



UNIVERSITAT AUTÒNOMA
DE BARCELONA

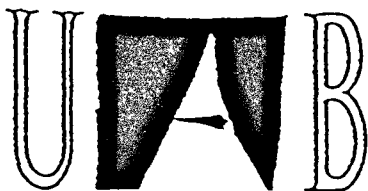


CONSEJO SUPERIOR DE
INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

**CRISTAL·LOQUÍMICA DE PEROVSKITES
COMPLEXES DE COURE I TITANI.
RELACIÓ ENTRE SÍNTESI, ESTRUCTURA I
PROPIETATS SUPERCONDUCTORES**

Memòria presentada per Maria Rosa Palacín i Peiró
per a optar al grau de Doctora en Ciències Químiques.

Bellaterra, novembre de 1995.



UNIVERSITAT AUTÒNOMA
DE BARCELONA



CONSEJO SUPERIOR DE
INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

**CRISTAL·LOQUÍMICA DE PEROVSKITES
COMPLEXES DE COURE I TITANI.
RELACIÓ ENTRE SÍNTESI, ESTRUCTURA I
PROPIETATS SUPERCONDUCTORES**

Memòria presentada per Maria Rosa Palacín i Peiró
per a optar al grau de Doctora en Ciències Químiques.

Bellaterra, novembre de 1995.

PEDRO GÓMEZ ROMERO, Col·laborador Científic de
l'Institut de Ciència de Materials de Barcelona (CSIC)

CERTIFICA

Que na Maria Rosa Palacín i Peiró, llicenciada en Ciències, Secció Química, ha realitzat sota la seva direcció el treball que porta per títol "*Cristal·loquímica de perovskites complexes de coure i titani. Relació entre síntesi, estructura i propietats superconductores*", el qual queda recollit en aquesta memòria per a optar al grau de Doctora en Ciències Químiques.

I per què així consti, signa el present certificat.

Bellaterra, a deu d'octubre de 1995.

A handwritten signature in black ink, reading "Pedro Gómez Romero". The signature is written in a cursive style with a large initial 'P'.

Dr. Pedro Gómez Romero

Al Xavier

Als meus pares

*Quan surts per el viatge cap a Itaca,
has de pregar que el camí sigui llarg,
ple d'aventures, ple de coneixences.
Has de pregar que el camí sigui llarg,
que siguin moltes les matinades
que entraràs en un port que els teus ulls ignoraven,
i vagis a ciutats per aprendre dels que saben.*

(Fragment del poema *Itaca* de
C.P. Cavafis, adaptat per Lluís Llach)

AGRAÏMENTS

Per tal de donar les gràcies a tothom qui m'ha ajudat d'una o altra manera en els quatre anys de realització d'aquesta tesi doctoral, hauria d'escriure un capítol d'agraïments que seria potser més llarg que alguns altres de la tesi. Però donat que aquesta secció acostuma a ésser més curta intentaré agrair-los a tots la seva bona disposició, si puc, més breument:

El Pedro (Dr. Pedro Gómez Romero) és la persona a qui més dec. Ell m'ha ajudat, ensenyat, motivat, escoltat, animat... Com a director del present treball ha compartit amb mi els moments durs (tant a nivell científic com personal) i, no cal dir-ho, les alegries (que també n'hi ha hagut). Gràcies de tot cor!

Vull agrair també al Prof. Carles Miravittles l'haver-me acceptat a l'ICMAB; on tant he après i tan bones estones he passat. Al Dr. Jaume Casabó per acceptar ésser el tutor d'aquesta tesi i també als doctors José Luis Briansó, Anthony R. West, José González Calbet, Guillermo Munuera i Daniel Beltrán per acceptar formar part del Tribunal que ha de jutjar-la. Així com a la Generalitat de Catalunya per la concessió de la beca que ha estat el meu suport econòmic durant aquests quatre anys.

Gràcies igualment a la Nieves (Dra. Nieves Casañ Pastor) i l'Amparo (Dra. Amparo Fuertes Miquel) per la total disposició que han mostrat envers a mi: sempre m'han animat i han estat disposades a resoldre qualsevol dubte que els he plantejat (i val a dir que els he donat feina!). D'altra banda, a la Mayte (Dra. Mayte Caldés Ricós) li vull agrair el que hagi estat (voluntàriament o forçada per la meva insistència, no ho sabré mai) la meva "professora de microscopia" i el fet que en totes les seves estades a l'ICMAB hagi trobat una estoneta per parlar amb mi i discutir sobre distorsions i superestructures.

¹Professor Martin Jansen möchte ich danken, daß er mir die Möglichkeit gegeben hat, in seinem Labor über Hochdrucksynthese zu lernen. Weiterhin gilt mein Dank dem nun promovierten Doktor Gerd Krämer für seine unendliche Geduld und daß er mir sowohl seine Chemie als auch seine Deutschkenntnisse vermittelt hat. Besonders danken möchte ich auch Doktor Frank Krumeich für die Durchführung der HRTEM Fotoaufnahmen, die diese Arbeit enthält, sowie für die Zeit die er für die Untersuchungen der Oxide aufgewandt hat.

¹ Al Prof. Martin Jansen per haver-me donat la possibilitat d'aprendre una mica sobre síntesi a alta pressió al seu laboratori, i al a hores d'ara ja doctor Gerd Krämer per haver la seva paciència infinita i per haver-me ensenyat tant alemany com química. Vull agrair també molt especialment al Dr. Frank Krumeich la realització de les fotografies de microscopia electrònica d'alta resolució que conté aquesta memòria i tot el temps que ha dedicat a l'estudi dels òxids que s'hi descriuen.

ÍNDEX

ÍNDEX

1. Capítol 1: INTRODUCCIÓ	1
1.1 SUPERCONDUCTORS D'ALTA TEMPERATURA. LA GÈNESI	3
1.2 PEROVSKITES, COURE I SUPERCONDUCTIVITAT D'ALTA T_c	4
1.3 PEROVSKITES: DESCRIPCIÓ I VERSATILITAT ESTRUCTURAL	7
1.3.1 Descripció i propietats de les perovskites	7
1.3.2 Variants estructurals de la perovskita	9
1.3.2.1 Complexitat catiònica	10
1.3.2.2 Vacants d'oxigen	12
1.4 PLANTEJAMENT INICIAL DEL TREBALL RECOLLIT EN AQUESTA MEMÒRIA	15
1.4.1 Objectius	15
1.4.2 Antecedents bibliogràfics	17
2. Capítol 2: TÈCNiques EXPERIMENTALS	21
2.1 TÈCNiques DE PREPARACIÓ	23
2.1.1 Síntesi	23
2.1.1.1 Síntesi ceràmica	23
2.1.1.2 Síntesi sol-gel	24
2.1.1.3 Assaigs de síntesi a alta pressió	25

2.1.2 Sinterització	26
2.1.3 Oxigenació	26
2.1.3.1 Assaigs a pressió atmosfèrica	26
2.1.3.2 Assaigs a pressions moderades d'oxigen	27
2.1.3.3 Assaigs a alta pressió d'oxigen	28
2.1.3.4 Assaigs d'oxidació electroquímica	28
2.2 TÈCNiques DE CARACTERITZACIÓ	29
2.2.1 Anàlisi elemental	29
2.2.2 Absorció atòmica	29
2.2.3 Plasma d'inducció	30
2.2.4 Anàlisi termogravimètrica	30
2.2.5 Anàlisi iodomètrica	31
2.2.6 Difracció de raigs X	34
2.2.7 Difracció de neutrons	34
2.2.8 Difracció d'electrons i Microscòpia electrònica	35
2.2.9 EDX (Energy Dispersive X-Ray Analysis)	36
2.2.10 Mesura de les propietats magnètiques	39
2.2.11 Mesura de la resistivitat	40
3. Capítol 3: SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$	43
3.1 ANTECEDENTS BIBLIOGRÀFICS	45
3.2 SÍNTESI	46
3.2.1 Síntesi de $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$ a alta temperatura	46
3.2.2 Síntesi a baixa temperatura	48
3.3 ANÀLISI CATIÒNICA I DEL CONTINGUT EN OXIGEN	50
3.4 ESTRUCTURA	51

3.4.1 Estudi de l'estructura per difracció de raigs X sobre pols	53
3.4.1.1 Resultats de l'Anàlisi Rietveld i paràmetres de cel·la	53
3.4.1.2 Càlcul de difractogrames per a diferents models d'ordenació Cu-Ti.	54
3.4.2 Afinament de l'estructura per difracció de neutrons sobre pols	56
3.5 DISCUSSIÓ DE SÍNTESI I ESTRUCTURA	61
3.6 PROPIETATS MAGNÈTIQUES	63
3.7 REDUCCIÓ DE $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$ I CANVIS ESTRUCTURALS ASSOCIATS	66
3.8 CONCLUSIÓ	68
4. Capítol 4: ASSAIGS DE SÍNTESI DE LA SÈRIE $\text{Ln}_{1+x}\text{A}_{2-x}\text{Cu}_2\text{TiO}_{8-\delta}$	71
4.1 CONSIDERACIONS CRISTAL·LOQUÍMIQUES PER A L'OBTENCIÓ D'ESTRUCTURES LAMINARS	73
4.2 ASSAIGS D'OBTENCIÓ DE DERIVATS AMB BARI: $\text{Ln}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_2\text{TiO}_{8-\delta}$	77
4.2.1 Condicions de Síntesi	77
4.2.2 Resultats	77
4.2.2.1 $\text{Ln}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_2\text{TiO}_{8-\delta}$ (Ln= La, Nd, Eu)	78
4.2.2.2 $\text{Y}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_2\text{TiO}_{8-\delta}$	80
4.2.2.3 Altres assaigs	81
4.3 ASSAIGS DE SÍNTESI DE DERIVATS AMB ESTRONCI. OBTENCIÓ I CARACTERITZACIÓ DE $\text{YSr}_2\text{Cu}_{2.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_{8-\delta}$	82
4.4 CONCLUSIÓ	90

6.3.1 Anàlisi del contingut en oxigen de les mostres obtingudes via sol-gel	211
6.3.2 Anàlisi de les mostres sintetitzades pel mètode ceràmic	212
6.3.3 Efecte de la substitució catiònica sobre els paràmetres de cel·la	216
6.3.4 Propietats magnètiques dels derivats substituïts de $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$. . .	219
6.3.5 Mesures de resistivitat	223
6.4 ASSAIGS ADDICIONALS D'OXIDACIÓ/REDUCCIÓ DE DERIVATS DE $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ AMB SUBSTITUCIÓ CATIÒNICA	226
6.4.1 Reducció de $\text{Ln}_{2.3}\text{Ba}_{1.7}\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11.8}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \delta = -0.15$)	226
6.4.2 Intent d'oxigenació de derivats substituïts de $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$	228
6.4.2.1 Assaigs realitzats a pressió atmosfèrica	228
6.4.2.2 Assaigs d'oxigenació sota pressió d'oxigen	230
6.4.2.3 Assaigs d'oxigenació emprant mètodes electroquímics	232
6.4.2.4 Comparació de les propietats magnètiques de $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_{2.15}\text{Ti}_{1.85}\text{O}_{11.8}$ abans i després de l'oxidació	232
6.5 CONCLUSIÓ	235
7. Capítol 7: DISCUSSIÓ GLOBAL DE RESULTATS	239
7.1 DISCUSSIÓ DELS ESQUEMES D'ORDRE DE CATIONS EN PEROVSKITES MIXTES: INSUFICIÈNCIA DE L'ARGUMENTACIÓ TRADICIONAL	241
7.2 FACTORS QUE CONTRIBUEIXEN A L'ORDRE DE VACANTS D'OXIGEN	247
7.2.1 Influència de les preferències de coordinació dels cations	248
7.2.2 Influència de la preferència de coordinació dels àtoms d'oxigen	253
7.3 FACTORS RELACIONATS AMB LA DIFICULTAT DE DOPATGE DE $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$	255

7.3.1 Comparació dels sistemes $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ i $\text{LnA}_2\text{Cu}_2\text{MO}_8$	255
7.3.2 Factors estructurals	257
7.3.3 Dificultat d'oxigenació dels derivats substituïts	259
CONCLUSIONS	265
PUBLICACIONS A QUÈ HA DONAT LLOC EL TREBALL DE RECERCA DESCRIT EN AQUESTA TESI DOCTORAL	269
BIBLIOGRAFIA	277
APÈNDIX 1: DEFINICIÓ DELS FACTORS D'ACORD D'UN AFINAMENT (PROGRAMA FULLPROF)	295
APÈNDIX 2: DADES ADDICIONALS SOBRE ELS AFINAMENTS RIETVELD REALITZATS	299

ÍNDIX DE FIGURES

Figura F1.1. Esquema de l'estructura cristal·lina d'alguns superconductors: $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_2$, $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-\delta}$ i $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ 6

Figura F1.2. Dues representacions diferents de l'estructura perovskita ABO_3 8

Figura F1.3. Esquemes d'ordre dels ions B i B' coneguts tradicionalment en perovskites de fórmula $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$ i $\text{A}_3\text{BB}'_2\text{O}_9$ 11

Figura F1.4. Esquema de diferents patrons d'ordenació de vacants d'oxigen en l'estructura perovskita 13

Figura F1.5. Esquema de les estructures cristal·lines de diferents perovskites amb vacants d'oxigen: $\text{LaSr}_2\text{Fe}_3\text{O}_8$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$, SrCuO_2 i $\text{La}_4\text{Ca}_4\text{Cu}_4\text{O}_{20}$ 14

Figura F1.6. Esquema de les estructures cristal·lines de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ i $\text{LnA}_2\text{Cu}_3\text{MO}_8$ 17

Figura F2.1. Esquema del disseny experimental emprat per als intents d'oxigenació sota pressions moderades d'oxigen 27

Figura F2.2. Esquema del tipus d'autoclau emprat per als tractaments sota alta pressió d'oxigen. 28

Figura F2.3. Espectres EDX de BaCO_3 , TiO_2 i La_2O_3 , on es veu el solapament entre les línies del titani, el lantà i el bari 37

Figura F3.1. Difractogrames de mesclades de La_2CuO_4 i TiO_2 després del tractament a diferents temperatures 47

Figura F3.2. Difractogrames del precursor sol-gel inicialment i després de sotmetre'l a tractaments a diferents temperatures	49
Figura F3.3. Estructura cristal·lina de $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$	52
Figura F3.4. Representació dels possibles ordenaments dels ions B i B' en una perovskita mixta $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$	55
Figura F3.5. Difractogrames de neutrons calculats per a diferents models d'ordenació del coure i el titani en $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$	56
Figura F3.6. Afinament Rietveld del difractograma de neutrons de pols de $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$ sintetitzat a 1400°C	57
Figura F3.7. Afinament Rietveld del difractograma de neutrons de pols de $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$ sintetitzat a 675°C via sol-gel	59
Figura F3.8. Representació de l'invers de la susceptibilitat magnètica envers la temperatura per a $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$ sintetitzat per diferents mètodes	63
Figura F3.9. Representació del logaritme neperià de la susceptibilitat magnètica envers el logaritme neperià de la temperatura per a $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$ sintetitzat per diferents mètodes	64
Figura F3.10. Representació del moment magnètic efectiu envers la temperatura per a $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$ sintetitzat per diferents mètodes	65
Figura F3.11. Difractogrames d'una mostra de $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$ reduïda i posteriorment reoxidada	68
Figura F4.1. Estructures cristal·lines de tres composts hipotètics pertanyents a la sèrie $(\text{A}_{1-x}\text{A}'_x)_n(\text{Cu}_{1-y}\text{Ti}_y)_n\text{O}_{3n-z}$ (Ex: $\text{LnBa}_2\text{Cu}_2\text{TiO}_8$, $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ i $\text{Ln}_3\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_3\text{O}_{14}$)	74
Figura F4.2. Difractogrames corresponents a mostres de composició nominal $\text{Ln}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_2\text{TiO}_{8,\delta}$ ($x = 0, 1$ i $\text{Ln} = \text{La}, \text{Eu}$)	80

Figura F4.3. Difractogrames dels productes de la reacció entre Y_2O_3 , $SrCO_3$, CuO i TiO_2 a diferents temperatures entre $980^\circ C$ i $1100^\circ C$	83
Figura F4.4. Susceptibilitat magnètica de la mostra de composició nominal $YSr_2Cu_2TiO_{8.8}$ oxigenada a $500^\circ C$	84
Figura F4.5. Fotografia de difracció d'electrons i imatge de baixa resolució en un cristall de composició aproximada $Y_{0.9}Sr_{2.2}Cu_{2.7}Ti_{0.4}O_{8.8}$ (eix de zona [100])	85
Figura F4.6. Difractograma de raigs X de $YSr_2Cu_{2.7}Ti_{0.3}O_{8.8}$ pur sintetitzat a $1035^\circ C$	86
Figura F4.7. Estructura cristal·lina de $YSr_2Cu_{2.7}Ti_{0.3}O_{8.8}$ ($\delta=1$)	87
Figura F4.8. Representació de l'invers de la susceptibilitat magnètica de $YSr_2Cu_{2.7}Ti_{0.3}O_{6.94 \pm 0.03}$ envers la temperatura	88
Figura F4.9. Susceptibilitat magnètica de $YSr_2Cu_{2.7}Ti_{0.3}O_{7.06 \pm 0.03}$ (Field cooling i Zero Field Cooling)	89
Figura F5.1. Diferents estructures hipotètiques que podrien resultar de la substitució d'un ió La(III) per un ió Ba(II) en La_2CuTiO_6	96
Figura F5.2. Estructura de: $Ln_2Ba_2Cu_2Ti_2O_{11}$, $Gd_2CaBa_2Ti_2Cu_2O_{12}$ i $Gd_{2-x}Ce_x(Ba_2Gd)Ti_2Cu_2O_{13}$	98
Figura F5.3. Difractogrames de $La_{2-x}Ba_xCuTiO_{6.8}$	100
Figura F5.4. Difractogrames del producte de la reacció a $900^\circ C$ de les mostres de composició nominal $Ln_2Ba_2Cu_2Ti_2O_{11}$	102
Figura F5.5. Difractogrames del producte de la reacció a $1000^\circ C$ de les mostres de composició nominal $Ln_2Ba_2Cu_2Ti_2O_{11}$	103
Figura F5.6. Difractogrames de $Ln_2Ba_2Cu_2Ti_2O_{11}$ obtinguts a $1100^\circ C$	105

- Figura F5.7. Difractogrames del producte de la reacció a 1100°C de les mostres de composició nominal $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ durant diferents períodes de temps 108
- Figura F5.8. Difractogrames del precursor sol-gel inicialment i després de diferents tractaments tèrmics 110
- Figura F5.9. Difractogrames del producte de la síntesi de les mostres de composició nominal $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11+\delta}$ a partir d'un precursor sol-gel 111
- Figura F5.10. Imatges de microscòpia electrònica de transmissió de $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11+\delta}$ obtinguts via sol-gel 113
- Figura F5.11. Fotografia de difracció d'electrons d'un agregat de partícules de $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11.2}$ obtingut via sol-gel 114
- Figura F5.12. Fotografia de difracció d'electrons corresponent l'eix de zona $[210]_p$ d'un cristallet de $\text{Nd}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ obtingut via sol-gel 115
- Figura F5.13. Afinament Rietveld del difractograma de raigs X de pols de $\text{Eu}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ 121
- Figura F5.15. Difractogrames de raigs X calculats per a $\text{Tb}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ (models amb ordre i desordre total de cations) 123
- Figura F5.16. Estructura cristal·lina de $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ 128
- Figura F5.17. Fotografies de difracció d'electrons de les mostres $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ (eixos de zona: $[001]_p$ i $[100]_p$) 130
- Figura F5.18. Fotografies de difracció d'electrons corresponents a l'eix de zona $[310]_p$ per a $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ 132
- Figura F5.19. Fotografies de difracció d'electrons corresponents a cristalls formats per dominis amb els eixos c orientats a 90° 136

Figura F5.20. Difractogrames de neutrons calculats per a diferents models hipotètics d'ordenació dels ions La/Ba i Cu/Ti en $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$	138
Figura F5.21. Afinament Rietveld del difractograma de neutrons de pols de $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$	140
Figura F5.22. Representació esquemàtica d'una interfase entre dominis ordenats en $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$	140
Figura F5.23. Difractogrames de neutrons calculats per a diferents models hipotètics d'ordenació dels ions Nd/Ba i Cu/Ti en $\text{Nd}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$	144
Figura F5.24. Afinament Rietveld del difractograma de neutrons de pols de $\text{Nd}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$	145
Figura F5.25. Estructura cristal·lina obtinguda per afinament de les dades de difracció de neutrons de $\text{Nd}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$	146
Figura F5.26. Esquema de quatre models estructurals per a $\text{Tb}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ amb diferents combinacions del sentit de gir dels octaedres i les piràmides	152
Figura F5.27. Afinament Rietveld del difractograma de neutrons de pols de $\text{Tb}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$	154
Figura F5.28. Estructura cristal·lina de $\text{Tb}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ obtinguda per afinament Rietveld de les dades de difracció de neutrons	157
Figura F5.29. Variació dels paràmetres de cel·la de $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ amb el radi del lantànid	160
Figura F5.30. Variació del grau de distorsió tetragonal de $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ amb el radi del lantànid	161
Figura F5.31. Representació de les distàncies d'enllaç Cu-O _{eq} i Cu-O _{ax} envers el radi iònic del lantànid per a $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$	162

- Figura F5.32. Fotografies de microscòpia electrònica d'alta resolució
per a $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ (eixos de zona $[001]$ i $[100]_p$) 163
- Figura F5.33. Imatge d'alta resolució d'un cristall de $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$
on s'observa el grau de desordre 165
- Figura F5.34. Imatges d'alta resolució corresponents a dominis
orientats a 90° en $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ 166
- Figura F5.35. Imatges calculades per a $\text{Tb}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ amb un gruix
del cristall de 3.9nm i diferents valors de desenfocament 167
- Figura F5.36. Imatges d'alta resolució experimental
i calculada, i fotografia de difracció d'electrons
per a $\text{Tb}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ (eix de zona $[100]_p$) 168
- Figura F5.37. Imatge d'alta resolució de $\text{Eu}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ (eix de zona $[110]_p$). 169
- Figura F5.38. Imatge d'alta resolució i fotografia de difracció
d'electrons i difracció òptica d'un altre cristall
d' $\text{Eu}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ (eix de zona $[\bar{3}10]_p$) 170
- Figura F5.39. Imatge d'un cristall de
 $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ rectangular i ben format 173
- Figura F5.40. Fotografies de difracció d'electrons corresponents
a l'eix de zona $[100]$ de diferents cristalls de $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ 174
- Figura F5.41. Diagrames de difracció de raigs X de pols de
 $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ sintetitzat durant 2, 11 i 17 dies a 1100°C 175
- Figura F5.42. Imatge de baixa resolució i fotografia de difracció
d'electrons (eix de zona $[100]$) de $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ amb 11 dies
de síntesi a 1100°C 176

Figura F5.43. Imatge d'alta resolució de $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ amb 17 dies de síntesi a 1100°C	177
Figura F5.44. Representació de l'invers de la susceptibilitat respecte la temperatura per a $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$	179
Figura F5.45. Representació del moment magnètic efectiu per àtom de coure respecte la temperatura per a $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$	179
Figura F5.46. Representació de l'invers de la susceptibilitat respecte la temperatura per a $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$ i $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$	180
Figura F5.47. Representació del moment magnètic efectiu per àtom de coure respecte la temperatura per a $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$ i $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$	181
Figura F5.48. Representació del moment magnètic efectiu per àtom de coure respecte la temperatura per a $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ obtingut per diferents mètodes	182
Figura F5.49. Representació d'un possible esquema de localització dels ions Cu(III) en $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11.2}$	183
Figura F6.1. Representació esquematitzada de totes les substitucions catióniques assajades en l'estructura de $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$	193
Figura F6.2. Difractogrames d'algunes de les substitucions catióniques realitzades actuant sobre el lantà	199
Figura F6.3. Difractogrames corresponents a $\text{Ln}_2\text{Ba}_{1.7}\text{K}_x\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11.8}$ obtinguts pel mètode ceràmic i via sol-gel	202
Figura F6.4. Difractogrames de les mostres de composició nominal $\text{Ln}_2\text{Ba}_{1.85}\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11.8}$	203
Figura F6.5. Difractogrames de les mostres de composició nominal $\text{Ln}_{2+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11.8}$ ($x=0.3$)	204

- Figura F6.6. Difractogrames $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{11-\delta}$ ($x=0.3$ per a $\text{M}=\text{Co}, \text{Sc}, \text{Al}$
i $x=0.15$ per a $\text{M}=\text{Cu}, \text{Zn}$) obtinguts pel mètode ceràmic a 1100°C 207
- Figura F6.7. Difractogrames de $\text{Nd}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{11-\delta}$ ($x=0.3$ per a $\text{M}=\text{Co}, \text{Al}$
i $x=0.15$ per a $\text{M}=\text{Cu}, \text{Zn}$) obtinguts pel mètode ceràmic a 1100°C 208
- Figura F6.8. Difractogrames de $\text{Eu}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{11-\delta}$ ($x=0.3$ per a $\text{M}=\text{Co}, \text{Al}$
i $x=0.15$ per a $\text{M}=\text{Cu}, \text{Zn}$) obtinguts pel mètode ceràmic a 1100°C 209
- Figura F6.9. Difractogrames de $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_{2.15}\text{Ti}_{1.85}\text{O}_{11-\delta}$, $\text{Eu}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$
i la mostra de composició nominal $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$
(síntesi via sol-gel) 210
- Figura F6.10. Representació dels paràmetres de cel·la respecte el
radi iònic del lantànid per als derivats de $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$
obtinguts amb substitució catiònica 218
- Figura F6.11. Representació de l'invers de la susceptibilitat respecte
la temperatura, dels derivats de $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ obtinguts amb
substitució catiònica 220
- Figura F6.12. Representació del moment magnètic efectiu respecte la
temperatura, dels derivats de $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ obtinguts amb
substitució catiònica 221
- Figura F6.13. Esquema de l'estructura dels òxids $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ amb
les posicions atòmiques etiquetades 222
- Figura F6.14. Representació en escala logarítmica dels valors de resistivitat
a temperatura ambient i a 77K per a $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_{2.15}\text{Ti}_{1.85}\text{O}_{11-\delta}$ 225
- Figura F6.15 Termogrames dinàmics de $\text{Ln}_{2.3}\text{Ba}_{1.7}\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11-\delta}$
($\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}$, $\delta\approx 0.15$) sota fluxe d'argó 227
- Figura F6.16. Termogrames dinàmics de $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_{2.15}\text{Ti}_{1.85}\text{O}_{11-\delta}$
($\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}$ i Eu , $\delta\approx 0.15$) sota fluxe d'oxigen 229

Figura F6.17. Representació de l'invers de la susceptibilitat i el moment magnètic efectiu per a $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_{2.15}\text{Ti}_2\text{O}_{11.8}$ abans i després dels tractaments d'oxidació 233

Figura F6.18. Representació esquematitzada de les estructures de: $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$, $\text{LnA}_2\text{Cu}_2\text{MO}_8$ i $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ 236

Figura F7.1. Esquemes d'ordre en capes i en tres dimensions en $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$, on s'assenyalen els diferents "entorns de coordinació" de l'ió òxid 245

Figura F7.2 Esquema de l'estructura de $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$ (perovskita amb vacants d'oxigen) 249

Figura F7.3 Esquema de l'estructura de $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ (perovskita amb vacants d'oxigen) 250

Figura F7.4 Esquema de l'estructura de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ (perovskita amb vacants d'oxigen) 250

Figura F7.5. Esquema de les estructures de: $\text{YSr}_2\text{Cu}_2\text{GaO}_7$, $\text{Ca}_4\text{Fe}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ i $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$, que presenten diferents ordenacions de les vacants d'oxigen 251

Figura F7.6 Esquema de l'estructura de l'òxid $\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$ (perovskita amb vacants d'oxigen) 252

Figura F7.7. Esquema d'hipotètiques combinacions estructurals que contenen piràmides CuO_5 i també piràmides VO_5 254

Figura F7.8 Esquema de les estructures cristal·lines de: $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$, $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ i $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ 261

ÍNDIX DE TAULES

- Taula T3.1. Paràmetres de cel·la i grau de distorsió de $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$ sintetitzat mitjançant diferents mètodes i a diferents temperatures 54
- Taula T3.2. Paràmetres atòmics de $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$ (sintetitzat a 1400°C) obtinguts per afinament Rietveld de les dades de difracció de neutrons de pols 58
- Taula T3.3. Distàncies i angles d'enllaç de $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$ (sintetitzat a 1400°C) obtinguts per afinament Rietveld de les dades de difracció de neutrons de pols 58
- Taula T3.4. Paràmetres atòmics obtinguts de $\text{La}_2\text{CuTiO}_{6.06}$ (sintetitzat a 675°C via sol-gel) obtinguts per afinament Rietveld de les dades de difracció de neutrons de pols 60
- Taula T3.5. Distàncies i angles d'enllaç obtinguts en $\text{La}_2\text{CuTiO}_{6.06}$ (sintetitzat a 675°C via sol-gel) obtinguts per afinament Rietveld de les dades de difracció de neutrons de pols. 60
- Taula T3.6. Valors de β , C i el coeficient de correlació r, obtinguts en l'ajust per mínims quadrats de $\ln\chi$ envers $\ln T$, corresponent a $\chi=C/T^\beta$ 64
- Taula T5.1. Paràmetres de cel·la de $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ sintetitzats pel mètode ceràmic 120
- Taula T5.2. Paràmetres atòmics de $\text{Eu}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ obtinguts per afinament Rietveld de les dades de difracció de raigs X de pols 124
- Taula T5.3. Paràmetres atòmics de $\text{Tb}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ obtinguts per afinament Rietveld de les dades de difracció de raigs X de pols 125

Taula T5.4. Distàncies d'enllaç seleccionades de $\text{Eu}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ obtingudes per afinament Rietveld de les dades de difracció de raigs X de pols	125
Taula T5.5. Angles d'enllaç seleccionats de $\text{Eu}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ obtinguts per afinament Rietveld de les dades de difracció de raigs X de pols	126
Taula T5.6. Distàncies d'enllaç seleccionades de $\text{Tb}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ obtingudes per afinament Rietveld de les dades de difracció de raigs X de pols	126
Taula T5.7. Angles d'enllaç seleccionats de $\text{Tb}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ obtinguts per afinament Rietveld de les dades de difracció de raigs X de pols	127
Taula T5.8. Paràmetres atòmics de $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ obtinguts per afinament Rietveld de les dades de difracció de neutrons de pols	141
Taula T5.9. Distàncies d'enllaç seleccionades de $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ obtingudes per afinament Rietveld de les dades de difracció de neutrons de pols	142
Taula T5.10. Angles d'enllaç seleccionats de $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ obtinguts per afinament Rietveld de les dades de difracció de neutrons de pols	142
Taula T5.11. Paràmetres atòmics de $\text{Nd}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ obtinguts per afinament Rietveld de les dades de difracció de neutrons de pols	147
Taula T5.12. Distàncies d'enllaç seleccionades de $\text{Nd}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ obtingudes per afinament Rietveld de les dades de difracció de neutrons de pols	147
Taula T5.13. Angles d'enllaç seleccionats de $\text{Nd}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ obtinguts per afinament Rietveld de les dades de difracció de neutrons de pols	148
Taula T5.14. Paràmetres atòmics de $\text{Tb}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ obtinguts per afinament Rietveld de les dades de difracció de neutrons de pols	154
Taula T5.15. Distàncies d'enllaç seleccionades de $\text{Tb}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ obtingudes per afinament Rietveld de les dades de difracció de neutrons de pols	155

Taula T5.16. Angles d'enllaç seleccionats de $Tb_2Ba_2Cu_2Ti_2O_{11}$ obtinguts per afinament Rietveld de les dades de difracció de neutrons de pols	156
Taula T5.17. Valors de resistivitat a temperatura ambient i a 77K per a $Ln_2Ba_2Cu_2Ti_2O_{11}$ obtinguts tant pel mètode ceràmic com via sol-gel	184
Taula T6.1. Resultats de l'anàlisi del contingut en potassi de $Ln_2Ba_{1.7}K_xCu_2Ti_2O_{11.8}$	201
Taula T6.2 Percentatges de Cu(III) en els òxids $Ln_2Ba_{1.7}K_xCu_2Ti_2O_{11.8}$ i $Ln_2Ba_2Cu_{2.15}Ti_{1.85}O_{11.8}$ obtinguts via sol-gel (anàlisi iodomètrica)	212
Taula T6.3. Taula de resultats de les anàlisi termogravimètriques realitzades sobre tots els derivats amb substitució catiònica de $Ln_2Ba_2Cu_2Ti_2O_{11}$	213
Taula T6.4 Paràmetres de cel·la obtinguts amb el programa CELREF de les mostres de la família $Ln_2Ba_2Cu_2Ti_2O_{11}$ amb substitució catiònica efectiva	216
Taula T6.5. Valors de resistivitat a temperatura ambient i a 77K per a $Ln_2Ba_2Cu_2Ti_2O_{11}$ i els derivats amb substitució catiònica	223
Taula T7.1 Tipus d'ordre i valors dels radis iònics i les càrregues dels ions B i B' en alguns òxids de fórmula general $AA'BB'O_6$	242

CAPÍTOL 1

Introducció

En aquest capítol es fa una breu introducció general al tema dels superconductors i els òxids de tipus perovskita; descrivint també els objectius inicials del treball de recerca recollit en aquesta memòria i els antecedents bibliogràfics en el moment d'iniciar-lo. La introducció més específica relacionada amb els diferents òxids sintetitzats i les estratègies per a llur obtenció es realitzarà al principi dels capítols corresponents, per tal de situar millor al lector en les diferents parts en les quals s'ha subdividit aquesta memòria.

1.1 SUPERCONDUCTORS D'ALTA TEMPERATURA. LA GÈNESI

La història de la superconductivitat i els materials superconductors corre paral·lela a la del segle XX. Des del descobriment d'aquest fenomen en el mercuri (temperatura crítica de 4.2K) per part del físic Kamerling-Onnes a Leiden (Holanda) l'any 1911, hom ha descobert molts altres materials amb aquesta propietat. Al mercuri, primer element superconductor descobert, van seguir-lo altres metalls i més tard diversos aliatges. Amb el temps, la llista de materials superconductors va anar-se ampliant per incloure altres composts, tals com òxids, sulfurs i seleniurs metàl·lics, entre ells les fases de Chevrel (1) ($M_xMo_6Ch_8$ $M=Pb,Cu$; $Ch=S,Se$; $T_c < 15K$) i els òxids $SrTiO_{3-x}$ ($T_c=0.2K$) (2), A_xWO_3 ($A=Na,K$; $T_c=1-4K$) (3-6), $Li_{1+x}Ti_{2-x}O_4$ ($T_c=12K$) (7, 8) $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ ($T_c=9-13K$) (9).

La revolució en aquest camp arribà l'any 1986 quan Bednorz i Müller varen publicar el seu treball sobre possible superconductivitat en òxids de coure ($La_{2-x}Ba_xCuO_4$ $T_c=30-40K$) (10), car representava un rècord de temperatura crítica, superant la de Nb_3Ge ($T_c=23.2K$). L'afortunada continuació de la investigació en aquests òxids laminars de tipus perovskita va donar lloc a una progressió vertiginosa que trencà aviat barreres de temperatura tan importants com la de líquefacció del nitrogen amb la síntesi de $YBa_2Cu_3O_{7.8}$ (11, 12) ($T_c=92K$). Posteriorment hom ha anat descobrint molts altres òxids contenint coure que presenten propietats superconductores, d'entre els quals cal destacar les sèries de bismut, tal·li, mercuri i més recentment coure (13-18), i en particular els composts $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+x}$ ($T_c=105K$) (19), $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10+x}$ ($T_c=125K$) (20, 21), $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ ($T_c=133K$) (22), essent aquest darrer el material massiu de temperatura crítica més elevada (pot arribar a 153K sota pressió (23)) conegut actualment. Aquests i altres cuprats superconductors es descriuen detalladament en nombroses revisions publicades sobre aquest tema (24-32).

Tots els materials superconductors presenten dues característiques essencials: resistència nul·la al pas del corrent elèctric, i la propietat d'excloure totalment els camps magnètics externs en l'estat superconductor (efecte Meissner), que equival a un comportament diamagnètic perfecte. Aquestes propietats desapareixen per sobre d'una certa temperatura (temperatura crítica, T_c), o quan es sotmet el material a una densitat de corrent superior a un valor crític (densitat de corrent crític, J_c) o bé a un camp magnètic per sobre d'un cert valor crític (H_c). Aquests valors són característics de cada un dels materials superconductors i tenen una gran importància a l'hora de considerar llurs aplicacions pràctiques. Els superconductors d'alta temperatura es diferencien dels superconductors clàssics en llurs valors característics de J_c i H_c , que són inferiors, però sobretot es diferencien radicalment en llurs *temperatures crítiques elevades* i en llur *composició i estructura*.

En absència d'una teoria de la superconductivitat amb capacitat predictiva, la cadena de relacions síntesi \rightarrow composició \rightarrow estructura \rightarrow propietats és purament empírica. Amb aquest treball hem volgut precisament contribuir a establir aquestes relacions, entre síntesi-estructura i també estructura-propietats en el camp de les perovskites complexes de coure.

1.2 PEROVSKITES, COURE I SUPERCONDUCTIVITAT D'ALTA T_c

Tots els superconductors d'alta T_c coneguts fins ara són òxids que contenen coure (en òxids sense coure la temperatura crítica màxima és de 30K en l'òxid $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ (33)). Llurs estructures són més o menys complexes però en tots els casos contenen fragments amb topologies típiques de l'estructura perovskita. Seguidament es fa una llista esquemàtica de la resta de característiques essencials que presenten:

* El coure es troba en un estat formal de valència mixta¹ (o dit d'una altra manera, cal un dopatge amb forats (p) o bé amb electrons (n) del compost per tal de que aquest esdevingui superconductor).

¹ Al llarg d'aquest treball es parla d'estats d'oxidació del coure com una simple forma de comptatge de càrregues, arbitrària però molt útil, sense pretendre implicar llur localització.

* La coordinació del coure és variable (pla-quadrada, piramidal, octaèdrica) però en l'estructura hom pot trobar sempre plans de composició CuO_2 , més o menys distorsionats, en els quals el coure és envoltat de quatre oxigen i cada oxigen de dos coures.

* L'estructura dels superconductors d'alta temperatura és bidimensional, factor que provoca una anisotropia en llurs propietats elèctriques i magnètiques. Normalment la bidimensionalitat es dóna en estructures formades per intercreixements entre capes de tipus perovskita (amb o sense vacants d'oxigen) i capes de diferent naturalesa estructural (de tipus NaCl o bé fluorita). És evident que aquests intercreixements són limitats als casos en els quals existeix una compatibilitat estructural entre ambdues capes. En el cas de capes de tipus perovskita i NaCl, aquesta compatibilitat es tradueix en que la distància d'enllaç M-O de la capa NaCl sigui aproximadament igual a $\sqrt{2} d_{\text{Cu-O}}$, car aquests enllaços formen un angle de 45° entre ells.

L'estructura perovskita sembla ésser, doncs, imprescindible en els superconductors d'alta temperatura; i la variabilitat de la seva composició fa que pugui ésser compatible amb capes de naturalesa ben diversa. La Figura F1.1 mostra l'esquema de les estructures d'alguns superconductors d'alta temperatura on pot observar-se com l'estructura perovskita n'és la pedra angular (veure també Figura F1.2), presentant intercreixements amb diferents tipus de capes. En aquest sentit, els òxids $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ i $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CuO}_2$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Pr}$) representen un cas especial, car podem considerar llurs estructures formades únicament per capes de tipus perovskita amb defecte d'oxigen; totes iguals en el cas de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CuO}_2$ (34) i de dos tipus diferents en $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$.

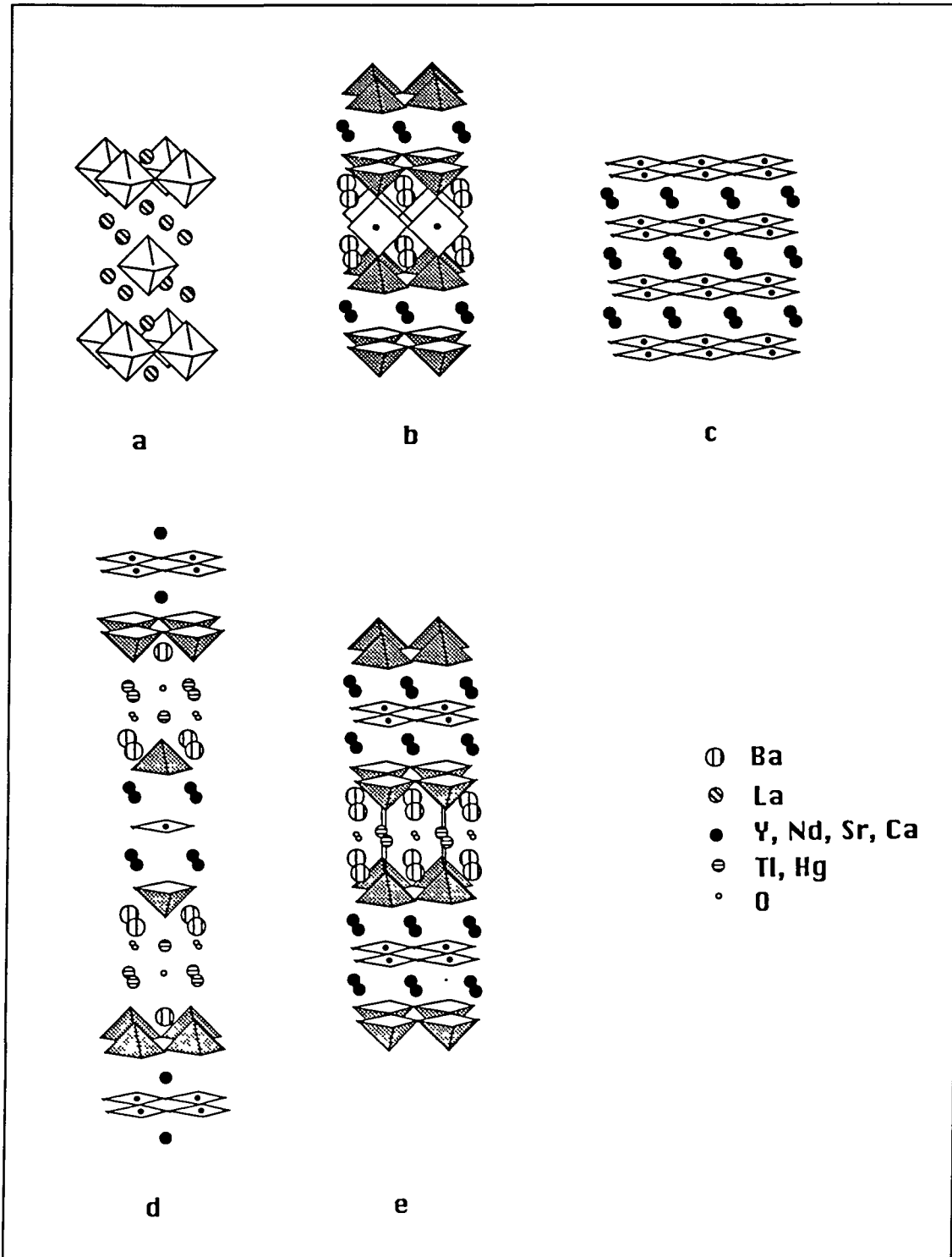


Figura F1.1. Esquema de l'estructura cristal·lina d'alguns superconductors: (a) $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, (b) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$, (c) $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_2$, (d) $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10.8}$ (e) $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8.8}$, on pot observar-se la presència en tots ells de capes de tipus perovskita juntament amb altres de diferent naturalesa estructural.

1.3 PEROVSKITES: DESCRIPCIÓ I VERSATILITAT ESTRUCTURAL

El mineral CaTiO_3 fou descobert l'any 1839 per G. Rose i anomenat perovskita en honor al mineralogista comte Lev Alexsevich Perovski, però la seva estructura no es determinà fins el 1957 (35). Aquest tipus de composts passà sense pena ni glòria fins que el 1945 es varen descobrir propietats ferroelèctriques en BaTiO_3 (36, 37) i una munió d'investigadors de diferents països centraren els seus esforços en l'estudi d'aquest tipus d'òxids. El nombre d'òxids amb estructura perovskita coneguts augmentà ràpidament; i es descobriren a més altres composts amb anions diferents de l'òxid que presenten també aquesta estructura, com ara carburs, nitrurs i hal·lurs (38-40). L'última gran revolució en el camp de les perovskites ha anat aparellada amb el descobriment de superconductivitat a alta temperatura en $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ (10).

1.3.1 Descripció i propietats de les perovskites

L'estructura perovskita cúbica es representa a la Figura F1.2 i conté els ions A (de mida més gran) amb coordinació² cuboctaèdrica i els ions B amb coordinació octaèdrica amb l'oxigen; essent precisament els octaedres BO_6 els que formen l'esquelet de l'estructura. L'estructura cúbica ideal té com a grup espacial el $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$, però la majoria de les perovskites conegudes poden presentar distorsions sobre aquesta simetria (38); de fet, fins i tot l'estructura de CaTiO_3 és ròmbica a temperatura ambient i no presenta simetria cúbica fins a temperatures superiors a 900°C . El requisit per a l'estabilitat de l'estructura perovskita (distorsionada o no) és l'existència d'un esquelet estable d'octaedres BO_6 compartint vèrtexs, de manera que la mida de l'ió B ha d'ésser adient per a aquesta coordinació i l'ió A ha de poder situar-se en les posicions cuboctaèdriques situades entre els octaedres. Goldschmidt (41) enuncià aquesta limitació geomètrica calculant un factor de tolerància t

$$t = (R_A + R_O) / (\sqrt{2} * (R_B + R_O))$$

on R_A , R_B i R_O són els radis iònics per A, B i l'oxigen amb nombres de coordinació XII, VI i II respectivament; de manera que per a l'estructura perovskita cúbica ideal $t=1$ (hi hauria contacte entre els ions A, B i O) mentre que l'estructura seria estable per a $0.75 < t < 1$.

² Si bé el caràcter de l'enllaç A-O és marcadament iònic, per conveniència ens referirem a la coordinació dels ions A, B i fins i tot O en un sentit geomètric ampli.

Aquesta simple expressió ha resultat molt útil a l'hora de buscar nous òxids amb aquesta estructura; car si dos ions A i B compleixen aquest requeriment, i a més són estables amb coordinació cuboctaèdrica i octaèdrica respectivament, és molt probable que puguin formar un òxid de fórmula ABO_3 .

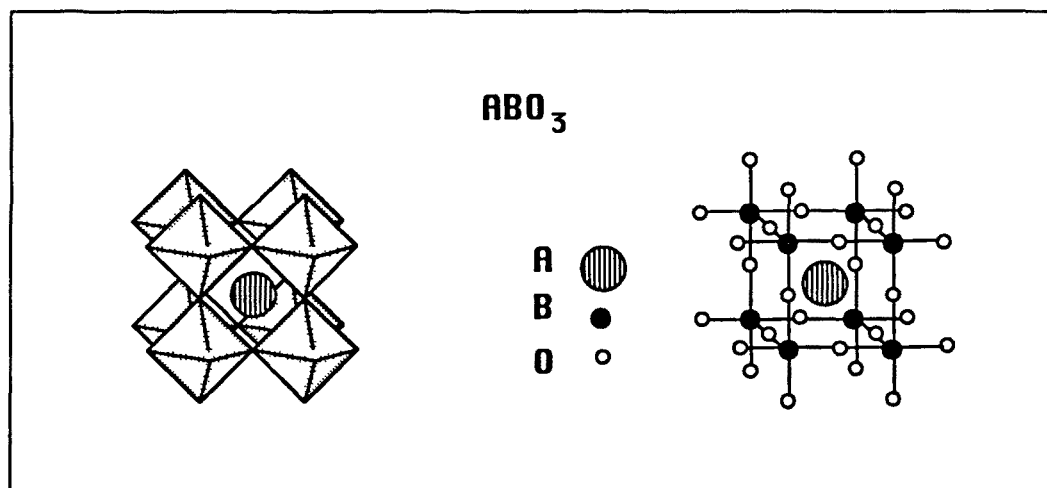


Figura F1.2. Dues representacions diferents de l'estructura perovskita ABO_3 . Els cations B, de mida petita, presenten coordinació octaèdrica amb l'oxigen mentre que la dels cations A, de mida més gran, és cuboctaèdrica.

La recerca en el camp de les perovskites ha donat fruit abundant, car s'han anat descobrint un gran nombre de propietats interessants en aquests composts que en possibiliten diferents aplicacions:

- * Catalitzadors: Alguns òxids amb estructura perovskita com ara $LaMO_3$ (on M és un metall de transició) han estat emprats com a catalitzadors en reaccions com ara l'oxidació del CO, la reducció d'òxids de nitrogen o bé l'oxidació de NH_3 entre d'altres (42).
- * Electrodes: Els bronzes de tungstè M_xWO_3 (M= Li, Na, K), per exemple, han estat emprats com a electrodes en cel·les de combustible (40) a causa de la seva capacitat per a la pèrdua/recuperació d'oxigen (reducció/oxidació).
- * Electrolits: Altres perovskites com $CaTi_{0.7}Al_{0.3}O_{3.5}$, han estat emprades com a electrolit en cel·les de combustible (43) gràcies a la seva conductivitat iònica.
- * Ferroelèctrics: Els cristalls de materials ferroelèctrics presenten un dipol elèctric fins i tot en absència de camp elèctric aplicat. En el cas de les perovskites, aquesta propietat és deguda al desplaçament de la subxarxa d'anions respecte la de cations i fou descoberta primer en $BaTiO_3$; però la presenten també altres perovskites com ara $KNbO_3$, $LiTaO_3$ o bé dissolucions sòlides com ara $Ba_{1-x}Pb_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 1$) (39, 40).

* Materials amb magnetorresistència gegant: Una propietat interessant de les perovskites que ha estat estudiada darrerament és la variació de la resistència al pas del corrent elèctric amb l'aplicació d'un camp magnètic. Com a exemple, $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ($A = \text{Ca}, \text{Ba}$) presenta una resistència tres ordres de magnitud inferior sota camp magnètic aplicat que en absència d'aquest (44-46).

* Superconductors: Algunes perovskites simples com ara SrTiO_{3-x} (2), A_xWO_3 ($A = \text{Na}, \text{K}$) (3-6), i $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ (9) presenten propietats superconductores amb temperatures crítiques moderades; tot i això la importància de l'estructura perovskita en el camp dels superconductors rau en la seva compatibilitat amb altres tipus d'estructura que possibilita l'obtenció de sistemes complexes com ara els esmentats a l'apartat anterior (veure també Figura F1.1), que presenten elevades temperatures crítiques.

En qualsevol cas, la riquesa estructural de la perovskita no es limita a la seva combinació amb altres estructures. La possibilitat de distorsions estructurals, com també d'incorporació de vacants d'A, B o bé oxigen en la xarxa perovskita, li dona una gran versatilitat estructural en ella mateixa (38-40).

1.3.2 Variants estructurals de la perovskita

L'estructura bàsica de la perovskita és la mare d'un ampli marge d'altres estructures relacionades que s'obtenen per combinació de distorsions estructurals, incorporació de vacants catióniques o bé anióniques, substitució dels diferents ions que la formen o bé intercreixement amb un altre tipus d'estructura.

La variabilitat estructural de les perovskites és immensa. De fet, les perovskites simples ABO_3 poden presentar moltes distorsions estructurals diferents depenent dels radis dels ions A i B; així com també canvis de simetria i transicions de fase. Sovint les estructures de baixa temperatura (i també baixa simetria) presenten propietats físiques diferents de les d'alta temperatura (cúbiques); i de fet moltes d'aquestes primeres tenen aplicació tecnològica. Els canvis que tenen lloc en les transicions de fase són bàsicament inclinacions dels octaedres BO_6 i/o bé desplaçament dels cations al llarg de certes direccions, que poden ser paral·leles (cristalls polars: piroelèctrics o bé piezoelèctrics) o bé antiparal·lels, de manera que el cristall segueix essent centrosimètric. Aquests aspectes no es comentaran perquè han estat estudiats amb detall al llarg dels anys i s'allunyen dels objectius del treball descrit en aquesta memòria.

A continuació es presenta una anàlisi "a priori" de la influència que tenen sobre l'ordre i la dimensionalitat de l'estructura perovskita dos factors que han constituït un dels eixos principals del present treball:

- * Introducció de diferents tipus de cations (A-A', B-B').
- * Generació de vacants d'oxigen.

1.3.2.1 Complexitat catiònica

Les posicions A i B en l'estructura de tipus perovskita poden ésser ocupades per més d'un tipus d'ió, que en el cas més simple de perovskites dobles anomenarem A-A' i B-B'. Aquest fet fa que puguin obtenir-se diferents superestructures depenent de quines siguin les proporcions A:A', B:B' i del model d'ordre (o bé desordre) que adoptin els diferents cations en l'estructura. En principi hom podria imaginar infinites combinacions estructurals, però curiosament, i com es discutirà amb més detall al Capítol 7, el nombre d'ordenacions diferents conegudes en aquest tipus de composts és més aviat petit. Per tal d'il·lustrar aquest fet considerarem l'ordenació dels ions B en les perovskites de fórmula general $A_2BB'O_6$ i $A_3BB'_2O_9$.

En el moment de començar aquest treball en perovskites de coure i titani, els tipus d'ordre caracteritzats en perovskites amb les fórmules generals esmentades, eren els mostrats a la Figura F1.3, que alhora eren també els únics considerats en la recerca de sistemes ordenats (39, 40, 47, 48).

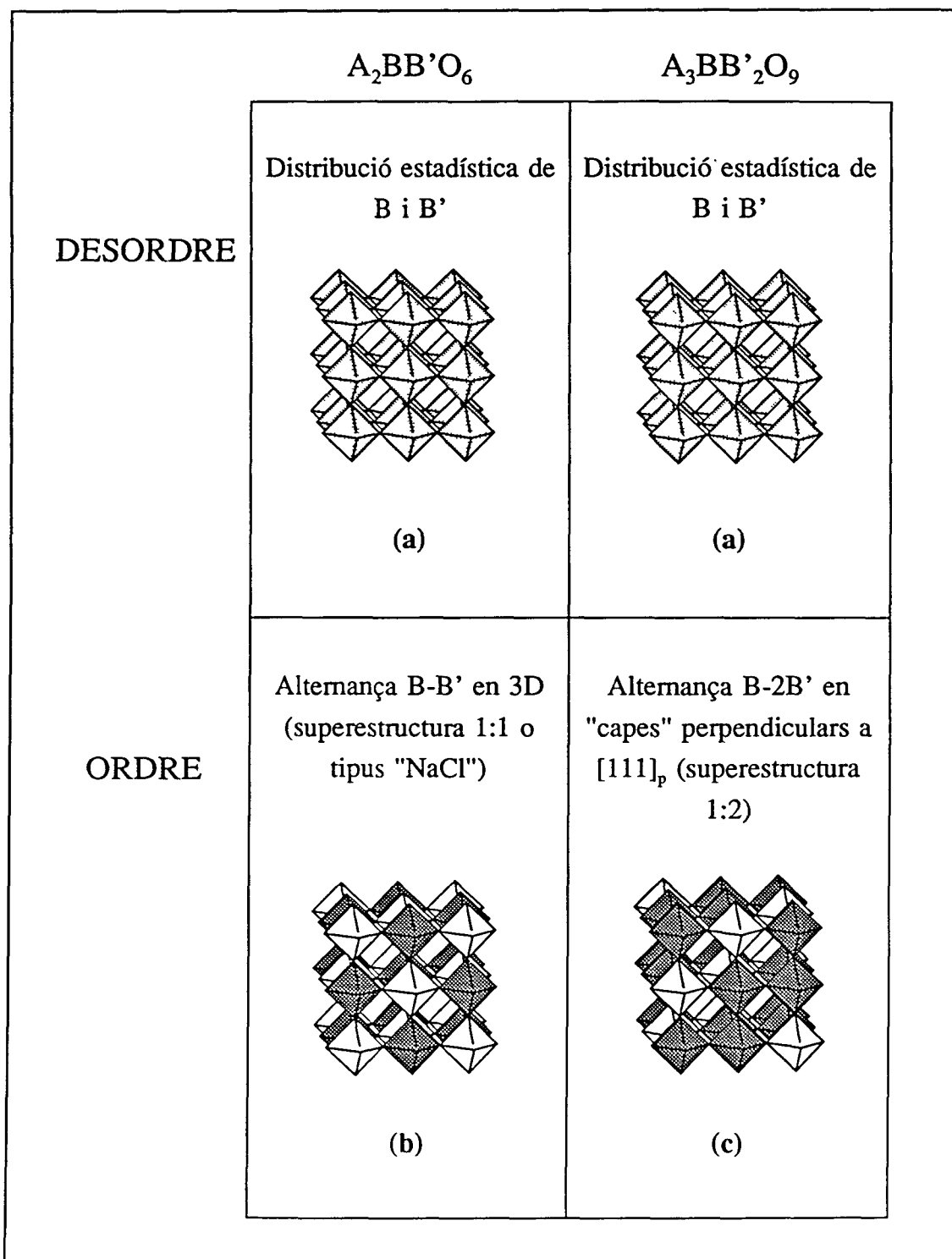


Figura F1.3. Esquemes d'ordre dels ions B i B' coneguts tradicionalment en perovskites de fórmula $A_2BB'O_6$ i $A_3BB'_2O_9$: (a) desordre total, (b) ordre 1:1, (c) ordre 1:2.

Aquest panorama, imposat per l'evidència experimental, augurava doncs un difícil camí en el nostre objectiu d'obtenir estructures totalment basades en la perovskita i amb segregació de capes contenint coure amb la topologia característica dels superconductors d'alta T_c .

1.3.2.2 Vacants d'oxigen

Si bé el nombre de diferents ordenacions catiòniques que és possible trobar en les estructures de tipus perovskita no és massa elevat, en el cas de l'ordre de vacants aniòniques en perovskites amb defecte d'oxigen es produeix una situació completament diferent. Hom coneix una gran quantitat de perovskites deficientes en oxigen que presenten estructures i graus de deficiència aniònica molt variats (49, 50); en la majoria de les quals s'observa una determinada ordenació de les vacants d'oxigen. De fet, el marge d'estructures sembla limitat només pel fet que els ions A i B han d'ocupar llurs posicions "perovskítiques". Depenent de la naturalesa i l'estat d'oxidació dels metalls poden existir diferents ordenacions de vacants per tal de satisfer diferents tipus de coordinació per als ions en l'estructura. Per exemple en el cas dels ions B hom pot passar de coordinació octaèdrica a piramidal, tetraèdrica, pla-quadrada o bé fins i tot a linial (per a metalls en estat d'oxidació baix) si s'introdueix en l'estructura el nombre adient de vacants situades en una posició determinada. La sistematització de les estructures existents és força complicada a causa de la varietat, car la majoria de perovskites amb vacants d'oxigen contenen més d'un tipus d'ió en les posicions A i B; fet que ajuda a determinar un o altre tipus d'ordre (veure Capítol 7). En general l'estructura perovskita ABO_x es coneix per a $2 \leq x \leq 3$ i les vacants d'oxigen se situen normalment en les direccions $[100]_p$, $[110]_p$ o bé en el pla $(001)_p$ (on el subíndex p representa una indexació referida a l'estructura d'una perovskita cúbica simple). Els patrons més simples de distribució de vacants d'oxigen s'esquematitzen a la Figura F1.4. Si considerem l'estructura ABO_3 com a formalment composta de "plans AO" i plans " BO_2 " veiem com les vacants poden situar-se en un o altre pla i seguint diferents disposicions, de manera que les coordinacions resultants dels ions A i B poden ésser molt diferents, tal i com es comentarà al Capítol 7.

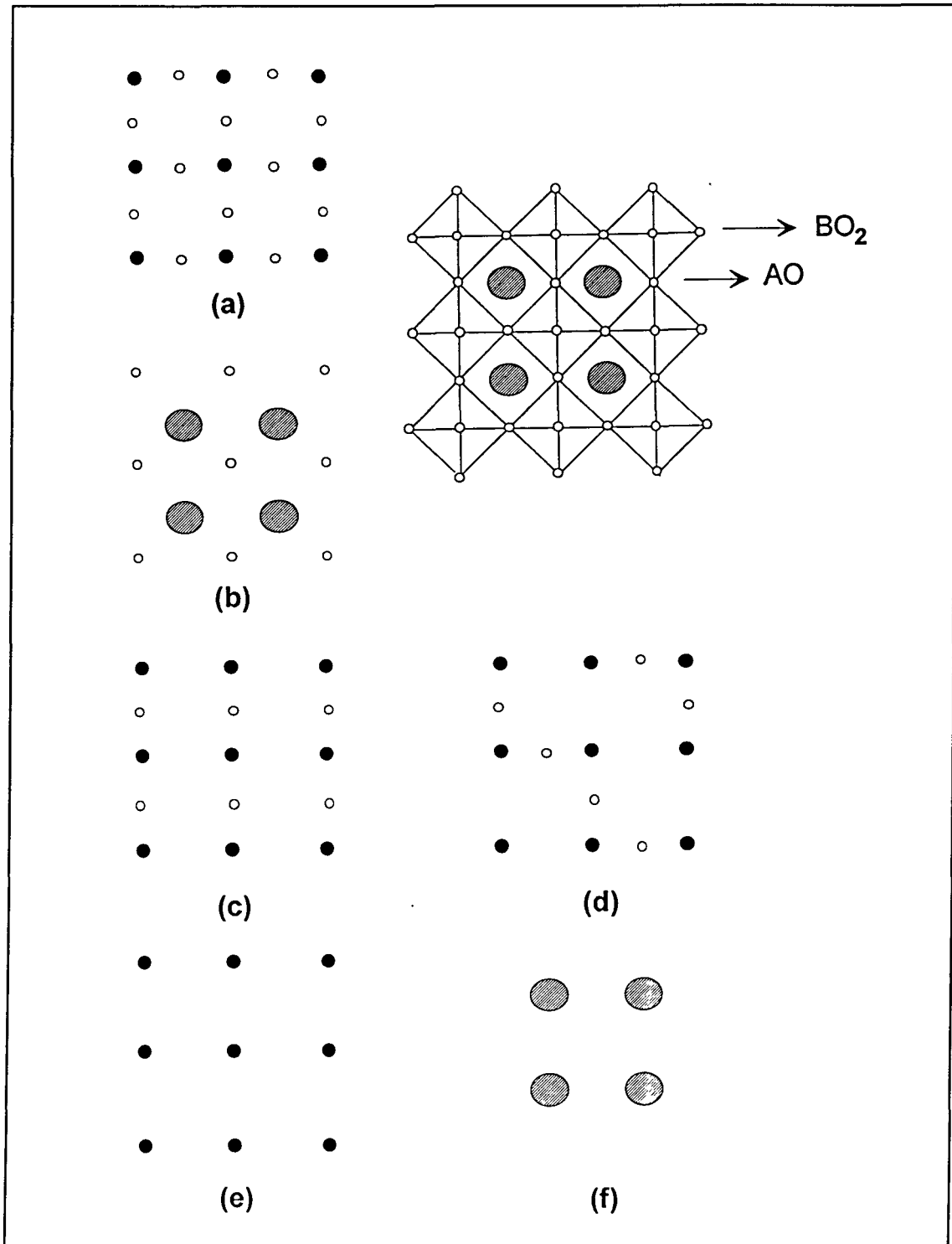


Figura F1.4. Esquema dels "plans" (a) BO₂ i (b) AO en l'estructura perovskita sense vacants i patrons d'ordenació de vacants d'oxigen en el "pla BO₂" seguint (c) la direcció [100]_p, (d) la direcció [110]_p i (e) el pla (001)_p i (f) en el "pla AO" seguint el pla (001)_p.

La combinació de "capes sense vacants d'oxigen" amb "capes deficientes en oxigen" de diferents tipus pot donar lloc a estructures tan diferents com ara les de $\text{LaSr}_2\text{Fe}_3\text{O}_8$ (51), $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ (52), SrCuO_2 (53, 54) i $\text{La}_4\text{Ca}_4\text{Cu}_4\text{O}_{20}$ (55) (veure Figura F1.5) i altres que es descriuran amb més detall al Capítol 7.

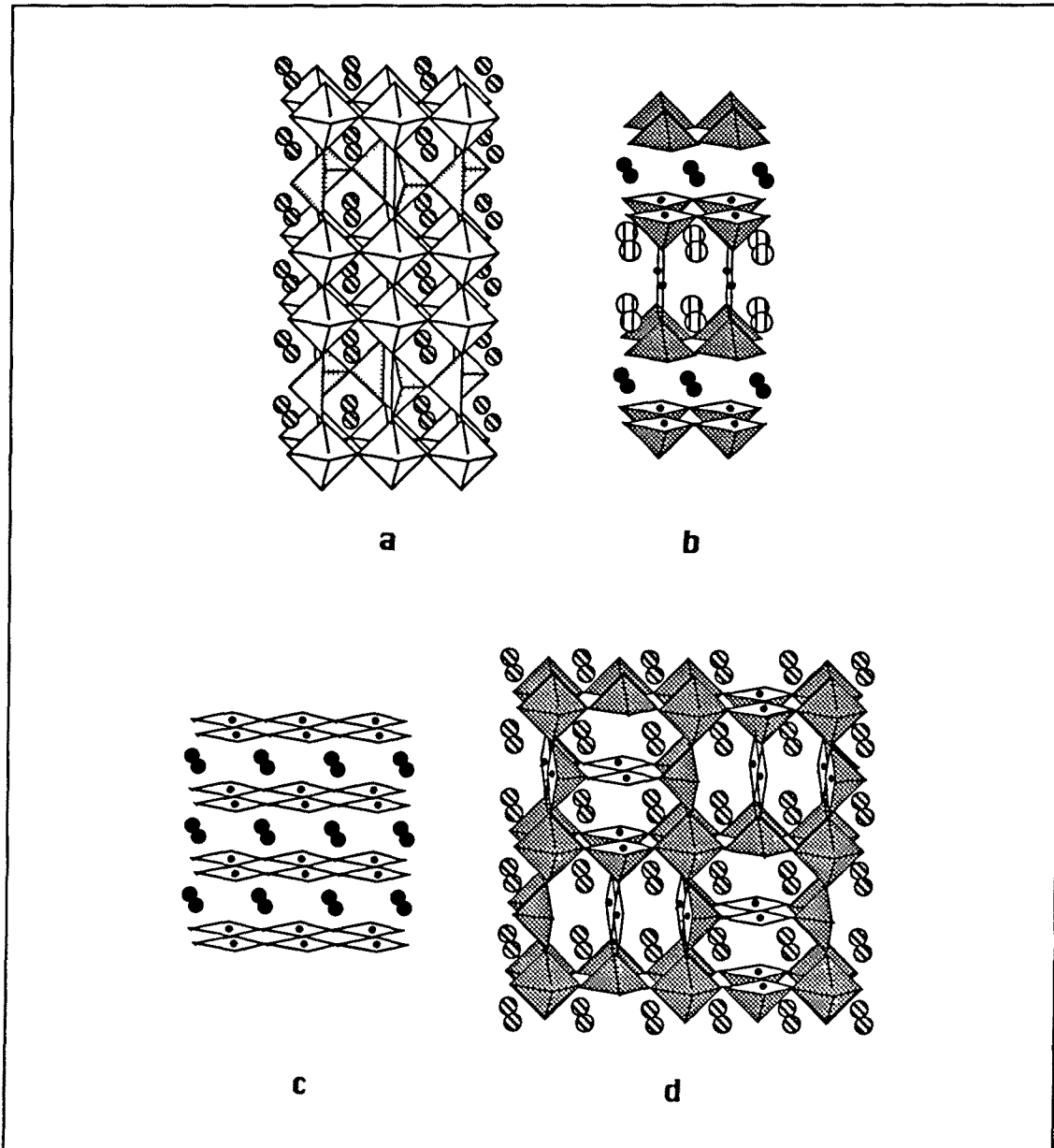


Figura F1.5. Esquema de les estructures cristal·lines de: (a) $\text{LaSr}_2\text{Fe}_3\text{O}_8$, (b) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$, (c) SrCuO_2 , i (d) $\text{La}_4\text{Ca}_4\text{Cu}_4\text{O}_{20}$. Totes elles són derivades de l'estructura perovskita amb graus i ordenacions diferents de vacants d'oxigen a causa de la diferent naturalesa química que presenten.

A primera vista podria, doncs, semblar que les vacants d'oxigen s'ordenen de manera capriciosa. Ara bé, la predicció d'estructures amb vacants d'oxigen és possible si hom té en compte els criteris cristal·loquímics que han de fer que la síntesi sigui possible i que tots els ions es trobin en entorns de coordinació adients. En aquest treball es descriu precisament la inducció de bidimensionalitat en una perovskita mixta contenint ions Cu(II) i Ti(IV) (Capítol 5).

Fins aquí hem considerat composts de tipus "purament perovskita"; grup al qual pertanyen els òxids estudiats en el treball de recerca que recull aquesta memòria. Ara bé, cal també recordar que la compatibilitat de les capes d'estructura perovskita amb capes de diferent naturalesa estructural dóna també lloc a una munió de composts diferents, entre els quals cal citar les sèries de Ruddlesden-Popper (56), les fases d'Aurivilius (57, 58) i també la majoria de superconductors d'alta temperatura coneguts (veure Figura F1.1).

1.4 PLANTEJAMENT INICIAL DEL TREBALL RECOLLIT EN AQUESTA MEMÒRIA

1.4.1 Objectius

En la recerca empírica de nous òxids superconductors d'alta temperatura, les característiques dels ja coneguts han servit generalment de base per a dissenyar-ne de nous. Això vol dir que hom ha intentat obtenir composts amb una determinada propietat, en aquest cas la superconductivitat, mitjançant el control de les característiques estructurals dels òxids sintetitzats. Aquest tipus d'investigació prospectiva s'ha centrat tradicionalment en fases de tipus perovskita amb coure i intercreixements de naturalesa química ben diversa però sempre centrats en els tipus estructurals "NaCl" i "fluorita".

La idea general sobre la qual es centra el present treball es basa en considerar altres possibilitats de blocs estructurals per a l'alternança amb les capes perovskita Cu-O. En una primera hipòtesi de treball, la separació buscada pot venir donada per la creació d'altres capes, també tipus perovskita, però constituïdes per altres metalls i sempre estructuralment compatibles amb les de coure. És a dir, es planteja el disseny de noves fases, derivades completament de l'estructura perovskita, en les quals dos metalls diferents s'ordenin per a formar capes, ja sigui espontàniament o bé mitjançant procediments de síntesi alternatius.

Tal com s'ha indicat abans, una primera característica que ha de tenir qualsevol capa M-O per tal d'aspirar a formar intercreixements amb capes perovskita de coure és la de ser-hi estructuralment compatible. Això implica que les separacions metall···· metall han d'ésser comparables en totes dues capes, o dit d'una altra manera, que cal que les cel·les unitat de cada espècie tinguin dimensions anàlogues. A més, les capes en qüestió han d'ésser capaces d'actuar com a dipòsit de càrrega. Els elements de transició dels grups 4, 5 i 6, des del titani fins el tungstè, compleixen bé aquests dos requeriments fonamentals. Aquest fet es manifesta, per exemple, en la formació de perovskites de titani amb una cel·la unitat de 3.92 Å (LaTiO_3) i de 3.904 Å (SrTiO_3), que són estructuralment compatibles amb les capes CuO_2 . Aquests metalls tendeixen a més a donar lloc fàcilment a sistemes de valència mixta, cosa que els fa adients per a la formació de possibles dipòsits de càrrega. Aquests metalls compleixen també altres condicions desitjables com ara el diamagnetisme en el seu estat d'oxidació màxim. Després de dur a terme assaigs preliminars d'obtenció de perovskites mixtes de coure i diferents metalls dels grups 4, 5 i 6 hom decidí centrar-se en l'estudi del sistema coure-titani; car en els altres casos la gran estabilitat dels òxids ternaris Ln-M-O dificultava l'obtenció de sistemes mixtes coure-metall (59).

En aquest treball es presenta, doncs, la investigació original duta a terme per al desenvolupament de perovskites mixtes de coure i titani. En vista de la improbabilitat d'una segregació en capes d'una perovskita mixta tridimensional Cu-Ti (només es coneix un òxid amb aquesta estructura, $\text{La}_2\text{CuSnO}_6$ (60)), es va decidir realitzar un treball de recerca en dues direccions per a l'obtenció de perovskites mixtes laminars: d'una banda es tractaria d'assajar mètodes alternatius de síntesi amb la intenció de comparar les fases obtingudes amb les resultants del mètode ceràmic tradicional, mentre que la segona opció per al desenvolupament de la bidimensionalitat seria la síntesi de perovskites amb vacants d'oxigen. En aquest cas la bidimensionalitat aniria segurament acompanyada d'una segregació del coure i el titani en capes diferents de l'estructura. Un cop obtingut el tipus d'estructura desitjat caldria caracteritzar-la en profunditat i realitzar diferents assaigs de dopatge per tal d'intentar induir-hi propietats superconductores.

Els resultats obtinguts són molt satisfactoris: s'ha assolit la síntesi d'una perovskita mixta tridimensional $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$, que presenta el coure i el titani desordenats; característica que no ha estat possible de modificar mitjançant l'ús de mètodes de síntesi alternatius però sí a partir de la inducció de vacants d'oxigen en l'estructura. Aquesta inducció de vacants s'ha realitzat per substitució parcial de La(III) per Ba(II) i ha donat lloc a l'obtenció d'una nova família d'òxids laminars $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ (Ln= La, Nd, Eu, Tb) en els quals el coure

i el titani es troben efectivament segregats en diferents capes de l'estructura. D'altra banda s'han realitzat múltiples assaigs de dopatge d'aquests òxids, en els quals la variació de l'estat d'oxidació del coure per a l'obtenció de sistemes de valència mixta ha resultat ésser una tasca difícil; no aconseguint-se cap sistema superconductor. En canvi, els intents d'obtenció d'òxids laminars amb una relació Cu:Ti 2:1 sí que han permès l'aïllament d'un òxid superconductor si bé que aquest presenta un percentatge molt baix de titani en l'estructura ($\text{YSr}_2\text{Cu}_{2.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_{8.8}$) que és anàloga a la de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$.

1.4.2 Antecedents bibliogràfics

A l'inici del treball recollit en aquesta memòria no hi havia gairebé cap publicació referent a perovskites mixtes de coure i titani bidimensionals. Només es coneixien treballs sobre substitucions del coure per diferents metalls en l'estructura de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ (61-76) que només en algun cas pretenien arribar fins el límit d'estequiometria $\text{YBa}_2\text{Cu}_2\text{MO}_x$. D'altra banda, l'únic sistema conegut aleshores contenint coure i un metall de transició i basat només en l'estructura perovskita era $\text{LnA}_2\text{Cu}_3\text{MO}_8$ (on Ln= lantànid, A= alcalinoterri i M= Nb, Ta) (77-81). Aquest sistema, d'estructura similar a $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ (veure Figura F1.6) no havia però donat lloc a l'obtenció de propietats superconductores; a causa segurament, i com es comentarà al llarg d'aquest treball, a dificultats en la inducció de valència mixta per al coure.

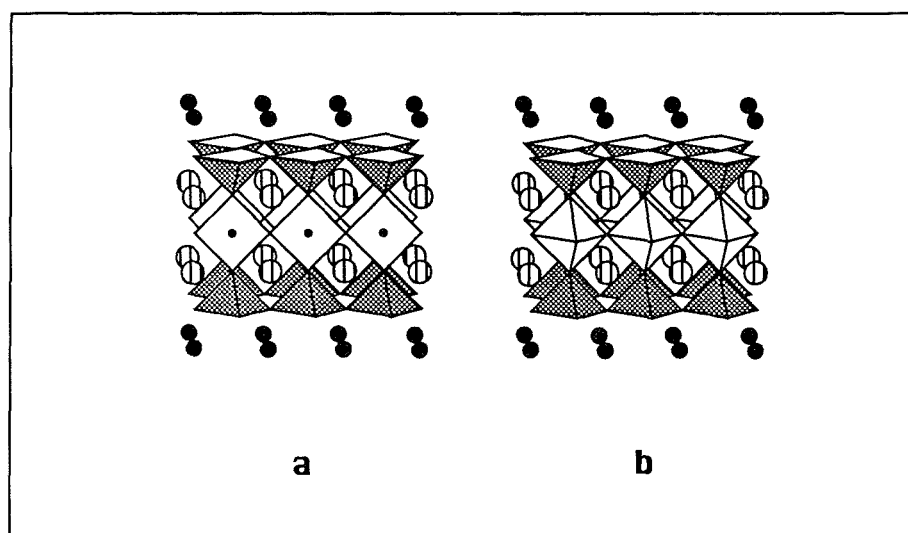


Figura F1.6. Esquema de les estructures cristal·lines de (a) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ i (b) $\text{LnA}_2\text{Cu}_3\text{MO}_8$ (on Ln= lantànid, A= alcalinoterri i M= Nb, Ta), on pot observar-se la similitat entre elles.

CAPÍTOL 2

Tècniques Experimentals

En aquest capítol es pretén descriure amb detall les tècniques experimentals emprades en la síntesi i estudi dels òxids objecte d'aquesta tesi doctoral. (Òbviament, hom farà referència a aquestes tècniques posteriorment i al llarg de tota la memòria, sense fer-ne però la descripció minuciosa i acurada que es fa en aquests apartats). Donada la varietat de tècniques utilitzades, hem cregut convenient de classificar-les, en dos grans grups: tècniques de preparació i tècniques de caracterització. Excepte en els casos en què s'indica específicament, els aparells utilitzats pertanyen a l'Institut de Ciència de Materials de Barcelona, on s'ha desenvolupat pràcticament la totalitat del treball experimental recollit en aquesta memòria.

2.1 TÈCNIQUES DE PREPARACIÓ

2.1.1 Síntesi

El treball de síntesi dels òxids estudiats implica reaccions químiques que tenen lloc amb tractaments tèrmics a alta temperatura i en algun cas excepcional també a alta pressió. Les reaccions dutes a terme a pressió atmosfèrica s'han realitzat en dos tipus de forns: forns tubulars amb una temperatura màxima de treball de 1100°C i que poden operar sota atmosfera dinàmica de gas; i mufles ($T_{\max} = 1100^{\circ}\text{C}$ i 1400°C). Tots aquests forns estan provists de controladors de temperatura EURO THERM model 818 que permeten la programació de fins a vuit seqüències tèrmiques. Les síntesi a alta pressió s'han realitzat a l'Institut für Anorganische Chemie der Universität Bonn (Alemanya), en autoclaus d'acer tancats, que es descriuran més endavant, col·locats dins de forns tubulars de temperatura màxima de treball igual a 800°C.

2.1.1.1 Síntesi ceràmica

La barreja de reactius en proporció estequiomètrica (normalment per a donar lloc a 1g de producte) ha estat mòlta en tots els casos a mà en un morter d'àngata per tal d'homogeneïtzar-la. En els casos en què la reacció no havia de donar lloc a desprendiment de gasos se n'ha fet una pastilla per tal d'augmentar el contacte entre els grans i afavorir així

la difusió. Quan algun dels reactius era un carbonat, el tractament tèrmic s'ha començat sempre amb una primera etapa de dues hores a 900°C per tal d'afavorir la seva descomposició per donar lloc a l'òxid corresponent. Les rampes d'escalfament i refredament han estat típicament de 100°C/h. La temperatura i el temps total de cada síntesi varien segons el sistema de què es tracti i sovint s'ha repetit el tractament tèrmic diverses vegades, movent la mostra entre elles per tal de renovar la interfase entre els grans dels reactius i afavorir així llur difusió. El seguiment de la reacció s'ha fet mitjançant difracció de raigs X de pols. Per a totes les reaccions s'han emprat gresols d'alúmina sinteritzada ALSINT (99.7% Al₂O₃).

Els òxids (La₂O₃, Y₂O₃, Nd₂O₃, Eu₂O₃, CuO, TiO₂ (anatasa), Co₃O₄, Cr₂O₃, Al₂O₃, MoO₃, CeO₂, ZnO i Sc₂O₃) i carbonats (K₂CO₃, CaCO₃, BaCO₃, SrCO₃ i Tb₂(CO₃)₃ · 2.63 H₂O) utilitzats com a reactius són productes Aldrich, Merck o Baker amb una puresa >99.9%; en les síntesi sota alta pressió d'oxigen s'ha fet servir BaO₂ com a reactiu¹. Els gasos emprats (O₂, Ar i barreja Ar/H₂ al 5% v/v) tenen una puresa del 99.995% i han estat subministrats per Carburos Metálicos.

Els carbonats de bari i estronci han estat tractats a l'estufa a 140°C abans d'utilitzar-los per tal d'assegurar que fossin anhidres, i els òxids de terres rares han sofert un tractament a 1000°C durant 12h previ al seu ús per tal de deshidratar-los i descarbonatar-los assegurant així la seva puresa (82).

L'òxid La₂CuO₄, emprat com a precursor en algunes reaccions, ha estat sintetitzat pel mètode ceràmic partint de CuO i La₂O₃ a 1050°C en tres etapes de 24h (83).

2.1.1.2 Síntesi sol-gel

Per a la síntesi sol-gel de La₂CuTiO₆ i de les mostres corresponents al sistema Ln₂Ba₂Cu₂Ti₂O_{11.8} s'ha partit d'una dissolució de Ti(C₃H₇O)₄ (Fluka) en 50 ml de 1-propanol a la qual han estat afegits Ln(NO₃)₃ · n H₂O (La, Nd: n=6, Eu, Tb: n=5) (Aldrich) i Cu(NO₃)₂·3H₂O (Merck) escalfant a 40°C fins a la total dissolució dels nitrats. El resultat n'és una dissolució blava. En els casos en què l'òxid a sintetitzar contenia bari, a aquesta

¹ Sintetitzat a l'Inst. für Anorganische Chemie (Bonn) per oxidació amb H₂O₂ al 3% d'una dissolució de Ba(OH)₂ en aigua bidestil·lada i en atmosfera lliure de CO₂. El BaO₂ resultant de la síntesi és octahidratat i s'asseca al buit a 80°C per tal d'obtenir el producte anhidre, que es caracteritza per difracció de raigs X, espectroscòpia Raman i ATG-DTA.

dissolució se n'hi ha afegit una de BaCO_3 en CH_3COOH 17M. El resultat de l'addició és una ràpida gelificació de la mescla. Aquesta mescla (gelificada o no segons el cas) resultant ha estat evaporada a sequetat en un bany d'oli entre 160 i 190°C. Com a resultat en el cas de $\text{La}_2\text{CuTiO}_{6.8}$ s'ha obtingut un sòlid verd homogeni i amorf (no dóna lloc a cap pic en difracció de raigs X de pols) que ha estat emprat com a precursor. En el cas de $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11.8}$, el sòlid precursor resultant presenta color blau turquesa i el seu diagrama de difracció de raigs X indica la presència de composts cristal·lins, que no han pogut ésser identificats però que segurament corresponen a acetats mixtes dels metalls utilitzats. Els reactius han estat emprats en proporció estequiomètrica per a obtenir la quantitat de precursor per a donar lloc a 1.5g d'òxid. Per als intents de síntesi de $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_{11.8}$, la quantitat adient de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ s'ha dissolt en 1-propanol conjuntament amb els nitrats de coure i lantànid i $\text{Ti}(\text{OPr})_4$, dissolució a la qual hem afegit la de BaCO_3 en CH_3COOH 17M. En el cas de $\text{Ln}_2\text{Ba}_{1.7}\text{K}_x\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11.8}$, la quantitat adient de K_2CO_3 ha estat dissolta, juntament amb BaCO_3 , en CH_3COOH 17M; i aquesta dissolució s'ha barrejat amb la de 1-propanol que contenia la resta d'elements.

Els precursors sol-gel han estat tractats posteriorment en forns tubulars per donar lloc als òxids desitjats. En el cas de $\text{La}_2\text{CuTiO}_{6.8}$ el tractament es realitza a 675°C a l'aire. En canvi, per als òxids pertanyents a la família $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11.8}$ la síntesi es realitza a 750°C i sota flux d'oxigen. En aquest darrer cas, el precursor es tracta prèviament a 225°C durant 8h per tal d'evitar la seva piròlisi i combustió violenta; tant l'escalfament a 225°C com a 750°C es realitzen a una velocitat de 50°/h. Síntesi sol-gel amb processos tèrmics similars, és a dir, amb velocitats d'escalfament lentes i tractaments previs a temperatures inferiors a 350°C s'han descrit, per exemple, en el cas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ (84).

2.1.1.3 Assaigs de síntesi a alta pressió

Els assaigs de síntesi de $\text{LnBa}_2\text{Cu}_2\text{TiO}_{8.8}$ (Ln=La, Eu) han estat realitzats a 800°C, emprant BaO_2 en lloc de BaCO_3 com a font de bari. La síntesi s'ha realitzat dins d'autoclaus tancats semblants a l'esquematitzat a la Figura F2.2 en els quals s'ha condensat la quantitat adient d' O_2 líquid per a donar lloc a 5.5 kbar de pressió (la màxima pressió de treball) a 800°C. Els càlculs han estat fets emprant l'equació de Van der Waals dels gasos reals:

$$p = (nRT / (V_{\text{eff}} - nb)) - (n^2a / V_{\text{eff}}^2)$$

on p és la pressió en atm, n és el nombre de mols, $R = 0.082$ atm l / K mol, T és la temperatura en graus Kelvin, V_{eff} és el volum efectiu que serà ocupat per l'oxigen ($V_{\text{autoclau}} - V_{\text{gresol}}$) i a i b són les constants de Van der Waals per a l'oxigen: $a=1.36$ atm l² / mol², $b=0.0318$ atm l / mol. El nombre de mols d'oxigen és, d'altra banda:

$$n = d V / M$$

on d és la densitat de l'oxigen líquid a 90K (1.149 g/cm³), M és el pes molecular de l'oxigen (31.998 g/mol) i V el volum d'oxigen líquid condensat dins l'autoclau.

En el nostre cas, la quantitat de mostra emprada era d'uns 200 mg de mescla estequiomètrica de reactius, i el volum efectiu de 11.01 cm³; així doncs, el volum d'oxigen líquid que cal condensar per a tenir una pressió de treball de 5.5 kbar a 800°C és de 6.6 cm³.

2.1.2 Sinterització

Les mostres en què s'ha mesurat la resistivitat han estat comprimides a 3.5 tones realitzant-ne pastilles de 7 mm de diàmetre. Aquestes pastilles han estat posteriorment sinteritzades a la mateixa temperatura a què s'havia sintetitzat el compost durant un temps que ha oscil·lat entre 24h i 48h. En el cas de les mostres sobre les quals s'ha assajat la oxidació electroquímica, el procés de sinterització ha estat anàleg; però el diàmetre de les pastilles ha estat de 12 mm o bé 16 mm i la pressió en comprimir-les entorn les 10 tones.

2.1.3 Oxigenació

2.1.3.1 Assaigs a pressió atmosfèrica

L'oxigenació de $\text{YSr}_2\text{Cu}_{2.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_{8.8}$ ja sigui en pols o en pastilla ha estat realitzada a 500°C durant períodes d'entre 24h i 48 h amb rampes d'escalfament i refredament de 100°C/h i 30°C/h respectivament. S'han realitzat també recuits sota flux d'oxigen de mostres de la família $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11.5}$ amb substitució catiònica; les temperatures de tractament han estat entre 300°C i 600°C amb rampes d'escalfament i refredament de 100°C/h i 30°C/h respectivament. Les pastilles sinteritzades de les mostres de la família $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11.5}$ sintetitzades via sol-gel, han estat també sotmeses a un recuit sota flux d'oxigen durant 24h a la temperatura de síntesi (750°C). El refredament s'ha realitzat també a 30°C/h.

2.1.3.2 Assaigs a pressions moderades d'oxigen

S'han realitzat assaigs d'oxigenació de $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_{2.15}\text{Ti}_{1.85}\text{O}_{10.85}$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Eu}$) a pressions d'oxigen de 5, 15 i 100 atm emprant un muntatge experimental com l'esquematitzat a la Figura F2.1.

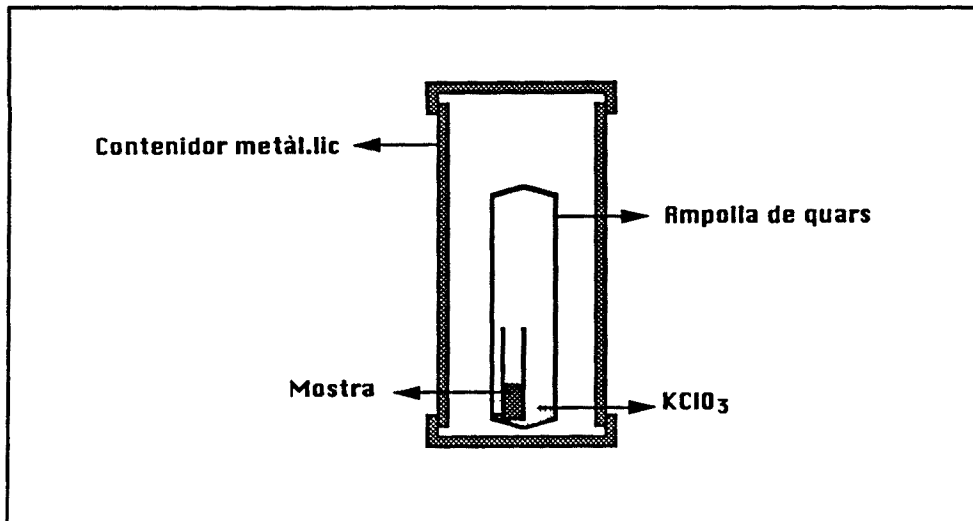


Figura F2.1. Esquema del disseny experimental emprat per als intents d'oxigenació de $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_{2.15}\text{Ti}_{1.85}\text{O}_{10.85}$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Eu}$) sota pressions moderades d'oxigen.

Uns 100 mg de mostra s'han col·locat en un tubet de quars tancat per un extrem, i dins d'un altre tub de quars de diàmetre superior també obert per un extrem que conté KClO_3 . Un cop fet això, el tub de quars gran s'ha segellat emprant un soplet d'acetilè i s'ha col·locat dins un tub metàl·lic tancat com a mesura de seguretat. El conjunt s'ha tractat a 480°C durant 48h dins una mufla. Les rampes d'escalfament i refredament han estat respectivament de $100^\circ\text{C}/\text{h}$ i $30^\circ\text{C}/\text{h}$. L'escalfament de KClO_3 per sobre de 400°C provoca la seva descomposició (85) amb un equilibri totalment desplaçat cap a la formació d'oxigen gas:



La quantitat adient de KClO_3 per a obtenir la pressió d'oxigen desitjada, ha estat calculada emprant també l'equació de Van der Waals dels gasos reals i tenint en compte l'estequiometria de la reacció de descomposició. Les dimensions del tub de quars segellat

han estat de 80 mm de longitud, 10 mm de diàmetre extern i 8 mm de diàmetre intern. Les quantitats de KClO_3 emprades per a obtenir 5 atm, 15 atm i 100 atm de pressió han estat respectivament de 0.0415 g, 0.1044 g i 115.2 g.

2.1.3.3 Assaigs a alta pressió d'oxigen

Hom ha assajat també l'oxigenació de $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_{2.15}\text{Ti}_{1.85}\text{O}_{10.85}$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Eu}$) sota pressions entre 3.5 kbar i 5 kbar d'oxigen a temperatures d'entre 300°C i 500°C durant 60h en autoclaus com l'esquematitzat a la Figura F2.2. Aquesta pressió d'oxigen s'ha aconseguit condensant dins l'autoclaui la quantitat necessària d'oxigen líquid, tal com hem descrit anteriorment. El volum efectiu del tipus d'autoclaui emprat és de 23 cm^3 . La mostra s'ha situat dins l'autoclaui en un gresol d'ALSINT tapat.

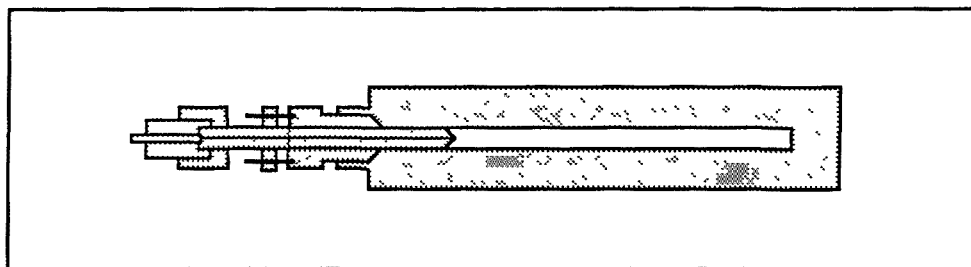


Figura F2.2. Esquema del tipus d'autoclaui emprat per als tractaments de $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_{2.15}\text{Ti}_{1.85}\text{O}_{10.85}$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Eu}$) sota alta pressió d'oxigen. El gresol tapat contenint la mostra es situa a l'interior de l'autoclaui, on es condensa la quantitat d'oxigen líquid adient per a obtenir la pressió desitjada a la temperatura de treball.

Aquest treball ha estat realitzat també a l'Institut für Anorganische Chemie der Universität Bonn (Alemanya).

2.1.3.4 Assaigs d'oxidació electroquímica

Hem realitzat també alguns assaigs d'oxidació electroquímica de diferents derivats de $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11.5}$ amb substitució catiònica. En aquest cas es pretenia la intercalació en l'estructura d'espècies oxigenades forçada per l'aplicació d'un potencial oxidant. L'aparell emprat ha estat un potenciostat/galvanostat EG&G PAR 273A controlat mitjançant el programa EG&G PAR 270 i treballant en mode potenciostat. Hem emprat una cel·la de

treball de tres electrodes amb doble pont salí de KCl 3M. L'electrode de referència ha estat Ag/AgCl en els experiments a temperatura ambient i Ag metàl·lica en els altres casos. El contraelectrode emprat ha estat sempre un fil de platí i l'electrode de treball l'ha constituït una pastilla sinteritzada de la mostra a oxigenar. Els potencials aplicats han estat entre +0.7V i +1.2V obtenint unes intensitats de corrent entorn 2 mA; i les reaccions s'han assajat tant a temperatura ambient essent l'electrolit una dissolució aquosa de KOH 1M, com a temperatures més elevades, entorn els 160°C emprant eutèctics LiNO₃-KNO₃-NaNO₃ com a dissolvents i KOH (1M o bé 0.1M) o NaClO₄ (1M) com a electrolit. En l'actualitat aquests experiments continuen, emprant també altres mitjans que permeten un marge superior de potencials aplicats i un rang d'acidesa-basicitat diferent; i formen part del treball corresponent a una altra tesi doctoral duta a terme dins el mateix grup de recerca.

2.2 TÈCNiques DE CARACTERITZACIÓ

2.2.1 Anàlisi elemental

Hom ha dut a terme anàlisi elementals sobre les mostres sintetitzades via sol-gel per determinar si contenien percentatges residuals de C, N o bé H. Aquestes anàlisi s'han realitzat al Servei d'Anàlisi Química de la Universitat Autònoma de Barcelona, emprant un analitzador elemental Carlo Erba CHN EA 1108 a una temperatura de combustió màxima de 1800°C.

2.2.2 Absorció atòmica

S'han dut a terme mesures d'absorció atòmica en les mostres Ln₂Ba_{1.85}K_xCu₂Ti₂O_{11-δ} sintetitzades tant via ceràmica com sol-gel per tal de determinar la quantitat de potassi present a les mostres. Les experiències s'han realitzat amb un aparell de flama Perkin Elmer model 2100 al Servei d'Anàlisi Química de la Universitat Autònoma de Barcelona. La preparació de les mostres s'ha realitzat en tots els casos per duplicat, dissolent entre 0.05 g i 0.1 g de la mostra a analitzar en 4 ml d'HNO₃ i escalfant les mescles a ebullició fins a llur total dissolució. La dissolució resultant, un cop freda ha estat transferida quantitativament a matrassos aforats de 100 ml o bé 250 ml, on s'ha enrasat amb aigua, essent la concentració final de HNO₃ de l'ordre d'un 1%. Hem preparat dissolucions aquoses patró amb 1% HNO₃

i concentracions dels elements a analitzar en un marge que inclogués el valor esperat per a les mostres problema (0ppm - 8ppm); com a blanc s'ha emprat una dissolució de HNO₃ al 1%.

2.2.3 Plasma d'inducció

L'anàlisi d'estequiometria catiònica de La₂CuTiO₆, Ln₂Ba₂Cu₂Ti₂O₁₁ i Ln₂Ba_{1.85}K_xCu₂Ti₂O_{11.5} (Ln= La, Nd, Eu) s'ha realitzat mitjançant Plasma d'inducció i les mesures s'han fet als Serveis Científico-Tècnics de la Universitat de Barcelona, amb un aparell JOBIN YVON JY38. Les longituds d'ona de mesura han estat: La (379.478 nm), Nd (401.225 nm), Eu (381.967 nm), Ba (455.403 nm), Cu (324.754 nm) i Ti (337.280 nm).

La preparació de les mostres s'ha realitzat en tots els casos afegint per duplicat 4-5 ml de HCl concentrat a 0.1g de la mostra a analitzar, escalfant les mescules a ebullició fins a llur total dissolució. La dissolució resultant, un cop freda ha estat transferida quantitativament a un matràs aforat de 25 ml on s'ha enrasat amb aigua, essent la concentració final d'àcid aproximadament 3M. A partir de cada una de les dues dissolucions hem preparat dues dil.lucions 1 a 50 i 1 a 25, afegint-hi 1% HNO₃, que han estat les analitzades. Hem preparat dissolucions aquoses patró amb 1% HNO₃ i concentracions dels elements a analitzar en un marge que inclogués el valor esperat per a les mostres problema; com a blanc s'ha emprat una dissolució de HNO₃ al 1%.

2.2.4 Anàlisi Termogravimètrica

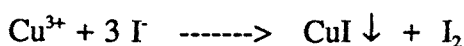
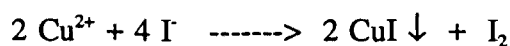
Les experiències de termogravimetria s'han realitzat en una termobalança PERKIN ELMER TGA 7 (sensibilitat=0.1 µg, T_{max}:1000°C en atmosfera de N₂, aire sintètic, Ar o bé O₂; i T_{max}:650°C en atmosfera d'Ar/H₂ amb un 5% H₂ v/v) emprant gresols d'alúmina sinteritzada. Totes les experiències han estat realitzades escalfant aproximadament 25 mg - 45 mg de mostra. El fluxe de gas ha estat de 35 cm³/min. Hom ha realitzat dos tipus d'experiències:

* Dinàmiques: escalfament progressiu de la mostra a velocitat lenta 0.2 - 0.5 °/min en atmosfera d'oxigen o bé argó. L'objectiu de les experiències dinàmiques ha estat, en tots els casos, el de determinar la temperatura a la qual tenia lloc una possible pèrdua o guany d'oxigen.

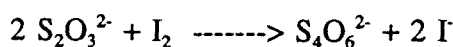
* Estàtiques: escalfant ràpidament la mostra (10°C/min) fins a la temperatura a la qual tenia lloc el fenomen que volíem estudiar. Aquests assaigs s'han realitzat típicament sota atmosfera reductora (Ar/H₂ amb un 5% H₂ v/v) i ens han servit en gairebé tots els casos per a la determinació del contingut en oxigen de les mostres a partir de les pèrdues totals de pes al llarg d'un tractament a 650°C en Ar/H₂ durant 4h - 6h.

2.2.5 Anàlisi iodomètrica

Aquest tipus d'anàlisi ha servit per a la determinació de l'estat d'oxidació del coure i, indirectament, també per al càlcul del contingut en oxigen. El mètode iodomètric s'ha emprat bàsicament en els casos en els quals una anàlisi termogravimètrica era impossible, ja sigui perquè en les condicions de treball de la termobalança de què es disposa no tenia lloc una reducció total del compost o bé perquè no podia assegurar-se que la pèrdua de pes en la termogravimetria fos a cauda tan sols a la reducció del coure (cas de les mostres sintetitzades via sol-gel que contenen percentatges apreciables de N i C). Aquest mètode d'anàlisi s'ha emprat també en alguns casos per tal de contrastar els resultats obtinguts amb els del mètode termogravimètric i comprovar que els valors de contingut en oxigen obtinguts amb tots dos mètodes eren iguals dins de l'error experimental. La base dels mètodes iodomètrics d'anàlisi és la dissolució de l'òxid (sovint emprant HCl) en presència de iodur potàssic, de manera que tenen lloc les següents reaccions redox:

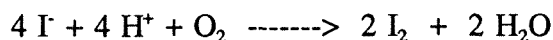


El iode resultant de la reacció de reducció dels ions coure es valora amb tiosulfat emprant midó com a indicador:

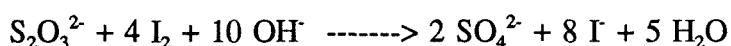


La iodometria és un mètode emprat tradicionalment en química analítica amb molt bons resultats però que requereix un bon control de les condicions en què es realitza l'anàlisi

(86). Cal bombollear Ar en totes les dissolucions per evitar que l'O₂ de l'aire dissolt pugui provocar una oxidació del iodur a iode; aquesta precaució és tant més important com més àcid és el medi, si això no es té en compte, la reacció:



pot induir un error en els resultats de l'anàlisi. D'altra banda, si el medi de reacció té un pH superior a 5, la dissolució conté hipoiodit (86) i té lloc una reacció alternativa del iode amb el tiosulfat, que també ens induirà un error en l'anàlisi:



Hom ha emprat dos tipus de mètodes iodomètrics:

Mètode A Desenvolupat per Nazzal et al (87); es basa en la realització de dues valoracions diferents, de manera que es determina la proporció Cu(III) respecte Cu(II) en la mostra, independentment de quina sigui la quantitat total de coure de la mostra i coneixent només de manera aproximada la concentració de la dissolució de tiosulfat emprada com a agent valorant. Sigui x la quantitat de Cu(III) present en la mostra i (1-x) la de Cu(II), de manera que a la dissolució $[\text{Cu}^{3+}] = C x$ i $[\text{Cu}^{2+}] = C (1-x)$, essent C la concentració total d'ions coure.

*Valoració I: Es dissol una quantitat coneguda de mostra m_I (entorn 0.03g) en 10 ml HCl 6M en fred i en presència de KI en excés (1g). Un cop dissolta la mostra hom afegeix 10 ml d'aigua destil·lada a la dissolució, de manera que la concentració final de HCl és entorn 3M. En aquestes condicions, el Cu³⁺ i el Cu²⁺ presents a la dissolució oxiden el iodur a iode, de manera que $[\text{I}_2] = C/2 (1+x)$. El iode es valora en un bany de gel amb una dissolució de Na₂S₂O₃ aproximadament 0.01M emprant una bureta de 10 ml. La quantitat d'agent valorant emprada està entre els 6 i 7 ml.

*Valoració II: Es dissol una quantitat de mostra anàloga a l'anterior m_{II} en 10 ml HCl 6M sense presència de KI. Un cop dissolta la mostra hom afegeix també 10 ml d'aigua destil·lada a la dissolució, i aquesta es bull durant uns 10 minuts per tal de provocar la reducció del Cu³⁺ a Cu²⁺. La dissolució es refreda en un bany de gel i s'hi afegeix 1g de KI. En aquest cas el iodur és oxidat pels ions coure que es troben tots en forma de Cu²⁺ i $[\text{I}_2] = C/2$. El iode es valora com en el cas anterior.

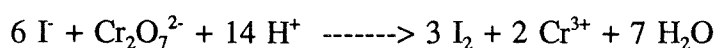
Coneixent la massa de mostra emprada en cada cas, la relació entre els volums d'agent valorant emprats (V_I i V_{II}) ens dóna com a resultat el valor de x , és a dir, la quantitat de Cu(III) present a la mostra:

$$(V_I/m_I) / (V_{II}/m_{II}) = 1 + x$$

Aquest mètode s'empra sovint en el cas d'òxids que contenen Cu(II) i Cu(III); ara bé, la presència de Cu(I) no pot detectar-se car no oxida el iodur i, a més, el resultat de la valoració és independent de la concentració total d'ions coure; així doncs, en algun cas específic en el qual s'ha volgut confirmar l'absència de Cu(I), s'ha realitzat també una iodometria tradicional (mètode B), en la qual el resultat depèn de la quantitat de coure total.

Mètode B És el mètode iodomètric tradicional, realitzant-se només una valoració de la mostra problema. En aquest cas, però, és imprescindible de conèixer la concentració exacta del tiosulfat emprat com a agent valorant.

*Valoració de la dissolució de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ emprada: Pesem una quantitat coneguda entorn 0.1 g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (Merck, per anàlisi) prèviament assecat a 200°C , que dissolem amb aigua destil·lada en un matràs aforat de 250 ml. Agafem 25 ml d'aquesta dissolució i la fem reaccionar amb KI en excés (1g) en un medi lleugerament àcid ($<1\text{M}$). Així doncs, coneixem amb exactitud la concentració del iode alliberat en la dissolució segons la reacció:



*Valoració de la mostra problema: Anàloga a la valoració I del mètode A. Pesem una quantitat de mostra coneguda m_B (entorn els 30 mg) que dissolem en HCl 3M en presència d'excés de KI (aprox. 1 g). En aquestes condicions, el possible Cu^+ precipitaria en forma de CuI, mentre que Cu^{2+} i Cu^{3+} oxidarien el iodur a iode. Tenim doncs que la concentració de iode seria $[\text{I}_2] = C/2 (1+x)$, essent x la quantitat de Cu(III) present a la mostra. Donat que després d'emprar el mètode A coneixem el valor de x , el resultat d'aquesta valoració ens permet el càlcul de C . Donat que coneixem l'estequiometria catiònica de la mostra, podem comparar el valor de C calculat amb l'esperat de la dissolució de m_B en el volum del matràs aforat. D'aquesta comparació en podem deduir la quantitat de Cu(I) present en la mostra.

2.2.6 Difracció de raigs X

El seguiment de les reaccions i la caracterització primària dels productes s'ha realitzat en tots els casos per difracció de raigs X. Els diagrames de difracció de raigs X de pols han estat obtinguts amb un difractòmetre Siemens D-500 ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$, ($K\alpha$ del Cu)) dels Serveis Científico-Tècnics de la Universitat de Barcelona i un altre Rigaku D/MAX-RC (generador RU 200-B) d'ànode rotatori de radiació monocromada (Ge 1,1,1) ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$, ($K\alpha_1$ del Cu)). Les condicions de treball de rutina han estat 2θ entre 5° i 60° essent el pas de 0.05° . En el difractòmetre Siemens el temps en cada pas ha estat de 3s i en el Rigaku l'espectre s'ha pres a una velocitat de $4^\circ/\text{min}$. En els casos en que s'ha volgut obtenir un difractograma per a la determinació de paràmetres de cel·la, l'ajust de perfil o bé l'afinament de l'estructura, s'ha fet servir el difractòmetre Siemens D-500 en les següents condicions: 2θ entre 2° i 60° , pas de 0.025° i 8s de temps en cada pas.

Els afinaments de l'estructura, els ajusts de perfil i els càlculs de difractogrames teòrics s'han fet amb el programa FULLPROF (88). L'ajust dels paràmetres de cel·la s'ha fet emprant el programa CELREF (89).

Totes les representacions gràfiques de difractogrames, tant de raigs X com de neutrons, han estat realitzades emprant el programa DRXWIN (90).

2.2.7 Difracció de neutrons

L'estructura de $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$ i $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11-\delta}$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Tb}$) ha estat estudiada mitjançant difracció de neutrons sobre mostres en pols (10-15g) i a temperatura ambient. En el cas de $\text{La}_2\text{CuTiO}_{6-\delta}$ sintetitzat a 1400°C , l'experiment ha estat realitzat en el reactor SILOE del CENG (Centre d'Études Nucleaires de Grenoble). El difractòmetre emprat, DN5, està equipat amb un detector PSD (Position Sensitive Detector) que cobreix un marge angular de 80° (2θ), en aquest cas entre 5° i 85° essent el pas de 0.1° . S'ha fet servir radiació de longitud d'ona igual a 1.3428 \AA , que correspon al feix sortint d'un monocromador Cu-220. Per a $\text{La}_2\text{CuTiO}_{6-\delta}$ obtingut via sol-gel i $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11-\delta}$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Tb}$) els experiments s'han realitzat al reactor ORPHEE del Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNRS, Centre d'Études de Saclay). El difractòmetre emprat en tots els casos excepte per al $\text{Tb}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ ha estat el D1A. Per a $\text{La}_2\text{CuTiO}_{6-\delta}$ sol-gel, la longitud d'ona és de 1.9845 \AA , el marge

angular entre 1° i 160° i el pas de 0.05° . En el cas de $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11.8}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$) el marge angular és entre 1° i 160° i el pas de 0.1° essent la longitud d'ona igual a 2.4497 \AA en l'experiment amb el derivat de lantà i 2.5795 \AA en el realitzat amb la mostra que conté neodimi. El feix primari és el sortint de la reflexió (004) d'un petit monocromador de Ge i el difractòmetre està constituït per un grup de 10 detectors que cobreixen en total un marge angular de 160° en 2θ . En el cas de $\text{Tb}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11.8}$ el difractòmetre emprat ha estat el 3T2 essent la longitud d'ona de 1.2272 \AA i el marge angular entre 1° i 126° (pas de 0.05°).

Els afinaments de l'estructura i els càlculs de difractogrames teòrics s'han fet amb el programa FULLPROF (88).

Les longituds de Fermi emprades en els càlculs són les tabulades per defecte al programa FULLPROF: 0.8240 per al La, 0.7690 per al Nd, 0.7380 per al Tb, 0.5070 per al Ba, 0.7718 per al Cu, -0.3438 per al Ti i 0.5803 per a l'O (en unitats de 10^{-12} cm).

2.2.8 Difracció d'electrons i Microscòpia electrònica

L'estudi de les mostres mitjançant microscòpia electrònica de baixa resolució i difracció d'electrons (SAED, Selected Area Electron Diffraction) s'ha realitzat amb un microscopi JEOL JEM-1210 amb una tensió d'acceleració de 120KV ($\lambda=0.03348 \text{ \AA}$) i equipat primer amb un portamostres EM-31030 de doble inclinació de $\pm 30^\circ$ en la direcció x i $\pm 20^\circ$ en la direcció y i posteriorment amb un portamostres analític GATHAN 646 també de doble inclinació $\pm 60^\circ/\pm 30^\circ$. El microscopi està equipat també amb un sistema d'anàlisi per energia dispersiva de raigs X Link QX2000.

L'estudi per microscòpia electrònica d'alta resolució s'ha realitzat emprant un microscopi PHILIPS CM30ST treballant a 300 kV (AG Festkörperanalytik, Institut für Anorganische Chemie der Universität Bonn); les imatges simulades s'han obtingut emprant el paquet de programes EMS (91). En alguns casos s'han realitzat experiments de difracció òptica a partir dels negatius de les imatges d'alta resolució. Aquesta tècnica es basa en irradiar amb un làser (transmissió) la part del negatiu de la qual es vol obtenir la difracció. El feix difractat va a parar a una lent de Fourier i dona lloc al diagrama de difracció de l'àrea del negatiu irradiada; que sol equivaldre a uns 10 nm de diàmetre de mostra.

La preparació de les mostres s'ha fet en tots els casos movent-ne una petita quantitat en un morter d'àgata, dispersant-la en n-butanol, i dipositant una gota de la dispersió sobre una reixeta d'alumini o bé coure recoberta per una membrana de carboni.

2.2.9 EDX (Energy Dispersive X-Ray Analysis)

Les anàlisi de les mostres per EDX s'han realitzat emprant un microscopi electrònic JEOL JEM-1210 i un analitzador LINK model QX2000 amb una resolució de 138eV. El detector és constituït per un espectròmetre de raigs X que enregistra el nombre i energia dels fotons X emesos localment per la mostra a causa de la incidència d'un feix molt fi d'electrons sobre ella. Les línies d'emissió són característiques dels elements que conté la mostra; i, per tant, la tècnica permet la seva anàlisi qualitativa. Tot i això, en alguns casos el solapament entre pics de diferents elements constitueix un problema important a l'hora de realitzar l'anàlisi, com ara la presència simultània de bari i titani.

Les anàlisi EDX s'han realitzat inclinant la mostra envers el detector, essent els angles òptims $x=+20^\circ$, $y=-20^\circ$. Hem analitzat típicament 10 cristallets de cada producte a 100000 x i amb un temps de comptatge de 100 s. Les intensitats dels pics s'han obtingut restant-ne el fons (mesurat a ambdós costats de cada pic). Per tal de fer una anàlisi quantitativa de la composició dels cristallets s'ha emprat el mètode de les relacions (92). La concentració c_x , de l'element x present en una mostra es relaciona amb la intensitat I_x d'una línia característica d'emissió de x mitjançant l'equació:

$$c_x = (k I_x) / (C_Z C_A C_F)$$

on k és una constant i C_Z , C_A i C_F són correccions per compensar l'efecte del nombre atòmic, l'absorció i la fluorescència. En el cas de cristalls prims, hom pot fer l'aproximació coneguda com a "mètode de les relacions", les correccions són negligibles i per a dos elements x i y presents a la mostra podem escriure:

$$c_x / c_y = k_{xy} (I_x / I_y)$$

Així doncs, la determinació de k_{xy} en una mostra patró d'estequiometria coneguda i ben caracteritzada ens possibilitarà de conèixer c_x / c_y en una mostra problema a partir de les integrals de dues línies determinades. Aquest mètode ha estat aplicat amb èxit en òxids en general (93, 94) i superconductors en particular (95, 96).

En el nostre cas, abans de l'aplicació del mètode hem eliminat de l'espectre la contribució del portamostres, que dóna un senyal residual de coure. Això s'ha fet restant a l'espectre experimental un espectre blanc, promig de cinc mesures en les mateixes condicions del portamostres amb una reixeta sense mostra. Els patrons utilitzats han estat: $Y_2Cu_2O_5$, $SrTiO_3$, Sr_2CuO_3 , Nd_2CuO_4 , Eu_2CuO_4 , $Tb_2Cu_2O_5$, $BaCuO_2$, $BaTiO_3$ i $EuBa_2Cu_3O_{7.8}$, prenent les línies més intenses dels elements a determinar com a referència.

Com que els òxids estudiats contenen tres o més metalls diferents, l'anàlisi quantitativa acurada ha estat sovint dificultada pel solapament de línies entre diferents elements. El cas més extrem és el fet que les línies més intenses del Ti, les K, es solapen amb les L del Ba i també amb les L del La, fet que dificulta fins i tot l'anàlisi qualitativa. Aquest fet s'observa a la Figura F2.3 on es mostren espectres EDX de $BaCO_3$, TiO_2 i La_2O_3 .

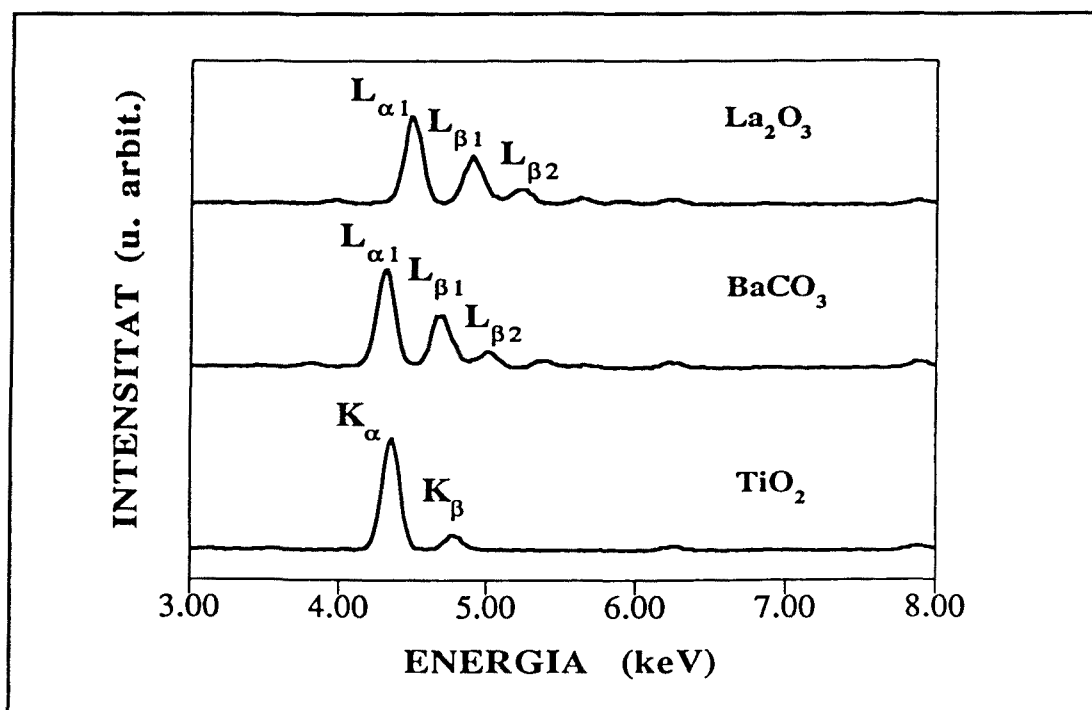


Figura F2.3. Espectres EDX de $BaCO_3$, TiO_2 i La_2O_3 entre 0 i 10keV, on es veu l'elevat grau de solapament entre les línies K corresponents al titani i les L corresponents al lantà i el bari.

Així doncs, en presència de lantà i/o bari no ens és possible de detectar si hi ha o no titani en un cristall, car la diferència entre ambdues línies cau per sota del límit de resolució de l'aparell. Tot i això, la presència de bari en absència de lantà es manifesta en la presència a l'espectre EDX d'un petit pic a 5.16 keV que no es solapa amb cap altre i correspon a la línia $L_{\beta 2}$ del Ba. Aquest fet possibilita la detecció de bari en presència de titani. L'existència addicional de titani pot comprovar-se fent una substracció de la contribució del bari a l'espectre, per tal de veure si les línies corresponents al titani hi són també presents. Això es duu a terme calculant la quantitat de bari present a partir de la intensitat de la línia $L_{\beta 2}$ i emprant un patró en el qual les línies del bari no es trobin solapades amb un altre, en el nostre cas $BaCO_3$. Malauradament en tot aquest procés s'indueix un cert error, derivat del càlcul de la quantitat de bari a partir d'una línia molt poc intensa. Aquest fet fa que l'anàlisi qualitativa d'una quantitat molt petita de titani en presència de bari sigui impossible i que l'anàlisi quantitativa d'una quantitat apreciable de titani estigui afectada d'error. En el nostre cas, hem intentat compensar aquest error emprant un patró amb quantitats de bari i titani conegudes en el qual s'ha seguit el mateix procés de substracció de la contribució del bari per tal de poder determinar la contribució del titani. Per exemple, hem emprat $Eu_2Ba_2Cu_2Ti_2O_{11.8}$ com a patró per tal de determinar l'existència de titani en un tipus de cristalls observats en una mostra de composició nominal $Eu_{1.4}Ba_{1.6}Cu_2TiO_{8.8}$.

En el cas de l'anàlisi quantitativa de $Ln_2Ba_2Cu_2Ti_2O_{11}$, aquesta no s'ha pogut realitzar per a $Ln = La$, a causa del triple solapament de línies del lantà, el bari i el titani. En tots els altres casos s'han pogut obtenir resultats de l'anàlisi, tot i que afectats d'un cert error. D'una banda, i a causa del mètode ja descrit per al càlcul de la quantitat de bari, l'anàlisi quantitativa de les relacions Ba:Ti o bé Ba:Cu són afectades d'error que, per exemple, la relació Nd:Cu o bé Eu:Cu (calculada tal com s'ha descrit emprant Nd_2CuO_4 , Eu_2CuO_4 o bé $Tb_2Cu_2O_5$ com a patrons i prenent les línies més intenses dels elements a determinar com a referència). Hom ha intentat compensar aquest error emprant un patró amb quantitats de bari i titani conegudes, el $BaTiO_3$, en el qual s'ha seguit el mateix procés de substracció de la contribució del bari per tal de poder determinar la contribució del titani, però malgrat aquest fet el resultat obtingut continua afectat d'un error superior als altres casos (desviació estàndard superior en calcular la constant k_{xy} quan x o bé y representa el bari). D'altra banda, la determinació de la relació Tb:Cu també es veu complicada pel solapament de la línia $L_{\gamma 1}$ del terbi amb el $K\alpha 1$ del coure, i malgrat poder calcular la quantitat de terbi a partir de la seva línia més intensa i restar-la de l'espectre, el valor obtingut es veu també afectat d'un cert error. Així doncs, mentre l'anàlisi qualitativa dels elements presents a $Ln_2Ba_2Cu_2Ti_2O_{11}$ confirma òbviament la presència de tots quatre metalls (un cop restada la contribució del bari,

la presència de titani a l'espectre és clarament evident); l'anàlisi quantitativa s'ha vist complicada per tots els problemes de solapament esmentats; i malgrat els múltiples intents realitzats, els valors de les diferents relacions entre cations en $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ han estat gairebé sempre afectats d'un error entorn el 10%.

2.2.10 Mesura de les propietats magnètiques

La mesura de les propietats magnètiques s'ha realitzat emprant un susceptòmetre SQUID quantum design. Hom ha emprat aproximadament 0.1g de mostra en pols, situada dins una petita càpsula de gelatina.

Per tal de comprovar si les mostres sintetitzades presentaven o no propietats superconductores, s'ha realitzat una mesura a 5K amb un camp aplicat de 10G només per esbrinar si donaven senyal diamagnètic (efecte Meissner) o bé paramagnètic, realitzat-se amb posterioritat mesures en marges més o menys amplis de temperatura de les mostres més significatives.

Les mesures de susceptibilitat magnètica en el cas de mostres no superconductores s'han realitzat amb un camp aplicat de 10000 G i en l'interval de temperatures comprès entre 5 i 300K. Hom ha emprat aproximadament 0.1g de mostra en pols, situada dins una petita càpsula de gelatina. En tots els casos s'ha corregit el valor de la susceptibilitat molar obtingut emprant les constants de Pascal per al diamagnetisme dels ions corresponents (97).

En el cas de la mostra $\text{YSr}_2\text{Cu}_{2.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_{8.8}$, la qual presenta comportament superconductor, les condicions de mesura han estat entre 5 i 50K amb un camp aplicat de 10G. Hom ha realitzat mesures refredant la mostra tant en presència com en absència de camp magnètic (Field Cooling o bé Zero Field Cooling). La fracció de fase superconductora ha estat calculada aproximadament a partir de la relació entre el valor de la susceptibilitat magnètica obtingut a 5K en la mesura refredant en absència de camp amb l'ideal ($1/4\pi \text{ emu/cm}^3$). Per a la realització d'aquest càlcul hem suposat una densitat aproximada de $\text{YSr}_2\text{Cu}_{2.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_{8.8}$ de 7 g/cm^3 , similar a la de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$.

2.2.11 Mesura de la resistivitat

La resistivitat elèctrica de les mostres de la família $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11-\delta}$ ha estat mesurada sobre pastilles sinteritzades de 7 mm de diàmetre i entre 0.7 i 2mm de gruix segons els casos. El mètode de mesura emprat ha estat el de Van der Pauw (98), que permet trobar la resistivitat en mostres de forma arbitrària i gruix conegut sobre les quals es fan quatre contactes.

Per tal de calcular el valor de la resistivitat seguint aquest mètode cal realitzar vuit mesures. D'una banda, cal fer una permutació dels contactes d'intensitat i tensió de manera que es mesuren els quatre valors de la resistència entre els contactes adjacents dos a dos; fet que permet de detectar inhomogeneïtats i compensar-ne els errors. D'una altra, en cada un dels quatre casos s'inverteix el sentit del corrent. El promig dels valors de la resistència obtinguts en un i altre sentit anul·la la contribució dels potencials termoelèctrics causats pels possibles gradients de temperatura en la mostra. El valor de la resistivitat s'obté aplicant la fórmula següent:

$$\rho = \frac{\pi d}{8 \ln 2} \cdot \left[\frac{|V_{12}^+ - V_{12}^-|}{I_{34}} + \frac{|V_{23}^+ - V_{23}^-|}{I_{41}} + \frac{|V_{34}^+ - V_{34}^-|}{I_{12}} + \frac{|V_{41}^+ - V_{41}^-|}{I_{23}} \right] \cdot f \left[\frac{R_{12,34}}{R_{23,41}} \right]$$

on d representa el gruix de la mostra, els subíndexs 1, 2, 3 i 4 indiquen els quatre contactes i els superíndexs (+, -) el sentit del corrent. $f [R_{12,34} / R_{23,41}]$ és un factor sovint molt proper a 1 (quan ambdós valors no difereixen en ordres de magnitud) i que es calcula (98) a partir de la gràfica de la funció

$$\frac{R_{12,34} - R_{23,41}}{R_{12,34} + R_{23,41}} = f \arccos \left[\frac{e^{\frac{\ln 2}{f}}}{2} \right]$$

En el cas de moltes de les mesures realitzades a baixa temperatura però, el valor de la resistència ha resultat ésser massa elevat com per aplicar un mètode basat en quatre contactes perquè es produeix una saturació de l'aparell de mesura. En aquests casos les mesures s'han realitzat entre dos contactes i el valor de la resistivitat s'ha calculat només aproximadament i emprant la fórmula següent (on d representa el gruix de la mostra i R és el valor de la resistència entre els dos contactes):

$$\rho = \frac{\pi d}{8 \ln 2} \cdot R$$

Els contactes s'han realitzat amb fil de coure fixant-los amb pintura de plata, i les mesures s'han realitzat emprant un multímetre Hewlett Packard 3457A (que permet aplicar intensitats d'entre 100 nA i 1 mA); primer a temperatura ambient i després a 77K submergint la pastilla amb els contactes en nitrogen líquid. En els casos en què s'han obtingut valors de resistència superiors a 500 k Ω la mesura s'ha realitzat tan sols amb dos contactes.

La síntesi i caracterització de l'òxid La_2CuTiO_6 representà el primer pas dins el treball realitzat al llarg d'aquesta tesi doctoral. L'obtenció d'una estructura amb segregació de fases en aquesta perovskita ortoròmbica es presentava en principi com un resultat inesperat i es situà dins de la gamma de processos ja mencionats al Capítol 1. Per aquesta raó, els objectius es varen centrar en l'estudi de diverses mètodes de síntesi que poguessin conduir la reacció per camins alternatius (ja fos a temperatures baixes o bé a partir de precursors lliures) i en l'efecte que la utilització d'aquests mètodes pogués tenir en els productes finals obtinguts.

3.1 ANTECEDENTS BIBLIOGRÀFICS

En alguns articles prèvius sobre la perovskita La_2CuTiO_6 , s'observa la síntesi d'aquest òxid a 1100-1200 °C [99, 100] o bé a 1100-1200 °C durant el creixement de fibres per a obtenir fibres amb fase cúbica amb $a=0.38$, o fins i tot amb $a=0.38$ sense pas de superestructura aparent, tot i presentar el període de cel·la d'una perovskita cúbica ABO_3 que té una distància de cel·la $a=0.38$ Å (40%). D'altra banda, mostres de composició nominal $La_{1-x}Cu_xTiO_6$ (amb $x=0.1$ i 0.2) van ser sintetitzades en base a les propietats físiques dels òxids amb estructura de tipus perovskita en la producció de composts organics a partir de gas de síntesi ($CO + H_2$) [101]. Així doncs, mancava un estudi específic de les condicions de síntesi i caracterització de l'òxid de Ferrera et al. La_2CuTiO_6 . Dins la gamma de temperatura de síntesi, el creixement de l'estructura es fonamentalment un procés de síntesi a baixa temperatura i a baixa pressió, amb propietats superconductores.

CAPÍTOL 3

Síntesi i caracterització de La_2CuTiO_6

L'estudi d'òxids d'estructura tipus perovskita que contenen ceres és un tema recurrent al qual hem dedicat actualment molts esforços, després de la seva relació directa amb

La síntesi i caracterització de l'òxid $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$ representà un primer pas dins el treball realitzat al llarg d'aquesta tesi doctoral. L'obtenció d'una estructura amb segregació de capes en aquesta perovskita estequiomètrica es presentava en principi com un resultat improbable en vista de la manca de precedents ja mencionada al Capítol 1. Per aquesta raó, els nostres objectius es varen centrar en l'estudi de diversos mètodes de síntesi que poguessin conduir la reacció per camins alternatius (ja fos a temperatures baixes o bé a partir de precursors laminars) i en l'efecte que la utilització d'aquests mètodes pogués tenir en els productes finals obtinguts.

3.1 ANTECEDENTS BIBLIOGRÀFICS

En alguns articles previs sobre la perovskita $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$ s'esmenta la síntesi d'aquest òxid a 1000°C (99, 100) o bé a 1100°C (101) partint dels òxids i durant 48 hores per a donar lloc a una fase cúbica amb $a=2a_p$ o fins i tot $a=a_p$, sense pics de superestructura aparents (on a_p representa el paràmetre de cel·la d'una perovskita cúbica ABO_3 , que sol ésser típicament d'entre 3.8 \AA i 4.1 \AA (40)). D'altra banda, mostres de composició nominal $\text{LaTi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$, majoritàriament multifàsiques, havien estat també estudiades en base a les propietats catalítiques dels òxids amb estructura de tipus perovskita en la producció de composts oxigenats a partir de gas de síntesi ($\text{CO} + \text{H}_2$) (102). Així doncs, mancava un estudi aprofundit de les condicions de síntesi i, sobretot, de l'estructura de $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$. Dins la recerca de nous òxids superconductors, aquest coneixement de l'estructura és fonamental per tal de saber si un òxid és o no un bon candidat a presentar propietats superconductores. La importància d'aquesta caracterització estructural és en aquest cas doble, car implica també aspectes fonamentals relatius a la comprensió i al control dels factors cristal·loquímics que determinen l'ordre en perovskites mixtes. Paràmetres considerats tradicionalment com a determinants de l'ordre en perovskites de fórmula $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$ com ara diferències en la càrrega i els radis iònics de B i B' (39, 40, 47, 48) no són suficients per a explicar la complexitat d'alguns d'aquests sistemes (103, 104), tal i com mostrarem més endavant.

L'estudi d'òxids d'estructura tipus perovskita que contenen coure és un tema de recerca al qual hom dedica actualment molts esforços, donada la seva relació directa amb els superconductors d'alta temperatura. Així doncs, paral·lelament a la realització d'aquesta tesi

doctoral i a la publicació dels resultats obtinguts, han aparegut també alguns articles referents a $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$, sintetitzat tant a partir dels òxids a 960°C durant 21-56 dies (105) com a partir d'una barreja de La_2CuO_4 i TiO_2 a 1050°C durant 4 h (106, 107). D'altra banda Anderson et al. han estudiat també el diagrama de fases La_2O_3 - CuO - TiO_2 a 960°C (105). Pel que fa a la caracterització estructural, ambdós grups fan referència a una estructura ròmbica amb paràmetres de cel·la anàlegs als obtinguts per nosaltres. D'altra banda, pel que fa a la interpretació de les propietats magnètiques existeixen substancials diferències, tal i com es comentarà en l'apartat corresponent.

3.2 SÍNTESI

3.2.1 Síntesi de $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$ alta temperatura

Hem realitzat la síntesi de $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$ a temperatures entre 900°C i 1400°C mitjançant dos mètodes diferents: emprant l'òxid laminar La_2CuO_4 com a precursor i mitjançant el mètode ceràmic tradicional. El tractament tèrmic ha constatat en tots els casos de diferents etapes de 24/48h amb rampes d'escalfament i refredament de $100^\circ\text{C}/\text{h}$. El temps total del tractament ha variat entre quatre i vuit dies. El producte resultant de cada cicle ha estat caracteritzat mitjançant difracció de raigs X de pols, donant la reacció per acabada quan els difractograms de l'últim i penúltim cicle coincidien.

La Figura F3.1 mostra l'efecte de la temperatura sobre els productes de la síntesi. Els difractograms corresponen als productes de la reacció entre La_2CuO_4 i TiO_2 a diferents temperatures. Hom pot observar que a 900 i 1000°C la reacció no és completa i al producte resultant hi són presents els reactius (sobretot a 900°C) i la fase intermèdia $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. A partir de 1050°C la reacció es completa essent el temps necessari per a fer-ho menor com més alta és la temperatura.

Quan la reacció es duu a terme partint de La_2O_3 , CuO i TiO_2 hom pot observar també la presència de La_2CuO_4 i $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ al difractograma, obtenint-se el mateix producte final que en la reacció a partir de La_2CuO_4 i TiO_2 i requerint la mateixa temperatura de síntesi.

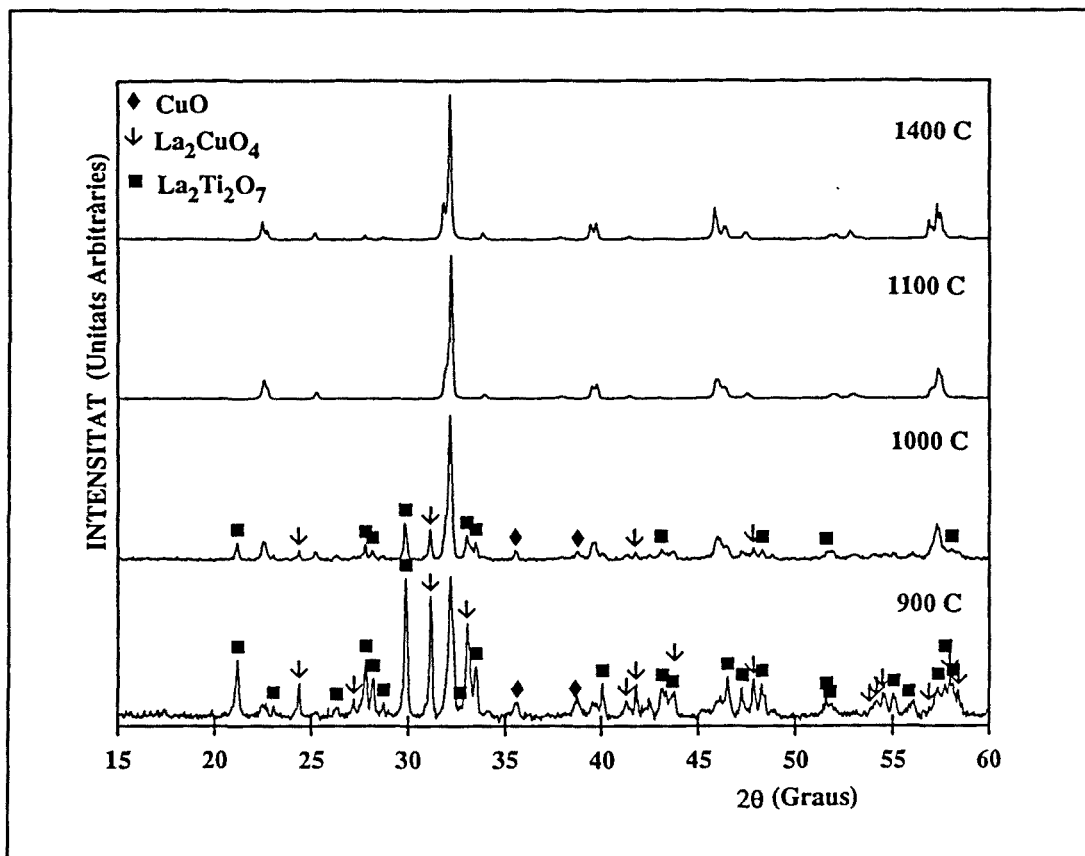
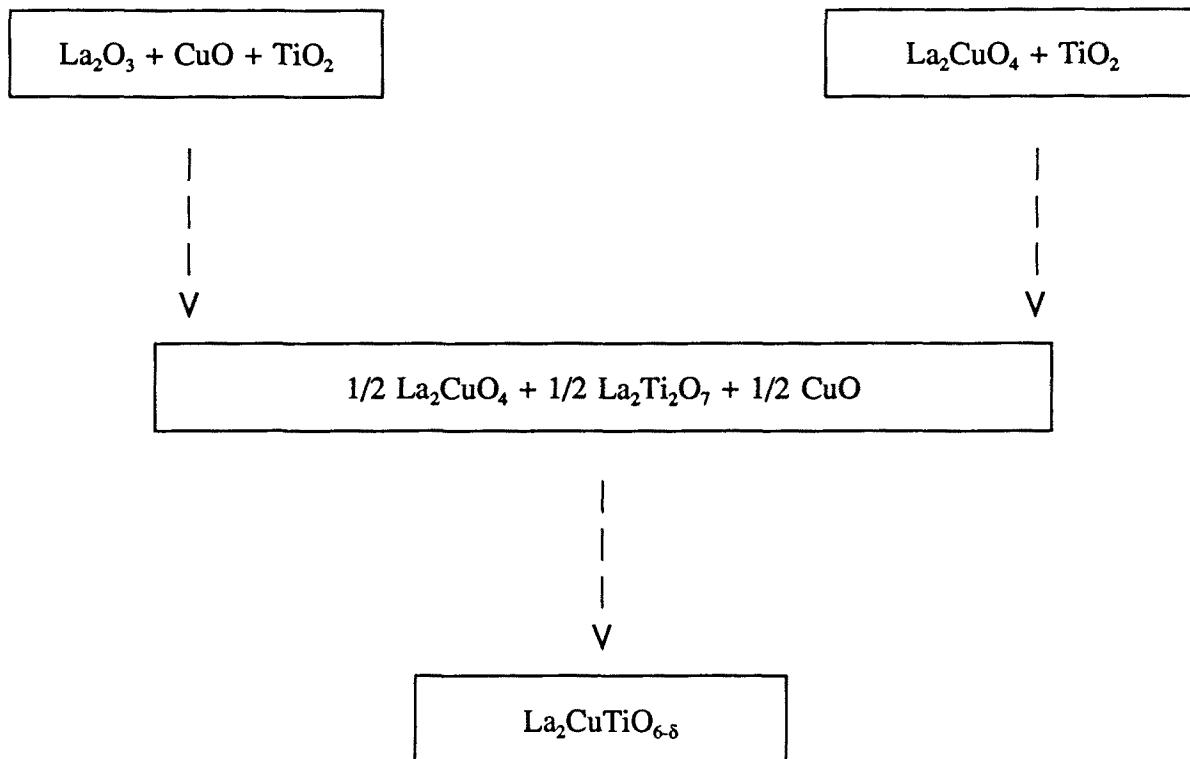


Figura F3.1. Difractogrames de mesclades de La_2CuO_4 i TiO_2 després del tractament a les temperatures indicades durant un mínim de 90 h. Els pics no assenyalats corresponen a $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$, ♦ indica CuO , ↓ indica La_2CuO_4 i ■ correspon a $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

De la comparació dels difractogrames dels productes obtinguts per tots dos casos, se'n desprèn que el progrés de la reacció, en les mateixes condicions de temps i temperatura, és més gran quan es parteix de La_2CuO_4 i TiO_2 que no quan es parteix dels òxids simples. La temperatura necessària per a completar la reacció en tots dos casos és però la mateixa (1050°C). Els difractogrames corresponents a un estat intermedi de la reacció indiquen la formació de l'òxid $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ com a intermedi tant en el cas de la reacció a partir d'òxids simples com en el de la reacció a partir de La_2CuO_4 . En estadis intermedis d'ambdues reaccions, observem també la presència de La_2CuO_4 i CuO ; tot això apunta a l'existència d'un camí de reacció comú per a la formació de $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$ en tots dos casos, d'acord amb l'esquema següent:



3.2.2 Síntesi a baixa temperatura

Per l'obtenció de l'òxid $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$ pur mitjançant els mètodes de síntesi descrits en l'apartat anterior cal dur a terme la reacció a temperatures superiors a 1050°C . Donat que la caracterització estructural de $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$ revela el desordre dels ions coure i titani dins l'estructura (veure apartat 3.4), i que l'ús de temperatures de síntesi altes propicia en principi una major difusió del ions; hem considerat la conveniència d'assajar un mètode de síntesi sol-gel per intentar sintetitzar l'òxid $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$ a temperatures més baixes i intentar evitar l'aparició de desordre.

La preparació del precursor sol-gel s'ha dut a terme en dues etapes: la primera de dissolució de $\text{Ti}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_4$ i els nitrats de coure i lantà en la relació estequiomètrica adient en 1-propanol i la segona d'evaporació a sequetat d'aquesta dissolució en un bany d'oli. El precursor amorf obtingut ha estat sotmès a tractaments tèrmics successius amb rampes d'escalfament i refredament de $200^\circ\text{C}/\text{h}$: primer a 500°C durant 64h, després a dos cicles a 550°C durant 48h, més tard a dos cicles més de 600°C durant 60h, a 650°C també 60h i

finalment a 675°C durant 110h. Els difractogrames del producte tractat a temperatures menors o iguals a 600°C indiquen que el producte encara és amorf (Figura F3.2). Després del primer cicle a 650°C s'observa ja clarament la formació de $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$, tot i que encara sembla haver-hi producte amorf. Un nou cicle a la mateixa temperatura no indueix cap canvi al difractograma. Finalment, després del tractament a 675°C , s'obté ja la fase cristal·lina de forma majoritària (Figura 3.2). Un cicle posterior a 700°C dóna lloc a un difractograma idèntic a l'anterior, la qual cosa implica que la reacció és completa a 675°C .

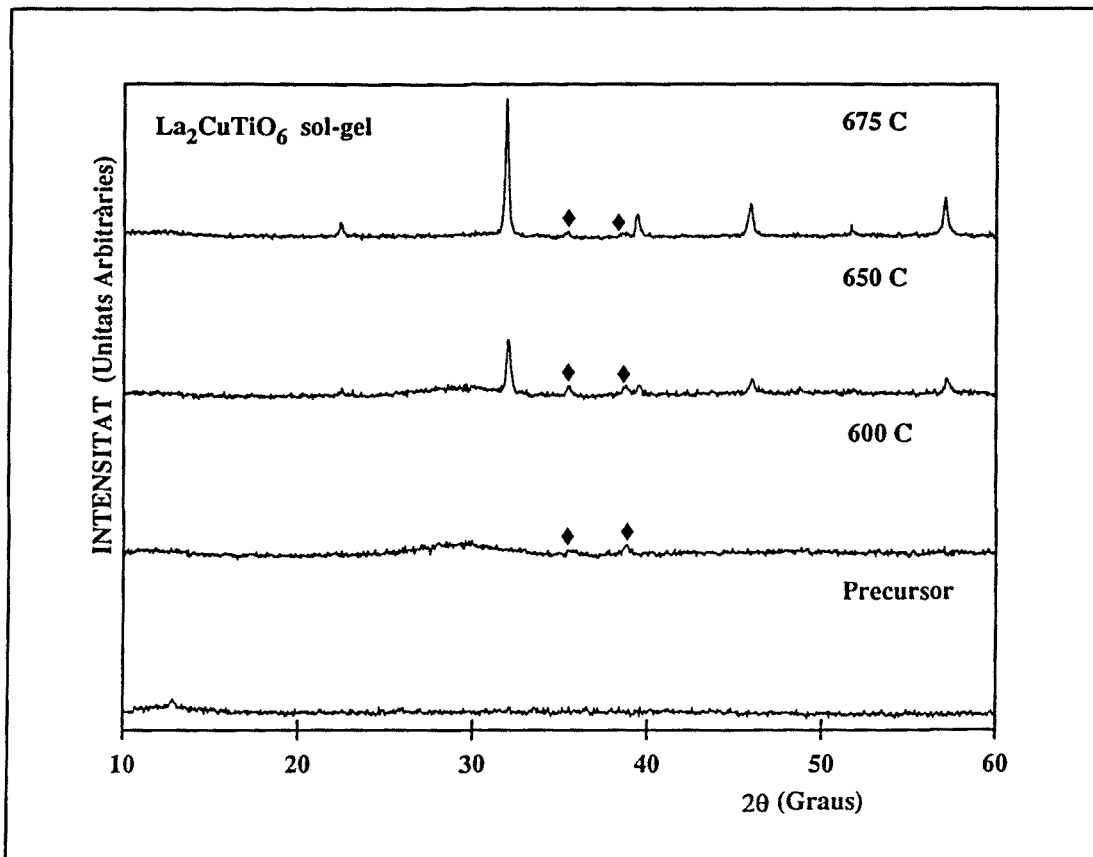


Figura F3.2. Difractogrames del precursor sol-gel inicialment i després de sotmetre'l a tractaments successius durant un mínim de 60 h a cada temperatura. ♦ assenyalen els pics corresponents a una petita impuresa de CuO .

La formació directa de $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$ a 675°C a partir del precursor amorf i sense cap pas intermediari ha estat comprovada fent una nova preparació del precursor i tractant-lo directament a 675°C .

La mida de partícula de $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$ obtingut tant via sol-gel com a alta temperatura ha estat mesurada mitjançant microscòpia electrònica de transmissió. Tal i com era d'esperar, la mida de partícula del producte de la síntesi sol-gel (típicament entre 100nm i 400nm) és substancialment inferior a l'observada en el producte de la síntesi a alta temperatura (gairebé sempre >800nm).

3.3 ANÀLISI CATIÒNICA I DEL CONTINGUT EN OXIGEN

L'anàlisi catiònica mitjançant Plasma d'Inducció del producte de la síntesi a 1100°C i 1400°C dóna com a resultat $\text{La}_{2.01}\text{Cu}_{0.96}\text{TiO}_x$ i $\text{La}_{1.99}\text{Cu}_{0.91}\text{TiO}_x$ (± 0.05) respectivament. Això concorda amb el fet observat de que la mescla de reacció mulla una mica el gresol, més a 1400°C que a 1100°C, fet causat presumiblement a la fusió parcial de l'òxid de coure, de manera que el contingut de coure de la fase final es veu lleugerament minvat.

Hem realitzat també anàlisi elemental (C, N, H) sobre l'òxid $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$ obtingut via sol-gel per tal de determinar la probable presència residual d'aquests elements en el producte, a causa d'una possible combustió incompleta del precursor. Els resultats obtinguts mostren, efectivament, la presència de 0.25% de nitrogen i 0.05% de carboni i l'absència d'hidrogen.

D'altra banda, l'anàlisi del contingut en oxigen de $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$ s'ha dut a terme indirectament mitjançant l'anàlisi iodomètrica del coure, car una anàlisi termogravimètrica no ha estat possible puix que a la màxima temperatura de treball en condicions reductores de la termobalança de què disposem (650°C), no té lloc l'esperada reducció total del compost sinó una reducció parcial amb conservació de l'estructura; procés que es descriurà més endavant.

En el cas de $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$ hem realitzat dos tipus de iodometria: A i B (veure Capítol 2). El mètode A és més precís i comunament emprat en l'anàlisi de l'estat d'oxidació del coure en els superconductors, i ens dóna com a resultat la fracció molar x de Cu(III) respecte el coure total present en la mostra. El resultat és de $x=0$ per a la mostra sintetitzada a alta temperatura i de $x=0.12$ per a $\text{La}_2\text{CuTiO}_{6.06}$ sintetitzada a 675°C via sol-gel. Aquests resultats indicarien absència de Cu(III) en l'òxid obtingut a alta temperatura i aproximadament un 10% de Cu(III) en $\text{La}_2\text{CuTiO}_{6.06}$ sol-gel essent l'estat d'oxidació del coure de 2.12. Aquest fet no és estrany, i de fet, en el cas de $\text{BaCuO}_{2+\delta}$ sintetitzat a partir dels nitrats i/o acetats també s'observa la presència de Cu(III) en una quantitat tant més gran com menor és la temperatura de síntesi (108-110).

El resultat de les iodometries de tipus A és independent de la quantitat total de coure de la mostra, i no té en compte doncs la possible existència de coure (I), car el coure (I) no canvia el seu estat d'oxidació al llarg de l'anàlisi sinò que precipita en forma de CuI . L'estudi de $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$ realitzat per Lamarti et al. (106, 107), sembla indicar la presència d'un 67% de Cu(I) en aquest compost, tot i que els mètodes d'anàlisi emprats no es descriuen amb detall. Aquest fet sembla força improbable en una síntesi realitzada a l'aire, sense presència de cap agent reductor i en que es parteix de Cu(II) . De tota manera, per tal de descartar la presència de Cu(I) , hem realitzat també una iodometria tradicional (mètode B) que, sabent que no hi ha Cu(III) a la mostra, ens permetria determinar l'existència de Cu(I) . Aquest experiment ha donat resultat negatiu, de la qual cosa en deduem que l'estat d'oxidació del coure a $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$ és (II).

3.4 ESTRUCTURA

L'estructura de $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$ es mostra a la Figura F3.3 i ha estat determinada per difracció de raigs X de pols i confirmada per difracció de neutrons. Mitjançant difracció d'electrons s'ha confirmat la distorsió ròmbica i s'ha comprovat la homogeneïtat de la mostra. Aquesta estructura presenta una clara distorsió ròmbica respecte de la perovskita cúbica ideal, anàloga a la que presenta GdFeO_3 . L'esmentada distorsió, força una redefinició de la cel·la unitat amb paràmetres a , b i c iguals a $\sqrt{2} a_p$, $2 a_p$ i $\sqrt{2} a_p$ i, en el cas de $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$ ha resultat ésser tant més gran com més alta és la temperatura de síntesi.

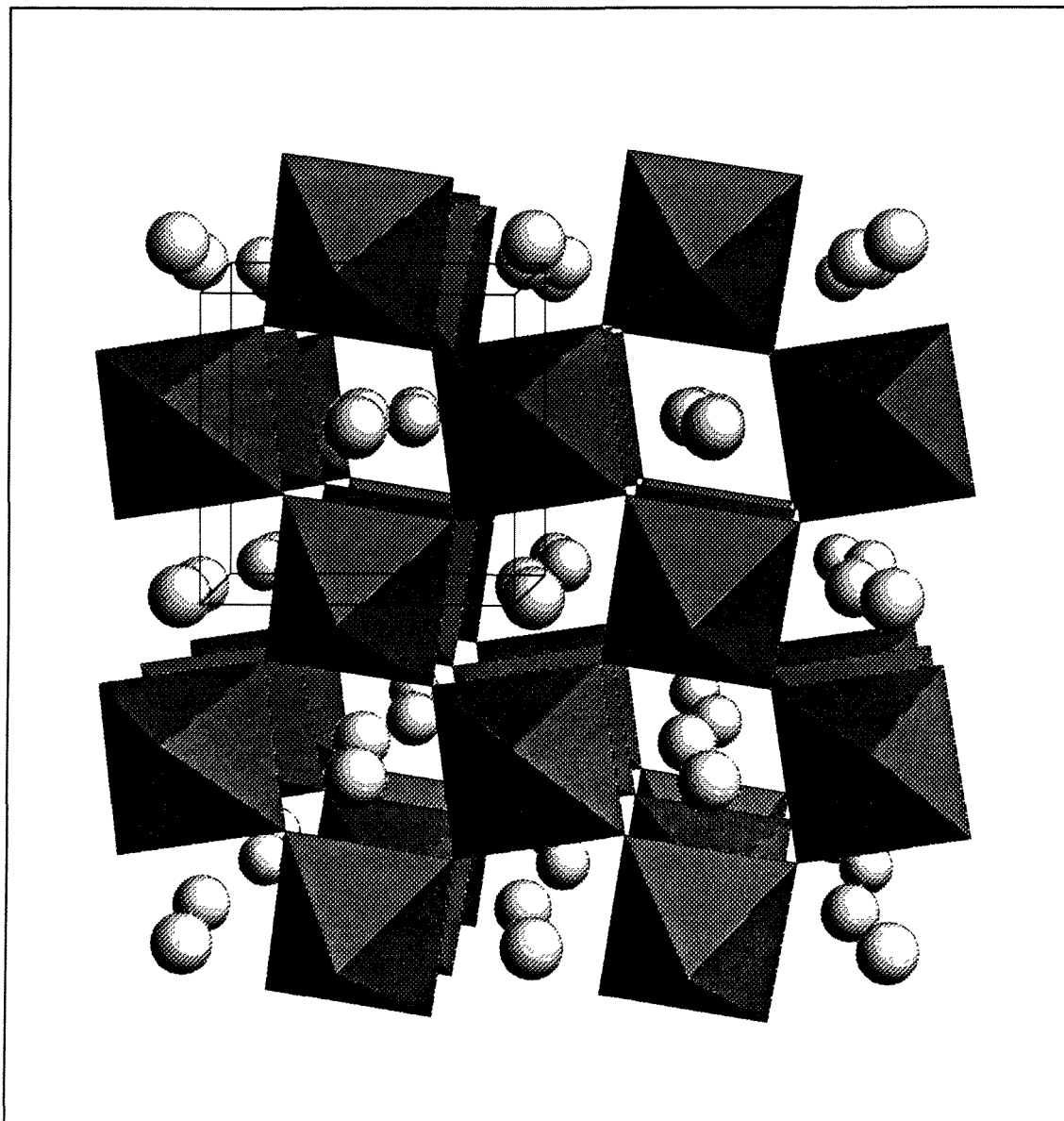


Figura F3.3 Estructura cristal·lina de $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$. Els cercles representen els ions La(III) mentre que el coure i el titani es troben desordenats a les posicions octaèdriques.

3.4.1 Estudi de l'estructura per difracció de raigs X sobre pols

3.4.1.1 Resultats de l'Anàlisi Rietveld i paràmetres de cel·la

L'afinament Rietveld del difractograma de raigs X d'una mostra policristal·lina preparada a 1100°C partint de La_2CuO_4 i TiO_2 considerant el grup espacial estàndard Pnma (núm. 62) dóna com a resultat els paràmetres de cel·la següents: $a=5.6136(3)$, $b=7.8446(4)$, $c=5.5659(3)$ Å, $V=245.1$ Å³ (59). La simetria del grup espacial Pnma, que fa que totes les posicions octaèdriques siguin equivalents, indica en principi una distribució desordenada del coure i el titani.

La distorsió ròmbica és fins i tot més evident en el difractograma de $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$ sintetitzat a 1400°C, mentre que en el cas de la síntesi sol-gel el difractograma presenta pics amples i no desdoblats que podrien en principi ajustar-se a un model amb simetria cúbica, si bé, com es veurà més endavant, la difracció de neutrons mostra la seva veritable simetria ròmbica.

Amb la intenció d'estudiar l'efecte que els diversos mètodes de síntesi emprats tenen sobre l'estructura de $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$, hem dut a terme l'ajust empíric dels perfils de difracció de raigs X de cada un dels productes resultants d'aquests diferents mètodes. Aquests ajusts, en els quals no es suposa cap model estructural, donen com a resultat final, entre altres paràmetres, la posició precisa dels pics de difracció i, per tant, també les dimensions de la cel·la unitat. Els resultats obtinguts es resumeixen a la Taula T3.1. Per tal de quantificar la desviació de l'estructura respecte de la simetria cúbica hem definit un factor de distorsió ròmbica:

$$FR = (|a'-b'| + |a'-c'| + |b'-c'|) / (a'+b'+c') \quad (\text{on } a' = a/\sqrt{2}, b' = b/2 \text{ i } c' = c/\sqrt{2})$$

A tall d'exemple i per tal de poder comparar els valors, el factor de distorsió ròmbica de la perovskita GdFeO_3 és de 0.0330. Els paràmetres de cel·la de $\text{La}_2\text{CuTiO}_{6,06}$ sintetitzat a partir del precursor sol-gel corresponen al resultat de l'afinament de les dades de difracció de neutrons, car mitjançant difracció de raigs X no es visible la distorsió. De les dades obtingudes se'n desprèn que la distorsió ròmbica augmenta en augmentar la temperatura de síntesi però no sembla dependre dels productes de partida (59).

Taula T3.1. Paràmetres de cel·la i grau de distorsió de $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$ sintetitzat mitjançant diferents mètodes i a diferents temperatures. Les desviacions estàndard obtingudes es donen entre parèntesi.

Factor de distorsió Ròmbica: $\text{FR} = |a'-b'| + |a'-c'| + |b'-c'| / a'+b'+c'$ ($a' = a/\sqrt{2}$, $b' = b/2$, $c' = c/\sqrt{2}$)

* Dades de difracció de neutrons

PRODUCTES DE PARTIDA	T REAC.	a' [a/√2]	b' [b/2]	c' [c/√2]	FR · 10 ³
Precursor sol-gel	675°C	5.575(1)* [3.942]	7.866(1)* [3.933]	5.579(1)* [3.945]	2.03*
Òxids Simples	1100°C	5.6127(3) [3.9688]	7.8477(4) [3.9238]	5.5671(3) [3.9365]	7.60
La_2CuO_4 , TiO_2	1100°C	5.6136(3) [3.9694]	7.8444(1) [3.9222]	5.5667(1) [3.9362]	7.98
Òxids Simples	1400°C	5.6231(3) [3.9761]	7.8355(5) [3.9177]	5.5690(4) [3.9379]	9.87
La_2CuO_4 , TiO_2	1400°C	5.6243(3) [3.9770]	7.8358(5) [3.9179]	5.5689(4) [3.9378]	9.98

3.4.1.2 Càlcul de difractogrames per a diferents models d'ordenació Cu-Ti.

Per tal de confirmar el desordre implícit en la simetria $Pnma$ que obtenim per difracció de raigs X, cal assegurar-se de que els diferents esquemes d'ordre Cu-Ti donen lloc a diferents diagrames de difracció. És a dir, cal comprovar si el coure i el titani tenen nombres atòmics prou separats com per poder distingir-los per difracció de raigs X, en absència de cap distorsió estructural addicional.

El programa FULLPROF (88) permet el càlcul teòric de difractogrames donat un model estructural hipotètic. Això ens ha permès d'investigar els canvis en els difractogrames de raigs X i de neutrons induïts per les diferents ordenacions possibles entre el coure i el titani (103).

Per a la deducció dels models hipotètics d'ordre hem partit del grup espacial Pnma , on el coure i el titani, desordenats, ocupen la posició $a(-1)$ a l'atzar (Figura F3.4a) i hem considerat a continuació l'efecte de l'ordenament de coure i titani mantenint la resta de paràmetres estructurals inalterats. Una ordenació de coure i titani al llarg de l'eix b formant capes perpendiculars a aquest eix (Figura F3.4b) provocaria la pèrdua de les simetries n i m , donant lloc al subgrup $\text{P} 1 1 2_1/a$. D'una manera anàloga deduïm que una alternança de coure i titani en dues direccions per donar lloc a cadenes (Figura F3.4c) correspondria a $\text{P} 1 2_1/m 1$ i en tres direccions (Figura F3.4d) a $\text{P} 2_1/n 1 1$.

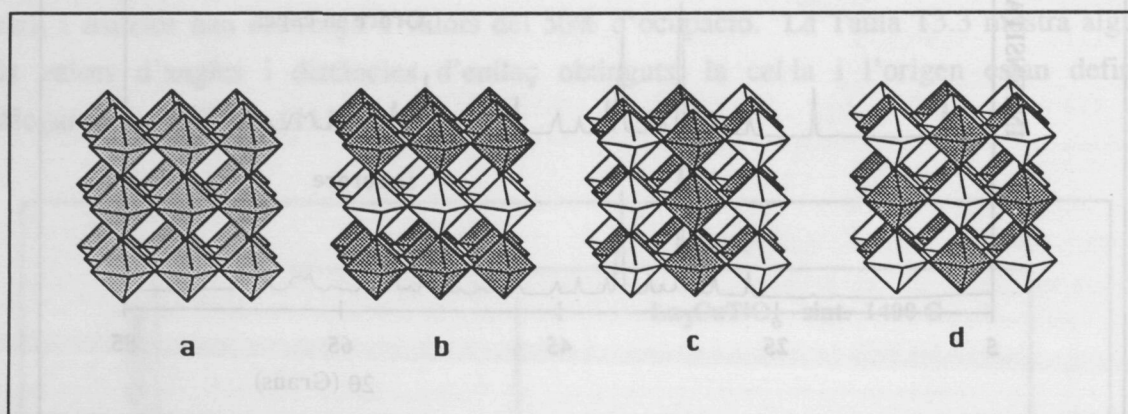


Figura F3.4. Representació dels possibles ordenaments dels ions B i B' en una perovskita mixta $A_2BB'O_6$. Els ions A han estat omesos per claredat.

Els difractograms de raigs X calculats per a cada un d'aquests models són, de fet, indistingibles, cosa que confirma la insensibilitat de la difracció de raigs X de pols a l'ordre de coure i titani en absència de qualsevol altra variació estructural associada.

La difracció de neutrons és, en canvi, una tècnica especialment adient per a l'estudi d'òxids de metalls pesats, car ens permet una localització precisa d'anions de nombre atòmic baix i la diferenciació d'elements amb nombres atòmics similars. Aquestes dues característiques s'apliquen força bé al cas present puix que d'una banda el coure i el titani tenen poders de dispersió dels neutrons molt diferents i d'altra banda el difractograma de neutrons serà molt més sensible a la posició dels oxígens que el corresponent de raigs X .

Així doncs, els difractograms de neutrons calculats per als mateixos models estructurals presenten diferències notables, com s'observa a la Figura F3.5.

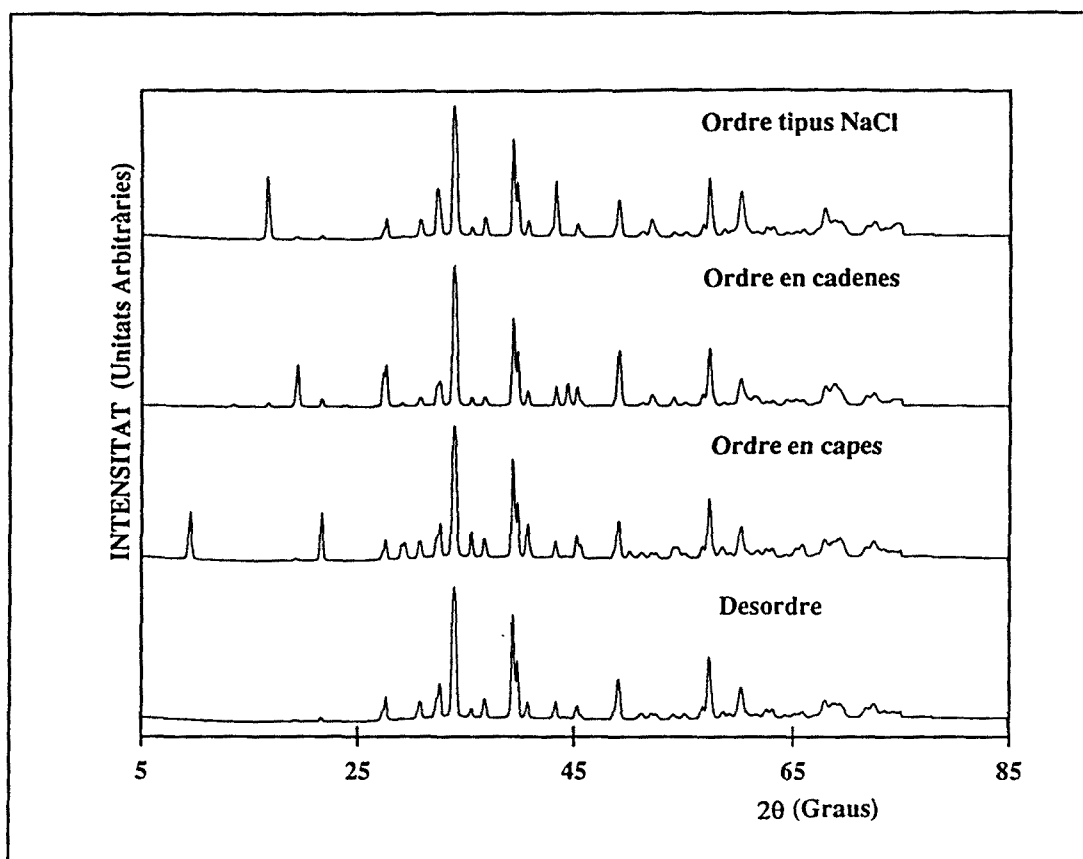


Figura F3.5. Difractogrames de neutrons calculats per a diferents models hipotètics d'ordenació dels ions coure i titani en $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$.

Hom pot concloure doncs que encara que per difracció de raigs X no és possible determinar amb seguretat si el coure i el titani són ordenats o no, en canvi per difracció de neutrons els diferents models possibles poden distingir-se fàcilment, car els difractogrames corresponents són clarament diferents, sobretot en la zona $2\theta=5-35^\circ$. De la comparació dels difractogrames calculats amb l'experimental ja se'n pot deduir que l'estructura és desordenada.

3.4.2 Afinament de l'estructura per difracció de neutrons sobre pols

Finalment hem realitzat un afinament de les dades obtingudes per difracció de neutrons sobre una mostra policristal·lina sintetitzada a partir de La_2CuO_4 i TiO_2 a 1400°C i també en una mostra obtinguda a partir del precursor sol-gel a 675°C .

Per a l'afinament de $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$ obtingut a 1400°C hem emprat dades corresponents a valors de 2θ entre 5 i 75° amb un pas de 0.1° i una longitud d'ona de 1.3428 \AA . El fons del difractograma ha estat estimat mitjançant interpolació linial entre 32 punts seleccionats. En el cicle final hom ha afinat un total de 21 paràmetres. Els paràmetres de cel·la obtinguts són: $a=5.6262(6)$, $b=7.8396(8)$, $c=5.5702(6)\text{\AA}$, $V=245.7\text{\AA}^3$. Els factors d'acord de l'afinament, definits a l'Apèndix 1 són: $R_p=3.12$, $R_{wp}=4.11$, $R_{\text{expected}}=3.14$, $\chi^2=1.71$. La Figura F3.6 mostra els difractogrames calculat i observat i la diferència entre ells. La Taula T3.2 mostra les coordenades atòmiques, els factors de temperatura i els factors d'ocupació obtinguts per a cada un dels àtoms. Hom ha afinat els factors d'ocupació del coure i el titani en els últims cicles, i ambdós han convergit a valors del 50% d'ocupació. La Taula T3.3 mostra alguns dels valors d'angles i distàncies d'enllaç obtinguts; la cel·la i l'origen estan definits anàlogament a GdFeO_3 (111).

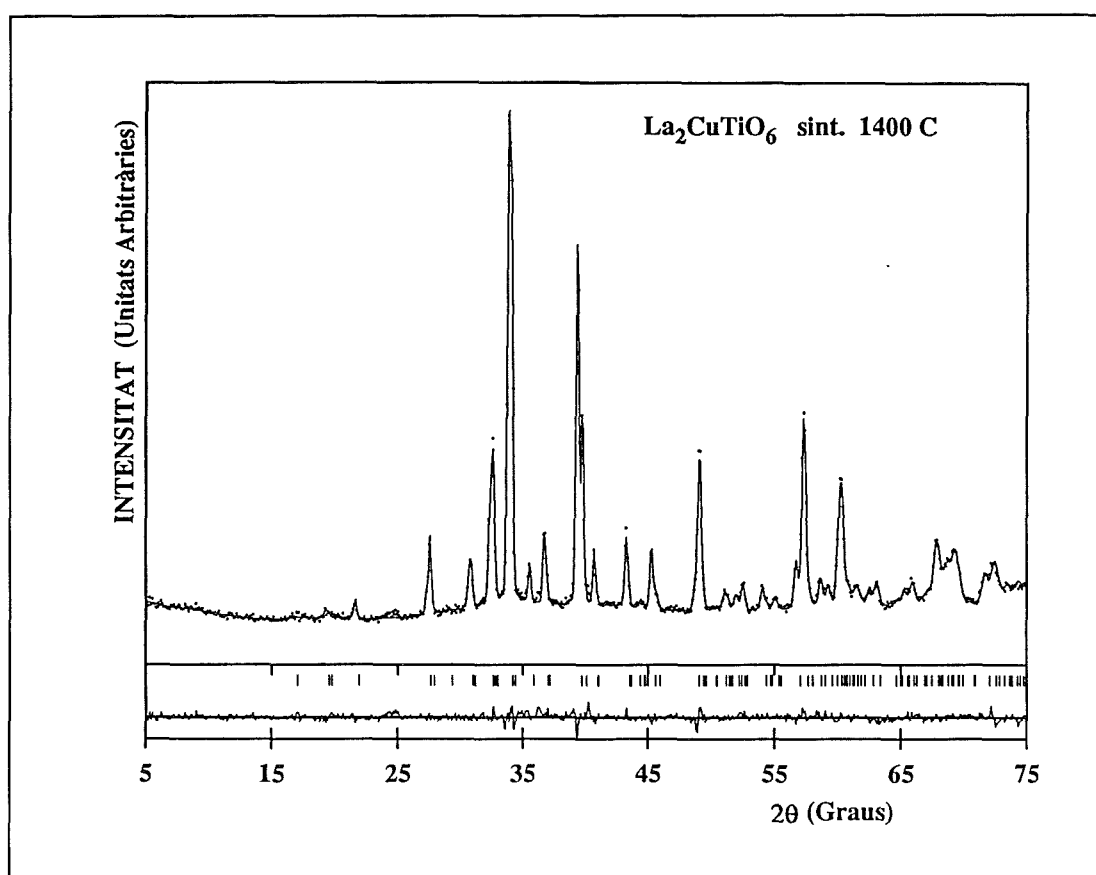


Figura F3.6. Afinement Rietveld del difractograma de neutrons de pols d'una mostra sintetitzada a 1400°C . Grup espacial Pnma , paràmetres de cel·la $a=5.6262(6)$, $b=7.8396(8)$, $c=5.5702(6)\text{\AA}$, $V=245.7\text{\AA}^3$.

Taula T3.2. Paràmetres atòmics obtinguts per a $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$ (sintetitzat a 1400°C) mitjançant l'afinament Rietveld de les dades de difracció de neutrons de pols. Les desviacions estàndard obtingudes es donen entre parèntesi.

ÀTOM	x	y	z	B (\AA^2)	Ocup. (àt./cel·la)
La	0.0387(6)	0.25	-0.0097(11)	0.97(8)	4
Cu	0	0	0.5	1.3(4)	1.98(2)
Ti	0	0	0.5	1.3(4)	2.0(2)
O1	0.483(1)	0.25	0.0759(12)	1.3(1)	4
O2	0.2891(7)	0.0400(5)	-0.2884(7)	1.2(1)	8

Taula T3.3. Distàncies i angles d'enllaç obtinguts per a $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$ (sintetitzat a 1400°C) mitjançant l'afinament Rietveld de les dades de difracció de neutrons de pols. Les desviacions estàndard obtingudes es donen entre parèntesi.

DISTÀNCIES D'ENLLAÇ (\AA)		DISTÀNCIES D'ENLLAÇ (\AA)	
M-O1	2 x 2.007(1)	La-O2	2 x 2.439(5)
M-O2	2 x 2.022(4)	La-O2	2 x 2.666(6)
M-O2	2 x 2.033(4)	La-O2	2 x 2.762(5)
La-O1	2.436(9)	La-O2	2 x 3.366(5)
La-O1	2.547(7)	ANGLES D'ENLLAÇ ($^\circ$)	
La-O1	3.160(7)	M-O1-M	155.1(3)
La-O1	3.169(9)	M-O2-M	155.0(7)

Hem realitzat també l'afinament de l'estructura per a $\text{La}_2\text{CuTiO}_{6.06}$ obtingut a 675°C mitjançant el mètode sol-gel. S'han utilitzat dades corresponents a valors de 2θ entre 10 i 150° amb un pas de 0.05° , essent la longitud d'ona de 1.9845 \AA . El fons del difractograma ha estat estimat per interpolació lineal entre 32 punts seleccionats. En el cicle final hom ha

afinat un total de 21 paràmetres. Els difractogrames observat i calculat es mostren a la Figura F3.7. Els paràmetres de cel·la obtinguts són: $a=5.575(1)$, $b=7.866(1)$, $c=5.579(1)\text{\AA}$, $V=244.6\text{\AA}^3$. Factors d'acord de l'afinament: $R_p=4.20$, $R_{wp}=5.24$, $R_{\text{expected}}=3.67$, $\chi^2=2.04$. Les Taules T3.4 i T3.5 mostren els paràmetres obtinguts en l'afinament. Els factors d'ocupació del coure i el titani han estat afinats en els últims cicles, i ambdós han convergit també a valors del 50% d'ocupació.

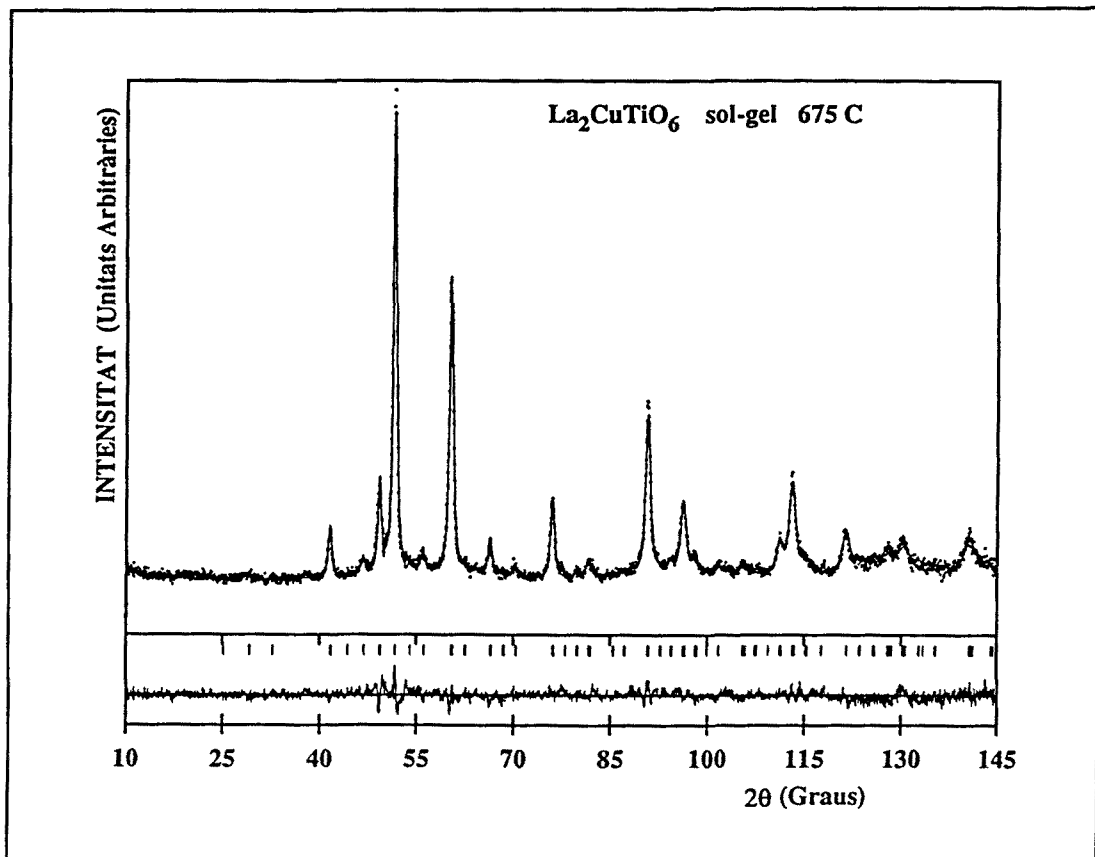


Figura F3.7 Afinament Rietveld del difractograma de neutrons de pols d'una mostra sintetitzada a 675°C via sol-gel. Grup espacial Pnma , paràmetres de cel·la $a=5.575(1)$, $b=7.866(1)$, $c=5.579(1)\text{\AA}$, $V=244.6\text{\AA}^3$.

Taula T3.4. Paràmetres atòmics obtinguts per a $\text{La}_2\text{CuTiO}_{6.06}$ (sintetitzat a 675°C via sol-gel) mitjançant l'afinament Rietveld de les dades de difracció de neutrons de pols. Les desviacions estàndard obtingudes es donen entre parèntesi.

ÀTOM	x	y	z	B (\AA^2)	Ocup. (àt./cel·la)
La	0.0181(9)	0.25	-0.0016(28)	2.25(6)	4
Cu	0	0	0.5	3.2(3)	1.92(2)
Ti	0	0	0.5	3.2(3)	2.08(2)
O1	0.496(2)	0.25	0.064(2)	2.3(2)	4
O2	0.271(2)	0.037(1)	-0.282(2)	3.5(2)	8

Taula T3.5. Distàncies i angles d'enllaç obtinguts per a $\text{La}_2\text{CuTiO}_{6.06}$ (sintetitzat a 675°C via sol-gel) mitjançant l'afinament Rietveld de les dades de difracció de neutrons de pols. Les desviacions estàndard obtingudes es donen entre parèntesi.

DISTÀNCIES D'ENLLAÇ (\AA)		DISTÀNCIES D'ENLLAÇ (\AA)	
M-O1	2 x 1.988(2)	La-O2	2 x 2.70(1)
M-O2	2 x 1.96(1)	La-O2	2 x 2.82(1)
M-O2	2 x 2.05(1)	La-O2	2 x 2.48(1)
La-O1	2.94(1)	La-O2	2 x 3.19(1)
La-O1	2.69(1)	ANGLES D'ENLLAÇ ($^\circ$)	
La-O1	3.14(2)	M-O1-M	159.5(5)
La-O1	2.45(2)	M-O2-M	159.5(24)

3.5 DISCUSSIÓ DE SÍNTESI I ESTRUCTURA

A més dels diversos procediments de síntesi propis descrits en aquest capítol, hem intentat també reproduir algunes de les condicions de síntesi descrites en les primeres referències bibliogràfiques sobre $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$ (esmentades a la secció 3.1). El procediment de Ramadass et al. (99) a 800-1000°C ens donà com a resultat una mescla de reactius, fases intermèdies i producte final, mentre que a la temperatura de 1100°C emprada per Parkash et al. (100), i fins i tot a 1050°C obteníem ja la fase amb distorsió ròmbica. Les discrepàncies entre diferents autors en relació a la temperatura de síntesi mínima i a la simetria poden assignar-se en principi a diferents factors. En primer lloc la gran dificultat del control exacte de la temperatura en el tipus de forn emprat per a aquestes reaccions, car hi ha molts paràmetres difícils de conèixer, com ara els gradients horitzontals i verticals de temperatura i els possibles corrents de convecció d'aire, que indueixen un error sistemàtic, més o menys gran, en la determinació de la temperatura exacta de la síntesi. D'altra banda la diferent velocitat de refredament del producte, o fins i tot la diferent reactivitat de TiO_2 (rutil) i TiO_2 (anatasa) pot provocar també diferències en les condicions necessàries per a la síntesi. Malauradament, aquestes són dades que no conté gairebé cap dels articles esmentats, essent doncs impossible de treure'n conclusions definitives. Pel que fa a l'estructura hem de concloure que la no observació de la distorsió ròmbica pot ésser deguda a més a una baixa resolució dels difractogrames originals, car els darrers treballs sobre $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$ realitzats paral·lelament al nostre concorden en tots els casos en la presència de la distorsió.

D'altra banda, els tres mètodes de síntesi que hem emprat condueixen a la formació del mateix compost, $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$; tot i això, segons el mètode de síntesi emprat hi ha diferències tant en la temperatura i velocitat de reacció com en la mida de partícula del producte obtingut i el grau de distorsió ròmbica de l'estructura, que és més gran per als productes obtinguts a temperatures més elevades. D'altra banda, en el cas de la síntesi sol-gel, la temperatura necessària per a completar la reacció és substancialment inferior a la dels altres dos casos i la reacció té lloc a través d'un camí de reacció diferent i amb absència d'intermedis cristal·lins, tal com hem confirmat mitjançant experiments de DSC (Differential Scanning Calorimetry) (59, 112). A més, el producte obtingut via sol-gel es troba parcialment oxidat (estat d'oxidació formal per al coure de +2.12). Ara bé, malgrat la presència de coure en l'estat d'oxidació adient per a presentar propietats superconductores, el fet que l'estructura del compost presenti els ions coure i titani distribuïts a l'atzar, fa que aquest òxid no pugui ser candidat a esdevenir superconductor.

Pel que fa a l'estructura, els afinaments de raigs X i neutrons confirmen definitivament que l'òxid $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$ presenta una estructura perovskita amb una distorsió ròmbica (103, 112-114), contràriament als resultats publicats en articles preliminars (99-101). Aquesta distorsió ha estat descrita també en altres articles recents sobre $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$ (60, 105-107).

Els afinaments de raigs X i neutrons realitzats donen evidència quantitativa de la distribució estadística del coure i el titani en les posicions B de la perovskita tant en $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$ sintetitzat a 1400°C com a 675°C . D'altra banda, la distorsió ròmbica en $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$ sintetitzat a alta temperatura és més gran que en el cas de $\text{La}_2\text{CuTiO}_{6,06}$ sintetitzat via sol-gel. Aquest fet es fa palès tant en la coordinació menys distorsionada del lantà com en el valor dels paràmetres de cel·la.

El model estructural final obtingut a partir d'aquest afinament és molt semblant a l'obtingut a partir de l'afinament de raigs X (113, 114) en tot el que fa referència als àtoms pesats. Tot i això, millora els resultats pel que fa a les posicions dels àtoms d'oxigen. A l'Apèndix 2 d'aquest treball es donen dades addicionals referents als afinaments realitzats.

L'estructura de $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$ és anàloga a la de GdFeO_3 en el fet que la distorsió de la xarxa és deguda a la inclinació dels octaedres MO_6 que comporta la distorsió de l'esfera de coordinació del lantà (Figura F3.3). És possible tenir una indicació quantitativa de la distorsió considerant les distàncies A-O1 en cada cas. Així podem comparar les desviacions estàndard de la distància mitjana d'enllaç A-O per als dos casos: $(\text{Gd-O1})_m=2.725(0.377)\text{Å}$ i $(\text{Gd-O2})_m=2.657(0.350)\text{Å}$ mentre que $(\text{La-O1})_m=2.828(0.339)\text{Å}$ i $(\text{La-O2})_m=2.828(0.343)\text{Å}$; o bé comparant les distàncies mínimes i màximes en cada cas: 2.3-3.3 i 2.4-3.4 per a GdFeO_3 (111), 2.44-3.17 i 2.44-3.37 per a $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$ sintetitzat a 1400°C i 2.45-3.14 i 2.48-3.19 per a $\text{La}_2\text{CuTiO}_{6,06}$ obtingut via sol-gel a 675°C . En ambdós casos es comprova el menor grau de distorsió en $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$ respecte de GdFeO_3 . Tanmateix, emprant la definició de factor de distorsió ròmbica donada a la Taula T3.1 obtenim un valor de 0.033 per a GdFeO_3 enfront d'un valor de 0.002-0.010 per a $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$ obtingut per diferents mètodes de síntesi.

El fet que els ions estiguin desordenats i, per tant, l'absència de plans CuO_2 en aquesta fase, fa improbable l'obtenció de sistemes conductors mitjançant dopatges. De fet, en alguns articles es fa referència a derivats de $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$ preparats substituint l'ió La(III) per Sr(II) (101, 106, 107) per tal d'oxidar el coure i realitzar un dopatge amb forats, que efectivament presenten un comportament aïllant. El desordre dels ions coure i titani en l'estructura ha estat

confirmat també per Anderson et al. (105). Aquests autors, han obtingut l'òxid anàleg amb altres lantànids en lloc de La(III) que també presenten una estructura desordenada (60). El desordre sembla ésser degut doncs a factors termodinàmics, car si fos degut a factors cinètics una modificació de les condicions de síntesi hauria de permetre l'aïllament d'un òxid ordenat. Tant la síntesi via sol-gel a baixa temperatura, com l'ús de temps de reacció molt llargs (fins i tot 56 dies (105)) donen com a resultat el mateix producte amb els ions Cu(II) i Ti(IV) distribuïts a l'atzar.

3.6 PROPIETATS MAGNÈTIQUES

La susceptibilitat magnètica de $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$ ha estat mesurada entre 4K i temperatura ambient, en tres mostres en pols sintetitzades via sol-gel, a 1100°C i a 1400°C respectivament. A la Figura F3.8 es mostra la representació de l'invers de la susceptibilitat respecte la temperatura per a totes tres mostres, i s'observa que segueix un comportament una mica desviat de la llei de Curie-Weiss, car presenta una corbatura a temperatures altes.

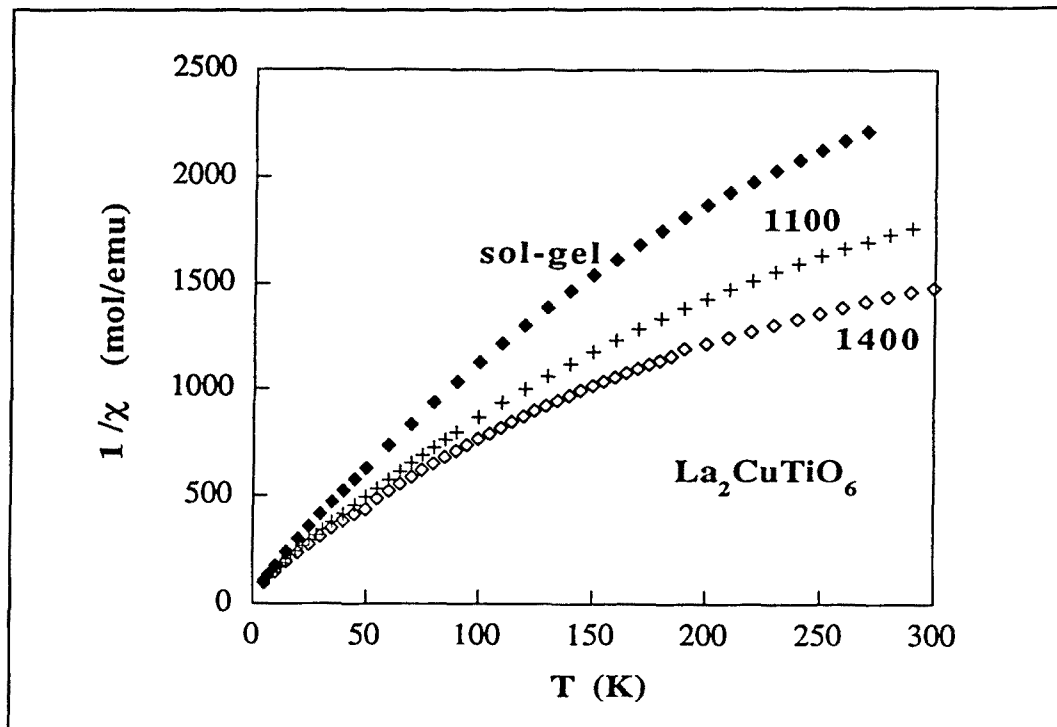


Figura F3.8. Representació de l'invers de la susceptibilitat magnètica envers la temperatura per a $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$ sintetitzat via sol-gel (675°C), a 1100°C i a 1400°C .

Fenomenològicament aquest comportament pot ajustar-se a una llei exponencial del tipus $\chi=C/T^\beta$. Un ajust per mínims quadrats de $\ln \chi$ respecte de $\ln T$ dóna com a resultat les rectes representades a la Figura F3.9, essent els valors de C i β força similars en tots tres casos (Taula T3.6):

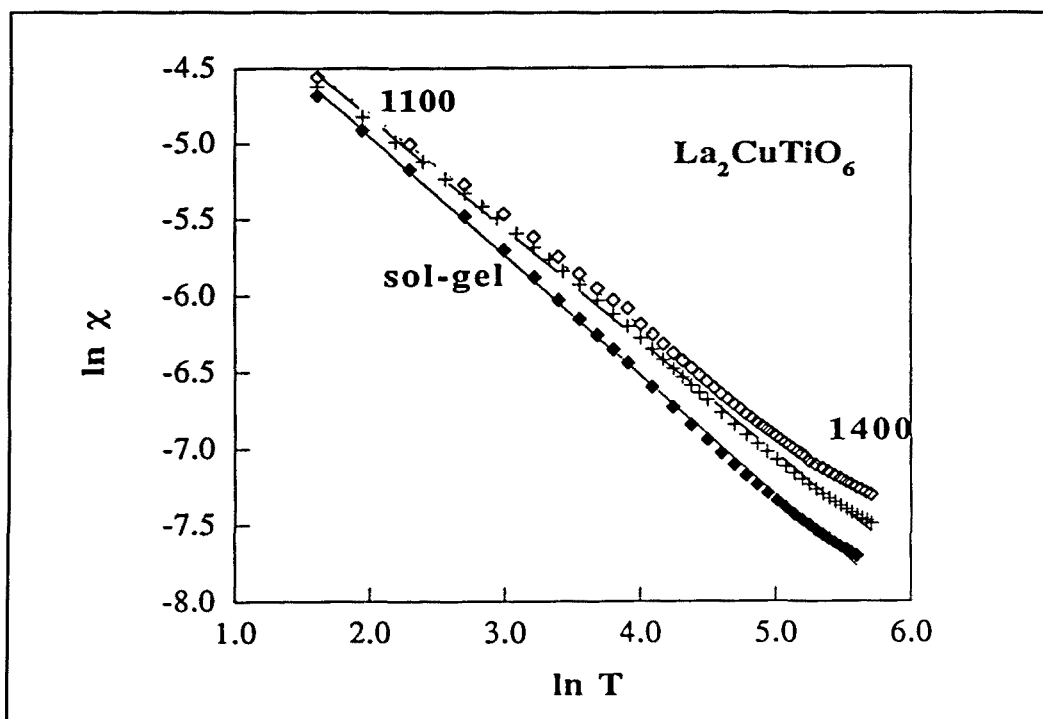


Figura F3.9. Representació del logaritme neperià de la susceptibilitat magnètica envers el logaritme neperià de la temperatura per a $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$ sintetitzat via sol-gel (675°C), a 1100°C i a 1400°C. Es representen també els ajusts realitzats.

Taula T3.6. Valors de β , C i el coeficient de correlació r, obtinguts en l'ajust per mínims quadrats de $\ln \chi$ envers $\ln T$, corresponent a $\chi=C/T^\beta$.

T síntesi	β	C	r
675°C	0.782	0.034	0.9994
1100°C	0.733	0.035	0.9993
1400°C	0.696	0.033	0.9988

Un comportament magnètic similar s'ha observat en MgCu_2O_3 (115) i s'ha proposat que està associat a una condensació de spins. En el cas de $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$, aquesta condensació és consistent, en principi, amb el desordre observat, car si els àtoms de coure i titani són distribuïts estadísticament, hi haurà zones de l'estructura en les quals els àtoms de coure es trobin formant parells o petits clusters.

D'altra banda, el valor del moment magnètic efectiu de $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$ a temperatura ambient (de l'ordre de $1.1 \mu_B$) és també consistent amb una distribució a l'atzar de coure i titani en els llocs octaèdrics de la xarxa, car el moment magnètic del coure esperat per a un sistema sense acoblaments ("spin only") és de $1.75 \mu_B$. Això implicaria que una part dels ions Cu(II) paramagnètics s'aparellarien amb Cu(II) veïns, presentant així un moment intermig entre el del sistema perfectament acoblat (diamagnètic) i el d'unitats CuO_6 aïllades (com en el cas de l'ordre tipus NaCl). El moment magnètic efectiu a temperatura ambient augmenta en fer-ho la temperatura de síntesi (Figura F3.10), factor que pot ésser relacionat d'una banda amb l'augment de la distorsió ròmbica, i en el cas de la mostra sol-gel, també amb la presència d'una petita quantitat de coure (III), com ja s'ha esmentat en l'apartat dedicat a l'anàlisi iodomètrica.

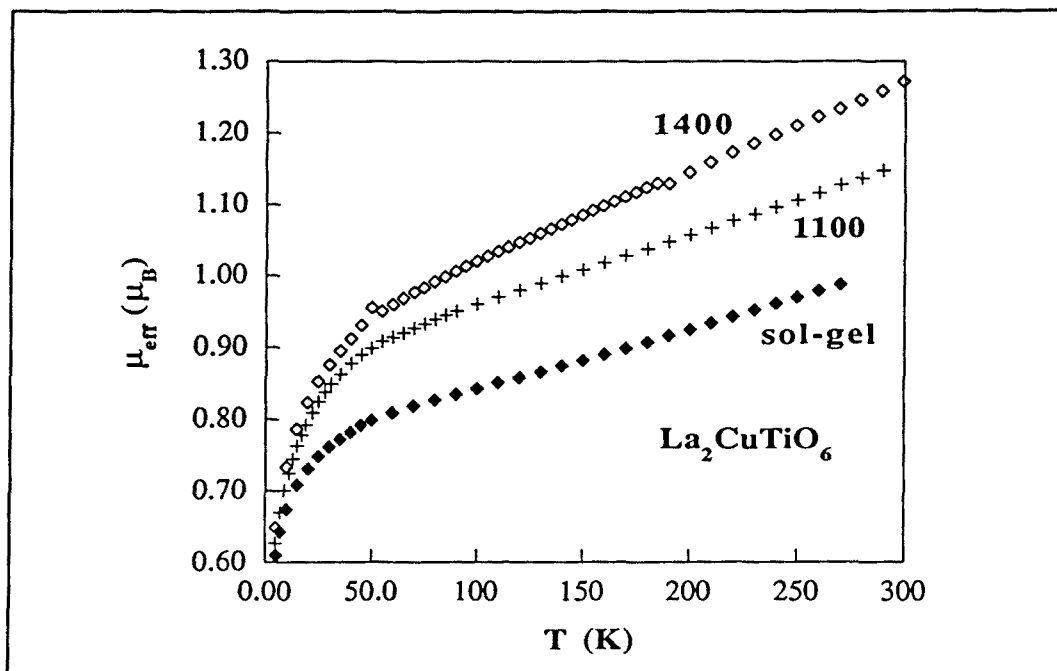


Figura F3.10. Representació del moment magnètic efectiu envers la temperatura per a $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$ sintetitzat via sol-gel (675°C), a 1100°C i a 1400°C .

La mesura de la susceptibilitat magnètica de $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$ ha estat realitzada també per Anderson et al. (105) i Lamarti et al. (106, 107), essent el resultat d'aquesta mesura anàleg a l'obtingut per nosaltres. Malgrat això, Lamarti et al. interpreten les propietats magnètiques de manera diferent, per intentar fer-les consistents amb la presència d'un 75% de Cu(I), que nosaltres ja hem descartat amb les anàlisi descrites prèviament. Aquests autors proposen l'existència d'un senyal paramagnètic independent de la temperatura (TIP) de magnitud tal que a temperatura ambient representa un 50% del senyal magnètic; factor que indica per ell mateix, l'error en la hipòtesi asumida. D'altra banda, la interpretació realitzada per Anderson et al. és consistent amb la realitzada en aquest treball, assignant el senyal magnètic a la presència de Cu(II) i obtenint un valor del moment magnètic efectiu de $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$ a temperatura ambient de $1.2 \mu_B$. Aquest exemple il·lustra la necessitat d'anar amb cura a l'hora d'interpretar les propietats magnètiques d'un compost determinat, car diferents causes poden donar lloc al mateix efecte i cal tenir-les sempre en compte.

3.7 REDUCCIÓ DE $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$ I CANVIS ESTRUCTURALS ASSOCIATS

El tractament de $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$ sota atmosfera reductora (Ar/H_2 , 5% H_2 v/v) a 650°C no provoca la reducció total del compost a coure metàl·lic, La_2O_3 i TiO_2 , tal com succeeix en altres òxids que contenen coure sinó que s'observa una reducció parcial del compost, mantenint-se l'estructura bàsica (112, 116). De la pèrdua de pes que té lloc en aquest procés de reducció en deduïm que la fórmula del compost reduït és $\text{La}_2\text{CuTiO}_5$; aquest contingut en oxigen indicaria doncs la presència de Cu(I) i Ti(III) a la mostra. L'existència de Ti(III) i l'absència de Cu(II) han estat confirmades mitjançant anàlisi qualitativa. En dissoldre $\text{La}_2\text{CuTiO}_5$ en HCl 3M s'obté una dissolució de color violeta, característic de $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, l'observació d'aquest color és compatible amb el fet que l'estat d'oxidació I del coure s'estabilitza en presència de clorurs formant els complexos CuCl_2^- i CuCl_3^{2-} i donant lloc a dissolucions incolores. La presència de Cu(II) a la dissolució en clorhídric es manifestaria en l'observació del color groc típic dels complexos de Cu(II) amb l'ió Cl^- ; d'altra banda, l'addició de iodur potàssic a la dissolució no provoca l'aparició del color marró típic del iode (que seria provocat per a una oxidació del iodur a iode amb la conseqüent reducció del possible Cu(II) a Cu(I)). El contingut en oxigen de l'òxid reduït ha estat determinat iodomètricament i ha resultat ser de 4.97 ± 0.02 , resultat consistent amb les conclusions anteriors.

El procés de reducció té lloc en $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$ independentment de quines hagin estat les seves condicions de síntesi. En el cas de $\text{La}_2\text{CuTiO}_{6,06}$ sintetitzat via sol-gel, la pèrdua de pes en el procés de reducció és més elevada a causa d'una banda del fet que el contingut d'oxigen d'aquesta mostra és més gran, com ja s'ha esmentat, i d'una altra de la presència de quantitats residuals de carboni i nitrogen en el producte, confirmada mitjançant anàlisi elemental, que podrien perdre's en atmosfera reductora. Ara bé, el producte obtingut després de la reducció sembla tenir en tots els casos el mateix contingut en oxigen.

La reducció de $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$ implica la incorporació d'aproximadament una vacant d'oxigen per fórmula unitat dins l'estructura. De l'observació de la mostra mitjançant difracció d'electrons no se'n desprèn l'existència de cap superestructura addicional, observant-se els mateixos punts de difracció que abans de la reducció; ara bé, la majoria de cristalls difracten poc i tenen màxims difusos, cosa que indica desordre estructural. Aquest fet també es dedueix de l'eixamplament dels pics de difracció de raigs X, tal com es veu a la Figura F3.11. El desordre es manté en $\text{La}_2\text{CuTiO}_5$ també un cop reoxidat (a 650°C durant 5h sota flux d'oxigen) i aquests difractograms podrien indexar-se amb simetria cúbica i paràmetres de cel·la de 3.98 \AA i 3.94 \AA per als productes reduït i reoxidat respectivament. Així doncs la pèrdua d'oxigen fa augmentar els paràmetres de cel·la (recordem que en el cas de $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$ ròmbic el "paràmetre cúbic" equivalent seria entorn 3.94 \AA veure Taula T3.1), però en reoxidar-se es torna a la cel·la inicial, tot i que l'eixamplament dels màxims de difracció a causa del desordre fa que la distorsió ròmbica no s'observi. El difractograma de $\text{La}_2\text{CuTiO}_5$ presenta dos petits pics que corresponen a Cu metàl·lic, que són deguts a una petita fracció d'òxid que sí que s'ha reduït totalment.

Hem estudiat també la reversibilitat del procés de reducció sotmetent $\text{La}_2\text{CuTiO}_5$ a un tractament tèrmic a la termobalança anàleg al de la reducció a 650°C , però sota flux d'oxigen. En el curs d'aquest procés s'observa, efectivament, guany de pes del mateix ordre que la pèrdua de pes en la reducció però sempre lleugerament menor. El fet d'augmentar la temperatura del tractament en oxigen fins a 800°C no fa variar aquests resultats, essent el contingut en oxigen del producte "reoxidat" de 5.81 ± 0.03 . Aquests resultats indiquen una reversibilitat del procés, encara que no total. El difractograma de $\text{La}_2\text{CuTiO}_5$ reoxidat es mostra també a la Figura F3.11 i presenta també màxims de difracció amples. A la vista d'aquest difractograma deduïm que els dos piquets corresponents al coure metàl·lic desapareixen en tornar a tractar $\text{La}_2\text{CuTiO}_5$ en atmosfera d'oxigen a 650°C , fet que indica que la petita quantitat de coure metàl·lic torna a incorporar-se a l'estructura; car no s'observen pics de CuO. El procés de reducció ha estat també fenomenològicament descrit per Rojas et

al. (102) i Lamarti et al. (107), però no ha estat interpretat a causa de la manca de dades estructurals fiables.

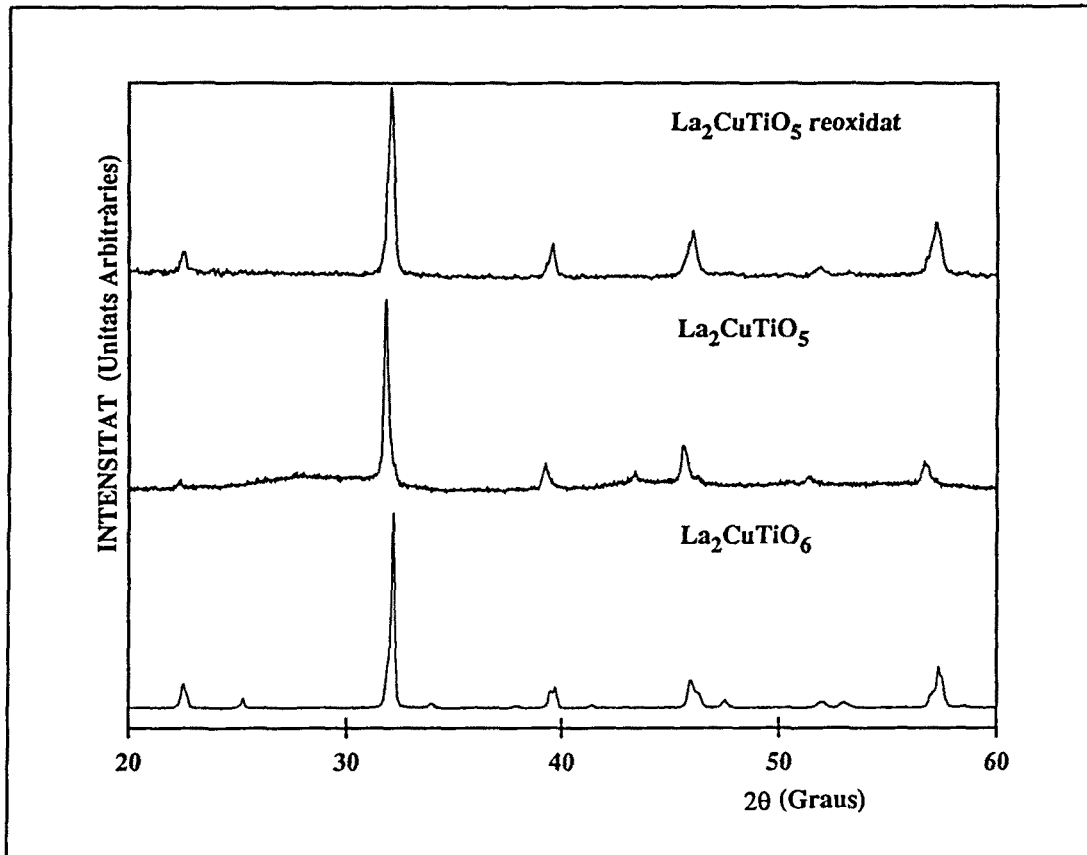


Figura F3.11. Difractogrames d'una mostra de $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$ sintetitzada a 1100°C inicialment, després de sotmetre-la a un tractament reductor a 650°C que dóna lloc a $\text{La}_2\text{CuTiO}_5$, i després de tornar-la a oxidar en atmosfera d'oxigen a 650°C i 800°C . ● indica els pics corresponents a la petita quantitat de coure metàl·lic.

3.8 CONCLUSIÓ

Malgrat els diversos mètodes i temperatures de reacció emprats en la síntesi de l'òxid $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$, hem pogut comprovar que en tots els casos es forma una estructura tridimensional en que els ions coure i titani es troben desordenats.

En el cas del mètode clàssic de síntesi ceràmica, aquest desordre no és gaire sorprenent. Una distribució desordenada és, juntament amb l'ordenament de tipus NaCl, un

dels esquemes més trobats en la literatura de perovskites mixtes $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$. En aquest cas doncs la distribució desordenada seria la més estable termodinàmicament a partir de 1050°C .

Amb l'ús de precursors laminars (La_2CuO_4) preteníem canviar el resultat final mitjançant un canvi en el camí de la reacció. Aquesta estratègia descansava però en la possibilitat de dur a terme la reacció alternativa a una temperatura prou baixa com per a evitar la difusió total dels ions coure i titani que donaria lloc a la distribució desordenada. Malauradament la temperatura mínima per què la reacció de formació de $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$ tingui lloc a una velocitat raonable és massa alta i, de fet, és la mateixa que en el cas de la síntesi ceràmica tradicional (1050°C). Creiem que això és degut precisament a què els camins de reacció en tots dos casos tenen una etapa comuna: la que implica la formació de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

Finalment, l'ús d'una temperatura de reacció molt més baixa en el cas de la síntesi sol-gel, tot i que el camí de reacció és diferent, tampoc no dóna lloc al producte ordenat desitjat. En aquest cas manca probablement l'altre ingredient necessari per a evitar el desordre; car a més de la temperatura baixa cal un intermedi de reacció estructuralment adient i en la síntesi sol-gel partim d'un precursor amorf en el qual el coure i el titani es troben barrejats a nivell atòmic i, per tant, ja desordenats.

L'assoliment final de bidimensionalitat en aquesta perovskita de coure i titani ha estat possible gràcies a la introducció de vacants d'oxigen per mitjà de substitucions catióniques basades en criteris cristal·loquímics tal com es descriurà al Capítol 5.