

**ULISES JULIO AMADOR ELIZONDO**



**CRECIMIENTO Y CARACTERIZACION DE  
MONOCRISTALES DE  
SUPERCONDUCTORES DE  
ALTA TEMPERATURA**

**MEMORIA**  
para optar al grado de

**Doctor en Ciencias Químicas**

Director: D.Emilio Morán Miguélez  
Profesor Titular de Química Inorgánica  
Facultad de Ciencias Químicas

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA I**

**1992**

El trabajo que se presenta en esta Memoria ha sido realizado en el Departamento de Química Inorgánica I de la Universidad Complutense de Madrid, bajo la dirección del Dr. D. Emilio Morán, a quien agradezco el haber hecho posible la conclusión del mismo.

Quiero, así mismo, hacer patente mi gratitud al Dr. D. Miguel A. Alario Franco por haber despertado mi interés por la Química del Estado Sólido y a quien siempre habré de considerar como mi maestro.

Al director del Departamento de Química Inorgánica I, Dr.D.C.Pico, le agradezco haber facilitado en todo momento la realización de este trabajo.

Parte del trabajo aquí presentado ha sido realizado en la Unidad de Cristalografía del Instituto de Química-Física "Rocasolano" del C.S.I.C. en colaboración con el Dr.D.A.Vegas a quien agradezco no sólo su colaboración sino también su amabilidad y sus enseñanzas.

Los experimentos de difracción de neutrones han sido realizados en el Instituto Laue-Langevin de Grenoble a cuya dirección deseo expresar mi gratitud por haber permitido la realización de varias estancias en sus instalaciones. Así mismo, agradezco al Dr.J.Rodríguez-Carvajal tanto el haberme dado a conocer y facilitado el acceso a las técnicas de difusión de neutrones, como sus continuas enseñanzas en el campo de la cristalografía y en los métodos de difracción de polvo.

La difracción de electrones y microscopía electrónica han sido realizadas en el Centro de Microscopía Electrónica de la Universidad Complutense de Madrid, a cuyo director, Dr.D.C.Barba agradezco las facilidades ofrecidas para ello. Los diagramas de difracción de electrones y las micrografías han sido realizadas por la Dra.Dña.M.A. Señaris y el Dr.D.C.Hetherington a quienes expreso mi agradecimiento.

Al Dr.D. J. Ibáñez (CENIM-CSIC) le estoy profundamente agradecido por su continua ayuda en la caracterización de las muestras por microscopía electrónica de barrido (SEM) así como por su cordial y amable trato.

Me gustaría igualmente agradecer al Dr.D.R.Sáez y a D.F.Rojas la realización de las medidas de susceptibilidad magnética que se presentan.

Los tratamientos a altas presiones de oxígeno de algunas muestras se han llevado a cabo en el Laboratoire de Chimie du Solid de Burdeos bajo la dirección del Dr.D.P.Chaminade y del Dr.D.G.Demazeau, a quienes por ello expreso mi gratitud.

Diversos organismos han contribuido en la financiación económica del trabajo aquí presentado, haciendo posible su realización: CICYT, Red Eléctrica de España (Programa "Midas"), la Fundación Domingo Martínez y la Fundación Ramón Areces, a las cuales deseo manifestar mi agradecimiento.

Por último, quisiera expresar mi más profundo agradecimiento a todas aquella personas que en algún momento han contribuido con su apoyo y aliento a hacer posible la realización de esta Tesis, y que por ser tan numerosas no podré nombrar aquí.



### III.- PARTE PRIMERA: COMPUESTOS TIPO $Ba_{2-x}Ca_xTRCu_3O_{7-y}$

#### CAPITULO 1: CRECIMIENTO DE CRISTALES DE $Ba_2YCu_3O_{7-y}$ Y $Ba_{2-x}Ca_xTRCu_3O_{7-y}$ (TR= LA, PR, ND, EU, GD)

1. -INTRODUCCION.	52
2. -OBJETIVOS.	57
3. -RESULTADOS y DISCUSION.	58
3.1. -Compuesto $Ba_2YCu_3O_{7-y}$ .	58
3.1.1-Crecimiento de $Ba_2YCu_3O_{7-y}$ por el método de flujo.	58
3.1.1.1. -Síntesis.	58
3.1.1.2. -Caracterización de los monocristales.	66
3.1.1.2.1. -Difracción de rayos-x.	66
3.1.1.2.2. -Propiedades superconductoras.	66
3.1.2. -Crecimiento de $Ba_2YCu_3O_{7-y}$ por sinterización.	69
3.1.2.1. -Síntesis.	69
3.1.2.2. -Caracterización de los monocristales.	75
3.1.2.2.1. -Difracción de rayos-x.	75
3.1.2.2.2. -Propiedades superconductoras.	75
3.2. -Compuestos $(Ba_{2-x}Ca_x)TRCu_3O_{7-y}$ (TR= La, Pr, Nd, Eu, Gd).	78
3.2.1. - Crecimiento de los cristales por el método de flujo.	78
3.2.2. -Caracterización de los monocristales.	82
3.2.2.1. -Difracción de rayos-x sobre monocristal.	82
4. -CONCLUSIONES.	85
5. -BIBLIOGRAFIA.	87

CAPITULO 2: ESTUDIO DE LA DISTRIBUCION CATIONICA EN EL MATERIAL  
(CABALA)<sub>3</sub>CU<sub>3</sub>O<sub>y</sub>

1.-INTRODUCCION.	90
2.-OBJETIVOS.	93
3.-RESULTADOS Y DISCUSION.	94
3.1.-Síntesis de muestras.	94
3.1.1.-Muestras policristalinas.	94
3.1.2.-Crecimiento de cristales.	94
3.2.-Caracterización de las muestras.	98
3.2.1.-Análisis termogravimétrico (ATG).	98
3.2.2.-Difracción de rayos-x sobre monocristal.	100
3.2.3.-Difracción de neutrones sobre polvo.	108
3.2.4.-Difracción de electrones y microscopía electrónica.	113
* Monocristales de (CaBaLa) <sub>3</sub> (Cu <sub>1-x</sub> M <sub>x</sub> ) <sub>3</sub> O <sub>y</sub> M=Al.	113
* Polvo de composición Ca <sub>0.5</sub> Ba <sub>1.5</sub> La <sub>1.0</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>y</sub> .	116
* Monocristales de (CaBaLa) <sub>3</sub> (Cu <sub>1-x</sub> M <sub>x</sub> ) <sub>3</sub> O <sub>y</sub> M=Pt.	118
* Polvo de composición Ca <sub>0.5</sub> Ba <sub>1.0</sub> La <sub>1.5</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>y</sub> .	122
3.2.5.-Propiedades físico-químicas.	125
4.-CONCLUSIONES.	128
5.-BIBLIOGRAFIA.	130

**CAPITULO 3: MODIFICACION DE LAS PROPIEDADES DEL MATERIAL  $Ba_2PrCu_3O_{7-y}$   
INDUCIDAS POR TRATAMIENTOS FUERTEMENTE OXIDANTES O REDUCTORES.**

<b>1. -INTRODUCCION.</b>	133
<b>2. -OBJETIVOS.</b>	137
<b>3. -RESULTADOS Y DISCUSION.</b>	138
3.1. -Síntesis de materiales.	138
3.1.1. -Muestras policristalinas.	138
3.1.2. -Crecimiento de cristales.	138
3.1.3. -Tratamientos en atmósferas controladas.	139
3.2. -Caracterización de las muestras.	141
3.2.1. -Análisis termogravimétrico (ATG).	141
Muestra oxidada a alta presión de $O_2$ (Pr-APO).	142
Muestra estequiométrica (Pr-EST).	142
Muestra reducida. (Pr-RED).	143
3.2.2. -Difracción de rayos-x.	146
Monocristales de $Ba_2PrCu_3O_7$ estequiométricos (Pr-EST).	146
Monocristales de $Ba_2PrCu_3O_y$ reducidos (Pr-RED).	156
Monocristales y polvo de $Ba_2PrCu_3O_y$ oxidados a alta presión de $O_2$ (Pr-APO).	160
3.2.3. -Difracción de electrones y microscopía electrónica.	165
Monocristales de $Ba_2PrCu_3O_7$ estequiométricos (Pr-EST).	165
Monocristales de $Ba_2PrCu_3O_y$ reducidos (Pr-RED).	165
Monocristales de $Ba_2PrCu_3O_y$ oxidados a alta presión de $O_2$ (Pr-APO).	167
3.2.4. - Propiedades físico-químicas.	171
Propiedades Magnéticas. Estado de oxidación del praseodimio.	171
Superconductividad.	177
<b>4. -CONCLUSIONES.</b>	180
<b>5. -BIBLIOGRAFIA.</b>	181

PARTE SEGUNDA: MATERIALES RELACIONADOS Y  
MATERIALES DE INTERES OBTENIDOS EN LOS CRECIMIENTOS DE CRISTALES

CAPITULO 4:  $(\text{Ca}_{0.86}\text{Sr}_{0.14})\text{CuO}_2$  ESTRUCTURA MATRIZ DE  
LOS CUPRATOS SUPERCONDUCTORES DE ALTA TEMPERATURA CRITICA.

1. -INTRODUCCION.	185
2. -OBJETIVOS.	188
3. -RESULTADOS Y DISCUSION.	189
3.1. -Síntesis de muestras.	189
3.1.1. -Muestras policristalinas.	189
3.1.2. -Crecimiento de cristales.	189
3.2. -Caracterización de las muestras.	194
3.2.1. -Estudio de los monocristales.	194
3.2.2. -Difracción de neutrones sobre polvo.	194
* Obtención de los diagramas de difracción.	195
* Análisis de los resultados.	195
3.2.3. -Propiedades magnéticas.	203
4. -CONCLUSIONES.	206
5. -BIBLIOGRAFIA.	207

## CAPITULO 5: SUBPRODUCTOS DE LOS EXPERIMENTOS DE CRECIMIENTO DE CRISTALES.

<b>1.-INTRODUCCION.</b>	210
* Material $Ba_2PtPrO_6$ .	212
* Compuestos $Ba_3(TR)_2PtCu_2O_{10}$ (TR= Y, Pr, Nd, Sm).	215
<b>2.-OBJETIVOS.</b>	216
<b>3.-RESULTADOS Y DISCUSION.</b>	217
3.1.-Compuesto $Ba_2PtPrO_6$ .	217
3.1.1.-Obtención del material.	217
3.1.2.-Análisis termogravimétrico (ATG).	217
3.1.3.-Difracción de rayos-x.	219
3.1.4.-Difracción y microscopía electrónica.	222
3.2.-Compuestos $Ba_3(TR)_2PtCu_2O_{10}$ (TR= Y, Nd, Pr y Sm).	228
3.2.1.-Síntesis de los materiales.	228
3.2.2.-Difracción de rayos-x.	228
<b>4.-CONCLUSIONES.</b>	237
<b>5.-BIBLIOGRAFÍA.</b>	239

## RECAPITULACION

RECAPITULACION.	241
LISTA DE PUBLICACIONES.	244

## APENDICE I

### APÉNDICE I: CALCULO DE ENERGIA ELECTROSTATICA Y POTENCIALES DE SITIO.

CALCULO DE LA ENERGIA ELECTROSTATICA. CONSTANTE DE MADELUNG.	245
Método de Ewald.	246
Descripción del programa elaborado para el cálculo de magnitudes electrostáticas.	248

## I.-INTRODUCCION GENERAL

- 1.-SUPERCONDUCTIVIDAD. CONCEPTOS BASICOS.
- 2.-OBJETIVOS GENERALES.
- 3.-BIBLIOGRAFIA.

## 1.-SUPERCONDUCTIVIDAD. CONCEPTOS BASICOS.

La superconductividad consiste básicamente en la desaparición de la resistencia eléctrica de ciertos materiales cuando se enfrían por debajo de una temperatura característica. El fenómeno de la superconductividad fue descubierto en 1911 por el grupo de Kamerling Onnes [1] al estudiar la variación de la resistencia del mercurio enfriado con helio líquido por debajo de 4.2 K. A esta temperatura, la resistencia del mercurio resulta "prácticamente nula", alcanzándose un "estado superconductor".

Son muchos los metales, aleaciones, compuestos intermetálicos, carburos y nitruros que presentan transición a un estado superconductor al ser enfriados a temperaturas muy bajas, siendo el máximo de 23 K para el  $Nb_3Ge$  [2].

La temperatura a la que se alcanza el estado superconductor se denomina *temperatura crítica* ( $T_c$ ).

Un superconductor enfriado por debajo de  $T_c$  puede volver a su estado normal por aplicación de un campo magnético externo superior a un valor crítico  $B_c$ . Este valor es cero a  $T_c$  y aumenta al disminuir la temperatura siguiendo una ley parabólica.

Como es sabido, asociado con una corriente eléctrica aparece un campo magnético; así, si un superconductor es sometido a una corriente tal que el campo por ella producido sea igual a  $B_c$ , entonces se restituirá el estado normal. La densidad de corriente para la que esto sucede se denomina densidad de corriente crítica,  $J_c$ .

La *temperatura crítica* ( $T_c$ ), el *campo crítico* ( $B_c$ ) y la *densidad de corriente crítica* ( $J_c$ ), constituyen el conjunto de parámetros básicos para la descripción de un material superconductor.

Además de la desaparición de la resistencia eléctrica, un material superconductor presenta otras propiedades igualmente interesantes, entre las que cabe destacar su comportamiento como *diamagnético perfecto*. Si se aplica a un superconductor un campo

exterior  $B_{ext}$  menor que  $B_c$ , se induce una corriente permanente en la superficie que crea un campo que se opone al aplicado (ley de Lenz). El campo generado por esta corriente cancelará totalmente a  $B_{ext}$ , y el campo magnético efectivo en el interior  $B_{int}$  se anulará; el material superconductor se comporta como un diamagnético perfecto.

Los materiales superconductores pueden clasificarse en dos grupos, dependiendo del modo en que se produce la transición desde el estado superconductor al estado normal cuando el campo magnético aplicado sobrepasa el valor crítico  $B_c$ . En los denominados de tipo I la transición se produce de un modo brusco: todo el volumen del material pasa al estado normal cuando  $B_{ext} = B_c$ . Este comportamiento es característico de los metales. Por su parte, los superconductores de tipo II presentan una transición gradual: cuando  $B_{ext}$  alcanza un valor determinado  $B_{c1}$  el campo comienza a penetrar, originándose un estado intermedio; la transición se completa para un valor  $B_{c2}$ . Este comportamiento lo presentan la mayoría de aleaciones y óxidos superconductores.

Desde su descubrimiento la superconductividad constituyó uno de los retos más interesantes para la Física Teórica. Se elaboraron una serie de modelos que intentaban explicar el paso de un estado normal a uno superconductor. La primera interpretación fenomenológica, más o menos satisfactoria, fue propuesta por Grinzburg y Landau [3], aplicando los principios de la Teoría General de Transiciones de Fase de Segundo Orden de Landau. Esta teoría introduce unos conceptos, como el parámetro de orden y la ruptura de simetría, que permiten clasificar y estudiar los diferentes tipos de transiciones de fase.

El parámetro de orden es un parámetro característico de la transición. En algunos casos su elección es obvia, (momento magnético, distorsión estructural, etc.), pero en otros es difícil. En el caso de la superconductividad se elige como parámetro de orden una función compleja cuyo módulo al cuadrado es proporcional a la densidad de electrones superconductores.

La teoría de Grinzburg y Landau introduce dos parámetros esenciales para caracterizar los superconductores: la longitud de

coherencia ( $\xi$ ) y la longitud de penetración ( $\lambda$ ). La primera, que es un caso particular de la longitud de correlación de la teoría de Landau, representa la distancia en la que el parámetro de orden varía de su valor de equilibrio y está relacionado con la distancia entre portadores, dando incluso una idea sobre el valor de la temperatura crítica. El segundo parámetro, longitud de penetración ( $\lambda$ ), caracteriza la distancia en la cual puede variar un campo magnético externo.

En base a estos dos parámetros la teoría de Grinzburg-Landau permite hacer una clasificación más correcta de los superconductores, así, para los de tipo I se cumple que  $\lambda < \xi/\sqrt{2}$  en tanto que para los de tipo II  $\lambda > \xi/\sqrt{2}$ .

La teoría Grinzburg-Landau es meramente fenomenológica y no aborda en absoluto el origen microscópico de la superconductividad. En 1957 Bardeen, Cooper y Schriffer [4] elaboraron una teoría microscópica conocida como teoría BCS y que resultaba más o menos satisfactoria. La clave de esta teoría está en el llamado *efecto isotópico* descubierto por Maxwell y Reynolds al medir la  $T_c$  en diferentes isótopos de mercurio y observar que era mayor cuanto más pesado era el isótopo. Esto pone de manifiesto la implicación de algún tipo de interacción electrón-red en el mecanismo de la superconductividad.

La idea central de la teoría BCS es el apareamiento de los electrones debido a un tipo especial de interacción vía vibraciones de la red cristalina (fonones), formando lo que se denomina un *par de Cooper*.

Es sabido que la resistencia de un material a bajas temperaturas puede interpretarse como consecuencia de la dispersión que sufren los electrones de conducción por átomos de impurezas o defectos de la red cristalina. La aparición de resistencia nula por encima del cero absoluto puede ser explicada teniendo en cuenta que un par de electrones sufre dispersión solamente si la energía involucrada en el proceso es suficiente para desdoblarse el par en dos electrones independientes. En general esto no sucede, de modo que el par pasa por la impureza o defecto sin dispersarse.

Evidentemente la interacción de Coulomb entre electrones es repulsiva, de modo que la naturaleza de la interacción atractiva entre electrones de un par de Cooper ha de ser más sutil. Como ya se ha comentado, las vibraciones de la red tienen una importancia crucial en la superconductividad, siendo precisamente las interacciones electrón-fonon responsables de la formación de los pares de Cooper. El mecanismo de formación de estos pares puede explicarse esquemáticamente del siguiente modo: supongamos un electrón moviéndose por el cristal; en un momento dado en un punto concreto de la red ésta se ve deformada localmente por atracciones coulombianas electrón-cación. Como las frecuencias de vibración de la red (fonones) son del orden de  $10^{-13} \text{ s}^{-1}$  y las velocidades de los electrones de conducción del orden de  $10^{16} \text{ A/s}$ , cuando la red vuelve a su estado de equilibrio el electrón que la ha deformado se encuentra muy lejos ( $\approx 10^3 \text{ A}$ ). Mientras que la red está deformada, por sus inmediaciones pasan otros muchos electrones de conducción; éstos se sienten más "comodos", más atraídos, por la red deformada. De este modo, se establece una cierta interacción atractiva entre los electrones de conducción vía fonones y se forma un par constituido por dos electrones físicamente muy alejados. Estos pares interactúan con las impurezas y defectos de la red sin cambio neto de momento; esto es, sin sufrir difusión y por tanto sin resistencia.

El desarrollo formal de las ideas aquí expuestas está fuera del alcance de esta Memoria, y puede encontrarse en las referencias [5-8].

El acoplamiento electrón-electrón vía fonón es extremadamente débil, por lo que los pares pueden ser rotos fácilmente por activación térmica, de modo que a  $T=T_c$  sólo hay unos cuantos pares de Cooper. Las predicciones que se hicieron sobre cual sería la  $T_c$  máxima que se podría alcanzar no sobrepasaban los 30 K.

Hasta el año 1986 la barrera de los 30 K parecía insalvable tanto desde un punto de vista teórico como experimental; el material con  $T_c$  más alta era el intermetálico  $\text{Nb}_3\text{Ge}$  ( $T_c \approx 23 \text{ K}$ ). Sin embargo, ese año la barrera de los 30 K fue claramente sobrepasada al obtener

Bednorz y Müller el óxido  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  ( $x \approx 0.2$ ) [9] con  $T_c = 34$  K. La amplia actividad que se originó a raíz de este descubrimiento ha llevado a la obtención de un elevado número de nuevos superconductores tanto de alta temperatura crítica como con temperatura crítica más "modesta":  $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{CuO}_{4-y}$  (A=Ba, Sr, Ca, Na) ( $\approx 30$  K);  $\text{Ba}_2\text{TRCu}_3\text{O}_{7-y}$  (TR=tierra rara) ( $\approx 90$  K);  $\text{A}_2\text{B}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4+2n}$   $n=1, 2, 3$  (A=Bi, Tl; B=Sr, Ba) ( $\approx 60-120$  K);  $\text{Ba}_{1-y}\text{A}_y\text{BiO}_x$  (B=K, Rb) ( $\approx 30$  K);  $\text{TR}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-y}$  (TR=tierra rara; M=metal tetravalente) ( $\approx 10-35$  K);  $\text{M}_x\text{C}_{60}$  (M=Mg, K, Rb, Tl,  $x \approx 3$ ) (compuesto de intercalación en el llamado "fullereno"  $\text{C}_{60}$ ) (con  $18\text{K} \leq T_c \leq 37$  K).

Se puede encontrar información general a cerca de estos materiales en las referencias [10-14] y las allí citadas.

Como vemos existe en la actualidad una gran variedad de materiales inorgánicos superconductores. Sin embargo, son también muchos los polímeros orgánicos que presentan esta propiedad, a los que no se hace referencia en esta Memoria, puede encontrarse información al respecto en la cita [15].

Todas las cerámicas superconductoras presentan ciertas características comunes, por ejemplo la presencia de algún elemento con estado de oxidación mixto ( $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{5+}$  en  $\text{Ba}_{1-y}\text{A}_y\text{BiO}_x$  (B=K, Rb);  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{3+}$  en los cupratos superconductores) y una estructura relacionada con el tipo perovskita (o al menos el ion en estado mixto se encuentra en un bloque tipo perovskita o relacionado).

La teoría BCS que resultaba satisfactoria es ahora insuficiente. Se hace necesario desarrollar nuevas teorías capaces de dar explicación a la gran cantidad de información experimental acumulada a raíz del descubrimiento de Bednorz y Müller [9]. Aunque han surgido nuevas teorías ninguna de ellas resulta completamente satisfactoria [16]. El problema se ha abordado desde varios puntos de vista, intentando relacionar superconductividad y estructura [17] en función de numerosos parámetros: número de planos Cu-O<sub>2</sub> por celda unidad, distancia interplanar Cu-O, distancia interplanar Cu-Cu, covalencia del enlace Cu-O, número de portadores de carga, etc. Este último parámetro parece ser el más adecuado. En la mayoría de los materiales superconductores de alta temperatura (SCAT) los portadores

de carga son huecos (con carga formal positiva, se denominan pues superconductores de tipo "p"); sin embargo, en los compuestos  $TR_{2-x}M_xCuO_4$  (TR=tierra rara, M=metal tetravalente) los portadores parecen ser electrones (tipo "n"). En el caso de los SCAT de cobre tipo "p" se ha establecido un "diagrama de fases" basado en el estado de oxidación del cobre [18]. Así, cuando el cobre está poco oxidado ( $Cu^{2+}$ ) los materiales son antiferromagnéticos, con una temperatura de orden (temperatura de Néel,  $T_N$ ) que disminuye al aumentar el estado de oxidación; por encima de un cierto valor en la concentración de portadores los compuestos son superconductores y la temperatura crítica es mayor al aumentar el estado de oxidación del cobre. Por fin se alcanza un valor máximo (o de saturación) a partir del cual  $T_c$  disminuye de nuevo. El valor de saturación parece depender del tipo de material particular considerado.

Debido a que los sistemas estudiados en esta Memoria presentan notables diferencias se justifica la inclusión de información particularizada a modo de introducción para cada uno de los capítulos que la componen.

## 2.-OBJETIVOS GENERALES.

El trabajo que se presenta en esta Memoria se inició el año 1987 a raíz del descubrimiento de superconductividad a alta temperatura en el material  $Ba_xLa_{2-x}CuO_4$  llevado a cabo por Bednorz y Müller [9]. Esto supuso el punto de partida de una enorme cantidad de trabajo en compuestos superconductores o que potencialmente podrían serlo. Ya desde el primer momento se vió clara la necesidad de disponer de monocristales para el estudio de estos materiales. Con este objetivo primero comenzamos los trabajos que han dado finalmente lugar a esta Memoria. Sin embargo, nuestro interés no se limita a la obtención de los monocristales, lo que ya de por sí no es un objetivo fácil de alcanzar. Más bien, el crecimiento de cristales ha de ser un primer paso para profundizar en el conocimiento de unos compuestos tan fascinantes como los superconductores de alta temperatura (SCAT).

Nuestro trabajo se ha centrado en los materiales de la familia  $Ba_2TRCu_3O_{7-y}$  (TR= tierra rara), pretendiendo la consecución de los siguientes objetivos:

(1) El crecimiento de monocristales del arquetipo de la familia,  $Ba_2YCu_3O_7$ , como punto de partida para posteriores trabajos.

(2) El desarrollo de un método que permita el crecimiento de monocristales de otros compuestos de la familia  $Ba_2TRCu_3O_{7-y}$ .

(3) El cumplimiento del objetivo anterior hace posible el disponer de monocristales de determinados compuestos como  $(CaBaLa)_3Cu_3O_{7-y}$  y  $Ba_2PrCu_3O_7$ , que son particularmente interesantes. Sobre estos cristales se pueden estudiar determinadas características estructurales y microestructurales de especial importancia.

(4) En los SCAT la unidad estructural fundamental para la superconductividad son los planos  $CuO_2$ . El compuesto  $(Ca_{1-x}Sr_x)CuO_2$ , que está constituido por el apilamiento de dichos planos, es un material idóneo para el estudio de un eventual orden magnético así como de ciertos detalles estructurales.

(5) Con frecuencia en los crecimientos de cristales se obtienen fases secundarias, algunas de las cuales pueden resultar interesantes; este es el caso de los compuestos  $Ba_2PtPrO_6$  y  $Ba_3(TR)_2PtCu_2O_{10}$  (TR=Y, Pr, Nd, Sm).

### 3.-BIBLIOGRAFIA.

- [1] Kamerlingh Onnes, H., "Leiden Comm.", 120b, 122b, 124c, (1911).
- [2] Douglass, D.H., "Superconductivity of d- and f- Band Metals", Plenum Press, N.Y., (1976).
- [3] Grinzburg, V.L. & Landau, L.D., *Zh.Eksperim i Teor.Fiz*", 20, 1064, (1950).
- [4] Bardeen, J., Cooper, L.N. & Schriffer, J.R., "Phys.Rev" 108, 1175, (1957).
- [5] Reisman, R. & Eisberg, R., "Física Cuántica", Ed. Limusa, Mexico (1977)
- [6] Lynton, E.A., "Superconductivity", Ed. Chapman and Hall, 3<sup>rd</sup> ed., Boston, (1969).
- [7] Tinkham, M., "Introduction to Superconductivity", Ed. McGraw-Hill, Nueva York, (1975).
- [8] Schrieffer, J.R., "Theory of Superconductivity", Reading MA, Benjamin, (1964).
- [9] Bednorz, J.G. & Müller, K.A., "Z.Phys.B.", 64, 189, (1986).
- [10] Phillips, J.C., "Physics of High-T<sub>c</sub> Superconductors", Academic Press, New York, (1989).
- [11] Burns, G., "High-Temperature Superconductivity. An Introduction", Academic Press, Boston (1992).
- [12] "Physical Properties of High Temperature Superconductors", D.M.Ginsberg Ed., World Scientific, Teaneck, N.J. (1990)
- [13] Jorgensen, J.D., Kitazawa, K., Tarascon, J.M., Thomson, M.S., & Torrance, J.B., "High Temperature Superconductors: Relationships Between Properties, Structure and Solid-State Chemistry", Ed. Mat.Res.Soc.Symp.Proc, vol.156, Materials Research Society, Pittsburgh, PA (1989).
- [14] "Chemistry of Superconductor Materials", Ed. T.A.Vanderah, Noyes Publications, N.J., (1992).
- [15] Ishiguro, T & Yamaji, K., "Organic Superconductors", Ed. Springer-Verlag, Berlin, (1990).
- [16] Gunn, J.M.F., "Theories of High Temperature Superconductivity", R.A.L. Internal Report, Invited Talk at the European Association of Ceramics Meeting on Superconducting Ceramics, Canterbury, (1987).

[17] Friedel, J., "*The High-Tc Superconductors: A Conservative View*", "*J.Phys.:Condens.Matter.*", 1, 7757-7794, (1989).

[18] Sleight, A.W., Subramanian, M.A. & Torardi, C.C., "*MRS Bulletin*", 45, Jan (1989).

## II TECNICAS Y METODOS EXPERIMENTALES.

- 1.-SINTESIS DE LAS MUESTRAS.
- 2.-ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO (ATG).
- 3.-ANALISIS COMPOSICIONAL.
- 4.-ESTRUCTURA Y MICROESTRUCTURA. RESOLUCION DE ESTRUCTURAS.
  - 4.1.-Resolución de estructuras.
  - 4.2.-Rayos-X, neutrones y electrones.
  - 4.3.-Técnicas de difracción.
    - 4.3.1.-Técnicas de monocristal.
    - 4.3.2.-Técnicas de polvo.
      - 4.3.2.1.-Explotación de los digramas de polvo.  
Método de Rietveld.
    - 4.3.3.-Difracción de electrones y microscopía electronica.
  - 4.4.-Explotación de los datos estructurales. Sumas de valencias de enlace y estados de oxidación. Método de Brown-Altermatt.
  - 4.5.-Instrumentación.
    - 4.5.1.-Difraccion de rayos-x sobre polvo.
    - 4.5.2.-Difraccion de neutrones sobre polvo.
    - 4.5.3.-Difraccion de rayos-x sobre monocristal.
      - 4.5.3.1.-Cámara de precesión de Buerger.
      - 4.5.3.2.-Difractómetro de cuatro círculos.
    - 4.5.4.-Difraccion de electrones y microscopia electronica.
- 5.-SUSCEPTIBILIDAD MAGNETICA DC.
- 6.-BIBLIOGRAFIA.

## 1.-SINTESIS DE LAS MUESTRAS.

Las muestras policristalinas han sido preparadas por reacción en estado sólido a partir de los correspondientes óxidos, carbonatos o nitratos. En algunos casos especiales se ha empleado la técnica de coprecipitación de óxidos o hidróxidos y el método sol-gel. Los tratamientos térmicos así como las atmósferas aplicadas dependen del sistema particular y se encuentran descritos con detalle en el correspondiente apartado de esta Memoria. El avance de la reacción se siguió por medio de difracción de rayos-x, dándose por concluida la misma cuando de un tratamiento al siguiente no se observó variación en el diagrama de difracción.

Las muestras monocristalinas han sido obtenidas aplicando diferentes métodos de crecimiento que son objeto de un detallado estudio en los apartados correspondientes.

## 2.-ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO (ATG).

Se han realizado análisis termogravimétrico de algunas de las muestras estudiadas con el fin de determinar tanto los contenidos en oxígeno como la estabilidad térmica de los distintos materiales. Se ha utilizado un aparato Perkin-Elmer 3600 trabajando a una velocidad de barrido de 10°/minuto alcanzándose temperaturas máximas de hasta 1223 K en una atmósfera reductora de composición 10% H<sub>2</sub>-90% N<sub>2</sub>. La muestra se coloca en un crisol de platino que constituye uno de los brazos de la balanza, en el otro se coloca una tara y todo el conjunto se introduce en un tubo de cuarzo dentro de un horno cilíndrico; la temperatura se mide con un termopar de Pt/Pt:Rh13% previamente calibrado.

## 3.-ANALISIS COMPOSICIONAL.

El análisis elemental por vía húmeda de materiales inorgánicos presenta un interés relativo, ya que, salvo que se empleen métodos muy sofisticados en su preparación, es prácticamente seguro que se producen segregaciones de fases, inhomogeneidades de la muestra, etc..

En estas condiciones resulta más adecuado llevar a cabo los análisis utilizando técnicas que permitan realizar microanálisis, por ejemplo la espectroscopía de energía dispersiva (EDS). Utilizando esta técnica podemos conocer el grado de homogeneidad de la muestra, las composiciones y proporciones en que se encuentra cada fase en mezclas multicomponentes, etc.

Los elementos constituyentes de una muestra emiten radiación X característica al ser irradiada la muestra con un haz de alta energía (electrones en este caso). La radiación emitida por la muestra es recogida durante un cierto tiempo por un detector de Si o Ge y posteriormente procesada. La concentración de un elemento,  $C_e$ , puede determinarse si previamente y en las mismas condiciones de operación se ha tomado el espectro de un patrón,  $C_{pat}$ :

$$C_e = (I_e / I_{e_{pat}}) C_{pat} \quad (1)$$

Por lo general se utilizan patrones metálicos con lo que  $C_{pat} = 1$ , y:  $C_e = I_e / I_{e_{pat}}$ . Para tener en cuenta el efecto matriz, debe introducirse unos factores correctores de número atómico efectivo ( $C_z$ ), de absorción ( $C_A$ ) y de fluorescencia ( $C_F$ ). Así, tenemos:

$$C_e = (I_e / I_{e_{pat}}) C_z C_A C_F \quad (2)$$

Los análisis por EDS han sido realizados utilizando un microscopio electrónico de barrido JEOL 840 que calibrado con patrones metálicos permite, una vez realizadas las correspondientes correcciones, la determinación cuantitativa de todos los elementos pesados presentes.

#### 4.-ESTRUCTURA Y MICROESTRUCTURA. RESOLUCION DE ESTRUCTURAS.

En el estudio de materiales las técnicas de difracción constituyen los medios comunmente empleados para la obtención de información estructural. Así mismo, el estudio de otras propiedades (eléctricas, ópticas, magnéticas, acústicas, etc...) requiere un preciso conocimiento de la estructura.

Tradicionalmente el estudio estructural detallado de un compuesto se realizaba por medio de la difracción de rayos-x sobre monocristal. Sin embargo, como veremos, existen muchos casos en los cuales resulta más conveniente el uso de otro tipo de radiaciones, como neutrones o electrones; más aún, en ciertos casos, el empleo de monocristales no supone ninguna ventaja, resultando más adecuado el estudio de materiales policristalinos.

A continuación se presentan brevemente las distintas técnicas de difracción utilizadas en la elaboración de esta Memoria, haciendo especial hincapié en el tipo de información que puede proporcionar cada una de ellas, así como en el tipo de problema para cuyo estudio resultan más adecuadas. No se pretende, en absoluto, hacer una descripción de los aspectos teóricos ni experimentales de cada una de las técnicas; excelentes tratamientos de ambos aspectos pueden encontrarse en las referencias [1-4].

#### 4.1.-Resolución de estructuras.

Comenzamos esta introducción sobre las técnicas de determinación estructural por la exposición de las etapas a seguir para la completa resolución de una estructura cristalina. Se pretende únicamente presentar algunos conceptos e ideas básicas necesarios para la comprensión del alcance y limitaciones de las técnicas difractométricas empleadas.

##### (a) Determinación de la celda unidad.

Los parámetros de red  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  se obtienen a partir de las posiciones (ángulos de difracción o espaciados interplanares asociados a ellos) de los máximos de difracción. Empleando técnicas de monocristal se lleva a cabo con mucha facilidad de un modo automático; sin embargo, con polvo es mucho más difícil y laborioso.

Una vez determinada la celda unidad se le asignan índices de Miller a cada máximo de difracción. Se obtienen a continuación los módulos de los factores de estructura  $|F(t)|$  (proporcionales a las intensidades difractadas determinadas experimentalmente).

(b) Determinación del grupo espacial.

A partir del análisis de la simetría de los diagramas de difracción, de las extinciones sistemáticas, etc., se puede determinar el grupo espacial a que pertenece el cristal en estudio. En la mayoría de los casos se tiene un conjunto limitado de grupos posibles, no siendo en general factible la determinación inambigua hasta las últimas etapas de la resolución de la estructura. Esto obliga a probar varias posibilidades y aceptar como buena la que conduce a mejores resultados, de acuerdo a una serie de parámetros indicadores de la bondad del modelo propuesto.

A este respecto, resulta especialmente útil la técnica de difracción de electrones de haz convergente (convergent beam electron diffraction, CBED). En esta técnica se hacen interaccionar dos o más haces difractados además del haz incidente. Los efectos dinámicos de difracción presentes ponen de manifiesto la simetría de la proyección de la estructura perpendicular al haz incidente. En particular la ley de Friedel (centrosimetría de la difracción cinemática) deja de cumplirse, con lo cual es posible discriminar entre grupos centrosimétricos y no centrosimétricos, lo que resulta sumamente difícil por otros medios.

(c) Resolución de la estructura.

Supone la determinación de las posiciones que ocupan los átomos en la celda unidad. Es éste el problema de más difícil solución de todo el proceso. El diagrama de difracción (módulos de los factores de estructura) es la transformada de Fourier de la densidad de difusión: electrónica (rayos-x), nuclear (neutrones) o del potencial (electrones):

$$F(\mathbf{s}) = |F(\mathbf{s})| \exp[i\phi(\mathbf{s})] = \sum_{j=1}^n b_j \exp[i \Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j] \exp[-T_j] \quad (3)$$

donde  $j$  se refiere al átomo  $j$ -ésimo en la unidad asimétrica;  $n$  es el número total de átomos en ella;  $b_j$  es el factor de difusión del  $j$ -ésimo átomo;  $\mathbf{r}_j$  es el vector posición del  $j$ -ésimo átomo en la unidad asimétrica;  $T_j$  es el factor térmico; y  $\Delta \mathbf{k} = 2\pi (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0)$  con  $\mathbf{s}$  y  $\mathbf{s}_0$  los

vectores unitarios en la dirección y sentido del haz difractado e incidente respectivamente.

Así, la estructura del material difractor será la transformada de Fourier inversa del difractograma:

$$\rho(\mathbf{r}) = \text{TF}^{-1} [F(\mathbf{s})] = 1/V_c \sum_{\mathbf{s}} |F(\mathbf{s})| \exp[-i\mathbf{s}\mathbf{r} + i\phi(\mathbf{s})] \quad (4)$$

Las técnicas experimentales sólo permiten obtener los módulos de las amplitudes difractadas (factores de estructura)-que son de hecho magnitudes complejas- de modo que la reconstrucción del objeto difusor (resolución de la estructura) debe realizarse mediante un tratamiento matemático que permita obtener las fases (se habla a veces de la "lente matemática" que permite focalizar la radiación y construir la imagen). Esto es cierto para rayos-x y neutrones. El doble proceso descrito de transformación de Fourier se realiza de un modo automático en el microscópio electrónico: los electrones difractados -transformada de Fourier del objeto- pueden ser focalizadas -transformación inversa del espectro de difracción- por medio de lentes electromagnéticas, dando lugar a una imagen del objeto. Sin embargo, como veremos, la interpretación de tales imágenes no resulta inmediata en la mayoría de los casos.

La determinación de las fases a partir de los datos de difracción (intensidades) constituye el paso crítico en la determinación estructural, y puede llevarse a cabo por diferentes métodos: métodos directos, de máxima entropía, métodos basados en prueba y error (síntesis de Patterson, de diferencias, etc..).

#### (d) Refinamiento de la estructura.

Cuando se dispone de un modelo estructural pueden obtenerse parámetros estructurales muy precisos, llevando a cabo refinamientos por mínimos cuadrados (u otros métodos) del modelo propuesto. Existen una serie de indicadores de la bondad del modelo obtenido, así como del proceso de refinamiento, que permiten determinar cual de los posibles modelos resulta más probable.

#### 4.2.-Rayos-x, neutrones y electrones.

Las diferentes técnicas presentan esencialmente las potenciales aplicaciones y limitaciones inherentes al tipo de radiación empleada, así como a los mecanismos de interacción de las mismas con la materia. Las radiaciones utilizadas comúnmente en estudios estructurales son los rayos-x, los neutrones y los electrones. Las principales diferencias entre ellas están en los valores de los factores de difusión "scattering lengths" y en los coeficientes de absorción.

La expresión del factor de estructura es esencialmente la misma para rayos-x, electrones y neutrones (ecuación (3)), siendo sólo necesario sustituir los valores apropiados para los factores de difusión.

Generalmente los factores de difusión son una función del vector de difusión  $\mathbf{s}$ , (vector unitario en la dirección del haz difractado en el caso de la difusión elástica); así pues, se adopta el término de factor de forma, indicando la dependencia espacial de la densidad de difusión. Las expresiones del factor de forma para neutrones, rayos-x y electrones son:

$$b_n(\mathbf{s}) = b \quad (5)$$

$$b_x(\mathbf{s}) = r_e \sqrt{P} \int \rho_z(r) \exp(i\mathbf{s}r) dr \quad (6)$$

$$b_o(\mathbf{s}) = 8\pi e^2 / h^2 [Z - b_z(\mathbf{s})] / s^2 \quad (7)$$

donde:  $r_e$   $\equiv$  radio clásico del electrón, primera órbita de Bohr.

$P = 1/2 (1 + \cos^2 2\theta) \equiv$  factor de polarización

$\rho_z(r) \equiv$  densidad electrónica de un átomo de número atómico  $Z$

$b_z \equiv$  factor de forma convencional de rayos-x

Tenemos, pues, que sólo para los neutrones el factor de difusión es independiente del vector de difusión. Para los rayos-x y electrones  $b(\mathbf{s})$  decrece rápidamente al crecer  $\mathbf{s}$ . Debido a ésto, sólo los valores del factor de difusión para neutrones pueden ser determinados experimentalmente, en tanto que para rayos-x y electrones se utilizan valores calculados teóricamente para átomos o iones aislados.

Otra importante característica del factor de forma es su variación con Z (número atómico), esto es, a lo largo de la Tabla Periódica. Mientras que para rayos-x y electrones aumenta de modo más o menos monótono al aumentar el número atómico, para los neutrones presenta una variación errática [5].

Es importante resaltar que el valor del factor de difusión da una medida de la fuerza de interacción radiación-materia. En la tabla I se observa que los electrones son difundidos con una intensidad al menos cuatro órdenes de magnitud mayor que los neutrones o los rayos-x. Esto es así porque la interacción de los electrones con la materia es de tipo electrostático, produciéndose entre la carga del electrón y los electrones del átomo. En cambio, la interacción de los rayos-x se produce entre un campo electromagnético y los electrones del átomo. Más aún, la componente magnética de la interacción resulta ser varios órdenes de magnitud menor que la eléctrica, quedando en general enmascarada por ésta. Los neutrones al no poseer carga no interacciona electrostáticamente con los electrones de la corteza siendo su interacción con los núcleos. Así mismo, al poseer el neutrón un momento magnético asociado se puede efectuar el estudio de estructuras magnéticas, siendo hasta el presente la difusión de neutrones una de las técnicas más empleadas para el estudio de materiales magnéticos.

La fuerte interacción electrón-materia conlleva que la Teoría Cinemática de la difusión, generalmente válida para el estudio de la difusión de rayos-x y neutrones, no sea válida para describir la difusión de electrones. Como consecuencia más directa, las densidades integradas de un máximo de difusión ya no son proporcionales al cuadrado del factor de estructura. En el tratamiento de la difusión de electrones debe aplicarse la Teoría Dinámica, mucho más compleja, lo que hace difícil obtener una información estructural precisa a partir de diagramas de difracción de electrones. Para muestras delgadas, sin embargo, es posible utilizar la microscopía electrónica conjuntamente con métodos de procesamiento y cálculo de imágenes, lo que permite precisar en muchos casos la estructura, y sobre todo la microestructura de los materiales.

Tabla I: Características de las radiaciones empleadas en técnicas de difracción y de su interacción con algunos elementos.

	NEUTRONES	ELECTRONES	RAYOS-X
	$\lambda \approx 1 \text{ \AA}; E \approx 100 \text{ meV}$	$\lambda \approx 0.05 \text{ \AA}; E \approx 100 \text{ KeV}$	$\lambda \approx 1 \text{ \AA}; E \approx 10 \text{ KeV}$
Masa	939.5 MeV	0.511 MeV	0
Carga	0	1 e	0
Spin	1/2	1/2	1

sin $\theta/\lambda$	$b_n (x 10^{12})$		$b_e (x 10^{12})$		$b_x (x 10^{12})$	
	0.1	0.5	0.1	0.5	0.1	0.5
$^1\text{H}$	-0.378	-0.378	4530	890	0.23	0.02
Cu	0.772	0.772	51100	14700	7.65	3.85
W	0.466	0.466	118000	29900	19.40	12.00

En los siguientes apartados se hace una introducción de las diferentes técnicas de difracción, prestando especial atención a las características específicas de cada una de ellas.

#### 4.3.-Técnicas de difracción.

##### 4.3.1.- Técnicas de monocristal.

La técnica difractométrica por excelencia ha sido la difracción de rayos-x sobre monocristal. En general es posible realizar una completa determinación estructural con sólo disponer de alguna información adicional como la composición química aproximada, la densidad, etc. Sin embargo, aunque es posible resolver la estructura "ab initio" (sin información estructural previa) se obtiene información únicamente sobre la estructura promedio, esto es, no se extrae información alguna en torno a la microestructura del material (salvo si se emplean técnicas especiales como precesión de muy larga exposición, análisis de la absorción anómala, etc.). Esta importante limitación puede conducir a la obtención de resultados incorrectos. Así, por ejemplo, para los materiales  $\text{ASnO}_3$  (A= Ca, Sr) un estudio por difracción de rayos-x sobre monocristal da una estructura promedio tipo perovskita cúbica con los tres ejes dobles [6]. Sin embargo, cuando se estudia por microscopía electrónica se observa que en

realidad el material es de simetría tetragonal con microdominios orientados en las tres direcciones del espacio y con un solo eje duplicado; dando origen a la pseudosimetría cúbica. La formación de tales microdominios es inherente al material resultando imposible la obtención de cristales libres de ellos [7].

Otras limitaciones de la técnica de difracción sobre monocristal se deben a la radiación empleada y al mecanismo de interacción con la materia. Así, en el caso de los rayos-x, tenemos la imposibilidad de distinguir entre átomos próximos en la Tabla Periodica, así como dificultad en la precisa determinación de átomos ligeros (típicamente hasta el oxígeno).

Por último, aunque no menos importante, en la mayoría de los casos resulta difícil o incluso imposible (por ejemplo catalizadores, zeolitas, electrolitos sólidos) la obtención de monocristales del tamaño y calidad necesarios. Las limitaciones en cuanto a disponibilidad de monocristales son mucho más importantes si se utilizan neutrones en lugar de rayos-x ya que se necesitan cristales de un tamaño bastante mayor: del orden de  $(5 \times 5 \times 5) \text{ mm}^3$  para la difracción de neutrones frente a  $(0.2 \times 0.2 \times 0.2 \text{ mm}^3)$  para los rayos-x.

#### 4.3.2. - Técnicas de polvo.

La difracción sobre polvo (ya sea utilizando rayos-x o neutrones) constituye una técnica ampliamente utilizada para la detección, identificación y determinación cuantitativa de mezclas de materiales cristalinos. Como es sabido, el diagrama de difracción de un material viene determinado por el ordenamiento de los átomos constituyentes, de forma que no hay dos compuestos con exactamente el mismo difractograma. Así, en principio, la correcta obtención de un diagrama de difracción de polvo permitiría determinar la composición, ordenamiento atómico (a partir de la posición e intensidad de los máximos de difracción) y la morfología (a partir del ensanchamiento y forma de los picos) de cualquier material cristalino.

Sin embargo, el método de polvo tiene una dificultad inherente: se pierde la información sobre las intensidades difractadas por una familia de planos (hkl) individual, obteniéndose, como máximo,

la intensidad difractada por la familia de planos equivalentes  $\{hkl\}$ . Esta pérdida de información con respecto a los métodos de monocristal, tiene, en general, como consecuencia la imposibilidad de resolver "ab initio" una estructura. Solamente en ciertos casos [8,9] es posible determinar una estructura sin disponer de un modelo previo. Por ello, frecuentemente, el método de polvo sólo permite refinar un modelo estructural propuesto de partida.

Tradicionalmente se extraía la información estructural contenida en un digrama de polvo sometiendo las intensidades integradas de cada familia de planos  $\{hkl\}$  al mismo tratamiento que se realiza en técnicas de monocristal. Sin embargo, cuando la estructura no es de alta simetría resulta muy difícil acceder a intensidades integradas correctas, de forma que los resultados así obtenidos son al menos dudosos. En estos casos, la utilización del método de Rietveld [10] resulta imprescindible. De hecho, hoy día, prácticamente toda la información contenida en los diagramas de difracción de polvo se obtiene aplicando este método. Una breve introducción de los principios básicos que lo fundamentan aparece en el apartado 4.3.2.1 y con mucho más detalle en las referencias allí citadas.

De las técnicas de difracción de polvo utilizadas en la actualidad, la de rayos-x convencionales resulta, con mucho, la más sencilla, barata y extendida. Sin embargo, también es la que presenta mayores limitaciones y menos aplicaciones potenciales. Su empleo queda restringido al refinamiento de estructuras relativamente sencillas, de no muy baja simetría y en las cuales no resulte crucial la exacta localización de átomos ligeros, (p.e. no es generalmente posible realizar estudios de variación de la estequiometría de oxígeno, ni sobre conductores de litio) o distinguir entre elementos próximos en la Tabla Periódica. Además resulta muy difícil llevar a cabo experimentos en entornos controlados (presión, temperaturas, atmósferas especiales, etc.) y prácticamente imposible realizar estudios dinámicos.

Por su parte, la difracción de neutrones puede proporcionar información inaccesible (o de muy difícil obtención) mediante otras técnicas (RMN, Raman, Mössbauer, etc.). Más aún, el tremendo desarrollo experimentado en los últimos años por las técnicas

de difusión de neutrones -y más en concreto por las de difracción- permite decir que la difracción de neutrones sobre polvo desempeña un papel predominante en muchos campos de la Química del Estado Sólido y de la Ciencia de Materiales llegando a desplazar, en ciertos casos, a las técnicas de monocristal en la determinación estructural. Aparte de las ya comentadas, la difracción de neutrones presenta otras claras ventajas sobre los rayos-x clásicos: permite la determinación de estructuras magnéticas, permite el uso de prácticamente cualquier entorno experimental (horno, criostato, prensa, campos magnéticos, etc.), es posible el estudio en tiempo real de procesos químicos y físicos (transiciones de fases, relajaciones, cristalización a partir de disolución, etc.) (ver referencia [11] y las allí citadas).

Un desarrollo y crecimiento análogo al experimentado por las técnicas de difracción de neutrones en las últimas dos décadas, experimentan en la actualidad las técnicas que hacen uso de la radiación sincrotrón. Los nuevos sincrotrones proporcionan una radiación continua y sintonizable con unas características de haz -energía, longitud de onda, tamaño y divergencia, baja emitancia y estructura temporal- que han abierto nuevas posibilidades a las técnicas de difracción de rayos-x [12]. En estos sincrotrones se producen rayos-x de alta energía (hasta 400 KeV,  $\lambda \approx 0.03 \text{ \AA}$ ) con propiedades completamente diferentes a los obtenidos con una fuente clásica. A altas energías la absorción de radiación por el material resulta prácticamente nula, (haciendo innecesarias las correcciones por absorción o dispersión anómala). Estos rayos-x son muy penetrantes, de forma que la mayor parte de los materiales son transparentes a ellos, haciendo ello posible el empleo de configuraciones y entornos experimentales variados. Así mismo, la interacción rayos-x materia no queda restringida a la superficie.

Otro avance espectacular consiste en la posibilidad de llevar a cabo determinaciones de estructuras magnéticas de un modo sencillo y fiable, empleando volúmenes de muestra extremadamente pequeños:  $\approx 1 \mu\text{m}^3$  (microcristal invisible al ojo humano). En efecto, la componente magnética de la radiación electromagnética interacciona con estructuras que poseen electrones con spin desapareado. Esta interacción magnética es varios órdenes de magnitud más débil que la interacción con la carga de los electrones, de forma que generalmente

es ignorada. Las características de la radiación de los nuevos sincrotrones permiten un alto grado de precisión en la geometría y energía de la radiación incidente. Esta alta resolución hace posible apreciar el efecto de débiles interacciones.

Por otra parte, se pueden realizar experimentos con resolución temporal del orden de microsegundos, aplicando pulsos de radiación de alto brillo y duración extremadamente corta.

#### **4.3.2.1.-Explotación de los diagramas de polvo.**

##### **Método de Rietveld.**

Tradicionalmente la difracción de polvo ha sido utilizada como una técnica analítica para la identificación de fases, refinamiento de parámetros de celda o para el análisis microestructural (tamaño de cristales, microdeformaciones) generalmente con compuestos de estructura simple y conocida. La resolución de estructuras desconocidas quedaba reservada para las técnicas de monocristal.

Una primera aproximación a la aplicación de la difracción de polvo en la resolución de estructuras consiste en extraer del diagrama de polvo las intensidades integradas correspondientes a las familias de planos  $\{hkl\}$  y someterlas a un tratamiento análogo al empleado en la difracción de monocristal. Sin embargo se tropieza aquí con una limitación inherente al método de polvo: al no ser posible separar las reflexiones de una familia de planos  $(hkl)$  individual, se pierde la información contenida en ellas, no siendo posible obtener más que la información que aporta la difracción de toda las familias  $\{hkl\}$  conjuntamente. Esto tiene como consecuencia la imposibilidad de resolver "ab initio" una estructura, es pues imprescindible disponer de un modelo suficientemente próximo. Por ello solo es posible "refinar" el modelo inicial.

En 1967-1969 [13,14] Rietveld propone un enfoque completamente distinto para tratar los datos de difracción de polvo. A diferencia de las técnicas de monocristal en las cuales se utilizan como observaciones un conjunto de intensidades integradas (o factores de estructura) el Método de Rietveld (MR) emplea como dato las observaciones directas que se obtienen en un diagrama de difracción de

polvo; esto es, el perfil completo del digrama de difracción obtenido como un conjunto de numeros de cuentas,  $y_{i\text{obs}}$ , en cada posición angular  $2\theta_i$  ( $i=1\dots N$ ). De este modo se extrae el máximo de información posible del difractograma. Más aún, el uso en los últimos años de nuevas fuentes de radiación (neutrones pulsados de alta intensidad, sincrotrón) y el desarrollo de difractómetros de muy alta resolución, permiten en la actualidad la resolución "ab initio" de estructuras, incluso de algunas muy complejas.

El MR se desarrolló en principio para refinar difractogramas de neutrones, debido a la relativa sencillez de la interacción neutrón-materia y a la posibilidad de describir convenientemente la forma de los picos de difracción. Su extensión al campo de la difracción de rayos-x se ha producido en la última década, presentando muchos más problemas que los neutrones.

Como quiera que a lo largo del trabajo objeto de esta Memoria se hace amplio uso del MR y que sus fundamentos no son tan ampliamente conocidos como los de la difracción de monocristal (de la cual también se hace uso), a continuación se presentan brevemente.

#### Fundamentos del Metodo de Rietveld.

Como ya se comentó más arriba el MR esta basado en el análisis de las observaciones directas que se obtienen en un diagrama de difracción de polvo como un numero de cuentas  $y_{i\text{obs}}$  para cada posición  $2\theta_i$  ( $i=1\dots N$ ). No se utiliza ningún tipo de corrección previa del digrama observado; toda la información contenida en el digrama de polvo se parametriza en un modelo que se trata de ajustar de forma que la diferencia entre los datos experimentales y los valores calculados con el modelo difieran lo mínimo posible.

Debido a la complejidad de la función  $y(2\theta)$  solo es posible establecer modelos parciales para cada aspecto del diagrama de difracción. El mejor modelo obtenido hasta el momento se basa en la siguiente expresión:

$$y_{i\text{calc}} = \sum_{\phi} c_{\phi} \sum_k I_{\phi k} \Omega(2\theta_i - 2\theta_{\phi k}) + b_i \quad (8)$$

donde  $\phi$  indica una fase cristalográfica dada (varía desde 1 al numero

de fases que contemple el modelo),  $k$  corresponde a una reflexión de Bragg que puede contribuir a la observación "i",  $c_\phi$  es el factor de escala de la fase  $\phi$ .  $I_{\phi k}$  es la intensidad integrada de la reflexión  $k$  de la fase  $\phi$ ;  $\Omega(2\theta_i - 2\theta_{\phi k})$  es el valor de la función normalizada a la unidad de área,  $\Omega(x)$ , escogida para describir el perfil de una reflexión de Bragg en la posición  $2\theta_i$  debida a la reflexión  $\phi k$  situada en la posición  $2\theta_{\phi k}$ . Por su parte  $b_i$  es el fondo en la posición  $2\theta_i$ . Las funciones  $I$ ,  $\Omega$  y  $b$  son calculadas en base a un modelo dependiente de una serie de parámetros.

La información sobre los parámetros estructurales está contenida en las intensidades integradas de los picos y en las posiciones de las reflexiones (parámetros de celda). mientras que los efectos microestructurales e instrumentales están incluidos en la función  $\Omega$ . Por su parte, el fondo es tratado como una función con parámetros ajustables sin contenido físico claro, o como datos fijos seleccionados para una serie de posiciones de Bragg que se utilizan para interpolar su valor en cualquier punto del digrama.

La intensidad integrada de un máximo de difracción para el caso de la difracción de rayos-x (DRX) o la difracción de neutrones (DN) puramente nuclear viene dada por:

$$I_{\phi k} = j_{\phi k} L_{p_{\phi k}} F_{\phi k}^2 A_{\phi k} \quad (9)$$

en donde  $j_{\phi k}$  es la multiplicidad,  $L_{p_{\phi k}}$  es el factor de Lorentz (o de Lorentz-polarización en el caso de DRX)  $F_{\phi k}$  es el factor de estructura y  $A_{\phi k}$  es una función que tiene en cuenta la absorción y/o la presencia de orientaciones preferentes en la muestra. La forma más general de la función  $L_p$  viene dada por la expresión:

$$L_p = (1 - K + K \cos^2(2\theta_m) \cos^2(2\theta)) / 2 \sin(2\theta) \cos(\theta) \quad (10)$$

en donde  $K$  es el factor de polarización ( $K=0.5$  en el caso de radiación procedente de un tubo) y  $\theta_m$  es el ángulo de Bragg del monocromador. En el caso de los neutrones, el numerador de (10) es igual a la unidad.

La expresión más general del factor de estructura para una fase, correspondiente a la reflexión  $H^T = (hkl)$  viene dada por:

$$F(H) = \sum_{r=1, m} n_r b_r \sum_{s=1, p} \exp(-H_s^T [\beta]_r H_s) \exp\{2\pi i (H_s^T r_r + H_s^T t_s)\}$$

(11)

donde la primera suma se extiende sobre los "m" átomos de la unidad asimétrica, "p" es el número, de operadores de simetría,  $n_r$  es el factor de ocupación del átomo r.  $H_s$  se define como:  $H_s^T = H^T [R]_s$  donde  $[R]_s$  es la matriz (3x3) que representa la parte rotacional del operador de simetría "s",  $t_s$  es la componente translacional. La matriz simétrica  $[\beta]_r$  representa los factores anisotrópicos de temperatura del átomo r.

Por otra parte existen varias expresiones para la función A que en general depende de la geometría de la muestra.

La función  $\Omega$  es el producto de una función simétrica de perfil por otra que tiene en cuenta la asimetría debido a efectos instrumentales. Existen una serie de funciones de perfil cuyo uso depende esencialmente del tipo de interacción radiación-materia. La más ampliamente utilizada es la función tipo pseudo-Voigt que aproxima a la función de Voigt (convolución de gaussiana y lorentzina):

$$pV = \mu L(x) + (1-\mu) G(x) \quad (12)$$

$$L(x) = a_L (1+b_L x^2)^{-1} \quad G(x) = a_G \exp(-b_G x^2) \quad (13)$$

donde:  $a_L = 1/(\pi w)$ ,  $b_L = 1/w^2$ ,  $a_G = \sqrt{(\ln 2/\pi)w^{-2}}$ ,  $b_G = \ln 2 w^{-2}$  se toman de modo que el área de la función  $pV(x)$  sea la unidad. La anchura a media altura (FWHM) es  $2w$  y tiene el mismo valor para  $pV(x)$ ,  $L(x)$  y  $G(x)$ . Tanto  $\mu$  como  $2w$  son parámetros ajustables en el refinamiento. En particular la anchura a media altura puede definirse como una función del ángulo de difusión con una dependencia angular determinada por los efectos microestructurales. La anchura a media altura suele aproximarse con la expresión:

$$(FWHM)^2 = (U \tan\theta + V) \tan\theta + W \quad (14)$$

Las posiciones de las reflexiones de Bragg están

deeterminadas por los parámetros de celda y por efectos instrumentales:

$$2\theta_k = 2\theta_0 + 2\arcsin(0.5\lambda / (Ah^2 + Bk^2 + Cl^2 + Dkl + Ehl + Fhk)^{1/2}) \quad [A1.8]$$

en donde  $2\theta_0$  es el desplazamiento instrumental de la posición exacta (cero del instrumento); las constantes A,B,C,D,E,F son los coeficientes del tensor métrico recíproco a partir de los cuales se determinan los parámetros de celda directos.

Como vemos, el modelo para el cálculo del número de cuentas en la posición "i" depende de un conjunto de parámetros que pueden dividirse en dos tipos:

-puramente estructurales: posiciones atómicas, factores de ocupación, factores de temperatura, parámetros de celda.

-parametros de perfil, instrumentales o dependientes de la muestra particular utilizada: desplazamiento del cero del difractómetro, parámetros de forma del perfil, parámetros de anchura a media altura, factores de escala, parámetros de orientación preferencial, parámetros de fondo,...

Se trata de minimizar la diferencia entre el perfil observado y calculado haciendo uso de alguno de los métodos de cálculo estándar (generalmente el de Newton-Rapson). Ordenando los P parámetros en un vector  $\alpha = (\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_p)$  el número de cuentas calculado para la posición "i" por la expresión (8) es la función  $y_{i\text{calc}}(\alpha)$ . El MR consiste pues en determinar el conjunto de  $\alpha_m$  parámetros que minimizan la expresión:

$$\chi_p^2 = \sum_i w_i \{y_{i\text{obs}} - y_{i\text{calc}}(\alpha)\}^2 \quad (16)$$

donde  $w_i$  es el inverso de la varianza de la observación "i". Por medio de un proceso iterativo se obtiene un conjunto de valores  $\alpha_n = \alpha_0 + \delta\alpha$  que sirven de parámetros iniciales para el ciclo siguiente.

Los índices de discrepancia utilizados en la aplicación del MR son los siguientes:

$$\begin{aligned}
R_p &= 100 \sum_i |y_{i\text{obs}} - y_{i\text{calc}}| / \sum_i |y_{i\text{obs}}| \\
R_{wp} &= 100 \left\{ \sum_i w_i |y_{i\text{obs}} - y_{i\text{calc}}|^2 / \sum_i w_i y_{i\text{obs}}^2 \right\}^{1/2} \\
R_E &= 100 \left\{ (N-P) / \sum_i w_i y_{i\text{obs}}^2 \right\}^{1/2} \\
\text{G.o.F.} = \chi_v^2 &= (R_{wp} / R_E)^2 = \sum_i w_i |y_{i\text{obs}} - y_{i\text{calc}}|^2 / (N-P) \\
R_B &= 100 \sum_K |I_{k\text{obs}} - I_{k\text{calc}}| / \sum_K |I_{k\text{obs}}|
\end{aligned} \tag{17}$$

En principio el unico indicador del cual se conoce su comportamiento estadístico es el G.o.F que sigue una distribución  $\chi^2$  si se verifica una ley de Poisson para la estadística del conteo, lo que es cierto para tiempos de conteo y flujos de radiación suficientemente grandes. El resto de los índices de acuerdo no tienen un significado físico claro y los valores absolutos no tienen un sentido inequívoco más que cuando no existen errores sistemáticos, lo cual no se presenta en la realidad. Empíricamente se puede aceptar un refinamiento como bueno cuando los índices de acuerdo se encuentran dentro de los límites siguientes:

$$12 \leq R_p \leq 20 \qquad 13 \leq R_{wp} \leq 25 \qquad 3 \leq R_B \leq 11$$

siendo el valor de  $\chi_v^2$  lo mas proximo posible a 1.

Al presentar los resultados obtenidos por el MR es conveniente aportar tanto los parámetros estructurales (posiciones atómicas, índices de ocupación, factores térmicos isotrópicos o anisotrópicos si procede) así como los parámetros de perfil e instrumentales. También deben aportarse los índices de acuerdo y un dibujo completo del perfil experimental y calculado indicándose las posiciones de los picos de todas las fases presentes, y por último la diferencia entre el difractograma observado y calculado. De este modo se ponen en evidencia aspectos que pueden pasar inadvertidos si se dispone sólo de los índices de acuerdo.

En la actualidad el MR experimenta no sólo una fuerte expansión en lo referente a su utilización por un mayor numero de usuarios sino tambien una profunda evolución en sus conceptos fundamentales. En particular determinados aspectos como su aplicación a

muestras multicomponentes, análisis simultáneo de estructura y microestructura, refinamiento de estructuras muy complejas con ligaduras estructurales y sobre todo el análisis estadístico de la precisión de los resultados son objeto de una intensa investigación [15].

Sin embargo, quedan una serie de aspectos por mejorar con objeto de dotar de mayor potencia y versatilidad al MR:

- perfecto conocimiento de la función de resolución instrumental de los difractómetros en diferentes condiciones experimentales. Mejora de la geometría de los difractómetros con el fin de simplificar al máximo la función de resolución.

- investigación de nuevas funciones analíticas con parámetros de forma dependientes de magnitudes físicas claras.

- encontrar una dependencia de la anchura a media altura de los picos  $2w=2w(2\theta, h, k, l)$  que permita describir distribuciones de tamaños de partícula y distorsiones de los materiales.

- desarrollo de funciones que permitan extraer significado físico del fondo.

- profundización en el significado de los índices de discrepancia y en la precisión y exactitud del método.

- mejora de los programas existentes.

#### Programa FULLPROF.

El estudio por el método de Rietveld de los materiales objeto de esta memoria ha sido realizado utilizando el programa FULLPROF [16]. Es una versión ampliamente modificada del programa DBW de Young y Wiles [17] escrito en FORTRAN IV existiendo versiones adaptadas para funcionar tanto en un VAX/VMS como en PC compatibles (arquitectura XT y AT).

Es un programa sumamente versátil que permite:

- Tratamiento simultáneo de varias fases (hasta 8).

- Elección de la función del perfil de las reflexiones para cada fase (gaussiana, lorentziana, lorentzinas modificadas, pseudo-Voigt, Pearson VII y Thompson-Cox-Hastings).

- Tratamiento de medidas de neutrones (nuclear y magnética) y

rayos-x (fuentes convencionales y sincrotrón).

-Una o dos longitudes de onda ( $K\alpha_1 + K\alpha_2$ ).

-Refinamiento del fondo.

-Orientaciones preferenciales.

-Corrección de absorción para un cilindro (neutrones).

-Dos métodos posibles de refinamiento: mínimos cuadrados y máxima entropía (maximum likelihood).

-Generación automática de los índices hkl a partir del grupo espacial o a partir de operadores de simetría dados, así como la utilización de una relación dada de índices hkl.

-Refinamiento de estructuras magnéticas.

-Tratamiento de la dependencia de la anchura de las reflexiones con hkl debido a deformaciones internas u otros efectos.

#### 4.3.3.-Difracción de electrones y microscopía electrónica.

Emplearemos los términos microscopía electrónica de alta resolución (HREM) y difracción de electrones (ED) para referirnos a la utilización del microscopio electrónico de moderadamente alto voltaje para la obtención de información microestructural.

En un microscopio electrónico se generan térmicamente electrones en el cátodo que son acelerados a un potencial del orden de cientos de KV (típicamente 200-400), haciéndolos incidir sobre la muestra a estudiar. Las longitudes de onda asociadas a los electrones sometidos a estos potenciales son del orden de la milésima de nanometro lo que permite una resolución a nivel atómico. Los electrones presentan una gran ventaja frente a los rayos-x o neutrones, ya que pueden ser focalizados utilizando lentes electromagnéticas apropiadas, lo que permite la obtención de imágenes del objeto estudiado. Sin embargo, debido a la fuerte interacción electrón-materia, (y a otros tipos de fenómenos presentes en el microscopio electrónico como aberraciones de las lentes, inclinación de la muestra con respecto al haz incidente, fluctuaciones en el haz, etc.), la interpretación en términos estructurales de la imagen no resulta en absoluto inmediata. No existe una relación directa entre la estructura y la imagen, de modo que no resulta posible, en general, el refinamiento de la estructura y por supuesto mucho menos la resolución

"ab initio". La obtención de información geométrica, esto es regularidad en los espaciados interplanares, existencia de intercrecimientos y microdominios, superestructuras, defectos extensos, etc. sí puede hacerse por observación directa de las imágenes obtenidas. Sin embargo, si se quiere extraer información sobre el origen estructural de tales fenómenos resulta imprescindible recurrir a la simulación de imágenes. Solamente la aplicación de técnicas computacionales sofisticadas permite, en ciertos casos, resolver la estructura a partir de la imagen de alta resolución [18].

En la difracción de rayos-x y neutrones sólo se produce difracción cuando se satisface la ley de Bragg. Esto es así porque la interacción de los rayos-x y neutrones con la materia es débil y sólo se produce difracción si el cristal está dentro de un margen angular muy estrecho en torno a un valor exacto de ángulo de Bragg (típicamente del orden de  $10^{-5}$  rad). Por el contrario la interacción de los electrones con la materia es muy fuerte y como resultado el margen angular en torno a un ángulo de Bragg es comparable con el propio ángulo de Bragg, sobre todo para índices bajos. Así pues, en la difracción de electrones para cualquier orientación del cristal se produce difracción de decenas o incluso cientos de haces, muchos de ellos con una alta intensidad. Vemos que la difracción de electrones de alta energía es un fenómeno complejo que debe ser descrito haciendo uso de la Teoría Dinámica de la difracción. En consecuencia las intensidades de los haces difractados son muy sensibles al ángulo formado por el haz incidente y la muestra. De esta propiedad se hace uso en el método de difracción de electrones de haz convergente (CBED).

En la técnica de haz convergente el haz de electrones se focaliza sobre la muestra de modo que los electrones inciden sobre la muestra simultáneamente dentro de un rango angular; de este modo los fenómenos dinámicos que se producen permiten obtener una valiosa información estructural. En particular la CBED es una de las técnicas más potentes para la determinación de la simetría de un material. La simetría de un diagrama de difracción de haz convergente tomada con el haz paralelo a un determinado eje de zona muestra la simetría de la proyección de la estructura a lo largo de esa dirección. Así, es posible determinar la simetría de un cristal a partir de los diagramas de CBED si se cumplen las siguientes condiciones: (a) la muestra

(microcristal) es de espesor uniforme y no demasiado fina, (b) el cristal no debe estar curvado, (c) no debe encontrarse girado un ángulo excesivo, (d) y debe estar libre de defectos y tensiones estructurales, (e) y por último el haz una vez enfocado no debe ser excesivamente estrecho, debe cubrir varias celdas unidad [19].

Una limitación importante de la microscopía electrónica estriba en el hecho de que muchos materiales no son estables bajo el intenso haz de electrones y el ultra-alto vacío necesario para la obtención de imágenes.

No obstante, donde se revela la microscopía electrónica como una herramienta muy poderosa es en el estudio de la microestructura de los sólidos, permitiendo el acceso a una información estructural que por otras técnicas resulta muy difícil de obtener.

Las técnicas de difracción que utilizan radiaciones con longitud de onda del orden de las distancias interatómicas (rayos-x y neutrones) presentan una longitud de coherencia (valor de la distancia entre elementos difusores que da lugar a efectos de difracción) del orden de 500 Å, en tanto que para la difracción de electrones es del orden de las decenas de Å. Esto hace que con el microscopio electrónico puedan observarse efectos de difracción relacionados con correlaciones atómicas a muy corto alcance, permitiendo el estudio de desviaciones locales de la estructura promedio observada por otras técnicas. Así, la difracción de electrones y la microscopía electrónica de alta resolución son adecuadas para el estudio de defectos cristalinos y de no estequiometría.

En este punto resulta importante destacar que, frecuentemente, los fragmentos cristalinos estudiados en el microscopio electrónico no son representativos de la muestra en su conjunto (pudiendo corresponder incluso a alguna impureza). Resulta por ello imprescindible la observación de un gran número de cristales para obtener una idea estadísticamente representativa del conjunto del material.

A continuación y a modo de recopilación, se presentan, en la tabla II, las características esenciales de las técnicas de difracción, prestando especial atención a los aspectos diferenciadores de cada una de ellas en base al tipo de radiación empleada.

Tabla II: Características esenciales de las técnicas de difracción.

	Neutrones	Electrones	Rayos-x (convenc.)	Rayos-x duros (Sincrotron)
<b>Interacción</b>	débil (nucl. y mag.)	muy fuerte	media	media
<b>Coste</b>	muy alto, acceso lim.	moderado	bajo	muy alto, acceso limitado
<b>Penetración</b>	alta	muy baja	baja	alta
<b>Contraste</b>	indep. de Z	depende Z	depende Z	depende de Z
<b>Aplicaciones</b>	Estruc. mag. y nucl.; excitaciones elementales (fonones, magnones); inelástico	microestructura y defectos locales; no estequiometría	estructura nuclear	Estruc. nuclear y mag., excitaciones elementales (fonones, magnones, inelástico); energía dispersiva (XAS); topografía, microscopía de rayos-x
<b>Entorno de muestras</b>	simple	muy complejo	relat. complejo	relativamente simple

#### 4.4.-Explotación de los datos estructurales. Sumas de valencias de enlace y estados de oxidación. Método de Brown-Altarmatt.

En el estudio de la critaloquímica de materiales tradicionalmente se ha hecho uso de los radios iónicos para el análisis de estructuras. Aunque se han asignado radios iónicos a prácticamente todos los iones existentes en entornos de coordinación muy diferentes [20], no es este el concepto mas adecuado a la hora de interpretar características estructurales como por ejemplo las distancias de enlace, la covalencia del enlace, etc. Esto es tanto más cierto cuanto más irregular sea el entorno de coordinación del ión. Resulta pues más adecuado el uso de la "valencia de enlace". El concepto de valencia de enlace proviene de la teoría de enlace en moléculas, más concretamente del concepto de "par de electrones de enlace" introducido por Lewis [21]. La ampliación del concepto a moléculas orgánicas complejas y sólidos metálicos se debe a Pauling [22]. Cuantitativamente la valencia de un átomo se interpreta como el número de pares de electrones compartidos por el átomo en la formación de enlaces. Para moléculas discretas (sobre todo orgánicas) las valencias de enlace son números enteros y su significado es claro, cumpliéndose que  $V_i = \sum_j s_{ij}$  donde  $V_i$  es la valencia del átomo  $i$  y  $s_{ij}$  son las valencias de los enlace entre el átomo  $i$  y los  $j$  circundantes. Estudiando la valencia de enlace entre los mismos tipos de átomos en diferentes moléculas orgánicas Pauling encontró una relación empírica que liga orden de enlace (valencia de enlace) con distancia de enlace, del tipo:

$$R(n) = R(1) - 0.307 \ln(n) \quad (18)$$

Pauling amplió el concepto a metales asumiendo un modelo de enlace covalente resonante. Sin embargo, cuando se trata de aplicar a sólidos iónicos las valencias de enlace dejan de ser números enteros y su significado está menos claro.

Se han propuesto diferentes expresiones que ligan la distancia de equilibrio (de enlace) y la valencia de enlace en sólidos iónicos. Particular atención merecen los trabajos de Zachariasen [23,24] pioneros y punto de partida de un gran número de trabajos

posteriores. Una revisión de la evolución histórica del concepto de valencia de enlace puede encontrarse en el trabajo de Brown [25].

A continuación se presentan las expresiones más conocidas que relacionan distancia con valencia de enlace, prestando especial atención al método de Brown y Altermatt [26] por ser el más ampliamente utilizado en la actualidad. Hay que resaltar que el tratamiento de estos autores es puramente empírico empleando expresiones no sustentadas por ninguna teoría del Estado Sólido. Sólo recientemente [27] se ha derivado la relación entre la expresión empleada por Brown y Altermatt y la teoría del enlace iónico de Born-Mayer [28]. El establecimiento de esta conexión resulta fundamental para conocer el alcance y limitaciones de unas expresiones ampliamente utilizadas en el análisis de propiedades de materiales de tanto interés como los cupratos superconductores de alta temperatura.

#### (1) Método de Donnay-Allmann [29].

Estos autores proponen dos ecuaciones empíricas que relacionan la distancia de enlace ( $d_{ij}$ ) y la valencia de enlace  $v_{ij}$ :

$$v_{ij} = v_{ij}^0 \left[ \bar{d}_{ij} / d_{ij} \right]^p \quad \text{si } \bar{d}_{ij} < d_{ij} \quad (19)$$

$$\text{comp} = d_{ij}^{\text{max}} (\bar{d}_{ij} - d_{ij})$$

$$y v_{ij} = v_{ij}^0 \left[ (d_{ij}^{\text{max}} - d_{ij}) / (d_{ij}^{\text{max}} - \bar{d}_{ij}) \right] \quad \text{si } \bar{d}_{ij} < d_{ij} < d_{ij}^{\text{max}}$$

donde :  $\bar{d}_{ij}$  representa la media de las distancias de enlace para un poliedro dado;  $d_{ij}^{\text{max}}$  es el valor superior admitido para el enlace entre un par de iones dados  $i$  y  $j$ ;  $v_{ij}^0$  es la valencia de enlace ideal definida como la carga catiónica dividida por el número de coordinación. El valor de la distancia de enlace máxima se obtiene por extrapolación a coordinación cero de los radios catiónico y aniónico (se usan para ello las tablas de Shannon y Prewitt [20]).

#### (2) Método de Pyatenko [30].

Se utiliza en este método una única ecuación:

$$v_{ij} = K (1/d_{ij}^n) \quad (20)$$

Se acepta la hipótesis de que la valencia de un catión se encuentra completamente saturada por la primera esfera de coordinación, no teniendo en cuenta las interacciones anión-anión ni las catión-catión.

Así pues:

$$V_i^{cat} = \sum_j v_{ij} \quad (21)$$

y la constante K vale entonces:

$$K = V_i^{cat} / \sum_j (1/d_{ij}^n) \quad (22)$$

siendo n función de la electronegatividad del catión.

### (3) Metodo de Brown y Altermatt

Estos autores han propuesto dos expresiones que relacionan la valencia con la distancia del enlace [26]:

$$v_{ij} = (R_{ij}^0/R_{ij})^{-N} \quad (23)$$

$$y \quad v_{ij} = \exp[(R_{ij}^0 - R_{ij})/B] \quad (24)$$

La ecuación (24) presenta una ventaja clara frente a la (23) ya que el parámetro B varía muy poco de un par de iones a otro, en contra de la que sucede con el parametro N. De hecho, al refinar el parámetro B se encuentra que un valor de 0.37 con una desviación estándar menor de 0.05 es válido para prácticamente cualquier par anión-catión. Asumiendo este valor para B, sólo queda por determinar el parámetro  $R_{ij}^0$ , lo que puede hacerse exactamente para cada entorno de coordinación de un catión dado resolviendo la ecuación:

$$V_i^{cat} = \sum_j v_{ij} = \sum_j \exp[(R_{ij}^0 - R_{ij})/B] \quad (25)$$

Se calcula un valor de  $R'_{ij}$  para cada entorno de coordinación de cada catión. Para ello se eligen estructuras perfectamente ordenadas con entornos de coordinación regulares formados por aniones químicamente idénticos. Los diferentes valores de  $R'_{ij}$  para cada tipo de entorno en diferentes estructuras se promedian para obtener el valor de  $R^{\circ}_{ij}$  de un par anión-catión que representa la distancia de un enlace de valencia unidad. La desviación estándar de  $R^{\circ}_{ij}$  es una medida de hasta qué punto los diferentes entornos aniónicos de un catión dan un resultado consistente. Las desviaciones estándar generalmente se encuentran en el rango de 0.01 a 0.05 Å, dando lugar a errores menores de 0.01 Å.

Brown y Altermatt asumen en el modelo de la valencia de enlace que la valencia de un átomo (o el estado de oxidación) se distribuye entre los enlaces que forma. La utilidad del método se centra en la observación empírica de que la *suma de valencias de enlace* sobre cualquier átomo coincide muy aproximadamente con su estado de oxidación formal, así, puede utilizarse la expresión (25) para determinar los estados de oxidación en compuestos con iones en estados de oxidación mixtos. Según los trabajos de Brown [31,32] se determina empíricamente que la regla de la suma de las valencias de enlace expresada por la ecuación (25) es obedecida por la mayoría de los compuestos inorgánicos con tal de que los enlaces se establezcan sólo entre iones de signo contrario e independientemente del carácter iónico o covalente del enlace.

El aspecto más importante de la *Regla de la Suma de Valencias de Enlace (RSVE)* se encuentra en la correlación observada entre la distancia del enlace  $R_{ij}$  y la valencia del enlace  $v_{ij}$  (ecuación (24)).

Sin embargo, la RSVE debe aplicarse con ciertas precauciones al tratar estructuras con fuertes restricciones cristalográficas. En estas condiciones la RSVE a menudo no se cumple. Esto es así porque en este tipo de estructuras una distancia de enlace particular no puede relajarse para satisfacer la RSVE independientemente del resto de la estructura, lo que crea tensiones en la misma. Por ejemplo en el caso de una estructura sencilla como la perovskita cúbica  $ABO_3$  si el átomo A es demasiado grande en relación con el entrono que ocupa (lo que se

manifiesta en un valor demasiado alto de la suma de valencias de enlace sobre A, y demasiado pequeño sobre B) el átomo A se encontrará bajo compresión y el entrono de coordinación sometido a tensión.

De acuerdo con las consideraciones anteriores, se ha definido el Índice de Inestabilidad Global, IIG, de una estructura, como [33]:

$$IIG = \left[ \sum_{i=1}^N [(\sum_{j} s_{ij} - V_i^2)] / N \right]^{1/2} \quad (26)$$

donde N es el número de átomos metálicos en la celda unidad. El IIG se expresa en unidades de valencia (u.v.). Valores bajos del IIG corresponden a estructuras estables e idealmente debe ser cero. Debido a errores experimentales y a la presencia de tensiones estructurales su valor puede ser mayores de 0.2 u.v. aceptado como límite para considerar una estructura como estable. La estabilidad de una estructura ya había sido abordada por Brown [32] a través de la *Regla de Igual Valencia*, que se puede enunciar como: *la suma de las valencias de enlace a lo largo de cualquier circuito cerrado en una estructura debe ser cero* (ecuación (28)).

Por otra parte, el valor de  $R_{ij}^0$  en la expresión (23) varía con el estado de oxidación de los dos átomos que definen el enlace. Así, la suma de valencia de enlace depende en parte de los estados de oxidación previamente asumidos. A pesar de estas dificultades el modelo de la suma de valencias de enlace proporciona una serie de indicadores de la bondad de funcionamiento del método, como puede ser el mantenimiento de la electroneutralidad del material. Más aún, las dificultades arriba presentadas pueden obviarse si se aplica el tratamiento adecuado como propone Brown [32]. Sin embargo, las correcciones a aplicar resultan a menudo poco evidentes y en el caso de estructuras complejas es necesario emplear técnicas complementarias como la simulación de distancias de enlace resolviendo ecuaciones de malla análogas a las de Kirchoff empleadas en electricidad [32]:

$$\sum_j s_{ij} = V_i \quad (27)$$

$$\sum_{\text{circulación}} s_{ij} = 0 \quad (28)$$

Como hemos visto las diferentes expresiones para el cálculo

de las valencias de enlace son esencialmente empíricas. Con el fin de determinar el alcance y limitaciones de la RSVE resulta crucial encontrar sus fundamentos dentro de alguna de las teorías del estado sólido. Recientemente Jansen y Block [27] han analizado el concepto de valencia de enlace dentro del marco de la teoría de los sólidos iónicos de Born-Mayer. A continuación se presentan las conclusiones más destacable del trabajo de estos autores.

Por simplicidad se considera un sólido iónico perfecto de composición  $X^{+z}Y^{-z}$  en el cero absoluto. En estas condiciones la energía reticular por ión viene dada por la expresión bien conocida:

$$E_{ret} \approx - \frac{M (ze)^2}{R} + Nb \exp(-R/\rho) \quad (29)$$

donde  $M$  es la constante de Madelung y  $R$  la distancia más corta entre vecinos;  $N$  el número de coordinación. Los parámetros  $b$  y  $\rho$  caracterizan el potencial de interacción a corto alcance entre los vecinos más próximos; debido a la variación exponencial del segundo término de (29) sólo es necesario tomar en consideración las interacciones entre vecinos de la primera esfera de coordinación.

Minimizando (29) tenemos:

$$\frac{M (ze)^2}{N} = (b\rho) (R/\rho)^2 \exp(-R/\rho) \quad (30)$$

teniendo en cuenta la definición de la valencia de enlace  $s \equiv z/N$ , se llega a:

$$s \equiv z/N = (b\rho/ze^2M) (R/\rho)^2 \exp(-R/\rho) \quad (31)$$

que puede reescribirse como:

$$s \equiv \exp[(R/\rho) - 2 \ln(R/\rho)] \quad (32)$$

donde:  $R/\rho = \ln(b\rho/ze^2M) + 2 \ln(R/\rho) \quad (33)$

Tenemos pues que los parámetros empíricos de la expresión de

Brown y Altermatt (expresión (24)) puede expresarse en términos de los parámetros  $b$  y  $\rho$  de la teoría de Born-Mayer, de la carga iónica  $|ze|$  y de la distancia de equilibrio en el sólido iónico  $X^+Z^-$ . Más aún, el valor de  $B=0.37\pm 0.05$  determinado empíricamente por Brown se corresponde exactamente con los valores de  $\rho$  publicados en la literatura; por ejemplo para los haluros alcalinos se cumple  $0.375 \leq \rho \leq 0.417$  [28]. Análogamente se puede aplicar la expresión (23) para determinar el parámetro  $R$ , sin embargo, los valores disponibles para  $b$  y  $\rho$  no son suficientemente precisos y producen valores de  $R$  poco realistas y bastante diferentes de los obtenidos empíricamente por Brown y Altermatt [26].

Dentro del marco de la teoría de Born-Mayer en el trabajo de Jansen y Block [27] se justifica el "principio de transferibilidad" del parámetro  $R$  para un par catión-anión de una estructura o otra. Una vez más, ésta es una observación empírica dentro del método de Brown y Altermatt. En este punto hay que señalar un aspecto fundamental de dicho método que generalmente ha pasado inadvertido, incluso para el propio Brown [31]; a saber, que la RSVE sólo puede aplicarse con propiedad a compuestos puramente iónicos, ya que el modelo de Born-Mayer (en el cual se basa) desprecia efectos de hibridación o covalencia. Sin embargo, a menudo estos efectos suponen sólo del orden del 10% de la energía total de los sólidos inorgánicos.

Una vez establecidas las bases que sustentan el método empírico de Brown-Altermatt, se puede abordar el aspecto crucial de las limitaciones y condiciones de aplicabilidad.

(1) En primer lugar la expresión de la valencia de enlace (31) sólo es válida para distancias catión-anión iguales a la distancia de equilibrio entre iones vecinos. Así, la RSVE no sería aplicable a sólidos en los cuales las distancias catión-anión se aparten significativamente de la de equilibrio. Sin embargo, esta limitación que parece drástica, en la práctica no lo es tanto; así compuestos con distancias catión-anión que difieren del orden del 5%-10% de la de equilibrio conducen a valores correctos de los estados de oxidación. Tenemos pues que la RSVE aplicada en sólidos iónicos regulares sin desórdenes ni defectos o vacantes, es una herramienta útil para

examinar las posiciones y distancias determinadas por métodos cristalográficos. En este punto hay que hacer una salvedad; en el caso de estructura con iones muy pequeños de alta carga ( $Al^{3+}$ ,  $Si^{4+}$ ) las interacciones anión-anión y anión-cation-anión desempeñan un papel importante. En estos casos no puede aceptarse que un determinado enlace cation-anión es independiente del entorno, tal como asume el método de Brown.

(2) La principal limitación de la regla de la suma de valencia de enlaces está en que los sólidos inorgánicos no pueden ser descritos en términos de *enlaces aislados*. Una distancia cation-anión depende sustancialmente de las variaciones del entorno provocadas por defectos, cambios en la estequiometría, restricciones cristalográficas, etc.. Esto es especialmente importante en estructuras fuertemente anisotrópicas y/o con fuerte contribución de enlace covalente o metálico. Más aún, existen multitud de compuestos inorgánicos que presentan dos o más estructuras cristalinas (*polimorfos*) con diferentes distancias de equilibrio sin que ello suponga cambio alguno en los estados de oxidación, este es un hecho frecuente dentro del conjunto de óxidos, sulfuros, arseniuros, etc..

Por otra parte, la variación en las valencias de los iones de un sólido han de llevar necesariamente asociados una serie de procesos electrónicos que ponen en juego una elevada cantidad de energía que debe tenerse en cuenta cuando se pretende estudiar variaciones en las distribuciones de carga de un material aplicando la RSVE.

(3) Por último hay que resaltar que las expresiones (2) y sucesivas se han obtenido considerando un sólido en estado de equilibrio termodinámico. A menudo se aplica el método de Brown-Altarmatt y la RSVE para estudiar las variaciones en la distribución de carga provocadas al aplicar presión hidrostática. Sin embargo esta no es una situación de equilibrio termodinámico ya que se aplica un trabajo sobre el sistema, así pues las expresiones derivadas de la ecuación (29).

En este punto una pregunta resulta obligada. ¿Qué margen de aplicación tiene el método de Brown-Altarmatt, qué información puede aportar?

En primer lugar el método puede ser aplicado a sólidos esencialmente iónicos perfectamente ordenados a presión atmosférica y como herramienta de verificación de la estructura. Es posible aplicarlo en sentido inverso, esto es a partir de las distancias de enlace determinar el estado de oxidación de un determinado ión. Sin embargo el resultado que se obtenga hay que manejarlo con precaución. Así, no sería correcto determinar *sutiles transferencias de carga* dentro de la estructura de un sólido, ni establecer *localización de huecos*, etc a partir de los valores de las valencias de enlace determinadas por el método de Brown y Altermatt.

Sin embargo, el método sí permite detectar la presencia de fuertes distorsiones en torno a un átomo (se obtienen valores anormales del estado de oxidación), cambios importantes en los alrededores de un catión por variaciones de la estequiometría, etc. Así mismo, es posible determinar aumentos o disminuciones notables del estado de oxidación formal de ciertos cationes puestos de manifiesto por importantes variaciones en su entorno de coordinación más inmediato. Con estos fines se ha empleado el método de Brown y Altermatt a lo largo de esta Memoria.

#### 4.5.-Instrumentación.

##### 4.5.1.-Difracción de rayos-x sobre polvo.

Los diagramas de difracción de rayos-x sobre polvo fueron obtenidos utilizando un aparato SIEMENS D-500 con radiación de  $\text{Cu}(K_{\alpha})$  filtrada con filtro de níquel ( $\lambda_1=1.5406 \text{ \AA}$ ,  $\lambda_2=1.5444 \text{ \AA}$ ,  $I_{\lambda_1}/I_{\lambda_2} \approx 0.5$ ,  $\bar{\lambda}=1.5418 \text{ \AA}$ ). Como los ejes cristalográficos de los diferentes grano se encuentran orientados al azar, el espectro de difracción producido por el polvo es equivalente a la combinación de los espectros de difracción de todas las orientaciones posibles de un monocristal. El análisis de la información contenida en los difractogramas ha sido llevada a cabo por ajuste del perfil utilizando para ello el programa FULLPROF (ver apéndice I) que permite refinar simultáneamente los parámetros de celda y el fondo obteniéndose parámetros de red muy precisos. Este método resulta mucho más potente que el de patrón interno tradicionalmente empleado para corregir el desplazamiento del cero del difractómetro.

##### 4.5.2.-Difracción de neutrones sobre polvo.

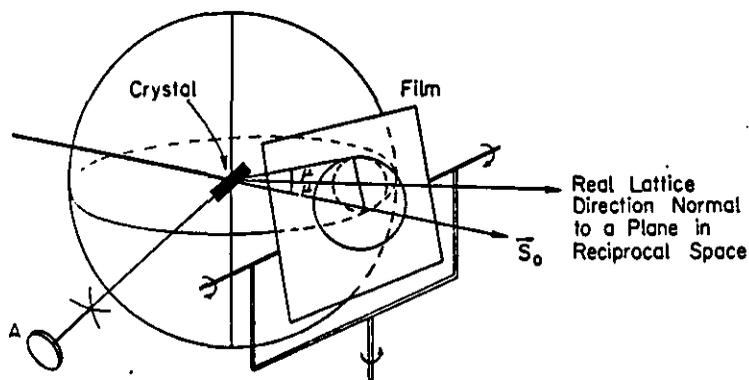
Una parte importante de los resultados presentados en esta Memoria son medidas de difracción de neutrones sobre polvo. Estos difractogramas han sido realizados en el difractómetro D2B del Instituto Laue-Lengivín de Grenoble (Francia). Este instrumento posee una alta resolución gracias a que el ángulo formado por el haz incidente y el difractado por el monocromador (*take-off angle*) es muy grande, lo que restringe la banda de longitudes de onda reflejadas. Al mismo tiempo el difractómetro posee un alto flujo y cubre un rango angular que va desde  $5^{\circ}$  a  $165^{\circ}$  en  $2\theta$ . Utiliza un monocromador de germanio que proporciona longitudes de onda desde  $1.05 \text{ \AA}$  hasta  $1.59 \text{ \AA}$ . Por estas características los espectros obtenidos contienen una gran cantidad de información sobre los detalles estructurales de la muestra. Debido a la longitud de onda que utiliza y al amplio rango angular que cubre, en los espectros aparecen un gran número de máximos de difracción bien definidos [34].

### 4.5.3.-Difracción de rayos-x sobre monocristal.

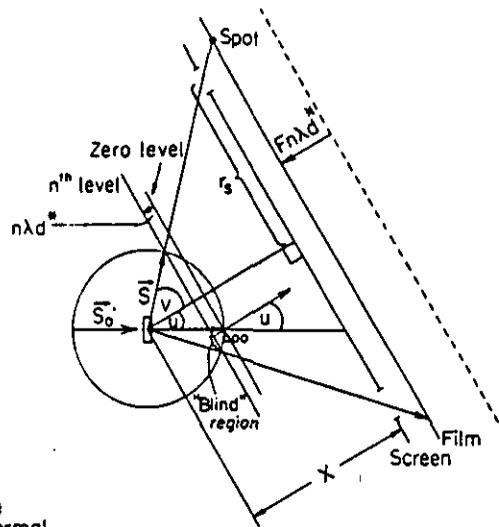
#### 4.5.3.1.-Cámara de precesión de Buerger.

Aunque existen varios métodos que permiten "fotografiar" la red recíproca de un cristal (el método de Laue que usa radiación blanca, el del cristal giratorio, la cámara de Weissenberg) sólo la cámara de precesión de Buerger permite obtener una imagen no distorsionada de la misma. Esto supone una gran ventaja ya que se facilita enormemente el estudio de la red recíproca.

El principio en el que se basa la cámara de precesión es muy simple. Imaginemos un cristal en el centro de la esfera de Ewald orientado de tal forma que un eje de zona del espacio real forma un ángulo  $\mu$  con el vector de ondas incidente  $S_0$ . Este eje de zona se hace precesar sobre la dirección del haz incidente de modo que los planos recíprocos perpendiculares al eje de zona intersectan a la esfera de Ewald durante el movimiento de precesión. Perpendicularmente al eje de zona y a una distancia conveniente se coloca una película plana sobre la que se recogen los máximos de difracción producidos. La figura 1 muestra la disposición descrita. Cada plano recíproco perpendicular al haz produce un cono de difracción como consecuencia del movimiento de precesión del cristal. Para aislar cada uno de estos conos de difracción (y así obtener la imagen de un único plano recíproco) se sitúa una pantalla con una apertura anular que se mueve solidariamente con el cristal y la película. Eligiendo convenientemente el diámetro del anillo o la distancia del mismo al cristal es posible obtener la imagen del nivel cero, uno, etc. La figura 2 ilustra la disposición necesaria para obtener el diagrama de precesión del n-ésimo nivel.



**Figura 1:** Disposición de la cámara de precesión. El círculo pequeño en torno a la dirección real precesa sobre el haz incidente  $S_0$  formando un ángulo  $\mu$ .



**Figura 2:** Geometría de la formación de un diagrama de precesión del n-esimo nivel.

Una descripción más detallada de la técnica de precesión puede encontrarse en la referencia [21] y las allí citadas.

Los diagramas de precesión presentados en esta Memoria han sido obtenidos utilizando una cámara HUBERT 201 con constante de cámara 60 mm empleando un ángulo de precesión de  $25^\circ$  y utilizando radiación filtrada  $K_\alpha$  de Mo ( $\lambda=0.7107 \text{ \AA}$ ). La selección de los niveles deseados se ha llevado a cabo empleando las pantallas adecuadas a la construcción de la cámara.

#### 4.5.3.2.-Difractómetro de cuatro círculos.

Las técnicas fotográficas han sido completamente sustituidas por el difractómetro automático para la resolución de estructuras.

Aunque se han utilizado varias disposiciones mecánicas en el diseño de difractómetros automáticos, la más común es el difractómetro de cuatro círculos. La figura 3 muestra un esquema de la construcción del mismo. En la figura se observa que el haz incidente y difractado se encuentran en el llamado plano de difracción  $xy$ , definido por los tres puntos claves: fuente (S), cristal (C) y posición del detector (D). El eje que pasa por el cristal y es perpendicular al plano de difracción se le denomina *eje principal* o *eje- $2\theta$* . Coincidiendo con este eje se encuentra el *eje- $\theta$* . En los modernos difractómetros los ángulos  $2\theta$  y  $\theta$  pueden ajustarse por separado o conjuntamente, de forma que el detector se mueve al doble de la velocidad angular del cristal, manteniéndose en todo momento la condición de Bragg.

El cristal se monta sobre un goniómetro que permite tres grados de libertad de rotación (figura 3): el eje- $\omega$  que coincide con el  $2\theta$ , el eje- $\phi$  que pasa por el cristal y forma un ángulo  $\chi$  con el eje principal, y el eje- $\chi$  paralelo al plano del difractómetro. Una detallada exposición de los principios del funcionamiento del difractómetro de cuatro círculos se puede encontrar en la referencia [22].

En los experimentos de difracción sobre monocristal presentados en esta Memoria se han empleado dos difractómetros automáticos de cuatro círculos NONIUS-ENRAF CAD-4, utilizando longitud de onda  $K_{\alpha}$  de Mo ( $\lambda=0.7107$  A); las condiciones particulares (tamaño de cristal, número de reflexiones, etc..) se detallan en cada caso.

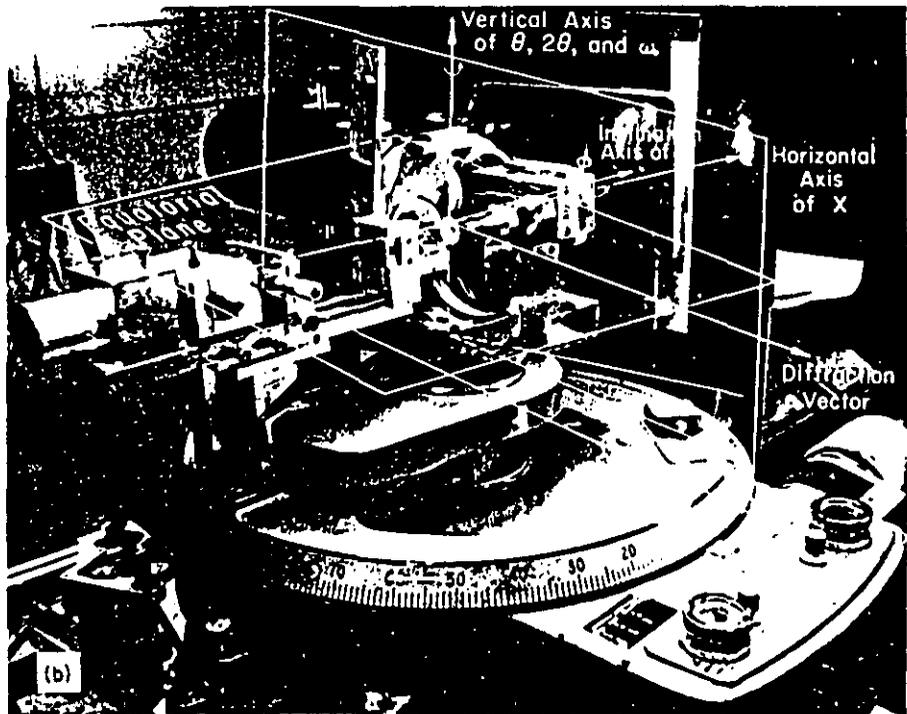
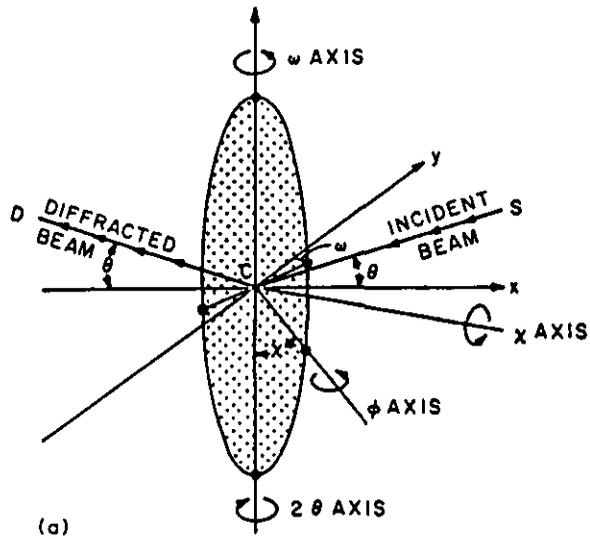


Figura 3: (a) Esquema de la disposición de los diferentes ejes en un difractómetro de cuatro círculos. (b) Localización de dichos ejes sobre un difractómetro comercial.

#### 4.5.4.-Difracción de electrones y microscopia electronica.

Se ha utilizado un microscópio electrónico de transmisión JEOL 2000FX con una tensión de aceleración de 200 KV con posibilidad de inclinación  $\pm 45^\circ$ . Este aparato se ha empleado para el estudio de la red recíproca de los materiales objeto de este trabajo así como para obtener diagramas de difracción de haz convergente (CBED). Para la obtención de imágenes de alta resolución se ha utilizado un microscópio electrónico de transmisión JEOL 4000FX. En ambos casos las muestras se preparan por deposición de la sustancia en estudio, previamente molida y dispersada en n-butanol, sobre una rejilla de cobre recubierta por una película de polivinilformal y recubierta de una capa fina de carbón.

Por último se ha estudiado la morfología de cristales, homogeneidad, segregaciones de fases, etc por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM) utilizando para ello un microscópio JEOL 840.

#### 5.-SUSCEPTIBILIDAD MAGNETICA DC.

Las medidas de susceptibilidad magnética dc se han realizado utilizando un magnetómetro automático tipo balanza de Faraday modelo DSM-5 [35], desde temperatura ambiente hasta la de ebullición del nitrógeno (77 K) o la de ebullición del helio (4.2 K), según los casos. El aparato se calibra previamente con  $\text{HgCo(SCN)}_4$  y  $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  realizándose las medidas empleando un campo de 14000 gauss con  $\text{HVH}/dz \approx 29 \text{ KG}^2/\text{cm}$ . Estas medidas se han llevado a cabo con el fin de detectar el efecto Meissner característico de la transición al estado superconductor además de determinar el comportamiento magnético de las muestras por encima de  $T_c$ .

En algunos casos se han realizado las medidas aplicando un campo menor empleado para ello un magnetómetro DSM-8 que permite trabajar a campos más bajo manteniendo el valor de  $\text{HVH}/dz \approx 29 \text{ KG}^2/\text{cm}$  [33].

## 6.-BIBLIOGRAFIA.

- [1] Cowley, J.M., "Diffraction Physics", North-Holland/American Elsevier, N.Y., (1975).
- [2] Buerger, M.J., "Crystal Structure Analysis", Ed. Wiley, N.Y., (1960).
- [3] Woolfson, A.J., "An Introduction to X-Ray Crystallography", Cambridge Univ.Press, Oxford, (1970).
- [4] Schwartz, L.H., & Cohen, J.B., "Diffraction from Materials", Springer-Verlag, Berlin, (1977)
- [5] Bacon, G.E., "Neutron Diffraction", Clarendon Press, Oxford, (1975); Lovesey, S., "Theory of Neutron Scattering from Condensed Matter", Oxford Science Publications, Clarendon Press, Oxford, (1984).
- [6] Smith, A.J. & Welch, A.J.E., "Acta Cryst." 13, 653, (1960).
- [7] Vegas, A., Vallet-Regi, M., Gonzalez-Calbet, J.M. & Alario-Franco, M.A., "Acta Cryst." B42, 167, (1986).
- [8] Rudolf, P.R. & Clearfield, "Acta Cryst" B41, 418, (1985).
- [9] Cheetham, A.K., "Mater.Sci.Forum" 9, 103, (1986).
- [10] Rietveld, H.M., "Acta Cryst." 22, 151, (1967); Rietveld, H.M., "J.Applied Cryst." 2, 65, (1986).
- [11] "II Curso Difusión de Neutrones", Blanes (Girona), (1988); "I.L.L. Report 87CA03G: 1986 Experimental Reports and Theory College Activities", (1987); "Accuracy in Powder Diffraction", N.B.S. Special Publication 567, (1979).
- [12] "E.S.R.F. Foundation Phase Report", Grenoble, (1987).
- [13] H.M.Rietveld, "Acta Cryst.", 22, 151, (1967)
- [14] H.M.Rietveld, "J.Appl.Cryst.", 2, 65, (1969)
- [15] Abstract of the Satellite Meeting of the XVth Congress of the International Union of Crystallography, Toulouse, Francia (1990)
- [16] J.Rodríguez-Carvajal, "FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis", Abstract of the Satellite Meeting of the XVth Congress of the International Union of Crystallography, p.127, Toulouse, Francia (1990); J.Rodríguez, M.Anne & J.Pannetier. Institut Laue-Langevin Report N° 87Rø14T
- [17] D.B.Wiles & R.A.Young, "J.Appl.Cryst.", 14, 149, (1981), R.A.Young & D.B.Wiles, "J.Appl.Cryst.", 15, 430, (1982).
- [18] Wang, D.N., Hovmöller, S., Kihlberg, L. & Sundberg, M., "Ultramicroscopy" 25, 303, (1988).

- [19] Eades, J.A., *Applied Surf. Science*", 26, 280, (1986).
- [20] R.D.Shannon & C.Prewitt, "*Acta Cryst.*", B25, 925, (1969).
- [21] G.N. Lewis, "*J. Amer. Chem. Soc.*", 38, 762, (1916).
- [22] L. Pauling, "*J. Amer. Chem. Soc.*", 69, 542, (1947).
- [23] W.H. Zachariasen, "*Acta Cryst.*", 7, 795, (1954); W.H. Zachariasen, "*Acta Cryst.*", 16, 385, (1963).
- [24] W.H. Zachariasen, "*J. Less-Common Metals*", 62, 1, (1978).
- [25] I.D. Brown, "*Chem. Soc. Rev.*", 7, 359, (1978).
- [26] D. Altermatt & I.D. Brown, "*Acta Cryst.*", B41, 240, (1985); I.D. Brown & D. Altermatt, "*Acta Cryst.*", B41, 244, (1985).
- [27] L. Jansen & R. Block, "*Physica C*", 181, 149, (1991)
- [28] M.P. Tosi, "*Solid State Physics*", Ed. F.P. Seitz & D. Turnbull, (1964).
- [29] G. Donnay and R. Allman; *Amer. Mineral* 55, 1003, (1970).
- [30] Y.A. Pyatenko, "*Sov. Phys. Cryst.*", 17(4), 677, (1973).
- [31] I.D. Brown, "*J. Solid State Chem.*", 82, 122, (1989).
- [32] I.D. Brown, "*J. Solid State Chem.*", 90, 155, (1991).
- [33] A. Salinas, "*Tesis Doctoral*", Universidad Complutense, (1992).
- [34] "*Guide to Neutron Research Facilities at the I.L.L. High Flux Reactor*", I.L.L. Report, Grenoble, (Francia), (1986).
- [35] Fernández, F., "*Tesis Doctoral*", Universidad Complutense, Madrid (1990).

### III.- PARTE PRIMERA: COMPUESTOS TIPO $Ba_{2-x}Ca_xTRCu_3O_{7-y}$

#### CAPITULO 1: CRECIMIENTO DE CRISTALES DE $Ba_2YCu_3O_{7-y}$ Y $Ba_{2-x}Ca_xTRCu_3O_{7-y}$ (TR= LA, PR, ND, EU, GD)

##### 1.-INTRODUCCION.

##### 2.-OBJETIVOS.

##### 3.-RESULTADOS y DISCUSION.

###### 3.1.-Compuesto $Ba_2YCu_3O_{7-y}$ .

###### 3.1.1-Crecimiento de $Ba_2YCu_3O_{7-y}$ por el método de flujo.

###### 3.1.1.1.-Síntesis.

###### 3.1.1.2.-Caracterización de los monocristales.

###### 3.1.1.2.1.-Difracción de rayos-x.

###### 3.1.1.2.2.-Propiedades superconductoras.

###### 3.1.2.-Crecimiento de $Ba_2YCu_3O_{7-y}$ por sinterización.

###### 3.1.2.1.-Síntesis.

###### 3.1.2.2.-Caracterización de los monocristales.

###### 3.1.2.2.1.-Difracción de rayos-x.

###### 3.1.2.2.2.-Propiedades superconductoras.

###### 3.2.-Compuestos $(Ba_{2-x}Ca_x)TRCu_3O_{7-y}$ (TR= La, Pr, Nd, Eu, Gd).

###### 3.2.1.- Crecimiento de los cristales por el método de flujo.

###### 3.2.2.-Caracterización de los monocristales.

###### 3.2.2.1.- Difracción de rayos-x sobre monocristal.

##### 4.-CONCLUSIONES.

##### 5.-BIBLIOGRAFIA.

## 1.-INTRODUCCION.

A raíz del descubrimiento de Bednorz y Müller de superconductividad a alta temperatura en el compuesto  $(\text{Ba}_x\text{La}_{2-x})\text{CuO}_4$  [1] (Balacuo) y posteriormente en el material  $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-y}$  [2,3] (Ybacuo), se desarrolló una intensa actividad en los respectivos sistemas Ba(Sr)-La-Cu-O y Ba-Y-Cu-O. Esto permitió el acúmulo de un gran volumen de información que en muchos casos resultaba confusa e incluso contradictoria. Como quiera que estos experimentos "pioneros" se llevaron a cabo en muestras policristalinas (algunas veces no libres de impurezas) enseguida se vio la necesidad de disponer de monocristales que permitieran la realización de experimentos más precisos.

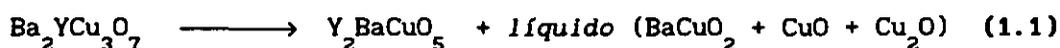
Los cristales de Balacuo pueden crecerse sin demasiadas dificultades a partir de disoluciones altamente concentradas de la fase en CuO (15%-30% en moles) [4].

Por el contrario, el crecimiento de cristales de Ybacuo resulta bastante más complicado y difícil, debido a la inestabilidad térmica y química de la fase, lo que limita los métodos de crecimiento aplicables. Así mismo, como veremos, el crecimiento de cristales de las fases  $\text{Ba}_2\text{TRCu}_3\text{O}_{7-y}$  presenta una serie de problemas adicionales como pueden ser el ataque de los crisoles, la variabilidad de la morfología cristalina, el maclado, las variaciones en el contenido en oxígeno, etc...

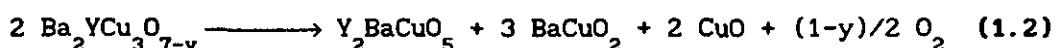
Como es sabido, el conocimiento de los diagramas de fase resulta esencial a la hora de abordar el crecimiento de cristales de un determinado material, ya que permiten elegir el método de crecimiento así como los parámetros a emplear. Cuando se comenzó el trabajo que se presenta en este capítulo sólo se había estudiado el subsistema  $\text{BaO}-\text{Y}_2\text{O}_3$  dentro del sistema ternario  $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{BaO}-\text{CuO}$  del cual se conocían algunas características de un modo aproximado [5-10]. En la actualidad se dispone de diagramas de fase bastante más detallados del sistema Y-Ba-Cu-O [11-13], no siendo ésto así para el resto de las tierras raras [14-21]. En la figura 1.1 se muestra respectivamente: (a) uno de los primeros diagramas de fase "tentativos" [8]; (b) un diagrama de fases más completo del sistema en el que se indican las zonas de cristalización primaria de las diferentes fases [9]; (c) un



estudio más detallado de la zona de fusión parcial [13] con determinación del punto de descomposición peritética de la fase  $Ba_2YCu_3O_7$  a  $\approx 1010^\circ C$  (1283 K) según la reacción (1.1):

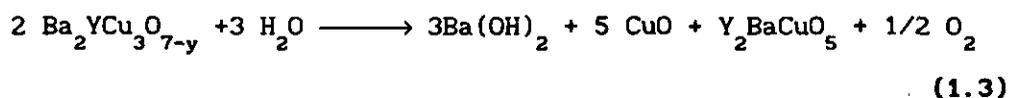


Incluso por debajo de este punto de reacción peritética el Ybaco no es muy estable y para bajas presiones parciales de oxígeno se descompone según la reacción (1.2):



La temperatura peritética de  $1010^\circ C$  (1283 K) corresponde a una atmósfera de aire, una atmósfera más rica en oxígeno eleva el margen de estabilidad hasta aproximadamente  $1050^\circ C$  (1323 K) [22].

El compuesto  $Ba_2YCu_3O_7$  es químicamente inestable reaccionando con el agua (incluso a temperatura y humedad ambiente resulta alterado):



Así mismo, muestra una fuerte tendencia a formar carbonato de bario. Por su parte la reacción con fluoruros (fundente utilizado ampliamente, junto con carbonatos, en el crecimiento de cristales de óxidos) da lugar a  $BaF_2$ , YOF y CuO, que son muy estables.

Esta inestabilidad química y térmica del Ybaco limita fuertemente las técnicas que pueden ser aplicadas para su crecimiento. Así, han de descartarse las técnicas CVD (Chemical Vapour Deposition) en las que generalmente se emplean haluros como agentes de transporte; tampoco es posible utilizar fundentes típicos como carbonatos o fluoruros, y por descontado resulta totalmente desaconsejable la síntesis hidrotermal. Por lo demás, la inestabilidad térmica imposibilita el crecimiento directo a partir de un fundido de composición estequiométrica, (ecuación (1.1)).

Como se observa en la figura 1.1c la fase superconductor

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (1:2:3) funde incongruentemente a  $1010^\circ\text{C}$  (1283 K) al aire. Así, podrán crecerse cristales de Ybaco a partir de composiciones dentro del estrecho campo primario de cristalización de esta fase (figura 1.1b). El rango de temperaturas que asegura la presencia de una fase líquida (la de más baja temperatura del sistema Y-Ba-Cu-O) está entre  $880^\circ\text{C}$  (1073 K) y  $1000^\circ\text{C}$  (1273 K), no siendo recomendable temperaturas más elevadas con el fin de evitar la descomposición peritética del compuesto.

Debido a las limitaciones impuestas por la naturaleza del material  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , sólo dos métodos han demostrado tener éxito en el crecimiento de monocristales de esta fase: la sinterización de granos por reacción en estado sólido, y el método de flujo a partir de fundidos de composición no estequiométrica.

El primer método supone el tratamiento a una temperatura previamente determinada de una pastilla del material formado, dando lugar al crecimiento de los granos, posibilitado por la formación de una fase líquida en cantidades muy pequeñas [23,24]. Por este método es posible obtener cristales con tamaños del orden del  $\text{mm}^3$ .

El método de flujo ha sido más ampliamente utilizado, no sólo para crecer monocristales de Ybaco, sino también de otros compuestos de la familia  $\text{Ba}_2\text{TRCu}_3\text{O}_7$ . La figura 1.2 representa una zona del diagrama de fases BaO-CuO- $\text{Y}_2\text{O}_3$  indicándose en ella algunos de los resultados publicados en el crecimiento de Ybaco para las diferentes composiciones iniciales. Se obtienen buenos resultados para composiciones dentro de la zona de fusión parcial, evitándose la descomposición peritética de la fase. Más aún, las composiciones más próximas a la del eutéctico BaO-CuO con contenidos en Ybaco entre 3% y 30% (en moles) dan lugar a los mejores resultados.

La aplicación del método de flujo lleva asociada una serie de problemas adicionales, especialmente graves en nuestro caso. En primer lugar la elección del tipo de crisol idóneo. El platino, que generalmente se utiliza en el crecimiento de cristales, resulta fuertemente atacado por fundidos que contienen cobre, sobre todo en atmósferas oxidantes (aire u oxígeno). Las temperaturas de trabajo ( $\approx 1273$  K para el ytrio y aún mayores para otros miembros de la

familia) desaconsejan el uso de crisoles de oro. La alúmina, si es de suficiente densidad y se procura que las temperaturas no sean demasiado altas y se emplean velocidades de enfriamiento no demasiado lentas, puede ser un material adecuado. En caso contrario los cristales que se obtienen pueden estar contaminados con aluminio, con fuerte influencia en las propiedades superconductoras.

Un problema adicional asociado a la inestabilidad química del Ybaco es la eliminación del flujo sobrante. Esto no puede llevarse a cabo utilizando disoluciones acuosas, es pues necesario aplicar técnicas más sofisticadas como la fusión por zonas, o procedimientos "rudimentarios" como la separación mecánica, con el consiguiente peligro de rotura de los cristales obtenidos.

La aplicación del método de flujo tal como se ha descrito para el compuesto  $Ba_2YCu_3O_7$  a otros miembros de la familia  $Ba_2TRCu_3O_7$  presenta dificultades adicionales de no poca importancia. En primer lugar, no se dispone de diagramas de fases mínimamente detallados. Más aún, los datos disponibles [25] indican que las fases estables en los diferentes rangos de temperatura varían notablemente con la naturaleza del ión lantánido. El tamaño del catión parece determinar la estabilidad de las fases. Así, no es posible tomar como válido (ni tan siquiera aproximadamente) el diagrama de fases detallado del sistema  $BaO-CuO-Y_2O_3$ . Aunque se han publicado crecimientos de fases  $Ba_2TRCu_3O_7$  (TR= La, Eu, Er, Tm, Ho y Gd) estos experimentos se han llevado a cabo en gran medida por un método de tanteo [14-21].

## 2.-OBJETIVOS

El trabajo que se presenta en este capítulo se inició cuando gran parte de la información presentada en la introducción del mismo se desconocía, de modo que la sola obtención de monocristales de Ybaco constituía un ambicioso objetivo. Sin embargo, nuestro interés no se centra exclusivamente en el crecimiento de los cristales sino en la posibilidad de llevar a cabo un estudio más detallado y preciso del material.

Un segundo objetivo fundamental es la extensión del método de crecimiento empleado para el Ybaco a otros compuestos menos estudiados de la familia  $Ba_2TRCu_3O_7$ , o, en su caso el, desarrollo de un método adecuado.

Por último, la caracterización de los cristales obtenidos resulta de suma importancia.

En este capítulo presentamos: (1) los resultados obtenidos en el crecimiento de cristales del Ybaco; (2) el desarrollo de un método para la obtención de monocristales de otros miembros de la familia  $Ba_2TRCu_3O_7$ , así como la caracterización de los cristales crecidos. Algunos casos de especial interés son estudiados más a fondo y forman parte de los capítulos 2 y 3 de esta Memoria.

### 3.-RESULTADOS y DISCUSION.

#### 3.1.-Compuesto $Ba_2YCu_3O_{7-y}$

Como se comentó en la introducción de este capítulo, el crecimiento de cristales de la fase  $Ba_2YCu_3O_{7-y}$  ha sido abordado con éxito sólo por dos métodos: (a) el de flujo utilizando como disolvente el eutéctico CuO-BaO (72%-28%) y (b) la reacción en estado sólido. Ambos métodos se tratan en este capítulo, en el apartado 3.1.1. se presentan los resultados obtenidos por el primero de ellos, en tanto que los del segundo aparecen en el apartado 3.1.2.

#### 3.1.1-Crecimiento de $Ba_2YCu_3O_{7-y}$ por el método de flujo.

##### 3.1.1.1.-Síntesis.

Según el diagrama de fases representado en la figura 1.2 será posible el crecimiento de monocristales de Ybaco para composiciones comprendidas dentro de la zona de fusión parcial. Manteniéndonos siempre en dicha zona del diagrama de fases hemos realizado una serie de experimentos con las composiciones iniciales que aparecen en la tabla 1.1 y representados dentro de la zona de fusión parcial del sistema  $YO_{1.5}$ -BaO-CuO en la figura 1.3. En todos los casos se han utilizado crisoles de alúmina sinterizada de alta pureza. Para evitar tanto el ataque del crisol (y con ello la contaminación de los cristales) como la descomposición peritética del Ybaco la temperatura máxima de trabajo se ha limitado a 1273 K y el tiempo de homogeneización ("soaking") a 12 horas. En general la velocidad de enfriamiento se fijó en 50°/h; en algunos casos se han utilizado velocidades mucho menores como se comenta más adelante. Estas velocidades se han empleado entre la temperatura máxima y 1123 K, entre esta temperatura y la ambiente se utilizó una velocidad de 100°/h.

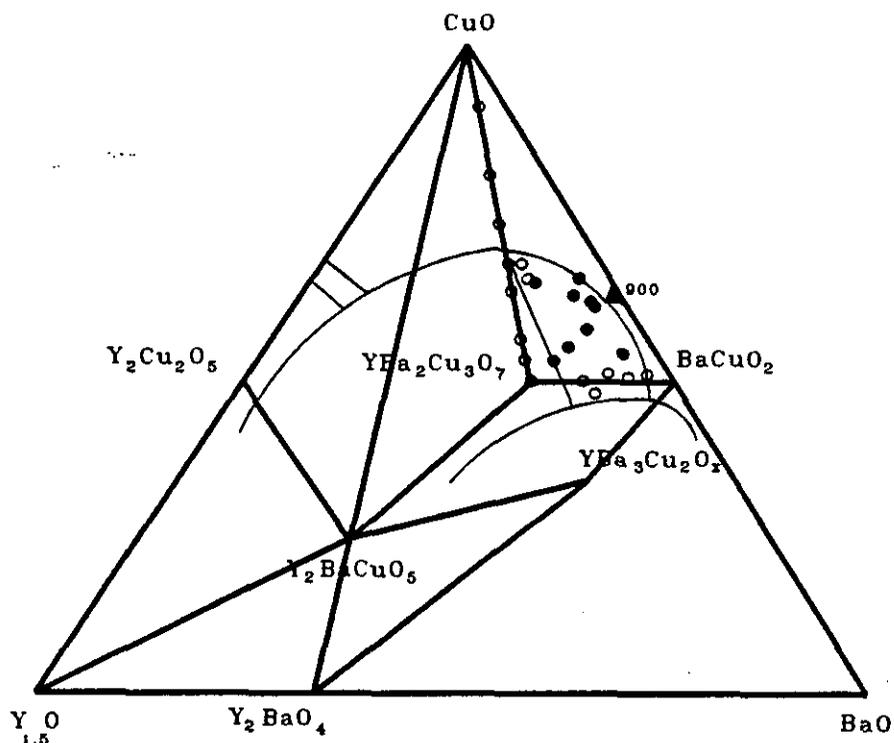


Figura 1.2: Diagrama de fases del sistema BaO-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO en el cual se señalan las composiciones de aquellos crecimientos de cristales publicados que producen mejores resultados. Los círculos llenos corresponden a casos en los que se obtienen cristales másicos o laminillas de un espesor considerable; prácticamente todos ellos caen en la línea que une la composición del eutéctico con la del Ybaco. Los círculos vacíos corresponden a experimentos en los que se obtienen las laminillas delgadas características.

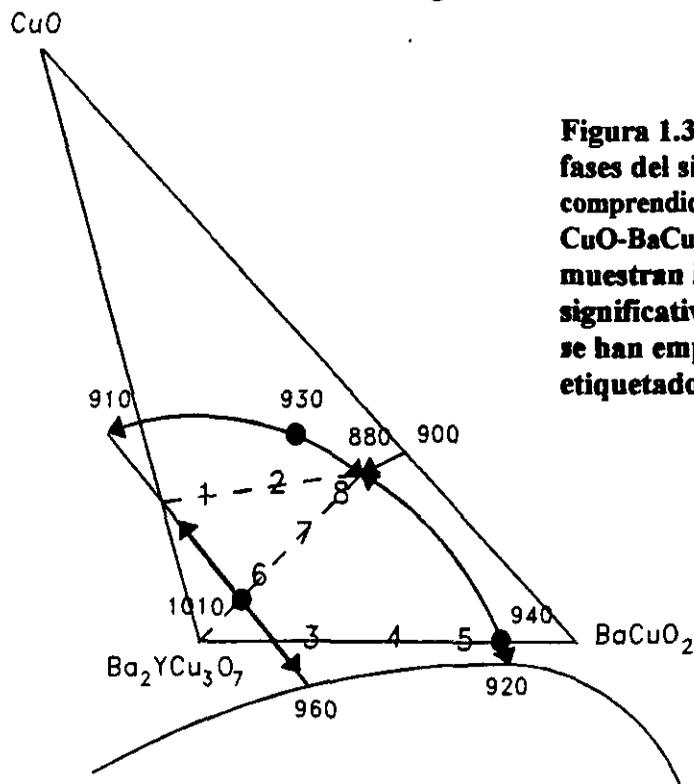


Figura 1.3: Parte del diagrama de fases del sistema BaO-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO comprendida entre los límites CuO-BaCuO<sub>2</sub>-Ba<sub>2</sub>YCu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> donde se muestran las composiciones más significativas de entre aquellas que se han empleado en los crecimientos etiquetados como YBC1 a YBC8.

Tabla 1.I: Condiciones experimentales de los crecimientos de  $Ba_2YCu_3O_{7-y}$ . La temperatura máxima en todos los casos fue 1273 K y se emplearon crisoles de alúmina sinterizada.

REFERENCIA	COMPOSICION (% mol)			V(°/h)	Comentarios
	YO <sub>1.5</sub>	CuO	BaO		
YBC1	7.5	60	32.5	50	Cubitos en cavidades
YBC2	5.0	68	27	50	Cubitos y laminillas
YBC3	7.5	50	42.5	50	CuO y laminillas
YBC4	5.0	50	45	50	Cubitos y laminillas
YBC5	2.5	50	47.5	50	No funde, sinterizado
YBC6	7.5	57.5	35	50	No funde
YBC7	5.0	60	35	50	Laminillas en cavidad
YBC8	2.5	69	28.5	50	Laminillas en pared
YBC9	2.5	69	28.5	5	Placas (1.5x1.5x0.1)mm <sup>3</sup>
YBC10	2.5	69	28.5	1	Placas análogas YBC9

Un problema no menos importante que la elección del crisol es la separación de los cristales una vez crecidos. En algunos casos resulta relativamente sencilla la separación mecánica, sin embargo en otros conduce a la rotura del cristal. Aunque es posible volver a fundir el flujo y eliminarlo por decantación, sin embargo si es muy viscoso (como es el caso) la superficie de los cristales queda recubierta por flujo.

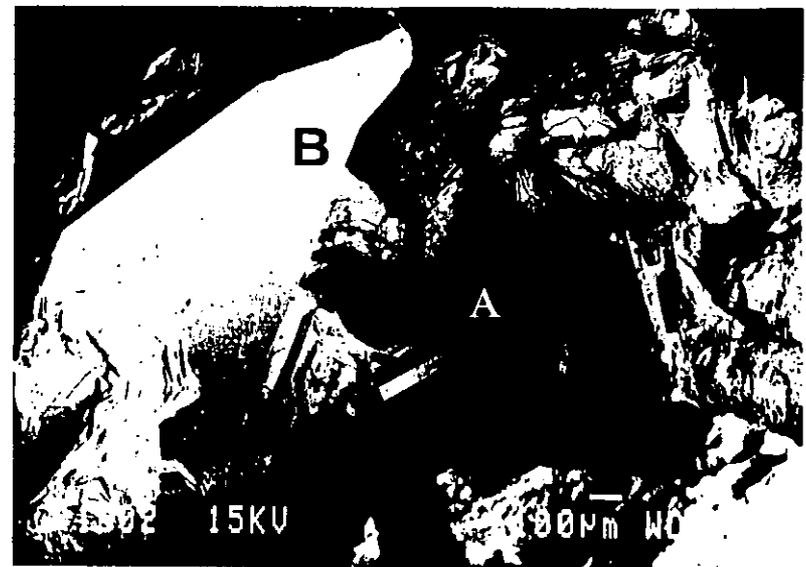
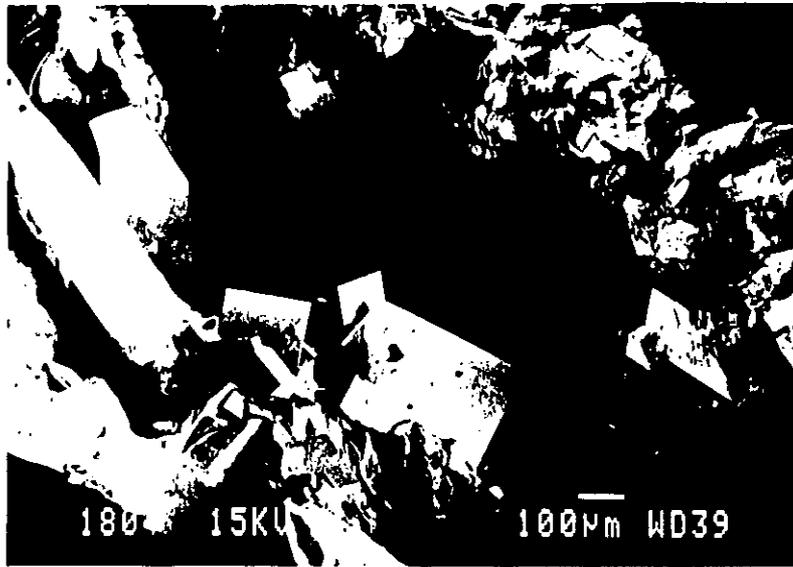
Con el fin de obtener un alto contenido en oxígeno en los cristales, una vez crecidos han sido sometidos a un tratamiento en corriente de oxígeno puro a una temperatura de 973 K durante 72 horas.

Se han empleado las técnicas SEM y EDS para el estudio de los resultados obtenidos en cada experimento. Los que se presentan a continuación son representativos de todo el conjunto de la muestra.

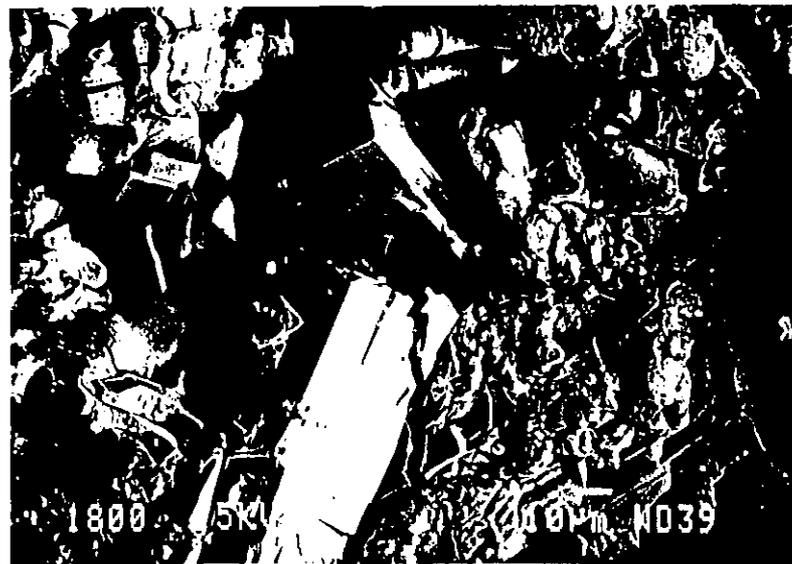
En el experimento YBC1 se observa una fusión parcial que da produce la sinterización de toda la carga; la cantidad de fase líquida formada a la temperatura de trabajo parece insuficiente para dar lugar al crecimiento de cristales. No obstante, en el interior de la masa se

producen pequeñas cavidades en las que crecen cristalitas del material  $Ba_2YCu_3O_{7-y}$  con forma paralelepípedica más o menos isométricos (figura 1.4). El crecimiento de cristales de Ybacuo en el interior de las cavidades que se producen en el proceso de solidificación de la carga ha sido observado por otros autores [22] (y las allí citadas). Para composiciones más próximas a la del eutéctico, como por ejemplo la del experimento YBC2, además del crecimiento en cavidades (figura 1.5, zona A) se observan zonas donde la fusión ha sido más extensa dando lugar al crecimiento de cristales de un tamaño claramente mayor como se muestra en la figura 1.5 (zona B). Resulta evidente que cuando la cristalización tiene lugar en una mezcla sólido-líquido más o menos inhomogénea, se obtienen cristales de un tamaño limitado, ya que no es posible controlar el proceso de nucleación.

Los experimentos YBC3, YBC4 e YBC5 corresponden a composiciones que se sitúan en la línea del diagrama de fases que une los compuestos  $Ba_2YCu_3O_7$  y  $BaCuO_2$  (figura 1.3). Precisamente esta línea es el límite composicional de los diferentes crecimientos de cristales publicados [22] (y las allí citadas); fuera de estas composiciones no se obtienen cristales de Ybacuo. En los tres experimentos se produce una fusión parcial, tanto más incompleta cuanto menor es la relación  $CuO/BaO$ . Así mismo, cuanto mayor es esta relación mayores son los cristales obtenidos. En la figura 1.6 se muestra el resultado del experimento YBC3, se observa la coexistencia de cristales de forma acicular de  $CuO$  (en la parte superior de la figura) y de cristales laminares de Ybacuo (en la parte inferior). Ambos tipos de cristales se forman en cavidades del interior de la masa sinterizada. El tamaño de los cristales es de  $(50 \times 20 \times 20) \mu m^3$  para los de  $CuO$  y  $(100 \times 100 \times 10) \mu m^3$  para los de Ybacuo. En el experimento YBC4 también se observa la formación de cavidades y en el interior de las mismas el crecimiento de microcristales de Ybacuo, coexistiendo los de morfología prismática y las laminillas, (ver figura 1.7). Por otra parte, la figura 1.8 muestra el resultado del experimento YBC5, se aprecia que a la temperatura de trabajo tiene lugar un proceso de sinterización de granos que debido al corto tiempo de tratamiento no llega a producir cristales. Como veremos en el apartado 3.1.2 la sinterización de granos cuando se lleva a cabo en condiciones perfectamente controladas da lugar a la formación de monocristales de buena calidad.

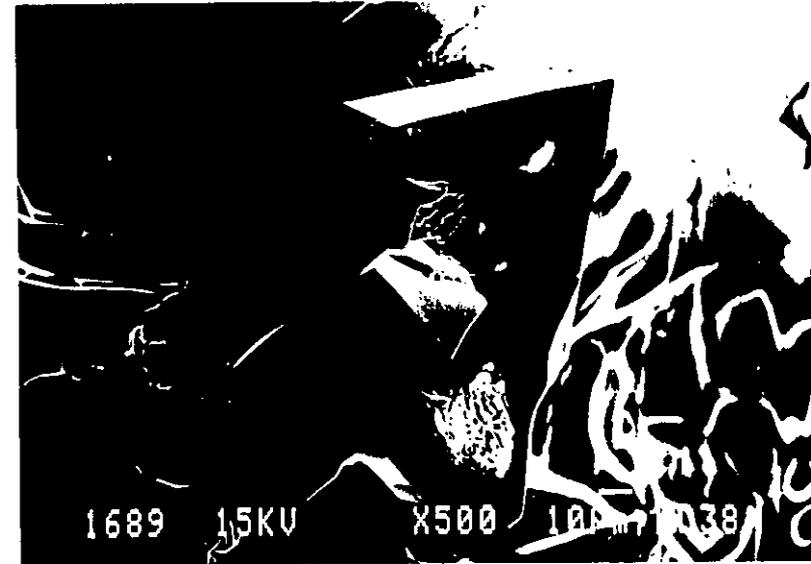


Figuras 1.4 a 1.7 correspondientes a los experimentos YBC1 (superior izquierda), YBC2 (superior derecha), YBC3 (inferior izquierda) y YBC4 (inferior derecha).



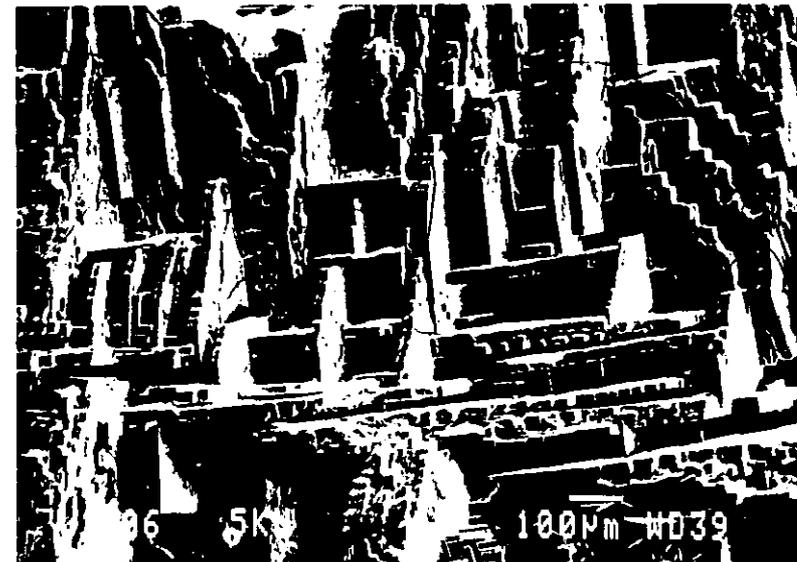
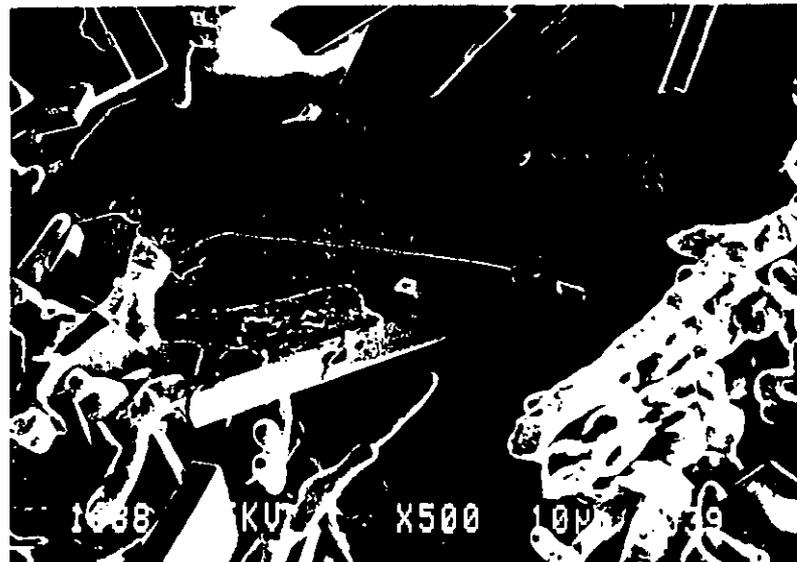
Por último se han realizado una serie de experimentos empleando composiciones situadas en el diagrama de fases sobre la línea imaginaria que une el eutéctico con la fase  $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_7$  (figura 1.3). Para el experimento YBC6 la temperatura de 1273 K resulta claramente insuficiente, en la figura 1.9 se observa que la carga funde sólo parcialmente en algunos puntos dando lugar a pequeñas laminillas. En el experimento YBC7 se produce la fusión parcial de la mezcla formándose cavidades en el interior de la masa en las cuales crecen laminillas de Ybaco. La figura 1.10 muestra el aspecto general de estas cavidades. La composición más próxima a la del eutéctico, experimento YBC8, es la que proporciona mejores resultados. En efecto, para esta composición la fusión de la carga es prácticamente completa. De este modo la nucleación de los cristales no se produce exclusivamente sobre partículas solidas en contacto con la fase líquida y puede iniciarse en las paredes del crisol. En la figura 1.11 se observa un agregado de cristales nucleados sobre la pared del crisol; la forma de los cristales es laminar y están orientados tanto paralela como perpendicularmente a la pared del crisol.

Empleando la composición del experimento YBC8 (ver tabla 1.I) se han realizado otros crecimientos en los cuales se han aplicado velocidades de enfriamiento notablemente menores:  $5^\circ/\text{h}$  (YBC9) y  $1^\circ/\text{h}$  (YBC10). En ambos casos la morfología de los cristales obtenidos es análoga a los del experimento YBC8, sin embargo el tamaño es claramente mayor. La figura 1.12 muestra un monocristal crecido en el experimento YBC9. Estos cristales tienen forma laminar con unas dimensiones típicas de  $(1.5 \times 1.5 \times 0.1) \text{ mm}^3$ . La cara vista es la  $\{001\}$  lo que indica una fuerte limitación del crecimiento a lo largo del eje c de la estructura. Sin embargo, si se emplea una velocidad de enfriamiento todavía menor (YBC10) no se mejoran los resultados. Aunque en general en el crecimiento de cristales a partir de un fundido la velocidad de enfriamiento determina el tamaño de los cristales [26] en el caso del compuesto  $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_7$  esto no es estrictamente cierto. El crecimiento de Ybaco tiene lugar en general en una mezcla sólido-líquido que da lugar a la formación de cavidades y al crecimiento de los cristales en su interior, limitando su tamaño e impidiendo en gran medida el control del proceso de nucleación. Cuando la nucleación se produce sobre las paredes del crisol o en la



Figuras 1.8 a 1.11 correspondientes a los experimentos YBC5 (superior izquierda), YBC6 (superior derecha), YBC7 (inferior izquierda) y YBC8 (inferior derecha).

64



superficie del fundido, el tamaño de los cristales es mayor aunque persista la falta de control sobre la nucleación.

Hemos visto que los cristales de Ybacuo se obtienen generalmente con forma de laminillas muy finas cuyas caras son {100}, {010} y {001} (ver figura 1.12 y apartado 3.1.1.2.1). Sólo ocasionalmente se obtienen cristales con forma paralelepípedica con dimensiones más parecidas entre sí (figura 1.4). Esta situación puede deberse a la estructura del material o a un proceso de crecimiento inestable. Un crecimiento inestable se presenta, por ejemplo, cuando existe material sólido policristalino en el flujo o un alto grado de sobresaturación del fundido [26]. Ambas situaciones se dan en los crecimientos de Ybacuo ya que la fusión de la mezcla es sólo parcial y el contenido de  $Ba_2YCu_3O_7$  claramente superior a la solubilidad del material que se sitúa entre el 2% y el 3%. Para obtener cristales isométricos (o máxicos) se ha de trabajar en condiciones de crecimiento estable. La obtención de cristales máxicos supone utilizar una disolución saturada con  $\approx 3\%$  de  $Ba_2YCu_3O_7$ ; teniendo en cuenta la velocidad de crecimiento de los cristales de Ybacuo que podemos estimar como 1mm/3días lo que equivale a 50 A/s, se requiere aproximadamente 1 mes para crecer cristales del orden del  $cm^3$ . Esto supone una velocidad de enfriamiento de  $\approx 0.05^\circ/h$  lo que requiere una estabilización de la temperatura de  $\pm 0.01^\circ C$ . La dificultad para llevar a cabo un experimento de estas características resulta evidente [27].

Vemos pues que la morfología y el tamaño de los cristales de Ybacuo crecidos a partir de una disolución están fuertemente limitados por las condiciones de crecimiento que impone la propia naturaleza del material. Así, en general se obtendrán laminillas más o menos grandes (desde 0.5 mm hasta 5 mm de lado, ver figura 1.12) y sólo cuando localmente se den condiciones de crecimiento estable se obtendrán cristales isométricos (o máxicos). Dado el carácter local del proceso el tamaño de estos cristales máxicos será sin duda menor que el de las laminillas (figura 1.4).

### 3.1.1.2.-Caracterización de los monocristales.

#### 3.1.1.2.1.-Difracción de rayos-x.

Con el fin de estudiar el grado de cristalinidad de nuestros cristales, se han llevado a cabo una serie de experimentos de difracción de rayos-x. Para ello se ha utilizado una cámara de precesión. Por medio de esta técnica, además del estudio de la estructura del material, se determina que las caras de los cristales corresponden a los planos cristalográficos {100} y {001}. La figura 1.13.a muestra el diagrama de precesión de un cristal tomado con la dirección real [001] precesando sobre el haz incidente formando un ángulo  $\mu=25^\circ$ . Se observa por una parte que el cristal es perfectamente cristalino, ya que los máximos de difracción en la figura son nítidos. El cristal es de simetría ortorrómbica ya que los ejes a y b son de tamaño ligeramente diferente. Por otra parte, también en la figura 1.13.a se aprecian dos conjuntos de máximos de difracción, lo que indica la presencia de macla. El maclado de los cristales de Ybaco ortorrómbicos es un hecho bien conocido [28]. Puesto que la simetría ortorrómbica aparece en el compuesto  $Ba_2YCu_3O_{7-y}$  para contenidos en oxígeno superiores a  $\approx 6.4$  ( $y < 0.6$ ), el tratamiento oxidante aplicado a los cristales parece ser efectivo. Como veremos en el apartado 3.1.1.2.2 es fundamental oxidar los cristales una vez crecidos para que manifiesten propiedades superconductoras.

En la figura 1.13.b se muestra el diagrama de precesión del mismo cristal obtenido haciendo precesar el eje de zona real  $[\bar{1}10]$  sobre el haz incidente formando un ángulo  $\mu=25^\circ$ ; en la figura resulta evidente la superestructura de orden tres a lo largo del eje c característica de la estructura 1:2:3.

#### 3.1.1.2.2.-Propiedades superconductoras.

Se han llevado a cabo medidas de susceptibilidad magnética con el fin de estudiar las propiedades superconductoras de los cristales. En la figura 1.14 se representa la variación del inverso de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura para

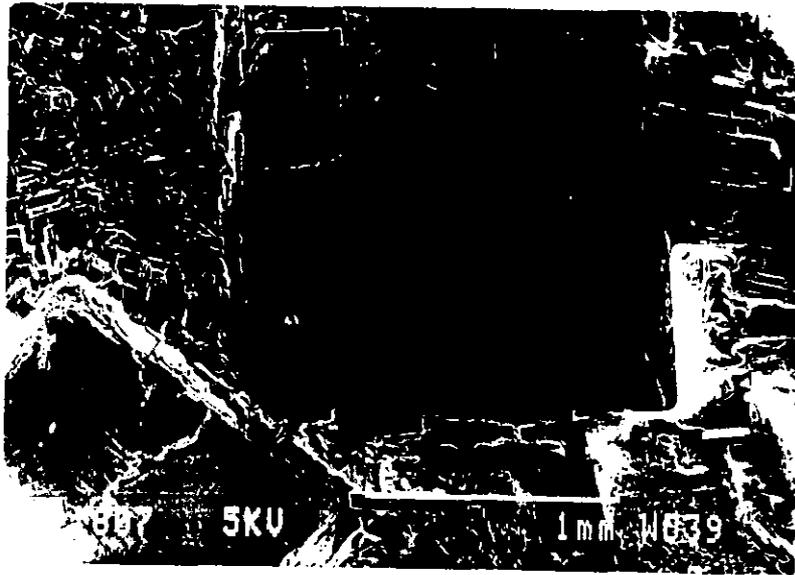
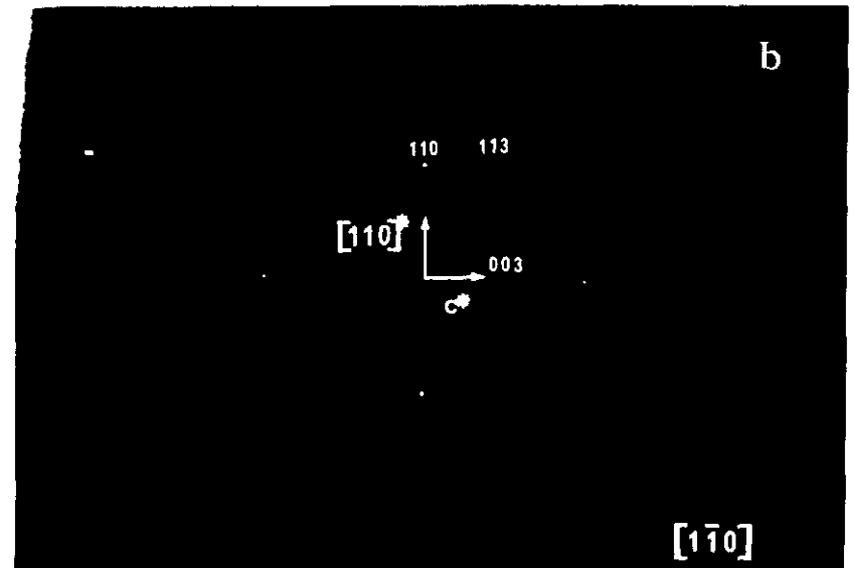
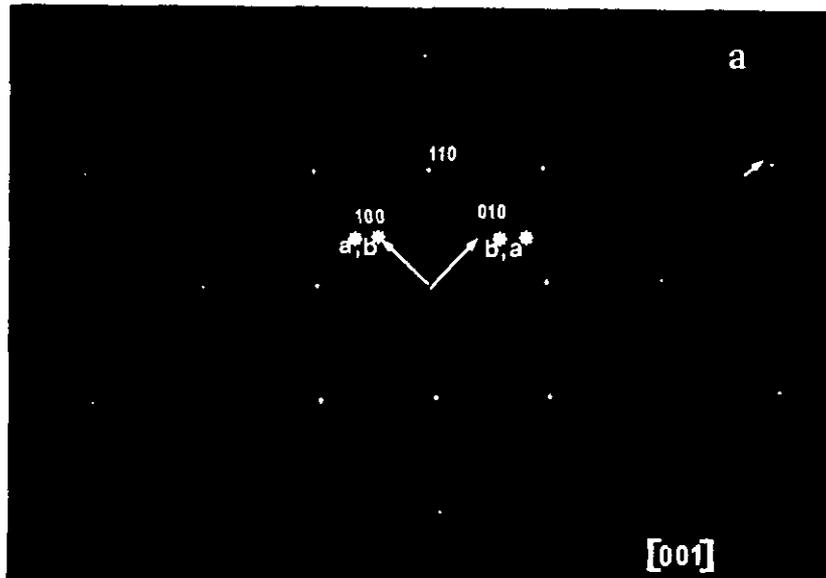


Figura 1.12 correspondiente al experimento YBC10.

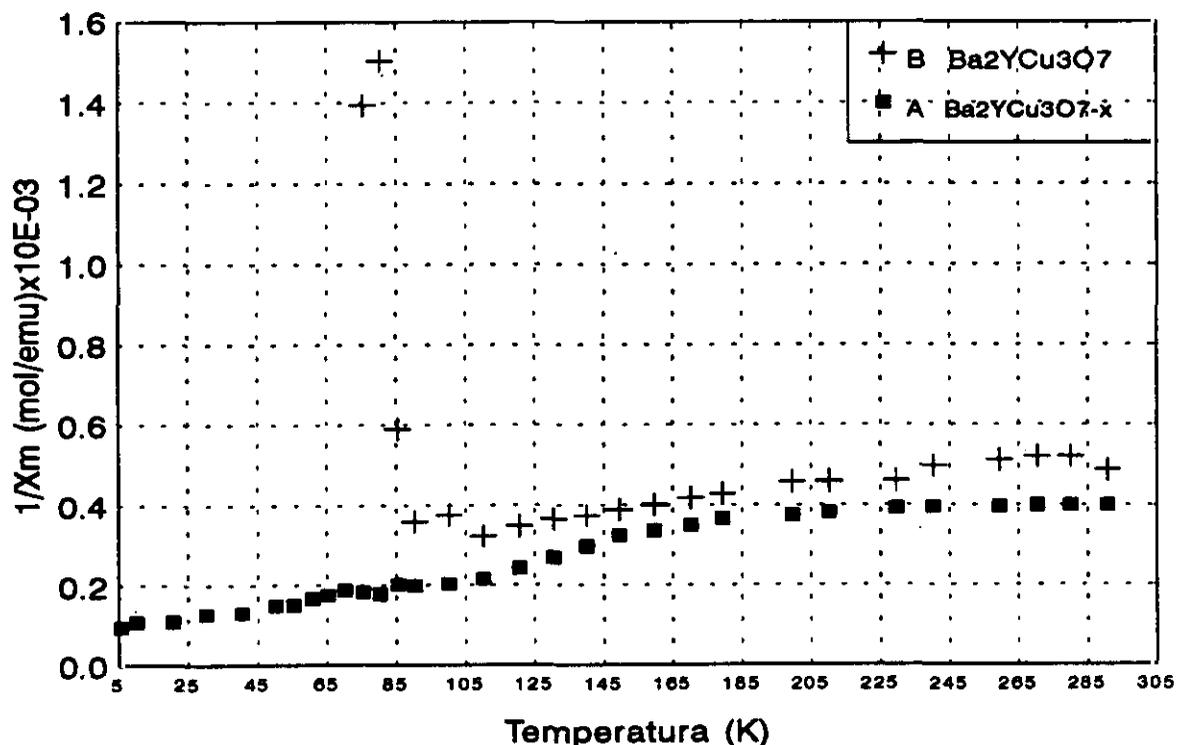
67

Figura 1.13: Diagrama de precesión de rayos-x tomado con la dirección  $[001]$  precesando en torno al haz (a); y (b) mostrando el plano recíproco  $[110]^*c^*$ . En ambos casos el ángulo de precesión es  $\mu=25^\circ$



cristales de Ybaco según se obtienen del experimento de crecimiento (A), y tras ser sometidos a tratamiento en atmósfera de oxígeno (B). Los cristales recién obtenidos no muestran transición alguna a un estado superconductor hasta una temperatura de 5 K. Tras ser sometidos a tratamiento en corriente de oxígeno se observa el efecto Meissner característico de la transición a un estado superconductor. La temperatura crítica se sitúa en torno a los 90 K que es la misma que muestra la fase con alto contenido en oxígeno. Así pues, los cristales se obtienen con una estequiometría de oxígeno inferior a 6.5 (límite de desaparición de la superconductividad en el Ybaco) y han de tener una simetría tetragonal. La posterior oxidación provoca la transición de una simetría tetragonal a ortorrómbica y la aparición de propiedades superconductoras.

Por otra parte, el hecho de que los cristales una vez oxidados presenten la misma  $T_c$  que muestras en polvo con alto contenido en oxígeno, descarta que puedan estar contaminados con aluminio proveniente del crisol. Así, las temperaturas relativamente bajas empleadas en los crecimientos, la elevada velocidad de enfriamiento y el uso de crisoles de baja porosidad y elevada resistencia al ataque químico, permiten obtener cristales de buena calidad.



**Figura 1.14: Representación del inverso de la susceptibilidad magnética molar en función de la temperatura para cristales de Ybaco, (a) según se obtienen, (b) tras ser sometidos a tratamiento en atmósfera de oxígeno puro.**

### 3.1.2.-Crecimiento de $Ba_2YCu_3O_{7-y}$ por sinterización.

En el apartado anterior se presentaron los estudios realizados sobre el crecimiento de cristales de  $Ba_2YCu_3O_{7-y}$  por el método de flujo. Este presenta una serie de problemas importantes. Por otra parte, la sinterización de granos permite evitarlos en gran medida.

#### 3.1.2.1.-Síntesis.

Se han llevado a cabo una serie de experimentos de crecimiento de cristales por sinterización con el fin de determinar la influencia de diversos factores como por ejemplo la temperatura máxima, la acumulación de tratamientos, etc., sobre el resultado final. Todos ellos se han realizado usando porciones de una única muestra de Ybaco preparada por el método cerámico tradicional. El material obtenido (en cantidad de 50 gramos) se caracterizó por difracción de rayos-x, apareciendo libre de impurezas y con un alto grado de cristalinidad. Una vez sintetizado, el material fue molido en un molino de bolas y tamizado seleccionando un tamaño de grano menor de 10  $\mu m$ . Los experimentos se han realizado usando pastillas de 50 mm de diámetro y 3 mm de grosor obtenidas a una presión de 100 Tm/cm<sup>2</sup>. El tratamiento térmico en todos los casos es el que se muestra en la figura 1.15, salvo para el experimento SPY8 (ver tabla 1.II) en el cual el tiempo de tratamiento a  $T_{max}$  fue de 96 horas y la velocidad de enfriamiento de -0.5°/hora. El control preciso de la temperatura de la muestra resulta crucial en estos experimentos. Por este motivo el control del horno empleado se ha realizado por un termopar calibrado colocado junto a la base del crisol.

Se ha estudiado el efecto tanto de la temperatura máxima como de la acumulación de tratamientos sucesivos sobre la misma porción de muestra. En la tabla 1.II se recogen los tratamientos aplicados a cada muestra, la figura 1.16 expresa de un modo gráfico los datos de esta tabla.

Con el fin de obtener un alto contenido en oxígeno en los cristales, una vez crecidos han sido sometidos a un tratamiento en corriente de oxígeno puro a una temperatura de 973 K durante 72 h.

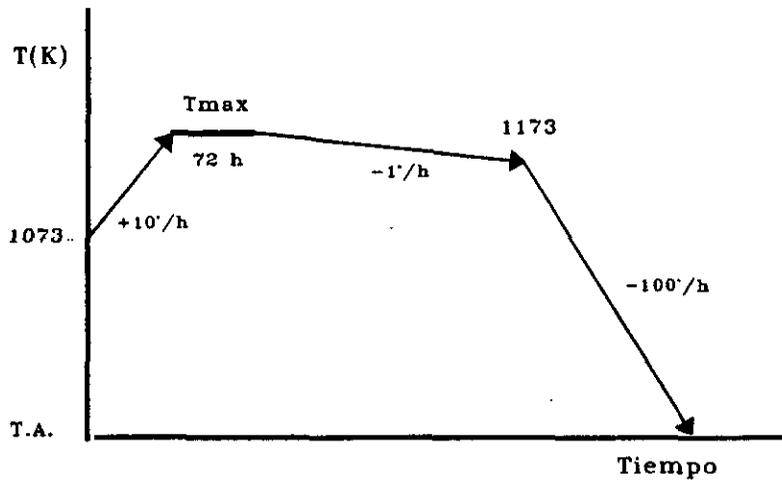


Figura 1.15: Representación esquemática del tratamiento aplicado en los diferentes experimentos de sinterización y crecimiento de granos.

Figura 1.16: Esquematación de los tratamientos aplicados a las diferentes muestras sinterizadas.

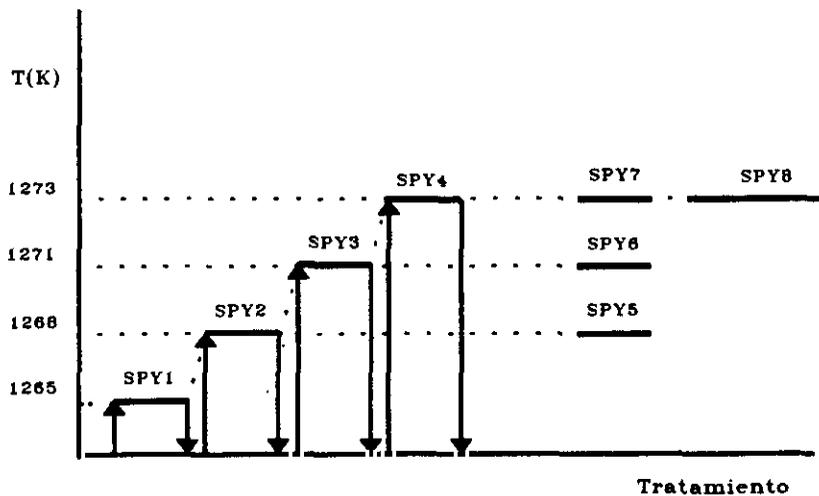


Tabla 1.II: Crecimientos de Ybaco por sinterización de granos.

Muestra	T (K) $T_{max}$	Tiempo a $T_{max}$ (h)	V(°/h)	Tratamientos acumulados
SPY1	1265	72	1	SI
SPY2	1268	72	1	SI
SPY3	1271	72	1	SI
SPY4	1273	72	1	SI
SPY5	1268	72	1	NO
SPY6	1271	72	1	NO
SPY7	1273	72	1	NO
SPY8	1273	96	0.5	NO

En las figuras 1.17 a 1.20 (correspondientes a las muestras

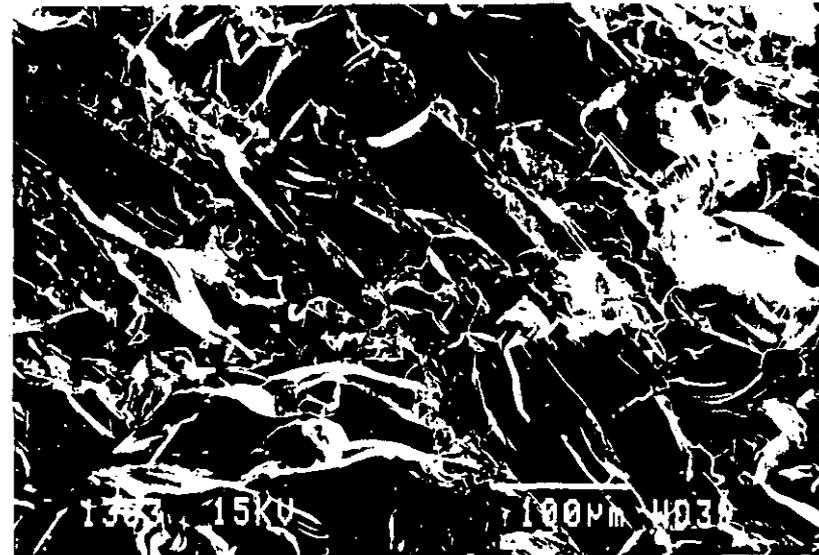
SPY1 a SPY4) se aprecia el resultado de los tratamientos acumulados sobre una pastilla de  $Ba_2YCu_3O_{7-y}$ . Así, vemos que el tratamiento a 1265 K provoca una incipiente sinterización de los granos que muestran una forma redondeada (SPY1, figura 1.17) debido a la formación de una fase líquida en la superficie de los mismos. Precisamente la presencia de esta fase líquida en pequeñas cantidades hace posible la sinterización de los granos y en última instancia la formación de monocristales. Si la pastilla se somete a un subsiguiente tratamiento a 1268 K (SPY2, figura 1.18) se produce una fusión parcial de toda la masa en lugar de una sinterización más extensa de los granos. Esto puede explicarse admitiendo que en el primer tratamiento se produce una separación de fases en ciertas zonas de la muestra. Al someter la pastilla a un segundo tratamiento las fases de más bajo punto de fusión del sistema  $YO_{1.5}-CuO-BaO$  actúan como fundente acelerando la fusión-descomposición del resto de la muestra. Este efecto queda patente en la figura 1.19 (muestra SPY3, tratada a 1271 K) en la cual se observa una segregación local de laminillas de Ybaco en tanto que el resto de la carga aparece formando un continuo. Por último, si la masa es tratada a 1273 K (SPY4) el aspecto típico de toda la pastilla es el que se muestra en la figura 1.20. Se ha producido una fusión parcial de la carga reactiva sin dar lugar a la formación de cristales.

La situación es completamente diferente cuando los tratamientos no son acumulativos, esto es, cuando la muestra se somete a un único tratamiento. En la figura 1.21, correspondiente a la muestra SPY5 tratada a 1268 K, se aprecia que los granos han crecido notablemente, resultando evidente la presencia de una fase líquida en el espacio intrer granos. Si el tratamiento se realiza a 1271 K (muestra SPY6, figura 1.22) la sinterización de granos es más extensa, pero conservan su integridad sin producirse segregaciones. El tratamiento a una temperatura más alta, 1273 K, (SPY7, figura 1.23) da lugar a cristales de forma paralelepípedica bien definida con dimensiones  $(200 \times 50 \times 50) \mu m^3$ . Por otra parte, en la figura 1.23 no se aprecia la segregación de fases secundarias, siendo todos los cristales de Ybaco. En el cristal de la parte central de la figura se aprecia que proviene de la sinterización simultánea de tres grandes



72

Figuras 1.17 a 1.20 correspondientes a los experimentos SPY1 (superior izquierda), SPY2 (superior derecha), SPY3 (inferior izquierda) y SPY4 (inferior derecha).



granos. Al finalizar el experimento la reordenación en las fronteras de grano no ha sido completa observándose éstas claramente. Tenemos, pues, que la sinterización es un proceso lento que supone la transferencia de materia de una fase sólida a una líquida, difusión en el líquido y transferencia de materia del líquido a un sólido. Parece recomendable emplear tiempos de "reacción" más largos. Teniendo en cuenta estas consideraciones hemos realizado experimentos aplicando tratamientos más largos y descensos de la temperatura más lento. Los resultados de los mismos son claramente satisfactorios, así, en la figura 1.24 (correspondiente a la muestra SPY8) se pueden apreciar cristales máficos (paralelepípicos) con dimensiones del orden del  $\text{mm}^3$ . Es destacable que la morfología de los cristales obtenidos por sinterización es completamente distinta a la de los obtenidos por el método de flujo (figura 1.12). Esto es debido a los diferentes mecanismos de crecimiento en ambos casos. Mientras que en el crecimiento por flujo el parámetro clave del proceso es la saturación del líquido, en la sinterización de granos la fase líquida desempeña sólo el papel de "pegamento" de los granos, produciéndose a continuación el reordenamiento de las fronteras de grano para dar lugar a un cristal único.

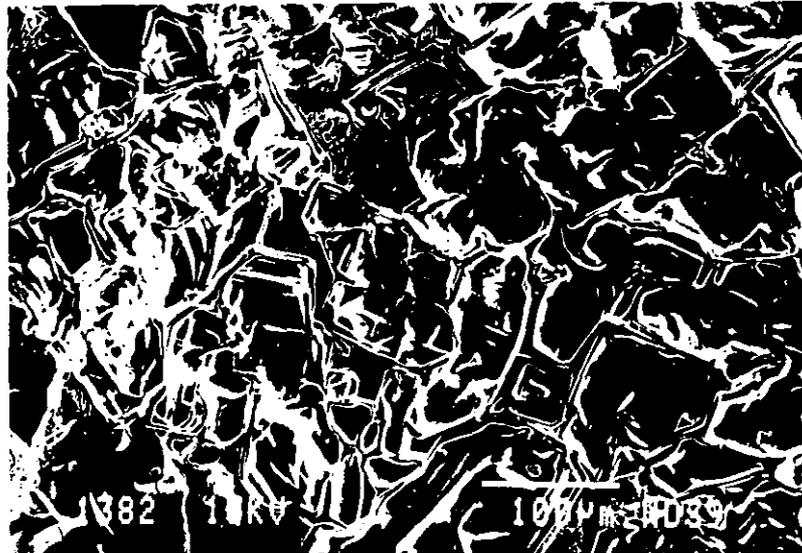
La sinterización de granos presenta ciertas ventajas sobre el crecimiento por flujo; en primer lugar los cristales pueden separarse fácilmente ya que no se encuentran adheridos más que debilmente entre ellos, se evita la contaminación por ataque del crisol, se obtienen cristales máficos de morfología paralelepíptica o cúbica en lugar de finas laminillas, etc. Sin embargo, el método tiene una importante limitación en lo referente a las mejoras del mismo, esto es, resulta muy difícil obtener mejores resultados que los aquí expuestos. Por el contrario el método de flujo puede está abierto a mayor sofisticación como puede ser el crecimiento en microgravedad, el empleo del semillas (Top Seeded Solution Growth), etc. Por este último método Noël [29] ha crecido cristales de Ybaco del orden del  $\text{cm}^3$ .



Figura 1.21 correspondiente al experimento SPY5.

Figuras 1.22 y 1.23 correspondientes a los experimentos SPY6 (izquierda) y SPY7 (derecha).

74



### 3.1.2.2.-Caracterización de los monocristales.

#### 3.1.2.2.1.-Difracción de rayos-x.

Se han realizado una serie de experimentos de difracción de rayos-x utilizando para ello una cámara de precesión, técnica que permite determinar el grado de cristalinidad de los monocristales. La figura 1.25 muestra el diagrama de precesión de un cristal de Ybaco tratado en oxígeno, tomado haciendo precesar el eje de zona real [001] sobre el haz incidente ( $\text{Mo K}_\alpha$ ) formando un ángulo  $\mu=25^\circ$ . Se observa, por una parte que los máximos de difracción son nítidos, lo que indica un alto grado de cristalinidad del material. Por otra parte, la aparición de dos conjuntos de máximos pone de manifiesto la simetría ortorrómbica del cristal así como la presencia de macla. Características ambas propias del material  $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-y}$  cuando presenta un alto contenido en oxígeno ( $y \leq 0.6$ ).

#### 3.1.2.2.2.-Propiedades superconductoras.

La presencia de superconductividad en nuestros cristales se ha puesto de manifiesto por medio de medidas de susceptibilidad magnética. En la figura 1.26 se muestra la variación de la susceptibilidad magnética molar en función de la temperatura para cristales sin tratar en corriente de oxígeno (A) y después de tratados. Ambas muestras presentan el efecto Meissner característico, si bien las temperaturas críticas ( $T_c$ ) en ambos casos son diferentes. Así, los cristales oxidados presentan una  $T_c \approx 90$  K, que corresponde a un material con alto contenido en oxígeno. Por su parte, los cristales recién obtenidos presentan una  $T_c \approx 60$  K, que corresponde a cristales deficientes en oxígeno. Sin embargo, en ambos casos la transición es muy ancha, lo que sugiere una distribución no uniforme del oxígeno. En cualquier caso, los cristales obtenidos por sinterización de granos presentan un contenido en oxígeno mayor que los crecidos por el método de flujo, aunque la temperatura máxima empleada es la misma en ambos casos. Esto puede deberse a que en el crecimiento por flujo los cristales crecen de un líquido pobre en oxígeno, en tanto que en el proceso de sinterización los granos mantienen su integridad en todo

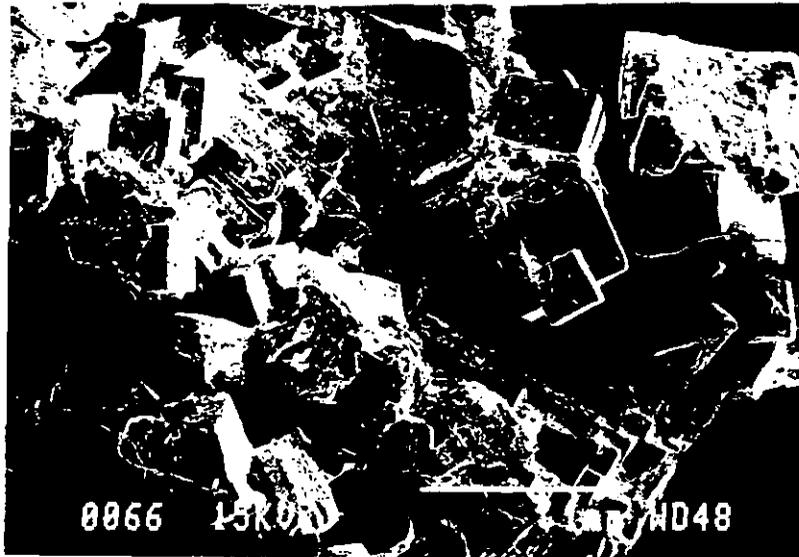


Figura 1.24 correspondiente al experimento SPY8.

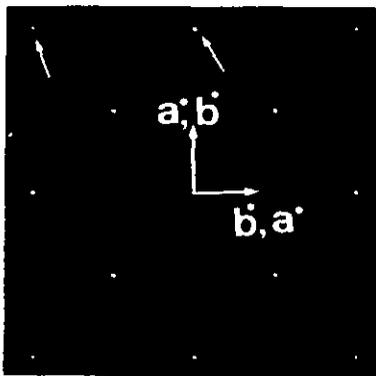
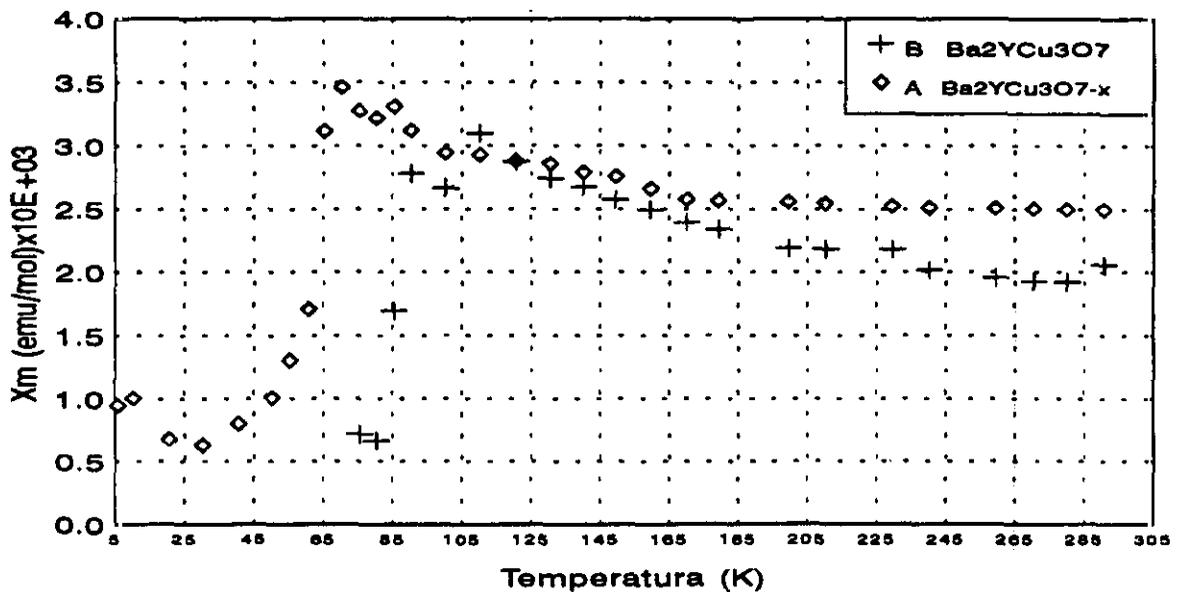


Figura 1.25: Diagrama de precesión de rayos-x de larga exposición, tomado con la dirección [001] formando un ángulo  $\mu=25^\circ$  con el haz incidente.

Figura 1.26: Susceptibilidad magnética molar en función de la temperatura para cristales de Ybaco crecidos por sinterización, (a) recién obtenidos, (b) después del tratamiento en corriente de oxígeno.



momento. Aunque a las temperaturas de trabajo el Ybacuo pierde oxígeno, la difusión de este elemento en el sólido está mucho más impedida que en el líquido

3.2.-Compuestos  $(\text{Ba}_{2-x}\text{Ca}_x)\text{TRCu}_3\text{O}_{7-y}$  (TR= La, Pr, Nd, Eu, Gd).

3.2.1.- Crecimiento de los cristales por el método de flujo.

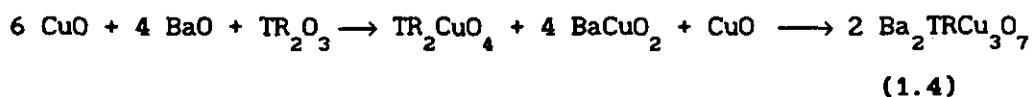
La aplicación del método de flujo, tal como se ha descrito para la obtención de cristales de la fase  $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_7$  al crecimiento de otros compuesto tipo 1:2:3 presenta la gran dificultad que supone el no disponer de los correspondientes diagramas de fase Ba-CuO- $\text{TR}_2\text{O}_3$ . Esto impide la utilización para cada lantánido de la composición idonea. Si se emplea la composición equivalente a aquella que produce mejores resultados en el sistema BaO-CuO- $\text{Y}_2\text{O}_3$ , los resultados que se obtienen son bastante pobres. En algunos casos se obtienen cristales de la fase, pero muy pequeños; en otros la carga no llega a fundir claramente dando lugar a la formación de otras fases diferentes a la 1:2:3 (ver tabla 1.III).

Tabla 1.III: Condiciones de crecimiento de  $(\text{Ba}_{2-x}\text{Ca}_x)\text{TRCu}_3\text{O}_{7-y}$

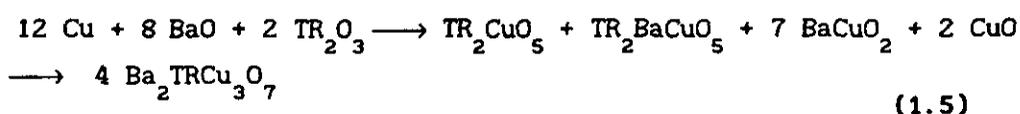
Material	Composición (TR) <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub> /CuO/BaO <sub>2</sub>	T <sub>max</sub> <sup>(*)</sup> (K)	Veloc. °/hora	Crisol	comentarios
Ba <sub>2</sub> LaCu <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	1:6:4	1473	50	alúmina	láminas
CaBaLaCu <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	1:6:4	1473	50	alúmina	láminas
" "	1:6:4	1473	50	platino	cubos
Ba <sub>2</sub> PrCu <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	1:6:4	1273	5	platino	octaedro
" "	1:6:4	1273	5	alúmina	láminas
Ba <sub>2</sub> NdCu <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	1:5:4	1423	5	alúmina	láminas
" "	1:12:5	1273	5	alúmina	no cristales
Ba <sub>2</sub> SmCu <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	1:6:4	1473	50	alúmina	láminas
Ba <sub>2</sub> GdCu <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	1:6:4	1473	50	platino	octa. y lam.
Ba <sub>2</sub> GdCu <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	1:6:4	1473	50	alúmina	láminas
Ba <sub>2</sub> NdCu <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	4BaO:6CuO:Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1473	50	alúmina	no funde
Ba <sub>2</sub> SmCu <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	4BaO:6CuO:Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1473	50	alúmina	no funde
Ba <sub>2</sub> GdCu <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	4BaO:6CuO:Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1473	50	alúmina	[ láminas pequeñas
Ba <sub>2</sub> PrCu <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	12BaO:18CuO:Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	1273	50	platino	[ BaPrO <sub>3</sub> Ba <sub>2</sub> PtPrO <sub>6</sub>

(\*) En todos los casos las cargas fueron mantenidas a la temperatura máxima indicada durante un tiempo de 12 horas.

Por otra parte, la síntesis de las fases  $Ba_2TRCu_3O_7$  a partir de los óxidos simples transcurre por dos vías distintas, involucrando diferentes compuestos intermedios dependiendo de la naturaleza del ión tierra rara [25]. Así, para La, Pr, Nd, Sm, Eu y Gd la reacción que tiene lugar es:



En cambio, para aquellos iones de pequeño tamaño como Y, Dy, Ho, Er, Tm, Yb y Lu la reacción tiene lugar según la ecuación (1.5):



Los estudios previos de solubilidades de fases en fundidos de diferentes composiciones, temperaturas de fusión, rangos de existencia de fase líquida, etc. (necesarios a la hora de abordar el crecimiento de cristales en sistemas cuyo diagrama de fases no se conoce con detalle) indican que las fases  $TR_2CuO_4$  son muy solubles (probablemente se trata de disolución por reacción) en el eutéctico BaO-CuO. Así mismo, a las temperaturas de trabajo (tabla 1.III) existe una fase líquida con un margen térmico de existencia no inferior a los cien grados, lo que permite la obtención de monocristales por enfriamiento de esta mezcla fundida.

Tenemos, pues, que el uso de  $TR_2CuO_4$  permite disponer de una fase líquida dentro de un amplio margen de temperatura, además de asegurar que no se forman fases parásitas distintas de la 1:2:3, toda vez que, como se comentó, la síntesis de los compuestos  $Ba_2TRCu_3O_7$  (TR= La, Pr, Nd, Sm, Eu y Gd) tiene a las respectivas fases  $TR_2CuO_4$  como productos intermedios de la reacción. En este sentido cabe destacar que en algunos casos el uso de  $TR_2CuO_4$  es fundamental, ya que experimentos análogos llevados a cabo empleando los óxidos simples  $TR_2O_3$  no producen cristales de la fase "123". En concreto el " $Pr_6O_{11}$ " reacciona con el flujo dando lugar a la perovskita  $BaPrO_3$  que es muy estable. En otros casos (Nd, Sm, Gd) con los óxidos simples sólo se obtienen unos pocos cristales de tamaño muy pequeño.

Por otra parte, aumentando el contenido en CuO se rebaja la temperatura de trabajo, pero cristalizan preferentemente fases ricas en óxido de cobre; en nuestro caso experimentos realizados con un ligero exceso de CuO (15%) no mejoran los resultados previos.

La temperatura debe ser ajustada en cada caso con el fin de obtener una fase líquida: 1273 K es suficiente en el caso del praseodimio, en tanto que para los demás casos son necesarias temperaturas entre 1423-1473 K.

Las velocidades de enfriamiento empleadas varían en el rango 50-5 °/hora. De hecho no se han detectado diferencias notables entre experimentos realizados a diferentes velocidades. Como se comentó ya en este capítulo, en el crecimiento de Ybaco para velocidades de enfriamientos superiores a  $\approx 0.05$  °/h el tamaño (grosor en este caso) de los cristales no se ve modificado notablemente [27]. Para poder emplear velocidades de este orden hay que disponer de sofisticados sistemas de control y regulación de la temperatura. Un comportamiento análogo se observa para el resto de los compuestos  $Ba_2TRCu_3O_y$ .

En general se obtienen cristales con una morfología laminar, muy delgados con brillo metálico y color negro (figura 1.27) aunque en ciertos casos, como se discute más adelante, pueden obtenerse cristales másicos "bulk crystals". La cara observada es la {001}.

Especialmente en los casos del praseodimio y del material  $CaBaLaCu_3O_y$ , la morfología aparece condicionada por el tipo de crisol empleado. En el caso del praseodimio se obtienen laminillas si se emplea un crisol de alúmina, en tanto que crecen cubos u octaedros truncados si se usan crisoles de platino (ver figura 3.1). Esto puede ser, tal vez, atribuido al hecho de que el platino y el praseodimio forman un óxido tipo perovskita de simetría cúbica en presencia de bario (ver capítulo 5), de modo que la nucleación de los cristales puede comenzar sobre estas partículas.

El material  $CaBaLaCu_3O_7$  crecido en alúmina da lugar a laminillas (ver figura 2.4.a) en tanto que en platino se obtienen cubos (ver figura 2.4.b). Sin embargo, no puede justificarse ésto de un modo análogo a como lo hemos hecho en el caso del praseodimio, ya

que no se ha detectado la formación de compuesto alguno que pueda actuar de sustrato para un crecimiento epitaxial que provoque una morfología diferenciada. En este contexto, es interesante resaltar que, en ciertos casos, ambas morfologías pueden coexistir, tal como se muestra en la figura 1.28 para cristales que contienen gadolinio crecidos en crisol de platino. La dirección de crecimiento de los octaedros truncados es la [001].

El comportamiento arriba descrito puede explicarse si tenemos presente que para el crecimiento de cristales másicos es necesario un volumen importante de fase líquida en sus proximidades. En crisoles de alúmina sinterizada hemos observado que el líquido dreña por capilaridad, mientras que en platino esto no sucede. De este modo en el primer caso sólo tenemos un crecimiento superficial (en forma de láminas), mientras que en el segundo pueden coexistir ambas morfologías, encontrándose los cristales másicos próximos a las paredes del crisol y laminillas en la superficie del fundido.

El tamaño máximo de los cristales es de  $2 \times 2 \times 0.2 \text{ mm}^3$  para las laminillas y  $1 \times 1 \times 0.5 \text{ mm}^3$  para los cubos u octaedros.

Un serio problema es la separación de los cristales del flujo adherido a las paredes del crisol, que debe hacerse mecánicamente, ya que los reactivos habitualmente utilizados en esta operación los ataca. De este modo, resulta muy difícil no dañar los cristales, ya que suelen estar fuertemente retenidos.

En la mayoría de los experimentos pueden obtenerse cristales de otras fases, dependiendo de las condiciones de crecimiento:  $\text{CuO}$ , con forma de largas agujas negras,  $(\text{TR})_2\text{BaCuO}_5$  (agujas negras), y  $(\text{TR})_2\text{Ba}_3(\text{Pt Cu}_x)_{1-x}\text{O}_{3 \cdot 10}$  (ver figuras 5.15-5.18) con forma hexagonal pero simetría ortorrómbica.

En general el flujo utilizado ataca severamente las paredes del crisol empleado, provocando la contaminación de los cristales obtenidos. En los cristales crecidos en crisoles de alúmina se observa una sustitución parcial de Cu por Al, de modo que la composición de los cristales puede escribirse como:  $\text{Ba}_2\text{TR}(\text{Al}_x\text{Cu}_{1-x})_3\text{O}_{7-y}$  (con  $x \approx 0.2$ ); habiendo sido determinada tanto a partir de microanálisis como por difracción de rayos-x sobre monocristal (ver capítulos 2 y 3).

### 3.2.2.-Caracterización de los monocristales.

#### 3.2.2.1.- Difracción de rayos-x sobre monocristal.

Se ha empleado la difracción de rayos-x sobre monocristal para la determinación de los parámetros de celda de las fases crecidas y en los casos de mayor interés ( $\text{CaBaLaCu}_3\text{O}_7$  y  $\text{Ba}_2\text{PrCu}_3\text{O}_7$ ) se ha llevado a cabo la determinación estructural completa, cuyos resultados se presentan en los capítulos 2 y 3 de esta Memoria.

En general es posible encontrar como resultado del mismo experimento cristales libres de contaminación como contaminados con material proveniente del ataque del crisol. La estructura de ambos tipos de cristales es básicamente la misma que la del Ybacuo, si bien la simetría de los cristales contaminados es tetragonal (G.E:  $P4/mmm$ ), en tanto que la de aquellos libres de contaminantes es ortorrómbica (G.E.  $Pmmm$ ) (tabla 1.IV), al igual que la del Ybacuo [2,3].

Tabla 1.IV: Parámetros reticulares de  $\text{Ba}_2\text{TRCu}_3\text{O}_{7-y}$

TR	a(A)	b(A)	c(A)	V(A <sup>3</sup> )	G.E.
La	3.949(1)	3.949(1)	11.687(5)	182.3(3)	$P4/mmm$
Pr	3.8918(2)	3.8918(2)	11.6484(8)	176.43(1)	$P4/mmm$
Sm	3.911(2)	3.911(2)	11.670(9)	178.50(4)	$P4/mmm$
Gd	3.900(1)	3.900(1)	11.695(11)	177.88(6)	$P4/mmm$
Nd	3.868(1)	3.917(3)	11.746(5)	177.96(6)	$Pmmm$
Sm	3.845(2)	3.908(2)	11.718(4)	176.08(3)	$Pmmm$
Gd	3.843(2)	3.901(2)	11.698(8)	175.4(1)	$Pmmm$

Otros autores [22] (y las allí citadas) también han encontrado que los cristales contaminados con aluminio presentan una simetría tetragonal. En otros casos los cristales sin tratar en corriente de oxígeno son de simetría tetragonal debido a una baja estequiometría en este elemento (por ejemplo los cristales de Ybacuo que se discuten en el apartado 3.1.1). Sin embargo, el tratamiento en oxígeno al que son sometidos los cristales asegura un alto contenido en este elemento.

No obstante, para las fases  $\text{CaBaLaCu}_3\text{O}_7$  y  $\text{Ba}_2\text{PrCu}_3\text{O}_7$  existen causas más sutiles para la adopción de una simetría tetragonal, como se discute en los capítulos de esta Memoria dedicados a cada una de estas fases (capítulos 2 y 3 de la Parte Primera) respectivamente.

### 3.2.2.2. - Propiedades superconductoras.

Como ya se comentó, la incorporación de contaminantes provenientes del crisol puede provocar el deterioro e incluso la desaparición de la superconductividad en los compuestos tipo Ybaco. Nuestros cristales generalmente incorporan iones aluminio o platino lo cual influye de modo notable en sus propiedades. Sin embargo, cuando los monocristales se obtienen libres de contaminantes muestran claramente el efecto Meissner característico del estado superconductor. Así, en la figura 1.29.b se representa el inverso de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura para algunos de los cristales crecidos libres de contaminantes. Por su parte la figura 1.29.a muestra el comportamiento de cristales contaminados y por tanto no superconductores. En la tabla 1.V se recogen los parámetros magnéticos obtenidos en el ajuste de estos datos a una ley de Curie-Weiss.

Tabla 1.V: Parámetros magnéticos de muestras  $\text{Ba}_2\text{TRCu}_3\text{O}_{7-y}$

Compuesto	$C(\text{emu mol}^{-1} \text{ K})$	$\theta(\text{K})$	$\mu_{\text{ef}}(\text{MB})$	$\mu_{\text{teor.}}(\text{MB})$
Nd-123	1.81	2.5	3.80	3.68
Sm-123	0.55	49.9	2.1	1.60
Gd-123	8.32	4.8	8.16	7.94

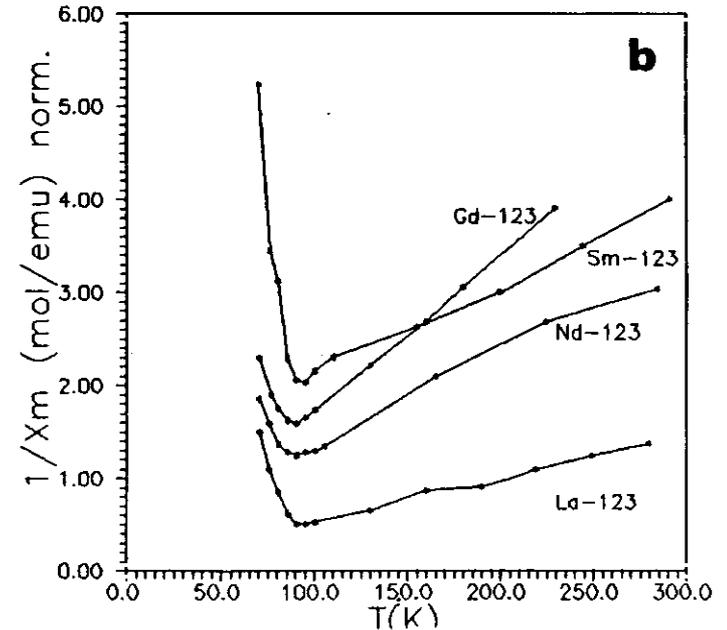
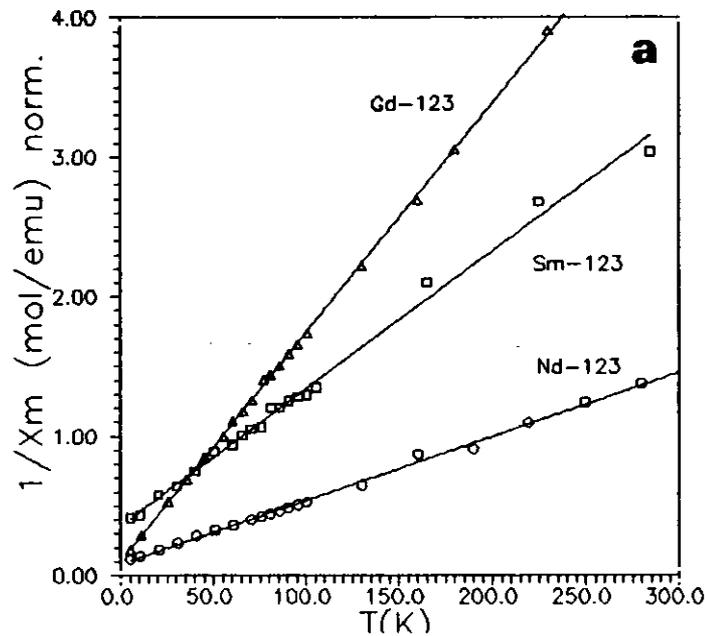
Vemos, pues, que si se logra evitar la contaminación de los cristales (trabajando a temperaturas bajas, velocidades de enfriamiento relativamente altas, empleo de crisoles resistentes al ataque, etc.) el método desarrollado permite obtener cristales de buena calidad en lo referente a cristalinidad, morfología y propiedades.



Figura 1.27 (izquierda) mostrando un cristal de  $\text{Ba}_2\text{SmCu}_3\text{O}_y$  con forma de laminilla delgada característica de los monocristales de las fases TR-123. En la Figura 1.28 (derecha) se muestra la coexistencia de cristales de la fase Gd-123 con forma de plaquetas y de octaédros truncados.

84

Figura 1.29: (a) mostrando la variación del inverso de la susceptibilidad magnética molar en función de la temperatura para cristales de las fases TR-123 contaminados y b) libres de contaminantes.



#### 4.-CONCLUSIONES.

La naturaleza química del Ybacuo limita los métodos de crecimiento aplicables a la obtención de cristales. En concreto, la existencia de una reacción de descomposición peritética a una temperatura de  $\approx 1283$  K, así como la alta reactividad frente al agua,  $\text{CO}_2$  y la formación de haluros sencillos muy estables, restringen los métodos aplicables a dos estrechamente relacionados: el de flujo y la sinterización de polvos.

El primero de ellos permite obtener cristales de buena calidad cuando se emplean composiciones próximas a la del eutéctico ( $\text{YO}_{2/3}:\text{CuO}:\text{BaO} = 2.5:69:28.5$ , en moles). Sin embargo, resulta muy difícil controlar la nucleación de los cristales y con ello la morfología y tamaño de los mismos. Esto es debido a que el crecimiento de los cristales de Ybacuo tiene lugar en condiciones de inestabilidad, provocadas por la coexistencia de una fase líquida y una sólida que proporciona puntos para la nucleación espontánea y por el alto grado de sobresaturación del líquido que favorece, así mismo, la nucleación espontánea. En estas condiciones se obtienen, en general, cristales con morfología laminar y de tamaños muy variables. Localmente pueden darse condiciones de crecimiento estable (en pequeñas cavidades de la masa) propiciando la obtención de cristales isométricos, que en general son de pequeño tamaño.

A nivel práctico el método de flujo plantea una serie de problemas de bastante importancia: (a) la alta reactividad del flujo provoca el ataque del crisol pudiendo provocar la contaminación de los cristales y (b) resulta muy difícil separar los cristales del flujo.

Las dificultades que presenta el método de flujo son evitadas en gran medida por el de sinterización de polvo. Esto es así porque el principio básico de uno y otro método son diferentes. En el de flujo es fundamental la existencia de una fase líquida en cantidades macroscópicas y que ha de coexistir con una sólida. En cambio, para que se produzca la sinterización es necesaria la existencia de líquido sólo en cantidades microscópicas y durante un tiempo mínimo que asegure la unión de los granos. Por todo ello, es crucial controlar la temperatura de sinterización así como la homogeneidad de la muestra, con lo que se evita la descomposición,

aunque sea localmente, de la muestra. La temperatura del proceso ha de ser lo suficientemente elevada como para dotar al material de la "plasticidad" necesaria que permita la reordenación de los granos una vez soldados, para dar lugar a un cristal único.

Aplicando este método se obtienen cristales con morfología cúbica de unos 500  $\mu\text{m}$  de lado. En general aparecen intercrecidos, pero resulta fácil separarlos. Esto constituye una clara ventaja frente al método de flujo, al igual que lo es el que los crisoles no resulten atacados en absoluto, evitándose una eventual contaminación de los cristales. No obstante, el método de sinterización está fuertemente limitado en la práctica, resultando muy difícil obtener cristales de mayor tamaño que los presentados en este capítulo. En cambio, el método de flujo está abierto a mayores sofisticaciones que permiten obtener cristales de más calidad y mayor tamaño.

Los cristales obtenidos por ambos métodos muestran un alto grado de cristalinidad, según se pone de manifiesto por difracción de rayos-x. Así mismo, una vez oxidados son superconductores con  $T_c \approx 90$  K. Los obtenidos por sinterización presentan una  $T_c$  de aproximadamente 60 K antes del tratamiento, en tanto que los crecidos usando flujo muestran superconductividad sólo si son oxidados.

La aplicación de los métodos descritos para el Ybaco a otros miembros de la familia  $\text{Ba}_2(\text{TR})\text{Cu}_3\text{O}_y$  no produce resultados satisfactorios. Sin embargo, para aquellos miembros de la familia en cuya síntesis aparece como producto intermedio la correspondiente fase  $(\text{TR})_2\text{CuO}_4$ , esto es para La, Pr, Nd, Sm, Eu y Gd, hemos desarrollado un método de flujo que permite el crecimiento de cristales de buena calidad. Así, mezclas de composición  $(\text{TR})_2\text{CuO}_4:\text{CuO}:\text{BaO}_2 = 1:6:4$ , dan lugar a fundidos partir de los cuales, por enfriamiento, se obtienen cristales de las fases  $\text{Ba}_2(\text{TR})\text{Cu}_3\text{O}_y$ . Ajustando las condiciones experimentales es posible evitar la contaminación proveniente del ataque de los crisoles. De este modo se obtienen cristales deficientes en oxígeno de simetría tetragonal que una vez oxidados pasan a ser ortorrómbicos y muestran transición a un estado superconductor a una temperatura  $T_c \approx 90$  K.

El método ha sido aplicado al crecimiento de cristales de las fases  $\text{CaBaLaCu}_3\text{O}_y$  y  $\text{Ba}_2\text{PrCu}_3\text{O}_y$  que, dado su interés, son objeto de un detallado estudio en los capítulos 2 y 3 de esta Memoria.

## 5.-BIBLIOGRAFIA.

- [1] Bednorz, J.G. & Müller, K.A., "Z.Physik", B64, 189, (1986).
- [2] Cava, R.J., Batlogg, B., van Dover, R.B., Murphy, D.W., Sunshine, S., Siegrist, T., Remeika, J.P., Rietman, E.A., Zahurak, S. & Espinosa, G.P., "Phys.Rev.Lett." 58, 4675, (1987).
- [3] Wu, M.K., Ashburn, J.R., Rorng, C.J., Hor, P.H., Meng, R.L., Gao, L., Huang, Z.J., Wang, Y.Q. & Chu, C.W., "Phys.Rev.Lett" 58, 908, (1987).
- [4] Hidaka, Y., Enomoto, Y., Suzuki, M., Oda, M. & Murakami, T., "J.Cryst.Growth", 85, 851, (1987).
- [5] Roth, R.S., Davis, K.L. & Dennis, J.R., "Adv.Ceram.Mater.", 2, 303, (1987).
- [6] Takekawa, S. & Iyi, N., "Jap.J.Appl.Phys", 26, L851, (1987).
- [7] Kaiser, D.L., Holtzberg, F., Chisholm, M.F. & Worthington, T.K., "J.Crist.Growth", 85, 593, (1987).
- [8] Schneemeyer, L.F., Waszczak, J.V., Siegrist, T., van Dover, R.B., Rupp, L.W., Batlogg, B., Cava, R.J. & Murphy, D.W., "Nature", 328, 601, (1987).
- [9] Sanz, E., Torrecillas, R., de Aza, S. & Moya, J.S., "Science of Ceramics", Canterbury, U.K., (1987).
- [10] Frase, K.G. & Clarke, D.R., "Adv.Mater.", 2, 295, (1987).
- [11] Scheel, H.J., HTSC-MMS, Interlaken 1988, "Physica C", 153-155, 44, (1988).
- [12] Licci, F., Scheel, H.J. & Besagni, T., HTSC-MMS, Interlaken 1988, "Physica C", 153-155, 431, (1988).
- [13] Karpinski, J., Beeli, C., Kaldis, E., Wisard, A. & Jilek, E., HTSC-MMS, Interlaken 1988, "Physica C", 153-155, 830, (1988).
- [14] Rakho, L., Michel, C., Provost, J. & Raveau, B., "J.Solid State Chem.", 37, 151, (1987).
- [15] Uchida, S., Takagi, H., Kitaza, K. & Tanaka, S., "Jap. J. Appl. Phys.", 26, 1, (1987).
- [16] Klibanow, D. & Sujata, K., "Amer.Cerm.Soc.", 71, C267, (1988).
- [17] Hodorowicz, S.A., Lasocha, A. & Eick, H.A., "J.Solid.State Chem.", 82, 45, (1988).
- [18] Hodorowicz, S.A., Lasocha, A., Chodorowicz, A. & Eick, H.A., "A. Pol.", A75, 437, (1989).

- [19] Hodorowicz, S.A., Lasocha, A. & Eick, H.A., "*Physica C*", **158**, 127, (1989).
- [20] Yhing, Z., Jingkul, L., Xiangrong, C., Ghui, L., Hongbin, L., Yongming, N. & Sishen, X., "*J.Less-Comm. Met*", **173**, 435, (1989).
- [21] Liang, J.K., Xu, X.T., Rao, G.H., Shao, S.Y. & Duan, Z.G., "*J.Phys.Phys.*", **20**, 1324, (1987).
- [22] Scheel, H. & Licci, F., "*Mar.Res.Bull.*", p.56, Oct. (1988).
- [23] Yang, N., Kung, J.H. & Wu, P.T., "*J.Cryst.Growth*", **91**, 439, (1988).
- [24] Kumakura, H., Takahashi, K., Urhara, M. & Togano, K., "*Jap.J.Appl.Phys*", **27**, 186, (1988).
- [25] Itoh, T., Uzawa, M. & Uchikawa, H., "*J.Cryst.Growth*", **91**, 397, (1988).
- [26] Pamplin, B.R., "*Crystal Growth*", Ed. Pergamon Press, Oxford (U.K.), (1974).
- [27] Scheel, H.J. & Niedermann, P., "*J.Cryst.Growth*", **94**, 281, (1989).
- [28] Santoro, A., "*Chemistry of Superconductor Materials*", chap.3, pag.146, Ed. Noyes Publications, New Jersey, (U.S.A.), (1992).
- [29] Noël, J., Comunicación privada.

## CAPITULO 2: ESTUDIO DE LA DISTRIBUCION CATIONICA EN EL MATERIAL (CABALA)<sub>3</sub>CU<sub>3</sub>O<sub>y</sub>

1.-INTRODUCCION.

2.-OBJETIVOS.

3.-RESULTADOS Y DISCUSION.

3.1.-Síntesis de muestras.

3.1.1.-Muestras policristalinas.

3.1.2.-Crecimiento de cristales.

3.2.-Caracterización de las muestras.

3.2.1.-Análisis termogravimétrico (ATG).

3.2.2.-Difracción de rayos-x sobre monocristal.

3.2.3.-Difracción de neutrones sobre polvo.

3.2.4.-Difracción de electrones y microscopía electrónica.

\* Monocristales de (CaBaLa)<sub>3</sub>(Cu<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>)<sub>3</sub>O<sub>y</sub> M=Al.

\* Polvo de composición Ca<sub>0.5</sub>Ba<sub>1.5</sub>La<sub>1.0</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>.

\* Monocristales de (CaBaLa)<sub>3</sub>(Cu<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>)<sub>3</sub>O<sub>y</sub> M=Pt.

\* Polvo de composición Ca<sub>0.5</sub>Ba<sub>1.0</sub>La<sub>1.5</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>.

3.2.5.-Propiedades físico-químicas.

4.-CONCLUSIONES.

5.-BIBLIOGRAFIA.

## 1.-INTRODUCCION.

Sin lugar a dudas el material  $Ba_2YCu_3O_{7-y}$  (generalmente denominado "Ybacuo") es el compuesto más estudiado en los últimos años desde que Cava et al [1] lo identificaron como responsable de las propiedades superconductoras a 90K que presentaba la mezcla de fases previamente descubierta por Wu et al. [2]. Sin embargo, no siempre los trabajos publicados han contribuido a la comprensión de las propiedades y características de este material. Más aún, algunos de ellos han contribuido a crear confusión más que a aclarar el tema, (como se muestra más adelante), si bien es cierto que el Ybacuo es un compuesto complejo y de difícil estudio. Como característica esencial cabe destacar que se trata de una fase no estequiométrica que permite variaciones en el contenido de oxígeno dentro de un amplio margen ( $0 \leq y \leq 1$ ). Esta variación en el contenido en oxígeno provoca importantes cambios tanto en la estructura como en las propiedades del material. Como primera característica esencial, dependiente de la estequiometría de oxígeno, cabe destacar la desaparición de la transición a un estado superconductor cuando el material presenta contenidos en oxígeno inferiores a 6.5, aproximadamente. Así mismo, se ha observado una transición ortorrómbico-tetragonal (O-T) para un contenido en oxígeno en torno a 6.4. Para valores de "y" próximos a cero el material es ortorrómbico con cadenas Cu-O a lo largo del eje a (figura 2.1), por su parte el compuesto deficiente en oxígeno ( $y \geq 0.6$ ) es tetragonal desapareciendo las mismas de la estructura (figura 2.2). En los primeros trabajos sobre el Ybacuo se proponía una relación directa entre las cadenas Cu-O y las propiedades superconductoras del material. Como quiera que experimentalmente se observa para contenidos en oxígeno muy próximos entre sí, por una parte la desaparición de propiedades superconductoras y por otra la transición O-T, algunos autores llegaron a relacionar superconductividad y ortorrómbicidad [3,4]. Más aún, dado que en general la fase ortorrómbica aparece maclada -plano de macla (110)- se llegó a proponer un papel fundamental de las fronteras de macla en la superconductividad a alta temperatura [5].

Es interesante hacer notar en este punto que la variación del contenido en oxígeno provoca otras importantes modificaciones en

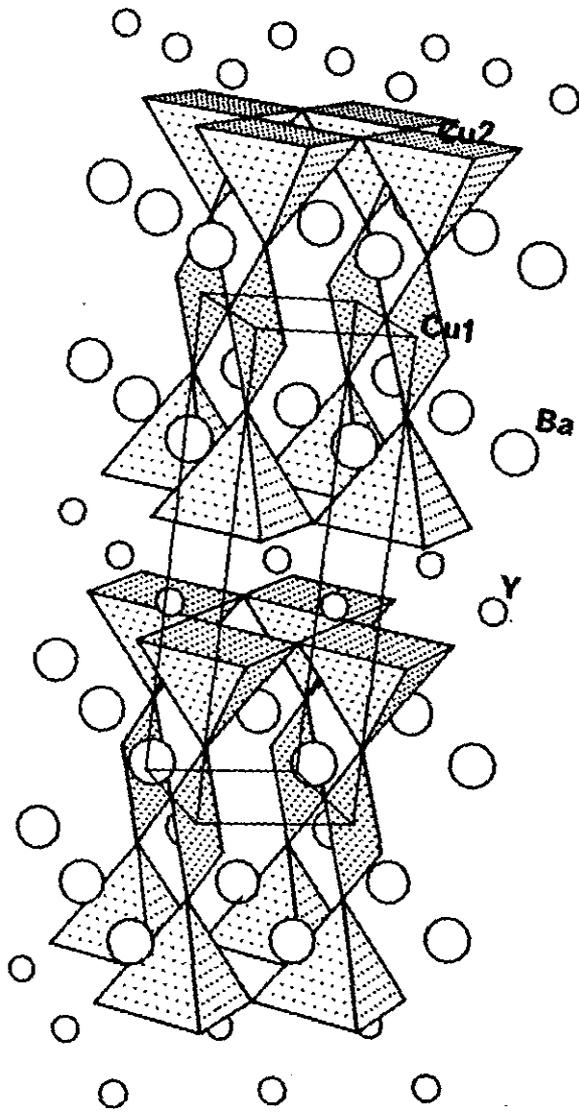
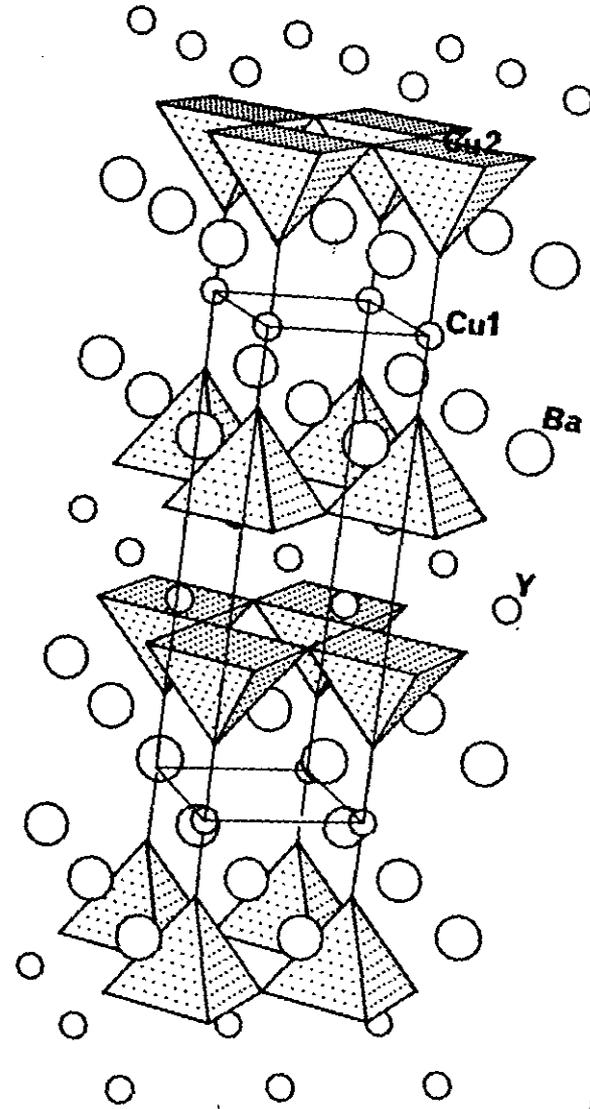


Figura 2.1 (izquierda): Representación de la estructura del compuesto  $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7.0}$  estequiométrico de simetría ortorrómbica, aristotipo de la familia  $\text{Ba}_2\text{TRCu}_3\text{O}_{7.0}$ .

Figura 2.2 (derecha): Representación de la estructura de la fase  $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{6.0}$  tetragonal y deficiente en oxígeno.



la estructura, como pueden ser: variaciones en las distancias metal-oxígeno, cambios en las distancia entre planos  $\text{CuO}_2$ , modificaciones de las cargas efectivas de los cationes (especialmente en el cobre), etc...

En este contexto la síntesis del superconductor de simetría tetragonal  $\text{CaBaLaCu}_3\text{O}_{7-y}$ , que es un caso particular de la disolución sólida  $\text{CaBa}_{1-x}\text{La}_{1+x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  ( $-0.5 \leq x \leq 0.4$ ) [6], abrió de nuevo la controversia sobre la existencia o no de relación entre, por una parte, la superconductividad a alta temperatura y por otra, la adopción de una simetría ortorrómbica, presencia de maclas y existencia de cadenas Cu-O en los materiales tipo Ybaco. En la actualidad se conocen muchos materiales superconductores de simetría tetragonal, por ejemplo las familias de compuestos de fórmula general  $\text{A}_2\text{B}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4+2n}$  (A=Bi, Tl; B=Sr, Ba) (ver la introducción general de esta Memoria). Sin embargo, en su momento, el compuesto  $\text{CaBaLaCu}_3\text{O}_{7-y}$  fue el primer material superconductor de simetría tetragonal que se sintetizó. Existía, no obstante, la posibilidad de que el material fuera ortorrómbico a nivel microscópico y que la simetría tetragonal fuera sólo "aparente", esto es, producto de una microestructura compleja.

Resulta importante destacar que el compuesto  $\text{CaBaLaCu}_3\text{O}_{7-y}$  presenta una serie de características estructurales y microestructurales muy interesantes. En este material, isoestructural con el  $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-y}$ , los iones  $\text{Y}^{3+}$  son formalmente sustituidos por iones  $\text{Ca}^{2+}$  en tanto que uno de los iones  $\text{Ba}^{2+}$  se sustituye por  $\text{La}^{3+}$ . El ión calcio es un candidato idóneo para sustituir al ytrio dada la similitud en radios iónicos para una coordinación dada [7]. Por su parte, la sustitución de bario por lantano ha sido ampliamente estudiada [8,9]. Sin embargo, existe cierta controversia en lo referente a la distribución de los cationes entre los diferentes sitios estructurales. Así, Keller-Beret et al. [10] han encontrado una ocupación mixta de las posiciones del ytrio por iones La(III) y Ca(II). En cualquier caso, sustituyendo  $\text{Y}^{3+}$  por  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Ba}^{2+}$  por  $\text{La}^{3+}$  es posible obtener materiales con idéntico contenido en oxígeno pero con valencia efectiva del cobre variando dentro de un amplio margen. Más aún, estas sustituciones catiónicas pueden crear algún tipo de superestructura por ordenamiento de los cationes y/o de los oxígenos [11].

## 2.-OBJETIVOS.

Como ya se ha comentado en la introducción de este capítulo, el compuesto  $\text{CaBaLaCu}_3\text{O}_{7-y}$  constituye un caso especial dentro de los materiales de la familia del "Ybacuo" permitiendo el estudio de una serie de características esenciales de estas fases relacionadas con la superconductividad a alta temperatura. Los objetivos concretos del trabajo presentado a continuación se centran en:

- Crecimiento de cristales de la fase  $\text{CaBaLaCu}_3\text{O}_{7-y}$ .
- Estudio estructural por difracción de rayos-x sobre monocristal.
- Estudio de la microestructura por difracción de electrones y microscopía electrónica de dichos cristales.
- Estudio por difracción de neutrones sobre polvo.

### 3.-RESULTADOS Y DISCUSION.

#### 3.1.-Síntesis de muestras.

##### 3.1.1.-Muestras policristalinas.

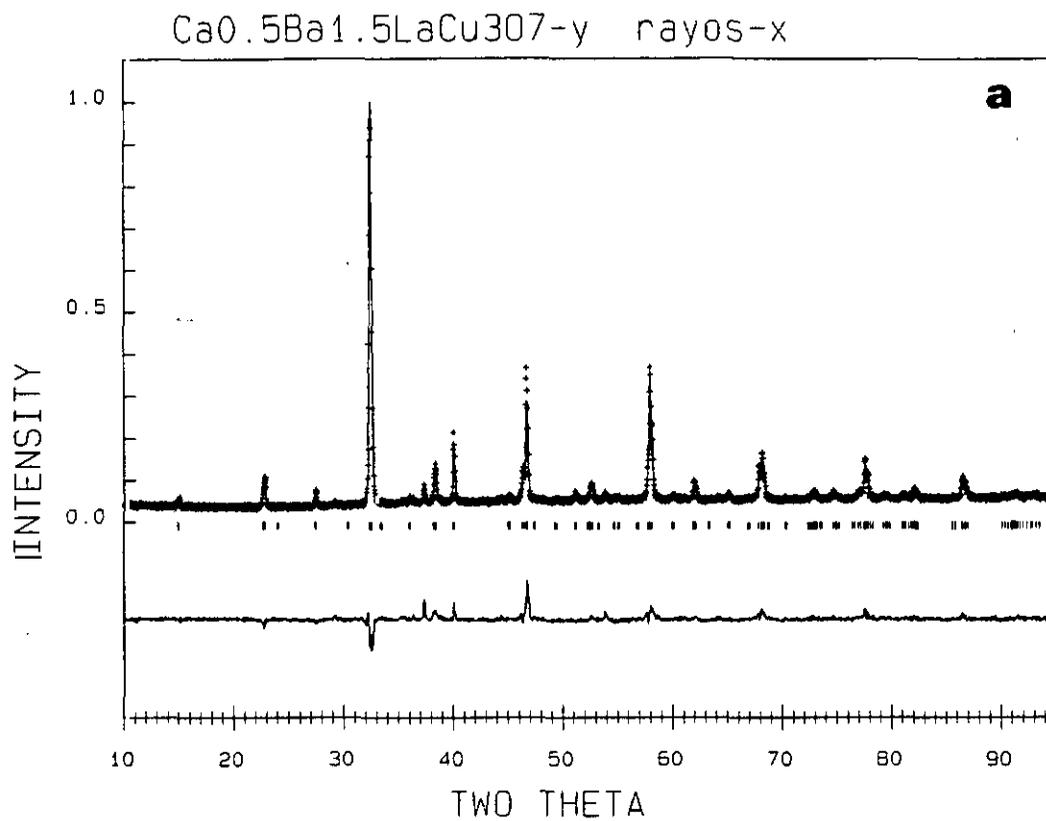
Las muestras empleadas en la realización de los experimentos de difracción de neutrones se prepararon con composiciones nominales idénticas a las de los cristales, pero libres de contaminantes. El método empleado fue la síntesis cerámica tradicional utilizando compuestos de pureza analítica:  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{BaCO}_3$  y  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . A continuación fueron sometidas a un tratamiento en atmósfera de oxígeno puro durante 48 horas a una temperatura de 773 K a partir de la cual se enfrió lentamente el horno manteniendo en todo momento una corriente de oxígeno.

Las figuras 2.3.a y 2.3.b muestran los diagramas de difracción de rayos-x experimentales y calculados para materiales de composición nominal  $\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_{1.5}\text{La}_{1.0}\text{Cu}_3\text{O}_y$  y  $\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_{1.0}\text{La}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_y$  respectivamente. Las muestras obtenidas son monofásicas y están bien cristalizadas.

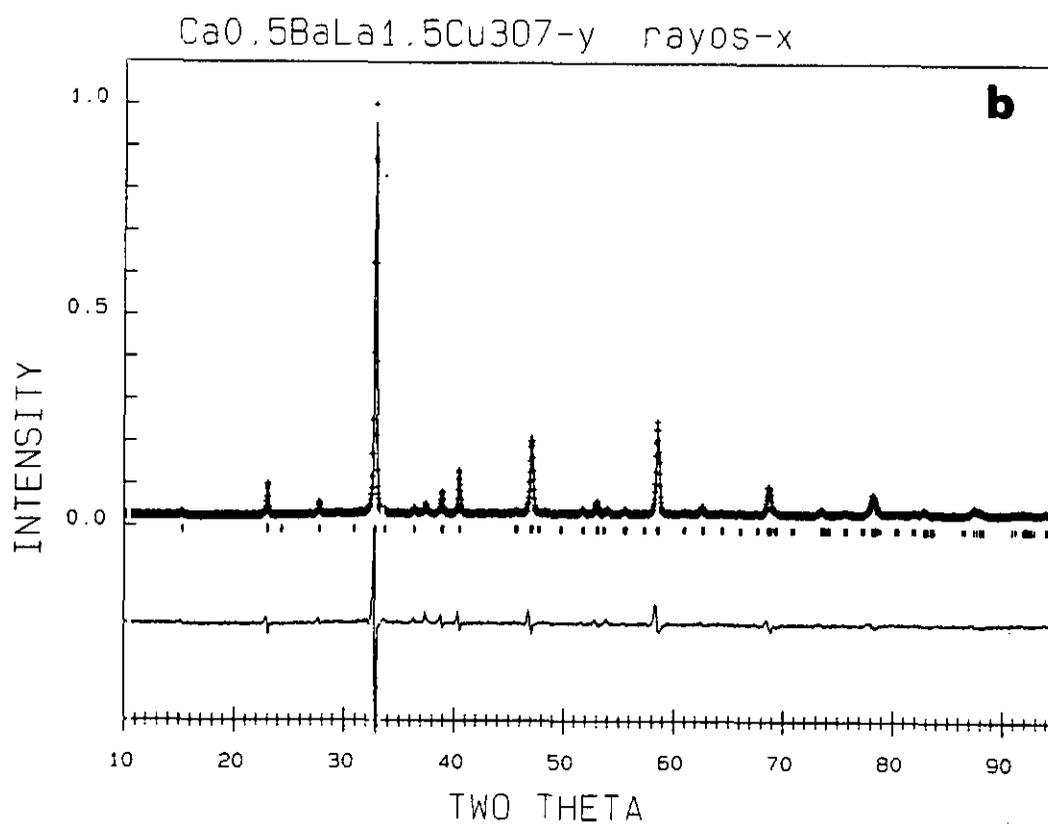
##### 3.1.2.-Crecimiento de cristales.

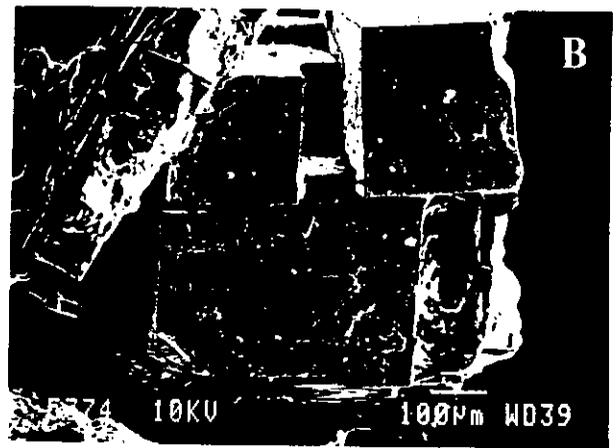
Los cristales de esta fase fueron crecidos aplicando el método de flujo descrito en el capítulo 1 de esta Memoria y en las referencias [12,13]. Se han empleado reactivos de pureza analítica y como fuente de calcio se ha utilizado el oxalato cálcico que por descomposición da lugar al correspondiente carbonato y éste a su vez al óxido. Debido al carácter refractario del óxido de calcio y a la necesidad de disponer de una fase líquida, fue necesario subir la temperatura máxima de síntesis hasta 1473 K. El resto de las condiciones de crecimiento aparecen en la tabla 1.I del capítulo 1. Los cristales obtenidos por enfriamiento lento de este fundido se muestran en la figura 2.4.

Al igual que sucede en otros cristales de la familia del Ybaco la morfología parece estar condicionada por el tipo de crisol empleado. Así, usando crisoles de alúmina sinterizada se obtienen cristales laminares (figura 2.4.a), debido a que el fundido moja la

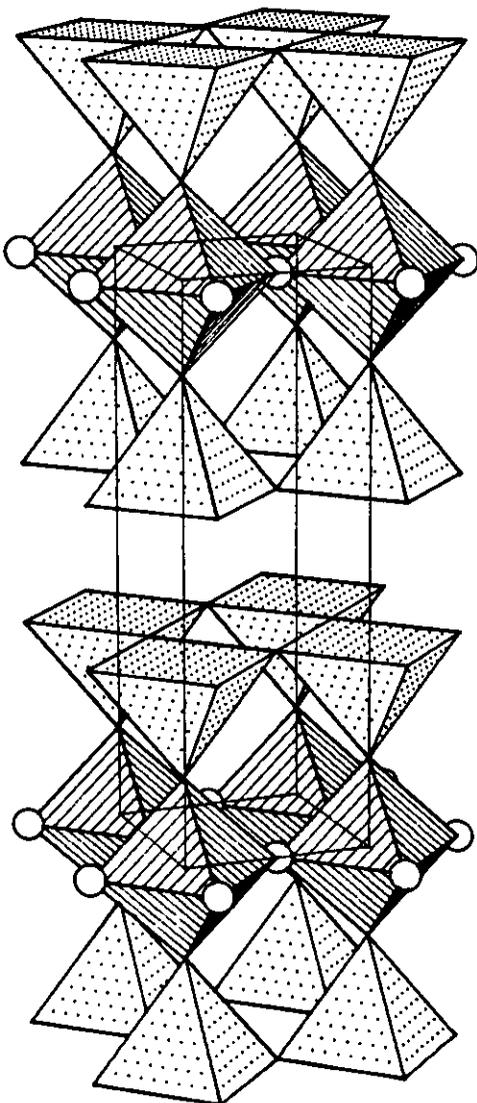


**Figura 2.3: Diagrama de difracción de rayos-x de polvo de los materiales (a)  $\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_{1.5}\text{LaCu}_3\text{O}_y$ , y (b)  $\text{Ca}_{0.5}\text{BaLa}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_y$**





**Figura 2.4: Micrografía SEM de cristales de la fase  $(\text{CaBaLa})\text{Cu}_3\text{O}_7$  crecidos en crisoles de alúmina sinterizada (a), y de platino (b). Nótese la diferente morfología de unos y otros cristales. Como consecuencia del ataque del crisol los cristales están contaminados con aluminio o platino.**



**Figura 2.6: Representación de la celda unidad del YbaCuO en el cual se ha producido la sustitución del Cu(1) por un ión con tendencia a la coordinación octaédrica (como por ejemplo  $\text{Al}^{+3}$  o  $\text{Pt}^{+4}$ ). En estos casos se ha de producir la ocupación de las posiciones aniónicas generalmente vacantes en la fase estequiométrica dando lugar a materiales con contenidos en oxígeno superiores a 7. Unidades como las representadas en la figura pueden encontrarse aisladas en el material o bien formando racimos ("clusters") o acomodadas en las fronteras de macla.**

alúmina y sube por capilaridad por las paredes del crisol, de este modo la velocidad de crecimiento en la dirección perpendicular a la superficie del fundido está fuertemente limitada.

Por otra parte, cuando se usan crisoles de platino pueden encontrarse dos morfologías: (1) laminillas de color negro con brillo metálico en la superficie del fundido, (2) cristales prismáticos (figura 2.4.b) adheridos a las paredes del crisol. En este caso pueden formarse cristales máscicos ya que durante todo el proceso de crecimiento existe suficiente cantidad de fase líquida. Las dimensiones máximas de estos cristales son  $2 \times 2 \times 0.2 \text{ mm}^3$  para las laminillas y  $1 \times 1 \times 0.5 \text{ mm}^3$  para los prismas.

En general, los flujos utilizados en estos crecimientos reaccionan con el crisol; por ello los cristales obtenidos están en general contaminados, y su fórmula debe escribirse como:  $(\text{CaBaLa})_3(\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x)_3\text{O}_{7-y}$  (M=Al y Pt). El análisis químico cuantitativo realizado utilizando la técnica EDS permite obtener las composiciones promedio siguientes:  $\text{Ca}_{0.55(3)}\text{Ba}_{1.4(1)}\text{La}_{1.0(1)}\text{Cu}_{2.38(2)}\text{Al}_{0.62(2)}\text{O}_y$  para los crecidos en alúmina y  $\text{Ca}_{0.50(3)}\text{Ba}_{1.0(1)}\text{La}_{1.5(1)}\text{Cu}_{2.8(1)}\text{Pt}_{0.2(1)}\text{O}_y$  para aquéllos obtenidos en crisol de platino. Los promedios se han realizado sobre cinco cristales tomando lecturas en cinco puntos diferentes de cada cristal. Se han encontrado fluctuaciones importantes en la composición de los cristales al pasar de un punto a otro, observándose diferencias en el contenido en bario y lantano típicamente del orden del 10%-20%. Es, así mismo, notable el que los contenidos promedio totales de bario y lantano sean diferentes para los cristales crecidos en alúmina y los crecidos en platino, en tanto que el contenido en calcio es idéntico (dentro del error experimental).

Por otra parte, no es posible obtener el contenido en oxígeno por esta técnica, y así se indica en las fórmulas dadas.

### 3.2.-Caracterización de las muestras.

#### 3.2.1.-Análisis termogravimétrico (ATG).

El contenido en oxígeno de los cristales obtenidos ha sido determinado por ATG, empleando una atmósfera reductora de composición 10% H<sub>2</sub>/ 90% N<sub>2</sub> y una velocidad de barrido de 10 grados/minuto. La figura 2.5 muestra los diagramas de estos análisis termogravimétricos cuyos resultados aparecen en la tabla 2.I. Los comportamientos de las muestras son diferentes ya que sus composiciones también lo son; las reacciones que tienen lugar son:

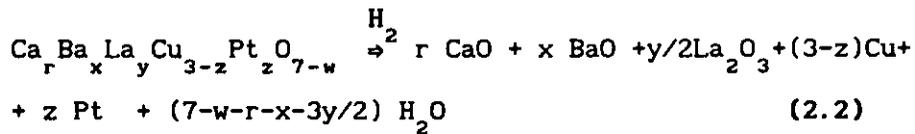
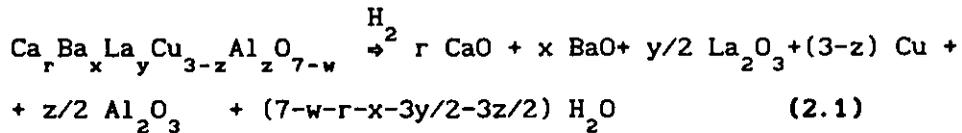
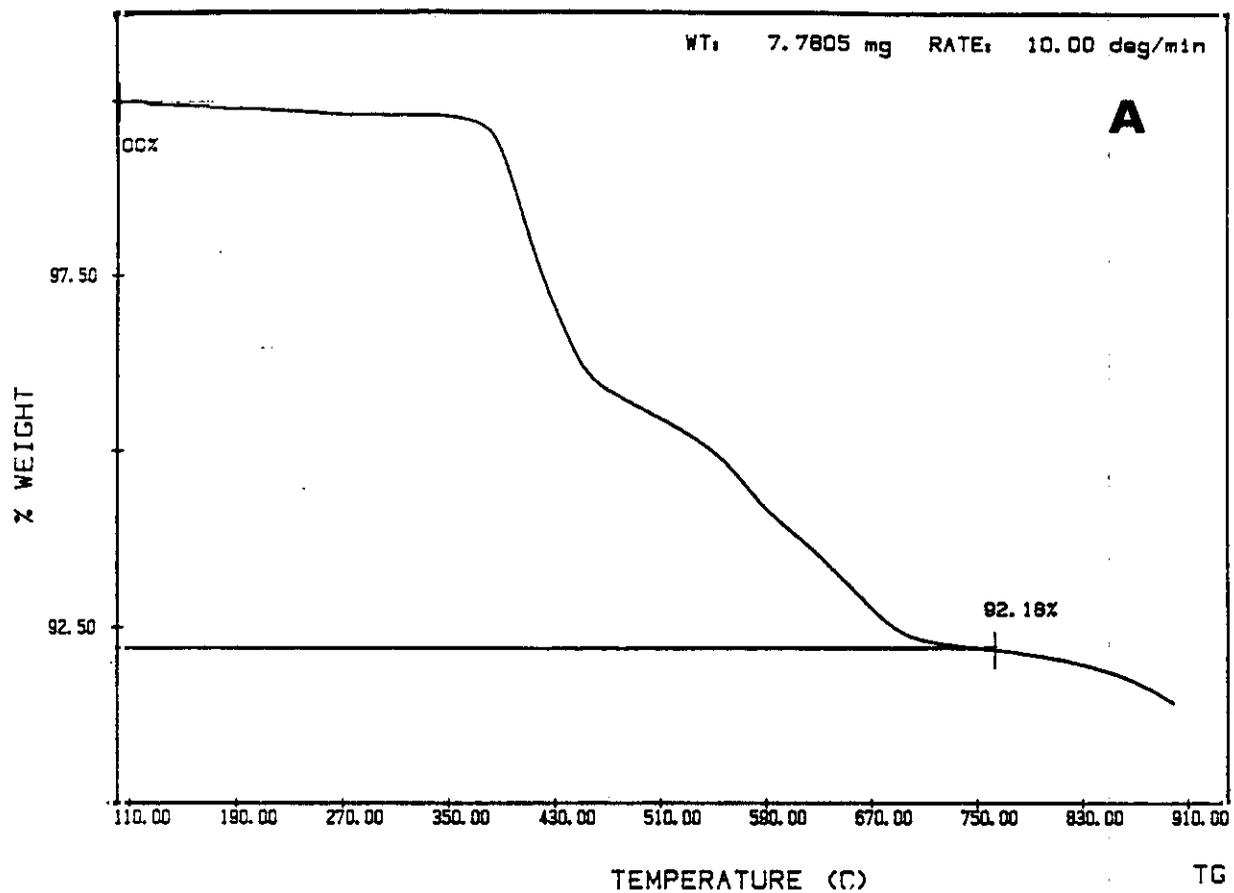


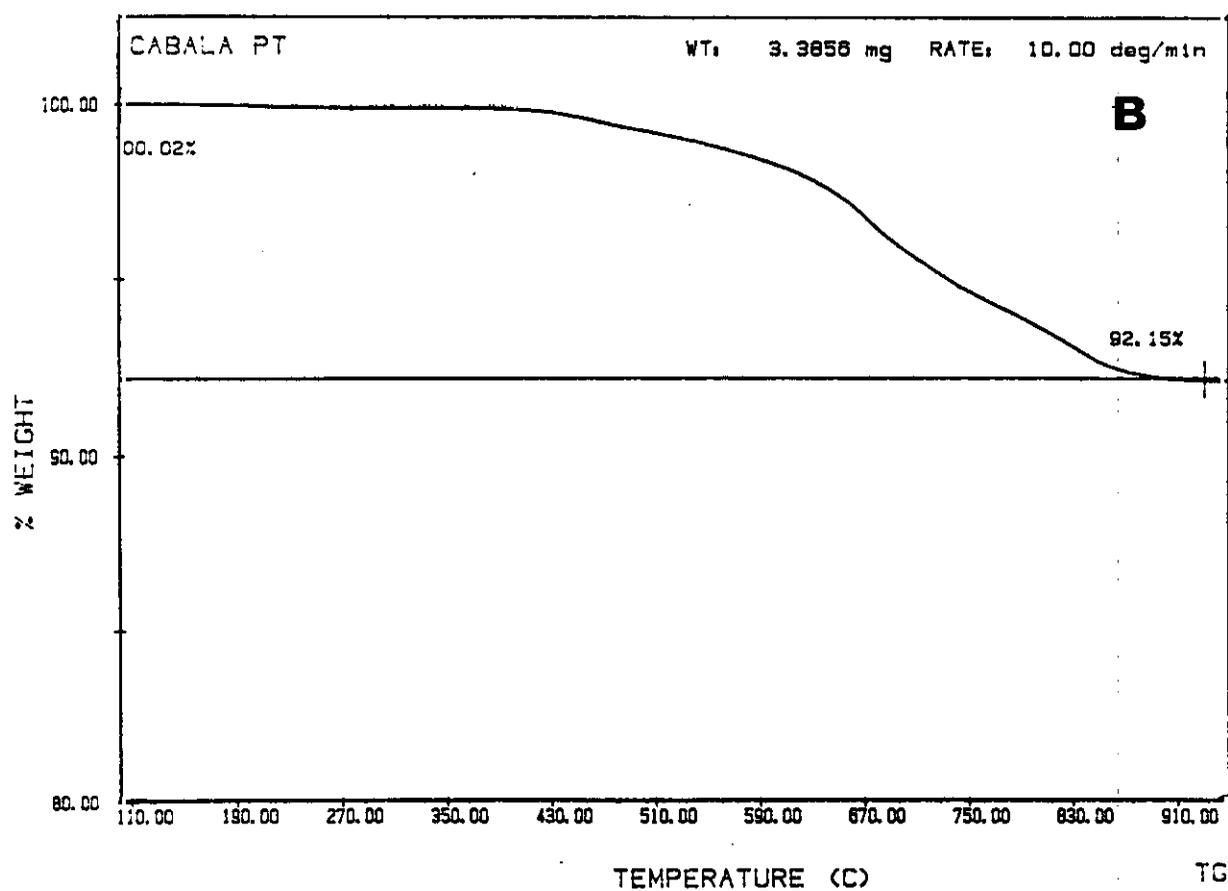
Tabla 2.I: Resultados de ATG de (CaBaLa)<sub>3</sub>(Cu<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>)<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub>

Muestra	Inicio Etapa	Final Etapa	Δ(%)	Composición Inicial	Composición Final
M <sub>x</sub> =Pt 0.2 cristales	≈673 K	≈1183 K	7.84	Ca <sub>0.5</sub> Ba <sub>1.0</sub> La <sub>1.5</sub> Cu <sub>2.8</sub> Pt <sub>0.2</sub> O <sub>7.17(1)</sub>	CaO, BaO, La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Cu, Pt
M <sub>x</sub> =Al 0.62 cristales	≈670 K	≈1183 K	7.81	Ca <sub>0.55</sub> Ba <sub>1.4</sub> La <sub>1.0</sub> Cu <sub>2.38</sub> Al <sub>0.62</sub> O <sub>7.49(1)</sub>	CaO, BaO, La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Cu, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Debido a la composición tan compleja de estos materiales no es posible, en las condiciones experimentales utilizadas, identificar fases intermedias en el proceso de reducción. Sólo es posible determinar el contenido en oxígeno total del material de partida. La reducción de los cristales no comienza hasta unos 673 K y termina a ≈1200 K. La difusión de oxígeno en los monocristales es un proceso más difícil que en polvo, de ahí las altas temperaturas de reacción.



**Figura 2.5: (a) parte superior, diagrama de ATG de monocristales de la fase  $(\text{CaBaLa})\text{Cu}_3\text{O}_y$  crecidos en crisol de alúmina; (b) parte inferior, diagrama de ATG de monocristales de la misma fase crecidos en platino.**



Por otra parte, el contenido en oxígeno de las muestras policristalinas ha sido determinado por el ajuste del diagrama de difracción de neutrones.

### 3.2.2.-Difracción de rayos-x sobre monocristal.

Las condiciones experimentales empleadas para la determinación de la estructura de las fases  $(\text{CaBaLa})_3(\text{Cu}_{1-x}\text{M})_3\text{O}_{7-y}$  (M=Al y Pt) aparecen recogidas en la tabla 2.II.

Tabla 2.II: Condiciones experimentales en la determinación estructural de las fases  $(\text{CaBaLa})_3(\text{Cu}_{1-x}\text{M})_3\text{O}_{7-y}$  (M= Al y Pt)

	$(\text{CaBaLa})_3(\text{CuAl})_3\text{O}_y$	$(\text{CaBaLa})_3(\text{CuPt})_3\text{O}_y$
a(A)	3.8970(2)	3.891(1)
b(A)	3.8970(2)	3.891(1)
c(A)	11.573(4)	11.675(5)
V(A <sup>3</sup> )	175.8(3)	176.8(5)
G.E.	P4/mmm	P4/mmm
Z(formulas/celda)	1	1
Aparato	NONIUS-ENRAF CAD-4	
Longitud de onda	Mo K <sub>α</sub> monocromatizada con grafito, 0.7107 Å	
2θ(max.),	90°	90°
sen(θ)/λ (max.)	0.904 Å <sup>-1</sup>	0.904 Å <sup>-1</sup>
N° reflexiones unicas	339	339
Forma y tamaño del cristal	Regular 0.11x0.09x0.07 mm <sup>3</sup>	Regular 0.12x0.10x0.09 mm <sup>3</sup>
Corrección absorción	Empírica	Empírica
N° parámetros refinados	21	21
R <sub>B</sub>	5.5%	7.5%

Para el refinamiento de la estructura de estos materiales se ha tomado como modelo de partida el propuesto por Tokura et al [6], con el calcio en los sitios 1d y el bario y el lantano en los sitios 2h (denominaciones de los sitios cristalográficos dentro del grupo P4/mmm). Sin embargo, este patrón de ocupación da lugar a una estequiometría que no se corresponde con las composiciones

determinadas experimentalmente por EDS. Se ensayaron diferentes distribuciones de estos cationes obteniéndose en cada caso como mejor ajuste aquél que daba lugar a una composición muy próxima a la obtenida experimentalmente. A pesar de ello, no se obtuvieron valores de los índices de acuerdo aceptables hasta que se consideró una ocupación parcial de las posiciones del cobre por iones aluminio o platino respectivamente. De nuevo el mejor ajuste es el que corresponde a la composición experimental. Las composiciones obtenidas del ajuste de los datos de difracción de rayos-x son:

Ca<sub>0.53(2)</sub>Ba<sub>1.4(1)</sub>La<sub>1.0(1)</sub>Cu<sub>2.4(1)</sub>Al<sub>0.6(1)</sub>O<sub>6.7(2)</sub> y  
 Ca<sub>0.50(2)</sub>Ba<sub>1.0(1)</sub>La<sub>1.5(1)</sub>Cu<sub>2.8(1)</sub>Pt<sub>0.2(1)</sub>O<sub>6.5(2)</sub> que están en buen acuerdo con los resultados obtenidos por EDS y con los aportados por Keller-Beret et al. [10] que indican que el contenido máximo de calcio en estas fases está en torno a 0.5.

En las tablas 2.III y 2.IV se recogen los parámetros estructurales de los cristales contaminados con aluminio y platino, así como las distancias metal-oxígeno más significativas.

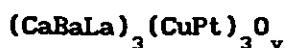
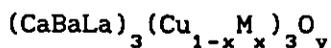
Tabla 2.III: Parámetros estructurales para  $(\text{CaBaLa})_3(\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x)_3\text{O}_y$   
 $(\text{CaBaLa})_3(\text{CuAl})_3\text{O}_y$

Atomo	sitio	x	y	z	ocupación
Cu(1), Al	1a	0.0	0.0	0.0	0.42(2), 0.58(2)
Cu(2)	2g	0.0	0.0	0.3530(2)	1.00
Ca, La	1d	1/2	1/2	1/2	0.53(1), 0.47(1)
Ba+La	2h	1/2	1/2	0.1909(2)	1.00
O(1)	2g	0.0	0.0	0.154(4)	0.99(1)
O(2)	4i	0.0	1/2	0.362(1)	1.00
O(3)	2f	0.0	1/2	0.0	0.348(4)

Composición: Ca<sub>0.53</sub>Ba<sub>1.4</sub>La<sub>1.0</sub>Cu<sub>2.4</sub>Al<sub>0.6</sub>O<sub>6.7</sub>

a = 3.8970(2)Å, c = 11.573(4)Å, R = 5.5 % G.E. P4/mmm

Tabla 2.III (cont.): Parámetros estructurales para



Atomo	sitio	x	y	z	ocupación
Cu(1), Pt	1a	0.0	0.0	0.0	0.90(1), 0.10(1)
Cu(2), Pt	2g	0.0	0.0	0.3496(3)	0.95(2), 0.05(2)
Ca, La	1d	1/2	1/2	1/2	0.25(2), 0.75(2)
(Ba+La), Ca	2h	1/2	1/2	0.1842(2)	0.88(1), 0.12(1)
O(1)	2g	0.0	1/2	0.163(2)	0.89(2)
O(2)	4i	0.0	1/2	0.365(1)	1.00
O(3)	2f	0.0	1/2	0.0	0.348(4)

Composición:  $\text{Ca}_{0.50}\text{Ba}_{1.0}\text{La}_{1.5}\text{Cu}_{2.8}\text{Pt}_{0.3}\text{O}_{6.5}$

$a = 3.891(1)\text{Å}$ ,  $c = 11.675(5)\text{Å}$ ,  $R = 7.5\%$  G.E. P4/mmm

Debido al limitado número de reflexiones únicas medidas no es posible obtener factores térmicos suficientemente significativos, por lo cual no aparecen en la tabla 2.III.

Tabla 2.IV: Distancias metal-oxígeno más significativas en las fases  $(\text{CaBaLa})_3(\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x)_3\text{O}_y$

$(\text{CaBaLa})_3(\text{CuAl})_3\text{O}_y$	$(\text{CaBaLa})_3(\text{CuPt})_3\text{O}_y$
Cu(1), Al-O(1) 1.78(1) x 2 -O(3) 1.95(2) x 2	Cu(1), Pt -O(1) 1.90(1) x 2 -O(3) 1.95(1) x 2
Cu(2) -O(1) 2.30(1) x 1 -O(3) 1.95(1) x 4	Cu(2), Pt -O(1) 2.18(2) x 1 -O(2) 1.95(2) x 4
Ca, La -O(2) 2.52(1) x 8	Ca, La -O(2) 2.50(2) x 8
Ba+La -O(1) 2.79(1) x 4 -O(2) 2.78(1) x 4 -O(3) 2.95(2) x 2	(Ba+La), Ca -O(1) 2.76(2) x 4 -O(2) 2.87(1) x 4 -O(3) 2.90(2) x 2

La estructura promedio es la del Ybaco, tanto para los cristales contaminados con aluminio como con platino, pero la simetría es tetragonal con grupo espacial P4/mmm.

Sin embargo, existen notables diferencias entre ambos tipos de cristales. Tal vez, la más clara sea la diferente composición; los contenidos de Ba y La son significativamente distintos, mientras el de

calcio es idéntico para ambos alcanzando el límite de 0.5 propuesto por otros autores [10]. A pesar de que el contenido en calcio es análogo en ambos tipos de cristales se observa una muy distinta distribución de estos cationes. En la fase dopada con aluminio los iones  $\text{Ca}^{2+}$  sólo ocupan las posiciones (1/2 1/2 1/2), que son las ocupadas por la tierra rara en los compuestos de la familia del Ybaco. Por otra parte, en los cristales que contienen platino se distribuye a partes iguales entre esa posición y las del bario.

Como es sabido, los iones La(III) y Ba(II) son indistinguibles por difracción de rayos-x, lo que impide determinar la distribución exacta de dichos cationes entre las diferentes posiciones de la estructura. Sin embargo si se acepta que el bario no ocupa la posición del ytrio en el Ybaco, con lo que este sitio sólo estará ocupado por Ca y La, es posible estimar de un modo trivial las ocupaciones de todos los sitios cristalográficos de la estructura.

Según los datos de la tabla 2.V los iones La(III) tendrían una fuerte tendencia a ocupar el sitio 1d (posición del ytrio en el Ybaco, sitio 1h en el grupo ortorrómbico Pmmm) ya que es ésta la posición electrostáticamente más favorable. Sin embargo, la ocupación de esta posición exclusivamente por lantano supone desplazar los iones  $\text{Ca}^{2+}$  a los sitios 2h (posiciones del bario, sitios 2t en el grupo Pmmm) que son cavidades demasiado grandes para estos cationes lo que originaría tensiones en el material.

Tabla. 2.V: Potenciales de sitio calculados para la estructura "ideal" del material  $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_7$ . Se incluyen las distancias promedio metal-oxígeno.

Atomo	carga	sitio	x	y	z	Pot(eV)	$\bar{d}_{\text{M-O}}$ (Å)
Y	3+	1h	1/2	1/2	1/2	-33.3	2.394
Ba	2+	2t	1/2	1/2	0.184	-17.2	2.858
Cu(1)	3+	1a	0	0	0	-29.7	1.888
Cu(2)	2+	2q	0	0	0.355	-28.9	2.015
O(1)	2-	2q	0	0	0.158	+23.4	—
O(2)	2-	2s	1/2	0	0.378	+18.9	—
O(3)	2-	2r	0	1/2	0.377	+18.8	—
O(4)	2-	1e	0	1/2	0	+26.9	—

Se ha utilizado para el cálculo la distribución de la carga que se muestra y los parámetros estructurales aportados por Capponi et al [14]. Los valores obtenidos están de acuerdo con los publicados por O'Keefe [15].

Se llega, pues, a una situación de compromiso en la que los sitios 1d están ocupados por Ca(II) y La(III) y los sitios 2h por Ba(II) y La(III). La distribución de los cationes entre los diferentes sitios es función del contenido en lantano del material. Cuando éste aumenta puede tener lugar un desplazamiento parcial de iones calcio hacia las posiciones del bario. La inestabilización de la estructura por las tensiones locales creadas se ha de ver compensada por un aumento en la contribución electrostática a la energía reticular del material.

Estas tensiones estructurales presentes en el material se ponen de manifiesto en el cálculo de las valencias de enlace de los iones de la estructura. En la tabla 2.VI aparecen los valores obtenidos por aplicación del método de Brown y Altermatt [16,17] utilizando las distancias de la tabla 2.IV. La gran diferencia entre la valencia calculada y el estado formal de oxidación para los iones lantano y calcio en los sitios 2h (posiciones del bario) ponen de manifiesto la presencia de fuertes tensiones o distorsiones locales existentes en torno a estos cationes. Tales tensiones vendrán provocadas por las diferencias de tamaño entre los iones  $Ba^{2+}$  por una parte y los cationes  $La^{3+}$  y  $Ca^{2+}$  por otra [7].

Otro aspecto fundamental es el contenido y distribución del elemento contaminante. Así, el aluminio entra en mayor cantidad que el platino en la estructura. Sin embargo, mientras que el platino se distribuye entre las posiciones del Cu(1) (sitio cristalográfico 1a que forma parte de las cadenas Cu-O) y las del Cu(2) (sitio 2g, plano  $CuO_2$ ), el aluminio sólo ocupa posiciones del Cu(1), lo que está de acuerdo con lo observado por otros autores [18]. La incorporación a la estructura de un catión con carga superior a dos puede tener lugar por dos procesos diferentes: en el primero la necesaria compensación de carga se logra por incorporación al material de un exceso de oxígeno, mientras que en el segundo se produce la formación de vacantes de cobre. Según los cálculos de Baetzold [19] el primero de estos procesos es exotérmico, en tanto que el segundo resulta endotérmico. Más aún, estos mismos cálculos ponen de manifiesto que los iones trivalentes (entre ellos el  $Al^{3+}$ ) muestran una clara tendencia a ocupar las posiciones del Cu(1) (cadenas). Es importante destacar que en los cálculos del citado autor se supone un sistema diluido, esto

es, con una baja concentración de defectos y sin interacción entre ellos. Sin duda tales interacciones han de existir para grados de sustitución tan altos como los encontrados en nuestros cristales (el 20% del cobre total es sustituido por aluminio). Por otra parte la incorporación de iones tetravalentes es un proceso endotérmico tanto en las posiciones Cu(1) como en las Cu(2). De este modo cabe esperar que el grado de sustitución de cobre por platino sea pequeño y que no exista preferencia clara por ninguna de las posiciones; de hecho la incorporación de iones tetravalentes a la estructura del Ybaco es posible gracias a la contribución entrópica que puede ser muy importante a la temperatura de síntesis.

El entorno de coordinación plano-cuadrado que tendrían los iones  $\text{Al}^{3+}$  en las posiciones del Cu(1) es desconocido para este ión, sin embargo, puede completarse hasta un entorno de coordinación octaédrico característica de los iones aluminio -situados en la posición (000)- si consideramos la existencia de oxígenos extra en las posiciones vacías adyacentes  $(\frac{1}{2} \ 0 \ 0)$  (figura 2.6). Esto puede explicar el aumento observado del parámetro  $a$  con respecto al obtenido para un material de idéntica composición pero libre de aluminio (3.897 Å y 3.8846 Å respectivamente, ver apartado 3.2.3). A este respecto es destacable que la suma de las valencias de enlace (SVE) calculada para los iones aluminio (tabla 2.VI) es sólo de 2.3. Sin embargo, si se tiene en cuenta una coordinación octaédrica se calcula un valor de 3.1, sin duda más verosímil para iones  $\text{Al}^{3+}$  que el obtenido previamente. Parece, pues, razonable la existencia de unidades  $[\text{AlO}_6]$  que, dado el alto contenido en aluminio de los cristales, cabe pensar se encuentren formando cúmulos ("clusters"). Se ha sugerido [20] que una coordinación octaédrica del aluminio se puede completar con facilidad en las fronteras de macla a lo largo de los planos (110). Si se acepta esta hipótesis, considerando la composición de nuestros cristales, puede estimarse un tamaño de dominio del orden de 15 Å de diámetro. Este tamaño resulta extremadamente pequeño teniendo en cuenta los parámetros de red ( $a \approx 3.8$  Å y  $c = 11.6$  Å).

Por otra parte, la presencia de los pequeños cationes Al(III) justifica la contracción del eje  $c$  que tiene un tamaño de 11.7217(5) Å en un material análogo libre de contaminación (ver apartado 3.2.3) frente a 11.573(4) Å para los cristales contaminados.

Tabla 2.VI: Suma de valencias de enlace calculadas para los cationes presentes en las fases  $(\text{CaBaLa})_3(\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x)_3\text{O}_y$  (M= Al, Pt).

$(\text{CaBaLa})_3(\text{CuAl})_3\text{O}_y$			$(\text{CaBaLa})_3(\text{CuPt})_3\text{O}_y$		
Atomo	sitio	$\Sigma V$	Atomo	sitio	$\Sigma V$
Cu(1) Al	1a	2.5(1)	Cu(1) Pt	1a	2.1(1)
		2.3(1)			3.7(1)
Cu(2)	2g	2.2(1)	Cu(2) Pt	2g	2.3(2)
					3.7(2)
Ca La	1d	1.8(2)	Ca La	1d	1.9(2)
		3.1(2)			3.3(2)
Ba La	2h	2.4(2)	Ba La Ca	2h	2.3(2)
		1.8(2)			1.7(2)
					1.0(2)

Los cálculos de la suma de las valencias de enlace para los iones platino sugieren que se trata de cationes en estado de oxidación (IV), tanto los situados en las posiciones Cu(1) (cadenas Cu-O) como los que ocupan posiciones Cu(2) (planos basales de las pirámides  $\text{CuO}_5$ ). Como quiera que los óxidos de Pt(IV) presentan como característica común más sobresaliente el entorno de coordinación octaédrico, (más o menos distorsionado por compartición de caras, aristas o vértices) [21], y que tanto en las posiciones Cu(1) como Cu(2) puede completarse una coordinación octaédrica (por ocupación de las posiciones vacías  $(1/2 \ 0 \ 0)$  o  $(0 \ 0 \ \approx 1/2)$  respectivamente), no resulta sorprendente que en efecto existan unidades  $[\text{PtO}_6]$  en el cristal. La distribución del platino entre los sitios Cu(1) y Cu(2) junto con la tendencia a la coordinación octaédrica del platino, provocan un aumento significativo tanto del eje a como del c con respecto a los parámetros de un material análogo libre de contaminación:  $a=3.8659(1)$  Å y  $c=11.5835(6)$  Å para la fase libre de platino (ver apartado 3.2.3) mientras que  $a=3.891(1)$  Å y  $c=11.675(5)$  Å para los cristales contaminados.

Las sumas de valencias de enlace obtenidas para los iones cobre en general son próximas a +2; el valor anormalmente alto (2.5) que se calcula para los Cu(1) en los cristales contaminados con aluminio se debe, sin duda, a las distorsiones provocadas en su

entorno de coordinación por la incorporación del ión  $\text{Al}^{3+}$  en la misma posición. En general, si un ión es demasiado grande para la cavidad que ocupa se obtiene un valor excesivamente alto de la valencia calculada con respecto al estado de oxidación formal del dicho ión. Lo contrario también es cierto [17].

Vemos, pues, que el estudio de la estructura de los compuestos  $(\text{CaBaLa})_3(\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x)_3\text{O}_{7-y}$  ( $\text{M} = \text{Al}, \text{Pt}$ ) por difracción de rayos-x sobre monocristal deja sin aclarar una serie de aspectos estructurales importantes como, por ejemplo: el contenido en oxígeno, la distribución catiónica entre los sitios cristalográficos, la microestructura (origen de la simetría tetragonal, presencia de maclas o cúmulos de iones contaminantes), etc.

Con el objeto de estudiar la distribución de los cationes, se han realizado experimentos de difracción de neutrones sobre muestras en polvo de la misma composición catiónica que los cristales previamente estudiados pero libres del elemento contaminante, esto es aluminio o platino. El empleo de técnicas de difracción de neutrones permite distinguir sin problemas entre bario y lantano (idénticos a los rayos-x) a la vez que hace posible la determinación del contenido en oxígeno (que tiene un poder de difusión muy bajo frente a los rayos-x lo que hace dificultoso el estudio de detalles estructurales relacionados con este elemento). Además, al estar estas muestras libres de ión contaminante se puede extraer cierta información sobre el papel desempeñado por los dopantes en las propiedades del material.

La ocupación mixta de varios sitios cristalográficos y la necesidad de acomodar los iones contaminantes pueden provocar que los cristales obtenidos muestren una compleja microestructura. En relación con esto, se ha apuntado como causa de la simetría pseudotetragonal observada en el compuesto  $\text{Ba}_2\text{Y}(\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_x)_3\text{O}_{7-y}$  ( $x \approx 0.10$ ) la formación de microdominios ortorrómbicos -con fronteras de dominio a lo largo de los planos (110)- provocados por la necesidad de acomodar los iones  $\text{Al}^{3+}$  en una coordinación octaédrica lo que se logra con facilidad en las fronteras de macla [20]. Hemos abordado el estudio microestructural de nuestros cristales por difracción de electrones (ED) y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución

(HREM).

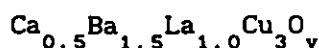
En los apartados 3.2.3 y 3.2.4 se presentan los resultados obtenidos en los experimentos de difracción de neutrones y microscopía electrónica respectivamente.

### 3.2.3.-Difracción de neutrones sobre polvo.

Los experimentos de difracción de neutrones sobre polvo han sido realizadas a temperatura ambiente usando el difractómetro D2B del Instituto Laue-Langevin de Grenoble operando en régimen alto flujo-baja resolución, seleccionando una longitud de onda de 1.5945 Å. Como portamuestras se utilizó una caña de vanadio de aproximadamente 1 cm de diámetro y 5 cm de longitud. Los datos fueron recogidos bajo control por monitor en intervalos de  $0.05^\circ$  en un rango angular de 5-150 grados  $2\theta$ .

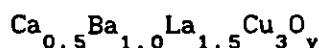
En la tabla 2.VII se recogen los parámetros estructurales obtenidos del ajuste de los diagramas de difracción de neutrones sobre polvo de las fases  $\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_{1.5}\text{La}_{1.0}\text{Cu}_3\text{O}_y$  y  $\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_{1.0}\text{La}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_y$ .

**Tabla 2.VII:** Parámetros estructurales obtenidos por difracción de neutrones para  $\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_{1.5}\text{La}_{1.0}\text{Cu}_3\text{O}_y$  y  $\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_{1.0}\text{La}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_y$



Atomo	sitio	x	y	z	ocupación
Cu(1)	1a	0.0	0.0	0.0	1.00
Cu(2)	2g	0.0	0.0	0.3496(2)	1.00
Ca, La	1d	1/2	1/2	1/2	0.36(1), 0.64(1)
Ba, La	2h	1/2	1/2	0.1841(4)	0.70(1), 0.30(1)
O(1)	2g	0.0	0.0	0.1573(5)	1.00
O(2)	4i	0.0	1/2	0.3646(3)	1.00
O(3)	2f	0.0	1/2	0.0	0.45(1)

Composición:  $\text{Ca}_{0.4(1)}\text{Ba}_{1.4(1)}\text{La}_{1.2(1)}\text{Cu}_3\text{O}_{6.9(1)}$ ,  $R_P=9.4$ ,  $R_{WP}=13.5$ ,  
 $a=3.8846(1)\text{Å}$ ,  $c=11.7217(5)\text{Å}$ , G.E. P4/mmm,  $R_{EXP}=3.05$ ,  $R_B=12.8$ ,  $\chi^2=19.5$   
 %(en peso)CaO $\approx$  6



Atomo	sitio	x	y	z	ocupación
Cu(1)	1a	0.0	0.0	0.0	1.00
Cu(2)	2g	0.0	0.0	0.3552(4)	1.00
Ca, La	1d	1/2	1/2	1/2	0.34(1) 0.66(1)
Ba, La, Ca	2h	1/2	1/2	0.1812(4)	0.53(1) 0.39(1) 0.08(1)
O(1)	2g	0.0	0.0	0.1620(6)	1.00
O(2)	4i	0.0	1/2	0.3640(5)	1.00
O(3)	2f	0.0	1/2	0.0	0.56(1)

Composición:  $\text{Ca}_{0.5(1)}\text{Ba}_{1.1(1)}\text{La}_{1.4(1)}\text{Cu}_3\text{O}_{7.1(1)}$ ,  $R_P=5.54$ ,  $R_{WP}=7.42$ ,  
 $a=3.8659(1)\text{Å}$ ,  $c=11.5835(6)\text{Å}$ , G.E. P4/mmm,  $R_{EXP}=4.16$ ,  $R_B=8.18$ ,  $\chi^2=3.19$   
 %(en peso)CaO $\approx$  6

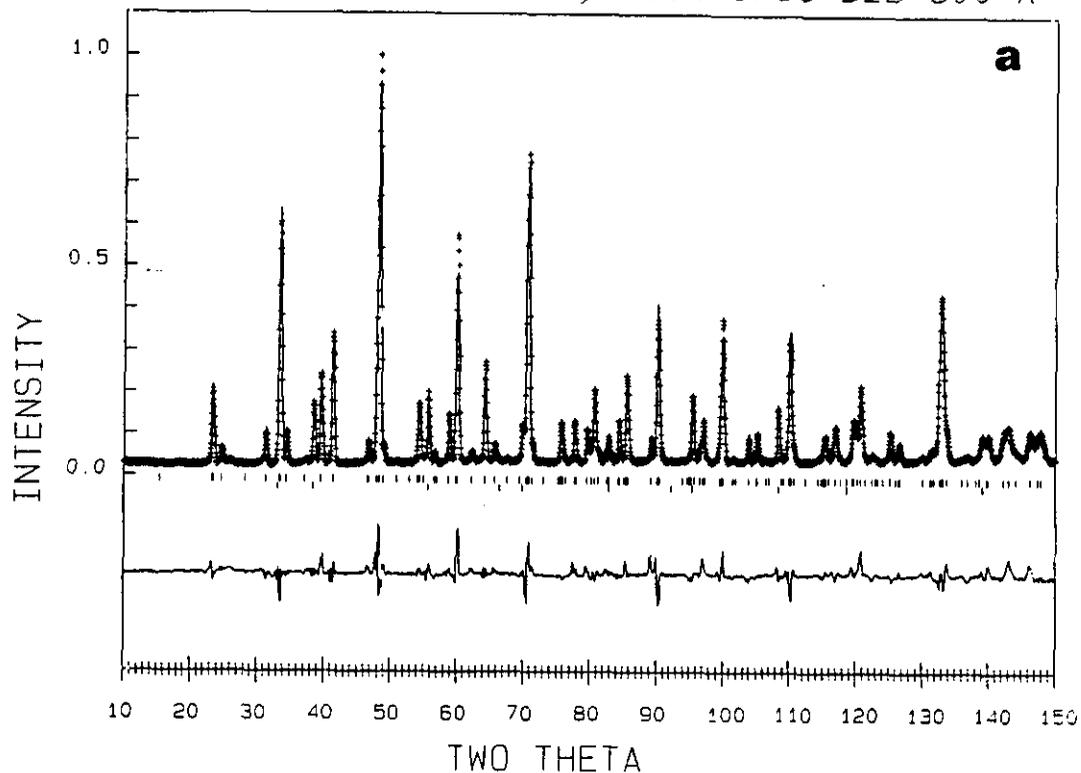
El primer aspecto relevante estriba en que ambos compuestos muestran simetría tetragonal al igual que observamos en los correspondientes monocristales. En éstos, la aparición de una simetría tetragonal podría estar relacionada con la presencia en la estructura de cationes contaminantes y con su acomodación en fronteras de macla de modo que los cristales serían en realidad pseudotetragonales. El hecho de que muestras de composición análoga a las de los cristales pero libres de contaminantes presenten una simetría tetragonal sugiere que la tetragonalidad es una característica inherente a estos materiales. En concreto pudiera estar relacionado con la compleja distribución catiónica en los diferentes sitios cristalográficos, como veremos más adelante.

Las composiciones reales determinadas por el ajuste de los diagramas de difracción de neutrones son bastante próximas a las nominales. Para el material de alto contenido en lantano las composiciones nominal y real coinciden dentro del error experimental. Por su parte en la muestra con alto contenido en bario se observa un ligero defecto en este elemento y un exceso en lantano con respecto a la composición nominal. En este punto cabe recordar que en el diagrama de difracción de neutrones de esta muestra (figura 2.7.a) se observa la presencia de algunos picos correspondientes a óxido de calcio no detectado por rayos-x. Las proporciones relativas de ambas fases en las diferentes muestras aparecen indicadas en la tabla 2.VII.

Por otra parte los contenidos en oxígeno que aparecen en la tabla 2.VII son bastante más realistas que los obtenidos por difracción de rayos-x (tabla 2.III). Así el material con mayor contenido en La(III) presenta una estequiometría de oxígeno también mayor, como requiere la electroneutralidad del material.

Además del contenido en oxígeno otro aspecto para el cual resulta conveniente el uso de neutrones es la determinación de la distribución catiónica. A este respecto es interesante señalar que, de acuerdo con los resultados de la tabla 2.VII, la ocupación de los sitios 1d (posiciones del ytrio en el Ybaco) es idéntica (dentro del error experimental) para ambos materiales estudiados; en el caso del compuesto  $\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_{1.5}\text{La}_{1.0}\text{Cu}_3\text{O}_y$  es muy diferente de la obtenida por difracción de rayos-x sobre monocristal (tabla 2.III). Como ya se comentó al analizar los resultados de la difracción de rayos-x, si el único factor a tener en cuenta a la hora de considerar las ocupaciones de las diferentes posiciones de la estructura fuera el maximizar la energía coulombiana, los sitios 1d deberían estar ocupados completamente por iones  $\text{La}^{3+}$  (ver tabla 2.V). Sin duda otros factores, como por ejemplo relajaciones locales de la estructura, han de tener cierta importancia. A este respecto es notable que las distancias metal-oxígeno en los compuestos libres de contaminantes, (tabla 2.VIII), no difieran significativamente de las obtenidas para los cristales dopados (tabla 2.IV). Únicamente existen diferencias importantes para los iones cobre, ya que en las muestras en polvo no comparten sus posiciones con iones de aluminio o de platino.

Ca<sub>0.5</sub>Ba<sub>1.5</sub>LaCu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> neutrones D2B 300 K



**Figura 2.7** Diagrama de difracción de neutrones de polvo de los materiales (a) Ca<sub>0.5</sub>Ba<sub>1.5</sub>LaCu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>, y (b) Ca<sub>0.5</sub>BaLa<sub>1.5</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>. En ambos casos la segunda fase detectada es CaO que se encuentra en una proporción aproximada del 6%.

Ca<sub>0.5</sub>BaLa<sub>1.5</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> neutrones D2B 300 K

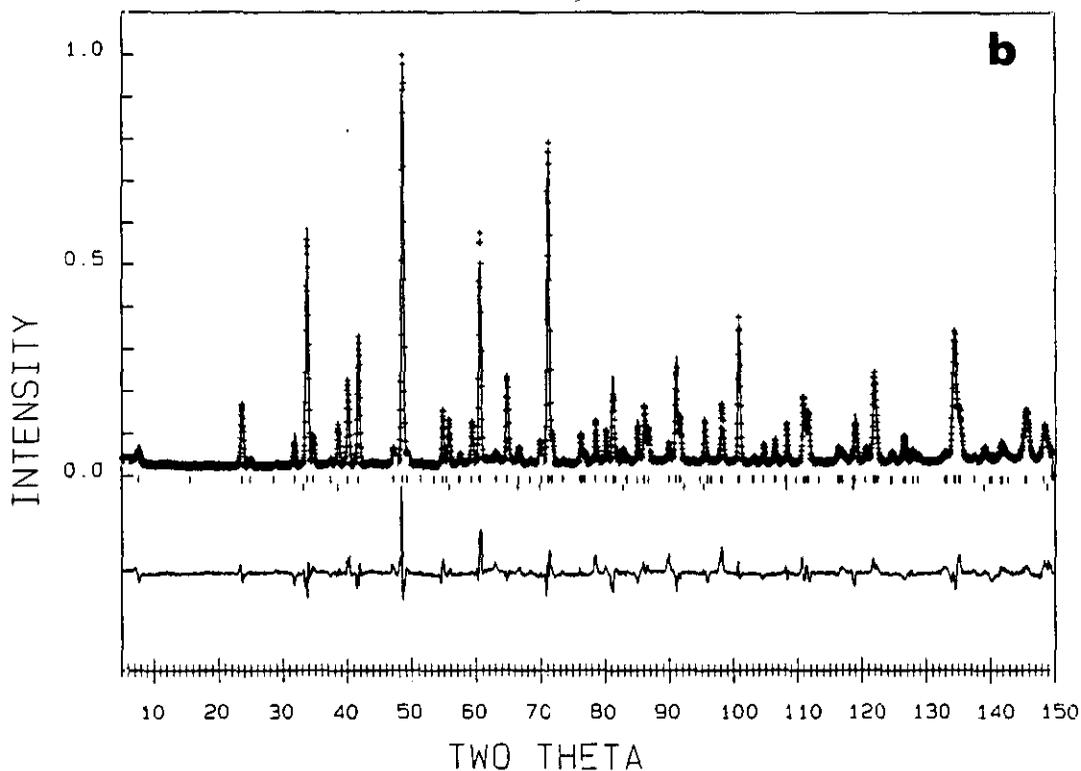


Tabla 2.VIII: Distancias metal-oxígeno más significativas en las fases  $\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_{1.5}\text{La}_{1.0}\text{Cu}_3\text{O}_y$  y  $\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_{1.0}\text{La}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_y$

$\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_{1.5}\text{La}_{1.0}\text{Cu}_3\text{O}_y$	$\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_{1.0}\text{La}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_y$
Cu(1) -O(1) 1.844(1) x 2 -O(3) 1.942(1) x 2	Cu(1) -O(1) 1.877(2) x 2 -O(3) 1.933(1) x 2
Cu(2) -O(1) 2.252(2) x 1 -O(3) 1.950(2) x 4	Cu(2) -O(1) 2.238(2) x 1 -O(2) 1.936(1) x 4
Ca, La -O(2) 2.508(2) x 8	Ca, La -O(2) 2.494(1) x 8
Ba, La -O(1) 2.765(3) x 4 -O(2) 2.872(2) x 4 -O(3) 2.903(1) x 2	Ba, La, Ca -O(1) 2.743(3) x 4 -O(2) 2.867(2) x 4 -O(3) 2.853(2) x 2

Utilizando los datos de la tabla 2.VIII se han calculado las sumas de valencias de enlace que aparecen en la tabla 2.IX. No se observan grandes diferencias con respecto a los valores de la tabla 2.VI obtenidos a partir de los parámetros estructurales determinados por difracción de rayos-x sobre monocristal. De nuevo se evidencia la tensión a que están sometidos los iones calcio, bario y lantano que comparten los sitios 2h (posiciones del bario en el Ybacuo) debido a las diferencias de tamaño y carga entre ellos, lo que ha de provocar distorsiones locales de la estructura. Con relación a la ocupación de las citadas posiciones 2h se confirma por difracción de neutrones el hecho, ya observado por difracción de rayos-x, de que en la fase  $\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_{1.5}\text{La}_{1.0}\text{Cu}_3\text{O}_y$  los iones calcio no ocupan tales posiciones, al contrario de lo que ocurre para el material  $\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_{1.0}\text{La}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_y$ . En efecto, los parámetros que se muestran en la tabla 2.VII corresponden al mejor ajuste obtenido, ya que otros patrones de ocupación conducen a peores resultados (según los índices de acuerdo) y a estequiometrías completamente alejadas de la nominal.

Tabla 2.IX: Suma de valencias de enlace calculadas para los cationes de las fases  $\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_{1.5}\text{La}_{1.0}\text{Cu}_3\text{O}_y$  y  $\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_{1.0}\text{La}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_y$

$\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_{1.5}\text{La}_{1.0}\text{Cu}_3\text{O}_y$			$\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_{1.0}\text{La}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_y$		
Atomo	sitio	$\Sigma V$	Atomo	sitio	$\Sigma V$
Cu(1)	1a	2.26(1)	Cu(1)	1a	2.18(1)
Cu(2)	2g	2.24(3)	Cu(2)	2g	2.22(3)
Ca	} 1d	1.85(1)	Ca	} 1d	1.92(2)
La		3.22(1)	La		3.35(1)
Ba	} 2h	2.29(3)	Ba	} 2h	2.42(3)
La		1.69(3)	La		1.78(3)
					Ca

### 3.2.4.-Difracción de electrones y microscopía electrónica.

Para llevar a cabo el estudio de la microestructura de los cristales se han utilizado las técnicas de la difracción de electrones y la microscopía electrónica de transmisión.

Los cristales que se estudiaron en el microscopio electrónico han sido crecidos en el mismo experimento que aquéllos utilizados en la determinación estructural.

\* Monocristales de  $(\text{CaBaLa})_3(\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x)_3\text{O}_y$  M=Al.

La figura 2.8 muestra un diagrama de difracción de electrones (tomado con el haz a lo largo de la dirección  $[001]^*$ ) típico de los cristales contaminados con aluminio. Se tomó este diagrama con la muestra ligeramente desorientada de forma que aparezcan más evidentes las posibles deformaciones de los máximos de difracción, y/o máximos suplementarios. No se observa en la figura 2.8 ninguno de estos fenómenos, sino que, los discos son círculos perfectamente regulares.

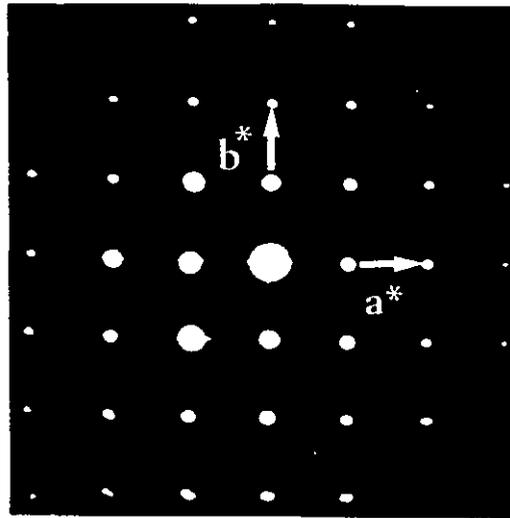
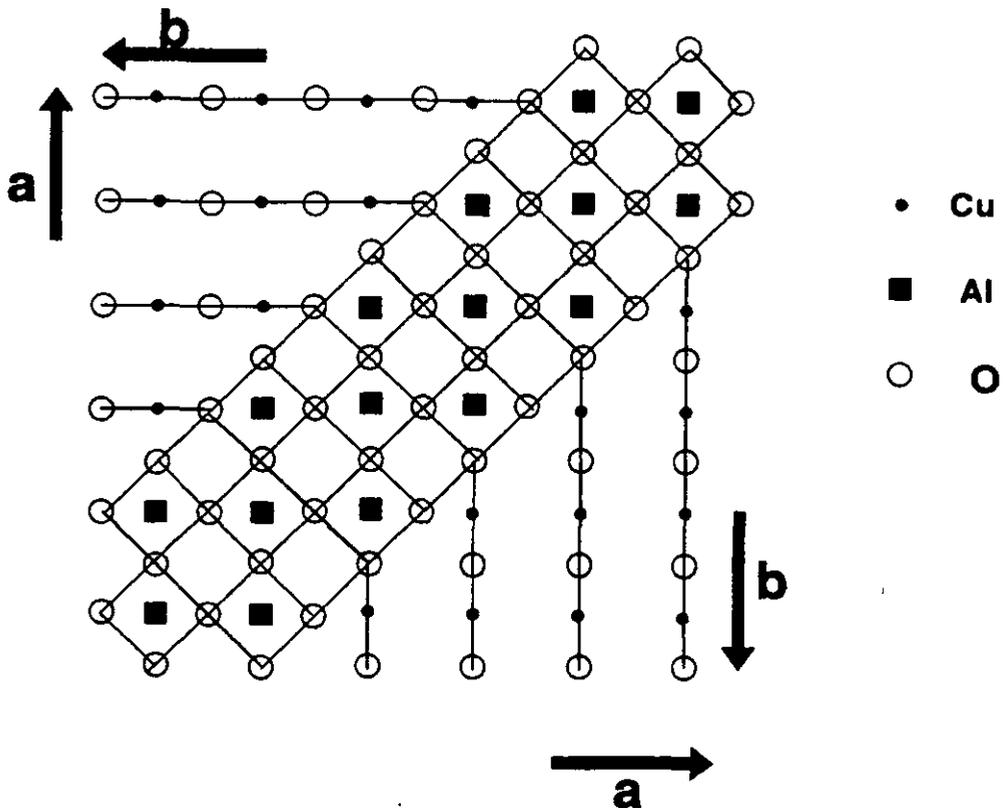


Figura 2.8: Diagrama de difracción de electrones de un microcristal obtenido por molienda de monocristales de la fase  $(\text{CaBaLa})\text{Cu}_3\text{O}_y$  contaminados con aluminio. El diagrama se ha tomado con el haz paralelo a la dirección  $[001]^*$ , nótese la ligera difusión a lo largo del eje  $a^*$ .

Figura 2.9: Vista esquemática del mecanismo de acomodación de iones contaminantes (aluminio en este caso) en una frontera de macla a lo largo de la dirección  $[110]$ .



Métricamente el material es tetragonal ( $a=b$ ). A este respecto es destacable que en los materiales  $Ba_2Y(Cu_{1-x}M_x)_3O_{7-y}$  ( $M=Fe,Co$ ) se ha propuesto [22,23] como origen de la simetría tetragonal observada la formación de microdominios del material ortorrómbico con los ejes  $a$  y  $b$  de un dominio intercambiados con los del adyacente, y con los átomos de dopante (Fe o Co) localizados en las posiciones Cu(1) formando cúmulos lineales (más o menos anchos) a lo largo de la dirección [110] (ver figura 2.9). Sin embargo, en estos casos los máximos de difracción de electrones son irregulares apareciendo satélites y/o líneas difusas a lo largo de la dirección [110]\*. En la figura 2.8 no se observa ninguno de estos fenómenos de modo que el origen de la simetría tetragonal no estaría en la formación de multimaclas. Otra posible explicación se basa en la distribución al azar de los iones Cu y Al en los sitios 1a (cobre de las cadenas), y los iones Ba y La en los sitios 2h (posiciones del bario en el Ybaco). De este modo los oxígenos se verán sometidos a idéntico potencial tanto en las posiciones  $(0 \ 1/2 \ 0)$  como en las  $(1/2 \ 0 \ 0)$  lo que permite que éstas últimas, generalmente vacías, se ocupen dando lugar a la simetría tetragonal. El hecho de que las muestras sin contaminar sean también de simetría tetragonal hace pensar que la ocupación mixta de las posiciones del bario es suficiente para provocar la adopción de una simetría tetragonal por parte del material.

En nuestro caso parece existir algún tipo de orden a corto alcance (aniónico y/o catiónico) puesto de manifiesto en la figura 2.8 por la presencia de líneas difusas muy débiles a lo largo del eje  $a^*$ . Diagramas muy parecidos al de la figura 2.8 se han obtenido en el material  $Ba_2YCu_3O_{7-y}$  para valores de  $y \approx 0.2$  [24] que corresponde a una estequiometría de oxígeno de 6.8 próxima al valor 6.7 determinado en el refinamiento de rayos-x para nuestros cristales. En el caso del  $Ba_2YCu_3O_{7-y}$  el origen de este tipo de diagramas está en la pérdida de correlación a lo largo del eje real a provocada por la reducción parcial del material [25].

\* Polvo de composición  $\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_{1.5}\text{La}_{1.0}\text{Cu}_3\text{O}_y$ .

En el párrafo anterior se discutían una serie de aspectos microestructurales de los monocristales de composición  $\text{Ca}_{0.55(3)}\text{Ba}_{1.4(1)}\text{La}_{1.0(1)}\text{Cu}_{2.38(2)}\text{Al}_{0.62(2)}\text{O}_y$ , en concreto el origen de la simetría tetragonal y la existencia de orden a corto alcance. Resulta especialmente importante aclarar la influencia del ión contaminante en la microestructura del material. Para ello se ha estudiado una muestra de composición análoga a la de los cristales pero libre de aluminio, esto es  $\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_{1.5}\text{La}_{1.0}\text{Cu}_3\text{O}_y$ .

La figura 2.10.a muestra un diagrama de difracción de electrones típico del material  $\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_{1.5}\text{La}_{1.0}\text{Cu}_3\text{O}_y$  tomado con el haz paralelo al eje de zona  $[001]^*$ . El compuesto es métricamente tetragonal con  $a(=b)\approx 3.9$  Å. Sobre otro microcristal con la misma orientación se ha realizado el diagrama de haz convergente que se muestra en la figura 2.10.b. En él los máximos de difracción se disponen según una simetría  $4mm$  evidenciando la simetría tetragonal a nivel microscópico de material.

Por otra parte la figura 2.11.a tomada sobre otro cristal con el haz orientado a lo largo de la dirección  $[\bar{1}\bar{1}0]^*$  muestra la superestructura de orden tres a lo largo de  $c^*$  característica de la estructura "123". En la imagen de alta resolución correspondiente (figura 2.11.b) se observan unos defectos extensos bastante comunes en este material. En cambio, no resulta frecuente encontrar microcristales que presenten algún tipo de ordenamiento adicional como por ejemplo el que se muestra en la figura 2.12, tomada con el haz paralelo a  $[111]^*$ . En esta figura se aprecian máximos de difracción adicionales a lo largo de la dirección  $[\bar{1}\bar{1}0]^*$ . Esto puede interpretarse en base a la existencia de orden adicional a lo largo de ambos ejes equivalentes a y b, o a la adopción de una celda múltiple del tipo  $2\sqrt{2}a_p \times 2\sqrt{2}a_p \times 3a_p$ ; precisamente una celda de este tipo ha sido propuesta para interpretar los diagramas de difracción de electrones de muestras de Ybaco con un contenido en oxígeno de 6.9 [25], idéntico al de nuestro material. Hay que tener presente que el contenido en oxígeno puede variar de un microcristal a otro dentro de la misma muestra, por lo tanto el contenido promedio determinado por ATG es meramente orientativo.

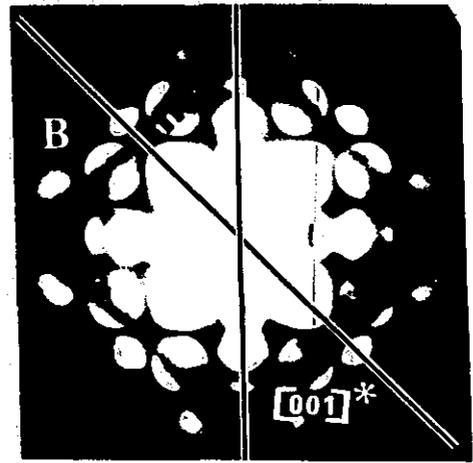
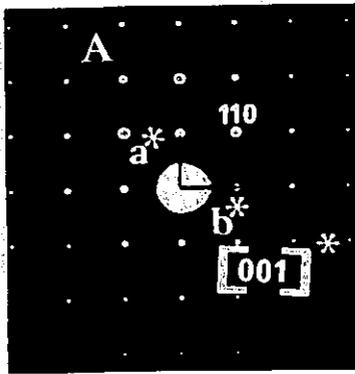


Figura 2.10: (a) diagrama de difracción de electrones típico del material  $\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_{1.5}\text{LaCu}_3\text{O}_y$  tomado con el haz paralelo a la dirección  $[001]^*$ ; (b) diagrama CBED tomado sobre otro microcristal en la misma orientación.

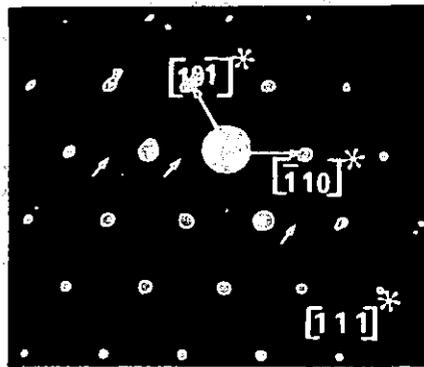
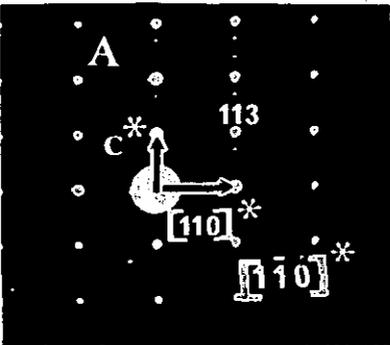
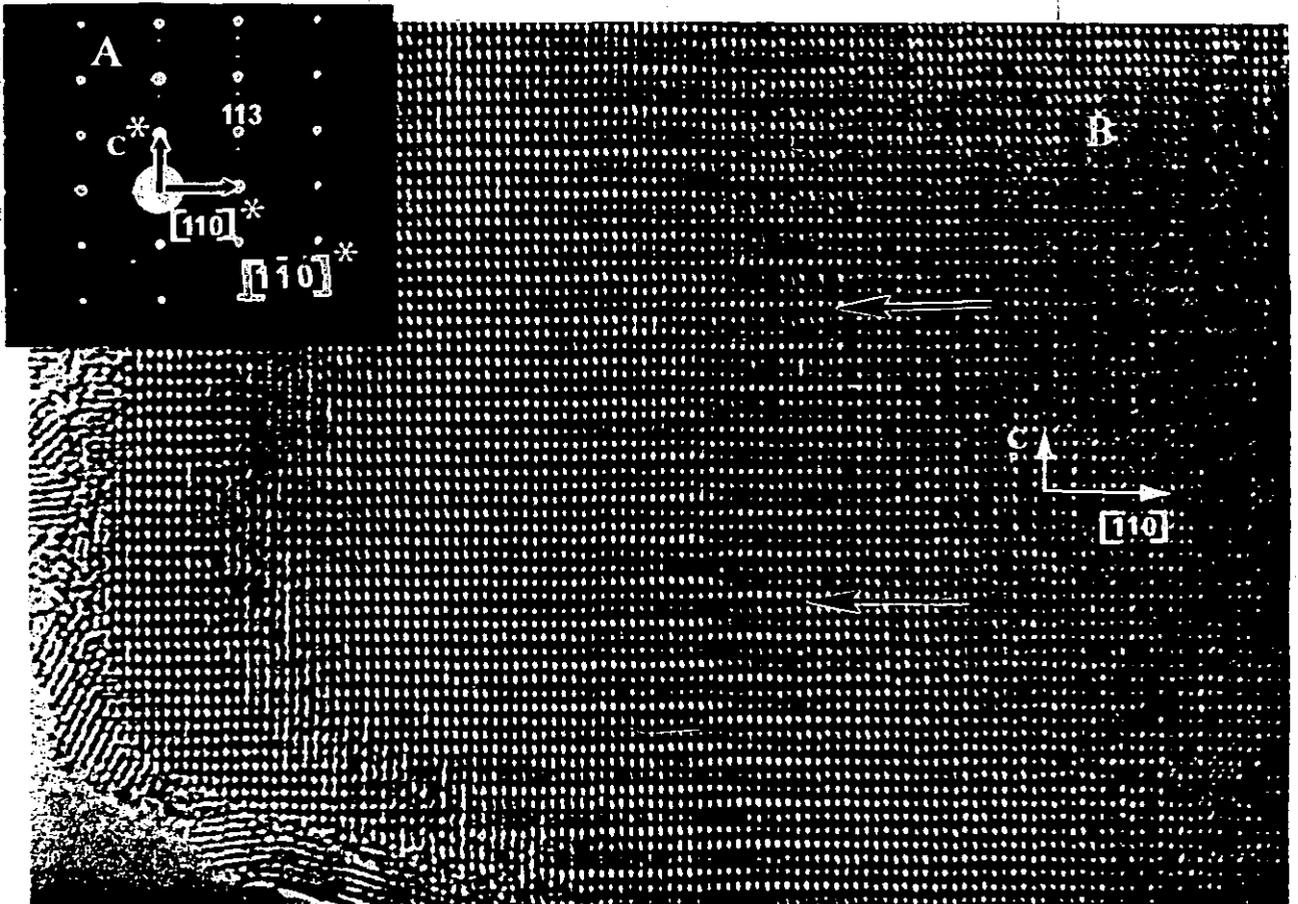


Figura 2.12: Diagrama de difracción de electrones de otro microcristal de la misma muestra tomado con el haz paralelo a la dirección  $[111]^*$ . Las flechas señalan los máximos de superestructura.

Figura 2.11: (a) Diagrama de difracción de electrones tomado con el haz paralelo a la dirección  $[1-10]^*$ ; (b) imagen de alta resolución correspondiente a esta orientación.



La presencia de orden adicional en el compuesto libre de contaminación permite descartar que los iones aluminio desempeñen un papel decisivo en el ordenamiento a corto alcance. A este respecto cabe destacar que aunque otros autores [8,9,11] han encontrado diferentes tipos de orden, no se han propuestos modelos que expliquen convenientemente esta característica estructural.

\* Monocristales de  $(\text{CaBaLa})_3(\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x)_3\text{O}_y$  M=Pt. ,

Como característica principal cabe destacar la compleja microestructura de estos cristales. Así, los estudios por difracción de electrones y microscopía electrónica ponen de manifiesto que además de la estructura promedio ( $a_p \times a_p \times 3a_p$  siendo  $a_p$  el parámetro de la perovskita) pueden existir diferentes grados de orden dentro del mismo cristal.

La figura 2.13.a corresponde a un diagrama de difracción de electrones tomado con el haz paralelo al eje de zona  $[001]^*$ ; el material parece de simetría tetragonal y muestra líneas difusas a lo largo de los dos ejes principales  $a^*$  y  $b^*$ . Diagramas análogos al de la figura 2.13.a se han encontrado para  $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{6.5}$  [25] y se ha propuesto como modelo estructural una celda ortorrómbica  $2a_p \times a_p \times 3a_p$  con orden a corto alcance de vacantes oxígeno a lo largo de a cada dos celdas unidad. La presencia de maclas hace que se observen los efectos de difracción tanto en la dirección a como en b. Sin embargo, esta explicación no excluye otras posibles; así, en la imagen correspondiente al diagrama de la figura 2.13.a (figura 2.13.b), aunque no se observan irregularidades geométricas sí pueden observarse cambios en el contraste entre pequeñas zonas adyacentes. Estas fluctuaciones en el contraste no puede deberse a variaciones en la función de transferencia del microscopio asociadas a variaciones en el espesor del cristal, ya que el tamaño de estos "dominios" es muy pequeño y el contraste sigue una distribución errática. La aparición de zonas más claras y más oscuras probablemente esté relacionada con una distribución inhomogénea de calcio, bario y lantano en las posiciones A de la perovskita (sitios 1d y 2h de la estructura).

La figura 2.14.a muestra un diagrama de difracción de electrones correspondiente a otro microcristal, con la misma orientación que en el caso de la figura 2.13, sin embargo aquí aparecen máximos suplementarios muy débiles pero bien definidos, a lo largo de una de las direcciones principales ( $a^*$ ). Aparentemente tenemos una superestructura de orden tres a lo largo de  $a^*$ ; sin embargo, la imagen correspondiente a esta orientación (figura 2.14.b) pone de manifiesto claramente que el cristal está maclado (con los planos (110) como pared de macla), apareciendo superpuestos en la figura 2.14.a los planos recíprocos  $a^*b^*$  y  $b^*c^*$  tal como se esquematiza en la figura 2.15.

Aunque en el caso anterior la presencia de un eje  $a^*$  triple era debida a una macla, en el diagrama de difracción de la figura 2.16, correspondiente a un tercer microcristal y tomada a lo largo de  $[010]^*$ , no puede deberse a ello, ya que se observan máximos en  $(a^*+c^*)/3$ . En la figura 2.17 se muestra un esquema ilustrativo de esta explicación. Una explicación que no un eje  $a^*$  triple puede ser la presencia de una macla (como la mostrada en la figura 2.14) combinada con la existencia de doble difracción. Este fenómeno daría lugar a un diagrama como el de la figura 2.16 a partir de uno como el de la figura 2.14.a. Otros autores [24] han encontrado superestructuras del tipo  $3a_p \times a_p \times 3a_p$  en muestras de  $Ba_2YCu_3O_{6.7}$ , sin embargo en estos casos los máximos del tipo  $3a$  son muy difusos y débiles indicando que las correlaciones se dan a muy corto alcance a lo largo del eje  $a$ .

A pesar de que durante la recogida automática de los datos de difracción de rayos-x sobre monocristal no se detectó la presencia de máximos de superestructura análogos a los observados por difracción de electrones, sí se observan tales picos en diagramas de precesión de larga exposición. Así en la figura 2.18.a se muestra el diagrama de precesión tomado haciendo precesar la dirección  $[001]$  del cristal en torno a la del haz incidente durante una semana. La figura 2.18.b corresponde al mismo cristal rotado  $90^\circ$  sobre el eje  $b$ , de modo que se obtiene un diagrama del plano recíproco  $b^*c^*$  (perpendicular a la dirección  $[100]$ ); el tiempo de exposición aquí también es de una semana. En la figura 2.18 queda patente la existencia de dos ejes triplicados (con respecto a la estructura básica de la perovskita) mutuamente perpendiculares. El hecho de que se observen por difracción

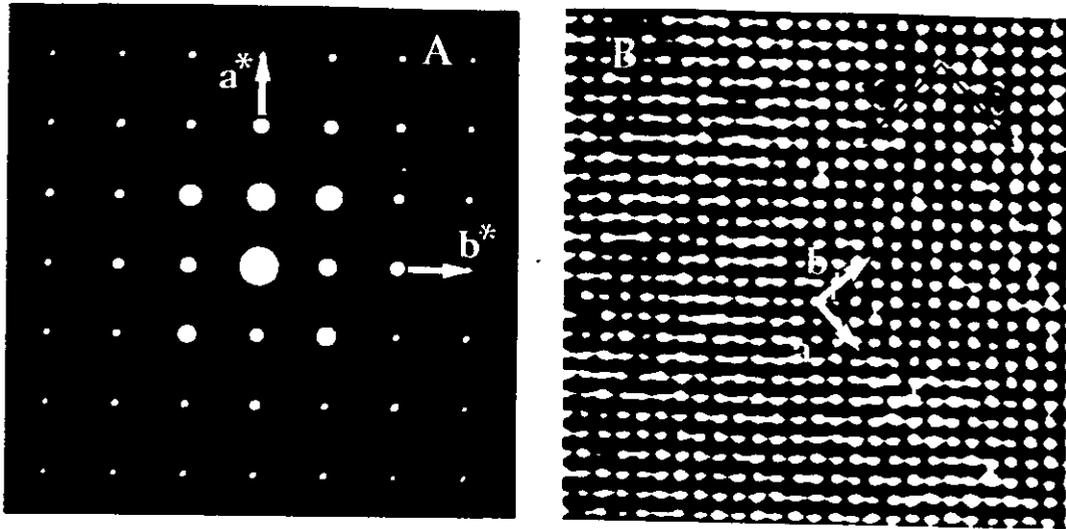


Figura 2.13: (a) Diagrama de difracción de electrones de microcristales obtenidos por molienda de monocristales crecidos en crisol de alúmina. El diagrama ha sido tomado con el haz paralelo a la dirección  $[001]^*$ . (b) Imagen correspondiente a esta orientación.

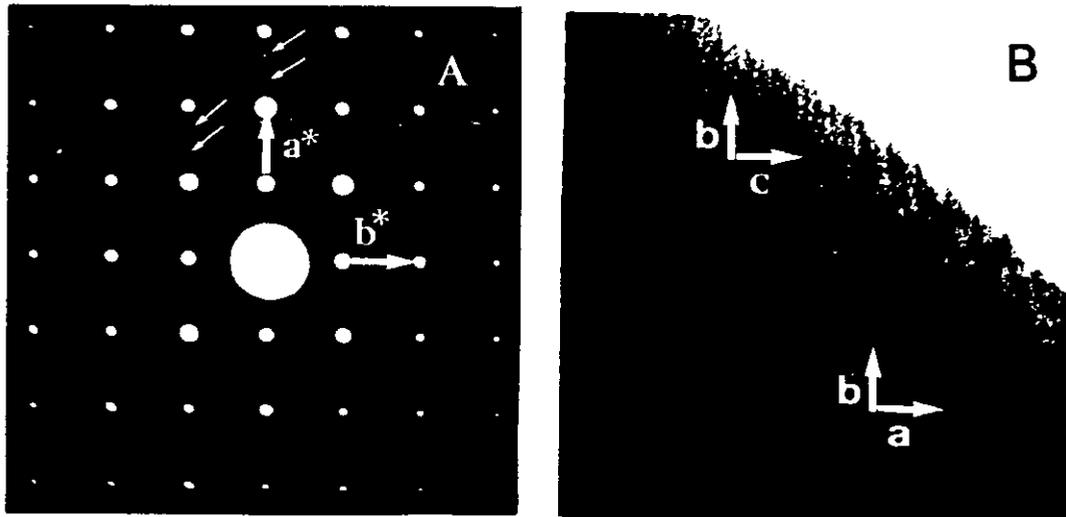
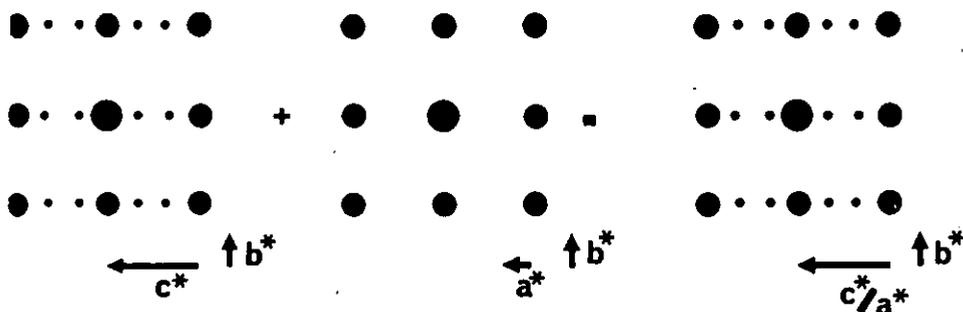
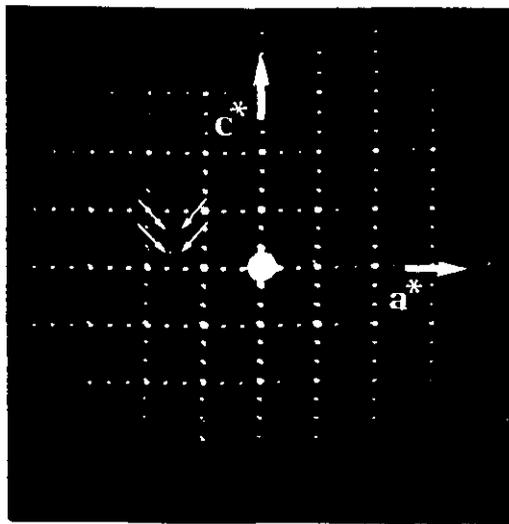


Figura 2.14: (a) Diagrama de difracción de electrones de otro microcristal de la misma muestra en la misma orientación, los máximos de superestructura a lo largo del eje  $a^*$  se deben a la presencia de una macla como se puede observar en la imagen correspondiente (b).

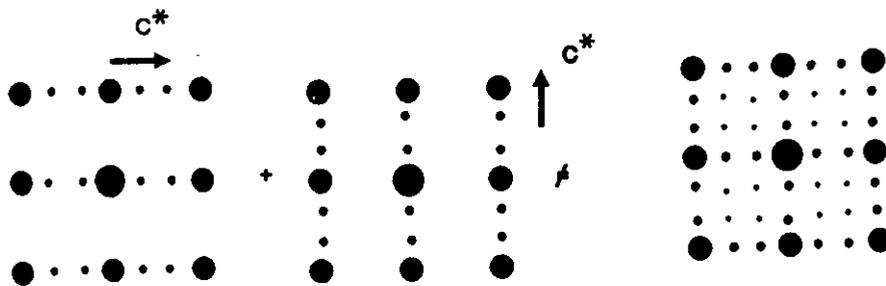
Figura 2.15: Representación esquemática que ilustra el origen de los máximos de superestructura observados en la figura 2.14.a como superposición de dos diagramas correspondientes a cada uno de los dominios encontrados.



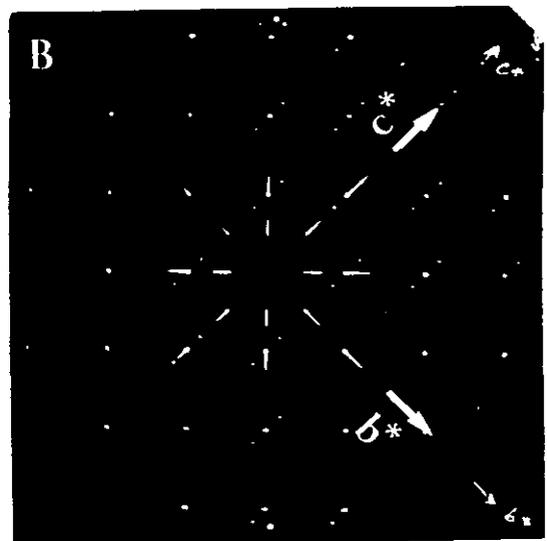
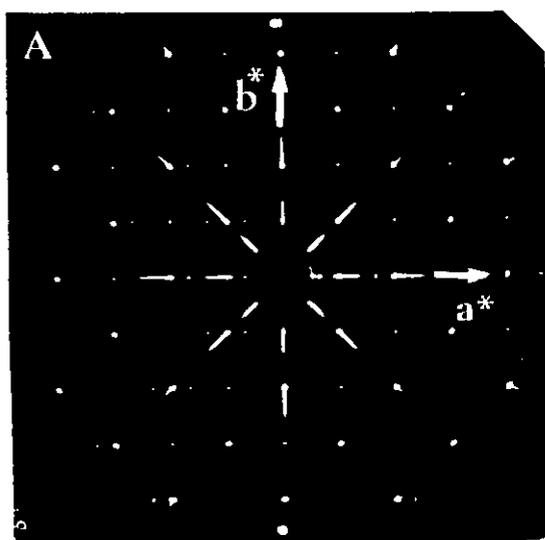


**Figura 2.16:** Diagrama de difracción de electrones de otro microcristal de la misma muestra tomado con el haz paralelo a la dirección  $[010]^*$ . Se observan máximos de superestructura tanto a lo largo de  $c^*$  como de  $a^*$ .

**Figura 2.17:** Los máximos de difracción del tipo  $(a^*+c^*)/3$  no pueden originarse por la presencia de una macia. El diagrama de la figura 2.16 no es la suma de dos diagramas de difracción cada uno de ellos correspondiente a uno de los dominios.



**Figura 2.18:** (a) Diagrama de precesión de rayos-x tomado haciendo precesar la dirección  $[001]$  en torno a la dirección del haz formando un ángulo  $\mu=25^\circ$ . Se observa la presencia de una superestructura de orden tres a lo largo de  $a^*$ ; (b) diagrama de precesión tomado sobre el mismo cristal rotado  $90^\circ$  sobre el eje  $b^*$ , la presencia de un segundo eje triplicado resulta evidente.



de rayos-x los máximos de superestructura adicionales a lo largo de  $a^*$  tiene una especial importancia, ya que supone por una parte que el orden a lo largo de  $a^*$  es de largo alcance y por otra permite descartar que se deban a doble difracción. En efecto, la difracción doble da lugar a máximos extremadamente débiles de forma que la absorción parcial de la radiación por el cristal en estudio impediría su detección. La absorción en nuestros cristales ha de ser especialmente importante debido a la presencia en su estructura de átomos muy pesados como el bario y lantano. Más aún, las intensidades de los máximos de superestructura a lo largo de  $a^*$  son comparables a las de los presentes a lo largo de  $c^*$ , lo que hace pensar que existe algún tipo de ordenamiento catiónico a lo largo de  $a^*$  y no sólo de los oxígenos. El estudio en profundidad de estos aspectos está aún en curso.

En relación con todo esto es destacable que se ha encontrado una celda análoga ( $3a_p \times a_p \times 3a_p$ ) en monocristales del compuesto  $Ba_2PrCu_3O_{7-y}$  oxidados a alta presión de oxígeno (ver capítulo 3). En este caso, sin embargo, el orden adicional puede deberse al ordenamiento de oxígeno y/o a transformaciones estructurales provocadas por el tratamiento.

\* Polvo de composición  $Ca_{0.5}Ba_{1.0}La_{1.5}Cu_3O_y$ .

Como se acaba de describir en el apartado anterior, los cristales de composición  $Ca_{0.50(3)}Ba_{1.0(1)}La_{1.5(1)}Cu_{2.8(1)}Pt_{0.2(1)}O_y$  presentan simetría tetragonal a la vez que una compleja microestructura con diferentes tipos y grados de orden a corto y largo alcance. No quedaba claro, sin embargo, si esta diversidad microestructural guarda alguna relación con la necesidad de acomodar los iones platino en la estructura. Con el fin de aclarar este punto hemos realizado un estudio por difracción de electrones y microscopía electrónica del material libre de contaminante cuya composición es  $Ca_{0.5}Ba_{1.0}La_{1.5}Cu_3O_y$  análoga a la de los cristales ya estudiados.

En la figura 2.19.a se muestra un diagrama de difracción de electrones de haz convergente tomado con el haz orientado en la dirección  $[001]^*$ . La simetría  $4mm$  del digrama resulta evidente. Un

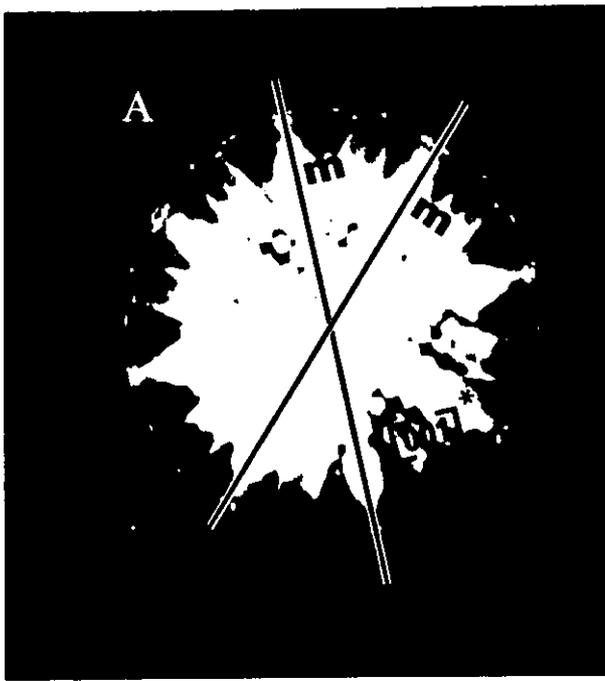


Figura 2.19: (a) Diagrama de difracción de electrones de haz convergente de la muestra  $\text{Ca}_{0.5}\text{BaLa}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_y$  tomado con el haz paralelo a la dirección  $[001]^*$ , la simetría del diagrama es 4mm incluso en los más mínimos detalles como puede observarse en (b).

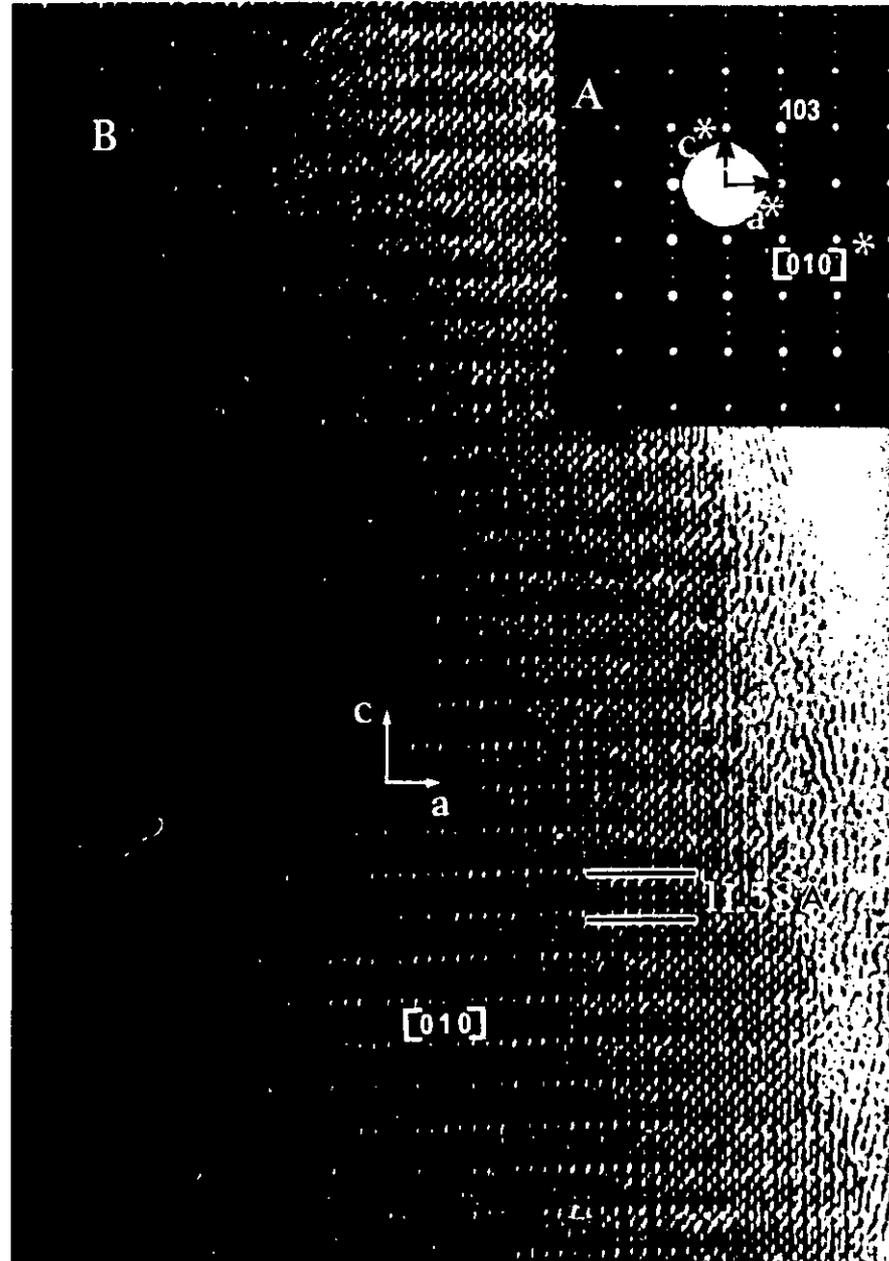
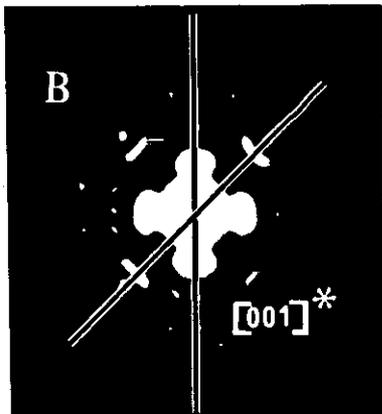


Figura 2.20: (a) Diagrama de difracción de electrones de la misma muestra tomado con el haz paralelo a la dirección  $[010]^*$ ; (b) imagen de alta resolución correspondiente en la cual se observa que el material está perfectamente ordenado.

diagrama tomado con más aumentos se muestra en la figura 2.19.b; el diagrama presenta una simetría 4mm hasta en los más mínimos detalles. Así pues, la simetría tetragonal (G.E. P4/mmm) es una característica inherente al compuesto  $\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_{1.0}\text{La}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_y$ .

La figura 2.20.a corresponde a un diagrama de difracción de electrones típico correspondiente al plano  $a^*c^*$ . Se observa la superestructura de orden tres a lo largo de  $c^*$  característica de la estructura del Ybaco. Por otra parte no aparece ningún fenómeno adicional como satélites, líneas difusas, etc., así pues, el material está bien ordenado. La imagen de alta resolución correspondiente a esta orientación confirma este punto; se observa un ordenamiento perfectamente regular sin ningún tipo de defectos (maclas, faltas de apilamiento, etc.).

Los resultados aquí recogidos y los del apartado anterior sugieren que, si bien la adopción de una simetría tetragonal no está relacionada con el contenido de platino en el material, la formación de maclas y el establecimiento de orden a corto alcance sí dependen de la presencia del ión contaminante.

### 3.2.5.-Propiedades físico-químicas.

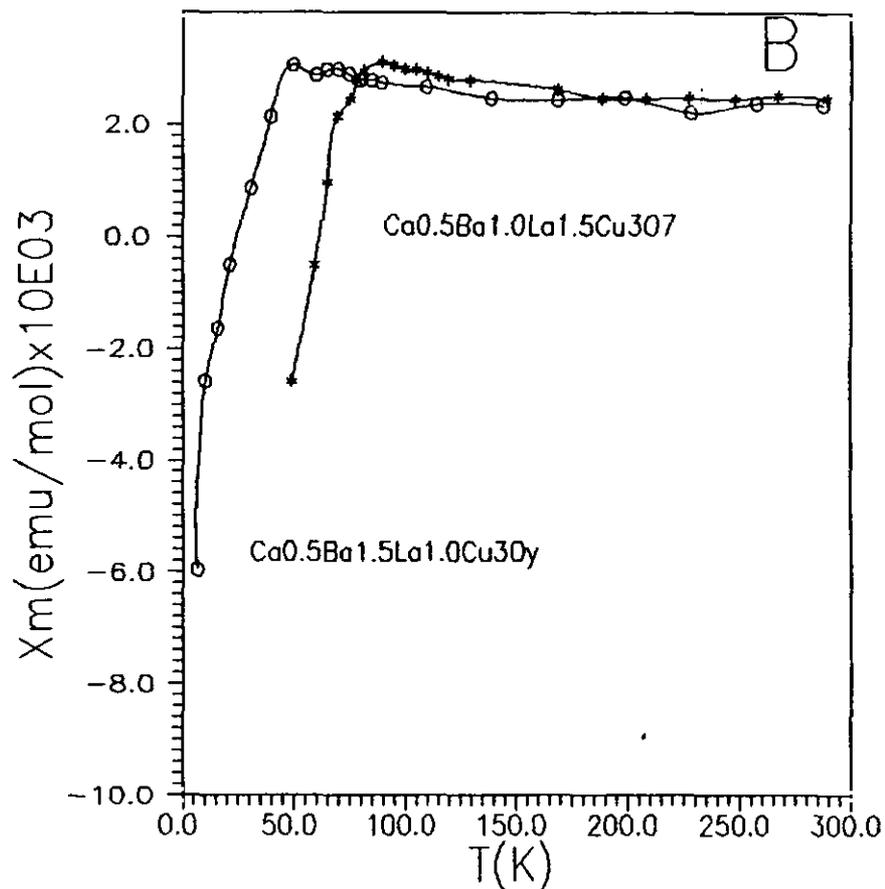
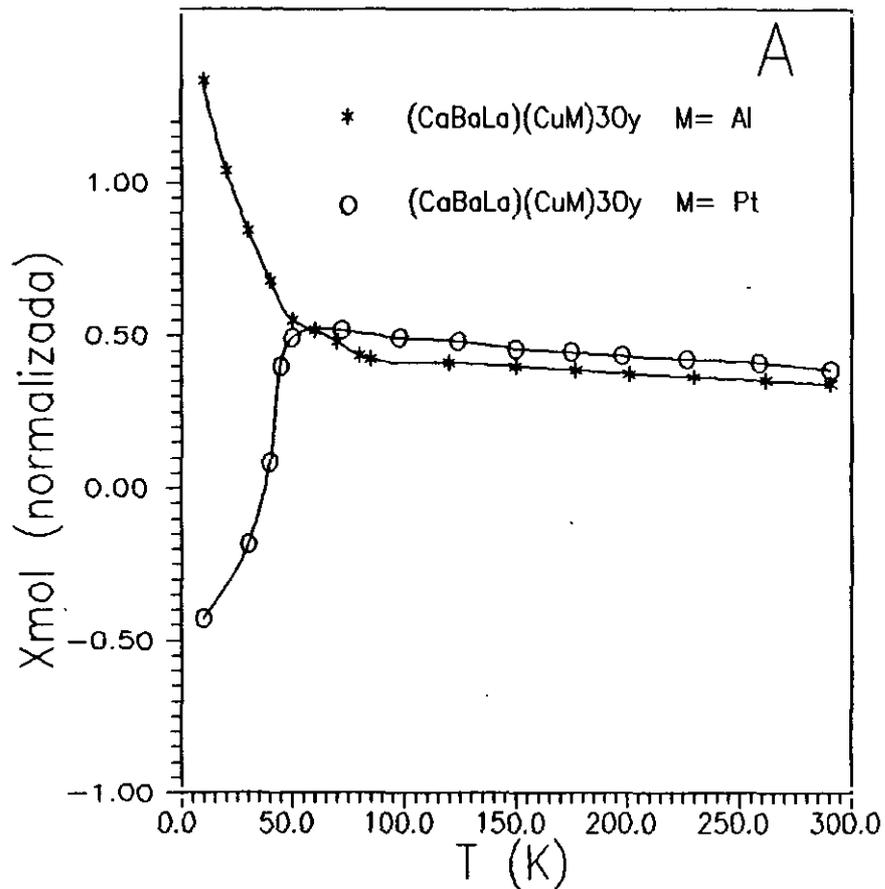
La existencia de transición a un estado superconductor ha sido estudiada por medio de medidas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura, tanto para los monocristales como para las muestras en polvo. En ambos casos la técnica resulta suficiente a efectos de detección del llamado efecto Meissner asociado a la presencia de superconductividad.

La figura 2.21.a muestra la variación de la susceptibilidad magnética molar con la temperatura tanto para los cristales contaminados con aluminio (A) como con platino (B). Una representación análoga para las muestras en polvo aparece en la figura 2.21.b.

En la figura 2.21.a no se observa transición alguna para los cristales contaminados con aluminio hasta una temperatura de 5 K. Sin embargo, para los dopados con platino sí se observa transición a una temperatura en torno a 50 K, si bien la transición es muy ancha, lo que puede estar relacionado bien con un contenido de oxígeno desigual de un cristal a otro y/o dentro del mismo cristal de unas zonas a otras, o bien con la presencia de platino.

En la figura 2.21.b se observa el efecto Meissner característico de los superconductores para las muestras en polvo. Tanto el material  $\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_{1.5}\text{La}_{1.0}\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$  (con la misma composición en Ca, Ba y La que los cristales dopados con aluminio, pero libre de este elemento), como la fase  $\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_{1.0}\text{La}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7.1}$  (análoga a los cristales dopados con platino), son superconductores con Tc de 80 K y 50 K respectivamente.

Si comparamos las temperaturas de transición de las muestras en polvo con los correspondientes cristales, resulta evidente el efecto perjudicial del aluminio. En efecto, la muestra en polvo de composición análoga a los cristales, pero libre de contaminación, tiene una Tc de 80 K, en tanto que los cristales no muestran transición alguna hasta una temperatura de 5K. Por el contrario, el platino parece no influir en gran medida en las propiedades superconductoras; así, tanto los cristales como la muestra en polvo presentan una temperatura de transición de 50K. En ambos casos la transición es muy ancha, lo que puede deberse bien a una distribución inhomogénea del oxígeno y/o de los cationes.



**Figura 2.21: (a) Representación de la susceptibilidad magnética molar en función de la temperatura para monocristales de las fases  $(CaBaLa)(CuM)_3O_y$  ( $M=Al$  y  $Pt$ ); (b) representación de la susceptibilidad magnética molar como función de la temperatura para muestras en polvo de las fases  $Ca_{0.5}Ba_{1.5}LaCu_3O_y$  y  $Ca_{0.5}Ba_{1.0}La_{1.5}Cu_3O_y$ .**

Cava et al [24] han encontrado una relación empírica entre superconductividad en el material  $Ba_2YCu_3O_{7-y}$  y la distancia Cu(2)-O(1) por una parte, y con la suma de las valencias de enlace (concepto relacionado con el estado de oxidación efectivo) del Cu(2) por otra. Según esto, cuanto más corta es la distancia Cu(2)-O(1) mayor es  $T_c$ , más aún, a partir de cierta distancia ( $\approx 2.463$  Å, correspondiente a  $y \approx 0.65$ ) las propiedades superconductoras desaparecen. La superconductividad parece, pues, estar directamente relacionada con el exceso de carga positiva sobre los Cu(2) de los planos  $CuO_2$ . Para muestras de  $Ba_2YCu_3O_{7-y}$  la suma de las valencias de enlace del Cu(2) sigue una variación en función del contenido en oxígeno,  $y$ , análoga a la que muestra  $T_c$ , con dos escalones, seguidos de una abrupta caída cuando desaparece la superconductividad [24].

En nuestras muestras ( $Ca_{0.5}Ba_{1.5}La_{1.0}Cu_3O_{6.9}$  y  $Ca_{0.5}Ba_{1.0}La_{1.5}Cu_3O_{7.1}$ ) tanto las distancias Cu(2)-O(1) como las valencias de enlace del Cu(2) son análogas entre sí y a las muestras de Ybaco de  $T_c$  más altas. Sin embargo, las temperaturas críticas de los materiales que nos ocupan son bastante diferentes entre sí y con respecto a los valores del Ybaco. Probablemente esto esté asociado con el diferente contenido en lantano, ya que un exceso de este elemento en las posiciones del bario deteriora (e incluso suprime) las propiedades superconductoras, lo que está de acuerdo con las observaciones de otros autores [10].

#### 4.-CONCLUSIONES.

La síntesis del material  $\text{CaBaLaCu}_3\text{O}_y$  vino a aclarar algunos aspectos oscuros en cuanto a la relación entre estructura y superconductividad. No obstante, otros aspectos estructurales como la distribución catiónica, el origen de la tetragonalidad del material, etc, permanecían sin dilucidar. Son precisamente éstos los puntos de interés de este capítulo.

El estudio de las diferentes muestras de composición  $(\text{CaBaLa})_3\text{Cu}_3\text{O}_y$  se ha llevado a cabo por difracción de rayos-x sobre monocristal, de neutrones sobre polvo y por difracción de electrones y microscopía electrónica.

Los cristales han sido crecidos por el método descrito en el capítulo 1 de esta Memoria, ajustando los parámetros experimentales. Al igual que para otros miembros de la familia del Ybaco, coexisten dos morfologías cristalinas: laminillas y cubos.

Los cristales obtenidos tanto en crisoles de alúmina como de platino resultan contaminados por material proveniente del crisol. Esto supone una dificultad adicional, pero permite estudiar el efecto de estos contaminantes tanto en la microestructura del material como en las propiedades superconductoras. La contaminación de los cristales tiene lugar con sustitución de parte del cobre; el aluminio lo hace hasta en un 20% en tanto que el platino sólo reemplaza un 6% del cobre. Los primeros sólo ocupan posiciones del cobre en los planos  $\text{CuO}_2$ , a diferencia de los segundos que se distribuyen entre todas las posiciones tanto en los planos  $\text{CuO}_2$  como en las cadenas Cu-O. Como consecuencia de todo ello los cristales contaminados con aluminio no son superconductores en tanto que los que contienen platino muestran una  $T_c \approx 60$  K.

Por otra parte, el contenido en calcio de todas las muestras está situado en torno 0.5 en tanto que el de bario y de lantano puede variar entre 1 y 1.5. Dependiendo de la composición catiónica el contenido en oxígeno será mayor o menor, de acuerdo con el principio de electroneutralidad del material.

La distribución catiónica resulta bastante compleja siendo necesario el uso de técnicas de difracción de neutrones (realizadas sobre polvo) para su completo esclarecimiento. Las posiciones del ytrio del Ybaco etán ocupadas por Ca y La (1/3 y 2/3 respectivamente), en tanto que la ocupación de los sitios del bario depende de la composición del material. Cuando el contenido en bario es próximo a 1.5 aparecen ocupadas sólo por bario y lantano. Por el contrario, cuando el contenido en lantano se sitúa en torno a 1.5 las posiciones del bario se copuan tanto por Ba como por La y Ca. Este último se ve "desplazado" de las posiciones del ytrio por los iones lantano.

La temperatura crítica de estos materiales parece estar en relación con el contenido en lantano de los mismos, siendo de  $\approx 50$  K para la muestra cuyo contenido está cerca de 1.5 mientras que es de  $\approx 80$  K para la de contenido en torno a 1. Este efecto se da con independencia de la carga formal sobre el cobre de los planos  $\text{CuO}_2$  que es muy parecida para todas las muestras, si bien el cobre de las cadenas Cu-O ve rebajada su carga al aumentar el contenido en lantano.

El estudio microestructural de la muestras tanto mono como policristalinas ha permitido aclarar los siguientes puntos:

-Tanto los monocristales como las muestras policristalinas presentan simetría tetragonal a nivel microscópico, lo que permite descartar que sea la acomodación de los iones contaminante en las fronteras de macla el origen de la tetragonalidad del material  $(\text{CaBaLa})_3\text{Cu}_3\text{O}_7$  y.

-La microestructura tanto de los cristales como de las muestras policristalinas es muy compleja, dándose la existencia de maclas (p.ej. con plano de macla (0 1 0)) y distintas superestructuras de la celda básica,  $(2a_p \times 2a_p \times 3a_p; a_p \times 3a_p \times 3a_p)$ , y diferentes fenómenos de desorden como la distribución no homogénea de los cationes entre los sitios cristalográficos.

#### 4. -BIBLIOGRAFIA.

[1] Cava, R.J., Batlogg, B., van Dover, R.B., Murphy, D.W., Sunshine, S., Siegrist, T., Remeika, J.P., Rietman, E.A., Zahurak, S. & Espinosa, G.P., "*Phys.Rev.Lett.*" 58, 4675, (1987).

[2] Wu, M.K., Ashburn, J.R., Rorng, C.J., Hor, P.H., Meng, R.L., Gao, L., Huang, Z.J., Wang, Y.Q. & Chu, C.W. "*Phys.Rev.Lett*" 58, 908, (1987).

[3] Gredan, J., O'Reilly, A., Stager, C., Ravazi, F. & Abriel, W., "*Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*" 99, p749, Mater. Res. Soc., Boston (1987).

[4] Newsam, J., Jacobson, A., Goshorn, D., Lewandowski, J, Xie, D. & Yelon, W., "*Solid State Ionics*", 32/33, 1064, (1989).

[5] McCarron, E., Torardi, C., Attfield, J., Morrisey, K., sleight, A., Cox, D., Bordia, R., Farneth, W., Flippen, R, Subramanian, M., Lopdrup, E. & Poon, S., "*Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*" 99, p101, Mater. Res. Soc., Boston (1987).

[6] Tokura, Y, Torrance, J.B., Huang, T.C. & Nazzari, A. I., "*Phys. Rev*" B37, 1988, (1988).

[7] R.D.Shannon & C.Prewitt, "*Acta Cryst.*", B25, 925, (1969).

[8] Fu, W.T., Zandbergen, H.W., van der Beek, C.J., & de Jongh, I.J., "*Physica C156*", 133, (1988).

[9] Tokiwa, A., Syono, Y., Kikuchi, M., Suzuki, R., Kajitani, T., Kobayashi, N., Sasaki, T., Nakatsu, O. & Muto, Y., "*Jap. J. Appl. Phys*" 27(6), L1009, (1988).

[10] Keller-Berest, F., Megtert, S., Collin, G., Monod, P. & Ribault, M., "*Physica C161*", 150, (1989).

[11] Carim, A.H., de Jongh, A.F., de Leuw, D.M., "*Phys.Rev.Lett.*" B38, 7009, (1988).

[12] Amador, U., Señarís, M.A., Morán, E., Alario-Franco, M.A., Vegas, A., Martínez-Ripoll, M. & Ibáñez, J., "*Eur.J.Solid State Inorg. Chem*" 28, 611, (1991).

[13] Amador-Elizondo, U., Morán-Miguélez, E., & Alario-Franco, M.A., "*Anales de la R.S.E.Q.*", 87, 499, (1991).

[14] Capponi, J.J., Chaillout, C., Hewatt, A.W., Lejay, P., Marezio, M., Nguyen, N., Raveau, B. & Tournier, R., "*Europhys.Lett*" 3, 1301, (1987).

[15] O'Keeffe, M., "*J.Solid State Chem.*" 85, 108, (1990).

[16] Brown, I.D. & Altermatt, D., "*Acta Cryst.*" B41, 244, (1985).

- [17] Brown, I.D., "J.Solid State Chem." 82, 122, (1989).
- [18] Tarascon, J.M., Barboux, P., Miceli, P.F., Greene, L.H. & Hull, G.W., "Phys.Rev." B37, 7458, (1989).
- [19] Baetzold, R.C., "Phys.Rev." B38, 304, (1988).
- [20] Siegrist, T., Schneemeyer, L.F., Waszczak, J.V., Singh, N.P., Opila, R.L., Batlogg, B., Rupp, L.W. & Murphy, D.W., "Phys. Rev" B36(16), 8365, (1987).
- [21] Schwartz, K & Prewitt, C. "J.Phys.Chem.Solids", 45, 1, (1984).
- [22] Bordet, P., "Thèse", Université Joseph Fourier, Grenoble, (1989).
- [23] Renevier, H., Hodeau, J.L., Bordet, P., Capponi, J.J., Marezio, M., Baudalet, F., Tolentino, H., Tourillon, G., Dartige, E., Fontaine, A., Martínez, J.C. & Prejean., J.J., "Proceeding of the M<sup>2</sup>HTSC Meeting", Standford, USA, July (1989).
- [24] Cava, R.J., Hewatt, A.W., Hewatt, E.A., Batlogg, B., Marezio, M., Rabe, K.M., Krajewski, J.J., Peck, W.F. & Rupp, L.W., "Physica C165", 419, (1990).
- [25] Chaillout, C., Alario-Franco, M.A., Capponi, J.J., Chenavas, J., Strobel, P. & Marezio, M, "Solid State Comm." 65, 283, (1988).

## CAPITULO 3: MODIFICACION DE LAS PROPIEDADES DEL MATERIAL $Ba_2PrCu_3O_{7-y}$ INDUCIDAS POR TRATAMIENTOS FUERTEMENTE OXIDANTES O REDUCTORES.

### 1.-INTRODUCCION.

### 2.-OBJETIVOS.

### 3.-RESULTADOS Y DISCUSION.

#### 3.1.-Síntesis de materiales.

3.1.1.-Muestras policristalinas.

3.1.2.-Crecimiento de cristales.

3.1.3.-Tratamientos en atmósferas controladas.

#### 3.2.-Caracterización de las muestras.

3.2.1.-Análisis termogravimétrico (ATG).

Muestra oxidada a alta presión de  $O_2$  (Pr-APO).

Muestra estequiométrica (Pr-EST).

Muestra reducida. (Pr-RED).

3.2.2.-Difracción de rayos-x.

Monocristales de  $Ba_2PrCu_3O_7$  estequiométricos (Pr-EST).

Monocristales de  $Ba_2PrCu_3O_y$  reducidos (Pr-RED).

Monocristales y polvo de  $Ba_2PrCu_3O_y$  oxidados a alta presión de  $O_2$  (Pr-APO).

3.2.3.-Difracción de electrones y microscopía electrónica.

Monocristales de  $Ba_2PrCu_3O_7$  estequiométricos (Pr-EST).

Monocristales de  $Ba_2PrCu_3O_y$  reducidos (Pr-RED).

Monocristales de  $Ba_2PrCu_3O_y$  oxidados a alta presión de  $O_2$  (Pr-APO).

3.2.4.- Propiedades físico-químicas.

Propiedades Magnéticas. Estado de oxidación del praseodimio.

Superconductividad.

### 4.-CONCLUSIONES.

### 5.-BIBLIOGRAFIA.

## 1.-INTRODUCCION.

Como ya se ha comentado en la introducción del capítulo 1 de esta Memoria, el ytrio puede ser sustituido en el Ybaco por otras tierras raras dando origen a una familia de cupratos superconductores,  $Ba_2TRCu_3O_{7-y}$  (TR=La...Lu), de alta temperatura crítica ( $T_c \approx 90K$ ) [1]. Este hecho puede ser considerado como sorprendente ya que la presencia de cationes magnéticos (los lantánidos salvo lantano e ytrio lo son) suprime la superconductividad en los superconductores clásicos (aleaciones, calcogenuros, nitruros, etc..) aunque se encuentren en cantidades muy pequeñas.

Aunque en un principio existió una cierta controversia (e incluso confusión) en cuanto al papel desempeñado por cada "unidad estructural" (cadenas Cu-O, planos  $CuO_2$ , etc...), en el fenómeno de la superconductividad, hoy día está claro que el elemento esencial para la existencia de la misma son los planos  $CuO_2$  presentes en los óxidos de cobre superconductores [1]. Así, el momento magnético asociado al ión lantánido parece tener poca influencia sobre los planos cobre-oxígeno situados a una distancia de tan sólo 2 angstroms. En efecto, los cálculos de estructuras de bandas [2] ponen de manifiesto que las propiedades electrónicas de estos compuestos están estrechamente relacionadas con la concentración de portadores en las bandas Cu-O  $d_{pr}^*$  asociadas a los planos  $CuO_2$ . Tenemos pues que las estructuras de bandas de los cupratos  $Ba_2TRCu_3O_{7-y}$  son análogas a la del Ybaco, de forma que los electrones 4f del catión lantánido se encuentran localizados en las posiciones de la tierra rara dando lugar a un comportamiento magnético de momentos localizados [3]. De este modo la interacción momento magnético-electrones de conducción en el plano  $CuO_2$  es prácticamente nula, y su influencia en la superconductividad ha de ser muy débil. Sin embargo, algunos autores [4] han sugerido que estas interacciones pueden contribuir a la formación de pares.

Existen cuatro casos especiales que se apartan de este comportamiento general de la familia del Ybaco. Las excepciones son Ce y Tb que no forman las correspondientes fases " $Ba_2CeCu_3O_7$ " y " $Ba_2TbCu_3O_7$ "; en su lugar se obtiene una mezcla de fases entre las que se encuentra la perovskita  $BaTRO_3$  (TR=Ce y Tb). No existen estudios

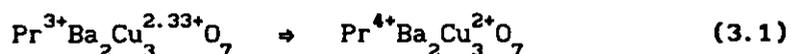
sobre el comportamiento de Pm, sin duda debido al carácter radioactivo e inestable de su núcleo.

Por su parte el praseodimio forma la fase  $Ba_2PrCu_3O_7$ , aunque el material no presenta transición a un estado superconductor; en el estado normal, al contrario que el resto de los miembros de la familia del Ybaco, no es un metal, sino que muestra un comportamiento de aislante. Estas características peculiares del compuesto  $Ba_2PrCu_3O_{7-y}$  son "a priori" sorprendentes ya que su estructura presenta planos  $CuO_2$  y altos contenidos en oxígeno ( $y \approx 0$ , si se prepara convenientemente) al igual que la del resto de los superconductores de alta temperatura de la familia del Ybaco.

Los primeros estudios sobre este material indicaban que, en realidad, se trataba de una variante tetragonal (G.E.  $P4/mmm$ ) de la estructura ortorrómbica (G.E.  $Pmmm$ ) del  $Ba_2YCu_3O_7$  [5]. Incluso se propuso que esta simetría tetragonal pudiera explicar la falta de propiedades superconductoras del material, toda vez que se llegó a asociar superconductividad a alta temperatura con ortorrómbicidad. Sin embargo, hoy día existen varios ejemplos de cupratos superconductores de alta  $T_c$  y simetría tetragonal [6,7]; ésto es así incluso en la familia del Ybaco donde existe el compuesto tetragonal  $CaBaLaCu_3O_7$  [8] que se trata en profundidad en el capítulo 2. Más aún, posteriormente se han obtenido muestras de  $Ba_2PrCu_3O_7$  de simetría ortorrómbica, a pesar de lo cual no son superconductoras [9].

Se han propuesto pues una serie de razones para explicar la ausencia de propiedades superconductoras tanto en el compuesto que nos ocupa,  $Ba_2PrCu_3O_7$ , como en el  $Ba_2Y_{1-x}Pr_xCu_3O_7$  ( $0.6 \leq x \leq 1.0$ ). Estas explicaciones se discuten a continuación.

(a) El praseodimio junto con Ce y Tb son las tierras raras que pueden ser oxidadas con mayor facilidad a un estado de oxidación tetravalente; normalmente en los óxidos de praseodimio (p.e.  $Pr_6O_{11}$ ) este elemento se encuentra en un estado de oxidación mixto (III) y (IV). Como primera explicación del efecto que produce la introducción de praseodimio en las posiciones del ytrio se propuso que los iones  $Pr^{3+}$  podrían actuar como agentes reductores del cobre:



Cuando el ytrio es sustituido por praseodimio los huecos (portadores de carga) presentes en los planos  $\text{CuO}_2$  son "aniquilados" por electrones cedidos por los cationes praseodimio que se vuelven tetravalentes. La disminución de la concentración de huecos resulta crucial para la superconductividad. De esta forma, la presencia de praseodimio tetravalente haría desaparecer las propiedades superconductoras del material.

Sin embargo, esa explicación resulta excesivamente simplista. De acuerdo con ella en los materiales  $\text{Ba}_2\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Cu}_3\text{O}_7$ , (que son superconductores para  $x \leq 0.6$ ) el estado de oxidación formal del cobre vendría dado por la expresión:  $V_{\text{Cu}} = (7-x)/3$ , que para  $x=0.6$  da un valor de +2.17. Por su parte en el material  $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-y}$  la superconductividad desaparece para  $y \geq 0.5$  que corresponde a un estado de oxidación formal del cobre de +2.00. Si el efecto de la sustitución de ytrio por praseodimio se limitase a la reducción del cobre, los materiales  $\text{Ba}_2\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Cu}_3\text{O}_7$  deberían dejar de ser superconductores sólo para  $x=1.0$  ( $V_{\text{Cu}}=2.00$ ) [10].

En este sentido existe una controversia con respecto al estado de oxidación de los iones praseodimio. Así, mientras que estudios magnéticos [11], de efecto Hall [12] y estructurales [13,14] indican que el praseodimio tiene un estado de oxidación superior a (III), estudios espectroscópicos, especialmente por XANES y UPS-XPS [15,16], apuntan claramente hacia la presencia de Pr trivalente. Por su parte los estudios de espectroscopía Raman proporcionan resultados contradictorios [17,18].

(b) Se ha propuesto que la introducción del Pr(III) en la posiciones del ytrio provoca una variación en la estructura de bandas del material [19], lo que conlleva un cambio importante en sus propiedades electrónicas. Sin embargo, cálculos posteriores [2] muestran que no existen diferencias significativas entre la estructura de bandas del Ybaco y la del resto de compuestos  $\text{Ba}_2\text{TRCu}_3\text{O}_7$  (incluyendo al praseodimio) siempre que la tierra rara se encuentre en estado de oxidación trivalente.

(c) Por último se ha sugerido [20] que la supresión de las propiedades superconductoras por la presencia del praseodimio se debe a la ruptura de los pares de Cooper por interacción de éstos con el momento magnético del praseodimio. Esta interacción en el caso del praseodimio es posible por el fuerte solapamiento de los estados 4f de la tierra rara con las bandas de conducción (Cu-O  $d_{p\sigma}$ ). Esta hipótesis ha sido corroborada por cálculos de estructuras de bandas [2].

Recientemente Neumeir et al. [21] estudiando en el sistema  $(Y_{1-x-y}Ca_y)Pr_xBa_2Cu_3O_{7-z}$  la variación de  $T_c$  frente a  $x$  e  $y$  encuentran que la desaparición de la superconductividad se produce a través de dos de los mecanismos comentados de modo independiente y simultáneo: ocupación de huecos (estado de oxidación formal del praseodimio  $3.95 \pm 0.2$ ) y ruptura de pares por interacción magnética.

## 2. -OBJETIVOS.

Según lo expuesto en el apartado anterior queda claro que el compuesto  $Ba_2PrCu_3O_7$  constituye un caso de especial interés dentro del conjunto de materiales de fórmula  $Ba_2TRCu_3O_7$  (TR=La...Lu). Sin duda, conocer cómo influye la sustitución de ytrio por praseodimio sobre las propiedades superconductoras del Ybaco permitirá un mejor conocimiento del mecanismo responsable de la superconductividad.

En este capítulo abordamos el estudio del material  $Ba_2PrCu_3O_7$  prestando especial atención a las modificaciones estructurales provocadas por tratamientos en condiciones extremadamente oxidantes y fuertemente reductoras. Así mismo, se aborda el problema del estado de oxidación del praseodimio.

Para todo ello se han planteado los objetivos concretos siguientes:

- Síntesis de muestras policristalinas y crecimiento de cristales del material  $Ba_2PrCu_3O_7$ .

- Tratamientos oxidantes y/o reductores de cristales y/o polvo con el fin de modificar el contenido en oxígeno de las muestras y eventualmente el estado de oxidación del praseodimio.

- Determinación estructural.

- Estudio de las propiedades físico-químicas de los materiales obtenidos.

### 3.-RESULTADOS Y DISCUSION.

#### 3.1.-Síntesis de materiales.

##### 3.1.1.-Muestras policristalinas.

Las muestras policristalinas se han preparado por el método cerámico tradicional a partir de  $\text{CuO}$ ,  $\text{BaO}_2$  y  $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$ ; éste último previamente sintetizado a partir de  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  y  $\text{CuO}$ . Como quiera que el compuesto  $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$  es un producto intermedio en la síntesis de  $\text{Ba}_2\text{PrCu}_3\text{O}_7$  (ver capítulo 1), este método elimina la formación de fases parásitas como por ejemplo  $\text{BaPrO}_3$ .

Las síntesis realizadas a presión moderada de oxígeno (6 atmósferas) se llevaron a cabo en ampolla de cuarzo cerrada a vacío. Conociendo el volumen de la ampolla es posible ajustar la cantidad de  $\text{BaO}_2$  necesaria para suministrar la presión deseada a la temperatura de síntesis.

##### 3.1.2.-Crecimiento de cristales.

Los cristales de esta fase fueron crecidos mediante el método de flujo descrito en el capítulo 1 de esta Memoria y en las referencias [22,23]. Se han empleado en todos los casos reactivos de pureza analítica. Con el fin de disponer de una fase líquida en un amplio margen de temperatura, se realizaron los experimentos a temperaturas hasta un valor máximo de 1273 K. El enfriamiento lento del fundido obtenido da lugar al crecimiento de los cristales. El resto de las condiciones experimentales se recogen en la tabla 1.III.

La morfología de los cristales obtenidos parece condicionada por el tipo de crisol utilizado. Al igual que para otros compuestos del tipo  $\text{Ba}_2\text{TRCu}_3\text{O}_7$  al emplear crisoles de alúmina se obtienen pequeñas laminillas con brillo metálico (ver capítulo 1). Por su parte la morfología de los cristales crecidos en crisoles de platino (figura 3.1) es octaédrica.

Como es sabido [24], el platino resulta atacado por flujos que contienen bario y cobre (sobre todo en condiciones oxidantes).

Empleando este tipo de flujos en presencia de praseodimio se forman fases parásitas como la perovskita doble  $Ba_2PtPrO_6$  [25] y el compuesto  $Ba_3Pr_2PtCu_2O_{10}$ . Ambos compuestos se han obtenido por primera vez en el curso del trabajo que se presenta en esta Memoria, y se estudiarán con detalle en el capítulo 5. En la figura 3.2 se puede apreciar cristales de morfología pseudohexagonal correspondientes a la fase  $Ba_3Pr_2PtCu_2O_{10}$  que se han formado adheridos a las paredes del crisol, embebidos en una masa de flujo en la cual se encuentran microcristales de la fase  $Ba_2PtPrO_6$ . A pesar del ataque de los crisoles de platino los cristales de  $Ba_2PrCu_3O_7$  no se encuentran contaminados por este elemento, lo que se pone de manifiesto mediante la técnica EDS.

### 3.1.3.-Tratamientos en atmósfera controlada.

Una vez crecidos, los cristales de la fase  $Ba_2PrCu_3O_7$  han sido sometidos a tratamientos de distinto poder oxidante: (1) atmósfera fuertemente reductora, con polvo de Zr a 673 K en ampolla a vacío, durante 72 horas; (2) atmósfera oxidante, presión parcial de oxígeno de 1 atmósfera, a 973 K durante 72 horas y posterior enfriamiento lento; (3) presión de oxígeno de 1.2 kbar ( $\approx 1200$  atmósferas) a 773 K durante 14 horas, lo que constituye una atmósfera fuertemente oxidante.

Con el fin de comprobar que los enérgicos tratamientos no provocan el deterioro de los monocristales, se han examinado por microscopía electrónica de barrido. Las figuras 3.3.a y 3.3.b muestran el aspecto exterior de monocristales reducidos y oxidados a alta presión, respectivamente. A pesar de que conservan su integridad, la superficie de los monocristales aparece un tanto deteriorada. El deterioro es mayor en el caso de los cristales tratados a alta presión de oxígeno.

En algunos casos se han preparado muestras en polvo en diferentes atmósferas: (1) reductora con polvo de Zr y (2) oxidante a presión de 6 atmósferas de oxígeno.

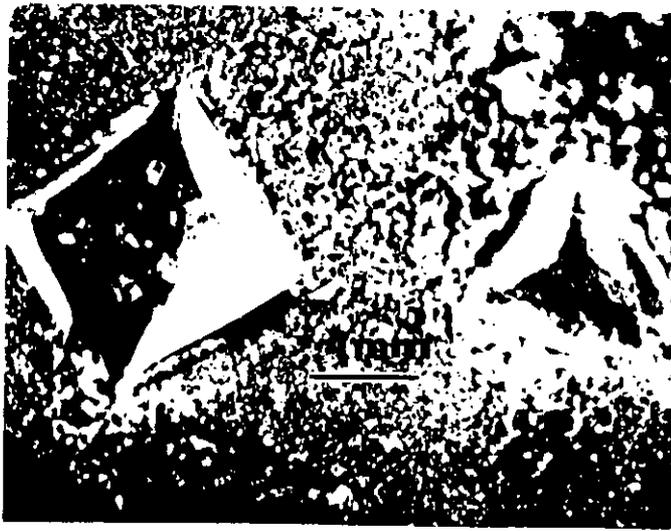
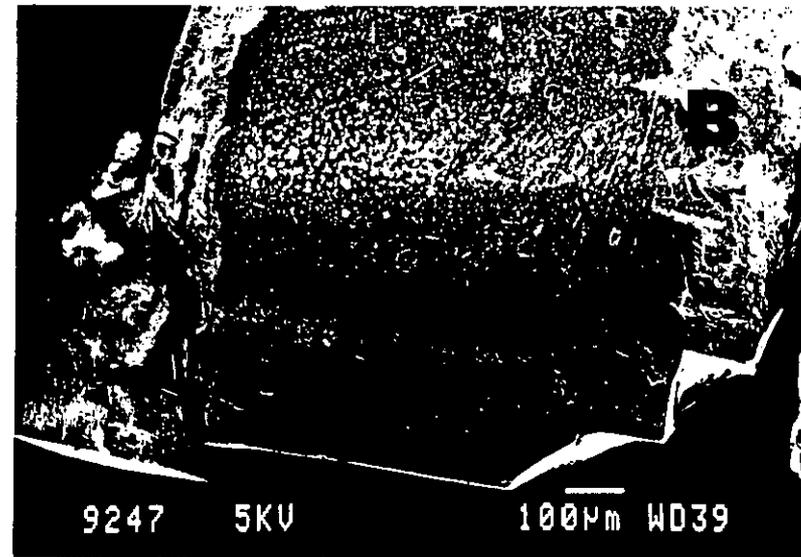
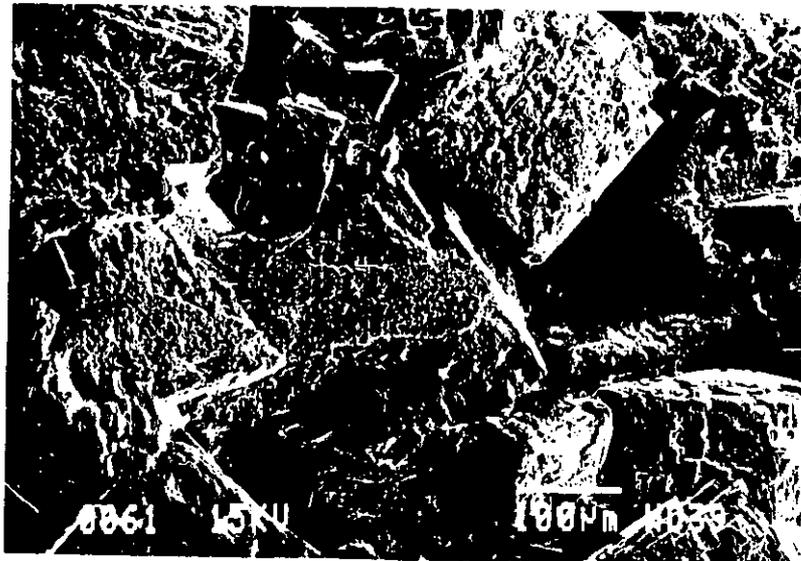


Figura 3.1 (superior izquierda) mostrando una microfografía óptica de monocristales de  $Ba_2PrCu_3O_y$  con forma de octaedro truncado. Figura 3.2 (superior derecha) muestra una microfografía SEM de un poro producido en el crisol de platino por ataque del flujo utilizado, los cristalitas de forma acicular son de  $CuO$  y los de forma hexagonal de la fase  $Ba_3Pr_2PtCu_2O_{10}$ .

Figura 3.3.a. (inferior izquierda): microfografía SEM de monocristales de  $Ba_2PrCu_3O_y$  tras haber sido sometidos a tratamiento reductor. Figura 3.3.b (inferior derecha): microfografía SEM de monocristales de  $Ba_2PrCu_3O_y$  después del tratamiento a alta presión de oxígeno. En ambos casos la superficie de los cristales está deteriorada. Notar la diferencia en morfología (cubos y laminillas).

140



### 3.2.-Caracterización de las muestras.

#### 3.2.1.-Análisis termogravimétrico (ATG).

El contenido en oxígeno de las muestras obtenidas ha sido determinado por ATG, empleando una atmósfera reductora de composición 10% H<sub>2</sub>/90% N<sub>2</sub> y una velocidad de barrido de 10 grados/minuto. La figura 3.4 muestra los diagramas de estos análisis termogravimétricos cuyos resultados aparecen en la tabla 3.I. La diferencia de comportamiento de los cristales oxidados a alta presión y los reducidos es notable. En cualquier caso la reacción que tiene lugar es:

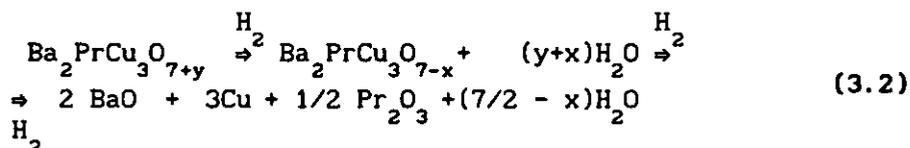


Tabla 3.I Resultados de ATG de las muestras Ba<sub>2</sub>PrCu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub>

Muestra	Inicio Etapa	Final Etapa	Δ(%)	Composición Inicial	Composición Final
Pr-APO cristal	403 K	623 K	0.63	Ba <sub>2</sub> PrCu <sub>3</sub> O <sub>7.5(1)</sub>	Ba <sub>2</sub> PrCu <sub>3</sub> O <sub>7.2(1)</sub>
	673 K	723 K	0.63	Ba <sub>2</sub> PrCu <sub>3</sub> O <sub>7.2(1)</sub>	Ba <sub>2</sub> PrCu <sub>3</sub> O <sub>6.9(1)</sub>
	753 K	1023 K	7.50	Ba <sub>2</sub> PrCu <sub>3</sub> O <sub>6.9(1)</sub>	BaO, Cu, Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Pr-EST cristal	403 K	623 K	0.89	Ba <sub>2</sub> PrCu <sub>3</sub> O <sub>7.2(1)</sub>	Ba <sub>2</sub> PrCu <sub>3</sub> O <sub>6.8(1)</sub>
	623 K	998 K	7.39	Ba <sub>2</sub> PrCu <sub>3</sub> O <sub>6.8(1)</sub>	BaO, Cu, Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Pr-RED cristal	653 K	773 K	1.14	Ba <sub>2</sub> PrCu <sub>3</sub> O <sub>6.9(1)</sub>	Ba <sub>2</sub> PrCu <sub>3</sub> O <sub>6.4(1)</sub>
	773 K	1003 K	6.53	Ba <sub>2</sub> PrCu <sub>3</sub> O <sub>6.4(1)</sub>	BaO, Cu, Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

**\* Muestra oxidada a alta presión de oxígeno. (Pr-APO).**

La pérdida total de peso es aproximadamente del 8.76% lo que permite estimar la composición inicial como  $Ba_2PrCu_3O_{7.5(1)}$ . En la figura 3.4.a se pueden distinguir tres etapas. Se produce una primera pérdida de peso que comienza en torno a 403 K y termina a 623 K con una disminución del 0.63% del peso inicial. La composición al final de esta etapa es  $Ba_2PrCu_3O_{7.2(1)}$ ; es destacable que precisamente ésta es la composición que se obtiene para los cristales que hemos denominado con Pr-EST. La segunda etapa solapa parcialmente con la primera y con la tercera. En cualquier caso parece clara la existencia de una fase estable de composición  $Ba_2PrCu_3O_{6.9(1)}$  como se muestra en la tabla 3.I. Una fase de esta composición también se ha detectado en la reducción del material que hemos denominado estequiométrico como veremos en el párrafo siguiente. La última etapa corresponde a la reducción completa del material que se alcanza a unos 1023 K; para temperaturas superiores se aprecia una pérdida de peso que corresponde a la volatilización del cobre metálico que se ha formado.

**\* Muestra estequiométrica. (Pr-EST).**

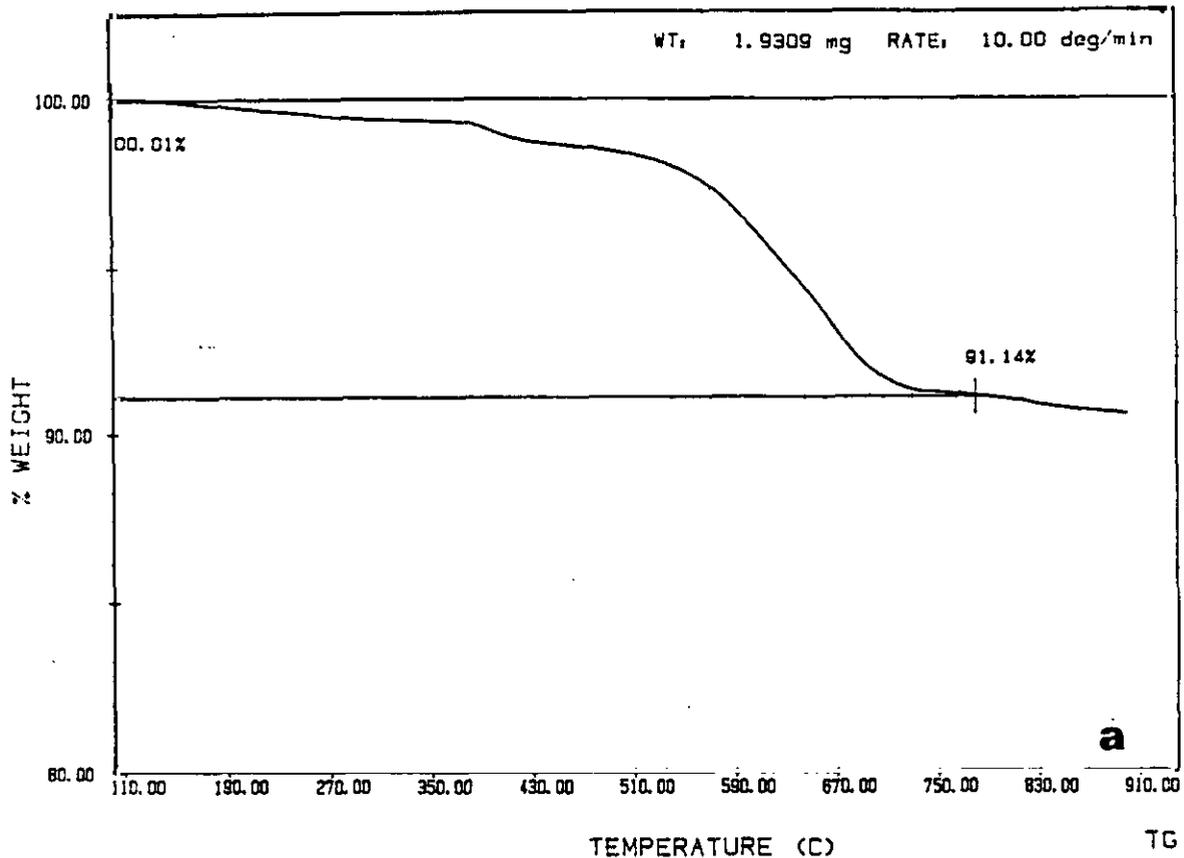
La reducción tiene lugar en dos etapas, la primera empieza a unos 403 K y termina a  $\approx 623$  K, con una pérdida del 0.89% de peso. Sin embargo el final de esta etapa no es nítido y solapa con el inicio de un segundo proceso. Así pues la composición tras esta etapa sólo es aproximada, resultando ser  $Ba_2PrCu_3O_{6.8(1)}$ . La segunda etapa se inicia a unos 653 K y finaliza a  $\approx 998$  K, la pérdida total de peso es del 8.28% lo que permite estimar como composición inicial  $Ba_2PrCu_3O_{7.2(1)}$ . Así, en las mismas condiciones de síntesis en las que se obtienen los compuestos  $Ba_2PrCu_3O_{7-y}$  ( $y \neq 0$ ) la fase Pr-123 acepta oxígeno extra hasta un contenido de 7.2.

Es importante señalar que a temperaturas superiores a  $\approx 1073$  K se inicia una nueva pérdida de peso sin duda asociada a la volatilización del cobre metálico formado, que se deposita en las paredes del reactor.

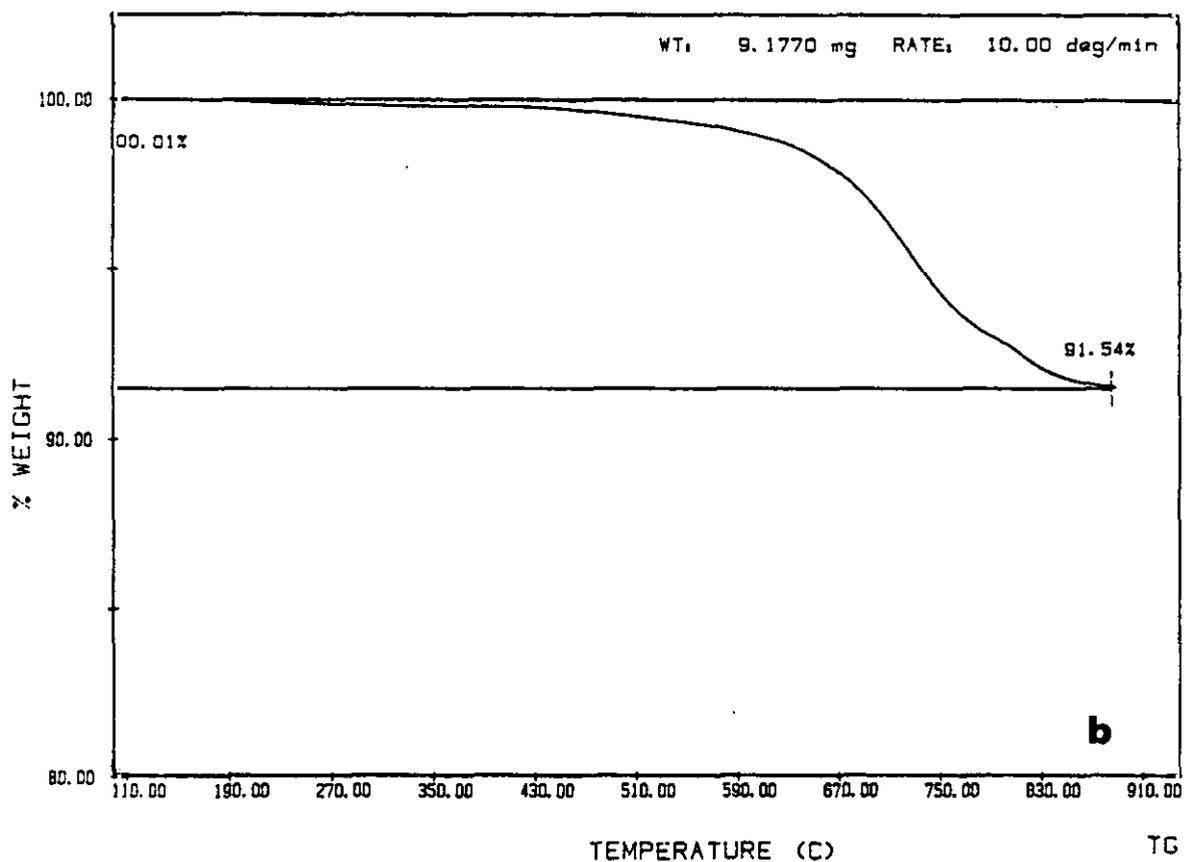
• Muestra reducida. (Pr-RED)

En este caso la pérdida de peso no comienza hasta los 653 K aproximadamente. El final de la reducción se sitúa en torno a los 1003 K con una pérdida total del 7.7%, lo que corresponde a una composición inicial de  $\text{Ba}_2\text{PrCu}_3\text{O}_{6.9(1)}$ . La reducción de la fase  $\text{Ba}_2\text{PrCu}_3\text{O}_{7+y}$  resulta bastante difícil ya que el tratamiento a vacío con zirconio que resulta suficiente para reducir severamente el Ybaco [26] en este caso sólo provoca una ligera pérdida de oxígeno. El contenido en oxígeno de la muestra reducida es coherente con los resultados del análisis térmico de la muestra oxidada y "estequiométrica", en las cuales se observa la presencia de una fase estable hasta aproximadamente unos 623 K cuyo contenido en oxígeno es  $\approx 6.8$ . Como quiera que la reducción de nuestras muestras se ha realizado en una atmósfera menos reductora que la mezcla  $\text{H}_2/\text{N}_2$  y a una temperatura análoga, no es extraño que tengamos un contenido en oxígeno ligeramente superior ( $\approx 6.9$ ). Cabe por último, comentar que, en torno a los 773 K se observa en el análisis térmico una inflexión que podría estar relacionada con la formación de una fase estable cuya composición sería  $\text{Ba}_2\text{PrCu}_3\text{O}_{6.4(1)}$ . Sin embargo, en los casos anteriores no se observa la formación de esta fase.

De nuevo se observa para temperaturas superiores a 1073 K la volatilización del cobre.



**Figura 3.4: (a) parte superior, diagrama de ATG de monocristales oxidados a alta presión de oxígeno (muestra Pr-APO); (b) parte inferior, digrama de ATG de monocristales "estequiométricos" (muestra Pr-EST).**



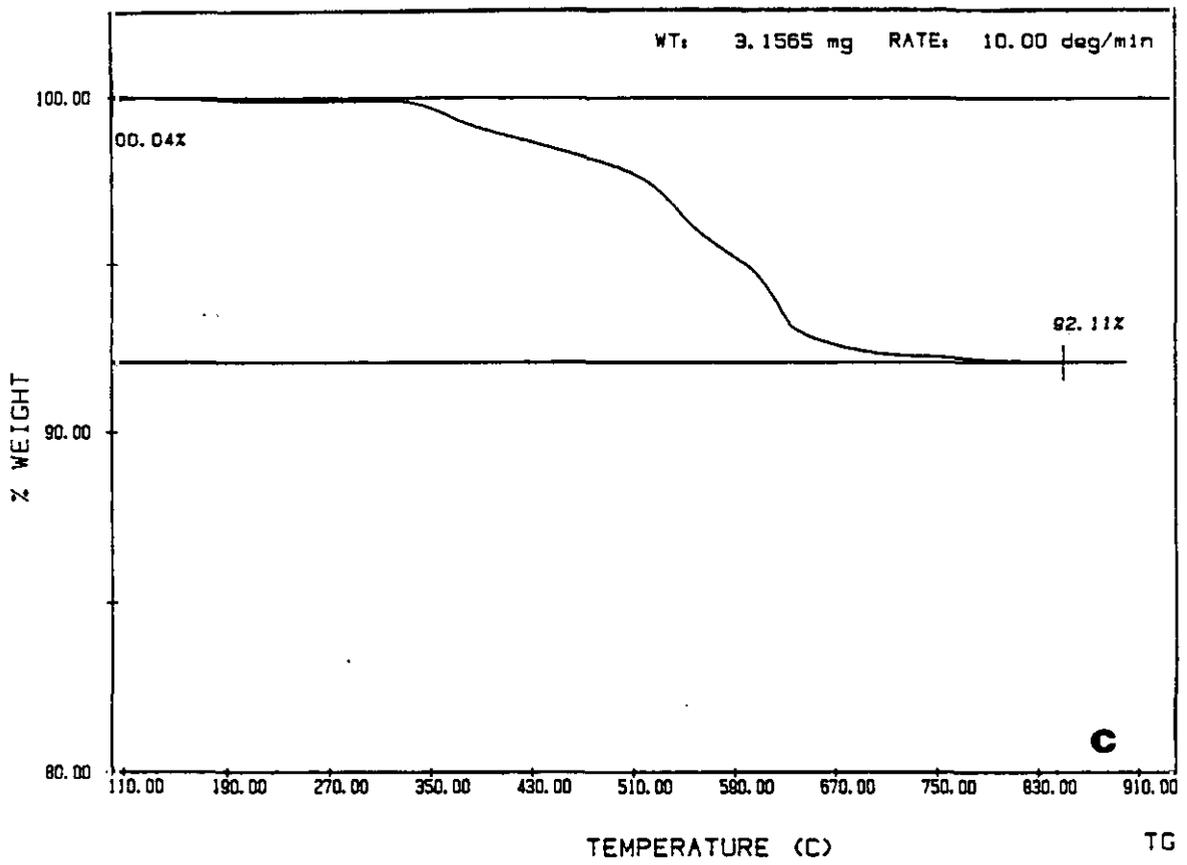


Figura 3.4: (c) diagrama de ATG de monocristales reducidos (muestra Pr-RED).

### 3.2.2.-Difracción de rayos-x.

Las condiciones experimentales empleadas en la determinación estructural de las diferentes muestras monocristalinas obtenidas aparecen en la tabla 3.II.

**Tabla 3.II:** Condiciones experimentales en la determinación estructural de las muestras  $Ba_2PrCu_3O_{7+y}$  (Pr-RED, Pr-EST, Pr-APO)

	PR-RED	PR-EST	PR-APO
a(A)	3.8984(3)	3.8918(2)	11.684(1)
b(A)	3.8984(3)	3.8918(2)	3.895(2)
c(A)	11.613(1)	11.6484(8)	11.684(1)
V(A <sup>3</sup> )	176.49(3)	176.43(1)	531.7(1)
G.E.	P4/mmm	P4/mmm	¿ ?
Z(fórmulas/celda)	1	1	3
Aparato	NONIUS-ENRAF CAD-4		
Longitud de onda	Mo K <sub>α</sub> monocromatizada con grafito, 0.7107 Å		
2θ(max. ),	67°	60°	67°
sen(θ)/λ (max.)	0.704Å <sup>-1</sup>	0.639Å <sup>-1</sup>	0.704Å <sup>-1</sup>
N° reflexiones únicas	200	203	—
Forma y tamaño del cristal (mm)	Regular 0.07x0.09x0.10	Regular 0.08x0.11x0.12	Regular 0.09x0.10x0.08
Corrección absorción	Empírica	Empírica	Empírica
N° parámetros refinados	12	24	—
R <sub>B</sub>	8.59%	4.24%	—

\* Monocristales de  $Ba_2PrCu_3O_{7+y}$  "estequiométricos" (Pr-EST).

Se ha realizado una caracterización preliminar de los cristales mediante la técnica de precesión. La figura 3.5.a muestra el diagrama de precesión de larga exposición de un cristal tomado de la muestra Pr-EST, obtenido haciendo precesar la dirección [010] del cristal en torno a la dirección del haz (radiación Mo K<sub>α</sub>) formando un ángulo  $\mu=25^\circ$ . En la figura 3.5.b se muestra el diagrama de precesión del mismo cristal girado 90° sobre el eje c, obtenido empleando las mismas condiciones experimentales. A partir de los tamaños de los ejes a\* y b\* se determina una simetría tetragonal, resultando evidente la superestructura de orden tres a lo largo del eje c\*. Así mismo, el

crystal parece no estar maclado.

Como modelo estructural de partida se ha empleado el de Beech et al. [27] para la fase tetragonal  $Ba_2YCu_3O_6$ . Aunque no se ha realizado corrección por absorción, debido a la forma regular del cristal, ésto sólo implica que los valores absolutos de los factores de temperatura no son completamente correctos.

Los parámetros estructurales obtenidos en el mejor ajuste posible aparecen en la tabla 3.III. La composición final resulta ser  $Ba_2YCu_3O_{6.9(4)}$ . En la tabla 3.IV se recogen las distancias metal-oxígeno más significativas así como las sumas de las valencias de enlace (SVE) determinadas por el método de Brown [28].

Tabla 3.III: Parámetros estructurales para la muestra Pr-EST.

Atomo	sitio	x	y	z	ocupación	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$B_{iso} (A^2)$
Cu(1)	1a	0.0	0.0	0.0	1.00	408	408	38	1.07
Cu(2)	2g	0.0	0.0	0.3501(2)	1.00	18	18	88	0.06
Pr	1d	1/2	1/2	1/2	1.00	42	42	88	0.12
Ba	2h	1/2	1/2	0.1849(1)	1.00	105	105	232	0.32
O(1)	2g	0.0	0.0	0.156(2)	1.00	1258	1258	102	3.29
O(2)	4i	0.0	1/2	0.3676(8)	1.00	64	49	155	0.17
O(3)	2f	0.0	1/2	0.0	0.492(1)	2514	2184	76	6.1

Composición:  $Ba_2PrCu_3O_{6.9(4)}$   $R_B = 4.24\%$ ,  $R_W = 3.94\%$   $U'_{sx} 10^3$   
 $a = 3.8918(2)A$ ,  $c = 11.6484(8)A$ , G.E. P4/mmm,  $B_{iso} = -2\pi^2 (h^2 U_{11} a^{*2} + \dots)$

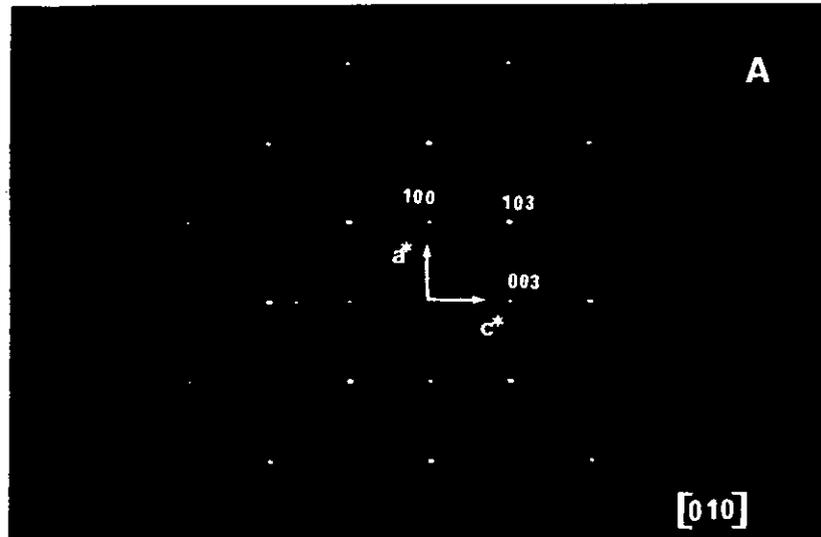
Tabla 3.IV: Distancias metal-oxígeno y

sumas de valencias de enlace para  $Ba_2PrCu_3O_7$ .

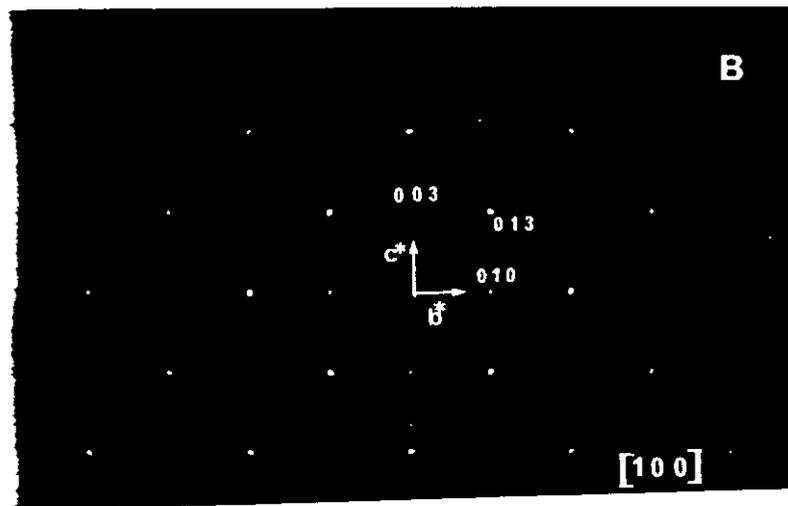
Ba — O(1)	x 4	2.7729(2)	Pr — O(2)	x 8	2.4830(6)
— O(2)	x 4	2.8837(7)	I. d. C.	8	
— O(3)	x 4 x 1/2	2.8531(2)	$\Sigma V$ :	3.15(1)	
I. d. C.	10				
$\Sigma V$	2.23(1)				
Cu(1) — O(1)	x 2	1.814(4)	Cu(2) — O(1)	x 1	2.26434(2)
— O(3)	x 4 x 1/2	1.9459(1)	— O(2)	x 4	1.9565(1)
I. d. C.	4		I. d. C.	5	
$\Sigma V$	2.36(2)		$\Sigma V$	2.14(1)	

\* Índice de coordinación.

\*\* Suma de valencias de enlace.



**Figura 3.5:** (a) Diagrama de precesión de larga exposición de un monocristal de la fase  $\text{Ba}_2\text{PrCu}_3\text{O}_7$  tomado de la muestra Pr-EST. Este diagrama se ha obtenido precesando la dirección  $[010]$  del cristal en torno a la dirección del haz ( $\text{Mo K}\alpha$ ) con un ángulo de precesión  $\mu=25^\circ$ .  
 (b) Diagrama de precesión del mismo cristal tomado con las mismas condiciones experimentales pero haciendo precesar la dirección  $[100]$ .



Se han realizado otros ajustes para diferentes estequiometrías de oxígeno, obteniéndose en todos los casos peores resultados. Así pues, el mejor ajuste se obtiene para una composición muy próxima a  $Ba_2PrCu_3O_7$ .

A pesar del alto contenido en oxígeno (análogo al de la fase ortorrómbica del Ybaco) nuestros cristales presentan una simetría tetragonal. Aunque la estructura es esencialmente la misma que la del resto de compuestos de la familia  $Ba_2TRCu_3O_7$ , existen ciertas diferencias importantes, de las cuales la más relevante es la diferente ocupación de las posiciones O(3), que en este caso es del 50% en las cuatro posiciones del plano basal (figura 3.6), mientras que es del 100% en las dos posiciones ocupadas en el compuesto  $Ba_2YCu_3O_7$  ortorrómbico. Esta distinta distribución del oxígeno basal hace que el material  $Ba_2PrCu_3O_7$  muestre simetría tetragonal en lugar de ortorrómbica.

La ocupación al azar de las posiciones O(3) tiene por consecuencia que tanto el eje a como el b sean de un tamaño semejante al del eje b del Ybaco (a lo largo del cual se forman las cadenas Cu-O). Así mismo, al "faltar" oxígenos O(3) del plano basal ( $z=0$ ) los Cu(1), Ba y O(1) se relajan para adaptar su posición en cada zona del cristal, lo que se manifiesta en la estructura promedio en unos parámetros térmicos de vibración muy grandes. Por el contrario, el bloque estructural en torno al praseodimio (Pr, Cu(2) y O(2)) es mucho más rígido, con factores térmicos menores.

La simetría tetragonal de nuestros cristales ha sido confirmada por estudios de espectroscopía Raman a través de la simetría de los modos normales del espectro ultra violeta-infrarrojo lejano (UV-FIR) [18]. Sin embargo existe cierta controversia en la literatura con respecto a la simetría del material. Los primeros estudios estructurales [5] apuntan hacia una simetría tetragonal. Posteriormente se han publicado trabajos en los cuales se obtienen celdas muy diferentes unas de otras; en concreto el grado de ortorrómbicidad (definido por  $\alpha=200(b-a)/(b+a)$ ) varía entre 0.52 y 1.68 [9,29]. En las fases  $Ba_2TRCu_3O_{7-y}$  este parámetro disminuye al aumentar el radio del ion tierra rara. En la figura 3.7 se representan

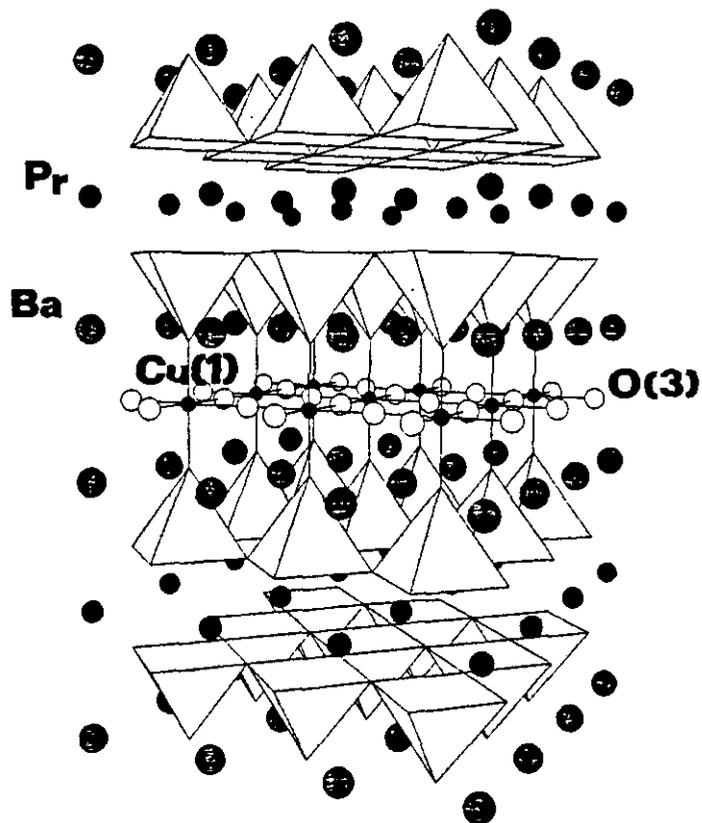
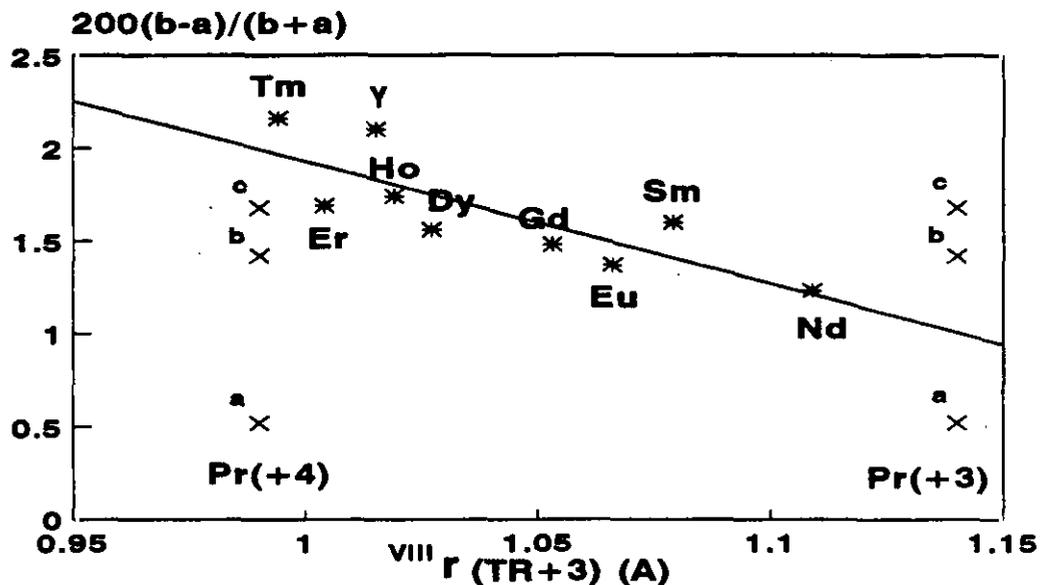


Figura 3.6: Representación esquemática de la estructura del compuesto  $\text{Ba}_2\text{PrCu}_3\text{O}_7$ ; los oxígenos O(3) del plano basal presentan una ocupación de 50%.

Figura 3.7: Representación del grado de ortorrombicidad en las fases  $\text{Ba}_2\text{TRCu}_3\text{O}_7$  en función del radio del ión lantánido. Se representan algunos de los diferentes valores publicados: (a) ref. 33, (b) ref.29, (c) ref.9.

## Ortorrombicidad en $\text{Ba}_2\text{TRCu}_3\text{O}_7$



los valores de  $\alpha$  obtenidos a partir de los datos de la referencia [30] correspondientes a muestras con contenidos de oxígeno muy próximos al estequiométrico ( $y \approx 0$ ). En la misma figura se representan los valores de  $\alpha$  publicados para diferentes muestras del compuesto  $Ba_2PrCu_3O_7$ . Como puede observarse, este material se aparta considerablemente del comportamiento general del resto de la familia  $Ba_2TRCu_3O_{7-y}$ .

Estudios más recientes [9] han encontrado para el compuesto  $Ba_2PrCu_3O_{7-y}$  una variación de la simetría análoga a la encontrada en el material  $Ba_2YCu_3O_{7-y}$ , con una transición ortorrómbico-tetragonal para un valor de  $y \approx 0.4$ . Así pues, la simetría tetragonal de nuestros cristales podría deberse a un bajo contenido en oxígeno ( $y \geq 0.4$ ). No obstante esta hipótesis resulta poco probable; si bien es cierto que las técnicas de difracción de rayos-x no son idóneas para la determinación de átomos ligeros como el oxígeno, en el caso de monocristales de buena calidad y alta simetría resultan suficientemente precisas para aceptar la composición obtenida ( $Ba_2PrCu_3O_7$ ) como correcta. Más aún, los experimentos de ATG realizados sugieren un contenido en oxígeno claramente superior al estequiométrico, la composición obtenida por esta técnica es  $Ba_2PrCu_3O_{7.2}$ .

Con el fin de aclarar la relación entre tetragonalidad y deficiencia en oxígeno hemos preparado muestras policristalinas a una presión de oxígeno de 1 y 6 bares ( $\approx 1$  y 6 atmósferas de) que son claramente oxidantes. Los materiales así preparados resultan ser de simetría tetragonal. En la tabla 3.V se recogen los parámetros de red de estas muestras determinados por el ajuste completo del diagrama de difracción de rayos-x.

Tabla 3.V: Parámetros de red para muestras en polvo de  $Ba_2PrCu_3O_{7-y}$

Muestra	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å <sup>3</sup> )	R(%)	Simetría
Ox. 6 atm O <sub>2</sub>	3.898(4)	3.898(4)	11.66(2)	177.2(3)	0.17	P4/mmm
Ox. 1 atm O <sub>2</sub>	3.892(3)	3.892(3)	11.66(2)	176.6(3)	0.23	P4/mmm
Reducida Zr	3.905(6)	3.905(6)	11.62(5)	177.2(6)	0.50	P4/mmm

A partir de un cálculo termodinámico sencillo podemos estimar la estabilidad relativa de las fases tetragonal y ortorrómbica del material  $Ba_2PrCu_3O_7$  estequiométrico. También se ha llevado a cabo

un cálculo idéntico para el compuesto  $Ba_2YCu_3O_7$ , arquetipo de la familia  $Ba_2TRCu_3O_7$ .

En el estado de equilibrio de una hipotética transformación Tetragonal $\leftrightarrow$ Ortorrómico ha de cumplirse (a temperatura y presión constante):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0 \quad (3.3)$$

donde:  $\Delta H = \Delta E_{\text{Reticular}} = E_{\text{Ret}}^{\text{Orto}} - E_{\text{Ret}}^{\text{Tetra}} \quad (3.4)$

y estimamos  $\Delta S$  como:  $\Delta S = K (\ln \Omega^{\text{Orto}} - \ln \Omega^{\text{Tetra}}) \quad (3.5)$

siendo  $\Omega$  el número de microestados del sistema. La fase ortorrómica idealmente corresponde a un estado perfectamente ordenado con lo que  $\Omega=1$  (despreciando contribuciones electrónicas, defectos, impurezas, etc.). Podemos estimar la variación de entropía conociendo el número de posibles disposiciones de los O(3) en el plano basal de la estructura. Para una celda (en realidad "pseudocelda") tenemos  $C_2^6$  posibilidades. Sin embargo este número se ve limitado en el cristal por las celdas inmediatamente adyacentes, que comparten caras. Así, para un mol tendremos  $C_3^{N_A/4}$  ( $N_A$  = número de Avogadro). Con estos valores se estima un valor de  $\Delta S$  de aproximadamente  $1285 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ .

En el cálculo de la energía reticular para la hipotética fase ortorrómica  $Ba_2PrCu_3O_7$  se han tomado los parámetros estructurales que corresponderían a dicha fase en el supuesto de que la tierra rara se encuentre en estado de oxidación trivalente. La estimación de estos parámetros se ha hecho a partir del conjunto de datos para el resto de la familia  $Ba_2TRCu_3O_7$  representados en las figuras 3.8 y 3.9. Por su parte, los parámetros de la fase hipotética  $Ba_2YCu_3O_7$  tetragonal se han estimado haciendo uso de consideraciones cristaloquímicas a partir de los datos disponibles para fases tetragonales tipo Ybaco, como por ejemplo el propio  $Ba_2PrCu_3O_7$  y  $CaBaLaCu_3O_7$  (ver capítulo 2).

El cálculo de energías reticulares (coulombianas) permite obtener una diferencia  $\Delta E_{\text{Reticular}} = E_{\text{Ret}}^{\text{Orto}} - E_{\text{Ret}}^{\text{Tetra}}$  de  $2.7\text{eV/molécula}$  ( $256691 \text{ Jmol}^{-1}$ ) para el material de praseodimio.

Con estos datos tenemos:

$$T = \Delta H / \Delta S \approx 200 \text{ K} \quad (3.6.)$$

de modo que por encima de esta temperatura es estable la fase tetragonal (desordenada) y por debajo la ortorrómbica.

Se ha realizado un cálculo análogo para el material  $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_7$ . En este caso la contribución entrópica es idéntica a la que se obtiene para el compuesto de praseodimio, sin embargo la diferencia en energía reticular entre la fase ortorrómbica y tetragonal es notablemente superior:  $\Delta E_{\text{Reticular}} = E_{\text{Ret}}^{\text{Orto}} - E_{\text{Ret}}^{\text{Tetra}} = 5.54 \text{ eV/molécula}$  ( $526692 \text{ Jmol}^{-1}$ ) que permite estimar una temperatura de "transición" de aproximadamente 400K.

Hay que resaltar que estos cálculos no son más que semicuantitativos, por lo cual no hay que tomar las temperaturas obtenidas como exactas, sin embargo sí indican que la forma tetragonal del compuesto  $\text{Ba}_2\text{PrCu}_3\text{O}_7$  es termodinámicamente mucho más estable que la forma tetragonal del material  $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_7$ . De este modo no resulta extraño obtener la fase tetragonal del compuesto de praseodimio en tanto que se obtiene la forma ortorrómbica para el material de ytrio. Sin embargo, en estos cálculos no se han tenido en cuenta aspectos tan importantes en este material como los solapamientos de bandas electrónicas, contribuciones electrónicas a la entropía, no estequiometría, etc.

Los materiales  $\text{Ba}_2\text{TRCu}_3\text{O}_7$  a pesar de su complejidad cumplen con bastante aproximación las leyes sencillas aplicables a compuestos iónicos simples. Así, en la figura 3.8 se representa el volumen de la celda unidad para diferentes miembros de la familia del Ybacuo (datos tomados de la referencia [30]) frente al cubo del radio del ión tierra rara (radios de Shannon & Prewit [31]). Se han indicado los valores correspondientes a los iones Pr(III) y Pr(IV) así como el volumen de celda obtenido experimentalmente para nuestros cristales. A partir de estos datos es posible estimar un radio para el praseodimio de 1.082 Å, intermedio entre el correspondiente al Pr(III) (1.126 Å) y al Pr(IV) (0.96 Å), (ambos para coordinación ocho) lo que parece sugerir un estado de oxidación mixto con un 70% de Pr(III) y un 30% de Pr(IV).

Sin embargo esta estimación no tiene en cuenta que el volumen de la celda viene determinado por los valores de los tres parámetros de red que pueden verse afectados en su tamaño por diferentes características estructurales. En efecto, si se representa la variación de los parámetros  $a$ ,  $b$  y  $c$  para las diferentes fases  $Ba_2TRCu_3O_7$  [30] (figura 3.9) se observa una variación lineal de los parámetros de red con el radio iónico de la tierra rara, más acusada para el eje  $c$  que para  $a$  o  $b$ . En la figura 3.9 también se han representado los valores que corresponderían al Pr(III) y los datos experimentales. Se observa un ligero aumento del eje  $a$  así como una disminución del eje  $b$  con respecto a la celda que le correspondería al praseodimio trivalente. Ambos efectos están relacionados con la distribución al azar de los oxígenos O(3). En cualquier caso la característica más destacable es el valor extremadamente pequeño del eje  $c$ . Como quiera que no parece existir relación directa entre la ocupación del plano basal y el tamaño del eje  $c$ , podría estar más directamente influido por modificaciones estructurales en torno al átomo central (praseodimio en este caso).

En los sólidos iónicos la utilización del concepto de potencial iónico (definido como carga/radio) permite la interpretación de algunas características estructurales de un modo más sencillo y directo que haciendo uso exclusivamente del radio iónico. En la estructura del  $Ba_2YCu_3O_7$  los ocho oxígenos que rodean al catión tierra rara se ven fuertemente atraídos por él. Así mismo, los átomos Cu(2), que forman con estos oxígenos planos de composición  $CuO_2$ , se ven igualmente desplazados hacia el centro de la celda [32]. Los desplazamientos son tanto mayores cuanto mayor es el valor del potencial iónico de la tierra rara, siendo, en consecuencia, la separación entre planos  $CuO_2$  menor. En la figura 3.10 se representa la separación entre planos cobre-oxígeno ( $d_{Cu2-Cu2}$ ) en las fases  $Ba_2TRCu_3O_7$  frente al inverso del radio iónico del catión trivalente. En la misma figura se representa la distancia promedio tierra rara-oxígeno. En ambos casos se observa una variación lineal. En el caso del praseodimio la separación entre planos  $CuO_2$  así como la distancia Pr-O, son significativamente más cortas que las que corresponderían al ión trivalente. Sin embargo la discrepancia es mucho mayor en el supuesto de que el praseodimio fuera tetravalente. Así

### Parámetros de red en Ba<sub>2</sub>TRCu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>

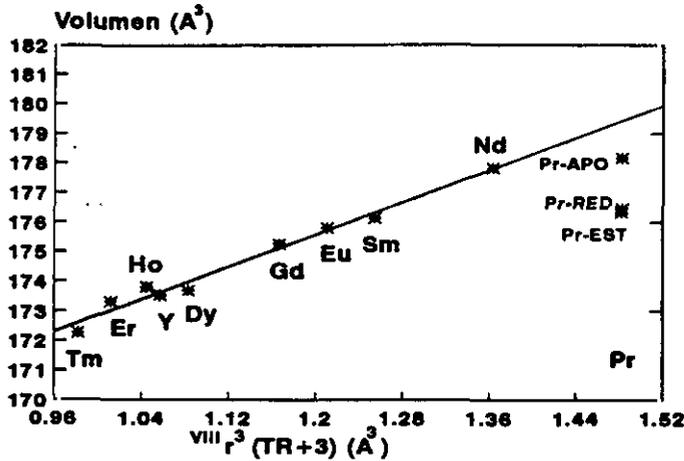


Figura 3.8: Volumen de la celda unidad en función del cubo del radio del ión trivalente de la tierra rara para los compuestos tipo Ybaco.

### Parámetros de red en Ba<sub>2</sub>TRCu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>

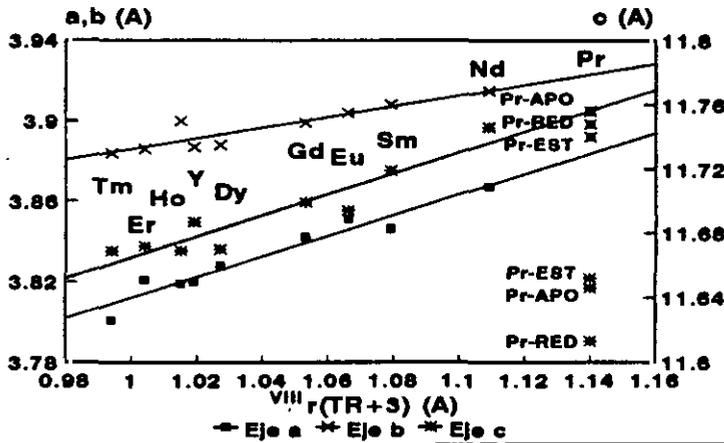


Figura 3.9: Variación de los parámetros de red a, b y c de los compuestos tipo Ybaco en función del radio del ión trivalente de la tierra rara.

### Distancia significativas en Ba<sub>2</sub>TRCu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>

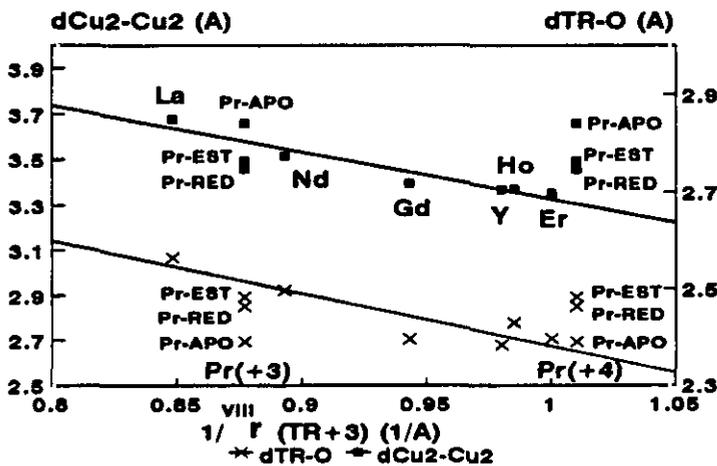


Figura 3.10: Variación de las distancias Cu(2)-Cu(2) y TR-O en los compuestos tipo Ybaco en función del inverso del radio del ión trivalente de la tierra rara.

pues la figura 3.10 parece sugerir que el praseodimio se encuentra en un estado intermedio entre Pr(III) y Pr(IV), pero en cualquier caso mucho más próximo al catión trivalente.

El problema del estado de oxidación del praseodimio se estudiará en más detalle al analizar las medidas magnéticas.

• **Monocristales de  $Ba_2PrCu_3O_{7-y}$  reducidos (Pr-RED).**

La determinación de la estructura de estos cristales se ha realizado tomando como modelo de partida la estructura de la fase "estequiométrica". Los parámetros estructurales obtenidos en el mejor ajuste se recogen en la tabla 3.VI. En la tabla 3.VII se presentan las distancias metal-oxígeno más significativas, así como la suma de valencias de enlace para los iones metálicos determinadas por el método de Brown [28].

Tabla 3.VI: Parámetros estructurales de  $Ba_2PrCu_3O_{7-y}$

Atomo	sitio	x	y	z	ocupación	$B_{iso}(A^2)$
Cu(1)	1a	0.0	0.0	0.0	1.00	1.4(1)
Cu(2)	2g	0.0	0.0	0.3512(4)	1.00	0.52(9)
Pr	1d	1/2	1/2	1/2	1.00	0.15(6)
Ba	2h	1/2	1/2	0.1797(2)	1.00	1.18(6)
O(1)	2g	0.0	0.0	0.160(4)	1.00	4.9(7)
O(2)	4i	0.0	1/2	0.371(1)	1.00	0.8(3)
O(3)	2f	0.0	1/2	0.0	0.45(4)	1.48(2)

Composición:  $Ba_2PrCu_3O_{6.9(1)}$ ,  $R_B=8.59\%$ ,  $R_W=3.72\%$   
 $a=3.8984(3)A$ ,  $c=11.613(1)A$ , G.E. P4/mmm

Tabla 3.VII: Distancias metal-oxígeno y valencias de enlace en  $Ba_2PrCu_3O_{7-y}$

Ba — O(1) x 4	2.766(4)	Pr — O(2) x 8	2.464(6)
— O(2) x 4	2.96(1)	I.d.C. 8	
— O(3) x 4 x 1/2	2.856(2)	ΣV: 3.2(1)	
I.d.C. 10			
ΣV 2.2(1)			
Cu(1) — O(1) x 2	1.86(5)	Cu(2) — O(1) x 1	2.22(5)
— O(3) x 4 x 1/2	1.949(1)	— O(2) x 4	1.963(2)
I.d.C. 4		I.d.C. 5	
ΣV: 2.2(1)		ΣV: 2.09(6)	

\* Índice de coordinación.

\*\* Suma de valencias de enlace.

Se han llevado a cabo otros ajustes que se detallan a continuación.

-permitiendo una simetría ortorrómbica. En este caso los parámetros a y b convergen a unos valores idénticos dentro del error experimental:  $a=3.8988(3)$  Å  $b=3.8986(3)$  Å. Así pues, podemos asumir que el material es de simetría tetragonal.

-se han refinado los factores anisotrópicos de temperatura, pero debido a efectos de absorción se obtienen algunos valores con signo negativo.

El mejor ajuste posible corresponde a una composición  $Ba_2PrCu_3O_{6.9(1)}$ . Este alto contenido en oxígeno está en perfecto acuerdo con los resultados de los análisis termogravimétricos. A pesar de que el oxígeno del plano basal O(3) se distribuye en el compuesto  $Ba_2PrCu_3O_{7-y}$  al azar entre cuatro posiciones, esto no supone que sea especialmente lábil, siendo difícil reducir el material por debajo de un contenido de oxígeno significativamente inferior al estequiométrico.

Al igual que en la fase "estequiométrica", se observan en la estructura del material reducido dos bloques claramente diferenciados:

-De una parte la zona central de la celda unidad en

torno al praseodimio, en la cual los átomos (Pr, Cu(2) y O(2)) se encuentran rígidamente situados en sus posiciones de equilibrio con unos factores térmicos muy pequeños.

-De otra parte la zona del plano basal (Cu(1), Ba, O(1) y O(3)) con factores térmicos claramente mayores.

La "rigidez" de la estructura en las inmediaciones del ion praseodimio parece más acusada en el material reducido que en el "estequiométrico". Una primera indicación de este hecho la tenemos en los respectivos valores del eje c (tabla 3.II). En la fase reducida el eje c es ligeramente menor que en la "estequiométrica" (11.613 Å frente a 11.6484 Å). Podemos desglosar el tamaño de dicho eje como la suma de distancias atómicas de acuerdo con la expresión (3.7):

$$c = d_{\text{Cu}(2)\text{-Cu}(2)} + 2 d_{\text{Cu}(2)\text{-O}(1)} + 2 d_{\text{O}(1)\text{-Cu}(1)} \quad (3.7)$$

tomando los valores de las tabla 3.III y 3.VI tenemos:

$$c_{\text{esteq.}} = 3.4922 + 2 \times 2.261 + 2 \times 1.8171 = 11.6485 \text{ Å}$$

$$c_{\text{red.}} = 3.4560 + 2 \times 2.2204 + 2 \times 1.8581 = 11.613 \text{ Å}$$

observamos una importante disminución de las distancias Cu(2)-Cu(2) y Cu(2)-O(1) en la fase reducida con respecto a la "estequiométrica". Esto supone un claro desplazamiento del Cu(2) y O(1) hacia el plano medio de la celda, con un acortamiento de la distancia Pr-O(2). Esta disminución de la distancia praseodimio-oxígeno resulta más clara si se tiene en cuenta el desplazamiento de los átomos a lo largo del eje c con respecto a las posiciones ideales de una perovskita triple. En la tabla 3.VIII se recogen los valores de la coordenada z para las estructuras ideal, "estequiométrica", reducida y oxidada a alta presión de oxígeno, así como el incremento en la coordenada con respecto a la ideal. Se indica con una flecha  $\uparrow$  el desplazamiento hacia el centro de la celda, y con  $\downarrow$  hacia el plano basal de la celda.

Tabla 3.VIII: Desplazamiento de los átomos con respecto a sus posiciones ideales en las fases reducida, estequiométrica y oxidada.

Atomo	$z_{ideal}$	$z_{APO}$	$z_{EST}$	$z_{RED}$	$\Delta_{APO}$	$\Delta_{EST}$	$\Delta_{RED}$
Cu(1)	0.0	0.0	0.0	0.0	—	—	—
Cu(2)	0.3333	0.3431	0.350	0.3512	0.0101↑	0.0168↑	0.0179↑
Pr	1/2	1/2	1/2	1/2	—	—	—
Ba	0.1666	0.1721	0.184	0.1797	0.0054↑	0.0183↑	0.0131↑
O(1)	0.1666	0.142	0.156	0.160	0.0246↑↓	0.0106↑↓	0.006↑↓
O(2)	0.3333	0.3816	0.3676	0.371	0.0483↑↓	0.0343↑↓	0.0377↑↓
O(3)	0.0	0.0	0.0	0.0	—	—	—

La primera característica que llama la atención es la desaparición en el material reducido del desplazamiento del O(1) hacia el Cu(1). Este desplazamiento se asocia en los compuestos tipo Ybaco a la presencia de Cu(III) en el plano basal [26].

Como segundo aspecto importante encontramos el mayor desplazamiento del Cu(2) y sobre todo del O(2) hacia el centro de la celda. Como resultado de la diferente magnitud del desplazamiento, las capas  $CuO_2$  son más alabeadas en el material reducido que en el "estequiométrico"; el oxígeno se encuentra 0.20 Å por encima del plano de cobres en el compuesto "estequiométrico", en tanto que esta distancia es de 0.23 Å en el reducido.

Los datos estructurales de la fase reducida presentados en las tablas 3.VI y 3.VII parecen no ser interpretables en términos del modelo iónico, válido para el resto de los compuestos  $Ba_2TRCu_3O_7$ . En efecto, en las figuras 3.8, 3.9 y 3.10 se observa que el volumen de la celda es prácticamente igual para la fase "estequiométrica" y reducida. Sin embargo, el eje  $a(=b)$  es ligeramente superior en la fase reducida y el eje  $c$  es notablemente más corto. Si el modelo iónico fuera válido en este caso, la presencia de Pr(III) en el compuesto reducido llevaría asociado un mayor volumen de celda (ya que el ion  $Pr(3+)$  es mayor que el  $Pr(4+)$ ). Al disminuir el potencial iónico del ion central el eje  $c$  habría de aumentar, como consecuencia del aumento tanto de la distancia Cu(2)-Cu(2) como de la TR-O(2). Ninguno de los dos fenómenos se observa experimentalmente, sinó lo contrario, como puede verse en las figuras 3.9 y 3.10.

Cabe pues pensar que, o bien el modelo iónico no es

aplicable al compuesto  $Ba_2PrCu_3O_7$ , o bien la ligera reducción experimentada por el material no tiene lugar sobre los iones praseodimio. Si se consideran los valores de las sumas de las valencias de enlace (SVE) de la tabla 3.VII, tenemos que el Cu(1) sufre una significativa disminución en la SVE (en relación a la fase "estequiométrica", tabla 3.IV), en tanto que el resto de los cationes no experimenta variación notable. Sin embargo, no es posible extraer conclusiones definitivas de estos valores, ya que se obtienen aplicando un método que asume implícitamente el modelo iónico (ver sección 4.4 del apartado "Técnicas y Métodos Experimentales").

En cualquier caso, la validez del modelo iónico para el compuesto  $Ba_2PrCu_3O_7$  es al menos dudosa. Parece clara la contribución de algún otro factor adicional, además de las interacciones iónicas; lo que le da a este material su singularidad dentro del conjunto de compuestos de la familia del Ybaco. Algunos autores han propuesto como elemento diferenciador la existencia de solapamiento (enlace) entre los estados 4f del praseodimio y los estados  $d_{pr}$  de los planos  $CuO_2$ .

Por su parte, las medidas magnéticas, que se discuten con detalle más adelante en este capítulo, sugieren que la reducción alcanzada en los cristales Pr-RED no provoca significativas modificaciones en el estado de oxidación del ión praseodimio.

\* Monocristales y polvo de  $Ba_2PrCu_3O_7$  oxidados a alta presión  $O_2$  (Pr-APO).

Como ya se comentó en el apartado 3.1.3 de este capítulo, una vez sometidos los cristales a los tratamientos oxidante y reductor se comprobó por microscopía electrónica de barrido que no habían sufrido deterioro apreciable en su morfología e integridad. Sin embargo, mediante esta técnica no es posible ir más allá de una observación superficial.

Para la interpretación de los datos de la difracción de rayos-x sobre monocristal fue necesario introducir la celda múltiple que aparece en la tabla 3.II. Sin embargo, no se pudo completar el

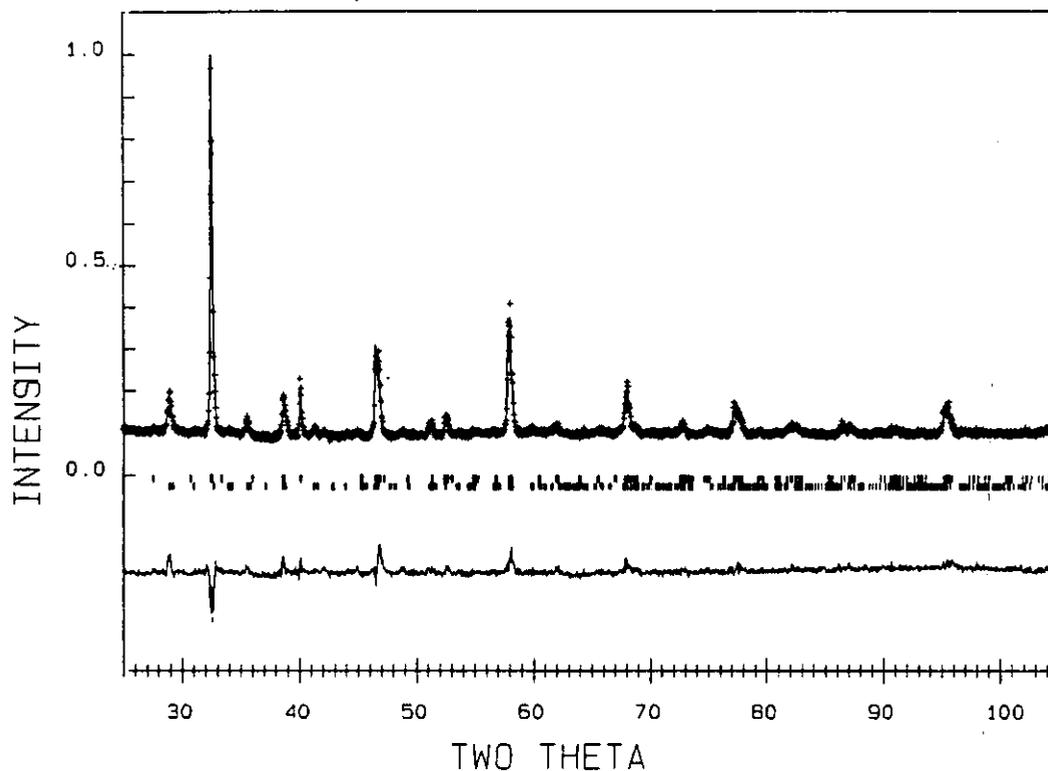
refinamiento de la estructura, debido a la imposibilidad de localizar los átomos de oxígeno.

Como causas últimas de este hecho podemos apuntar la creación de gran cantidad de defectos en los cristales como consecuencia del severo tratamiento aplicado, la posible inducción por presión de alguna transformación de fase más o menos reversible que pudiera provocar deformaciones locales de la estructura del material, etc. Todos estos fenómenos provocarían una distorsión de los factores de estructura, lo que unido a la *baja sensibilidad* de los rayos-x para el oxígeno hacen imposible la determinación estructural completa.

El efecto de las deformaciones microestructurales es más importante en la difracción de monocristales que sobre polvo. En efecto, en el primer caso su influencia se manifiesta directamente en los factores de estructura a partir de los cuales se resuelve la estructura. En cambio en la difracción de polvo su efecto puede quedar "absorbido" por el perfil del difractograma con poca o nula influencia sobre el modelo estructural final [33]. Con esta idea en mente una porción de muestra en polvo preparada según se describe en el apartado 3.1.1 y cuyos parámetros de red se recogen en la tabla 3.V, ha sido sometida a tratamiento a alta presión de oxígeno según se describe en el apartado 3.1.3 para los monocristales.

El refinamiento de la estructura en este caso se ha llevado a cabo por el método de Rietveld tomando como modelo de partida la estructura de la fase "estequiométrica". La figura 3.11 muestra los digramas de difracción de rayos-x de polvo experimental y calculado. Como etapa previa al proceso de refinamiento de la estructura se llevó a cabo un ajuste completo del perfil, lo que permitió por una parte establecer la simetría tetragonal de la muestra y por otra parte detectar la formación de pequeñas cantidades de  $\text{BaPrO}_3$  lo que indica una descomposición parcial del material originada por el tratamiento a alta presión de oxígeno. Los parámetros estructurales obtenidos en el mejor ajuste se recogen en la tabla 3.IX. En la tabla 3.X se presentan las distancias metal-oxígeno más significativas así como las sumas de las valencias de enlace determinadas a partir de estos datos por el método de Brown [28].

Ba<sub>2</sub>PrCu<sub>3</sub>O<sub>7+y</sub> Oxidado a 1.2 Kb



**Figura 3.11: Diagramas experimental y calculado de difracción de rayos-x sobre polvo del material Ba<sub>2</sub>PrCu<sub>3</sub>O<sub>7+y</sub>, muestra oxidada a una presión de oxígeno 1.2 kb. La segunda fase detectada es BaPrO<sub>3</sub> producto de la parcial descomposición del material Ba<sub>2</sub>PrCu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> original.**

**Tabla 3. IX: Parámetros estructurales de Ba<sub>2</sub>PrCu<sub>3</sub>O<sub>7+y</sub>**

Atomo	sitio	x	y	z	ocupación	B <sub>iso</sub> (Å <sup>2</sup> )
Cu(1)	1a	0.0	0.0	0.0	1.00	0.74(6)
Cu(2)	2g	0.0	0.0	0.343(4)	1.00	0.52(8)
Pr	1d	1/2	1/2	1/2	1.00	0.15(8)
Ba	2h	1/2	1/2	0.172(2)	1.00	1.20(6)
O(1)	2g	0.0	0.0	0.141(8)	1.00	1.61(7)
O(2)	4i	0.0	1/2	0.382(5)	1.00	0.72(7)
O(3)	2f	0.0	1/2	0.0	0.75	1.50(3)

Composición: Ba<sub>2</sub>PrCu<sub>3</sub>O<sub>7.5</sub> a = 3.9048(3) Å c = 11.648(1) Å  
 G.E. P4/mmm R<sub>B</sub> = 10.6% R<sub>p</sub> = 6.0% R<sub>wp</sub> = 7.6% R<sub>exp</sub> = 3.77% χ<sup>2</sup> = 4.04

Tabla 3.X: Distancias metal-oxígeno y sumas de valencias de enlace en  $Ba_2PrCu_3O_{7+y}$

Ba — O(1) x 4	2.78(1)	Pr — O(2) x 8	2.39(1)
— O(2) x 4	3.13(1)	I. d. C.	8
— O(3) x 4 x 1/2	2.80(1)	ΣV:	4.0(1)
I. d. C.	10		
ΣV	1.9(2)		
Cu(1) — O(1) x 2	1.65(1)	Cu(2) — O(1) x 1	2.35(1)
— O(3) x 4 x 1/2	1.95(1)	— O(2) x 4	2.00(1)
I. d. C.	4	I. d. C.	5
ΣV:	3.1(1)	ΣV:	1.8(2)

\* Índice de coordinación.

\*\* Suma de valencias de enlace.

Debido a la pérdida de información inherente a los métodos de difracción de polvo (ver el apartado 2.3.2 de la introducción general), en este caso no ha sido posible obtener factores térmicos anisotrópicos ni refinar la ocupación del O(3). Al intentar refinar dicho parámetro de ocupación se obtienen valores irrealmente altos ( $\approx 2.6$ ) superiores a la multiplicidad del sitio cristalográfico. Por este motivo se fijó la ocupación del O(3) a un valor de acuerdo con estequiometría de oxígeno determinada por ATG.

Por otra parte, los parámetros de red son prácticamente idénticos a los de la fase "estequiométrica", y al igual que en los materiales "estequiométrico" y reducido se distinguen, de una parte una zona central rígida en torno al átomo de praseodimio (Pr, Cu(2) y O(2)) y de otra parte el plano basal de la celda unidad en el cual los efectos de relajación de la estructura se manifiestan en unos parámetros térmicos mucho mayores para los átomos Cu(1), Ba, O(1) y O(3).

La estructura del material oxidado presenta una serie de características especialmente relevantes. En primer lugar la distancia Cu(1)-O(1) es notablemente más corta que en las fases "estequiométrica" y reducida. Esto se asocia a un aumento de carga formal sobre el Cu(1) que para la muestra tratada a alta presión de oxígeno resulta ser muy próxima a +3 (ver tabla 3.X). Se observa una

disminución progresiva de la distancia Cu(1)-O(1) al aumentar el contenido total de oxígeno en el compuesto  $\text{Ba}_2\text{PrCu}_3\text{O}_{7+y}$ . Así mismo, a partir de las distancias Pr-O(2) se determina una suma de valencias de enlace para el praseodimio de +4 en la muestra oxidada. Tenemos pues que los datos de la tabla 3.X sugieren que la oxidación del material  $\text{Ba}_2\text{PrCu}_3\text{O}_7$  tiene lugar tanto sobre el ión lantánido como sobre el cobre del plano basal. El aumento de carga sobre ambos cationes queda patente en los datos de la tabla 3.VIII. Aparte del ya comentado acortamiento de la distancia Cu(1)-O(1), se observa el desplazamiento de los Cu(2) y sobre todo de los O(2) hacia el centro de la celda ocupado por el praseodimio. En este punto es destacable que en los materiales "estequiométrico" y reducido el desplazamiento del cobre es aproximadamente la mitad que el de los O(2) en tanto que en la fase oxidada esta relación es de un quinto, lo que provoca que los planos  $\text{CuO}_2$  estén fuertemente alabeados. Así, mientras que las distancias entre planos  $\text{CuO}_2$  (y dentro de cada plano las distancias Cu(2)-O(2)) y las distancias Pr-O(2) en las fases reducida y "estequiométrica" mantienen un cierto "equilibrio", en la fase oxidada se produce una "polarización" de esta parte central de la celda unidad. Sin duda en el material tratado a alta presión de oxígeno las interacciones electrostáticas (atractivas para el par praseodimio-oxígeno y repulsivas entre praseodimio y cobre) tiene un papel predominante sobre cualquier otro tipo de interacciones entre el praseodimio y los átomos de los planos  $\text{CuO}_2$  adyacentes.

### 3.2.3.-Difracción de electrones y microscopía electrónica.

Como se comenta en la introducción y en apartado 3.2.2 de este capítulo existe cierta controversia en cuanto a la simetría del material  $Ba_2PrCu_3O_y$ . La difracción de rayos-x tanto sobre monocristal como en polvo indican que la estructura promedio de todas las muestras estudiadas es tetragonal (tablas 3.II y 3.V). Resulta de evidente interés el estudio de estos materiales a nivel microscópico.

#### \* Monocristales de $Ba_2PrCu_3O_y$ "estequiométricos" (Pr-EST).

La figura 3.12 muestra un diagrama de difracción de electrones típico de un microcristal obtenido por molienda de cristales Pr-EST de composición  $Ba_2PrCu_3O_{7.2}$ . En este diagrama, tomado con el haz paralelo a la dirección  $[110]^*$ , se observa la superestructura de orden tres a lo largo de  $c^*$  característica de la estructura del Ybaco; la disposición perfectamente regular de los máximos de difracción así como su nitidez, sugieren que el material se encuentra bien ordenado.

En el estudio de la simetría a nivel microscópico la técnica de difracción de electrones de haz convergente resulta de gran utilidad. En la figura 3.13 se muestra un diagrama de este tipo tomado con el haz orientado a lo largo de la dirección  $[001]^*$ . En este diagrama, de simetría 4mm, queda patente la simetría tetragonal del material, incluso a nivel microscópico.

#### \* Monocristales de $Ba_2PrCu_3O_y$ reducidos (Pr-RED).

La reducción de los materiales del tipo  $Ba_2YCu_3O_{7-y}$  se realiza habitualmente por calentamiento a temperaturas en el rango entre 573 K y 1173 K y posterior congelamiento de la muestra. Por este procedimiento se obtiene una fase metaestable en la cual el estado microscópico corresponde a temperaturas más elevadas. No es extraño que las muestras así obtenidas sean inhomogéneas y presenten una microestructura muy compleja [34]. Sin embargo, el uso de circonio metálico permite reducir los compuesto  $Ba_2TRCu_3O_7$  de un modo homogéneo y uniforme a temperaturas relativamente bajas ( $\approx 713$  K) [35].

Además, al requerir tiempos de tratamiento relativamente largos ( $\approx 72$  horas) el material alcanza el equilibrio, dando lugar a fases bien ordenadas.

La figura 3.14.a muestra un diagrama de difracción de electrones tomado con el haz paralelo a la dirección  $[100]^*$  típico del material reducido. Se observa la superestructura del orden tres a lo largo de  $c^*$  característica de la estructura del Ybaco. Los máximos de difracción son nítidos lo que sugiere que el material está bien ordenado. En la figura 3.14.b se muestra la correspondiente imagen de alta resolución que confirma el ordenamiento del material. Sin embargo, en la zona más externa del cristal se observan algunos defectos extensos faltas consistentes en la introducción de un plano CuO extra. Esta intercalación tiene lugar sólo a lo largo de los planos CuO perpendiculares al eje  $c$  y está limitada por la difusión del cobre y oxígeno. Debido a la expansión del eje  $c$  ( $\approx 15\%$ ) provocada por introducción de la capa extra se produce una deformación local de la red. Este tipo de defectos aparecen abundantemente en muestras que han perdido oxígeno por calentamiento o por reducción con  $H_2$  [35]. La intercalación regular de planos CuO da lugar al compuesto  $PrBa_2Cu_4O_{8-y}$  ("124"), al igual que se observa para el Ybaco [36].

Por otra parte, la figura 3.14.c muestra un diagrama de difracción de electrones típico tomado con el haz paralelo a la dirección  $[001]^*$ . La presencia de un eje de simetría de orden cuatro a lo largo de la dirección  $[001]$  resulta evidente.

El hecho de que el material esté bien ordenado excluye la posibilidad de que la simetría tetragonal sea sólo aparente y producto de intercrecimientos de dominios de simetría más baja. Así pues, podemos asegurar que nuestro material es de simetría tetragonal a nivel microscópico.

\* Monocristales de  $\text{Ba}_2\text{PrCu}_3\text{O}_7$  oxidados a alta presión de  $\text{O}_2$  (Pr-APO).

En el apartado 3.2.2. veíamos que la determinación de la estructura de los cristales de  $\text{Ba}_2\text{PrCu}_3\text{O}_{7+y}$  oxidados a alta presión de oxígeno no ha sido posible empleando técnicas de monocristal. Para asignar índices a los máximos de difracción observados en el difractómetro automático fue necesario introducir una celda múltiple  $3a_p \times a_p \times 3a_p$ . Aunque los átomos metálicos fueron localizados en las posiciones correspondientes, no fue posible determinar las posiciones de los oxígenos ni sus factores de ocupación. El refinamiento de la estructura se llevó a cabo a partir del diagrama de difracción sobre polvo, en base a una estructura de simetría tetragonal. Como se comentó en el apartado 3.2.2. estos hechos pueden tener su origen en la presencia en el material de desorden microestructural. Con el fin de comprobar esta hipótesis hemos realizado una serie de estudios por difracción de electrones sobre muestras preparadas por molienda de monocristales oxidados a alta presión de oxígeno.

Aunque la difracción de electrones y la microscopía electrónica (no mostradas) son en todo análogas a las que se obtienen para el material "estequiométrico", sí se observan claras diferencias en los diagramas de difracción de haz convergente (CBED). La figura 3.15.a muestra el diagrama de haz convergente tomado con el haz paralelo a la dirección  $[111]$ . La presencia del plano de simetría indicado en la figura pone de manifiesto la simetría tetragonal del microcristal [37]. Sin embargo, junto a microcristales de simetría tetragonal aparecen otros de simetría ortorrómbica. La figura 3.15.b muestra el diagrama de difracción de haz convergente tomado con el haz paralelo a la dirección  $[001]$  de un microcristal ortorrómbico. Si el microcristal fuera tetragonal la proyección de la estructura a lo largo de la dirección  $[001]$  presentaría una simetría  $4mm$  [37]. En la figura 3.15.b no se aprecian ni el eje cuaternario ni los dos haces de planos de simetría independientes; así pues la simetría de la figura 3.15.b es  $mm$  indicando que el microcristal es ortorrómbico. Se han observado microcristales de simetría ortorrómbica con cierta frecuencia, de modo que la figura 3.15.b representa una situación estadísticamente significativa. Tenemos, pues, que dentro de un monocristal se produce la formación de microdominios de composición y

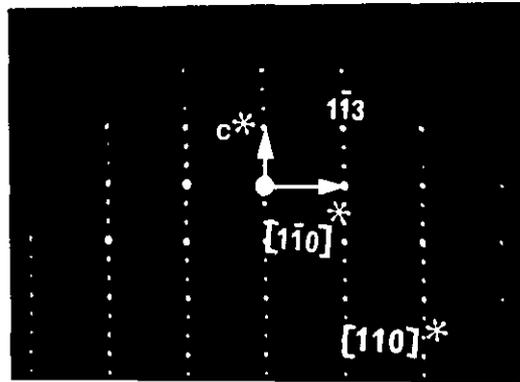


Figura 3.12: Diagrama de difracción de electrones de un microcristal de la muestra Pr-EST tomado con el haz orientado a lo largo de la dirección  $[110]^*$ .

Figura 3.13: Diagrama de difracción de electrones de haz convergente de otro microcristal de la muestra Pr-EST tomado con el haz paralelo a la dirección  $[001]^*$ .

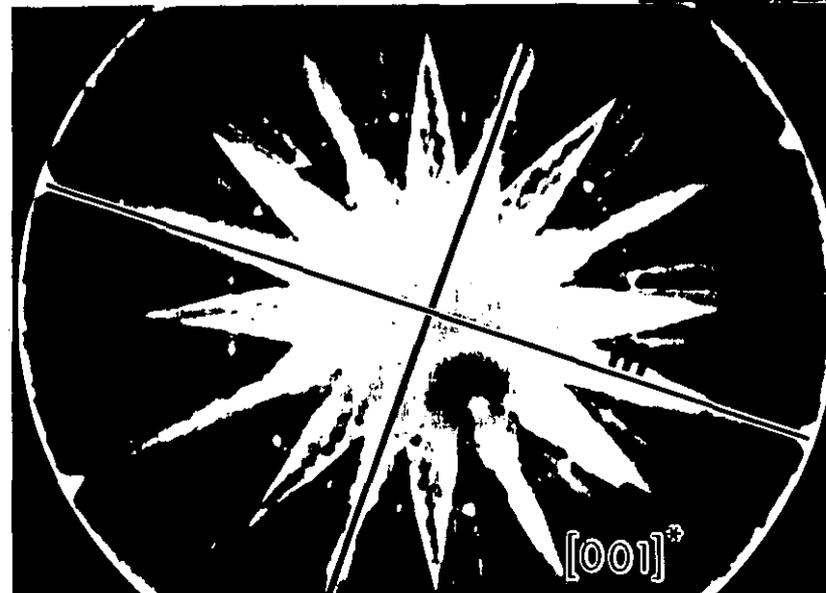
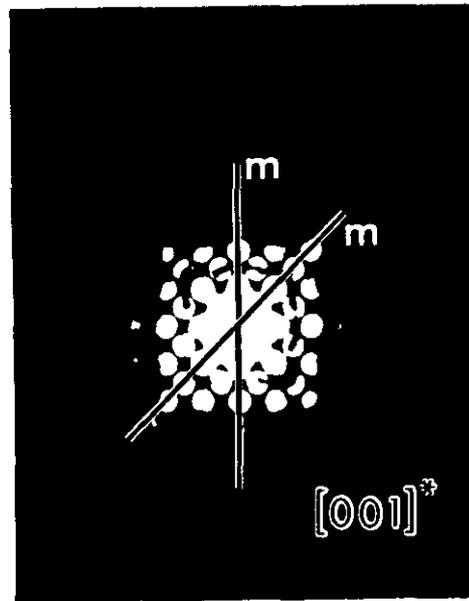
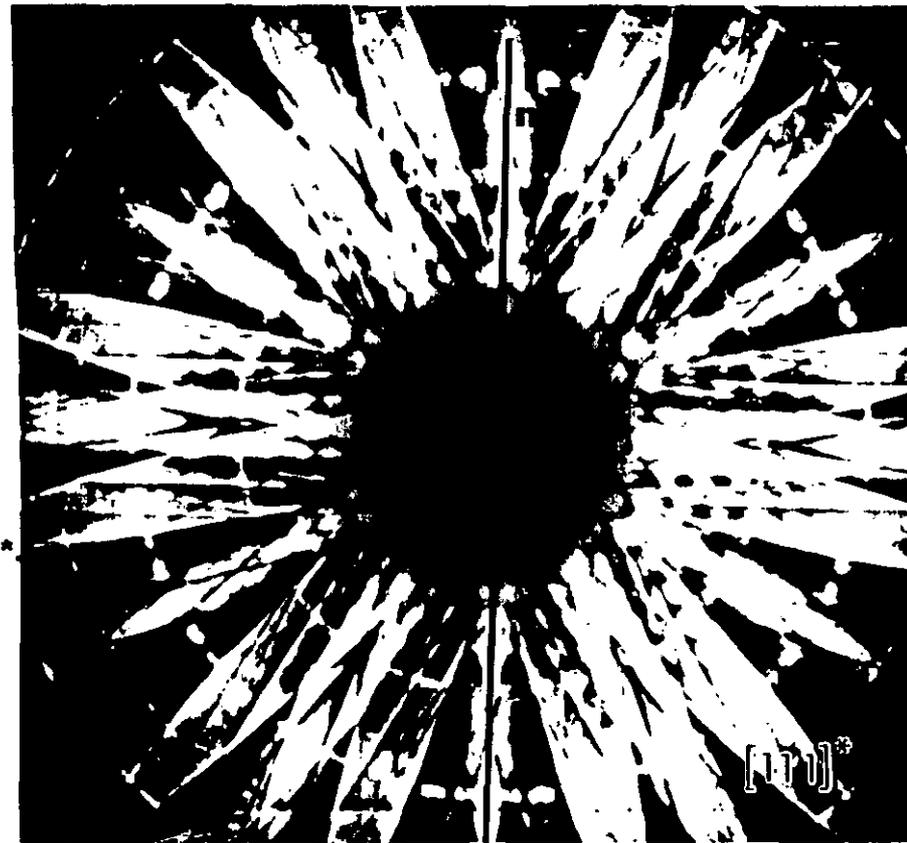


Figura 3.15.: (a) Diagrama de difracción de electrones de haz convergente CBED de un microcristal de la muestra Pr-APO tomado con el haz paralelo a la dirección  $[111]^*$ . (b) digrama CBED de otro microcristal de la misma muestra tomado con el haz paralelo a la dirección  $[001]^*$ .

Figura 3.14: (a) Diagrama de difracción de electrones de un microcristal de la muestra Pr-RED tomado con el haz paralelo a la dirección  $[100]^*$ , (b) imagen de alta resolución correspondiente al mismo microcristal y orientación, las flechas señalan la presencia de defectos provocados en el proceso de reducción. (c) diagrama de difracción de electrones de otro microcristal tomado con el haz orientado a lo largo de la dirección  $[001]^*$ , la métrica tetragonal resulta evidente.

A

$C^*$

$b^*$

103

$[100]^*$

C

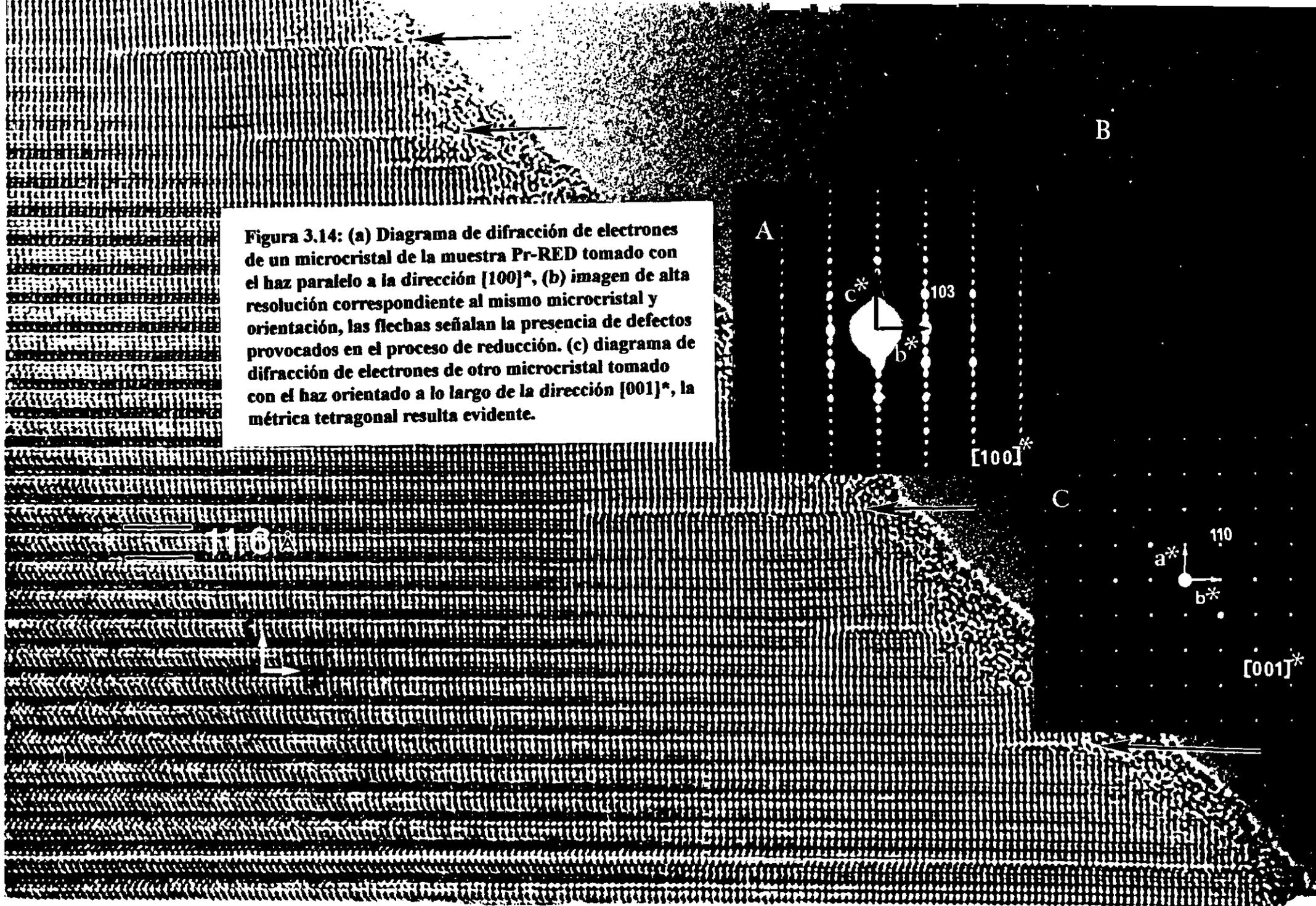
$a^*$

110

$b^*$

$[001]^*$

B



métrica (dimensiones de red) análogas pero de simetría diferente. La formación de microdominios ha sido observada en otros materiales del tipo Ybaco, como por ejemplo en monocristales del compuesto  $(\text{Ca Ba}_x) \text{LaCu}_3 \text{O}_{7-y}$  (ver capítulo 2).

No es extraño que se produzca tal situación en nuestro caso ya que el tratamiento a alta presión de oxígeno es tan energético que incluso provoca la parcial descomposición del material (en polvo) con formación de pequeñas cantidades de  $\text{BaPrO}_3$  como se comenta en el apartado 3.2.2.

### 3.2.4.- Propiedades físico-químicas.

#### Propiedades Magnéticas.

#### Estado de oxidación del praseodimio.

En la figura 3.16 se representa el inverso de la susceptibilidad magnética frente a la temperatura para las muestras de  $Ba_2PrCu_3O_{7-y}$  sometidas a diferentes tratamientos oxidantes/reductores. Los parámetros magnéticos obtenidos a partir de estos datos se recogen en la tabla 3.XI. Todas las muestras siguen la ley de Curie-Weiss del tipo:

$$X_m = C/(T+\theta) \quad (3.8)$$

$$1/X_m = T/C + \theta/C \quad (3.9)$$

A partir de estas expresiones puede calcularse el momento magnético efectivo del material:

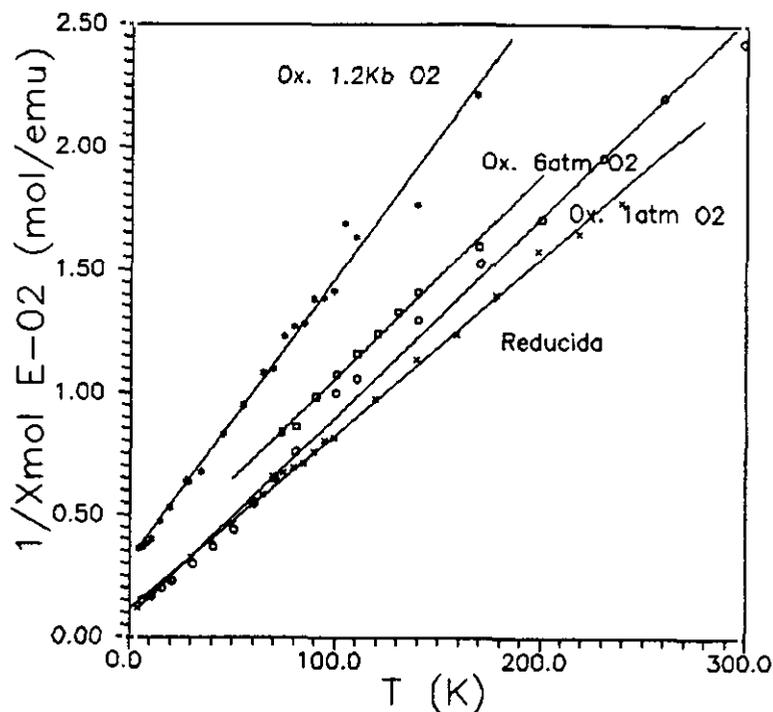
$$C = N_A (\mu_{ef})^2 / (3k_B) \quad (3.10)$$

donde  $N_A$  es el número de Avogadro y  $k_B$  es la constante de Boltzmann.

Tabla 3.XI: Parámetros magnéticos de muestras  $Ba_2PrCu_3O_{7-y}$ .

Muestra	C (emu mol <sup>-1</sup> K)	$\theta$ (K)	$\mu_{ef}$ (MB)	Valencia Pr
Reducida (Pr-RED)	1.38	15.7	3.32	3.35
Esteq. (Pr-EST)	1.22	7.0	3.38	3.30
Ox 6atm O <sub>2</sub>	1.21	19.4	3.23	3.41
Ox1.2kbO <sub>2</sub> (Pr-APO)	0.94	39.9	2.59	3.96
Ox1.2kbO <sub>2</sub> (Polvo)	0.82	19.7	2.56	≈4.00
Pr <sup>+4</sup> (teórico)	—	—	2.54	4.00
Pr <sup>3+</sup> (teórico)	—	—	3.74	3.00

Aunque algunos autores han publicado que las propiedades magnéticas del material  $Ba_2PrCu_3O_{7-y}$  no se ven prácticamente modificadas por el contenido en oxígeno [9], en la figura 3.16 se observa claramente una variación en el comportamiento de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura para las



**Figura 3.16: Representación del inverso de la susceptibilidad magnética molar en función de la temperatura para diferentes muestras del material  $Ba_2PrCu_3O_{7-y}$  y sometidas a tratamientos en atmósferas de distinto poder oxidante. La recta etiquetada como "reducida" corresponde a la muestra Pr-RED, la etiquetada como "Ox. 1atm O2" a la muestra Pr-EST y la marcada como "Ox. 1.2kb O2" a la muestra Pr-APO.**

muestras sometidas a severos tratamientos de oxidación y por tanto con alto contenido en oxígeno. Sin embargo parece necesario el uso de condiciones extremas para provocar cambios importantes, ya que las muestras tratadas a presiones de 1 y 6 atmósferas de oxígeno presentan un comportamiento idéntico y sus parámetros magnéticos son análogos. Los momentos magnéticos efectivos de la tabla 3.XI están en todos los casos comprendidos entre los valores teóricos correspondientes a los iones libres Pr(III) y Pr(IV). A partir de éstos y de aquéllos, y admitiendo una relación lineal del tipo:

$$\mu_{ef} = x\mu^{Pr(III)} + (1-x)\mu^{Pr(IV)} \quad (3.11)$$

se puede estimar un estado de oxidación del praseodimio Pr(+n):

$$n^+ = 3x + 4(1-x) \quad (3.12)$$

De este modo se han calculado los valores que aparecen en la tabla 3.XI.

Sin embargo algunos autores [38] cuestionan esta interpretación del estado de oxidación mixto del praseodimio. Así, explican los bajos valores del momento magnético observados para el compuesto  $Ba_2PrCu_3O_{7-y}$  ( $y \neq 0$ ) por el "bloqueo" de la contribución angular al momento magnético del catión  $Pr^{3+}$ . En efecto, el momento magnético asociado a un electrón viene dado por:

$$\mu = g (J(J+1))^{1/2} MB, \quad (3.13)$$

donde  $g$ =factor de Landé y

$$J = (S \pm L) \quad (3.14)$$

Si se anula, aunque sea parcialmente, la contribución angular (que viene dada por  $L$ ) al momento magnético asociado a los electrones  $4f$ , el momento magnético efectivo se verá igualmente disminuido. Este bloqueo del momento angular se produce por el solapamiento de los estados  $4f$  de la tierra rara y los  $Cu-O$   $d_{pr}$  de los planos  $CuO_2$ .

Una explicación alternativa se basa en la influencia del campo del cristal, de modo análogo a la interpretación que se da para el material  $BaPrO_3$  [39]. Sin embargo, cálculos recientes [40] de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura para el compuesto  $Ba_2PrCu_3O_7$  teniendo en cuenta el campo del cristal determinan un valor de momento magnético efectivo ( $\mu_{eff}$ ) muy próximo al del ión trivalente libre. Así pues, los valores excesivamente bajos de  $\mu_{eff}$  encontrados por muchos autores [11,14,40] para este material no son atribuibles al efecto del campo del cristal.

Con relación al estado de oxidación del praseodimio en el compuesto  $Ba_2PrCu_3O_{7.2}$  "estequiométrico", se han realizado una gran cantidad de experimentos espectroscópicos [15], así como cálculos de estructura de bandas electrónicas [2]. Estos últimos indican que el praseodimio trivalente,  $Ba_2Pr^{3+}Cu_3O_7$ , es energéticamente más favorable que el tetravalente  $Ba_2Pr^{4+}Cu_3O_7$ , con una diferencia de 2.3 eV/[molecula\*ión Pr(IV)]. Por su parte, las medidas de fotoemisión realizadas sobre el material  $Ba_2Pr_xY_{1-x}Cu_3O_7$  proporcionan un valor de 1.2 eV/[molecula\*ión Pr(IV)]. Sin embargo, esta diferencia en la

energía puramente electrónica estará compensada (aunque sea parcialmente) por energía reticular. En efecto, en la tabla 3.XII se recogen los valores de energía reticular calculados para el material  $Ba_2Pr_{1-x}^{3+}Pr_x^{4+}Cu_{1-x}^{3+}Cu_{2+x}^{2+}O_{7.0}$  en función del contenido en praseodimio tetravalente, manteniendo el contenido en oxígeno igual a 7.0 y sumiendo que los procesos de oxidación reducción del cobre tienen lugar preferentemente sobre los Cu(1), tal como sugieren los datos contenidos en las tablas 3.IV, 3.VII y 3.X. También en la tabla 3.XII se recogen los valores del incremento de energía teniendo en cuenta tanto las energías reticulares calculadas como los potenciales de ionización. La expresión final para el incremento de energía,  $\Delta E_h^{Pr}$ , tomando como referencia el compuesto  $Ba_2Pr^{3+}Cu_3O_7$ , viene dado por:

$$\Delta E_h^{Pr} = x(I_{Pr}^4 - I_{Pr}^3 + I_{Cu}^2 - I_{Cu}^3) + [E_{ret}(x) - E_{ret}(x=0)] \quad (3.15)$$

donde  $I_A^n$  es el n-ésimo potencial de ionización del elemento A. Los valores utilizados son:

$$I_{Pr}^4 = 38.98 \text{ eV}, \quad I_{Pr}^3 = 21.62 \text{ eV}, \quad I_{Cu}^2 = 20.29 \text{ eV} \text{ y } I_{Cu}^3 = 36.83 \text{ eV} \quad [41]$$

Las energías reticulares han sido evaluadas usando los programas de cálculo descritos en el apéndice I.

Tabla 3.XII: Energía reticular calculada y  $\Delta E_h^{Pr}$  (en eV/molec) en función de  $x$  en los compuestos  $Ba_2Pr_x^{4+}Pr_{1-x}^{3+}(Cu_{1-x}^{3+}Cu_{2+x}^{2+})O_7$ .

$x$	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.6	0.8	1.0
$E_{calc}$	331.1	331.4	331.5	331.5	331.2	330.2	328.5	326.0
$\Delta E_h^{Pr}$	0.0	-0.22	-0.24	-0.15	0.23	1.4	3.2	5.9

En la figura 3.17 se representan los valores de  $\Delta E_h^{Pr}$  en función de  $x$ . Aunque la introducción de Pr(IV) desestabiliza la estructura para altos valores de  $x$ , un contenido de  $\approx 20\%$  de ión tetravalente da lugar a un material más estable que el que contiene exclusivamente Pr(III).

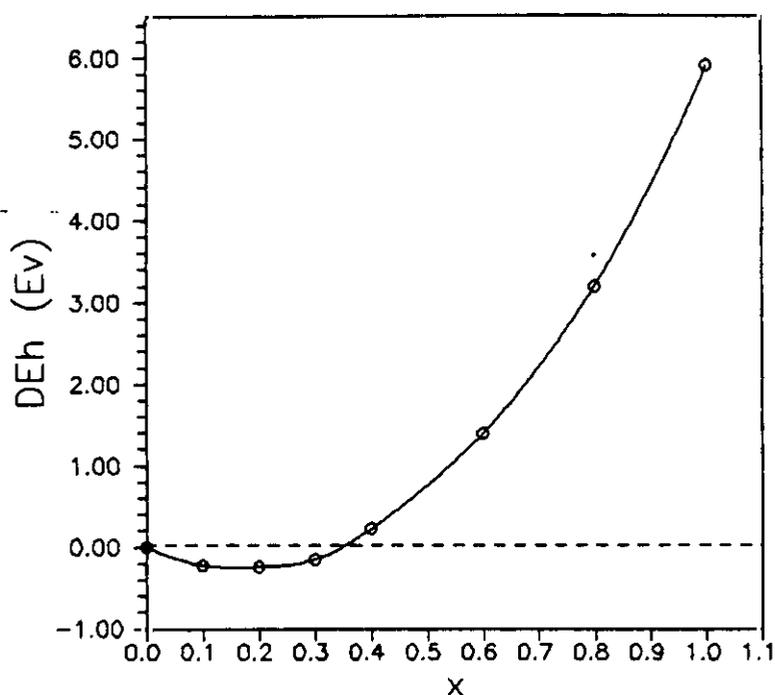


Figura 3.17: Variación de  $\Delta E_h^{\text{Pr}}$  en función del valor de  $x$  en el compuesto

$\text{Ba}_2\text{Pr}_x^{\text{4+}}\text{Pr}_{1-x}^{\text{3+}}(\text{Cu}_{1-x}^{\text{3+}}\text{Cu}_{2+x}^{\text{2+}})\text{O}_7$ . Se observa una estabilización electrostática de aproximadamente 0.25 eV/molec para un contenido del 20% en ión praseodimio tetravalente.

Para un valor de  $x=0.2$  la estabilización electrostática (0.24 eV/molec.) compensa casi exactamente la desestabilización electrónica debida al praseodimio tetravalente, dada por:

$$2.3 \text{ eV}/[\text{molecula} \cdot \text{i6n Pr(IV)}] \cdot 0.2 \text{ i6n Pr(IV)} = 0.46 \text{ eV/molec}$$

o, si se toma el valor de la estabilización del electr6nica del i6n trivalente medido experimentalmente por fotoemisi6n:

$$1.2 \text{ eV}/[\text{molecula} \cdot \text{i6n Pr(IV)}] \cdot 0.2 \text{ i6n Pr(IV)} = 0.24 \text{ eV/molec}$$

Aunque existe una fuerte controversia en torno al posible estado de oxidaci6n mixto (Pr(III) y Pr(IV)) del praseodimio en el

material  $\text{Ba}_2\text{PrCu}_3\text{O}_7$ , no se ha obtenido evidencia definitiva ni a favor ni en contra de esta situación, si bien es cierto que la mayor parte de los autores realizan la interpretación de sus resultados en base a la asunción de un estado trivalente del lantánido. El hecho de que el material obtenido a presión de una atmósfera de oxígeno presente un contenido en este elemento superior al estequiométrico sugiere que el praseodimio se encuentra en un estado de oxidación superior a (III). Así mismo, la posibilidad de oxidar el material y la dificultad para reducirlo apoyan la hipótesis de un estado de oxidación mixto del praseodimio. Esta situación también es coherente con algunas características estructurales, como el tamaño especialmente pequeño del eje c y las distribuciones de carga determinadas a partir de las distancias metal-oxígeno.

Resulta pues de evidente interés realizar medidas espectroscópicas (Raman, fotoemisión, EXAFS-XANES, etc.) sobre estas muestras fuertemente oxidadas y reducidas.

### Superconductividad.

En la figura 3.16 se observa que ninguna de las fases  $\text{Ba}_2\text{PrCu}_3\text{O}_{7-y}$  muestra el efecto Meissner característico de la transición a un estado superconductor.

La falta de propiedades superconductoras en el compuesto estequiométrico  $\text{Ba}_2\text{PrCu}_3\text{O}_7$  ha sido puesta de manifiesto por otros autores [5,9]. Se han propuesto varias explicaciones a este hecho, la más sencilla se basa en la aniquilación de huecos (o llenado de huecos con electrones "hole filling") de los planos  $\text{CuO}_2$  con electrones cedidos por los iones  $\text{Pr}^{+3}$  (con lo cual pasarían a un estado tetravalente). Los cálculos de las sumas de las valencias de enlace según el método de Brown y Altermatt [28] que aparecen en la tabla 3.IV parecen confirmar esta hipótesis; la carga en los planos  $\text{CuO}_2$  es notablemente baja (2.14) (el valor de la SVE para el Cu(2) en el compuesto  $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{6.95}$  es de 2.209). Así mismo, los Cu(1) sufren una ligera disminución de su carga (de 2.378 en el  $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{6.95}$  a 2.36 en  $\text{Ba}_2\text{PrCu}_3\text{O}_{7.0}$ ). En cambio, tanto el bario como, sobre todo, el lantánido, ven aumentada su carga en 0.04 y 0.25 respectivamente (de 2.192 a 2.23, y de 2.909 a 3.15). De acuerdo con la relación entre  $T_c$  y la suma de las valencias de enlace del Cu(2) encontrada para las fases del Ybaco deficientes en oxígeno [26], nuestro material no debería mostrar propiedades superconductoras (para  $V[\text{Cu}(2)] \leq 2.17$  no hay transición a un estado superconductor), como de hecho sucede.

Sin embargo, estas estimaciones de las sumas de las valencias de enlace no suponen una evidencia definitiva a favor del mecanismo de llenado de huecos. Se han propuesto otros mecanismos que explican la supresión de la superconductividad en el material que nos ocupa; por ejemplo la interacción magnética [20]. Según este modelo los pares de Cooper se ven perturbados por los momentos magnéticos del ión praseodimio vía solapamiento entre bandas 4f del lantánido y las bandas  $d_{pr}$  de los planos  $\text{CuO}_2$ . Esta interacción puede producir la difusión del par de Cooper y eventualmente dar lugar a su destrucción, lo que conlleva la desaparición de la superconductividad.

Algunos autores [21] interpretan sus resultados experimentales suponiendo la coexistencia de los dos mecanismos

presentados: llenado de huecos ("hole filling") e interacción magnética ("magnetic scattering").

Con objeto de aclarar estos aspectos se han estudiado las muestras fuertemente oxidada y reducida. Como se observa en la figura 3.16 ninguna de las dos es superconductora.

Como se ha visto en el apartado 3.2 de este capítulo, resulta especialmente difícil la reducción del material por debajo de la composición  $Ba_2PrCu_3O_7$ . A pesar de ello, la ligera pérdida de oxígeno provoca significativas modificaciones en la distribución de carga sobre los diferentes cationes metálicos. De acuerdo con los datos de la tabla 3.IV y 3.VI correspondientes a las muestras Pr-EST y Pr-RED respectivamente, se deduce que la reducción del compuesto obtenido a 1 atmósfera de  $O_2$  no provoca prácticamente ningún cambio en el estado de oxidación formal del bario ni en el del praseodimio (estimado a partir de los respectivos valores de SVE). El estado de oxidación formal del lantánido es ligeramente superior a tres tanto en el material "estequiométrico" como en el reducido. Por su parte, tanto el Cu(1) como el Cu(2) experimentan una significativa disminución de su estado de oxidación formal. Esta reducción es mayor para el cobre del plano basal de la celda, al igual que en el  $Ba_2YCu_3O_{7-y}$  (sobre todo para bajas tasas de reducción) quedando el resto de la estructura prácticamente sin modificar [26].

El estado de oxidación formal del praseodimio, superior a (III), junto con la reducción preferente del Cu(1) sugieren un mecanismo de llenado de los huecos de los planos  $CuO_2$  con electrones del praseodimio.

Por su parte el material oxidado a alta presión de oxígeno, al igual que las fases "estequiométrica" y reducida, no muestra transición a un estado superconductor (figura 3.16).

La distribución de carga para el material oxidado aparece en la tabla 3.X. El estado de oxidación formal de los Cu(1) (dado por el valor de la SVE) se sitúa en torno a +3, lo que confirma la hipótesis de que los procesos de oxidación-reducción del material  $Ba_2PrCu_3O_7$  tienen lugar preferentemente en los cobres del plano basal de la celda unidad. A pesar del alto estado de oxidación de los Cu(1) la carga

sobre los planos  $\text{CuO}_2$  es extremadamente baja ( $V[\text{Cu}(2)] \approx 1.8$ ) lo que explicaría la ausencia de propiedades superconductoras. Esta separación de carga tan drástica entre los  $\text{Cu}(1)$  y  $\text{Cu}(2)$  no se aprecia en el compuesto  $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_y$  para ningún contenido en oxígeno [26].

Para el praseodimio se determina un estado de oxidación en torno a (IV). El alto estado de oxidación del praseodimio junto con la baja carga en los planos  $\text{CuO}_2$  sugieren de nuevo un mecanismo de llenado de huecos como responsable de la ausencia de propiedades superconductoras del material oxidado.

Es especialmente importante destacar que las consideraciones sobre la distribución de carga, estimada a partir de las sumas de las valencias de enlace, no son más que consideraciones de carácter semicuantitativo y, aunque aportan una valiosa información, conviene realizar experimentos (por ejemplo espectroscópicos) que permitan conocer de un modo más directo la distribución de carga en el material  $\text{Ba}_2\text{PrCu}_3\text{O}_y$ . De este modo será posible comprender plenamente el carácter no superconductor del dicho material. Experimentos de este tipo están actualmente en curso.

#### 4.-CONCLUSIONES.

En este capítulo hemos presentado una serie de estudios estructurales y magnéticos sobre monocristales de  $Ba_2PrCu_3O_y$  crecidos por el método descrito en el capítulo 1 de esta Memoria y posteriormente tratados en atmósferas fuertemente oxidantes o reductoras. Todas las fases  $Ba_2PrCu_3O_y$  ( $6.9 \leq y \leq 7.5$ ) son tetragonales debido a la ocupación parcial de todas las posiciones del oxígeno del plano basal de la celda unidad equivalentes por simetría.

A partir de los datos de ATG hemos identificado las fases estables en el sistema Ba-Pr-Cu-O:



No se ha encontrado influencia del contenido en oxígeno en la simetría de la estructura promedio del material; sin embargo, en la muestra oxidada a alta presión de oxígeno hemos observado la formación de microdominios de material con simetría ortorrómbica.

Aunque la estructura básica de los compuestos  $Ba_2PrCu_3O_y$  no cambia con los tratamientos oxidantes-reductores, algunas características estructurales están directamente relacionadas con el contenido en oxígeno. De ellas, las más importantes son la distribución de carga y la variación del estado de oxidación de los iones metálicos. El estado de oxidación formal del praseodimio es mayor de +3 en todos los casos, siendo la carga en los planos  $CuO_2$  bastante baja para todas las muestras. Así, los procesos de oxidación-reducción modifican el estado de oxidación del Cu(1) (en las cadenas Cu-O) y del praseodimio.

Nuestros datos sugieren que el mecanismo de llenado de huecos (o aniquilación de huecos) puede desempeñar un papel importante en la ausencia de superconductividad en el compuesto  $Ba_2PrCu_3O_y$ .

#### 4.-BIBLIOGRAFIA.

- [1] Goodenough, J. B., & Manthiram, A., "J. Sol. State Chem.", **88**, 115, (1990).
- [2] Gou, G. Y. & Temmerman, W. M., "Phys. Rev.", **B41**(10), 6372, (1990).
- [3] Tarascon, J. M., McKinnon, W., Greene, L., Hull, C. & Vogel, E., "Phys. Rev." **B36**, 226, (1987).
- [4] Friedel, J., "The High-Tc Superconductors: A Conservative View", "J. Phys.: Condens. Matter.", **1**, 7757-7794, (1989).
- [5] Soderholm, L., Zhang, K., Hinks, D., Beno, M. A., Jorgensen, J., Segre, C. U. & Shuller, I. K., "Nature" **328**, 604, (1987).
- [6] Sheng, Z. & Hermann, A., "Nature", **332**, 55, (1988); Sheng, Z. & Hermann, A., "Nature", **332**, 138, (1988); Hazen, R., Finger, L., Angel, R., Prewitt, C., Ross, N., Hadidiacos, C., Heany, P., Vlebein, D., Sehng, Z., El Ali, A. & Hermann, A., "Phys. Rev" **B38**, 893, (1988). [7] Beyers, R. & Shaw, M., "Solid State Phys", **42**, 135, (1989).
- [8] Tokura, Y., Torrance, J. B., Huang, T. C. & Nazzari, A. I., "Phys. Rev" **B37**, 1988, (1988).
- [9] López-Morales, M. E., Ríos-Jara, D., Tagüefa, J., Escudero, R., LaPlaca, S., Bezingue, A., Lee, V. Y., Engler, E. M. & Grant, P. M., "Phys. Rev." **B41**, 6655, (1990).
- [10] Neumeier, J. J., Maple, M. B. & Torikachvili, M. S., "Physica" **C156**, 574, (1988).
- [11] Dalichaouch, Y., Torikachvili, M. S., Early, E. A., Lee, B. W., Seaman, C. L., Yang, K. N., Zhou, H. & Maple, M. B., "Sol. State Comm.", **65**, 1001, (1988). (y referencias aquí citadas).
- [12] Matsuda, A., Kineshuta, K., Ishii, T., Shibata, H., Watanabe, T. & Yamada, T., "Phys. Rev" **B38**, 2910, (1988).
- [13] Neumeier, J., Bjørnholm, T., Maple, M. B. & Rhene, J. J. "Bull. Am. Phys. Soc." **34**, 794, (1988).
- [14] Morán, E., Amador, U., Barahona, M., Alario-Franco, M. A., Vegas, A. & Rodríguez-Carvajal, J., "Sol. State Comm.", **67**(4), 369, (1988).
- [15] Neukirch, U., Simmons, C. T., Sladeczk, P. S., Laubschat, C., Strebel, O., Kendl, G. & Sarma, D. D., "Europhys. Lett.", **5**, 567, (1988).
- [16] Kang, J. S., Alle, J. N., Shen, Z. X., Ellis, N. P., Yeh, J. J., Lee, B. W., Maple, M. B., Spicer, W. J. & Lindau, I., "J. Less Common Met.", **24**, 25, (1989).

- [17] Rosen, H. J., Macfarlane, R. M., Engler, E. M., Lee, V. Y. & Jacowitz, R. D., "Phys. Rev" B38, 2460, (1988).
- [18] Thomsen, C., Liu, R., Cardona, M., Amador, U. & Morán, E. "Sol. State Comm.", 67, 271, (1988).
- [19] Horn, S., Cai, J., Shaheen, S. A., Jeon, Y., Croft, M., Chang, C. L. & der Boer, M. L., "Phys. Rev" B36(11), 3895, (1987).
- [20] Maple, M. B., Ferreira, J. M., Hake, R. R., Lee, B. W., Neumeier, J. J., Seaman, C. L., Yang, K. N., & Zhou, H., "J. Less Common Met." 149, 405, (1989).
- [21] Neumeier, J. J., Bjørnholm, T., Maple, M. B., & Schuller, I. K., "Phys. Rev. Lett.", 63(22), 2516, (1989).
- [22] Morán, E., Amador, U., Barahona, M., Sáez-Puche, R., Alario-Franco, M. A., Vegas, A., Fuertes, A. & Gómez de Salazar, J. M., "Solid State Ionics", 32-33, 1154, (1989).
- [23] Amador-Elizondo, U., Morán-Miguélez, E., & Alario-Franco, M. A., "Anales de la R.S.E.Q.", 87, 499, (1991).
- [24] Schwartz, K. B. & Prewitt, C. T., "J. Phys. Chem. Solids", 45, 1, (1984).
- [25] Amador, U., Hetherington, C., Morán, E. & Alario-Franco, M. A., "J. Sol. State Chem.", 96(1), 132, (1992).
- [26] Cava, R. J., Hewat, A. W., Hewat, E. A., Batlogg, B., Marezio, M., Rabe, K. M., Krajewski, J. J., Peck, W. F. & Rupp, L. W., "Physica" C165, 419, (1990).
- [27] Santoro, A., Miraglia, S., Beech, F., Sunshine, S., Murphy, D., Scheneemeyer, L. & Waszczak, J., "Mat. Res. Bull.", 22, 1997, (1987).
- [28] Brown, I. D., "Chem. Soc. Rev.", 7, 359, (1978)., Altermatt, D., & Brown, I. D., "Acta Cryst.", B41, 240, (1985); Brown, I. D., & Altermatt, D., "Acta Cryst.", B42, 192, (1985).
- [29] Amador, J., Cascales, C. & Rasines, I., "Proc. of the EMRS Fall Meeting", (1987).
- [30] Alario-Franco, M. A., Morán, E., Amador, U., Sáez-Puche, R., García-Alvarado, F., Barahona, M., Fernández, F., Frías, M. T., & Vicent, J. L., "Mat. Res. Bull", 23, 32, (1988).
- [31] Shannon, R. D. & Prewitt, C. "Acta Cryst.", B25, 925, (1969).
- [32] Capponi, J. J., Chaillout, C., Hewat, A. W., Lejay, P., Marezio, M., Nguyen, N., Raveau, R., Soubeyroux, J. L., Tholence, J. L. & Tournier, R., "Europhys. Lett." 3, 1301, (1987).
- [33] "Accuracy in Powder Diffraction", (NBS Special Publication

567), pp.21, (1979).

[34] Zandbergen, H.W. & Thomas, G., "Phys. Stat.Sol" (a)107, 825, (1988). (y referencias aquí citadas).

[35] Cava, R. J., Batlogg, B., Chen, C.H., Rietman, E. A., Zahurak, S.M. & Werder, D., "Phys Rev" B36, 5719, (1987).

[36] M.A. Señarís-Rodríguez, A.M. Chippindale, A. Várez, E Morán, & M.A. Alario-Franco, "Physica C", 172, p.477, (1991)

[37] "International Tables for X-Ray Crystallography", The International Union of Crystallography, Ed.Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (Holland), (1989).

[38] Soderholm, L. & Goodman, G.L. "J.Sol.State Chem." 81, 121, (1989).

[39] Bickel, M., Goodman, C.L., Soderholm, L. & Kanellakopoulos, B., "J.Sol.State Chem." 76, 178, (1988).

[40] Sekizawa, K., Tanaka, T., Kanno, K. & Ohtani, K., "Physica" C188-189, 1273, (1991).

[41] "Handbook of Chemistry and Physics", 67<sup>th</sup> Edition, Ed.CRC Press Inc., Boca Ratón (Florida, USA), (1987).

PARTE SEGUNDA: MATERIALES RELACIONADOS Y  
MATERIALES DE INTERES OBTENIDOS EN LOS CRECIMIENTOS DE CRISTALES.

CAPITULO 4:  $(\text{Ca}_{0.86}\text{Sr}_{0.14})\text{CuO}_2$  ESTRUCTURA MATRIZ DE  
LOS CUPRATOS SUPERCONDUCTORES DE ALTA TEMPERATURA CRITICA.

1.-INTRODUCCION.

2.-OBJETIVOS.

3.-RESULTADOS Y DISCUSION.

3.1.-Síntesis de muestras.

3.1.1.-Muestras policristalinas.

3.1.2.-Crecimiento de cristales.

3.2.-Caracterización de las muestras.

3.2.1.-Estudio de los monocristales.

3.2.2.-Difracción de neutrones sobre polvo.

\* Obtención de los diagramas de difracción.

\* Análisis de los resultados.

3.2.3.-Propiedades magnéticas

4.-CONCLUSIONES.

5.-BIBLIOGRAFIA.

## 1.-INTRODUCCION.

Como se ha mostrado en capítulos precedentes, la mayoría de los nuevos materiales superconductores de alta temperatura son cupratos que contiene uno o más planos  $\text{CuO}_2$  por celda unidad [1]. De entre estos compuestos, los de fórmula general  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4+2n}$  presentan temperaturas de transición ( $T_c$ ) superiores a 100 K, siendo progresivamente mayores al aumentar  $n$  [2,3]. Se han obtenido compuestos hasta  $n=3$  y en pequeños dominios del material se han observado por microscopía electrónica de transmisión secuencias de empaquetamiento con  $n>3$  [2].

Para valores grandes de  $n$  la estequiometría se aproxima a  $\text{CaCuO}_2$ , fase cuya estructura consiste en planos  $\text{CuO}_2$  separados por átomos de Ca (figura 4.1) y puede ser descrita como una perovskita simple deficiente en oxígeno, con las posiciones sin ocupar ordenadas. Este compuesto puede ser considerado como el término  $n=\infty$  de la serie  $\text{A}_2\text{B}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4+2n}$  ( $A=\text{Bi}, \text{Tl}$ ;  $B=\text{Sr}, \text{Ba}$ ), y, a veces, se le denomina como la "estructura matriz" de los superconductores de alta temperatura. La figura 4.2 muestra un esquema de la estructura de estos materiales.

Si bien esta fase no ha sido encontrada en el sistema Ca-Cu-O, se ha observado que pequeñas cantidades de Sr llegan a estabilizarla [4]. Dicha estructura ha sido determinada por difracción de rayos-x sobre pequeños monocristales por Siegrist et al. [5]. No obstante, y debido al bajo poder de difusión del oxígeno para los rayos-x, quedaron sin aclarar algunos aspectos estructurales, como por ejemplo: si las capas  $\text{CuO}_2$  son completamente planas o ligeramente alabeadas como sucede en la mayoría de los cupratos superconductores [1]; la posible existencia de orden adicional entre Ca y Sr y/u oxígenos; la presencia de intersticiales de oxígeno, etc...

Por otra parte, en las familias de superconductores  $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{CuO}_{4-y}$  ( $A=\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Na}$ ) y  $\text{Ba}_2\text{TRCu}_3\text{O}_{7-y}$  ( $\text{TR}=\text{tierra rara}$ ) se encuentra un orden antiferromagnético (AF) [6] de los iones  $\text{Cu}^{2+}$ . En estos materiales se ha observado un fuerte acoplamiento AF de los spines en el plano  $\text{CuO}_2$  (2D), con débiles interacciones interplanares. Esta débil interacción es suficiente para inducir un orden tridimensional (3D) antiferromagnético. Como quiera que el compuesto

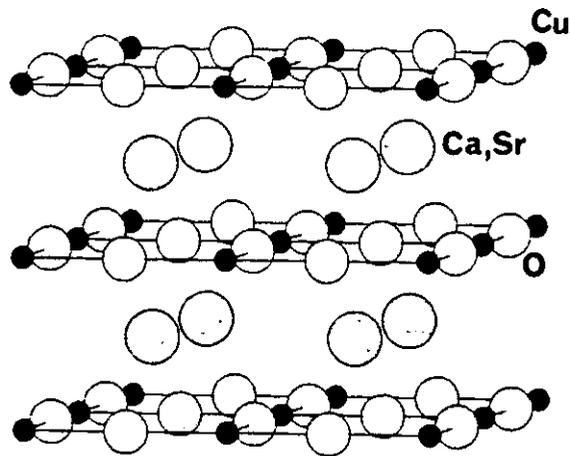
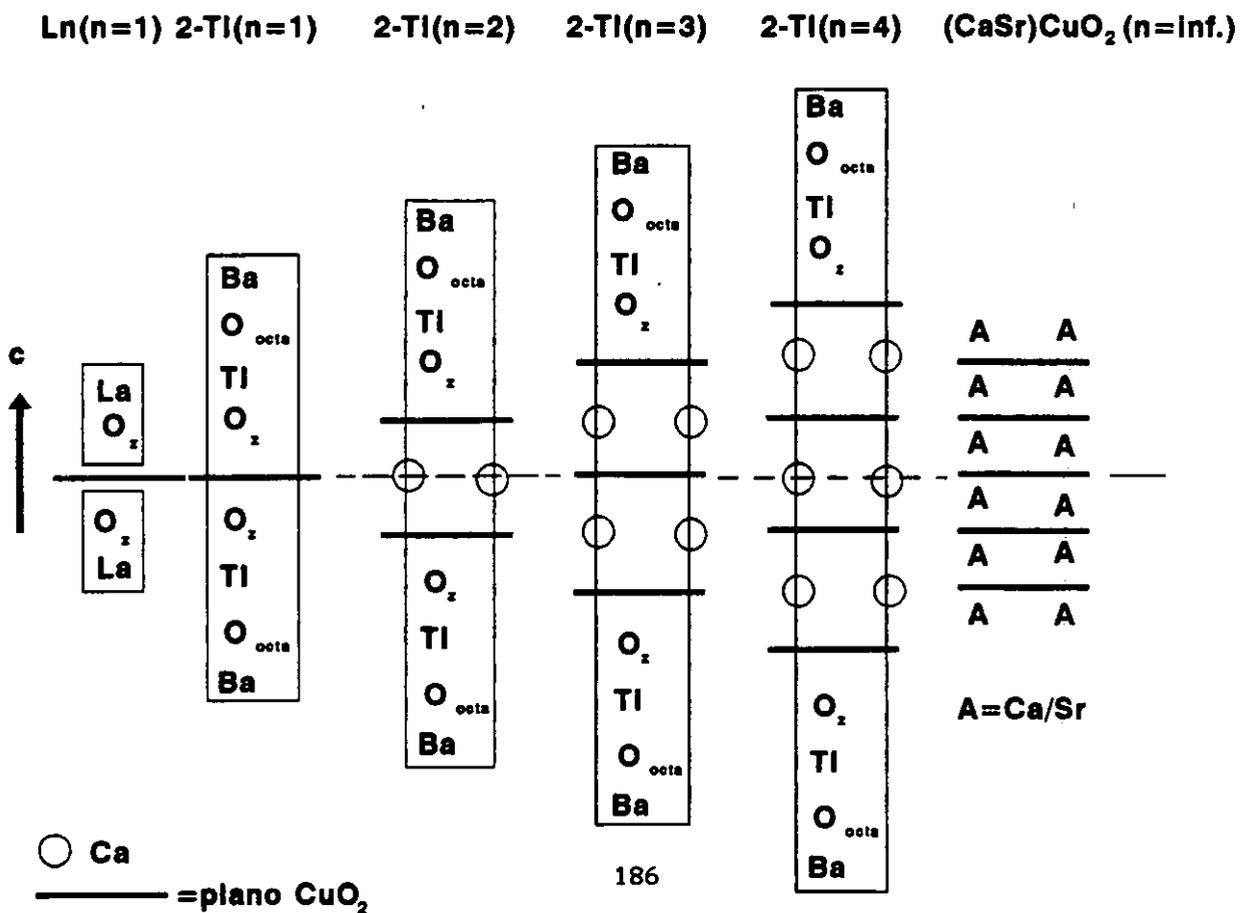


Figura 4.1: Representación de la estructura del compuesto  $\text{Ca}_{0.86}\text{Sr}_{0.14}\text{CuO}_2$ .

Figura 4.2: Representación esquemática de los compuestos que presentan diferente número de planos  $\text{CuO}_2$  por celda unidad. El material  $\text{Ca}_{0.86}\text{Sr}_{0.14}\text{CuO}_4$  es el término con  $n=\infty$ .



$(\text{Ca}_{0.86}\text{Sr}_{0.14})\text{CuO}_2$  es estructuralmente el material más sencillo entre aquellos que presentan tales planos  $\text{CuO}_2$ , resulta idóneo para el estudio de las propiedades tanto de transporte como magnéticas relacionadas con esta unidad estructural.

El estudio de características estructurales relacionadas con ligeros desplazamientos del oxígeno, así como de la estructura magnética sólo es posible utilizando técnicas de difusión de neutrones, tanto sobre polvo como sobre monocristales. Estas últimas son las más adecuadas, estando limitadas por la disponibilidad de monocristales de suficiente tamaño y calidad. En el caso del material del título sólo se ha publicado el crecimiento de pequeños monocristales por Siegrist et al. [5].

Por medio de difracción de neutrones sobre polvo Vaknin et al. [7] han encontrado un orden 3D AF, con una fuerte correlación intraplano a alta temperatura y débiles interacciones interplanares que aproximadamente a 540 K ( $T_N$ ) dan lugar al citado orden antiferromagnético tridimensional. En la figura 4.3.a se muestra la unidad asimétrica de la estructura magnética, en 4.3.b se representa la estructura de un plano  $\text{CuO}_2$ .

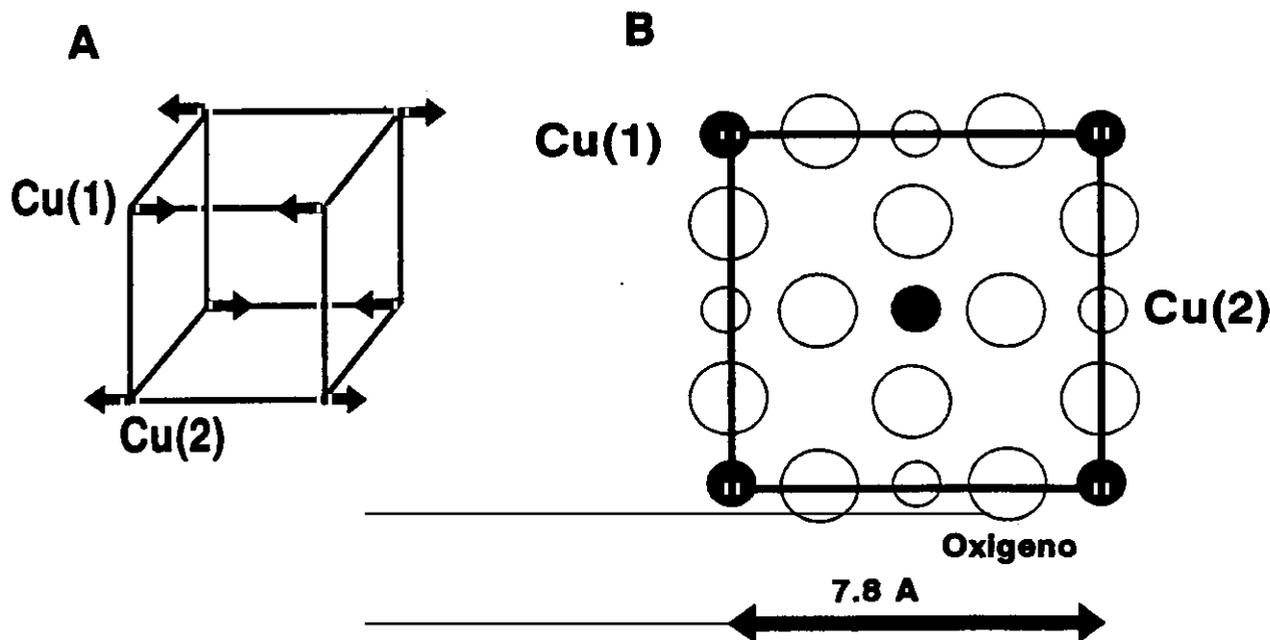


Figura 4.3: (a) Representación esquemática de la unidad asimétrica de la estructura magnética del material  $\text{Ca}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_2$ . (b) representación esquemática de la estructura magnética de un plano  $\text{CuO}_2$ .

## 2. -OBJETIVOS

Los objetivos planteados a la hora de abordar el estudio del compuesto  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$  pueden concretarse en los siguientes puntos:

-Determinación de la estructura magnética del material (desconocida cuando iniciamos el estudio de este compuesto). Para ello resulta más conveniente el empleo de monocristales.

-Dopaje tipo p del material por reacción en medio fundido con óxidos/carbonatos alcalinos.

-Refinamiento de algunos aspectos estructurales de especial importancia en relación con las propiedades superconductoras.

### 3.-RESULTADOS Y DISCUSION.

#### 3.1.-Síntesis de muestras.

##### 3.1.1.-Muestras policristalinas.

El estudio de algunas propiedades importantes de este material (como por ejemplo la estructura magnética) se ha de llevar a cabo utilizando técnicas de difracción de neutrones que en el caso de monocristal exigen el disponer de cristales de gran tamaño y excepcional calidad, por lo que generalmente se utilizan muestras en polvo. Como veremos, el método de síntesis tiene especial importancia en las propiedades del material, así pues, detallaremos el procedimiento seguido para su preparación.

El material  $(\text{Ca}_{0.86}\text{Sr}_{0.14})\text{CuO}_2$  fue sintetizado por el método cerámico tradicional a partir de acetatos de calcio y estroncio y óxido de cobre de pureza analítica, a temperatura de 1223 K al aire. Transcurrido el tiempo de reacción ( $\approx 48$  horas) se apagó el horno extrayéndose el material a temperatura ambiente.

La difracción de rayos-x corresponde a un material monofásico muy bien cristalizado no observándose impureza alguna. La celda unidad determinada mediante el ajuste del perfil del diagrama de difracción es  $a=3.865(2)$  Å,  $c=3.213(3)$  Å, G.E. P4/mmm.

##### 3.1.2.-Crecimiento de cristales

En el sistema SrO-CaO-CuO [8] se forman al menos tres disoluciones sólidas y un óxido ternario.

Para la estequiometría 2:1  $(\text{Sr,Ca})_2\text{Cu}$ , los compuestos  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  y  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$  son isoestructurales y forman una disolución sólida completa. Por su parte, para la composición 1:1  $(\text{Sr,Ca})\text{CuO}_2$  la disolución sólida está limitada hasta una composición de  $\text{Sr}_{1/4}\text{Ca}_{3/4}\text{CuO}_2$ . La tercera disolución sólida presenta una estequiometría 14:24 " $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Cu}_2\text{O}_{41}$ ", siendo el límite composicional  $\text{Sr}_6\text{Ca}_8\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  [9].

El óxido ternario de composición  $(\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x})\text{CuO}_2$  se trata en realidad de una disolución sólida con un margen de existencia muy

estecho ( $x \approx 0.15 \pm 0.02$ ). Así, mezclas de composiciones entre 1:1:3 y 1:1:6 calentadas a temperaturas superiores a  $\approx 1253$  K funden parcialmente dando lugar a cristales de la fase 2:1 ( $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x$ ) $\text{CuO}_3$ .

Según Siegrist et al [5] y los resultados de nuestros propios experimentos, el crecimiento de cristales del material ( $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}$ ) $\text{CuO}_2$  por fusión y enfriamiento lento de mezclas de composición próxima a la estequiométrica, conduce a la obtención de pequeñas laminillas. La adición de pequeñas cantidades de carbonato de metales alcalinos (litio, sodio y potasio) rebaja el punto de fusión (de  $\approx 1253$  K a  $\approx 1173$  K) actuando como fundente. En cualquier caso, se ha trabajado a temperaturas máximas suficientemente altas (tabla 4.I) como para asegurar que toda la masa se encuentra fundida y en un estado de baja viscosidad que facilita una completa homogeneización. Aunque se han llevado a cabo experimentos a temperatura más baja (1073 K), en flujo de sosa y carbonato de sodio, no se obtienen buenos resultados.

La figura 4.4 muestra cristales del compuesto ( $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}$ ) $\text{CuO}_2$  crecidos en un flujo de carbonato de litio. Los cristales son de forma prismática de un tamaño medio de  $0.5 \times 0.5 \times 0.3$  mm<sup>3</sup>.

Tabla 4.I: Condiciones experimentales de crecimiento de cristales de  $(\text{Ca}_{0.86}\text{Sr}_{0.14})\text{CuO}_2$

Composición (en moles)	$T_{\text{max}}$ (K)	Velocidad K/h	Crisol	Comentarios
0.86A/0.14B/1C/1D	1373	10	Pt	Cubos pequeños 213
1CSC/0.7C/0.3E	1373	10	Pt	Cubos pequeños 213 Prism.Hex. $\text{Ca}_4\text{PtO}_6$
1CSC/0.7C/0.3E	1273	5	Au	Cubos pequeño 213 Ataque crisol
0.86A/0.14B/1C/0.2G	1273	10	Pt	Láminas $1 \times 1 \times 1 \text{mm}^3$ CSC Ataque crisol
0.86A/0.14B/1C/0.2D	1373	10	Pt	Cubos $2 \times 2 \times 2 \text{mm}^3$ 213
0.86A/0.14B/1C/0.2F	1373	10	Pt	No hay cristales
5CSC/1D	1423	5	$\text{Al}_2\text{O}_3$	Cubos pequeños 213 Ataque crisol
2CSC/1D	1423	5	$\text{Al}_2\text{O}_3$	No hay cristales Ataque crisol
1CSC/0.7C/0.3E/1H	1073	10	Pt	No hay cristales
1CSC/0.7C/0.3E/5H	1073	10	Pt	Cristales $\text{Na}_2\text{CuO}_2$

A= $\text{CaCO}_3$  B= $\text{SrCO}_3$  C= $\text{CuO}$  D= $\text{Na}_2\text{CO}_3$  CSC= $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{CuO}_2$  ( $x \approx 0.15$ )  
 F= $\text{K}_2\text{CO}_3$  G= $\text{Li}_2\text{CO}_3$  H= $\text{NaOH}$  213= $(\text{CaSr})_2\text{CuO}_3$  E= $\text{Na}_2\text{O}_2$

En general los cristales crecidos en las condiciones de la tabla 4.I presentan la superficie recubierta por microcristales de carbonato de Ca y/o Sr y del metal alcalino utilizado como fundente (figura 4.5) Pueden obtenerse superficies completamente limpias lavando con agua ligeramente acidulada con ácido nítrico (figura 4.4).

Como ya se comentó, en el sistema CaO-SrO-CuO se forman con facilidad cristales de la fase  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{CuO}_3$  (213). En la tabla 4.I puede observarse que en una gran cantidad de experimentos se obtienen de hecho cristales de esta estequiometría. En la figura 4.6 se muestran algunos de estos cristales. Cabe resaltar la similitud en cuanto a su morfología con los de la fase  $(\text{Ca}_{0.86}\text{Sr}_{0.14})\text{CuO}_2$ . Para distinguir entre cristales de idéntica morfología que crecen en el mismo experimento resulta imprescindible un detallado estudio de la composición (por EDS) y/o de su estructura (o al menos de la celda

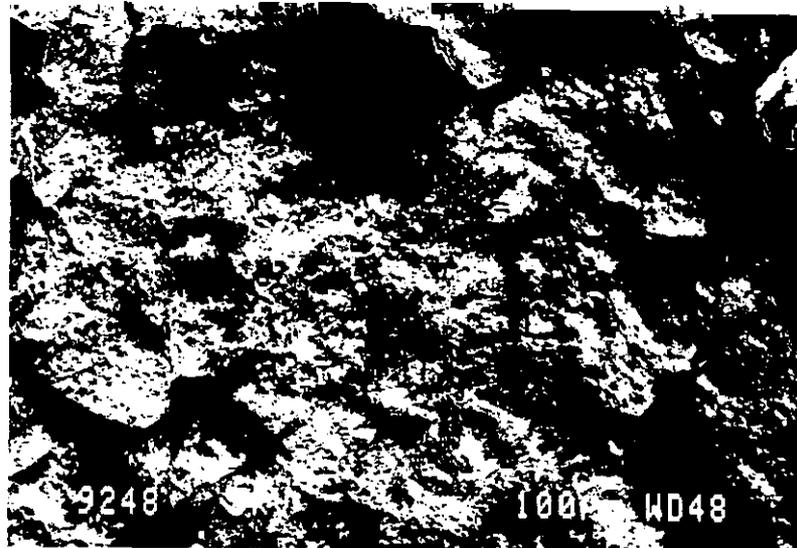
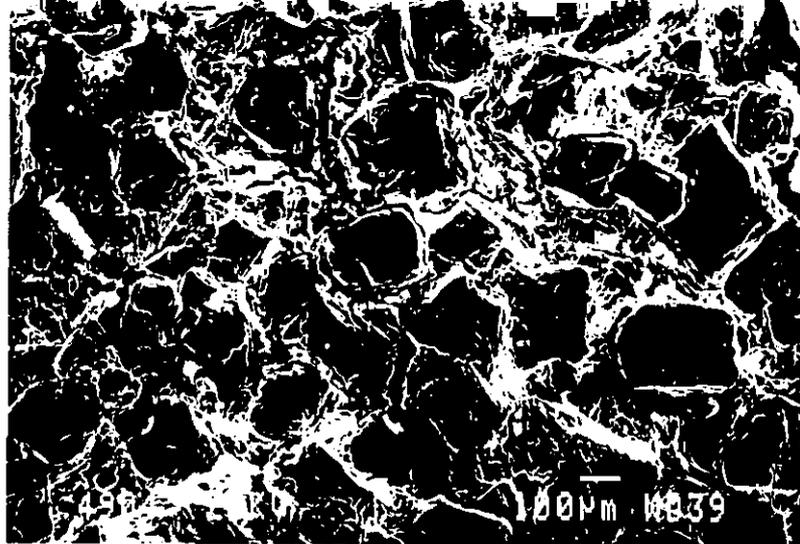
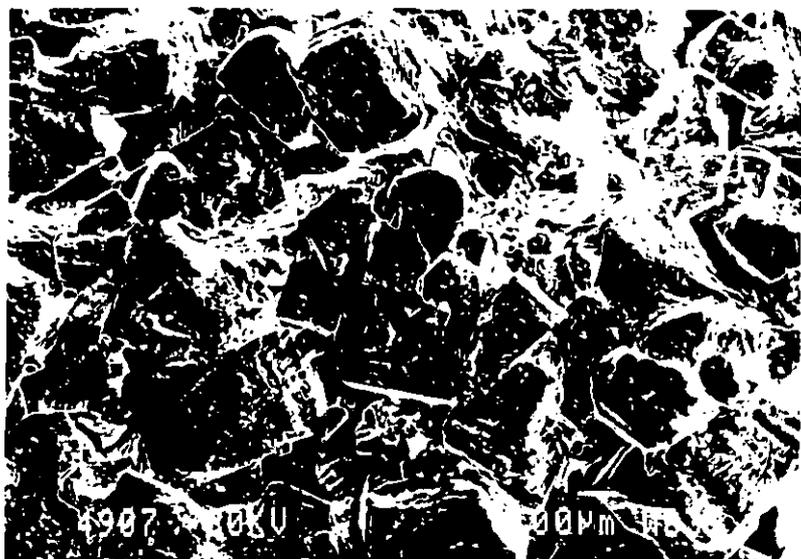


Figura 4.4 (superior izquierda): Micrografía SEM de monocristales de  $Sr_xCa_{1-x}CuO_2$  con forma de cubo crecidos en flujo de carbonato de litio y dimensiones máximas  $0.5 \times 0.5 \times 0.3 \text{ mm}^3$ .

Figura 4.5 (superior derecha): Micrografía SEM de cristales de  $Sr_xCa_{1-x}CuO_2$  recubiertos de microcristales de carbonato de calcio, estroncio y litio (flujo) que pueden ser eliminados lavando con agua acidulada.

Figura 4.6 (inferior izquierda): Micrografía SEM de monocristales de  $(Ca_xSr_{1-x})_2CuO_3$  obtenidos en condiciones análogas a aquéllas en que se obtienen los cristales de  $Sr_xCa_{1-x}CuO_2$ .

Figura 4.7 (inferior derecha): Micrografía SEM de monocristales de  $Ca_4PtO_6$  obtenidos por ataque del crisol de platino.



unidad). Así, la celda unidad de los cristales mostrados en la figura 4.6, determinada usando un difractómetro automático de cuatro círculos es  $a=12.26$  Å,  $b=3.79$  Å y  $c= 3.28$  Å, con Grupo Espacial (G.E.)  $Immm$ , que se corresponde con la celda del compuesto  $Ca_2CuO_3$  ( $a=12.239$  Å,  $b=3.779$  Å y  $c= 3.259$  Å, G.E.  $Immm$ ) posiblemente dopado con pequeñas cantidades de estroncio.

Por otra parte, los fundidos que contienen cobre atacan las paredes de los crisoles metálicos utilizados en el crecimiento de cristales (platino u oro generalmente). Así mismo, los óxidos/carbonatos alcalinos y alcalinoterreos atacan la alúmina, otro tipo de crisol ampliamente utilizado en el crecimiento de cristales. Como se muestra en la tabla 4.I el ataque de los crisoles es un problema importante que nos hemos encontrado al realizar nuestros experimentos. En algún caso cuando se emplean crisoles de platino se forman monocristales con forma de prismas hexagonales (figura 4.7) de composición  $Ca_4PtO_6$  cuya estructura se describe en la referencia [10]. En otros casos el ataque del crisol se manifiesta en una disolución parcial de las paredes del mismo en el fundido (esto sucede sobre todo en los crisoles de alúmina).

Cabe destacar, por último, que un parámetro como la velocidad de enfriamiento que generalmente tiene una importancia crucial en el crecimiento de cristales, en este caso no parece ser tan determinante. Este hecho probablemente se deba al elevado número de procesos paralelos que ocurren en estos crecimientos: ataque del crisol, difusión y homogeneización del fundente, formación de fases parásitas, etc. Cabe, pues, esperar que sean estos otros fenómenos los que, en la práctica, condicionen la velocidad de crecimiento.

### 3.2.-Caracterización de las muestras.

#### 3.2.1.-Estudio de los monocristales.

Como se ha expuesto en el apartado anterior en los crecimientos de cristales del material  $(\text{Ca}_{0.86}\text{Sr}_{0.14})\text{CuO}_2$  se pueden producir una serie de reacciones colaterales que van desde el ataque del crisol hasta el crecimiento de cristales de otras fases. Esta complejidad de los experimentos puede provocar la contaminación de los cristales, la formación de inclusiones en los mismos dando lugar a cristales de baja calidad, etc. Por otra parte, el que puedan crecer simultáneamente cristales de diferentes fases dentro del sistema SrO-CaO-CuO puede provocar confusiones a la hora de elegir aquéllos de interés. En cualquier caso resulta imprescindible una completa caracterización de los cristales. Así, hemos realizado análisis por EDS en el interior de los cristales, fragmentando algunos de ellos, evitando de este modo cometer errores debidos a contaminaciones superficiales. La composición de los cristales determinada por EDS resulta ser  $(\text{Ca}_{0.87(2)}\text{Sr}_{0.13(2)})\text{Cu}_{1.00(1)}\text{O}_2$ . No se ha observado sustitución de Ca o Sr por metal alcalino proveniente del flujo ni por material proveniente del ataque del crisol. En nuestros experimentos se obtiene siempre el material estequiométrico  $(\text{Ca}_{0.86}\text{Sr}_{0.14})\text{CuO}_2$ .

Por otra parte, la técnica de precesión pone de manifiesto que la cristalinidad de nuestros cristales es buena. La celda unidad determinada por esta técnica es:  $a=3.87 \text{ \AA}$ ,  $c=3.21 \text{ \AA}$ , G.E. P4/mmm.

A pesar de que nuestros cristales de la fase  $(\text{Ca}_{0.86}\text{Sr}_{0.14})\text{CuO}_2$  son de buena calidad y notablemente mayores que los obtenidos hasta el momento [5], resultan de un tamaño insuficiente para llevar a cabo experimentos de difracción de neutrones.

#### 3.2.2.-Difracción de neutrones sobre polvo.

La determinación de la estructura magnética y de algunos aspectos de la nuclear, del material  $(\text{Ca}_{0.86}\text{Sr}_{0.14})\text{CuO}_2$  presentan un gran interés por lo cual se han realizado experimentos de difracción de neutrones sobre polvo.

### \* Obtención de los diagramas de difracción.

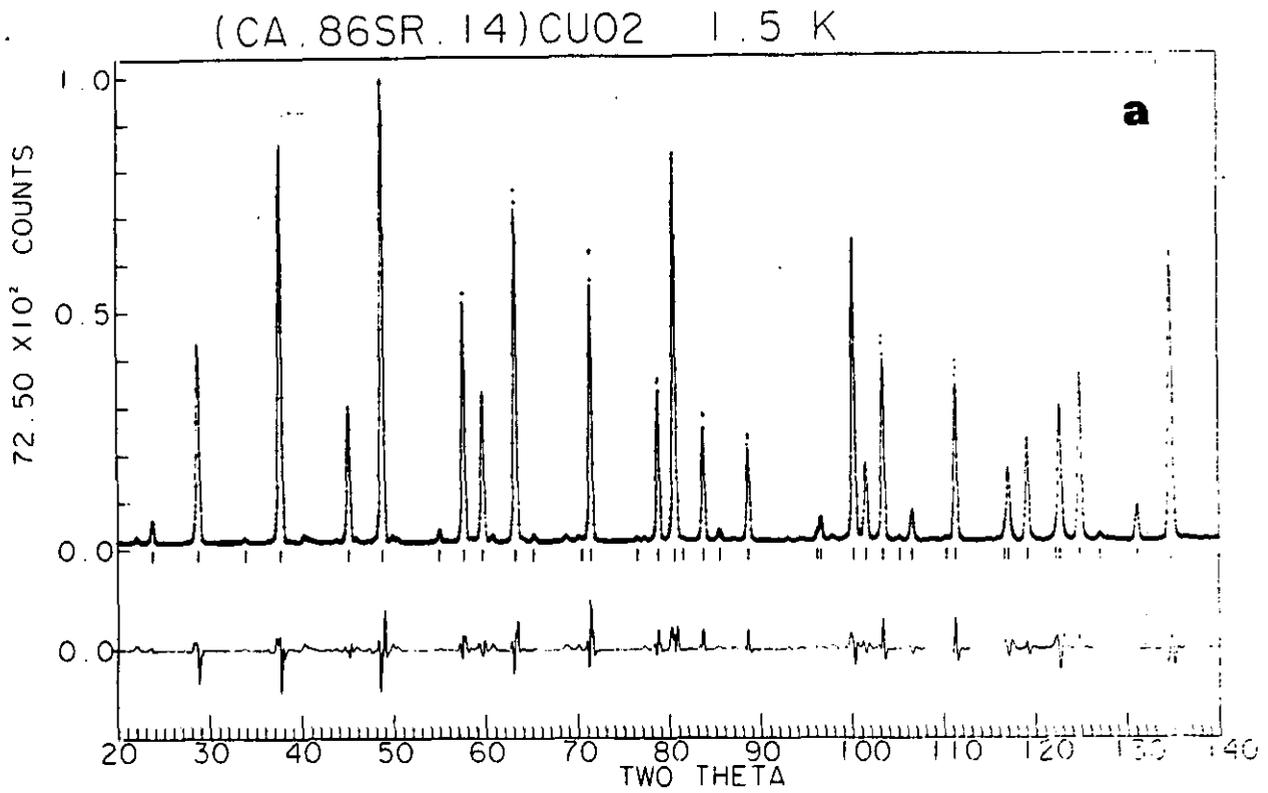
Los diagramas de difracción de neutrones sobre polvo han sido obtenidos usando el difractómetro D2B en el Instituto Laue-Langevin de Grenoble operando en régimen alto flujo-baja resolución, seleccionando una longitud de onda de 1.5945 Å. Como portamuestras se utilizó una caña de vanadio de aproximadamente 1 cm de diámetro y 5 cm de longitud. Los datos fueron recogidos en intervalos de  $0.05^\circ$  en un rango angular de 10-140 grados  $2\theta$ .

### \* Análisis de los resultados

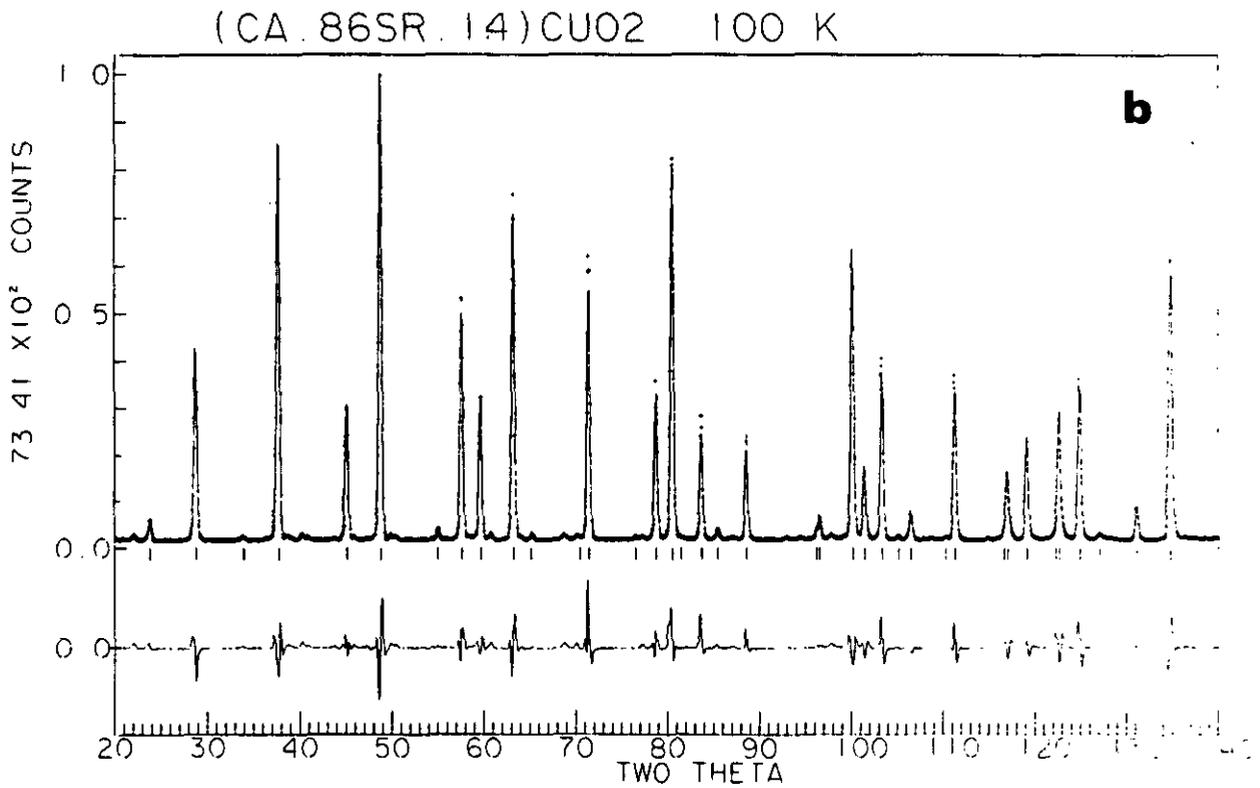
La figura 4.8 muestra los diagramas de difracción de neutrones, experimental y calculado, a las temperaturas de 1.5K, 100K y 235K. Los difractogramas a diferentes temperaturas son análogos, observándose solamente el efecto de la expansión térmica de la red, tal como se discutirá más adelante. Estos difractogramas, con la excepción de algunos picos muy débiles, pueden ajustarse a una celda tetragonal con  $a \approx 3.86$  Å,  $c \approx 3.20$  Å y Grupo Espacial (G.E.) P4/mmm, [5]. Dichos pequeños picos presentan una intensidad independiente de la temperatura. Esto, junto con el hecho de que aparezcan para valores de  $\sin(\theta)/\lambda$  tan altos como  $0.5 \text{ \AA}^{-1}$  parece descartar que se trate de reflexiones magnéticas. En efecto, el factor de forma magnético decae rápidamente, y para valores de  $\sin(\theta)/\lambda$  superiores a  $\approx 0.5 \text{ \AA}^{-1}$  se anula prácticamente [11]. Así pues, el origen de los citados picos podría ser bien algún tipo de superestructura, o bien una impureza no detectada por los rayos-x. Esta última hipótesis parece la más probable.

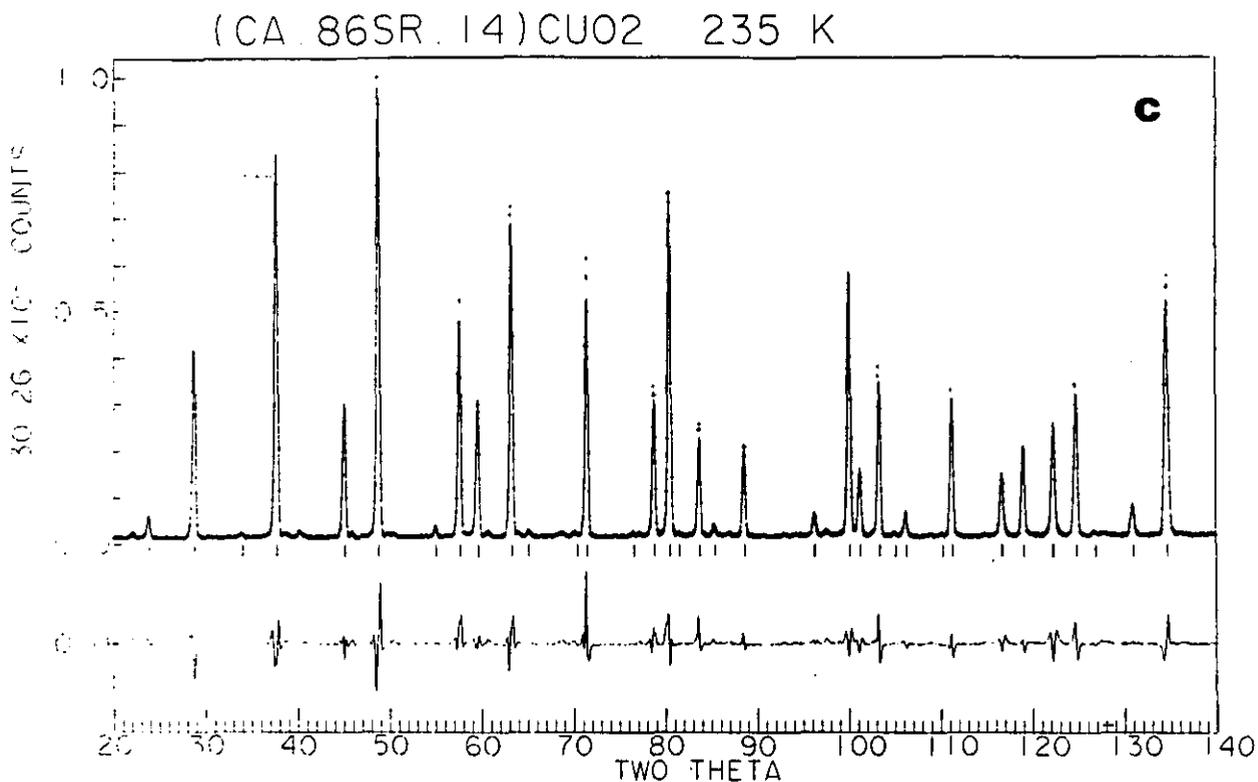
Aunque no aparecen reflexiones de origen magnético, -en contra de lo encontrado por Vaknin et al. [7]- si se observa una variación significativa del fondo a bajos ángulos con la temperatura (figura 4.9), lo que se atribuye a la existencia de cierto orden magnético a corto alcance.

En cuanto a la estructura nuclear hemos podido refinar las posiciones del oxígeno, así como los factores térmicos anisotrópicos. Los parámetros estructurales de partida son los aportados por Siegrist et al. [5]. En la tabla 4.II aparecen los parámetros obtenidos en nuestros ajustes para las diferentes temperaturas.



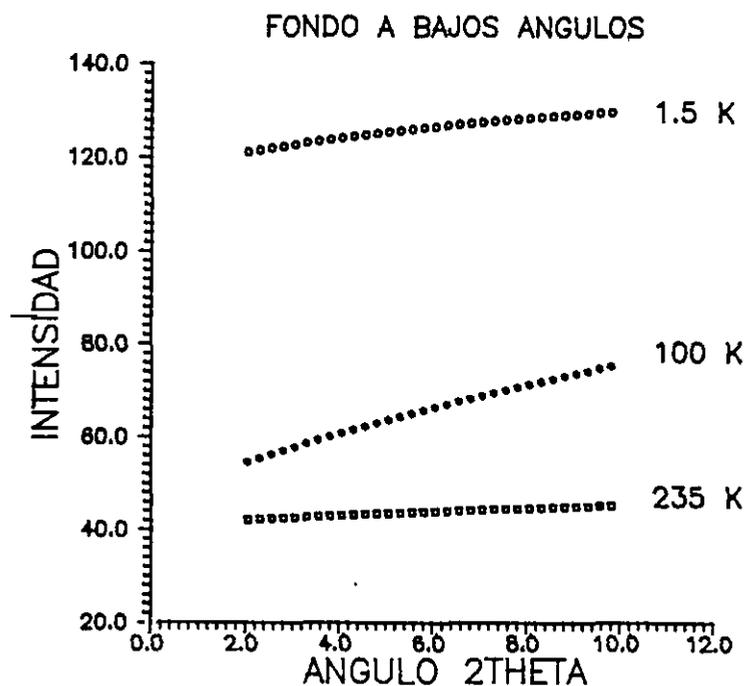
**Figura 4.8: Diagrama de difracción de neutrones sobre polvo del material  $\text{Ca}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_2$ : (a) realizado a una temperatura de 1.5 K, (b) T=100 K.**





**Figura 4.8: (c) diagrama de difracción de neutrones sobre polvo del material  $\text{Ca}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_2$  realizado a una temperatura de 235 K.**

**Figura 4.9: Variación de la señal del fondo a bajos ángulos ( $2 \leq 2\theta \leq 10$ ) en los diagramas de difracción de neutrones del compuesto  $\text{Ca}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_2$  para diferentes temperaturas (1.5 K, 100 K y 235 K).**



**Tabla 4. II:** Parámetros estructurales para  $\text{Ca}_{0.86}\text{Sr}_{0.14}\text{CuO}_2$   
a las temperaturas de 1.5 K, 100 K y 235 K.

**(a) T=1.5K, G.E.:P4/mmm, Z=1, a=3.86167(3) Å, c=3.20342(6) Å**

Atomo	Sitio	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	ocupación
Ca	1d	0.0065(8)	0.0065(8)	0.014(2)	0.86(2)
Sr	1d	0.0065(8)	0.0065(8)	0.014(2)	0.14(2)
Cu	1a	0.0033(5)	0.0033(5)	0.020(1)	1.00
O	2g	0.0071(7)	0.0066(7)	0.026(1)	2.00

$R_p = 9.15$ ,  $R_{wp} = 12.5$ ,  $R_B = 4.42$ ,  $R_{exp} = 1.71$ ,  $\chi^2 = 53.26$

**(b) T=100K, G.E.:P4/mmm, Z=1, a=3.86178(4) Å, c=3.20468(6) Å**

Atomo	Sitio	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	ocupación
Ca	1d	0.0122(9)	0.0122(9)	0.019(2)	0.86(2)
Sr	1d	0.0122(9)	0.0122(9)	0.019(2)	0.14(2)
Cu	1a	0.0047(5)	0.0047(5)	0.021(1)	1.00
O	2g	0.0072(8)	0.0049(8)	0.030(1)	2.00

$R_p = 10.3$ ,  $R_{wp} = 14.1$ ,  $R_B = 4.41$ ,  $R_{exp} = 3.00$ ,  $\chi^2 = 21.90$

**(c) T=235K, G.E.:P4/mmm, Z=1, a=3.86446(4) Å, c=3.21207(7) Å**

Atomo	Sitio	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	ocupación
Ca	1d	0.0140(8)	0.0140(8)	0.025(2)	0.86(2)
Sr	1d	0.0140(8)	0.0140(8)	0.025(2)	0.14(2)
Cu	1a	0.0082(6)	0.0082(6)	0.028(1)	1.00
O	2g	0.0118(8)	0.0072(8)	0.038(1)	2.00

$R_p = 10.5$ ,  $R_{wp} = 13.7$ ,  $R_B = 4.65$ ,  $R_{exp} = 4.73$ ,  $\chi^2 = 8.43$

En primer lugar se puede destacar que el material no sufre transformación estructural alguna, observándose solamente la contracción térmica de la red. A este respecto una característica esencial es el fuerte carácter bidimensional que se pone de manifiesto en la rigidez del plano *ab*. En efecto la dilatación a lo largo de cualquiera de estos ejes es un orden de magnitud menor que a lo largo de *c*. Así mismo, los factores térmicos anisotrópicos son mayores a lo largo de *c*, especialmente para el oxígeno.

El entorno de coordinación del cobre es plano cuadrado, al igual que en otros óxidos mixtos de este elemento [12]. Por su parte, los iones Ca/Sr están coordinados a ocho oxígenos que forman un prisma de base cuadrada muy próximo a un cubo.

Se han realizado refinamientos empleando el grupo espacial  $\bar{P}4m2$ , permitiendo el desplazamiento del oxígeno a lo largo del eje c, con lo que las capas  $\text{CuO}_2$  no serían planas, sino ligeramente corrugadas (figura 4.10). Como resultado de estos ajustes se obtiene un desplazamiento del oxígeno a lo largo de c del orden de su error estándar (tabla 4.III). Así pues, podemos afirmar que las capas  $\text{CuO}_2$  son planas en contra de lo observado en la mayoría de los cupratos superconductores [1]. No obstante, láminas  $\text{CuO}_2$  realmente planas se han observado en algunos superconductores como por ejemplo en el compuesto  $\text{Nd}_{2-x-z}\text{Ce}_x\text{Sr}_z\text{CuO}_4$  con  $x=0.27$ ,  $z=0.41$ , [13].

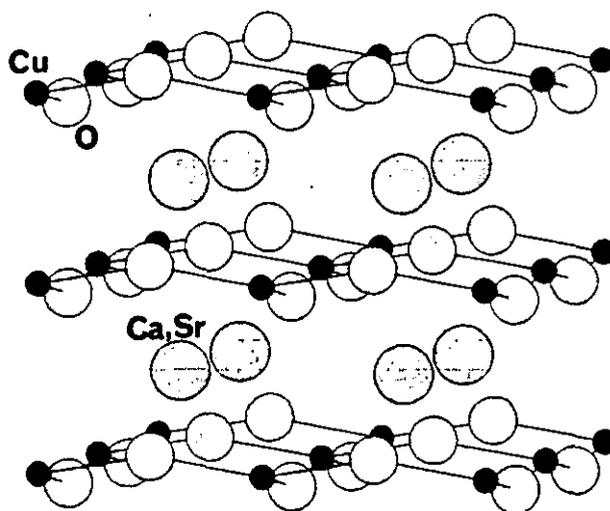
Tabla 4.III: Parámetros estructurales para  $\text{Ca}_{0.86}\text{Sr}_{0.14}\text{CuO}_2$  a las temperaturas de 1.5K, 100K y 235K suponiendo planos  $\text{CuO}_2$  corrugados.

G.E:  $\bar{P}4m2$ ; Z=1

Ca, Sr y Cu en posiciones especiales 1c, 1c y 1a respectivamente  
O en posiciones 2g (0 1/2 z)

	T=1.5K	T=100K	T=235K
z(O)	0.04(3)	0.00(3)	0.04(5)
ocupación Ca	0.86(2)	0.86(2)	0.86(2)
ocupación Sr	0.14(2)	0.14(2)	0.14(2)
a	3.86167(3)	3.86178(6)	3.86446(4)
c	3.20342(6)	3.20468(6)	3.21207(7)
R <sub>p</sub>	9.23	10.8	10.5
R <sub>wp</sub>	12.5	14.1	13.7
RB	4.52	4.44	4.70
R <sub>gxp</sub>	1.71	3.00	4.73
$\chi^2$	53.44	22.10	8.40

Por otra parte no se ha detectado ningún tipo de orden adicional de los iones Ca y Sr, -a pesar del estrecho margen de composición en el que es estable el compuesto  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$  ( $0.13 \leq x \leq 0.15$ )- ni la presencia de intersticiales de oxígeno, con lo cual la composición obtenida de los ajustes resulta ser la nominal:  $(\text{Ca}_{0.86}\text{Sr}_{0.14})\text{CuO}_{2.00}$ .



**Figura 4.10: Representación esquemática de la estructura del material  $\text{Ca}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_2$  en el supuesto de que las capas  $\text{CuO}_2$  fueran alabeadas (simetría  $P-4m2$ ). El hecho de que las unidades  $\text{CuO}_2$  sean realmente planas tiene importantes repercusiones en los modelos teóricos.**

La carga formal del cobre es (II), tal como se comprueba aplicando el método de Brown y Altermatt [14] ( $V_{\text{Cu}}=1.98(1)$ ). De este modo, aunque el compuesto tiene en común con los superconductores la presencia de planos  $\text{CuO}_2$ , a diferencia de aquéllos carece de portadores de carga en dichos planos, con lo que presenta un comportamiento de aislante. La dificultad para introducir carga en el material parece ser una característica esencial de este material. Según Metzger et al. [15] al tener una estructura muy simple, no dispone de ninguna unidad estructural que pueda actuar como "reserva" de carga, en contra de lo que sucede en el resto de los cupratos superconductores. Por su parte Goodenough et al [16] proponen una explicación más elaborada y centrada esencialmente en las propiedades de los planos  $\text{CuO}_2$  presentes en la mayoría de los óxidos superconductores. Según estos autores los cupratos superconductores tanto de tipo p como n están constituidos por capas  $\text{CuO}_2$  "activas", con un contenido fijo de oxígeno, y bloques "inactivos" con contenido

variable de oxígeno. El cobre de los planos  $\text{CuO}_2$  presenta una valencia mixta dentro de un estrecho margen composicional. Para que se manifieste superconductividad las capas  $\text{CuO}_2$  deben ser oxidadas por encima del estado de oxidación formal  $(\text{CuO}_2)^{2-}$  (o reducida a valores más negativos). La facilidad con la que los planos  $(\text{CuO}_2)^{2-}$  de una estructura precursora pueden ser oxidados o reducidos suficientemente como para inducir superconductividad parece estar controlada por la distancia de enlace Cu-O y por el entorno de coordinación de los átomos de cobre. En los superconductores de tipo "p" (plano  $\text{CuO}_2$  oxidado) el cobre se encuentra en un entorno de coordinación cinco o seis y las distancias Cu-O son cortas (típicamente a  $\leq 3.87$  Å. Por otra parte, en los superconductores de tipo "n" el cobre se sitúa en un entorno de coordinación plano cuadrado de modo que si las distancias Cu-O en el mismo son demasiado cortas (típicamente menores de 1.97 Å) los planos  $\text{CuO}_2$  no aceptan electrones adicionales en la banda de conducción  $\sigma_{x-y}^* 2 2$ . En el compuesto  $(\text{Ca}_{0.86}\text{Sr}_{0.14})\text{CuO}_{2.00}$  la distancia Cu-O ( $d_{\text{Cu-O}} = a/2 = 1.93$  Å) es demasiado corta como para permitir la adición de electrones (dopaje n) en la banda antienlazante  $\sigma_{x-y}^* 2 2$ .

Uno de los objetivos principales del crecimiento de los cristales de  $(\text{Ca}_{0.86}\text{Sr}_{0.14})\text{CuO}_2$  usando carbonatos alcalinos era favorecer un eventual dopaje de tipo "p" de los planos  $\text{CuO}_2$  al sustituir iones divalentes por monovalentes. Sin embargo, la sustitución de Ca o Sr en esta estructura resulta muy difícil. Algunos autores han trabajado en esa línea con resultados negativos [17]. Nuestra propia experiencia pone de manifiesto que resulta imposible el dopaje del material con iones alcalinos por reacción en estado sólido en condiciones de presión y temperatura habituales, ya sea por el método tradicional como por coprecipitación o por el método sol-gel. No obstante Brinda et al. [18] han publicado recientemente la obtención del material  $\text{Li}_x(\text{Ca}_{0.85}\text{Sr}_{0.15})_{1-x}\text{CuO}_2$  con ( $x \leq 0.15$ ). La sustitución parcial por litio provoca un aumento drástico de la conductividad incluso para valores de  $x \approx 0.05$  pero no se ha observado superconductividad ni tan siquiera un comportamiento metálico para ningún grado de sustitución.

Por otra parte Smith et al. [19] y Takano et al. [20] trabajando a altas presiones hidrostáticas y temperaturas del orden de

1300 K han logrado la síntesis de los materiales  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x)\text{CuO}_{2.00}$  y  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{CuO}_{2.00}$  respectivamente, isoestructurales con el compuesto  $(\text{Ca}_{0.86}\text{Sr}_{0.14})\text{CuO}_{2.00}$ . El primero de estos compuestos ha sido obtenido puro lo que ha permitido su completa caracterización, resultando ser un superconductor de tipo n con  $T_c \approx 40$  K. En cambio Takano et al. obtienen una mezcla de fases que presenta transición a un estado superconductor en el rango de temperaturas entre 60-90 K. Así pues no ha sido identificada la fase responsable de la superconductividad. En cualquier caso sin provocar sustituciones de los iones divalentes por trivalentes (dopaje tipo n de los planos  $\text{CuO}_2$ ) o por monovalentes (dopaje tipo p) la única posibilidad de introducir portadores en los planos  $\text{CuO}_2$  del compuesto  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{CuO}_{2.00}$  es la creación de vacantes de estroncio (dopaje tipo p). En este sentido en un trabajo posterior de Azuma et al [21] se identifica la fase responsable de superconductividad a 110 K en el sistema Sr-Ca-Cu-O, resultando ser en efecto una fase con deficiencia de cationes alcalinoterreo:  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{1-y}\text{CuO}_2$  con  $0.4 \leq x \leq 0.7$  y  $0 \leq y \leq 0.1$ .

Estos últimos descubrimientos han renovado el interés por el material  $(\text{CaSr})\text{CuO}_2$ . En este sentido se están realizando medidas espectroscópicas (IR, UV etc.) en el Instituto Max Plank sobre algunos de los monocristales crecidos a lo largo de la realización de esta Memoria. Más aún, algunos de los resultados aportados por los experimentos de difracción de neutrones se revelan de especial importancia a la hora de proponer un modelo teórico. En concreto el compuesto  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{1-y}\text{CuO}_2$  es el primer superconductor de tipo "p" en el cual las unidades  $\text{CuO}_2$  son perfectamente planas

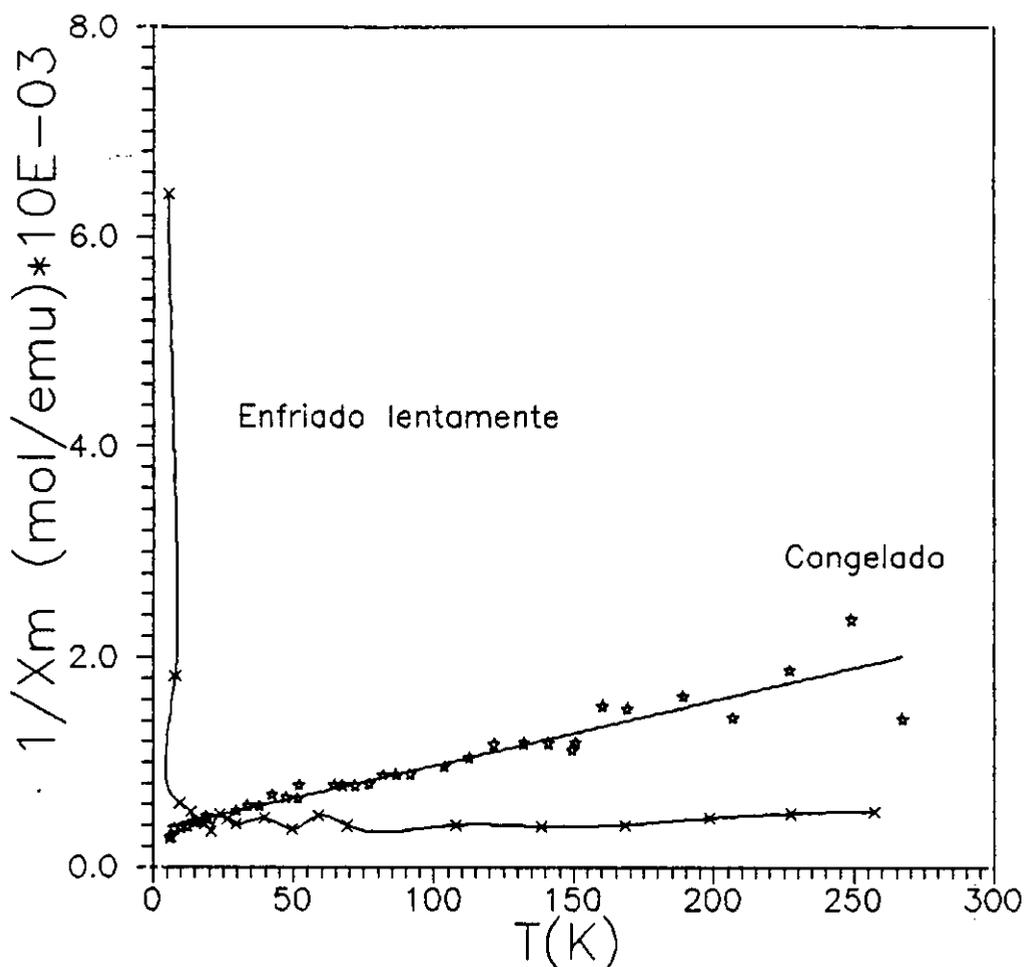
### 3.2.3.-Propiedades magnéticas.

Como ya se ha comentado, en nuestros experimentos de difracción de neutrones no aparecen picos de origen magnético. Sí se observa un aumento del fondo a bajos ángulos al descender la temperatura (figura 4.9). Este comportamiento es característico de los vidrios de spin y de materiales que presentan una estructura en dominios magnéticos desordenados [22]. Parece pues existir una cierta correlación a corto alcance de los momentos magnéticos de los iones  $\text{Cu}^{2+}$  que se pierde a larga distancia. Esta pérdida de correlación parece estar relacionada con el proceso de síntesis, siendo al parecer necesario un descenso muy lento y controlado de la temperatura desde la de reacción hasta la ambiente, para obtener un material magnéticamente ordenado.

La figura 4.11 muestra la variación del inverso de la susceptibilidad magnética frente a la temperatura para dos porciones del material sobre el que se realizaron los experimentos de difracción de neutrones, sometidas a tratamientos térmicos diferentes. Una porción fue calentada hasta la temperatura de síntesis (1223 K) y posteriormente congelada al aire. La segunda porción fue enfriada lentamente ( $\approx 5^\circ/\text{h}$ ) hasta temperatura ambiente.

En el primer caso (congelado) no se aprecia ninguna variación brusca, siguiendo un comportamiento de tipo Curie-Weiss en el rango de temperaturas de 300 K a 10 K. Esto parece descartar tanto un ordenamiento antiferromagnético de largo alcance, como un comportamiento de vidrio de spin. Así, nuestro material estaría constituido por dominios ordenados antiferromagnéticamente, pero desordenados unos con respecto otros. Sin embargo, a temperaturas inferiores a 10 K, el comportamiento del material se aparta de la ley de Curie-Weiss.

Del ajuste de nuestros datos a una expresión de tipo Curie-Weiss hemos obtenido los siguientes valores de la temperatura de Curie  $\theta = -56(1)$  K y para el momento magnético efectivo  $\mu_{\text{ef}} = 1.14$  MB. Este valor del momento efectivo es claramente inferior al del  $\text{Cu}^{2+}$  (único ion magnético en el compuesto), en coordinación plano cuadrada: 1.73 MB [23]. Sin embargo, resulta demasiado alto para atribuirlo a impurezas magnéticas. La explicación de este bajo valor puede estar en el parcial acoplamiento de los momentos magnéticos de los iones  $\text{Cu}^{2+}$



**Figura 4.11: Representación del inverso de la susceptibilidad magnética molar en función de la temperatura para dos porciones de la misma muestra de material  $\text{Ca}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_2$ . Una de ellas ha sido congelada desde la temperatura de síntesis en tanto que la otra ha sido enfriada lentamente.**

En el segundo caso (enfriamiento lento) se observa un brusco descenso en la susceptibilidad (aumento en el inverso) a partir de una temperatura de aproximadamente 15 K. Este comportamiento puede ser atribuido al ordenamiento dominios debido a interacciones efectivas por debajo de la temperatura de 15 K. El valor de la susceptibilidad por encima de 30 K es prácticamente constante, con lo cual no se sigue un comportamiento de Curie-Weiss.

Las interacciones entre spines de iones Cu(II) de planos adyacentes parecen ser muy débiles. Así, aunque se conserva un cierto orden a corto alcance, dependiendo de las condiciones de síntesis, las

correlaciones a largo alcance pueden desaparecer, mostrando el material un comportamiento magnético anómalo; la formación de dominios magnéticos más o menos desordenados podría explicar dicho fenómeno.

También ha sido encontrado, por Brinda et al [18] en muestras dopadas con litio, un comportamiento magnético anómalo con desaparición del orden antiferromagnético.

#### 4.-CONCLUSIONES.

Aunque la estructura del material  $(\text{Ca}_{0.86}\text{Sr}_{0.14})\text{CuO}_2$  presenta planos  $\text{CuO}_2$  al igual la de los cupratos superconductores, no manifiesta propiedades superconductoras. Ello es debido a la imposibilidad de introducir portadores (ya sean de tipo "p", huecos, o "n", electrones) cuando se prepara en condiciones de presión y temperatura "normales". Esto es cierto incluso en el caso de que se empleen métodos de síntesis complejos como el sol-gel, o aunque la síntesis se lleve a cabo en un medio fundido. En este caso es posible obtener monocristales del material, los cuales no incorporan iones alcalinos del flujo (de carbonatos alcalinos).

Aún siendo de buena calidad no fue posible emplear los cristales obtenidos para llevar a cabo experimentos de difracción de neutrones, necesarios para resolver la estructura magnética y algunos detalles de la nuclear. Dichos experimentos se realizaron sobre muestras policristalinas, permitiendo determinar, por una parte, que las capas  $\text{CuO}_2$  son completamente planas en contra de lo que sucede en la mayor parte de los cupratos superconductores. Por otra parte, se observó un comportamiento magnético anómalo sin que el material presente una estructura magnética ordenada.

Las medidas de susceptibilidad magnética ponen de manifiesto que el comportamiento magnético del material es dependiente del tratamiento térmico aplicado. Esto puede deberse a la formación de dominios antiferromagnéticos desordenados entre sí o a la presencia de orden antiferromagnético en los planos  $\text{CuO}_2$  (interacciones intraplanares fuertes) a la vez que se pierde el orden entre planos (interacciones interplanares muy débiles).

## 5.-BIBLIOGRAFIA.

- [1] Müller-Buschbaum, H., "Angew. Chem. Int. Ed. Engl." 28, 1472, (1989)
- [2] Sleight, A.W., Subramanian, M.A., & Torardi, C.C., "MRS Bulletin", pp. 45, January (1989).
- [3] Poole, R., "Science", 240, 146, (1988).
- [4] Roth, R.S., "Am. Phys. Soc. Meeting", New Orleans, (1988).
- [5] Slegrist, T., Zahurak, S.M., Murphy, D.W., & Roth, R.S., "Nature", vol 334, 21, pp. 231, July (1988).
- [6] Sinha, S.K., "Mat. Res. Bull.", 13, 24, (1988).
- [7] Vaknin, D., Caignol, E., Davies, P., Fischer, J., Johnston, D. & Goshorn, D., "Phys. Rev", B39, 13, 9122, (1989).
- [8] Roth, R.S., Rawn, C.J., Ritter, J.J., & Burton, B.P., "J. Am. Ceram. Soc", 72(8), 1545, (1989).
- [9] McCarron, E., Subramanian, M., Calabrese, J & Harlow, R., "Mat. Res. Bull", vol.23, 1355, (1988).
- [10] Schwartz, K. & Prewitt, C. "J. Phys. Chem. Solids", 45, 1, (1984).
- [11] Lovesey, S.W., "Theory of Neutron Scattering from Condensed Matter", 1st Ed., Oxford University Press, Oxford, (1987).
- [12] Müller-Buschbaum, H., "Angew. Chem. Int. Ed. Engl." 16, 687, (1977).
- [13] Tokura, Y., Takagi, H. & Uchida, S. "Nature", 337, 26 January, (1989).
- [14] Brown, I.D. & Altermatt, D. "Acta Cryst.", B41, 244, (1985).
- [15] Metzger, R. & Torrance, J.B., "Mat. Res. Soc. Symp. Proc." vol.156, pp. 377, (1989)
- [16] Goodenough, J.B. & Manthiram, A., "J. Sol. State Chem." 88, 115, (1990).
- [17] Cava, R. J., "Nature", vol.351, 518, (1991).
- [18] Brinda, B.L., Varadaraju, U.V. & Subba-Rao, G.V., "Indian J. Chem.", vol.29A, 315, (1990).
- [19] Smith, M., Manthiram, A., Zhou, J., Goodenough, J. & Markert, J., "Nature", vol.351, 549, (1991)
- [20] Tanako, M., Azuma, M., Hiroi, Z., Bando, Y., & Takeda, Y., "Physica" C176, 441, (1991).
- [21] Azuma, M., Hiroi, Z., Takano, M., Bando, Y. & Takeda, Y. "Nature", v.356, 775, (1992).

[22] "Accuracy in Powder Diffraction", (NBS Special Publication 567), pp.21, (1979).

[23] Morrish, A., "The physical principles of magnetism", Ed. R.E. Krieger Publisher, N.Y., (1980).

## CAPITULO 5: SUBPRODUCTOS DE LOS EXPERIMENTOS DE CRECIMIENTO DE CRISTALES.

### 1.-INTRODUCCION.

\* Material  $Ba_2PtPrO_6$ .

\* Compuestos  $Ba_3(TR)_2PtCu_2O_{10}$  (TR= Y, Pr, Nd, Sm).

### 2.-OBJETIVOS.

### 3.-RESULTADOS Y DISCUSION.

3.1.-Compuesto  $Ba_2PtPrO_6$ .

3.1.1.-Síntesis del material.

3.1.2.-Análisis térmogravimétrico (ATG).

3.1.3.-Difracción de rayos-x.

3.1.4.-Difracción y microscopía electrónica.

3.2.-Compuestos  $Ba_3(TR)_2PtCu_2O_{10}$  (TR= Y, Nd, Pr y Sm).

3.2.1.-Síntesis de los materiales.

3.2.2.-Difracción de rayos-x.

### 4.-CONCLUSIONES.

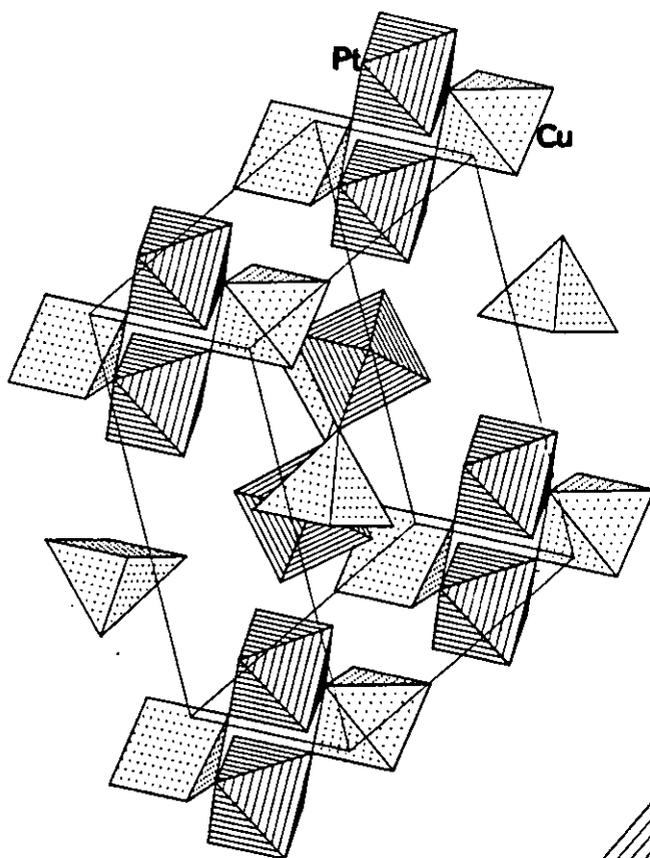
### 5.-BIBLIOGRAFIA.

## 1.-INTRODUCCION.

Como hemos podido comprobar en capítulos anteriores resulta bastante frecuente que fases superconductoras preparadas en crisoles de alúmina (que son los más utilizados) incorporen cierta cantidad de iones Al(III), lo que tiene un dramático efecto sobre las propiedades superconductoras. Esto es tanto más cierto para el crecimiento de cristales ya que un fundido es generalmente mucho más reactivo que un material en polvo. Con el objeto de evitar este problema se han empleado una gran variedad de tipos de crisoles, entre los cuales una elección obvia es el platino, debido a su supuesto carácter "inerte". Sin embargo, el platino tiene una resistencia moderada frente a medios oxidantes y alcalinos (como algunos de los utilizados en la preparación de nuestros materiales). De hecho el platino reacciona con cierta facilidad con metales alcalinos y alcalinoterreos a temperaturas moderadamente altas en medios oxidantes formando óxidos binarios [1-6]. Estos compuestos presentan un notable interés por sus potenciales aplicaciones catalíticas.

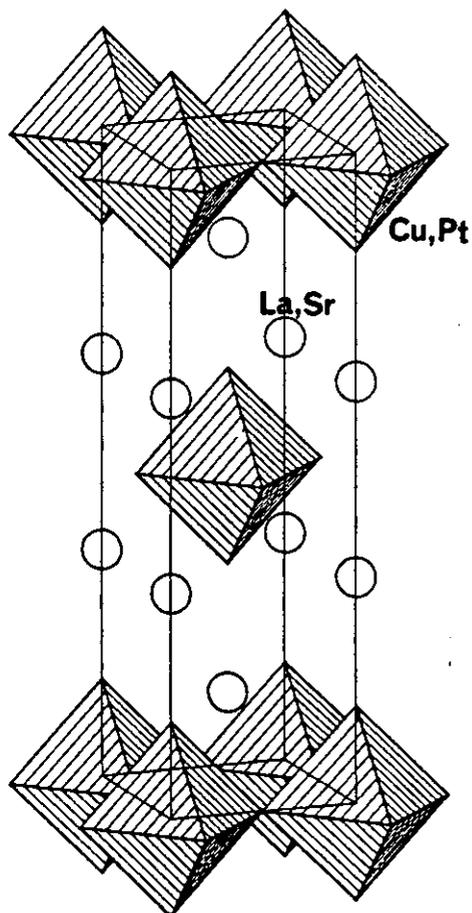
No resulta sorprendente pues que se hayan descubierto nuevos compuestos de platino obtenidos como "subproductos" de las síntesis de superconductores [7].

Los óxidos de platino pueden ser clasificados según consideraciones estructurales y cristal químicas [8]. Una primera clasificación puede hacerse en base al estado de oxidación y el entorno de coordinación de los iones platino. Con muy pocas excepciones los óxidos de platino contienen iones divalentes o parcialmente oxidados (valencia mixta) en coordinación cuatro plano-cuadrada, o cationes tetravalentes completamente oxidados en coordinación octaédrica. En el primer tipo de compuestos suele haber interacción directa Pt-Pt y una alta conducción eléctrica, en tanto que en los segundos los octaedros  $PtO_6$  se encuentran separados entre sí. Debido a las atmósferas oxidantes generalmente empleadas en las síntesis de superconductores (aire, oxígeno puro, etc.) los oxoplatinatos formados presentan cationes Pt(IV) y coordinación octaédrica. Esto es así en las fases  $Ba_2(TR)_2CuPtO_8$ , (TR=Y, Er) [9],  $Ba_3(TR)_2PtCu_2O_{10}$ , (TR=Y, Pr, Nd, Sm y Ho) [10],  $La_{1.5}Sr_{0.5}(Cu_{0.75}Pt_{0.25})O_4$



**Figura 5.1 (arriba):** Representación esquemática de la estructura del material  $\text{Ba}_2\text{Y}_2\text{CuPtO}_8$ ; sólo se muestran los poliedros de coordinación de los iones Pt y Cu.

**Figura 5.3 (derecha):** Representación esquemática de la estructura del compuesto  $(\text{LaSr})_2(\text{CuPt})\text{O}_4$ ; tanto los iones Pt como Cu se encuentran en entornos de coordinación octaédricos.



[11], y  $Ba_2PtPrO_6$  [12]. Especialmente interesante resulta el compuesto  $Ba_8Pt_4Y_3O_{17.5}$  [13] que contiene tanto iones Pt(IV) en coordinación octaédrica como Pt(II) en coordinación plano cuadrada.

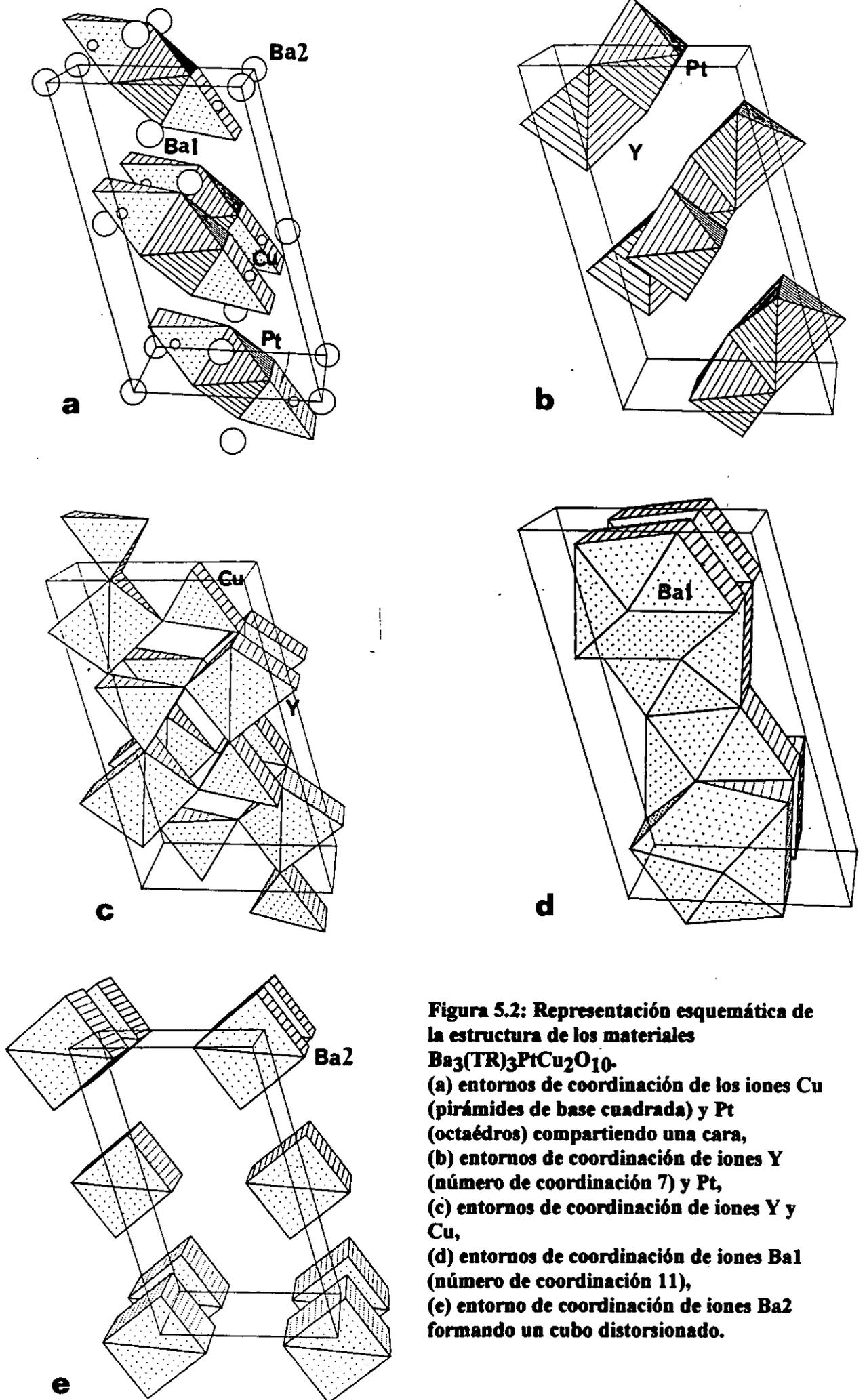
Los óxidos de platino tetravalente pueden a su vez clasificarse en grupos dependiendo si los octaédros  $PtO_6$  comparten caras, aristas o vértices entre sí o con otras unidades estructurales, o si se encuentran aislados en la estructura. Todos los materiales previamente citados pertenecen al primer tipo como puede observarse en las figuras 5.1 a 5.5.

En este capítulo presentaremos el trabajo realizado sobre dos de estos materiales:  $Ba_2PtPrO_6$  y  $Ba_3(TR)_2PtCu_2O_{10}$  (TR=Y, Pr, Nd, Sm). A continuación presentamos una breve introducción al respecto.

#### \* Material $Ba_2PtPrO_6$ .

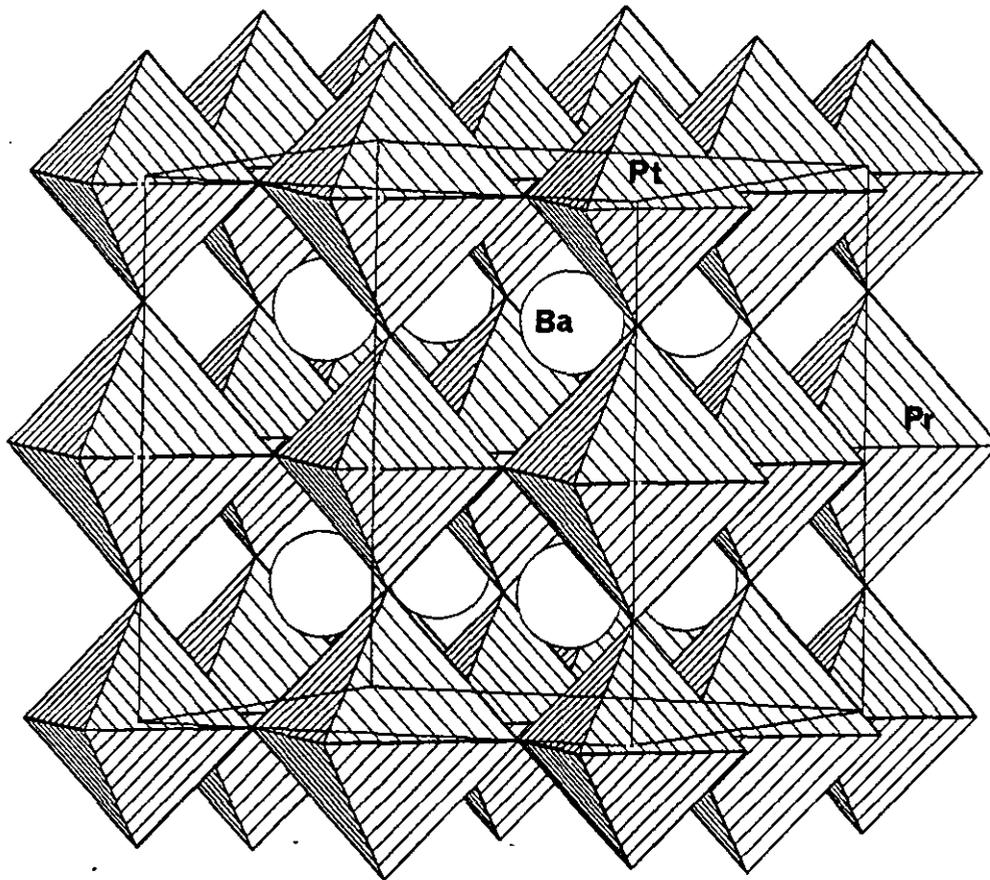
La estructura perovskita es una de las más estudiadas entre aquellas que presentan los óxidos [14-16]. El arquetipo,  $SrTiO_3$  es de simetría cúbica, pero se conocen muchas versiones diferentes de menor simetría [17]. En relación con esto, en muchos casos se ha propuesto la existencia de una celda doble de simetría cúbica -por ejemplo para el compuesto  $SrSnO_3$  [18]- que estudios más detallados [19] han puesto de manifiesto ser incorrectas. En el material  $SrSnO_3$  la celda es en realidad tetragonal, pero la presencia de multimacla en las tres direcciones del espacio dan lugar a una simetría cúbica y a una celda doble "ficticia".

En el caso de sólidos de fórmula  $A_2BB'O_6$ , o en general cuando se da una ocupación múltiple de las subredes A o B se puede entender la multiplicidad de la celda por el ordenamiento de los cationes. Algunos ejemplos interesantes son el compuesto  $La_2LiFeO_6$  [20] en el cual un entorno de seis enlaces débiles Li-O aumenta la covalencia de los enlaces Fe-O estabilizando un estado de oxidación 5+ poco usual en el hierro; el material  $Pb_2ScTaO_6$  [21] que presenta dominios perfectamente ordenados así como desordenados, con un tamaño promedio de unos 1000Å; el compuesto  $Sr(Na_{0.25}Sb_{0.75})O_3$  [22] que muestra una simetría monoclinica con un caracter fuertemente pseudo cúbico y con un orden entre los átomos de Na y Sb.

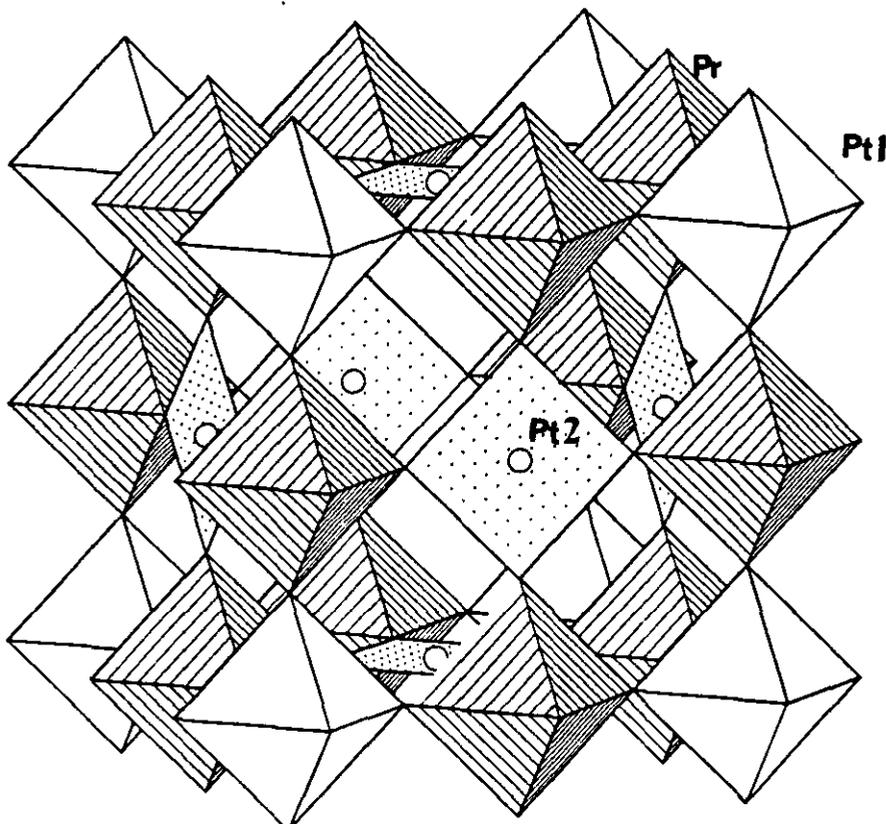


**Figura 5.2:** Representación esquemática de la estructura de los materiales  $Ba_3(TR)_3PtCu_2O_{10}$ .

(a) entornos de coordinación de los iones  $Cu$  (pirámides de base cuadrada) y  $Pt$  (octaédros) compartiendo una cara,  
 (b) entornos de coordinación de iones  $Y$  (número de coordinación 7) y  $Pt$ ,  
 (c) entornos de coordinación de iones  $Y$  y  $Cu$ ,  
 (d) entornos de coordinación de iones  $Ba1$  (número de coordinación 11),  
 (e) entorno de coordinación de iones  $Ba2$  formando un cubo distorsionado.



**Figura 5.4:** Estructura del compuesto  $\text{Ba}_2\text{PtPrO}_6$ ; los octaedros pequeños representan unidades  $[\text{PtO}_6]$  en tanto que los mayores son unidades  $[\text{PrO}_6]$ .  
**Figura 5.5:** En la estructura del material  $\text{Ba}_9\text{Y}_3\text{Pt}_4\text{O}_{17.5}$  coexisten iones Pt en coordinación plano-cuadrada con otros en coordinación octaédrica (octaedros no rayados en la figura), los iones Y también ocupan entornos octaédricos.



El material que nos ocupa,  $Ba_2PtPrO_6$ , se obtiene como subproducto en los experimentos de crecimiento de cristales de  $Ba_2PrCu_3O_{7-y}$  debido a la reacción del fundido con el crisol de platino.

La simetría del compuesto es cúbica, obteniéndose una celda doble por ordenamiento de los iones Pt y Pr en las tres direcciones del espacio. Como es sabido, para que se establezca este tipo de ordenamiento los cationes involucrados deben ser suficientemente diferentes en cuanto a sus tamaños relativos  $(r_B - r_{B'})/r_B$  [14]. La diferencia relativa de radios iónicos del Pr(IV) y Pt(VI) está próxima a la que existe entre Sc(III) y Ta(V) (0.15 Å y 0.11 Å respectivamente). Aunque para ambos compuestos es mayor que 0.09 (valor a partir del cual parece existir una fuerte tendencia al ordenamiento [14]) en el caso del material  $Pb_2ScTaO_6$  coexisten dominios ordenados y desordenados [21]. Así mismo, nuestro compuesto podría presentar una microestructura compleja.

Es importante destacar que en el material  $Ba_2PtPrO_6$  los iones praseodimio (como veremos) se encuentran en estado tetravalente, mientras que habitualmente los óxidos de este elemento son no estequiométricos y de valencia mixta como por ejemplo  $Pr_6O_{11}$ , presentando tanto iones Pr(III) como Pr(IV). Debido a la presencia en la estructura de dos elementos con estados de oxidación variables (platino II y IV, y praseodimio III y IV) este compuesto podría dar lugar a una interesante química en relación con la estequiometría de oxígeno. Así mismo cabe esperar grandes variaciones en las propiedades físicas (eléctricas y magnéticas sobre todo).

\* Compuestos  $Ba_3(TR)_2PtCu_2O_{10}$  (TR= Y, Pr, Nd, Sm).

En los crecimientos de cristales de los compuestos del tipo  $Ba_2(TR)Cu_3O_{7-y}$  realizados en crisoles de platino se observa la formación de gran cantidad de cristales de morfología hexagonal adheridos a las paredes del crisol. El estudio de estos cristales nos ha permitido identificarlos como pertenecientes a la fase  $Ba_3(TR)_2PtCu_2O_{10}$ . La estructura de cristales de esta fase con TR=Y y Ho ha sido publicada simultáneamente a la realización del trabajo aquí presentado [10].

## 2.-OBJETIVOS.

El interés del estudio de los compuestos obtenidos como subproductos del ataque de los crisoles de platino se centra en que:

-Existe un número relativamente limitado de óxidos mixtos de tierra rara y platino. Se amplía de este modo el conocimiento de la reactividad de un metal tradicionalmente considerado como inerte.

-El material  $Ba_2PtPrO_6$  presenta una estructura bastante sencilla en la cual puede estudiarse con detalle el eventual orden entre cationes Pt y Pr.

-Los compuestos  $Ba_3(TR)_2PtCu_2O_{10}$ , (TR=Y, Pr, Nd, Sm) obtenidos en nuestros experimentos en forma de monocristales presentan, como veremos, una estructura bastante compleja cuyo estudio resulta interesante en sí mismo.

Así, el objetivo fundamental del estudio de estos materiales se centra en la determinación y descripción de la estructura de compuestos obtenidos por primera vez en el curso de los trabajos objeto de esta Memoria.

### 3.-RESULTADOS Y DISCUSION.

#### 3.1.-Compuesto $Ba_2PtPrO_6$ .

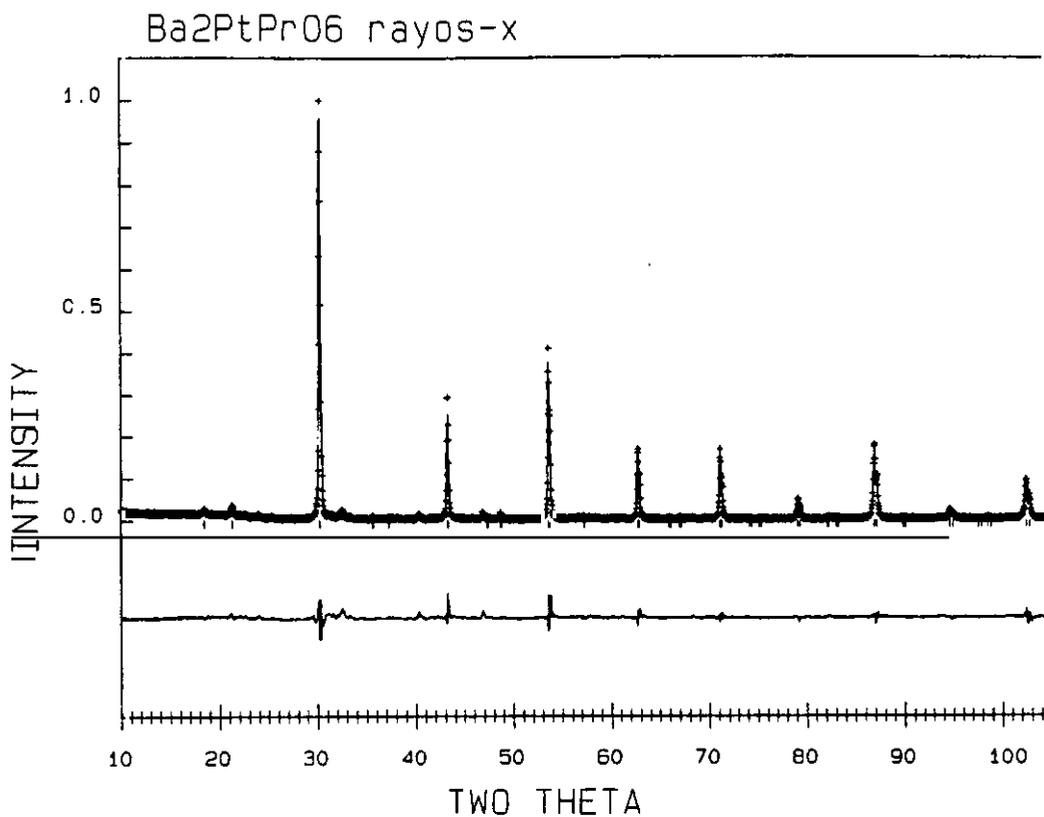
##### 3.1.1.-Obtención del material.

El material fue identificado en el diagrama de difracción de rayos-x de la mezcla de fases que constituye el fujo empleado en el crecimiento de cristales de  $Ba_2(TR)Cu_3O_{7-y}$ . Para realizar un estudio detallado se preparó por reacción en estado sólido de  $Pr_6O_{11}$ ,  $BaCO_3$  y  $PtO_2-nH_2O$  coprecipitados. El óxido de praseodimio y carbonato de bario así como platino metálico fueron disueltos en una mezcla de ácido nítrico y clorhídrico y posteriormente coprecipitados con  $Na_2CO_3$ . En estas condiciones el número de moléculas de agua que acompañan al óxido de platino obtenido es de aproximadamente siete tal como se determinó por ATG. Con el fin de obtener una mezcla reactiva es necesario disolver y precipitar el platino junto con el resto de elementos. Tras sucesivos lavados el precipitado se calcina a  $\approx 800$  K durante 24 horas para a continuación molerse y empastillarse. Las pastillas son sometidas a tratamiento a 1273 K en corriente de oxígeno durante 48 horas.

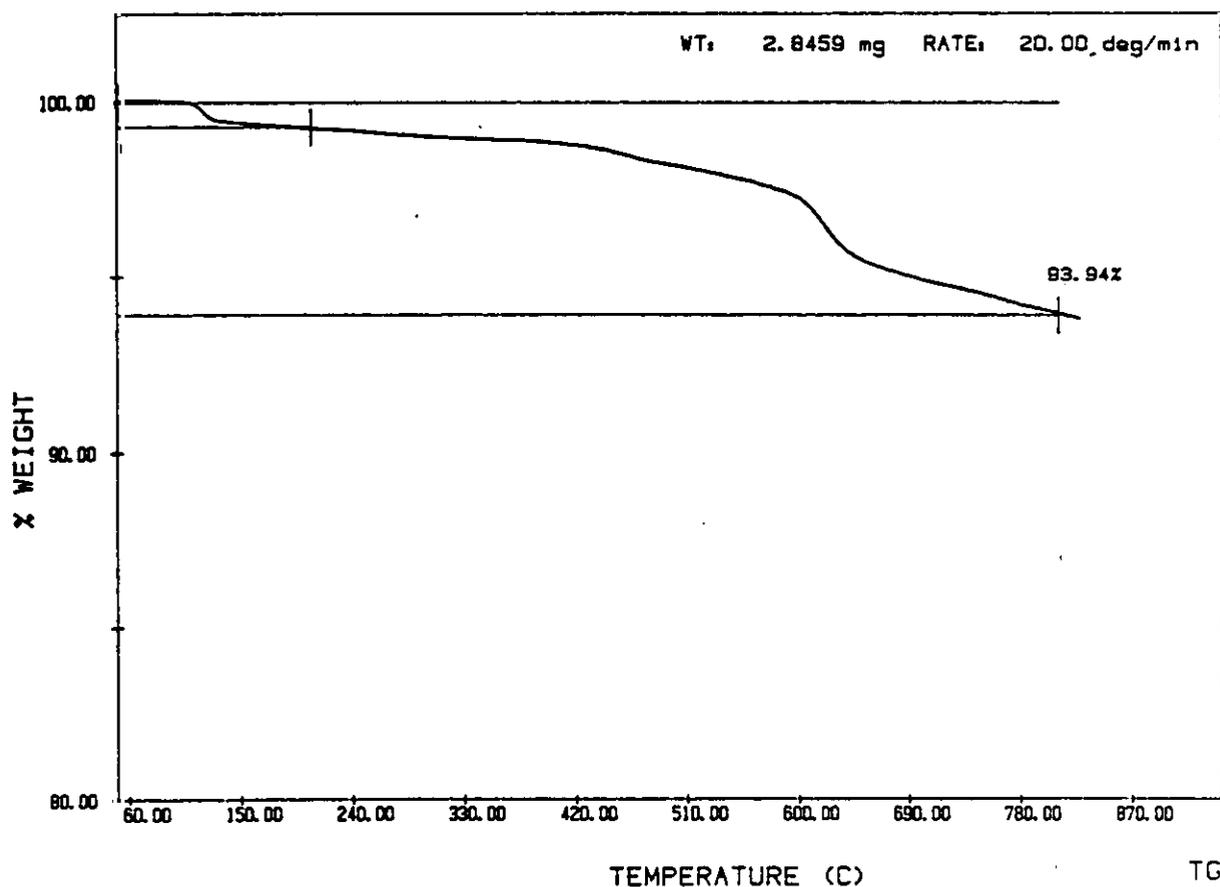
El material así obtenido es muy cristalino y prácticamente monofásico (figura 5.6). La composición ha sido determinada por EDS en los mismos granos sobre los que se ha llevado a cabo la difracción de electrones confirmándose la presencia de Ba, Pr y Pt en las proporciones adecuadas.

##### 3.1.2.-Análisis térmogravimétrico (ATG).

Como se comentó en la introducción de este capítulo cabe esperar que el compuesto  $Ba_2PtPrO_6$  presente importantes variaciones de sus propiedades en función del contenido en oxígeno. Para determinar las composiciones de las diferentes fases que pueden aparecer al reducir este material, hemos llevado a cabo una serie de análisis termogravimétricos. La figura 5.7 muestra un análisis típico del material en el que se observa la presencia de dos fases estables cuyas composiciones y márgenes de existencia se recogen en la tabla 5.I.



**Figura 5.6: Diagramas (experimental y calculado) de difracción de rayos-x sobre polvo del material Ba<sub>2</sub>PtPrO<sub>6</sub>.**

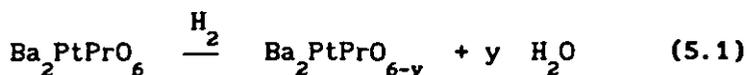


**Figura 5.7: Diagrama de ATG del compuesto Ba<sub>2</sub>PtPrO<sub>6</sub> en el que se observa la existencia de, al menos, dos fases estables deficientes en oxígeno.**

Tabla 5.1 Resultados de ATG de la muestra Ba<sub>2</sub>PtPrO<sub>6</sub>

Inicio Etapa	Final Etapa	Δ(%)	Composición Inicial	Composición Final
373 K	493 K	0.73	Ba <sub>2</sub> PrPtO <sub>6.00(1)</sub>	Ba <sub>2</sub> PrPtO <sub>5.66(1)</sub>
873 K	1023 K	5.33	Ba <sub>2</sub> PrPtO <sub>5.66(1)</sub>	Ba <sub>2</sub> PrPtO <sub>5.00(1)</sub>

La progresiva reducción del material según la reacción:



y la obtención de Ba<sub>2</sub>PtPrO<sub>5.0</sub> como producto final de la reacción sugieren que la pérdida de oxígeno va acompañada de la reducción del estado de oxidación de los iones platino. Esto puede dar lugar a la existencia de iones Pt<sup>2+</sup> y Pt<sup>4+</sup> y localización de la carga, o a una deslocalización de la carga con estados de oxidación mixtos o fluctuantes. Las propiedades del material en uno u otro caso han de ser muy diferentes (sobre todo las eléctricas).

Cabe destacar en este punto que la composición de la fase ligeramente reducida es Ba<sub>2</sub>PtPrO<sub>5.66</sub>, lo que corresponde a una distribución de cargas Ba<sub>2</sub>Pr<sup>4+</sup>(Pt<sup>2+</sup><sub>1/3</sub>Pt<sup>4+</sup><sub>2/3</sub>)O<sub>5.66</sub> o lo que es lo que es lo mismo: Ba<sub>6</sub>Pr<sub>3</sub><sup>4+</sup>(Pt<sup>2+</sup><sub>2</sub>Pt<sup>4+</sup><sub>17</sub>)O<sub>17</sub>. Todo esto sugiere la posibilidad de que se origine algún tipo de superestructura de la estructura base. Por otra parte, la coexistencia de iones Pt(II) y Pt(IV) ha sido puesta de manifiesto en el compuesto Ba<sub>8</sub>Y<sub>3</sub>Pt<sub>4</sub>O<sub>17.5</sub> estrechamente relacionado con el material Ba<sub>2</sub>PtPrO<sub>6</sub> [13].

### 3.1.3.-Difracción de rayos-x.

La figura 5.6 muestra los diagramas de difracción de rayos-x experimental y calculado a temperatura ambiente para el material Ba<sub>2</sub>PtPrO<sub>6</sub>. Aunque el aspecto general se asemeja al difractograma de una perovskita sencilla, no pueden asignarse índices de Miller a algunos picos débiles con un parámetro de red de 4.20 Å. Doblando la celda en las tres direcciones del espacio -y conservando la simetría cúbica- todos los picos pueden ser asignados con la excepción de dos

muy débiles correspondientes a impurezas de  $\text{BaCl}_2$  detectadas por difracción de electrones [30].

Se ha realizado un refinamiento de la estructura por el método de Rietveld (ver apartado "Técnicas y Métodos Experimentales") del diagrama de difracción de rayos-x en base a este modelo de la celda doble de simetría cúbica (G.E.  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ ). Los parámetros estructurales obtenidos de este modo se recogen en la tabla 5.II. En la tabla 5.III se muestran las principales distancias de enlace y los poliedro de coordinación para cada catión. La estructura está formada por octaédros  $[\text{PrO}_6]$  y octaédros  $[\text{PtO}_6]$  más pequeños alternando a lo largo de las tres direcciones principales de la estructura. Por su parte los átomos de bario se encuentran rodeados por doce oxígenos en un poliedro regular

De acuerdo con este refinamiento estructural se establece un orden entre los iones platino y praseodimio.

Tabla 5.II: Parámetros estructurales del  $\text{Ba}_2\text{PtPrO}_6$

Atomo	sitio	x	y	z	ocupación
Ba	8c	0.25	0.25	0.25	0.1250
Pt	4a	0.0	0.0	0.0	0.0625
Pr	4b	0.5	0.5	0.5	0.0625
O	24e	0.244(4)	0.0	0.0	0.2500

a = 8.3892(2) Å      G.E.:  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$        $R_p = 13.4$        $R_B = 7.7$        $R_F = 8.4$   
 Z = 4                       $R_{exp} = 8.9$        $R_{wp} = 17.7$        $\chi^2 = 3.96$

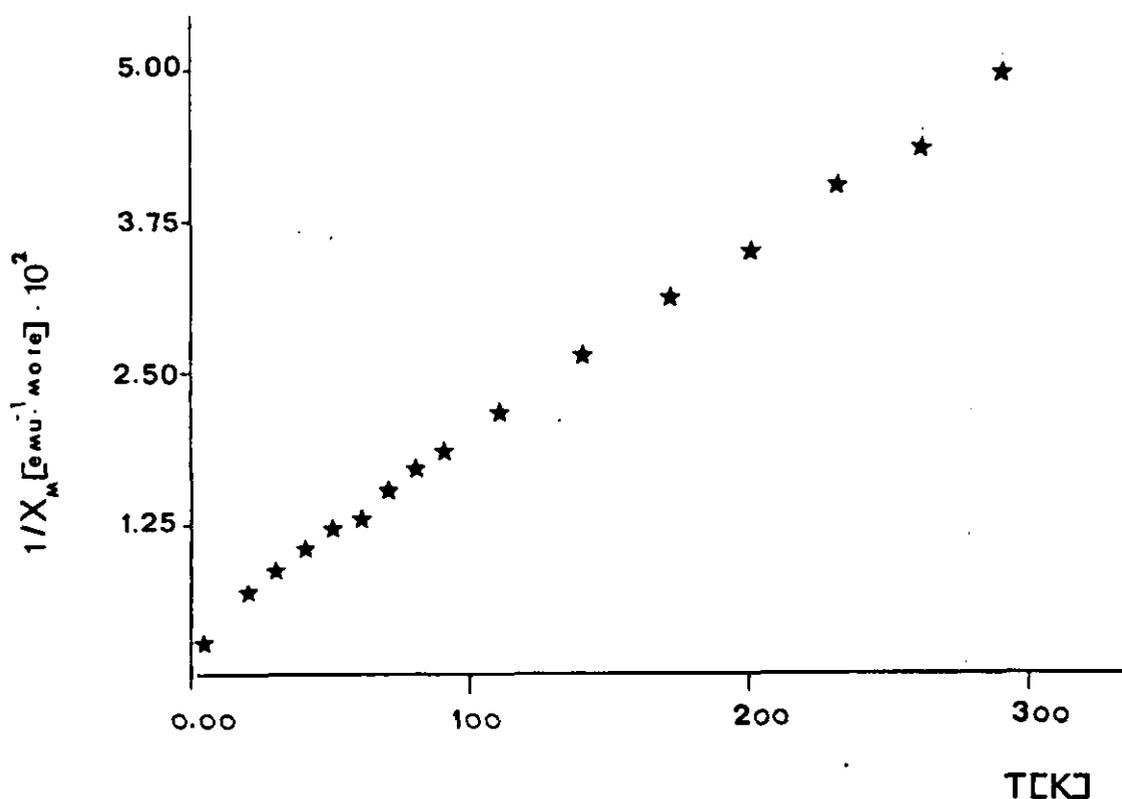
Tabla 5.III: Distancias de enlace en  $\text{Ba}_2\text{PtPrO}_6$

Ba - O	2.966(6)	x	12
Pt - O	2.049(3)	x	6
Pr - O	2.146(3)	x	6

A partir de los datos en la tabla 5.III y usando el método de Brown y Altermatt [27] hemos estimado los estados de oxidación de

los cationes. Así, hemos obtenido los valores  $V_{Ba} \approx 1.9(2)$ ,  $V_{Pt} \approx 3.8(3)$ ,  $V_{Pr} \approx 3.9(2)$ . En relación con estos valores cabe destacar que en el material  $Ba_8Pt_4Y_3O_{17.5}$  de estructura muy parecida a la de nuestro compuesto (figuras 5.3 y 5.5), coexisten cationes Pt(IV) en coordinación octaédrica y Pt(II) en coordinación cuatro plano-cuadrada. Sin embargo, en nuestro material cada átomo de platino está rodeado por seis octaedros  $[PrO_6]$ , así, la presencia de iones Pr(IV) fuerza una coordinación octaédrica de los iones platino y un alto estado de oxidación.

Con el fin de confirmar el estado de oxidación del praseodimio se han realizado medidas de susceptibilidad magnética molar. La figura 5.8 muestra la variación del inverso de la susceptibilidad magnética molar en función de la temperatura. Los datos siguen una ley de Curie-Weiss. Del ajuste a una recta se obtiene un momento magnético efectivo de 2.4(1) MB que es muy próximo al valor bibliográfico para el Pr(IV) (2.54 MB [23]).



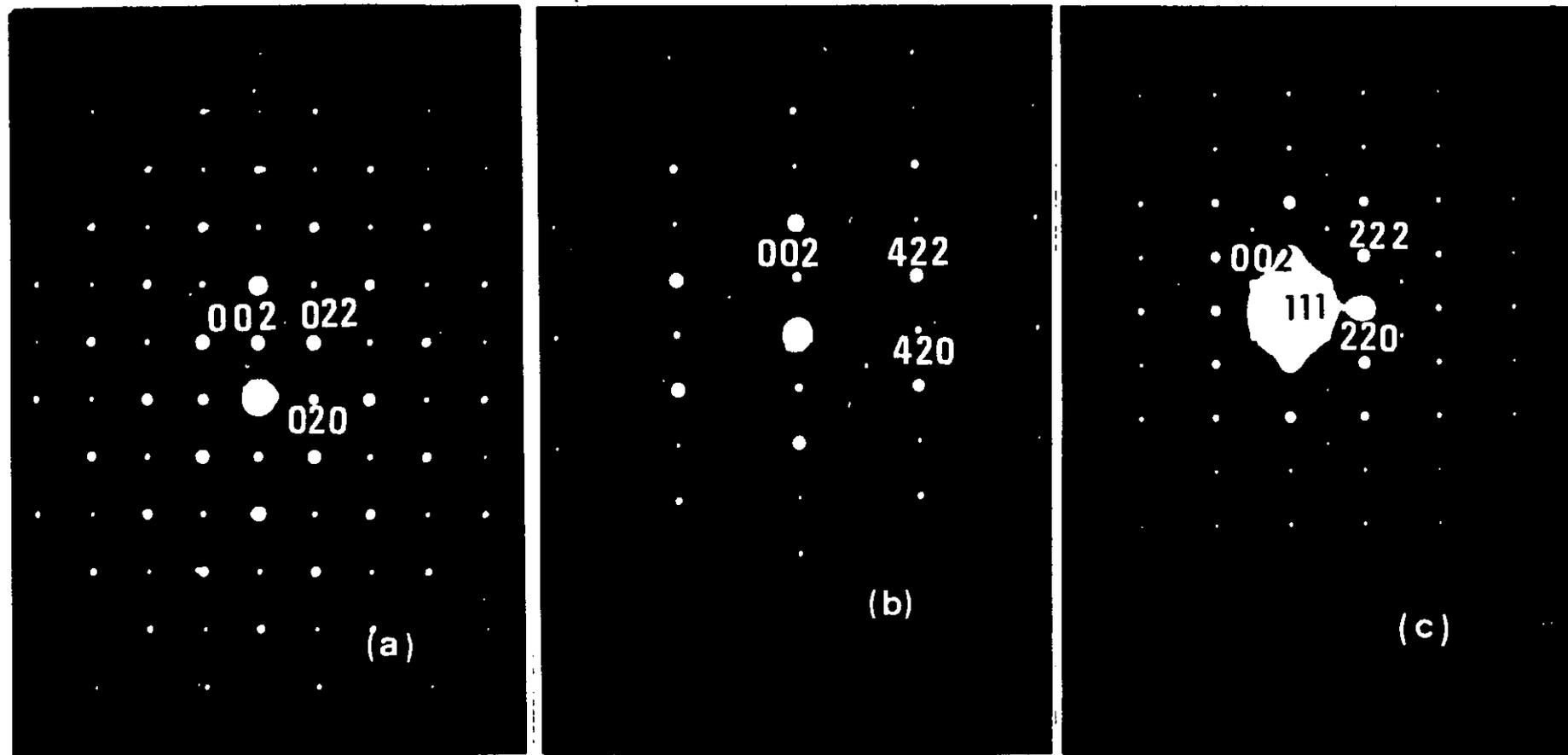
**Figura 5.8:** Representación del inverso de la susceptibilidad magnética molar en función de la temperatura para el compuesto  $Ba_2PtPrO_6$ .

### 3.1.4.-Difracción y microscopía electrónica.

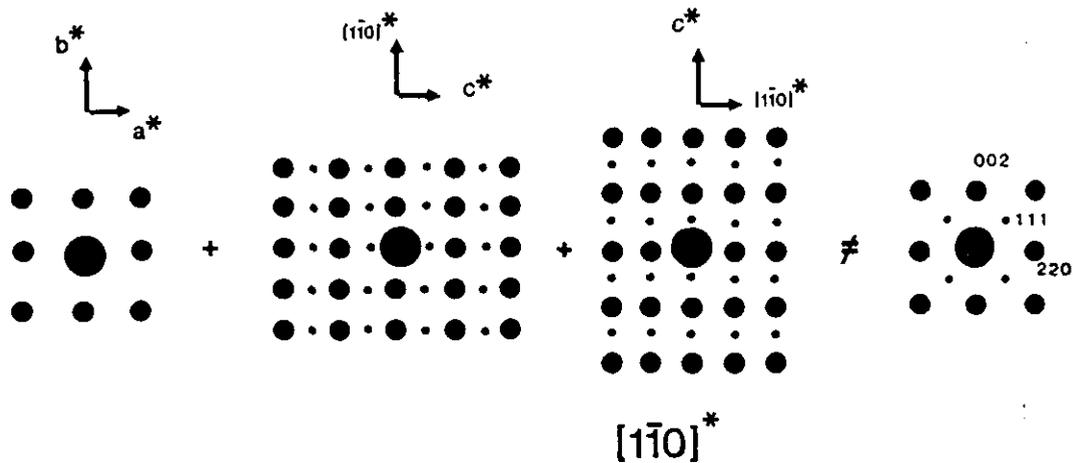
Como se comentó en la introducción de este capítulo puede obtenerse una celda doble cúbica "ficticia" a partir de una celda de menor simetría con presencia de maclas en las tres direcciones del espacio. Por otra parte, en un material análogo al nuestro  $\text{Pb}_2\text{ScTaO}_6$  se han encontrado intercrecimientos de zonas ordenadas y desordenadas [21]. Así pues, con el objeto de estudiar la microestructura de nuestro compuesto hemos llevado a cabo una serie de experimentos de difracción de electrones y microscopía electrónica.

La figura 5.9 muestra tres diagramas de difracción correspondientes a los siguientes ejes de zona (índices con referencia a la celda doble): 5.9a  $[\bar{1}00]^*$ , 5.9b  $[\bar{1}20]^*$ , 5.9c  $[\bar{1}10]^*$ . Aunque los dos primeros pueden ser interpretados (asignación de índices de Miller a todos los máximos de difracción) con la celda simple, el diagrama tomado a lo largo de  $[\bar{1}10]^*$  requiere para su interpretación considerar que los tres ejes doblen su tamaño. El máximo de difracción (111) que aparece en este diagrama no puede aparecer por superposición de tres diagramas mutuamente perpendiculares de más baja simetría (p.e. tetragonal) como se esquematiza en la figura 5.10, ni por difracción múltiple. Además las ausencias sistemáticas sugieren una celda tipo F [31].

Con el fin de determinar el grupo espacial (o al menos la simetría básica) se ha realizado difracción de electrones de haz convergente (CBED) a lo largo de la dirección  $[\bar{1}11]^*$  sobre una zona de la muestra de unos 2000 Å de diámetro (figura 5.11). El diagrama completo muestra claramente una simetría de orden tres (3m), así la simetría cúbica del material resulta evidente. En la figura 5.11.b se han indicado los discos  $\{2\bar{2}0\}$  al igual que los anillos correspondientes a las zonas de Laue de orden superior (HOLZ): orden 1,2,3 y 4 que aparecen a valores múltiples de  $0.0689 \text{ \AA}^{-1}$  ( $\approx 1/3 g_{111}$ ). La intensidad de los anillos primero y tercero es débil ya que están compuestos por máximos del tipo (111) (máximos de superestructura cuyos factores de estructura son pequeños). Sin embargo su presencia confirma el orden de los planos  $\{111\}$ .

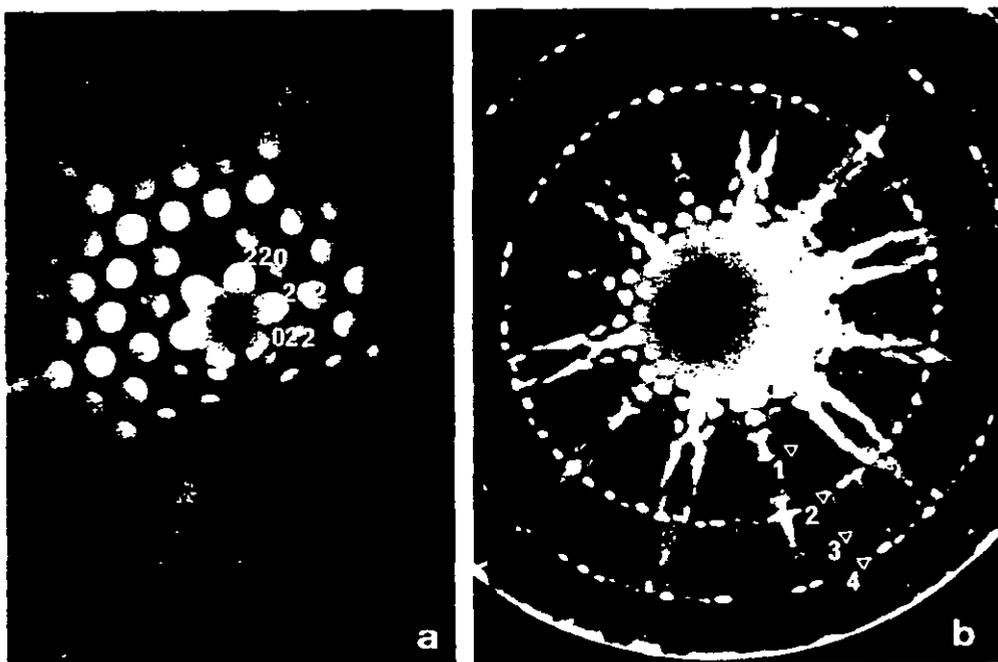


**Figura 5.9: Diagramas de difracción de electrones del material  $\text{Ba}_2\text{PtPrO}_6$  tomados con el haz orientado a lo largo de las direcciones: (a)  $[-100]^*$ , (b)  $[-120]^*$ , (c)  $[-110]^*$ . Los máximos de difracción que aparecen en (c) con índices (111) en la celda doble, o  $(1/2 \ 1/2 \ 1/2)$  en la celda simple, confirman la existencia de orden a lo largo de los tres eje principales.**



**Figura 5.10:** Como se esquematiza en esta figura el diagrama de difracción de electrones de la figura 5.9(c) no puede obtenerse por superposición de tres diagramas de menor simetría (tetragonal). Esta situación se produce en materiales como  $\text{SrSnO}_3$  en los que la presencia de dominios con un eje múltiple orientado alternativamente a lo largo de tres direcciones mutuamente perpendiculares da lugar a una simetría cúbica "ficticia".

**Figura 5.11:** Diagramas de difracción de electrones de haz convergente tomados con el haz paralelo a la dirección  $[-111]^*$ . (a) zona de Laue de orden cero, (b) diagrama completo mostrando las zonas de orden 1 a 4, las zonas 1 y 3 son muy débiles ya que están constituidas por máximos de superestructura del tipo (111).



La figura 5.12 muestra una imagen de alta resolución del material  $\text{Ba}_2\text{PtPrO}_6$  tomada con el haz paralelo a la dirección  $[\bar{1}10]$ . La imagen fue tomada con un desenfoque igual al valor de Scherzer para nuestro aparato, de modo que las columnas de cationes se aparecen como puntos claros en las zonas más delgadas de la muestra. La aparición de contraste entre planos separados 2.1 Å en la dirección  $[001]^*$  corresponde a la alternancia de composición de los planos (004), compuestos alternativamente por iones Ba y Pt+Pr. Sin embargo, el orden entre Pt y Pr no resulta evidente en esta imagen; en la estructura ordenada los puntos claros que forman parte de los planos (004) corresponden a columnas de iones Pt o Pr alternativamente. Resulta difícil observar este orden debido a que la diferencia del potencial proyectado entre Pt y Pr (número atómico 78 y 59 respectivamente) es pequeña en comparación con las diferencias entre los potenciales de columnas de átomos y túneles. Más aún, el "ruido" contenido en las imágenes experimentales dificulta la interpretación de las figuras, haciendo necesario el procesamiento de imágenes para promediar entre varias celdas unidad y eliminar el efecto del ruido. Sin embargo, en primera aproximación el orden entre Pt y Pr puede adivinarse observando la imagen 5.12 a lo largo de los planos  $\{111\}$  ligeramente inclinada.

Puede obtenerse una visualización del orden de Pt y Pr tomando una "imagen de superestructura" (de media resolución) en la dirección  $[\bar{1}10]^*$ . La figura 5.13 muestra una imagen de este tipo tomada usando una apertura de objetivo de  $0.27 \text{ \AA}^{-1}$  (resolución  $\approx 3.7 \text{ \AA}$ ) con el fin de excluir los haces muy fuertes  $\{220\}$  y  $\{004\}$ . De este modo el contraste en los planos  $\{111\}$  se incrementa. El diagrama de difracción mostrado en el recuadro ha sido tomado en la parte superior central de la imagen.

En la imagen se observa una frontera de macla a lo largo de  $[111]$ , no obstante el orden se mantiene en el material maclado. Aunque en la imagen resulta predominante el contraste de los planos (002) (4.2 Å) resulta más interesante la presencia de contraste en la dirección  $[111]$  indicando la existencia de orden.

Como es sabido, para hacer una interpretación de las imágenes de microscopía electrónica en base a un modelo estructural es necesario realizar cálculo de imágenes. Se ha llevado a cabo un

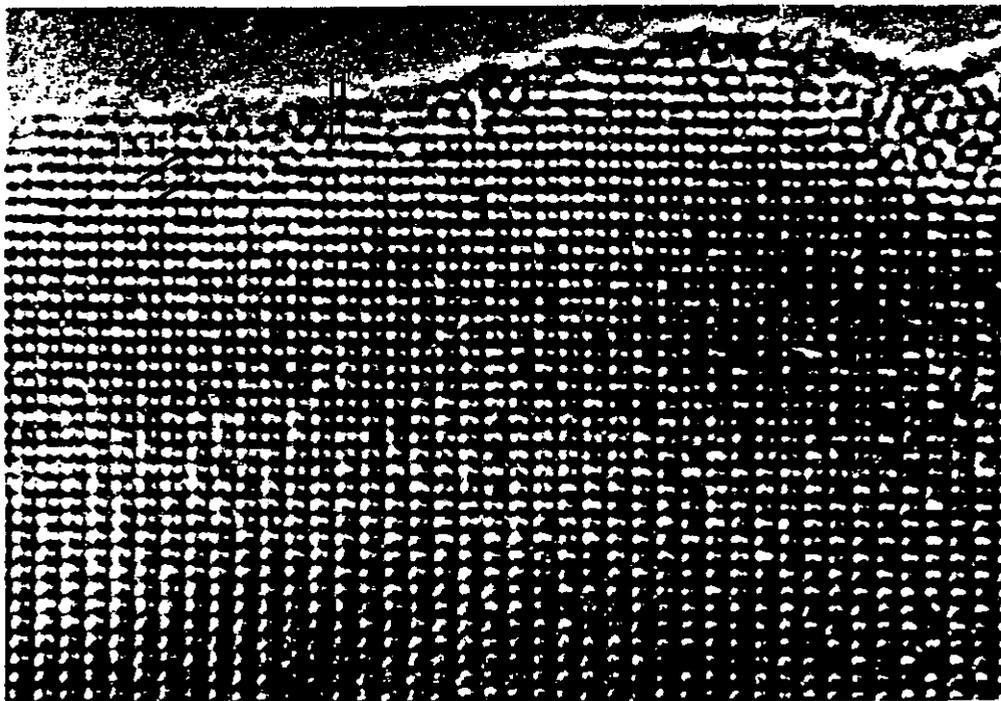


Figura 5.12: Imagen de alta resolución tomada a lo largo de  $[-110]^*$  mostrando los planos (004) (espaciado 2.1 Å) que están formados por iones Ba y (Pt+Pr) alternativamente. El orden de Pt y Pr a lo largo de la dirección  $[111]$  se puede apreciar observando la figura inclinada.

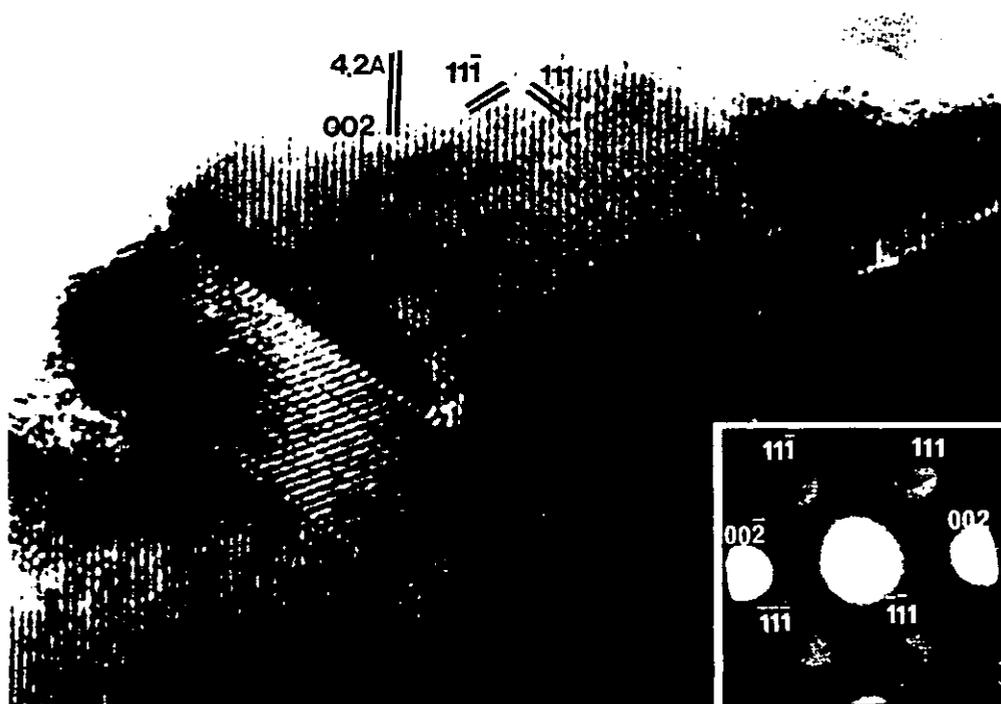
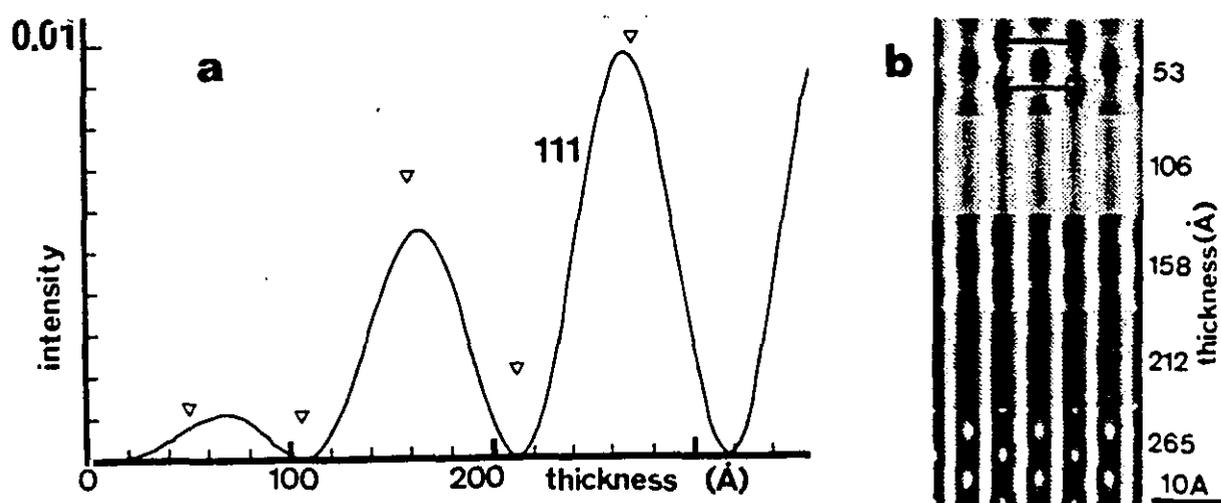


Figura 5.13: Imagen de resolución intermedia tomada a lo largo de  $[-110]^*$  con una apertura de objetivo de  $0.27 \text{ \AA}^{-1}$  excluyendo los haces muy intensos  $\{220\}$  y  $\{004\}$  (recuadro inferior).

cálculo de imágenes [28,29] para el material  $\text{Ba}_2\text{PtPrO}_6$  completamente ordenado; se han usado para el cálculo los valores de foco, apertura de objetivo, aberraciones cromática y esférica, potencial de aceleración, dispersión del haz, etc, correspondientes a las condiciones experimentales en las que se tomó la imagen de la figura 5.13. En la figura 5.14.a se presenta la variación de la intensidad de los haces difractados del tipo  $\{111\}$  en función del espesor de la muestra. A pesar de su débil intensidad ( $\approx 1\%$  del haz incidente), los haces  $\{111\}$  presentan una fuerte componente dinámica lo que se traduce en una variación periódica de  $I_{\{111\}}$  con el espesor de la muestra (figura 5.14.a). En la figura 5.14.b se presentan las imágenes de media resolución calculadas en función del espesor de la muestra (valores indicados en la figura 5.14.a). La imagen obtenida para un espesor de  $\approx 50$  Å está en buen acuerdo con la imagen experimental mostrada en la figura 5.13 en la que se han indicado la celda unidad.

En nuestro compuesto contrariamente a lo que se observa en el análogo  $\text{Pb}_2\text{ScTaO}_6$  [21] el orden entre cationes en las posiciones B de la perovskita se extiende a todo el material.



**Figura 5.14: (a) Variación de  $I_{\{111\}}$  en función del espesor de la muestra orientada con el haz a lo largo de  $[1-10]^*$ , (b) Imágenes de resolución intermedia calculadas para diferentes espesores con un valor de desenfoque de  $-485$ Å (valor de Scherrzer en nuestro aparato).**

### 3.2.-Compuestos $Ba_3(TR)_2PtCu_2O_{10}$ (TR= Y,Nd,Pr y Sm).

#### 3.2.1.-Síntesis de los materiales.

En los crecimientos de cristales de superconductores de la familia del "Ybaco" ( $Ba_2TRCu_3O_{7-y}$ ) hemos observado la formación de cristales de morfología hexagonal adheridos a las paredes del crisol. Generalmente son de pequeño tamaño, nucleando simultáneamente muchos cristales.

La reacción del platino metálico es mucho más extensa en condiciones oxidantes. Así, la figura 5.15 muestra un conglomerado de cristales de la fase  $Ba_3Pr_2PtCu_2O_{10}$  obtenidos en un crecimiento del compuesto  $Ba_2PrCu_3O_7$  en atmósfera de oxígeno. Sin embargo, al aire se forman cristales en menor cantidad pero de mayor tamaño, variando desde algunos cientos de micras hasta el orden del milímetro. Las figuras 5.16 y 5.17 corresponden a cristales con tierra rara Pr e Y respectivamente, obtenidos al aire. Cristales análogos se han obtenido con tierra rara Nd (figura 5.18) y Sm (no mostrados). En todos los casos se ha comprobado por EDS la presencia de los elementos Ba, Pt Cu y TR en la proporción correcta.

En contra de lo publicado por Geiser et al [10] nuestros cristales presentan una morfología hexagonal (o pseudo hexagonal) muy clara, como puede observarse en las figuras 5.15 a 5.18. Así mismo, son fases muy cristalinas, como se comprueba por difracción de rayos-x.

Aunque el aspecto exterior presenta un color negro y brillo metálico, cuando son suficientemente finos o al fragmentarlos se observa que son transparentes de color verde en el caso del Y, Nd y Sm, y rojo en el caso del Pr.

#### 3.2.2.-Difracción de rayos-x.

En la tabla 5.IV se recogen las condiciones experimentales empleadas para la determinación estructural de la fase de ytrio.

A partir de las intensidades corregidas por efectos de Lorentz y polarización, y aplicando las técnicas comúnmente empleadas (síntesis de Patterson, diferencias de Fourier, métodos directos, etc.) se localizaron los átomos pesados. A este respecto el conocimiento de



229

**Figura 5.15 (superior izquierda):** Micrografía SEM de un conglomerado de monocristales de  $\text{Ba}_3\text{Pr}_2\text{PtCu}_2\text{O}_{10}$  obtenido en un crecimiento de  $\text{Ba}_2\text{PrCu}_3\text{O}_7$  en atmósfera de oxígeno (1 atmósfera).

**Figura 5.16 (superior derecha):** Micrografía óptica de un cristal de  $\text{Ba}_3\text{Pr}_2\text{PtCu}_2\text{O}_{10}$  obtenido en crecimiento de  $\text{Ba}_2\text{PrCu}_3\text{O}_7$  al aire.

**Figura 5.17 (inferior izquierda):** Micrografía óptica de un cristal de  $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{PtCu}_2\text{O}_{10}$ .

**Figura 5.18 (inferior derecha):** Micrografía óptica de un monocristal  $\text{Ba}_3\text{Nd}_2\text{PtCu}_2\text{O}_{10}$ .



la composición exacta de los cristales facilita en gran medida el trabajo. No se han realizado correcciones por absorción, sin embargo, dada la forma regular de los cristales, el único efecto es la imposibilidad de obtener factores anisotrópicos de vibración suficientemente significativos. Así, sólo se han determinado los factores isotrópicos.

En la tabla 5.V aparecen los parámetros estructurales. En ella se dan los factores térmicos como  $\exp(8\pi^2 U_{eq} \sin^2 \theta / \lambda^2)$  donde  $U_{eq} = 1/3 \sum_{ij} U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$ , en unidades de  $\text{Å}^2$ .

Por su parte, las distancias y ángulos de enlace más representativos aparecen en la tabla 5.VI.

**Tabla 5.IV:** Condiciones experimentales en la determinación estructural de la fases  $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{PtCu}_2\text{O}_{10}$

TR=Y	
a(Å)	12.517(2)
b(Å)	5.8230(8)
c(Å)	7.345(1)
$\beta$	105.53(1)
V(Å <sup>3</sup> )	515.81(3)
G.E.	C2/m
Z(formulas/celda)	2
Aparato	NONIUS-ENRAF CAD-4
Longitud de onda	Mo K $\alpha$ monocromatizada con grafito, $\lambda=0.7107 \text{ Å}$
Datos recogidos	$\pm h, k \geq -1, \pm l$
$2\theta(\text{max.})$ ,	60
$\sin(\theta)/\lambda$ (max.)	0.7035
N° de picos	1646
N° reflexiones unicas	703
Forma y tamaño del cristal	Regular 0.10x0.12x0.09 mm <sup>3</sup>
Corrección absorción	Empírica
N° parámetros refinados	23
R <sub>B</sub>	8.53
R <sub>w</sub>	6.50

Tabla 5.V: Parámetros estructurales para  $Ba_3Y_2PtCu_2O_{10}$

Atomo sitio	x/a	y/b	z/c	ocupación	$U_{eq} \cdot 10^4$
Ba(1)	0.1506(2)	0.00	0.5324(3)	1/2	107(4)
Ba(2)	0.00	0.00	0.00	1/4	86(5)
Pt	0.50	0.00	0.50	1/4	58(4)
Y	0.3107(3)	0.00	0.1271(4)	1/2	71(6)
Cu	0.4077(3)	0.00	0.7929(6)	1/2	65(8)
O(1)	0.334(2)	0.00	0.461(4)	1/2	100(50)
O(2)	0.317(1)	0.231(3)	0.871(2)	1.0	110(30)
O(3)	0.482(1)	0.221(3)	0.280(2)	1.0	120(30)

$a = 12.517(2)$  A,  $b = 5.8230(8)$  A,  $c = 7.345(1)$  A,  $\beta = 105.53(1)$

G.E.: C2/m    Z=2     $R_B = 8.53\%$      $R_w = 6.5\%$

La estructura está formada por poliedros metal-oxígeno empaquetados de un modo complejo (figuras 5.2.a-5.2.e), compartiendo caras, aristas y/o vértices, lo que provoca la distorsión de los mismos.

Al igual que en otros materiales relacionados el cobre se encuentra en un entorno de coordinación de pirámide de base cuadrada, ligeramente distorsionada en este caso. En efecto, el enlace Cu-O(2) forma un ángulo de 93 grados con la normal al plano basal de la pirámide. Esta distorsión viene provocada por la compartición de una cara O(1)-O(1)-O(3) entre las pirámides  $CuO_5$  y los octaedros  $PtO_6$  (como se muestra en la figura 5.2.a). El plano basal de la pirámide no se comparte, apareciendo pirámides  $CuO_5$  -relacionadas por simetría-enfrentadas dos a dos por su base. Esta disposición resulta bastante común en los cupratos superconductores y materiales relacionados. Por otra parte el estado de oxidación del cobre estimado a partir de los datos de distancias atómicas de la tabla 5.VI aplicando el método de Brown & Altermatt [27] es de 1.85(3), muy próximo al estado divalente.

El valor estimado para los cationes de la fase  $Ba_3Y_2PtCu_2O_{10}$  aparecen en la tabla 5.VII.

Tabla 5.VI: Distancias y ángulos de enlace para  $Ba_3Y_2PtCu_2O_{10}$

Atomo central Ba1					
Ba1-01	2.887(5) x 2		Ba1-02	3.473(6) x 2	
Ba1-02	3.08(2) x 2		Ba1-01	2.935(3) x 2	
Ba1-03	2.915(2) x 2		Ba1-03	2.51(3) x 1	
01-Ba1-03	114.2(3)	01-Ba1-01	87.1(6)	01-Ba1-03	141.4(4)
01-Ba1-02	74.3(2)	01-Ba1-02	56.8(4)	03-Ba1-03	67.8(3)
03-Ba1-01	127.6(3)	03-Ba1-01	59.1(4)	03-Ba1-03	65.1(2)
03-Ba1-03	100.8(4)	03-Ba1-02	168.1(3)	03-Ba1-02	119.2(4)
03-Ba1-02	56.0(3)	03-Ba1-02	85.8(4)	01-Ba1-01	172.5(3)
01-Ba1-03	124.8(5)	01-Ba1-03	58.3(5)	01-Ba1-02	61.2(4)
01-Ba1-02	119.3(4)	01-Ba1-02	111.3(3)	01-Ba1-02	63.5(3)
03-Ba1-03	67.4(3)	03-Ba1-02	102.3(4)	03-Ba1-02	73.8(6)
03-Ba1-02	111.5(2)	03-Ba1-02	148.8(5)	02-Ba1-02	52.1(4)
02-Ba1-02	132.4(2)	02-Ba1-02	106.5(4)	02-Ba1-02	53.6(3)
Atomo central Ba2					
Ba2-01	2.675(2) x 4		Ba2-02	2.744(2) x 4	
03-Ba1-03	105.8(3)	03-Ba1-03	74.2(4)	03-Ba1-02	72.1(4)
03-Ba1-02	67.2(2)	03-Ba1-02	107.8(3)	03-Ba1-02	112.1(3)
02-Ba1-02	109.8(3)	02-Ba1-02	106.6(4)		
Atomo central Pt					
Pt-01	2.033(3) x 4		Pt-03	2.005(3) x 2	
01-Pt-03	89.8(4)	01-Pt-03	90.2(4)	03-Pt-03	88.9(3)
03-Pt-03	101.1(3)				
Atomo central Y					
Y-01	2.523(2) x 2		Y-02	2.232(3) x 2	
Y-02	2.344(3) x 2		Y-03	2.350(4) x 1	
01-Y-02	88.7(4)	02-Y-02	125.9(5)	02-Y-02	77.1(4)
02-Y-01	81.8(3)	02-Y-03	152.4(2)	02-Y-03	99.4(3)
02-Y-02	70.8(3)	02-Y-01	144.2(4)	02-Y-03	84.1(2)
02-Y-03	117.4(6)	02-Y-03	70.5(4)	03-Y-03	61.5(3)
Atomo central Cu					
Cu-01	2.056(3) x 2		Cu-02	1.934(4) x 2	
Cu-03	2.395(3) x 1				
02-Cu-02	88.6(3)	02-Cu-03	97.4(2)	02-Cu-03	174.8(3)
02-Cu-01	102.4(4)	03-Cu-03	77.3(3)	03-Cu-01	79.6(4)
Distancias intermetálicas					
Ba1-Cu	3.267(3)		Ba1-Pt	3.444(4)	
Ba2-Cu	3.346(4)		Y-Cu	3.435(4)	
Y-Pt	3.105(3)		Y-Cu	3.020(3)	
Pt-Cu	2.711(4)		Cu-Cu	3.289(3)	

Tabla 5.VII: Estados de oxidación  
calculados para  $Ba_3TR_2PtCu_2O_{10}$

Ion	$Ba_3Y_2PtCu_2O_{10}$
Ba1	1.97(2)
Ba2	2.3(2)
Pt	4.09(3)
Y	2.90(2)
Cu1	1.85(3)

El poliedro de coordinación del platino es un octaedro distorsionado. En este caso se comparten caras tanto con pirámides  $CuO_5$  como con poliedros  $YO_7$  (figura 5.2.b). Esta compleja disposición origina una vez más distorsiones con respecto al octaedro regular. El platino en coordinación octaédrica (ya sea regular o distorsionada) se encuentra en estado de oxidación cuatro. El valor calculado es de 4.09(3) lo que está de acuerdo con la cristalografía de los óxidos de platino.

En la estructura existen dos tipos de iones bario cristalográficamente diferentes. Los iones Ba(2) se encuentran rodeados por ocho oxígenos dispuestos formando un cubo ligeramente distorsionado (figura 5.2.e). Esta coordinación es bastante común para el ión Ba(II). Resulta interesante destacar que estos poliedros  $Ba2-O_8$  son los únicos en la estructura  $Ba_3TR_2PtCu_2O_{10}$  que no comparten caras, si bien todas sus aristas son compartidas con otros poliedros.

Por su parte los iones Ba(1) están coordinados a once oxígenos formando un poliedro poco frecuente para el bario. Puede describirse como un cubo muy distorsionado con tres de las caras apicadas con oxígenos extra. Sin embargo, debido a las largas distancias Ba(1)-O (hasta 3.5 Å) es discutible la inclusión de algunos de estos oxígenos en la esfera de coordinación del bario (figura 5.2.d).

Los iones tierra rara se encuentran coordinados a siete oxígenos dispuestos según un prisma triangular distorsionado monoapicado. Un entorno de coordinación análogo se encuentra en los óxidos  $BaTR_2CuO_5$  [24] y en la forma  $\beta$ -monoclínica de algunos sesquióxidos de lantánidos (p.ej.  $Sm_2O_3$  [25]). El enlace TR-O de la cara apicada se encuentra ligeramente inclinado con respecto a la

normal a dicha cara, debido una vez más a las distorsiones que provoca la compartición de caras con los poliedros del platino (figuras 5.2.b y 5.2.c).

Las figuras 5.2.a-5.2.e representan los poliedros de coordinación de los diferentes cationes de la estructura e ilustran algunas de las características comentadas. La estructura en su totalidad está formada por la superposición de estos bloques.

De acuerdo con nuestros resultados el compuesto  $Ba_3Y_2PtCu_2O_{10}$  es un óxido estequiométrico en el que cada tipo de catión ocupa un sitio cristalográfico. Así, no hemos encontrado ocupación mixta en ninguno de ellos. Esto puede ser explicado en base a las diferencias en cuanto a tamaños de los cationes presentes:  $Ba^{2+}$  (1.42, n.c. 8 o 1.6, n.c. 11),  $Y^{3+}$  (0.96, n.c. 7),  $Pt^{4+}$  (0.625, n.c. 6),  $Cu^{2+}$  (0.65, n.c. 5). La única posibilidad (en cuanto al tamaño iónico) es el intercambio de Cu(II) por Pt(IV), lo que se ha observado en compuestos relacionados [26]. Sin embargo, los iones  $Pt^{4+}$  debido a su alta carga tienen una gran tendencia a la coordinación octaédrica, en tanto que la coordinación de pirámide de base cuadrada, y aún coordinaciones más bajas, son frecuentes para el Cu(II).

Por otra parte, la caracterización preliminar de los cristales de praseodimio,  $Ba_3Pr_2PtCu_2O_{10}$ , ha permitido determinar que la simetría del material es hexagonal, con celda  $a=b=5.93$  Å,  $c=14.5$  Å y perteneciente a alguno de los siguientes grupos espaciales:  $P3_1$ ,  $P3_2$ ,  $P3_12$ ,  $P3_212$ ,  $P3_212$ ,  $P3_21$ ,  $P6_2$ ,  $P6_4$ ,  $P6_22$  y  $P6_422$ .

La diferencia de simetría (y posiblemente de estructura) entre el material de ytrio y el de composición análoga de praseodimio puede estar asociada con las diferencias en cuanto al tamaño del ión tierra rara (1.16 Å, n.c: 7 para  $Pr^{+3}$ ; 0.96 Å, n.c: 7 para  $Y^{+3}$ ).

El estado trivalente del praseodimio ha sido determinado por medida de la susceptibilidad magnética. En la figura 5.19 se representa la variación del inverso de la susceptibilidad magnética molar en función de la temperatura para cristales de praseodimio y neodimio. En ambos casos los datos se ajustan a una expresión tipo Curie-Weiss; a partir de estos ajustes se han obtenido los parámetros magnéticos que aparecen en la tabla 5.VIII.

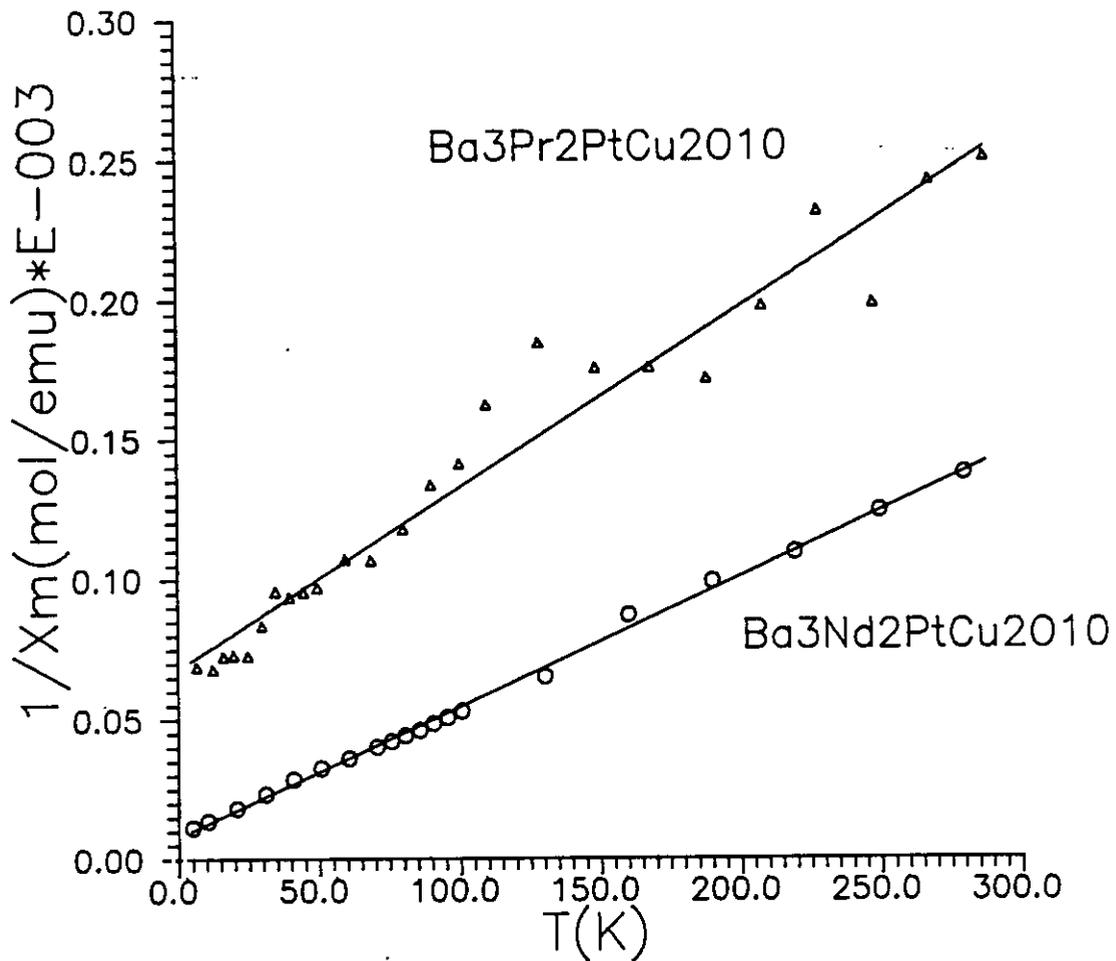


Figura 5.19: Variación del inverso de la susceptibilidad magnética molar en función de la temperatura para cristales de  $\text{Ba}_3(\text{TR})_2\text{PtCu}_2\text{O}_{10}$  (TR= Pr y Nd).

Tabla 5.VIII: Parámetros magnéticos de muestras  $\text{Ba}_3\text{TR}_2\text{PtCu}_2\text{O}_{10}$

Tierra rara	C(emu mol <sup>-1</sup> K)	$\theta$ (K)	$\mu_{\text{ef}}$ (MB)	$\mu_{\text{teor.}}$ (MB)
Pr(III)	1.55	105	3.5	3.74
Nd(III)	1.90	17.4	3.9	3.68

Dada la similitud de tamaños entre los iones  $\text{Pr}^{+3}$ ,  $\text{Nd}^{+3}$  y  $\text{Sm}^{+3}$  (1.16 Å, 1.14 Å y 1.11 Å, respectivamente), cabe pensar que los

compuestos  $Ba_3(TR)_2PtCu_2O_{10}$  (TR= Pr, Nd y Sm) sean isoestructurales, al igual que lo son los de Y y Ho [10], cationes que a su vez son de parecido tamaño entre sí. Resulta bastante frecuente encontrar dentro de una serie de óxidos mixtos de tierra rara que la estructura de los compuestos con cationes voluminosos es diferente de la de aquéllos más pequeños, pudiendo aparecer dimorfismo para alguno de tamaño intermedio [32].

Vemos, pues, que es particularmente interesante completar la determinación estructural del material de praseodimio, así como llevar a cabo la de los correspondientes de neodimio y samario.

#### 4.-CONCLUSIONES.

En este capítulo hemos presentado los resultados obtenidos en el estudio de algunos compuestos que aparecen como "subproductos" en los crecimientos de cristales de superconductores. En general se puede obtener una gran cantidad de estas fases, si bien la mayoría de ellas son perfectamente conocidas. En ocasiones aparecen nuevos compuestos cuyo estudio puede resultar de interés.

El compuesto  $\text{Ba}_2\text{PtPrO}_6$  presenta una estructura "a priori" sencilla. La difracción de rayos-x de polvo indica que se trata de una superestructura de la perovskita, con los tres ejes dobles. El origen de la multiplicidad de la celda está en el ordenamiento de los iones platino y praseodimio. Dado que estos dos cationes son bastante parecidos en cuanto a carga y tamaño, el orden entre ellos puede ser imperfecto. Esto hace necesario el estudio de la microestructura del material por medio de difracción de electrones y microscopía electrónica. La similitud entre los iones platino y praseodimio unida a la presencia de efectos dinámicos hacen que la visualización del orden catiónico en el material sea fuertemente dependiente del espesor de la muestra; así, la interpretación de la microscopía electrónica requiere el cálculo de imágenes. La combinación de estas tres técnicas permite afirmar que el material se encuentra bien ordenado, lo que descarta que la celda múltiple observada por difracción de rayos-x ( $2a_p \times 2a_p \times 2a_p$ ) se deba a la presencia de maclas a nivel microscópico.

Las medidas magnéticas indican que el estado de oxidación del praseodimio es +4, al igual que el del platino. Esto está de acuerdo con el contenido en oxígeno determinado por ATG. Esta técnica también ha permitido identificar dos fases estables intermedias de composiciones:  $\text{Ba}_2\text{PtPrO}_{5.66}$  y  $\text{Ba}_2\text{PtPrO}_{5.0}$ . En la primera coexisten platino tetra y divalente, en tanto que en la segunda todo el platino es divalente. El praseodimio no sufre reducción en su estado de oxidación que es en todos los casos +4.

Por otra parte, en la serie de compuestos  $Ba_3(TR)_2PtCu_2O_{10}$  (TR= Y, Pr, Nd y Sm) se ha resuelto la estructura de la fase de ytrio, resultando ser bastante compleja. Como característica esencial cabe citar la presencia de cobre en coordinación de pirámide de base cuadrada ligeramente distorsionada por la compartición de caras con octaedros  $PtO_6$  (también distorsionados) y con poliedros  $YO_7$ . La proximidad entre cationes metálicos provoca en gran medida que los poliedros de coordinación estén muy distorsionados.

El estudio preliminar de la estructura del material de praseodimio muestra que este compuesto es de simetría hexagonal ( $a=b=5.93$  A,  $c=14.5$  A). De este modo, la simetría (y tal vez también la estructura) de los compuestos  $Ba_3(TR)_2PtCu_2O_{10}$  es sensiblemente dependiente del tamaño del ión tierra rara.

## 5. -BIBLIOGRAFIA.

- [1] Blutter, H., Matthias, B. & Merz, W., "*Helv. Phys. Acta*" 20, 225, (1947).
- [2] Blutter, H., Gränicher, H., Känzig, W. & Merz, W. "*Helv. Phys. Acta*" 21, 341, (1948).
- [3] Statton, W.O., "*J. Chem. Phys.*" 19, 33, (1951).
- [4] van Arkel, A.E., Flood, E.A. & Bright, N.E.H., "*Can. J. Chem*", 31, 1009, (1953).
- [5] Cahen, D. & Ibers, J.A., "*J. Catal*" 31, 369, (1973).
- [6] Shannon, R.D., Gier, T.E., Garcia, P.F., Bierstedt, P.E., Flippen, R.B. & Vega, A., "*J. Inorg. Chem*", 21, 3372, (1982).
- [7] Müller-Buschbaum, H., "*Ange. Chem. Int. Ed. Engl*", 28, 1472, (1989).
- [8] Schwartz, K.B. & Prewitt, C.T., "*J. Phys. Chem. Solids*", 45, 1, (1984).
- [9] Laligant, Y., Ferey, G., Hervieu, M. & Raveau, B., "*Europhys. Lett.*", 4(9), 1023, (1987).
- [10] Gieser, U., Porter, L.C., Wang, H.H., Allen, T.A. & Williams, J.M., "*J. Solid State Chem.*", 73, 243, (1988).
- [11] Müller-Buschbaum, H. & Teichert, A., "*J. Less Common Met.*", 25, 136, (1990).
- [12] Gutau, W. & Müller-Buschbaum, H., "*Eur. J. Solid State Inorg. Chem*", 25, 231, (1988).
- [14] Galasso, F.S., "*Structure, Properties and Preparation of perovskite-type Compounds*", Pergamon Press, London, (1970).
- [15] Goodenough, J.B., "*Prog. Solid State Chem*", 5, 313, (1971).
- [16] Goodenough, J.B. & Longo, J.M., "*Lundolt-Börnstein Numerical Tables-New Series*", 4, Springer-Verlag, Berlin (1970).
- [17] Müller, O. & Roy, R., "*The Major Ternary Structural Families*", Ed, Springer-Verlag, Berlin, (1974).
- [18] Smith, A.J. & Welch, A.J., "*Acta Cryst.*", 13, 653, (1960)
- [19] Vegas, A., Vallet-Regi, M., Gonzalez-Calbet, J. & Alario-Franco, M.A., "*Acta Cryst.*", B42, 167, (1986).
- [20] Demazeau, G., Buffat, B., Pouchard, M. & Hagenmuller, P., "*J. Solid State Chem*", 45, 88, (1982).
- [21] Kang, Z.C., Caranoni, C., Siny, I., Nihoul, G. & Boulesteix, C., "*J. Solid State Chem.*", 87(2), 308, (1990).

- [22] Alonso, J.A., Mzayek, E. & Rasines, I., "Proc. XXII Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Física", 2, 1-7 Octubre (1989).
- [23] Morrish, A., "The Physical Principals of Magnetism", Ed. R.E. Krieger Publisher, N.Y., (1980).
- [24] Michel, C. & Raveau, B., "J. Solid State Chem", 43, 73, (1982).
- [25] Wells, A.F. "Structural Inorganic Chemistry", 4th Edition, Clarendon Press, Oxford, (1975).
- [26] Amador, U., Señaris, M.A., Morán, E., Alario-Franco, M.A., Vegas, A., Martínez-Ripoll, M. & Ibañez, J., "Eur.J. Solid State Inorg. Chem.", 28, 611, (1991).
- [27] D. Altermatt & I.D. Brown, "Acta Cryst.", B41, 240, (1985); I.D. Brown & D. Altermatt, "Acta Cryst.", B41, 244, (1985).
- [28] Hetherington, C., Amador, U., Morán, E. & Alario-Franco, M.A. "Proceedings of the EUREM '92", Granada, Febrero (1992).
- [29] Kilaas, R. "Program NCEMSS", Lawrence Berkeley Laboratory, University of California.
- [30] Amador, U., Morán, E. & Alario-Franco, M.A., "Proc. XXII Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Física", 2, 1-7 de Octubre (1989).
- [31] Amador, U., Hetherington, C., Morán, E. & Alario-Franco, M.A. "J. Sol. State Chem.", 96, 132, (1992).
- [32] Sáez-Puche, R., Fernández, F. & Hernández-Velasco, J., "2<sup>nd</sup> IPS Meeting on Inorganic Chemistry", Abstract IS 15, (1992); Salinas-Sánchez, A.J., "Tesis Doctoral", Universidad Complutense, Madrid, Spain, (1992).

## RECAPITULACION

A la largo de esta Memoria se ha expuesto el trabajo realizado sobre algunos materiales superconductores. Ante el rapidísimo crecimiento experimentado por este campo durante la realización del trabajo aquí presentado, fue necesario delimitar los puntos de interés así como el enfoque del mismo. Así pues, nos hemos centrado en los compuestos de la familia del Ybaco. Estos compuestos pueden considerarse hoy día como "clásicos", si bien es cierto que a pesar de ello existen una serie de aspectos estructurales y microestructurales aún por aclarar. El objetivo global del trabajo contenido en esta Memoria es contribuir al esclarecimiento de algunos de estos aspectos en relación con las propiedades superconductoras.

La Memoria en sí está constituida por una Introducción General, una descripción de las Técnicas y Métodos Experimentales, la Parte Primera que comprende los capítulos 1,2 y 3, la Parte Segunda formada por los capítulos 4 y 5; y el Apéndice I.

En la *Introducción General* se hace una presentación sencilla del fenómeno de la superconductividad y de algunas de las teorías que pretenden explicarla. Dadas las notables diferencias existentes entre los distintos sistemas estudiados, se ha preferido no incluir una introducción global a todos ellos, sino aportar en cada capítulo la información pertinente. También se incluye una descripción de los objetivos globales del trabajo realizado.

El apartado de *Técnicas y Métodos Experimentales* presenta no sólo las técnicas instrumentales empleadas, sino también los fundamentos de algunos métodos de tratamiento de los resultados aportados por aquéllas. En particular se incluye una discusión de las potencialidades y limitaciones de las técnicas difractométricas utilizadas (rayos-x, neutrones y electrones), lo que permite entender porqué en cada caso se emplea una u otra.

El método de Rietveld para tratar datos de difracción de polvo se discute en detalle, ya que a pesar de que en los últimos años ha experimentado un gran auge, no ha llegado aún al grado de desarrollo de las técnicas de monocristal.

También se presenta el método de la suma de valencias de enlace de Brown y Altematt, utilizado para estimar los estados de oxidación de los iones en sólidos inorgánicos. En este caso existe una fuerte controversia sobre su grado de aplicabilidad y la representatividad de los resultados por él obtenidos, todo lo cual se discute con detalle.

La *Parte Primera* y la *Parte Segunda* están constituidas por tres y dos capítulos respectivamente. Cada uno de ellos comprende:

- una Introducción que recoge con detalle todo lo concerniente a los puntos abordados en el capítulo,
- la descripción de los Objetivos del capítulo,
- una exposición detallada de los Resultados y una Discusión de los mismos,
- un compendio de las Conclusiones más destacables del capítulo,
- y por último una lista de la Bibliografía empleada para elaborar ese capítulo.

Nos ha parecido conveniente adoptar una organización modular de los contenidos de esta Memoria dados los diferentes aspectos tratados en cada uno de sus capítulos.

Los capítulos 1, 2 y 3 agrupados en la *Parte Primera* se dedican al estudio de compuestos de la familia del  $Ba_2YCu_3O_{7-y}$ . Estos materiales han sido muy estudiados y hoy son bien conocidos, si bien muchos de los aspectos tratados en estos capítulos no han sido completamente esclarecidos. En cualquier caso es importante precisar que el trabajo presentado en esta memoria se ha realizado a la par e independientemente de otros recogidos en la bibliografía, y en su día han dado lugar a publicaciones novedosas en las mejores revistas internacionales. En particular cabe destacar el desarrollo de un método original para crecer cristales de las fases  $(Ba_{2-x}Ca_x)TRCu_3O_{7-y}$  (TR=La, Pr, Nd, Eu, Gd), la determinación de la estructura del compuesto  $Ba_2PrCu_3O_7$  y la posterior realización de medidas de espectroscopía Raman sobre tales cristales, el estudio de las modificaciones estructurales y microestructurales del material sometido a

tratamientos oxidantes-reductores, la resolución de la estructura por difracción de rayos-x sobre monocristal del compuesto  $(\text{BaCaLa})_3\text{Cu}_3\text{O}_7$  así como el estudio de la microestructura de los cristales, etc.

La *Segunda Parte* comprende los capítulos 4 y 5 dedicados al estudio del compuesto  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{CuO}_2$  considerado como "el compuesto matriz" de los SCAT, y a materiales obtenidos como subproductos de los experimentos de crecimiento de cristales, respectivamente.

El interés de incluir en esta Memoria el compuesto  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{CuO}_2$  resulta claro si se tiene presente el objetivo global del trabajo realizado, a saber, el esclarecimiento de algunos aspectos estructurales de los SCAT en relación con las propiedades superconductoras. El capítulo 5 se dedica al estudio de algunas fases "parásitas" obtenidas en los crecimientos de cristales de la familia  $\text{BaTRCu}_3\text{O}_{7-y}$ . Se han incluidos aquellos materiales que a nuestro juicio resultaban interesantes. A este respecto, cabe recordar que el propio Ybaco en su día fue una fase "parásita", ya que se obtuvo al intentar sustituir el lantano por Y en el compuesto  $\text{BaLa}_{2-x}\text{CuO}_4$ .

Por otra parte, en el *Apéndice I* se detalla el método empleado para la elaboración de los programas de cálculo desarrollados para la evaluación de los potenciales electrostáticos de sitios y las energías reticulares utilizadas en esta Memoria.

Por último nos parece importante destacar que a pesar de la gran cantidad de trabajos realizados sobre los materiales objeto de esta Memoria, quedan aún una serie de aspectos no del todo esclarecidos y sobre los cuales resulta interesante trabajar. Estos han sido destacados a lo largo de esta Memoria, entre los que cabe resaltar: la realización de medidas espectroscópicas (Raman, EXAF, UPS, etc.) sobre los monocristales de las fases  $\text{Ba}_2\text{PrCu}_3\text{O}_{7-y}$ ; el crecimiento de monocristales de composición  $\text{Ba}_2\text{Ca}_x\text{Pr}_{1-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  que es un material superconductor; el estudio en profundidad de la microestructura del material  $(\text{CaBaLa})_3\text{Cu}_3\text{O}_7$ ; la estabilización de fases intermedias del material  $\text{Ba}_2\text{PtPrO}_{6-y}$  y el estudio de sus propiedades eléctricas, magnéticas y catalíticas; la resolución estructural completa de los materiales  $\text{Ba}_3(\text{TR})_2\text{PtCu}_2\text{O}_{10}$  (TR=Pr, Nd, Gd).

LISTA DE PUBLICACIONES ORIGINADAS POR EL TRABAJO  
PRESENTADO EN ESTA MEMORIA

- (1) Morán, E., Amador, U., Barahona, M., Alario-Franco, M.A., Vegas, A. & Rodriguez-Carvajal, J., "Sol. State Comm.", 67(4), 369, (1988).
- (2) Thomsen, C., Liu, R., Cardona, M., Amador, U. & Morán, E. "Sol. State Comm.", 67, 271, (1988).
- (3) Alario-Franco, M.A., Morán, E., Amador, U., Sáez-Puche, R., García-Alvarado, F., Barahona, M., Fernández, F., Frías, M.T., & Vicent, J.L., "Mat. Res. Bull", 23, 32, (1988).
- (4) Morán, E., Amador, U., Barahona, M., Sáez-Puche, R., Alario-Franco, M.A., Vegas, A., Fuertes, A. & Gómez de Salazar, J.M., "Solid State Ionics", 32-33, 1154, (1989).
- (5) Amador, U., Morán, E. & Alario-Franco, M.A., "Proc. XXII Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Física", 2, 1-7 de Octubre (1989).
- (6) Amador, U., Señaris, M.A., Morán, E., Alario-Franco, M.A., Vegas, A., Martínez-Ripoll, M. & Ibañez, J., "Eur. J. Solid State Inorg. Chem.", 28, 611, (1991).
- (7) Amador-Elizondo, U., Morán-Miguélez, E., & Alario-Franco, M.A., "Anales de la R.S.E.Q.", 87, 499, (1991).
- (8) Amador-Elizondo, U., Morán-Miguélez, E., & Alario-Franco, M.A., "Anales de la R.S.E.Q.", 87, 1046, (1991).
- (9) Amador, U., Hetherington, C., Morán, E. & Alario-Franco, M.A., "J. Sol. State Chem.", 96(1), 132, (1992).
- (10) Hetherington, C., Amador, U., Morán, E. & Alario-Franco, M.A. "Proceedings of the EUREM '92", Granada, Febrero (1992).
- (11) Amador, U., Morán, E., Alario-Franco, M.A., Ibañez, J., Martín, J. & Rey, T., "Solid State Ionics", (en prensa) (1992).

## APENDICE I: CALCULO DE ENERGIA ELECTROSTATICA Y POTENCILAES DE SITIO.

### Cálculo de la energía electrostática. Constante de Madelung

En un cristal esencialmente iónico la energía electrostática coulombiana supone la contribución mayoritaria a la energía reticular. Aunque existen métodos relativamente sencillos para el cálculo exacto de la contribución electrostática, los restantes términos (repulsión de corto alcance, polarizaciones de la red, etc.) sólo pueden ser calculados aplicando sofisticados modelos y programas de cálculo. En cualquier caso estas contribuciones suponen sólo una pequeña parte de la energía reticular del material, si bien en algunos casos su contribución es fundamental (como ejemplo más claro se puede citar el bien conocido efecto Jhan-Teller).

En un modelo de interacción coulombiana las cargas son consideradas como puntuales. La energía de interacción entre cargas puntuales es fácilmente evaluable. Así, la interacción entre la carga puntual  $z_i$  correspondiente al  $i$ -ésimo ión en la  $l$ -ésima celda unidad y la  $z_j$  correspondiente al  $j$ -ésimo ión de la celda de referencia viene dada por:

$$z_i z_j e^2 / |r_l + r_i - r_j| \quad \text{[AI-1]}$$

La energía electrostática del cristal por fórmula viene dada por:

$$U_c = 1/(2Z) \sum_l' \sum_{i,j} z_i z_j e^2 / |r_l + r_i - r_j| \quad \text{[AI-2]}$$

donde la prima en la sumatoria indica que se excluye el caso  $l=0$  para  $i=j$  y  $Z$  es el número de moléculas por celda unidad.

La ecuación [AI-2] puede reescribirse como:

$$U_c = - (ze)^2 \alpha_R / R \quad \text{[AI-3]}$$

donde  $z$  es el máximo común divisor de las  $z_n$  cargas y  $R$  es una distancia característica de la estructura cristalina (p.ej. la raíz cúbica del volumen de la celda unidad, la distancia más corta entre

vecinos, etc.).

La cantidad adimensional  $\alpha_R$  se denomina *constante de Madelung* y viene referida a la distancia característica R. Se puede definir por la expresión:

$$\alpha_R = - R / (2Z) \sum_j \xi_j \phi(r_j) \quad \text{[AI-4]}$$

donde  $\xi_j = z_j / z$  y el término

$$R\phi(r_j) = \sum_1 \sum_1 \frac{\xi_1}{|r_1 + r_1 - r_j| / R} \quad \text{[AI-5]}$$

es el potencial interno del cristal en el punto reticular  $r_j$  cuando las cargas se miden en unidades de ze y las distancias interatómicas en unidades de R.

La constante de Madelung es independiente del valor absoluto de las cargas iónicas y del valor de los ejes de la celda; depende sólo de la estructura cristalina. Para su cálculo es necesario evaluar los potenciales internos electrostáticos de la estructura. El hecho de que la serie  $\sum_p \pm \lambda / r_p$  sea condicionalmente convergente imposibilita su cálculo por suma directa (si bien para algunos casos puede llevarse a cabo agrupando términos siguiendo argumentos físicos [1]).

Resulta pues necesario aplicar métodos de cálculo más elaborados. Epstein [2] ha desarrollado un método general para realizar sumas en una red de Bravais de cargas puntuales. Este método incluye al ampliamente utilizado *método de Ewald* [3]. Dada la complejidad del citado método de Epstein no se describirá; sí se hará una breve descripción de los fundamentos del de Ewald.

#### Método de Ewald

El método de Ewald transforma el potencial de una red de Bravais de cargas puntuales unitarias en una expresión compuesta de dos series rápidamente convergentes. Se logra ésto separando la distribución de carga considerada en dos componentes. La primera componente de la distribución de carga es una red de Bravais de gaussianas normalizadas a +1 y neutralizada por una distribución de

carga uniforme de signo negativo. La segunda componente es una red de Bravais de cargas puntuales unitarias neutralizadas por funciones gaussianas. En la expresión final del potencial la transformada de Fourier del potencial generado por la primera componente se combina con el de la segunda. La elección de un valor apropiado de la anchura a media altura de la gaussiana ( $\eta$ ) asegura una rápida convergencia de ambas series.

No expondremos aquí la derivación de la fórmula final, un desarrollo completo puede encontrarse en la referencia [2]. La expresión final de la fórmula de Ewald viene dada por:

$$\begin{aligned} \phi(\mathbf{r}) = & 1/(\pi V) \sum_{\mathbf{h}}' S(\mathbf{h}) \mathbf{k}_{\mathbf{h}}^{-2} \exp[-\pi^2 \eta^2 \mathbf{k}_{\mathbf{h}}^2 + 2\pi i \mathbf{k}_{\mathbf{h}} \mathbf{r}] + \\ & + \sum_i \sum_j \xi_j \frac{(1-F(|\mathbf{r}_i + \mathbf{r}_j - \mathbf{r}|/\eta))}{|\mathbf{r}_i + \mathbf{r}_j - \mathbf{r}|} \end{aligned} \quad \text{[AI-6]}$$

donde  $S(\mathbf{h}) = \sum_j \xi_j \exp[-2\pi i \mathbf{k}_{\mathbf{h}} \mathbf{r}_j]$  son los factores de estructura de la teoría de difracción de rayos-x; y  $F(x)$  es la función de error dada por la expresión  $\text{erf}(x) = 2(\pi^{1/2})^{-1} \int_0^x e^{-t^2} dt$ ; que puede aproximarse por un polinomio de grado ocho [4].

El potencial  $\phi(\mathbf{r})$  es, por supuesto, independiente del parámetro  $\eta$ . La primera componente de [AI-6] se hace cero para  $\eta \rightarrow \infty$  y converge rápidamente para valores grandes de  $\eta$ . Por su parte la segunda componente se anula para  $\eta \rightarrow 0$  y converge rápidamente para valores pequeños de  $\eta$ . Así, una apropiada elección de  $\eta$  asegura una rápida convergencia de ambas series. Como regla general puede adoptarse un valor próximo a la raíz cúbica del volumen de la celda unidad.

El potencial electrostático  $\phi(\mathbf{r})$  se hace independiente del valor absoluto de los parámetros de red al multiplicarlo por una distancia característica de la red. El potencial adimensional resultante depende sólo del tipo de red y de la estructura cristalina.

### Descripción del programa utilizado en el cálculo magnitudes electrostáticas.

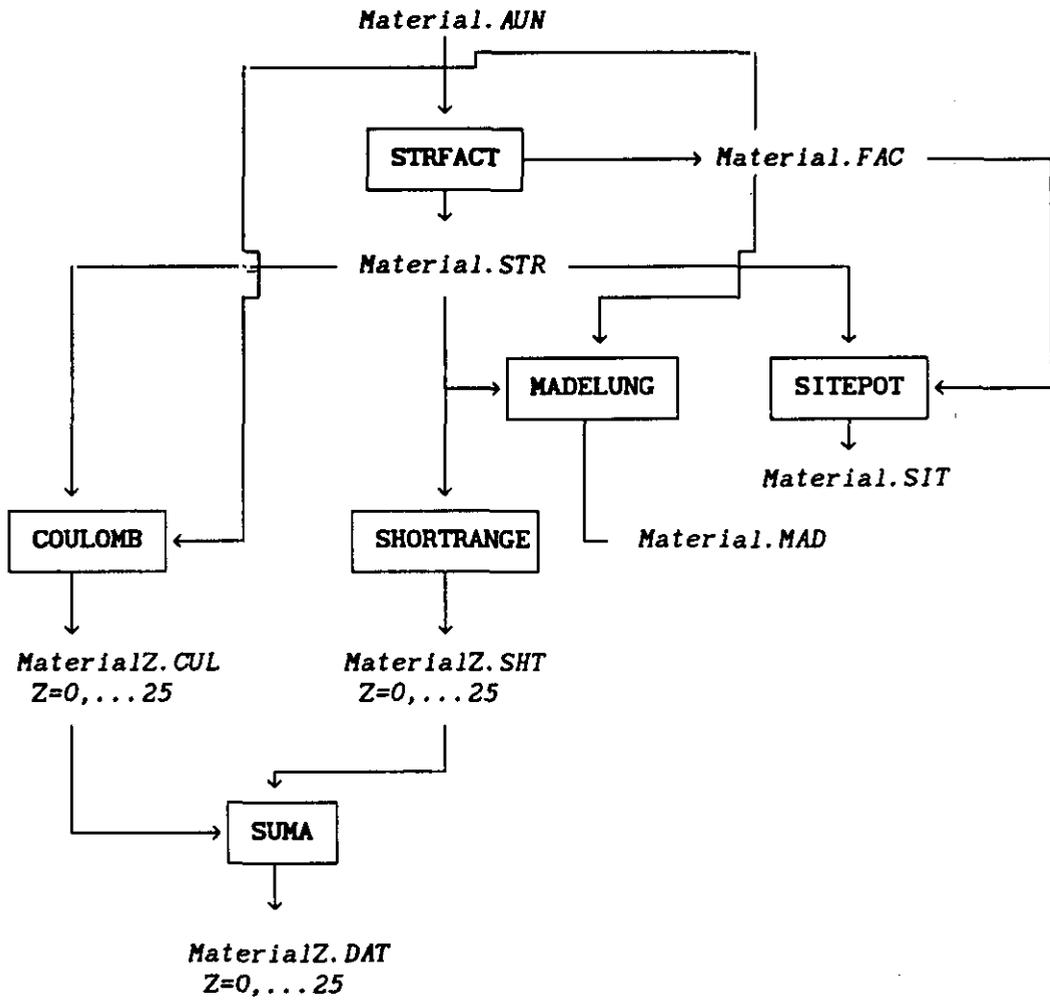
En el estudio de diferentes materiales presentados en esta Memoria hemos utilizado el método de Ewald para el cálculo de energías reticulares, potenciales de sitio, constantes de Madelung, etc. Para ello hemos escrito un paquete de programas de cálculo que permite todo ello, y además la evaluación de interacciones de corto alcance (repulsivas y de polarización) que hace posible el estudio de la difusión de iones en compuestos de intercalación. En la Figura (AI-1) se muestra el diagrama de flujo de información en las sucesivas etapas del cálculo.

La entrada es un fichero con información estructural del material junto con las cargas, radios iónicos, polarizabilidades y un factor repulsivo, para cada tipo de ión de la unidad asimétrica. El programa STRFACT genera dos ficheros que contienen los factores de estructura de la expresión [AI-6], y los datos de los átomos en la celda unidad, respectivamente.

En la siguiente etapa se puede pasar directamente al cálculo de magnitudes puramente electrostáticas del material: constante de Madelung, energía reticular (programa MADELUNG) y potenciales de sitio (programa SITEPOT); o bien abordar el cálculo del potencial punto a punto de la red. En este último caso se divide la unidad asimétrica en una red de (25x25x26) puntos y se evalúa la contribución coulombiana (programa COULOMB) en cada punto. Así mismo, es posible calcular la contribución de interacciones de corto alcance (programa SHORTRANGE) (repulsión y polarización). La suma de los ficheros que contienen esta información (cada par de ficheros contienen 25x25 valores correspondientes a puntos de coordenada z constante) origina los ficheros de datos finales ya extendidos a la celda unidad, haciendo uso de la simetría de la red.

Hemos comprobado el correcto funcionamiento del paquete de programas en el cálculo de energías reticulares y constantes de Madelung de algunos compuestos bien conocidos. En casi todos los casos las diferencias relativas entre los valores calculados y los bibliográficos es del orden de la milésima por ciento ( $\Delta U_c / U_c$  (bibl.)  $\approx 10^{-5}$ ) (tabla AI-I).

Figura AI-1: Digrama de flujo de información en el paquete de programas.



**Tabla AI-I: Valores de energía reticular y constante de Madelung de algunos materiales.**

Material	U (eV) calc.	U (eV) bibl.	$\Delta$ (%) rel	$\alpha_a$ (calc.)	$\alpha_a$ (bibl.)
NaCl	8.9235	8.9237	0.003	3.49515	3.495129
CaCl	7.1083	7.10870	0.006	2.03525	2.03536
ZnS(blenda)	40.308	40.3065	0.004	3.7831	3.78293
ZnS(wurtz.)	40.428	40.4372	0.02	12.0171	12.0189
CaF <sub>2</sub>	30.671	30.6732	0.006	11.6358	11.63657
SrTiO <sub>3</sub>	182.58	182.5112	0.04	49.513	49.5098

Los valores bibliográficos de esta tabla se han tomado de la referencia [2].

### **Bibliografia.**

- [1] Evjen, H. M., "Phys. Rev" 39, 675, (1932); Frank, F. C., "Phil. Mag." 41, 1287, (1950).
- [2] Tosi, M. P., "Solid State Physics", Ed. F. P. Seitz & D. Turnbull, (1964).
- [3] Ewald, P. P., "Ann. Physik", 64, 253, (1921).
- [4] Comrie, L. J., "Mathematical Tables". vol. II, Table XIIA, Ed. Van Nostrand, Princeton, New Jersey, (1949).