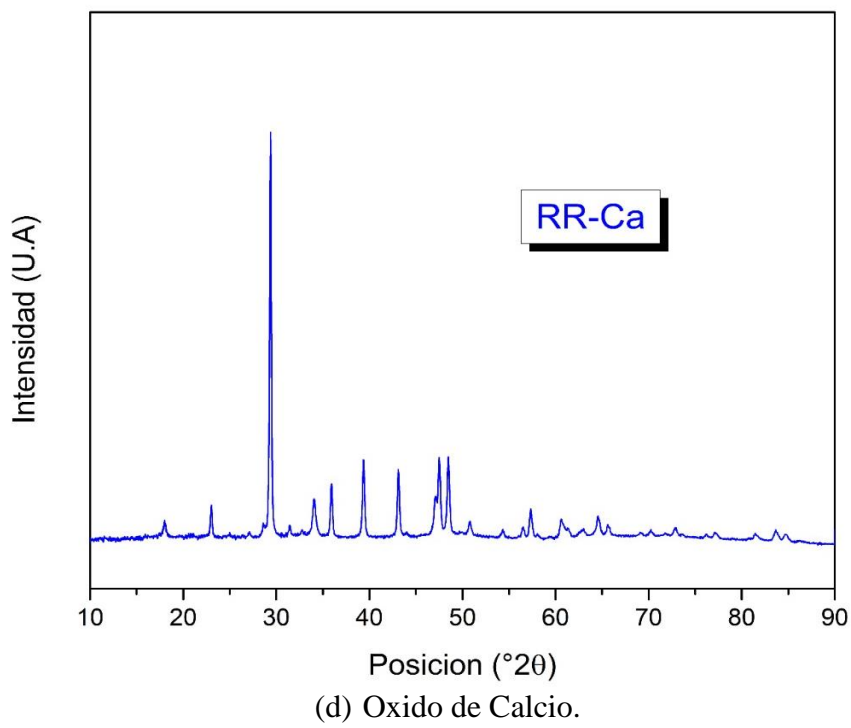
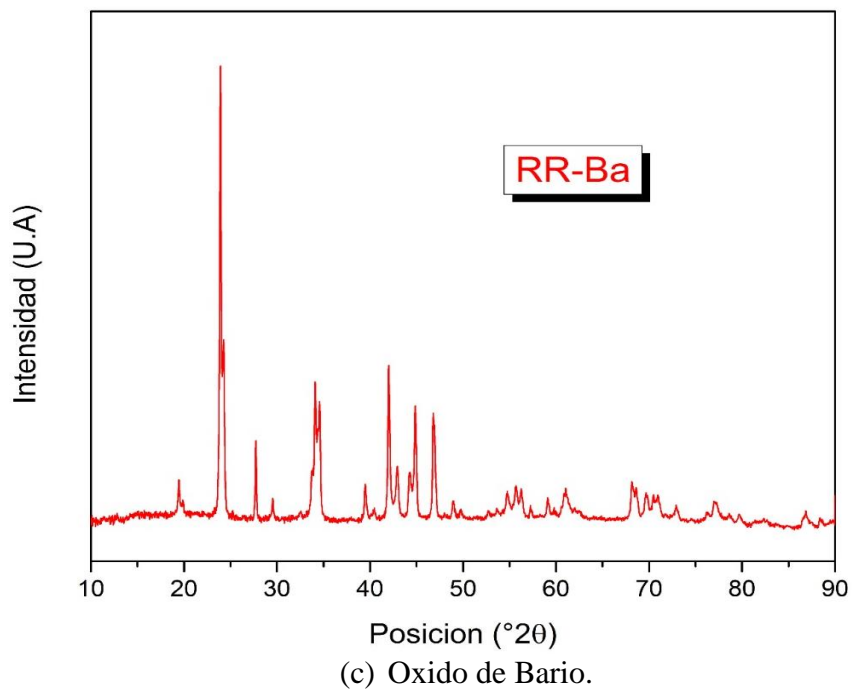
8. Anexos



(a) Oxido de Itrio.



(b) Oxido de Cobre.



Anexo 1: Difractogramas de los óxidos precursores y difractograma del calcio.