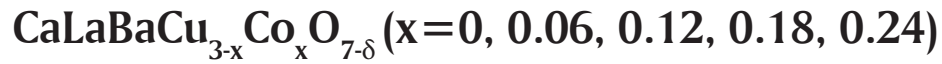


Determinación de la variación de los parámetros críticos del compuesto superconductor



Determination of critical parameters of compound $\text{CaLaBaCu}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$ ($x=0, 0.06, 0.12, 0.18, 0.24$) Superconductor

MAGDA PATRICIA ROJAS SARMIENTO

Física

MSc. Ciencias Físicas

Grupo de Investigación GIMAC

Universidad de Boyacá, Colombia

magrojas@uniboyaca.edu.co

Recibido: 12/07/2012

Aceptado: 09/11/2012



RESUMEN

Se reporta el estudio experimental¹ utilizado en la determinación del número de Ginzburg, a través de la teoría de fluctuaciones Gaussianas tridimensionales de Aslamazov-Larkin y los datos experimentales de mediciones de conductividad eléctrica en el nuevo superconductor $\text{CaLaBaCu}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$ ($x=0, 0.06, 0.12, 0.18, 0.24$) (CLBCO). El análisis de fluctuaciones en la conductividad eléctrica fue realizado mediante la utilización del método de Kouvel-Fisher, frecuentemente usado en estudios de fenómenos críticos, el cual permitió identificar un régimen Gaussiano de fluctuaciones 3D, la temperatura crítica T_c volumétrica del sistema superconductor y la temperatura de Ginzburg T_G que define la validez de la teoría de Ginzburg-Landau. A través de estos elementos teóricos se obtuvieron parámetros característicos como el factor de anisotropía del superconductor, y haciendo uso del número de Ginzburg se obtuvo el valor esperado del salto en el calor específico en la transición normal-superconductor, así como los valores de los campos magnéticos críticos H_c (campo crítico termodinámico), H_{c1} y H_{c2} y la densidad de corriente crítica J_c de este sistema superconductor.

Palabras clave: Superconductividad, fluctuaciones, parámetros críticos.

ABSTRACT

It reports a study for the determination of the Ginzburg number, through the 3D Gaussian fluctuations theory of Aslamazov- Larkin and the experimental data of electrical conductivity measurements in the new superconducting material $\text{CaLaBaCu}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$ ($x=0, 0.06, 0.12, 0.18, 0.24$) (CLBCO). The conductivity fluctuations were analyzed by the Kouvel-Fisher method, which is frequently used to critical phenomena studies. This permitted to identify a 3D Gaussian fluctuation regime and determine the bulk critical temperature T_c and the Ginzburg temperature T_G , which defines the validity limit of the Ginzburg-Landau theory. By means these theoretical elements, characteristic parameters as the anisotropy factor of this superconducting material and Ginzburg number, values of critical magnetic fields H_c (critical thermodynamic magnetic field), H_{c1} and H_{c2} were determined.

Keywords: Superconductivity, fluctuation, critical parameters.

¹ Estudio complementario del trabajo de Maestría (Autor) titulado: Effect of doping with magnetic 3D-elements on the thermal fluctuations and critical parameters of $\text{CaLaBaCu}_{3-x}(\text{Ni},\text{Co})_x\text{O}_{7-d}$ superconductors, presentado en la Universidad Nacional de Colombia, Sede Bogotá para optar al título de Magíster en Ciencias Físicas (Rojas, 2007).

INTRODUCCIÓN

Dentro de los descubrimientos más representativos en el campo de los materiales en las últimas décadas del siglo XX e inicios del siglo XXI, los más destacables son los producidos en el campo de los materiales cerámicos. Ello ha requerido el replanteo de conceptos, metodologías y el uso de nuevos y sofisticados procedimientos experimentales. Recíprocamente, el progresivo avance de la tecnología ha incrementado el interés en la búsqueda de nuevos compuestos con propiedades potencialmente aplicables en la industria, con el fin de optimizar procesos, disminuir costos y preservar el medio ambiente. Los anteriores factores crean la impetuosa necesidad de buscar de forma continua nuevas técnicas de síntesis, técnicas de tratamiento térmico o aplicar las técnicas existentes para lograr compuestos con una colección de propiedades que permitan satisfacer las necesidades de nuestros días (Boundali, 2009).

Lo que comúnmente se denomina proceso de “*síntesis*”, constituye la frontera permanente en el descubrimiento de “*nuevos materiales*”. Un concepto fundamental asociado al desarrollo de nuevos materiales establece que todo material es el resultado de un proceso de fabricación, en donde, partiendo de unas materias primas específicas, obtenidas a través de un estricto y controlado procedimiento, y haciendo uso de técnicas de sinterizado se llega a una estructura característica (Redes de Bravais). Esta estructura es la responsable de las propiedades del material que son las que le confieren su comportamiento y potenciales aplicaciones. Es por esto que en las últimas décadas la intensa actividad en el estudio de los materiales cerámicos con estructura tipo perovskita se ha intensificado y está justificada en la posibilidad de variar la posición de los átomos dentro de la red cristalina, originando innumerables propiedades eléctricas, magnéticas, ópticas, mecánicas, catalíticas y térmicas (Goldschmidt, Lunde & Zacharias, 1926).

Dentro de este contexto la combinación de propiedades específicas en un compuesto permite alcanzar diversos grados de multifuncionalidad, lo cual es un reto dentro del campo de la físico-química del estado sólido. Diferentes propiedades físicas de los materiales tipo perovskita se relacionan con variables como la composición química, la pureza de sus fases, defectos superficiales, estructura cristalina, morfología, condiciones de sinterización, más aún, el control de estos parámetros es crítico dentro de los procesos de producción de este tipo de compuestos. Por ejemplo, existen perovskitas que hacen parte del denominado grupo de materiales “*multiferróicos*”, los cuales poseen dos o más propiedades conmutables: la polarización y la magnetización espontánea, en ellos coexisten ordenamientos magnéticos y ferroeléctricos que muestran acoplamientos (inducción de polarización y magnetización por

un campo magnético) fuertes que son poco frecuentes. Sin embargo, este acoplamiento es deseable en el sentido de obtener dispositivos basados en el control mutuo de ambas propiedades, para aplicaciones como el diseño de dispositivos de almacenamiento de información. Otro ejemplo lo constituye, las perovskitas con puntos de fusión altos, que generalmente poseen actividad catalítica y son utilizadas en reacciones de hidrogenación catalítica importantes en la industria de los hidrocarburos o utilizadas en la oxidación de CO dentro de procesos en celdas de combustible (Glazer, 1972).

Cálculos alrededor del número de Ginzburg han permitido determinar qué tan fuertes son los efectos de las fluctuaciones térmicas en los compuestos superconductores, concluyendo que en superconductores tipo I estos efectos son despreciables, mientras que en superconductores tipo II los efectos de las fluctuaciones son relevantes e influyen en las propiedades termodinámicas del sistema. Específicamente, para el material $\text{CaLaBaCu}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$ ($x=0, 0.06, 0.12, 0.18, 0.24$) se obtuvo el valor del ancho de temperatura entre la región de fluctuaciones Gaussianas 3D y el régimen genuinamente crítico, a partir del cual se determina el correspondiente número de Ginzburg (Ikeda & Shirakawa, 2000).

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

En este apartado se presenta una breve descripción acerca de las cerámicas con estructura cristalina tipo perovskita, se hace una descripción de sus propiedades físicas, características estructurales y cristalinas, además de mencionar las aplicaciones más relevantes de estos materiales. También se hace referencia a algunas de las propiedades físico-químicas más destacadas dentro del campo de los materiales cerámicos, enfocándose principalmente en propiedades eléctricas y magnéticas (Izumi, 1998).

Generalidades y Propiedades Cristalinas

La perovskita (CaTiO_3) es un mineral escaso en la corteza terrestre que cristaliza en forma ortorrómbica (pseudocúbica). Fue descubierta en los montes Urales en Rusia por el mineralogista y Químico alemán Gustav Rose en 1839 y fueron denominadas de esta manera en honor al dignatario, mineralogista y oficial militar ruso Lev Alexeievitch Perovsky. Perovskita también es el nombre de un grupo de cristales que toman la misma estructura; por lo tanto, las perovskitas son cerámicas (sólidos que combinan elementos metálicos con no metálicos) que tienen la disposición atómica de CaTiO_3 (Glazer, 1972).

Las perovskitas son cerámicas, que por lo general, forman estructuras cúbicas, presentan comportamiento desde aislantes hasta superconductores, pasando por semiconductores, conductores metálicos, manganitas y ferroeléctricos. La alteración de la estructura ideal de las perovskitas da lugar a la posibilidad de encontrar nuevas propiedades eléctricas y magnéticas (Kaur, 2009). En su forma ideal, las perovskitas son descritas por la expresión generalizada ABX_3 , constan de cubos compuestos de tres elementos químicos diferentes A, B y X presentes en una proporción 1:1:3 y tienen estructura cúbica.

Los átomos A y B son cationes metálicos (iones con carga positiva) y los átomos X son aniones no metálicos (iones con carga negativa, generalmente oxígeno). El catión A que es el de mayor radio atómico se encuentra en el centro del cubo, el catión B ocupa los ocho vértices y en el centro de las aristas de la celda cúbica se encuentran centrados los aniones X y asociadas al grupo espacial $Pm3m$ de tipo cúbico, como se muestra en la Figura 1. La duplicación del ordenamiento ideal para la perovskita, por imposición de un ordenamiento tipo NaCl, conlleva a otra estructura cúbica, en el grupo espacial $Fm3m$, con parámetros de red dobles que el modelo ABX_3 (Koonce, 1967).

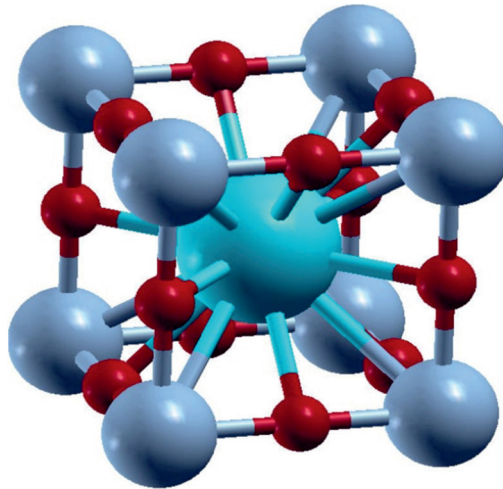


Figura 1: Estructura ideal tipo Perovskita ABO_3 .

Para modificar las perovskitas conocidas actualmente, se combinan elementos como bario, potasio, estroncio, calcio o en general elementos pertenecientes al grupo de los metales alcalinos, alcalinotérreos o una tierra rara como el Lantano (para ocupar las posiciones A) y aproximadamente 50 elementos estables de la tabla periódica, correspondientes a los metales de transición, como Fe, Mn, Cr, Mo (para ocupar las posiciones B). Las posiciones X pueden ser ocupadas por miembros de la familia de los halógenos como flúor, cloro o bromo; aunque generalmente es ocupada por el oxígeno (Li, Zhao & Gui, 2004).

Algunas perovskitas difieren de la forma y composición ideal; 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 (Liu, 2003). Cada catión B, que define el vértice de los cubos vecinos, está fuertemente unido 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 (Li, Zhao & Gui, 2004). 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, como se presenta en la Figura 2.

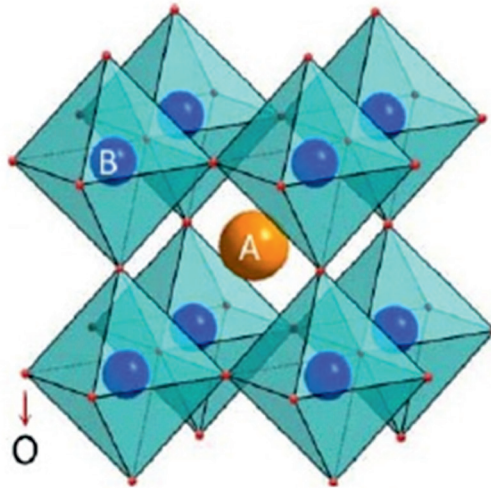


Figura 2: Estructura tipo Perovskita.

En algunas perovskitas ABX_3 los cationes B permanecen en el centro de los octaedros, sin embargo, en otras, los cationes B se desplazan produciendo cristales polarizados eléctricamente puesto que hay un desplazamiento de la carga asociada a cada ion, haciendo que en la celda unidad un extremo se cargue positivamente y el otro negativamente. 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 habituales seis. Estas capas están entremezcladas con las que tienen octaedros normales (Loguinovich, 2007).

Perovskitas Complejas

Como se mencionó anteriormente la estructura perovskita es viable de variaciones en la composición ideal basados en la forma ABX_3 , es decir es susceptible de realizar variaciones en los cationes A y B. Lo anterior puede ser representado como $A_{1-x}A'_xBO_3$, $AB_{1-x}B'_xO_3$, con vacancias catiónicas como $A_xB_{1-x}BO_3$, sistemas con deficiencia de oxígeno y ordenamiento catiónico como en el tipo $A(B'B'')O_3$. Ahora el tipo de estructura se presta para poder acomodar elementos con distintos estados de oxidación lo cual puede ser expresado de la forma $A(B^x B''^y)O_3$ ($x+y=1$) y son generalmente denominados como sistemas de perovskitas complejas (Maekawa, 2005). Estos sistemas de perovskitas complejos pueden ser divididos en:

- Tipo $A(B'_{2/3}B''_{1/3})O_3$ donde ambos contienen una menor estado de valencia que el elemento con valencia mayor.
- Tipo $A(B'_{1/3}B''_{2/3})O_3$ donde ambos contienen un mayor estado de valencia que el elemento con menor valencia.
- Tipo $A(B'_{1/2}B''_{1/2})O_3$ donde B está en iguales cantidades.
- Tipo $A(B'xB''y)O_{3-\delta}$ con fases deficientes en oxígeno.
- Tipo $AnBn-1O_{3n}$ consideradas perovskitas hexagonales.

Considerando la forma $A_2BB'O_6$ o a la forma $AA'B_2O_6$ que poseen cationes descentrados u octaedros inclinados se establece que lugares A o B pueden ocuparse con dos o más tipos de cationes, desviaciones de la forma ideal que corresponden a las perovskitas dobles, mostradas en la Figura 3. Para el primer caso los cationes B y B' se alternan por toda la estructura y de nuevo son iones de metales de transición de radios iónicos similares, ubicados en el centro de un octaedro de oxígenos (Macquart, 2010).

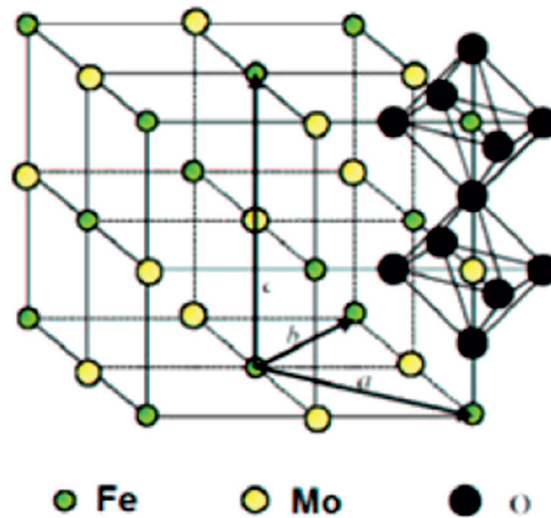


Figura 3: Estructura cristalina de una perovskita Doble tipo $A_2 FeMoO_6$. Fuente: Woolfson, Michael M. *An Introduction to X-ray Crystallography*, 2nd Edition, 1997.

Factor de Tolerancia

El factor de tolerancia “ t ” es un valor sugerido en principio por Megaw, el cual determina la estabilidad de una fase tipo perovskita para un determinado grupo de cationes y aniones. Este parámetro está relacionado con la simetría del sistema y afecta considerablemente las propiedades dieléctricas. Generalmente, en la estructura perovskita ideal el catión A se encuentra coordinado con 12 aniones de oxígeno y los cationes B con 6 aniones de oxígeno. Usualmente se encuentra que el catión A es más grande que el catión B y los aniones de oxígeno están coordinados con 2 cationes B y cuatro cationes A (Rangel, 2009).

La simetría del sistema es baja cuando se tiene un factor de tolerancia por debajo de 1, si t es mayor a 1, significa que los cationes A tienen un mayor tamaño y los cationes B son pequeños y tienen un espacio mayor para moverse. Cuando t es menor a 1 los cationes B tienen un tamaño mayor. De hecho t se relaciona con el modo de empaquetamiento de los iones dentro de la celda perovskita; cuando $t = 1$ una celda de simetría cúbica es formada. Alrededor de valores de $t = 1$, la simetría de la perovskita es menor (Rangel, 2009).

Distorsiones Cristalinas en Perovskitas

Cuando el catión A es demasiado pequeño con relación a los cationes B, los octaedros, cuyos ejes están alineados en un perovskita ideal, se inclinan, giran y la estructura colapsa alrededor de los cationes A bajando la simetría, hecho que también depende de la temperatura y la composición; esto altera las propiedades ópticas, elásticas y eléctricas entre otras. Lo anterior también se conoce como distorsión estructural la cual puede ser en fase o antifase dependiendo de la energía del sistema y que se ilustra en la Figura 4. Finalmente el factor de tolerancia se relaciona con lo anterior como un indicador que muestra la porción de espacio donde la especie A llena los intersticios cubo-octaédricos creados por los arreglos de B con los aniones (Rangel, 2009).

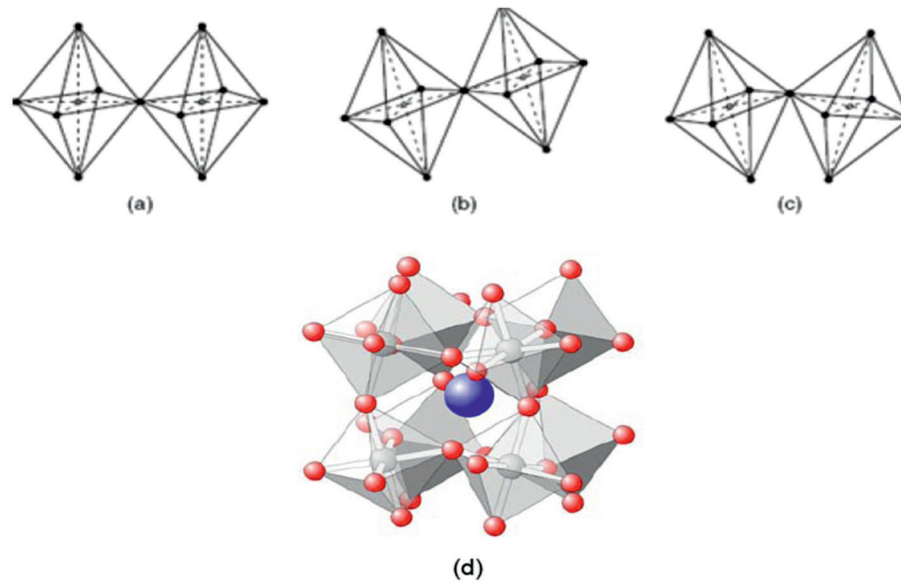


Figura 4: Distorsión ortorrómbica resultante de un giro de octaedros. (a) Sin distorsión (b) Distorsión en fase (c) Distorsión en anti-fase (d) Vista de distorsión para una red.

Método de reacción de estado sólido o método cerámico tradicional

La reacción usando el método en estado sólido o también llamada sinterización en fase sólida se refiere al caso donde no están involucradas fases líquidas en el proceso de síntesis. En este sentido, si el proceso se quiere describir en una palabra, se puede asociar con sinterización. Por lo tanto, cuando se aplica energía térmica a un polvo o mezcla de polvos compactados, ocurren básicamente dos fenómenos asociados los cuales son densificación y crecimiento de grano.

De hecho, la sinterización es uno de los procesos tecnológicos más antiguos, originado en la era prehistórica de donde se desarrolló la cerámica. Sin embargo, sólo en 1940 el proceso fue estudiado científicamente, varios avances y logros se han logrado gracias a su implementación, como por ejemplo, el desarrollo del tratamiento de polvos en metalurgia y componentes cerámicos (Shirakawa, 2001).

Sinterización

Los procesos de sinterización se llevan a cabo porque otro tipo de fases pueden formarse y gracias al proceso de sinterizado se logra que las partículas se mantengan unidas por difusión y se eliminen fases secundarias. Simultáneamente, esto facilita el crecimiento de granos y la desaparición de límites de grano entre los mismos, generando cuellos de botella. Comúnmente es necesario realizar varios tratamientos térmicos, en los que pueden variar tanto la temperatura a la cual se expone la muestra, como el tiempo que dura este proceso (ver Figura 5). Generalmente estos procesos de sinterización se llevan a cabo a temperaturas superiores a las de calcinación y se realizan con el fin de eliminar impurezas o fases secundarias correspondientes a los precursores o compuestos secundarios que se puedan formar previamente (Zhao, 2004).

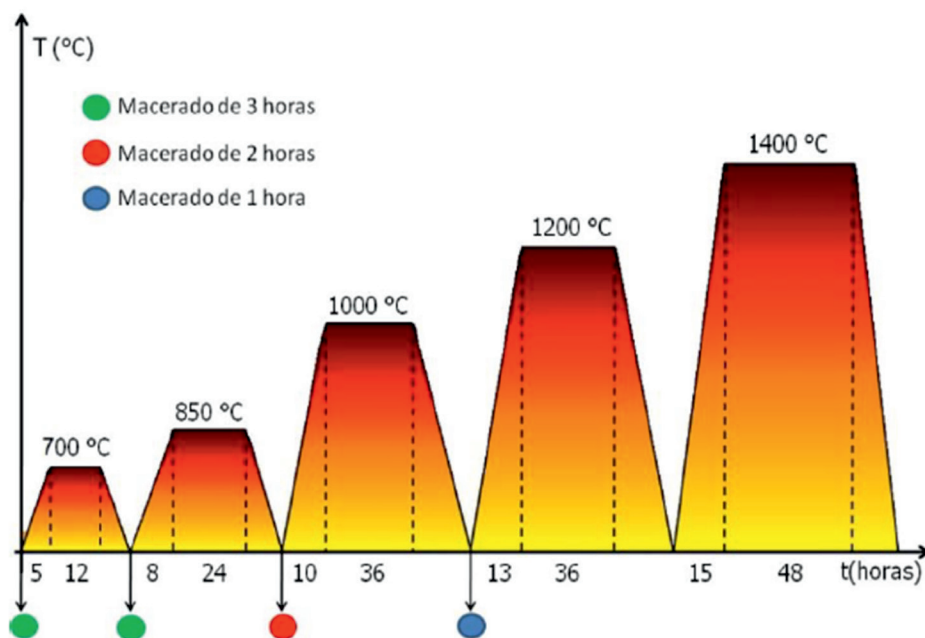


Figura 5: Programa de temperatura implementado en la calcinación y sinterización de la muestra.

METODOLOGÍA

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Las muestras de $\text{CaLaBaCu}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$ ($x=0, 0.06, 0.12, 0.18, 0.24$) fueron producidas mediante la técnica de reacción de estado sólido. Se seleccionaron los polvos precursores, teniendo en cuenta la pureza química y la valencia esperada de cada ion del compuesto final. Luego se calculó la cantidad necesaria de cada uno de ellos para fabricar 0.5 g de compuesto, teniendo en cuenta el siguiente procedimiento: primero, como es necesario conocer la composición estequiométrica de cada compuesto se calcula la masa molecular del compuesto, luego se hace la sumatoria de la multiplicación entre la cantidad requerida de cada elemento por la masa atómica respectiva, se divide la cantidad a preparar entre la masa molecular del compuesto y se calcula la cantidad de masa requerida de cada reactivo multiplicando la masa molecular de los óxidos precursores por el resultado anterior, (es de vital importancia tener en cuenta el porcentaje de pureza de cada reactivo) y así se obtiene como resultado la masa molecular requerida de dicho reactivo para la producción del compuesto.

La caracterización estructural se efectuó mediante mediciones de difracción de rayos x. Las mediciones de resistividad eléctrica se realizaron a través del método de las cuatro puntas en un sistema dc, controlando la temperatura con un equipo LakeShore 332S y un sensor Pt-100.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El análisis de los resultados se efectuó obteniendo el exceso de conductividad (contribución de las fluctuaciones a la conductividad) por medio de la relación (Zhao, 2004):

$$\Delta\sigma = \sigma - \sigma_R, \quad (1)$$

Donde σ es el inverso de la resistividad medida, $1/\rho$, y σ_R es el inverso de la resistividad regular, el cual se determina mediante la extrapolación del comportamiento lineal de la resistividad en altas temperaturas. En las proximidades inmediatas de T_c se identificaron los regímenes de fluctuaciones característicos $\lambda_{3D}=0.53$.

Transición Resistiva

La resistividad eléctrica en función de la temperatura de las muestras de CLBCO dopadas con Co se presentan en la Figura 6. La resistividad en estado normal para todas las muestras presenta un comportamiento metálico. La mayoría de curvas presenta un comportamiento de la resistividad con la temperatura, en la región normal, que puede ser descrito por la ecuación (2) (Zhao, 2004):

$$\rho_n = \rho_0 + \rho_1 T + \rho_2 \ln T \quad (2)$$

Donde $\rho_0 = \rho(T=0)$ es la resistividad residual y ρ_1 es la derivada de la resistividad en función de la temperatura. La presencia del término $\rho_2 \ln T$ indica que este comportamiento de resistividad puede ser causado por efecto Kondo, débil localización en los efectos de interacción electrón-electrón. No obstante, el efecto Kondo puede en principio ser descartado ya que las temperaturas de Kondo obtenidas para cupratos dopados con Zn son muy pequeñas, del orden de mK (Zhao, 2004). Los valores de ρ_0 , ρ_1 y ρ_2 , para el ajuste según la ecuación (2) se presentan en la Tabla 1. Las curvas de ajuste (líneas sólidas) son mostradas en la Figura 6.

MUESTRA	T _{co} (K)	T _{cp} (K)	ΔT_{cp} (K)	ρ_0 (mΩ-cm)	ρ_{300K} (mΩ-cm)	ρ_0 $\rho_1, (\rho_2)$
X=0.00	72,436 K	78,284 K	3,2	39.59	64.87	39.732 0.085
X=0.06	53,716 K	61,189 K	4,6	43.53	70.04	45.09 0.083
X=0.12	43,385 K	52,203 K	5,8	45.93	77.54	45.11 0.108
X=0.18	29,749 K	40,981 K	7,56	56.57	87.39	48.42 0.07 (2.84)
X=0.24	5,08 K	26,859 K	11,77	72.61	96.92	16.99 -0.05 (16.17)

Tabla 1. Parámetros resistivos y superconductores para el sistema $\text{CaLaBaCu}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$, ρ_0, ρ_1 e ρ_2 están definidos en las ecuaciones presentadas en el texto.

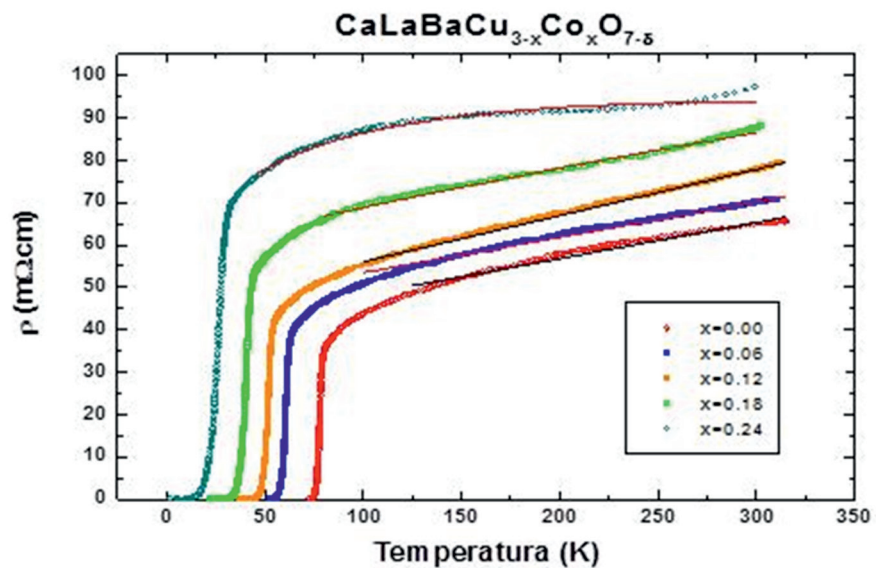


Figura 6. Resistividad eléctrica en función de la temperatura para el sistema $\text{CaLaBaCu}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$. En la región normal, las líneas sólidas representan los mejores ajustes para la ecuación 2.

En las Figuras 6 y 7, se presentan: la resistividad eléctrica y la derivada de la resistividad eléctrica en función de la temperatura para el $\text{CaLaBaCu}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$. Todas las muestras presentan un comportamiento metálico en la región normal con valores $d\rho/dT$ siempre positivos. Para las muestras con $x < 0.12$ fue encontrado que su comportamiento resistivo puede ser bien descrito usando un ajuste lineal ($\rho = \rho_0 + \rho_1 \cdot T$). Para las muestras con $x = 0.18$ y 0.24 el mejor ajuste encontrado fue de la forma ($\rho = \rho_0 + \rho_1 \cdot T + \rho_2 \cdot \ln T$), el término $\ln T$ puede ser el resultado de un débil régimen localizado para un sistema bidimensional en un potencial aleatorio. Las curvas de ajuste son mostradas en la figura 6 y los parámetros de ajuste en la tabla 1. Los parámetros superconductores obtenidos de la Figura 6 se presentan en la tabla 2: T_{c_p} se refiere al valor de T_c usando el criterio del máximo en la derivada, y ΔT_c está dado como a diferencia entre dos puntos de 10% y 90% en la transición resistiva.

X	$T_c/(K)$	$T_g/(K)$	e_g	$\Delta C(J/m.K)$	$J_c \times 10^6$ (A/m ²)	B_{c1} (G)	B_{c2} (T)
0	78.284	79.784	0.0192	6.39	1.300	500	132
0,06	61.189	62.689	0.0245	6.46	1.306	530	139
0,12	52.203	53.703	0.0287	6.57	1.309	590	142
0,18	40.981	42.481	0.0366	6.69	1.315	650	148
0,24	26.859	28.359	0.0558	6.73	1.319	706	151

Tabla 2. Parámetros críticos superconductores para el sistema $CaLaBaCu_{3-x}Co_xO_{7-\delta}$.

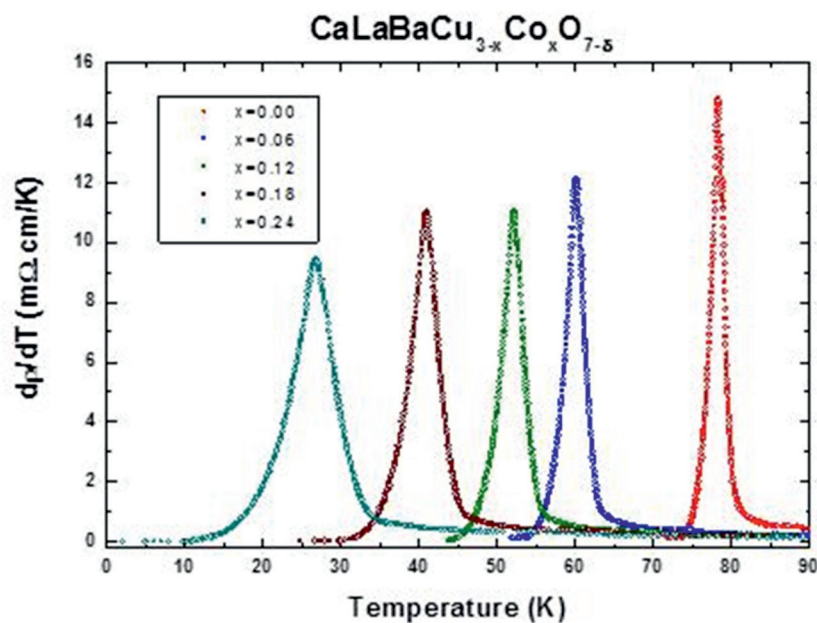


Figura 7. Derivada de la resistividad eléctrica en función de la temperatura para el sistema $CaLaBaCu_{3-x}Co_xO_{7-\delta}$.

En la Figura 8 se presenta la resistividad residual y la resistividad a 300 K en función de la temperatura. Las dos curvas presentan una dependencia con la temperatura similar para $0 < x < 0,24$.

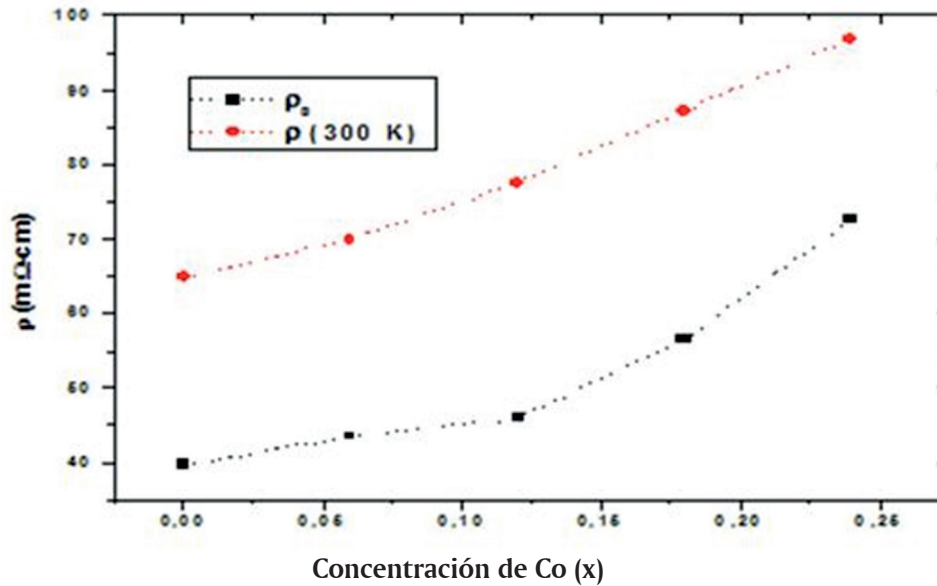


Figura 8: Resistividad residual y resistividad a 300 K en función de la temperatura para el sistema $\text{CaLaBaCu}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-d}$.

Fluctuaciones Gaussianas

Los regímenes arriba de T_c (ver Figura 9), identificados como: λ_{3D} , λ_{3D-2D} y λ_{2D} , de acuerdo con la teoría de Lawrence-Doniach, son dominados por fluctuaciones Gaussianas.

$$d = 4 - 2l = 4 - 2(0.69) \approx 2.1. \quad (3)$$

Por lo cual, y de acuerdo a la propuesta de Char y Kapitulnik, corresponde a fluctuaciones desarrollándose en un espacio con topología fractal, y $\lambda_{2D} = 0.95$ para una región de temperatura un poco más arriba de T_c . El exponente gaussiano $\lambda_3 \approx 0.5$ obtenido en un intervalo pequeño de temperatura en las proximidades de T_c , corresponde a un régimen de fluctuación homogéneo tridimensional ($d=3$). Incrementando la temperatura, se encontraron los exponentes λ_{3D-2D} y λ_2 , estos exponentes no corresponden exactamente a una dimensión entera. No obstante se puede reconciliar estos resultados con la teoría gaussiana, suponiendo que las fluctuaciones son desarrolladas en un espacio suponiendo topología fractal, como se mostró por Char y Kapitulnik.

Teniendo en cuenta que el parámetro de red c de la estructura tetragonal de la perovskita de $\text{CaLaBaCu}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$ es igual a $11.617(7) \text{ \AA}$ es posible comparar dicho valor con las longitudes de coherencia de los regímenes característicos de las fluctuaciones Gaussianas.

- Para el régimen de dimensionalidad 3D se obtuvo una longitud de coherencia de $56.652-6.021 \text{ \AA}$ comparable con la distancia entre planos de Cu-O de la estructura $c/2=5.83 \text{ \AA}$.
- Para el régimen de dimensionalidad 2D-3D de $4.451-4.001 \text{ \AA}$
- Para el régimen de dimensionalidad 2D de 3.865 \AA

Lo anterior indica que la superconductividad se manifiesta primero en los planos de Cu-O y evoluciona progresivamente a lo largo del eje cristalográfico c .

Fluctuaciones críticas

Un cuarto régimen de ley de potencias es observado en la Figura 9 en la región de temperaturas más cercana a T_c . En su previsión, Lobb, define dos regiones en la región crítica. El primero es un régimen crítico estático, con $\nu \approx 2/3$, en el cual los exponentes z y η conservan los valores de campo medio ($z=2, \eta=0$), resultando un exponente crítico $\lambda = \nu(2+z-d+\eta) = 2/3$.

El segundo, corresponde a un régimen crítico dinámico, más próximo de T_c , donde efectos de escalonamiento se torna importante, ocurriendo una variación en el exponente crítico dinámico, lo cual adquiere un valor $z=3/2$. En este caso, el exponente crítico previsto para la conductividad en sistema 3D [19], y $\lambda = \nu(2+z-d+\eta) = 1/3$. Este último, es un comportamiento observado en la muestra, donde se encontró $\lambda_{cr} = 0.32$.

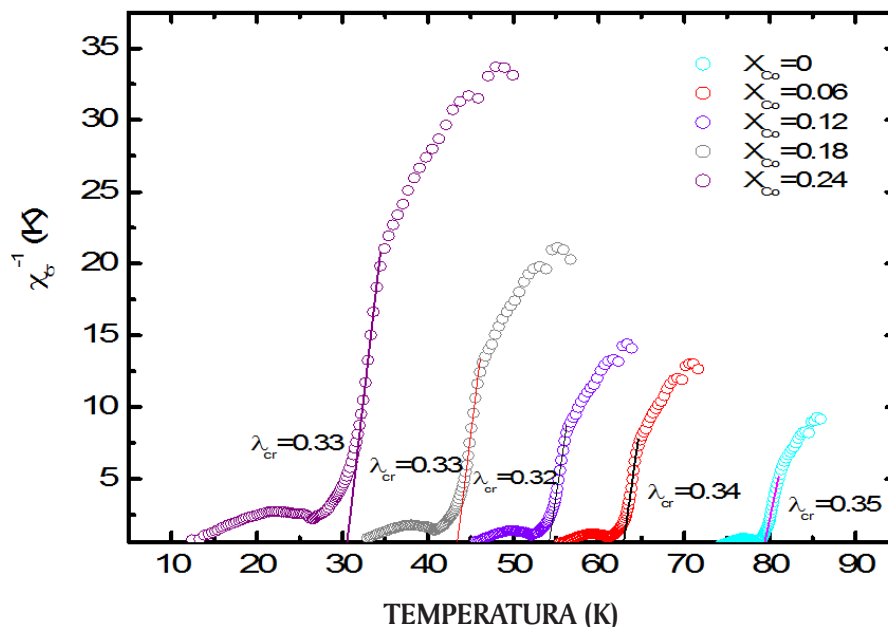


Figura 9. Exponentes críticos del compuesto $\text{CaLaBaCu}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$.

Transición de coherencia: Fluctuaciones en $T < T_c$

Esta transición no fue factible de estudiar debido a que en la gráfica de la derivada de la resistividad no se observa el pico de menor altura que caracteriza a esta transición.

Determinación de los parámetros críticos del $\text{CaLaBaCu}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$

El análisis de los resultados se efectuó obteniendo el exceso de conductividad (contribución de las fluctuaciones a la conductividad) por medio de la relación: $\Delta\sigma = \sigma - \sigma_r$, donde σ es el inverso de la resistividad medida, $1/\rho$, y σ_r es el inverso de la resistividad regular, el cual se determina mediante la extrapolación del comportamiento lineal de la resistividad en altas temperaturas. En las proximidades inmediatas de T_c se identificaron los regímenes de fluctuaciones característicos $\lambda_{3D} = 0.54$ y $\lambda_{CR} = 0.32$, como se observa en la Figura 10.

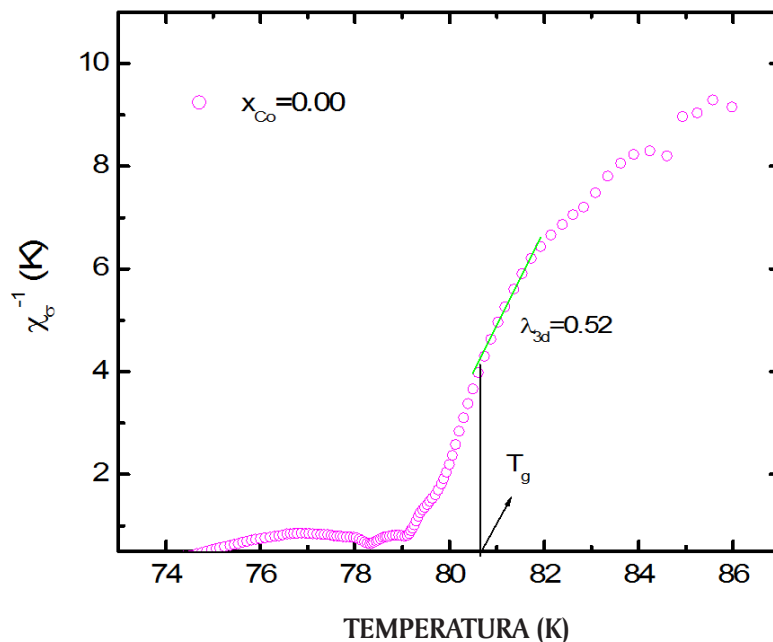


Figura 10. Inverso de la derivada logarítmica en función de la temperatura representando los regímenes 3D y genuinamente crítico localizados arriba de T_c , además se identifica la temperatura T_g , temperatura a la cual pierde validez la teoría de Ginzburg Landau.

El número de Ginzburg y los parámetros críticos del sistema $\text{CaLaBaCu}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$ pueden determinarse experimentalmente.

De la Tabla 2 se puede inferir que el Co al ser un elemento magnético tiene asociado un momento magnético el cual rompe pares de Cooper por interacción magnética y disminuye la temperatura crítica como lo predice la teoría de Abrikosov-Gorkov formando estados sin superconductividad. Otra cosa muy importante que se observa allí es que a pesar que la T_c disminuye a medida que aumenta la concentración de Co en el sitio del Cobre se mejoran los parámetros críticos característicos del sistema superconductor lo cual permite que prevalezca un mayor tiempo el estado superconductor. Los valores que se obtienen para los parámetros críticos del $\text{CaLaBaCu}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$ no se pueden comparar con valores teóricos, ya que no hay reportes en la literatura para este sistema.

CONCLUSIONES

El estudio de la microestructura del material permite establecer la formación de partículas con forma de poliedros los cuales tienden a formar estructuras hexagonales en sus esquinas y en sus caras. El análisis químico semicuantitativo permite establecer que en la muestra sólo se encuentran elementos asociados y adicionalmente el cálculo de la estequiometría muestra una buena aproximación a los cálculos teóricos.

Las medidas de polarización eléctrica permiten observar el comportamiento ferroeléctrico del material en virtud a la distorsión presentada en la estructura cristalina y a la morfología. Adicionalmente las curvas de polarización eléctrica en función del tiempo muestran el comportamiento típico para la mayoría de ferroeléctricos para períodos de onda pequeños y el valor de la constante eléctrica es de 53.95 promediando los 2 métodos implementados para su cálculo.

Es importante tratar de implementar el refinamiento usando otro tipo de software con el objetivo de comparar los algoritmos de cálculo y los valores para cada uno de los parámetros cristalinos, tratando de verificar la validez de los mismos.

La sustitución catiónica en las posiciones A, B o B' es una variable que influye notablemente en las propiedades físico-químicas de las perovskitas. Es por esto que la sustitución de las posiciones A por otros cationes alcalinotérreos o tierras raras y de B y B' por otro tipo de metales de transición es una variante que da vía a la investigación de los cambios en las propiedades eléctricas, magnéticas y estructurales anteriormente estudiadas y que posibilitan el mejoramiento de las características del material.

La respuesta ferroeléctrica del material puede ser estudiada en función de la temperatura con el fin de obtener datos que permitan realizar el cálculo de la temperatura de transición ferroeléctrica.

Con el fin de realizar con mayor exactitud la caracterización química cuantitativa del material, se recomienda utilizar la técnica de absorción atómica y de esta forma corroborar los datos obtenidos del análisis de EDS.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Boudali, A., et al., First-principles study of structural, elastic, electronic, and thermal properties of SrTiO₃ perovskite cubic. *Physics Letters A*, 2009. 373(8-9): p. 879-884.
- Goldschmidt V M, B.T., Lunde G and Zacharias en W H, Geochemical distribution law of the elements, ed. S.N.V. Akad. Vol. 1. 1926. 117.
- Glazer, A.M., The classification of tilted octahedral perovskites. *Acta Crystallogr. B* 1972. 28: p. 3384-3392.
- Ikeda, S.I. and N. Shirakawa, Magnetic and transport properties of perovskite-related strontium molybdates. *Physica C: Superconductivity*, 2000. 341-348(Part 2): p. 785-786.
- Izumi, M., et al., Magnetic properties of SrRuO₃/SrTiO₃ superlattices. *Solid State Ionics*, 1998. 108(1-4): p. 227-233.
- Kaur, N., et al., Influence of La doping on elastic and thermodynamic properties of SrMoO₃. *Journal of Alloys and Compounds*. 509(20): p. 6077-6082, 2009.
- Koonce, C.S., et al., Superconducting Transition Temperatures of Semiconducting SrTiO. *Physical Review*, 1967. 163(2): p. 380.
- Li, L., J. Zhao, and Z. Gui, The thermal sensitivity and dielectric properties of SrTiO₃-based ceramics. *Ceramics International*, 2004. 30(7): p. 1073-1078.
- Liu, H., et al., The syntheses and microstructures of tabular SrTiO₃ crystal. *Solid-State Electronics*, 2003. 47(12): p. 2295-2298.
- Logvinovich, D., et al., Synthesis, Mo-valence state, thermal stability and thermoelectric properties of SrMoO_{3-x}N_x (x > 1) oxynitride perovskites. *Journal of Solid State Chemistry*, 2007. 180(10): p. 2649-2654.
- Maekawa, T., et al., Thermal and electrical properties of perovskite-type strontium molybdate. *Journal of Alloys and Compounds*, 2005. 390(1-2): p. 314-317.
- Macquart, R.B., B.J. Kennedy, and M. Avdeev, Neutron diffraction study of phase transitions in perovskite-type strontium molybdate SrMoO₃. *Journal of Solid State Chemistry*. 183(1): p. 250-255, 2010.
- Rangel-Hernandez, Y.M., et al., One-step synthesis of fine SrTiO₃ particles using SrSO₄ ore under alkaline hydrothermal conditions. *Chemical Engineering Journal*, 2009. 155(1-2): p. 483-492.

Rojas, M.P. (2007). *Effect of doping with magnetic 3D-elements on the thermal fluctuations and critical parameters of $\text{CaLaBaCu}_{3-x}(\text{Ni,Co})x\text{O}_{7-d}$ superconductors*. Tesis de maestría, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia.

Shirakawa, N. and S.I. Ikeda, The synthesis and basic physical properties of a layered molybdenum perovskite Sr_2MoO_4 . *Physica C: Superconductivity*, 2001. 364-365: p. 309-312.

Zhao, J., et al., Preparation and electrical properties of SrTiO_3 ceramics doped with $\text{M}_2\text{O}_3\text{-PbO-CuO}$. *Solid-State Electronics*, 2004. 48(12): p. 2287-2291

INSTRUCCIONES PARA LOS AUTORES

La revista I3+ de la Facultad de Ciencias e Ingeniería es un espacio abierto para investigadores, profesores y pensadores, tanto de la Universidad de Boyacá como de otras instituciones nacionales e internacionales, quienes al divulgar sus investigaciones y socializar sus reflexiones, potencian la formación y consolidación de intercambios académicos y redes de conocimiento, dinámica que contribuye a dinamizar la producción y el diálogo en ciencia y tecnología.

Reserva de derechos

La recepción de un trabajo no significa su publicación, ni implica un compromiso respecto a la fecha de su aparición. Los juicios y puntos de vista son responsabilidad de los autores y no reflejan, necesariamente, la opinión de la revista o de la Institución.

Presentación

Los trabajos deben ser enviados en medio digital, en un documento elaborado en el programa Word según plantilla disponible en la página web de la Universidad de Boyacá en la dirección <http://www.uniboyaca.edu.co/facultades/FCIN/index.php/revista-i3> La primera página deberá contener los siguientes componentes: Título en español, título en inglés, nombre del (de los) autor (es), fecha de recibido y publicado; la segunda página contendrá el resumen, palabras claves, abstract (resumen en inglés), keywords (palabras claves en inglés). El primer título será la Introducción.

La presentación ha de ajustarse a los atributos de acuerdo con las plantillas que se encuentran en el sitio web mencionado. En general, alineación justificada, formato de papel tamaño carta, 5 cm. de margen superior e inferior y 2.5 cm. de margen izquierda y derecha, interlineado sencillo, sangría cero, extensión máxima de 20 páginas. Al remitente le corresponde conservar copia de todo material enviado, pues la revista no se responsabiliza por daños o pérdidas.

Criterios de selección

Los artículos puestos a consideración deben ser inéditos y no se remitirán a otro medio antes de que se emita una decisión sobre su publicación. En consecuencia, aquellos textos que hayan aparecido en otras revistas no serán aceptados. Los trabajos destinados a ciencia, tecnología y desarrollo son de tres tipos y han de estar vinculados a procesos investigativos debidamente protocolizados. En su presentación es preciso seguir el formato señalado para cada caso.

1. Artículo de investigación científica o tecnológica: es el producto de un informe (de avance o final) que presenta, de manera detallada, los resultados originales de un proyecto. *Formato:* Introducción,