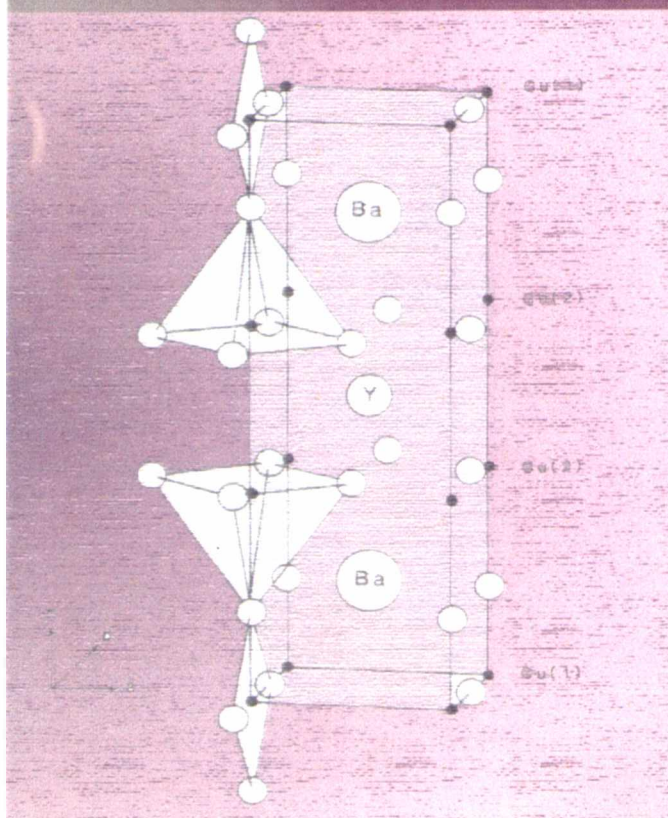


UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS
Departamento de Química



Biblioteca Central
Fac. Cs. Exactas
U.N.L.P.

*"Estudio Estructural y Espectroscópico de
Materiales Relacionados a los Nuevos Oxidos
Superconductores de Alta Temperatura Crítica"*



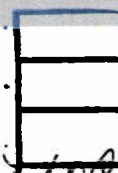
TESIS
Nº 1021

Tesis Doctoral
Prof. Araceli Elisabet Lavat
2000

ORACION.....

Fecha 10.11.03

Inv. E..... Inv..... B. S.F. 108



El presente trabajo, desarrollado en el Centro de Química Inorgánica (CEQUINOR, CONICET/UNLP) y en la Facultad de Ingeniería de la UNCPBA, bajo la dirección del Prof. Dr. Enrique J. Baran, constituye la Tesis Doctoral que elevo a consideración de las autoridades correspondientes para optar al grado de Doctor de la Facultad de Ciencias Exactas.

A mi familia

Agradecimientos:

- Al Dr. Enrique J. Baran por dirigir esta tesis y por haberme iniciado en la investigación científica.
- Al Dr. Pedro J. Aymonino y a todos los integrantes de CEQUINOR, por recibirme siempre amistosamente y permitir el uso del equipamiento e instalaciones.
- A la UNCPBA por otorgarme licencia sabática para finalizar esta tesis doctoral y también a la SeCyT-UNCPBA, por el apoyo económico recibido.
- Al Dr. Regino Sáez-Puche y su grupo por la realización de las medidas magnéticas y de difracción de neutrones.
- A Claudia Wagner por su permanente espíritu de colaboración y por su estímulo.
- Nuevamente a Claudia, Fabián, Cristina y Mario por ayudarme a “acortar distancias” con el traslado de los borradores en la etapa de corrección.
- A Mirta Barbosa por sus “enseñanzas” y “consejos”, pero especialmente por darme ánimo en momentos difíciles.
- A mis colaboradoras del grupo de “materiales inorgánicos”, Mónica Poggi, Mónica Trezza, Karina de Figueiredo, por las horas de trabajo compartidas y especialmente a Cristina Grasselli por su compañerismo.
- A los “mayores” del Area de Química por las vivencias conjuntas de tantos años.
- A la Sra. Celia y al resto de los ordenanzas del laboratorio de Química por ayudar con el control de los hornos hasta “altas horas de la noche”.
- A dos personas que fueron muy importantes en mi iniciación docente en Química Inorgánica: María Estela Muñiz y José Velázquez.
- A mi familia por el apoyo y comprensión.

INDICE

Introducción	I-III
Parte I: Estudio de procesos sustitucionales en la red de $\text{YSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	
Introducción Capítulo 1: Características generales de óxidos superconductores de alta Tc	
	1
Capítulo 1: Materiales de fórmula $\text{YSr}_2\text{Cu}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{7\pm y}$	15
Capítulo 2: Incorporación de Mo, W y Re a la red de $\text{YSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	29
Capítulo 3: Comportamiento espectroscópico de materiales superconductores conteniendo tetraoxoaniones	40
Parte II: Óxidos mixtos Ln_2BaMO_5, relacionados con las “fases verdes”	
Capítulo 1: Estudio estructural y espectroscópico de óxidos mixtos del tipo $\text{Ln}_2\text{BaM(II)O}_5$ (M=Co, Ni, Cu, Zn)	
	57
Capítulo 2: Espectros Infrarrojos de los óxidos mixtos $\text{Nd}_2\text{BaPdO}_5$, $\text{Nd}_2\text{BaPtO}_5$ y $\text{Sm}_2\text{BaPdO}_5$	
	100
Capítulo 3: Estudio cristalográfico, espectros vibracionales y propiedades magnéticas de las dos formas polimórficas de $\text{Tm}_2\text{BaNiO}_5$	
	110
Capítulo 4: Espectros infrarrojos de óxidos mixtos del tipo $\text{Ln}_2\text{BaCo}^{\text{II}}\text{O}_5$	
	125
Parte III: Sustratos oxídicos de superconductores de alta Tc y materiales relacionados	
Capítulo 1: Comportamiento estructural y espectroscópico de perovskitas complejas	
	133
Capítulo 2: Óxidos pertenecientes al tipo estructural del K_2NiF_4	
	186

Capítulo 3: Espectro infrarrojo del óxido Mg_2TiO_4 con estructura de espinela	232
Capítulo 4: Espectros vibracionales y electrónicos de algunos óxidos mixtos pertenecientes al tipo estructural del Sr_2PbO_4	242
Conclusiones	258
Apéndice	264

INTRODUCCIÓN

Introducción

El estudio de materiales oxídicos se ha transformado en un tema de creciente interés y desarrollo en éstas últimas décadas. A ello han contribuido, sin duda, una serie de factores concurrentes provenientes de descubrimientos continuados y, a veces espectaculares en el área de la química, la física y la tecnología.

Sin duda, los avances de la química teórica, a través de métodos computacionales y herramientas mecanocuánticas, cada vez más poderosas y sofisticadas han permitido progresos notables en el conocimiento de la estructura electrónica, la reactividad y las características estructurales de todo tipo de sólidos orgánicos e inorgánicos, incluyendo obviamente a los sistemas de óxidos y materiales relacionados. Esto ha facilitado la predicción de estructuras y de propiedades y ha contribuido enormemente al análisis de resultados espectroscópicos y magnéticos.

Por otra parte, la creciente sofisticación y la ampliación de las posibilidades experimentales, hacia condiciones extremas de presión y temperatura, así como la utilización de radiaciones en un variado rango de energías han permitido preparar y estabilizar nuevos materiales con estructuras y propiedades inesperadas. Y aún la utilización y el constante mejoramiento de técnicas clásicas ("chimie douce", preparación y descomposición de precursores complejos, metodologías sol/gel, etc.) sigue ofreciendo interesantes perspectivas de síntesis.

También, la caracterización de tipos novedosos de materiales también se ha visto crecientemente facilitada por el uso de nuevas, mejores y más sensibles técnicas fisicoquímicas de análisis y medida.

Y, concretamente, en el campo de los materiales oxídicos, los descubrimientos recientes de nuevos sistemas con novedosas propiedades y las posibilidades de algunas revolucionarias aplicaciones tecnológicas inmediatas han consolidado definitivamente este gran campo de investigación básica y aplicada. Entre algunos avances importantes recientes, relacionados a este tipo de materiales, basta recordar la creciente utilización de óxidos simples y mixtos, así como de polioxometalatos y de zeolitas sintéticas en el campo de la catálisis, la síntesis y caracterización de nuevos pigmentos cerámicos no-tóxicos y compatibles con los actuales requerimientos internacionales de protección ambiental, los nuevos materiales luminiscentes y ferroicos y los numerosos nuevos

sistemas de interés bio-médico. Pero, sin duda, uno de los impactos más notables en este campo de la Ciencia de Materiales lo constituye el descubrimiento y rápido desarrollo de los nuevos óxidos superconductores de alta T_c .

En algunos trabajos recientes, así como en algunas de las últimas Tesis Doctorales desarrolladas en el CEQUINOR se comenzaron a explorar diversos aspectos de la química estructural y de las propiedades generales relacionadas con este tipo de materiales y fases íntimamente relacionadas con ellos. En el presente trabajo de Tesis se estudiaron diversos aspectos de este campo, los que se comentan brevemente:

En la **primera parte** del trabajo, luego de una introducción general acerca de la superconductividad de alta temperatura crítica en sistemas oxídicos, se describe el estudio de una serie de sistemas relacionados al $YSr_2Cu_3O_7$. Como es sabido, este material sólo puede obtenerse en condiciones de alta presión y presenta una T_c cercana a los 60 K. Sin embargo, se ha demostrado que es posible generar y estabilizar diversas fases relacionadas con el mismo en condiciones normales de síntesis, realizando diversos procesos sustitucionales en su red básica. No todos estos nuevos materiales resultan ser superconductores, pero su estudio es considerado como de central importancia para avanzar en la mejor comprensión del fenómeno en este nuevo tipo de materiales.

Los sistemas estudiados en esta parte del trabajo incluyen la sustitución de una parte del cobre del $YSr_2Cu_3O_7$ por varios cationes tri- y tetra-valentes derivados de elementos representativos y de transición (Cap. 1.1), por cationes de carga elevada, tales como Mo(VI), W(VI) y Re(VI) (Cap. 1.2.) y por oxoaniones tetraédricos como sulfato, fosfato y vanadato (Cap. 1.3.). Concretamente, estos sistemas en los que los dopantes son capaces de mantener estabilizada la red 123 del $YSrCu$, fueron investigados desde el punto de vista de su comportamiento estructural y espectroscópico-vibracional.

La **segunda parte** de la Tesis está centrada, esencialmente, en el estudio espectroscópico-vibracional de una amplia serie de materiales de composición general $Ln_2BaM^II O_5$ los que en el caso de $M = Cu$ constituyen las llamadas "fases verdes", una de las impurezas que más habitualmente se generan durante la síntesis de los nuevos óxidos superconductores de alta T_c , del tipo $YBaCuO$. En este caso, se estudiaron las familias de materiales asociados con todos los cationes lantánidos trivalentes y el Y(III) y con $M = Cu, Zn, Ni, Co$ (Cap. 2.1.) y, para algunos lantánidos, también con $M = Pd$ y Pt (Cap. 2.2.).

Los compuestos mencionados pertenecen a distintos tipos estructurales y, en varios casos, se logró establecer la existencia de dimorfismo en algunos de los materiales preparados ($\text{Tm}_2\text{BaCuO}_5$, Cap. 2.3. y materiales con $M = \text{Co}$, Cap. 2.4.).

En la **tercera** y última **parte** del trabajo se estudia en detalle el comportamiento estructural y espectroscópico de una serie de materiales oxídicos que pueden resultar útiles como sustratos para películas, gruesas o delgadas, de cerámicos superconductores. Luego de analizar en detalle las características que deben reunir este tipo de compuestos para cumplir adecuadamente con esa función, se estudian tres grupos de óxidos mixtos: perovskitas de composición $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$, con metales alcalino térreos en la posición A y una gran variedad de cationes, con diferentes combinaciones de cargas, en los sitios B y B' (Cap. 3.1.); sistemas pertenecientes al tipo estructural del K_2NiF_4 y derivados (Cap. 3.2.) y, finalmente, una serie de óxidos mixtos pertenecientes a otros tipos estructurales (Cap. 3.3. y 3.4.).

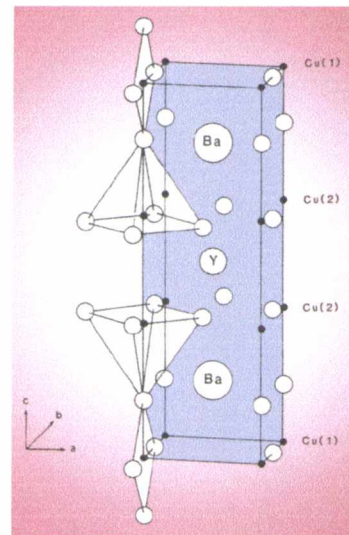
La Tesis se cierra con la presentación de una serie de conclusiones generales, en las que se presenta un breve resumen de los sistemas estudiados y de los principales resultados obtenidos, concluyendo con el listado de los trabajos originales a que dieron lugar estos estudios.

PARTE I

Estudio de procesos sustitucionales en la
red de $\text{YSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$

Parte I

Introducción Capítulo 1



Características generales de óxidos
superconductores de alta Tc

1. Óxidos superconductores de alta T_c

Sin duda el descubrimiento de la superconductividad de alta temperatura crítica en óxidos cerámicos, durante 1986, constituye uno de los hechos más espectaculares desde el advenimiento de los transistores [1].

Ha transcurrido más de una década y una enorme cantidad de compuestos han sido estudiados, numerosas aplicaciones tecnológicas se han hecho realidad, la temperatura crítica de superconductividad T_c ha crecido desde 30 K en el óxido del sistema La-Ba-Cu-O hasta 155 K en $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$, y la perspectiva que ofrecen estos materiales sigue siendo enorme en múltiples áreas de la investigación científica y tecnológica [2].

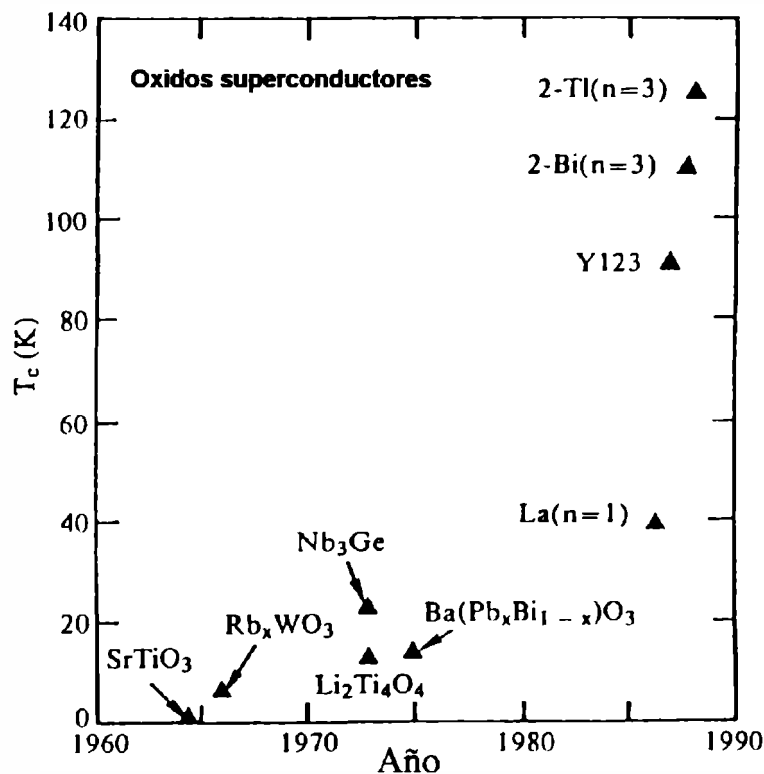


Fig. 1: T_c vs. el año de descubrimiento de la superconductividad en algunos óxidos superconductores. La notación utilizada para designar a los materiales es la misma que la indicada en la tabla 1. La fase intermetálica Nb_3Ge se incluye como referencia histórica [3].

La fuerza impulsora de las investigaciones es encontrar materiales que se comporten como superconductores a temperatura ambiente y sean estables en estas condiciones. Precisamente en la Fig. 1 se ilustra el acelerado crecimiento de la T_c en óxidos superconductoras hasta principios de la década del noventa.

Como consecuencia de este interés eufórico y puesto que la superconductividad de alta T_c , está inseparablemente conectada con la estructura de oxometalatos en estado sólido, en la que el cobre parece desempeñar un rol esencial, la investigación sobre la cristaloquímica de compuestos oxídicos de este elemento se encuentra aún hoy en pleno desarrollo [4].

2. Aspectos estructurales comunes en cupratos superconductores

Los estudios llevados a cabo hasta 1995, es decir casi durante toda la primera década de investigación de superconductividad de alta T_c , sobre numerosas familias de cupratos han mostrado muchos aspectos comunes y algunas características unificadoras. Precisamente las propiedades superconductores de cupratos han sido relacionadas con ciertos parámetros estructurales y electrónicos [5]. Aunque no hay una relación simple entre la temperatura de transición superconductor y alguna característica estructural específica de los cupratos hay varias correlaciones posibles para comprender mejor estos materiales y poder diseñar otros nuevos.

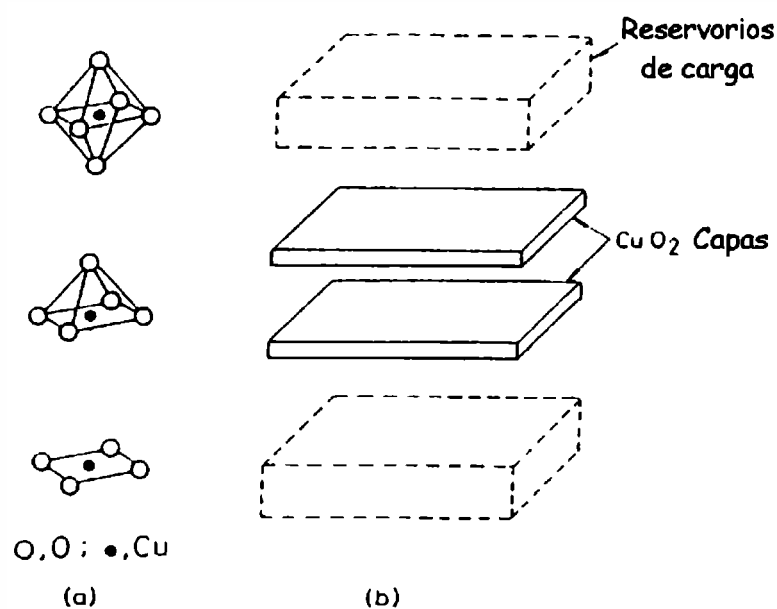


Fig. 2 : (a) Los tres tipos de poliedros Cu-O encontrados en cupratos superconductores
 (b) Representación esquemática de los cupratos [5].

En la Fig. 2 se observan los tres tipos de poliedros de coordinación encontrados en cupratos superconductores, unidades CuO₄-cuadrado planas, pirámides CuO₅ y

octaedros, los que constituyen las unidades poliédricas de las capas superconductoras, esenciales para el transporte de las supercorrientes. La representación esquemática de la ubicación de las capas superconductoras también se puede apreciar en la misma figura.

En la Tabla 1 se reseñan las características estructurales y las propiedades superconductoras de varias familias de oxocupratos descubiertas en la última década [3].

Tabla 1: Familias de cupratos importantes y sus principales características (nota: n es el número de planos Cu-O inmediatamente adyacentes en la celda unitaria)				
Familia de Oxocupratos	Características estructurales	Tc	Cantidad de planos SC n de algunos materiales	
			n	Fórmula ideal
$\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{CuO}_4$ (A = alc. térreo)	T (K_2NiF_4)	38	1	$(\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x)\text{CuO}_4$
		60	2	$(\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x)\text{CaCu}_2\text{O}_6$
$\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Ln = lantánidos) y compuestos relacionados	Perovskita con capas CuO_2 y también cadenas Cu-O	92	2	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$
		80	2	$\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$
		40	2	$\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{14}$
$\text{Bi}_2(\text{Ca},\text{Sr})_{n+1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$	La estructura contiene capas BiO y capas de perovskita conteniendo planos CuO_2	0-20	1	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$
		85	2	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$
		110	3	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$
$\text{Tl}_2\text{A}_{n+1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ $\text{TlA}_{n+1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+3}$ (A=Ca, Sr, Ba, etc.)	Contiene capas Tl-O y capas de perovskita con planos CuO_2	0-80	1	$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_6$
		108	2	$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$
		125	3	$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$
		0-50	1	$\text{TlBa}_2\text{CuO}_5$
		80	2	$\text{TlBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$
		110	3	$\text{TlBa}_2\text{CaCu}_3\text{O}_9$
$\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{LnCu}_3\text{O}_8$	Contiene planos CuO_2 y "barras" Cu(I)-O			
Cupratos conteniendo Tl, Bi y Pb con capas de fluorita y planos CuO_2				
$\text{HgCa}_{n-1}\text{Ba}_2\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$				
Oxocupratos con estructura en capas "infinitas": ACuO_2 (A=Ca, Sr, Ba) y $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{CuO}_2$ (Ln=Nd, Pr; A=Sr, Ba)				

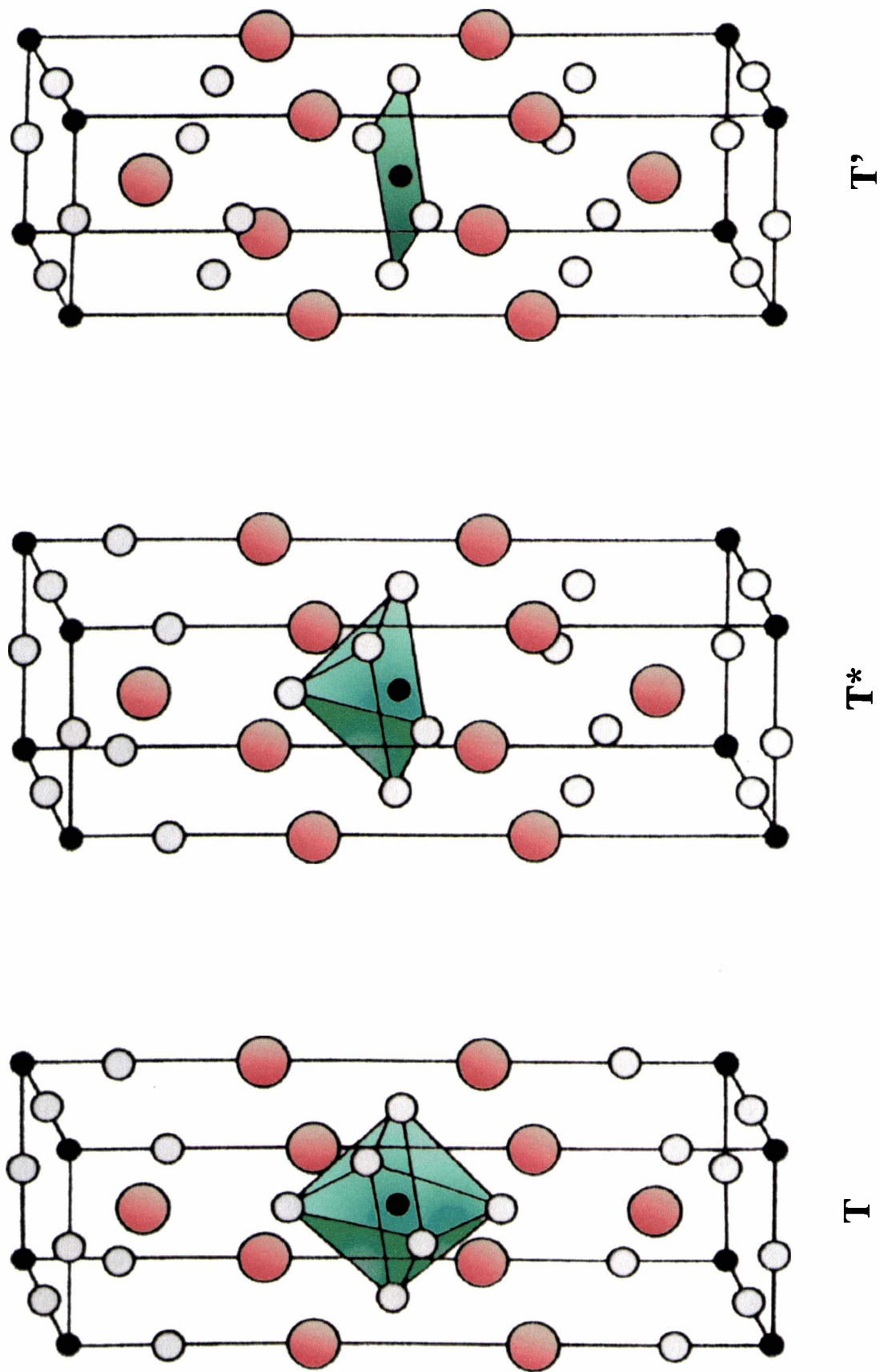


Fig. 3 (a) Estructuras T , T^* , T' tetragonales en cupratos tipo Ln_2CuO_4 ($\text{Ln}=\text{lantánido}$)

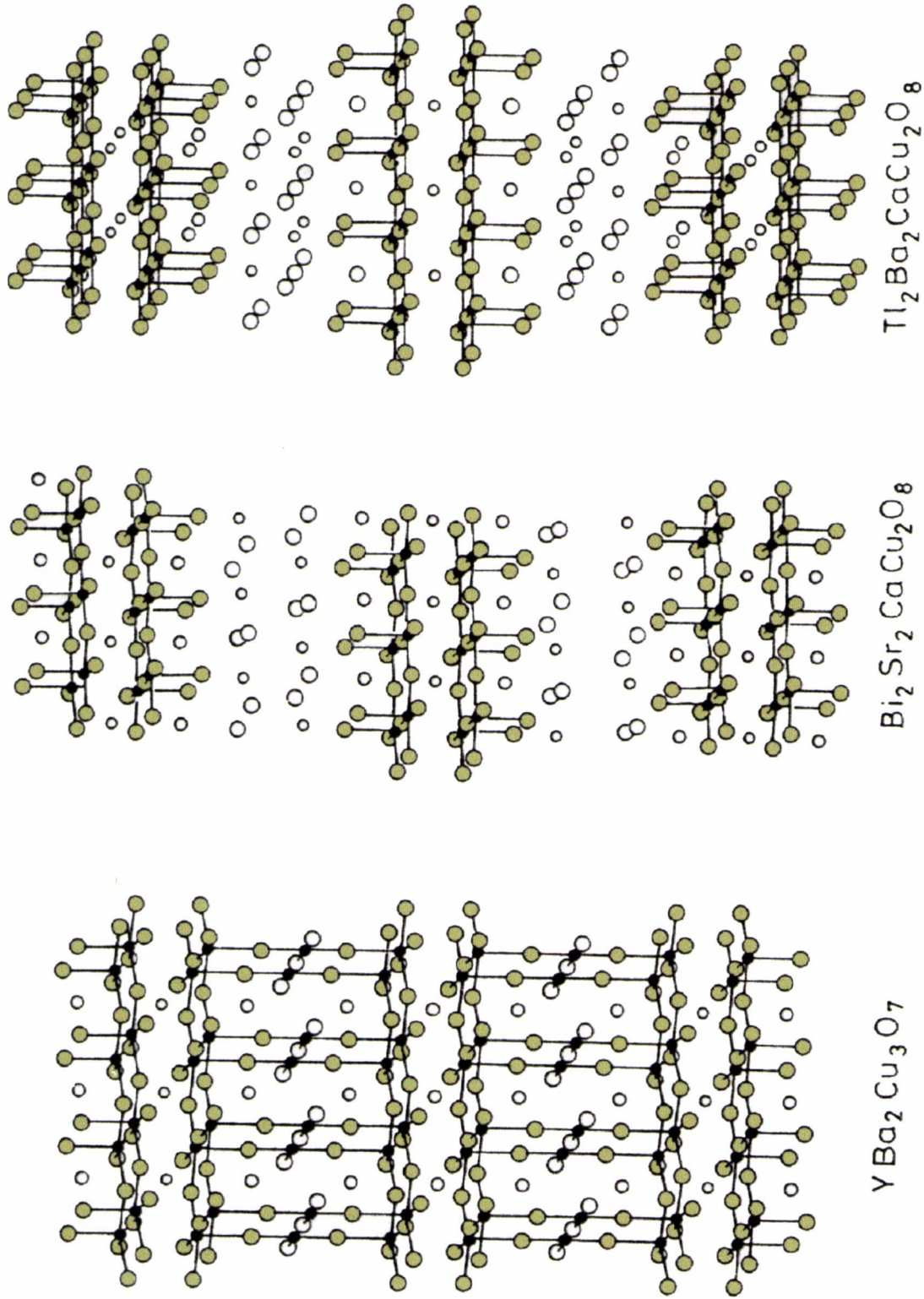


Fig. 3 (b) Estructuras de cupratos conteniendo capas CuO_2 formadas por las unidades piramidales CuO_5 . En el caso del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, nótese la presencia adicional de cadenas Cu-O [5].

Hay ciertas características estructurales comunes entre algunos de estos cupratos. Por ejemplo las estructuras de $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{CuO}_4$, $\text{Bi}_2(\text{Ca,Sr})_{n+1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ y los cupratos de talio pueden considerarse como intercrecimientos de capas de perovskita ACuO_3 con defecto de oxígeno, y capas AO de cloruro de sodio. En la Fig. 3 se muestran los ejemplares prototípicos de cada una de ellas.

En todos los cupratos que tienen huecos como portadores de carga es necesaria la presencia de unidades CuO_5 o CuO_6 . En cambio los llamados superconductores electrónicos, de los que los compuestos $\text{Nd}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ (con $\text{M}=\text{Ce, Th}$), son los únicos ejemplos en los que ha quedado bien establecido que la conducción se realiza mediante electrones, presentan unidades CuO_4 cuadrado planas, típicas de la llamada estructura $\text{T}'\text{-K}_2\text{NiF}_4$, a diferencia de los octaedros de la estructura $\text{T-K}_2\text{NiF}_4$, como en el $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$. Vale decir que los dos tipos pueden diferenciarse por la presencia o no de oxígeno apical que conecten las láminas superconductoras con los reservorios.

Todos los cupratos superconductores poseen reservorios de carga y cualquier daño que se produzca en estos reservorios afectan adversamente la superconductividad. La naturaleza de los reservorios determina la concentración de portadores y la facilidad de transporte de carga a los planos CuO_2 . Los reservorios de carga covalentes pueden redistribuir carga efectivamente mediante el oxígeno apical de las pirámides CuO_5 produciendo el aumento de la T_c .

Por otra parte, los reservorios de carga iónicos serían menos flexibles con respecto a los estados de carga (deslocalización electrónica) y no favorecerían altas T_c . El desfasaje estructural así como también el desorden en los reservorios también afecta en forma adversa a las propiedades superconductoras. La alta covalencia de los enlaces Hg-O podría estar relacionada con las altas T_c de los cupratos de Hg.

Una característica casi única de los cupratos es la relativamente baja energía de transferencia de carga Cu-O.

Una generalización importante es que todos los materiales superconductores de alta T_c tienen estructura tetragonal u ortorrómbica, exceptuando la fase $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ que es cúbica. Es posible establecer algunas otras características químicas, estructurales y electrónicas comunes entre oxocupratos superconductores [3]:

- 1) La superconductividad ocurre mediante las capas bidimensionales que constituyen los planos CuO_2 y en compuestos en los que el cobre presente valencia mixta. Para que la valencia promedio supere el valor +2 hay varias alternativas, como sustituir parcialmente una subred de cationes por otros de

carga superior, introducir vacancias en los sitios catiónicos o introducir exceso de oxígeno. Tal como lo sugiere la Tabla 1, a medida que aumenta la cantidad n de planos CuO_2 crece la T_c .

- 2) Los planos superconductores CuO_2 están separados por capas que funcionan como reservorios de carga (las cadenas CuO en el YBaCuO por ejemplo).
- 3) La banda electrónica en el nivel de Fermi está fuertemente hibridizada, merced a la similitud energética de los orbitales $3d$ del Cu y $2p$ del O .
- 4) La superconductividad aparece en todos los casos cuando el estado antiferromagnético aislador cambia a metálico.
- 5) El transporte de carga ocurre mediante “huecos” que pertenecen a las bandas de los orbitales $\text{Cu}:3d$ y $\text{O}:2p$, las que probablemente se originan en las capas CuO_2 . Sólo en el caso de los llamados superconductores electrónicos, como el prototipo $(\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x)\text{CuO}_4$, los portadores de carga son electrones.

Desde el inicio de las investigaciones sobre perovskitas superconductoras todas las evidencias experimentales que se fueron acumulando sugirieron que el mecanismo de la superconductividad en $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ involucra el acoplamiento entre los átomos de $\text{Cu}(2)$ ubicados en los planos y los átomos de $\text{Cu}(1)$ de las cadenas, dependiendo la T de transición precisamente de la longitud de las cadenas.

Entre los métodos posibles para alterar la longitud de las citadas cadenas está el cambio en la composición química de la fase 123 mediante sustitución. Por un lado a través de innumerables investigaciones se ha estudiado el efecto que cationes dopantes producen en la estructura cristalina y electrónica, al ser sustituidos algunos iones de la red huésped. Esto ha contribuido, en buena medida, a la comprensión del rol que cumple cada detalle estructural en las extraordinarias propiedades que exhibe el material. El otro gran esfuerzo ha sido sintetizar nuevos materiales superconductores con similares características estructurales al YBaCuO pero conteniendo Sr en lugar de Ba [6].

La estructura cristalina de la fase 123- YBaCuO se muestra en la Fig. 4, permite apreciar en detalle los dos tipos de sitio que ocupan los átomos de Cu . La complejidad en las propiedades se debe en parte a la presencia de estos dos tipos de sitio de Cu inequivalentes: $\text{Cu}(1)$ de las cadenas, en coordinación cuadrado planar, conteniendo predominantemente Cu^{3+} , y pirámides de $\text{Cu}(2)$ que constituyen los planos, en los que predominan los iones Cu^{2+} . Ha sido claramente demostrado que la fase 123- YBaCuO

exhibe superconductividad sólo si los átomos de oxígeno en el plano basal se restringen a ocupar los sitios a lo largo del eje b . Este ordenamiento resulta sin duda la característica estructural más interesante de la fase, las cadenas paralelas de átomos de Cu y O corren paralelas al eje b .

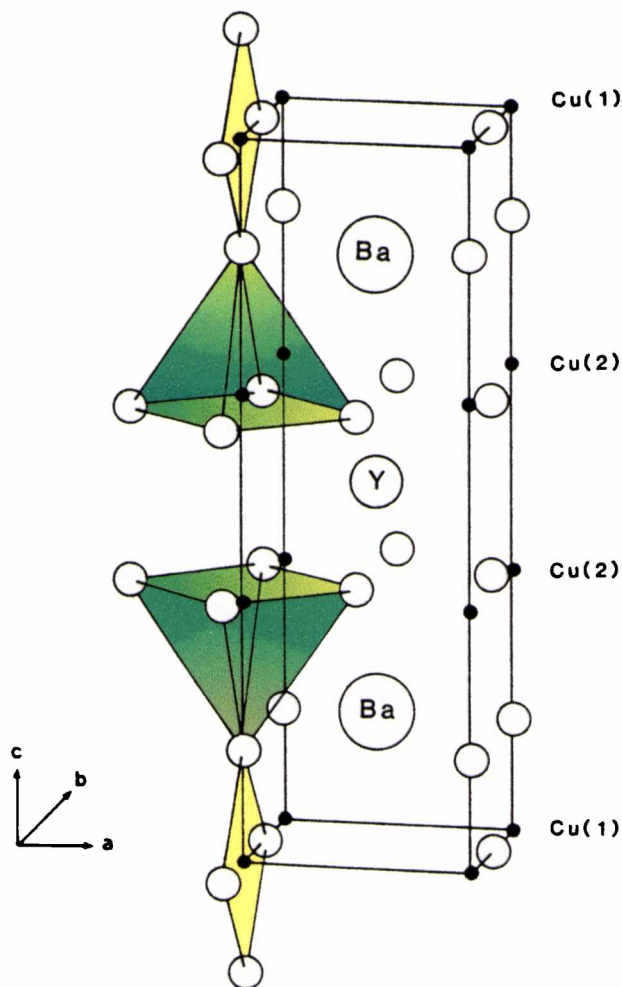


Fig. 4: Estructura cristalina de la fase 123-YBaCuO, mostrando Cu(1) y Cu(2)

Los experimentos iniciales en los que se sustituyó el Y(III) por el resto de los iones lantánidos mostraron que en todas las tierras raras, exceptuando Ce, Pr y Tb, podían ser exitosamente utilizados como sustituyentes, con poco efecto en la estructura cristalina o en la temperatura de transición [7-9]. En cambio la sustitución isovalente de iones Ba^{2+} entraña mayor dificultad y sólo la sustitución parcial por iones Sr^{2+} ha sido claramente demostrada [10-12]. La temperatura de transición decrece a medida que se incrementa el contenido de estroncio, aunque esto también puede estar causado por el cambio simultáneo en el contenido de oxígeno en la fase 123 [13].

3. Procesos sustitucionales en la red de $\text{YSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$

La región de solubilidad del sistema $\text{Y}(\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x)\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$ se extiende no más allá de $0 < x < 1.0$. El análisis Rietveld demostró que el Sr sustituye al Ba en la red de perovskita. Los estudios de la estructura, resistividad y efecto Meissner mostraron una depresión sistemática de la T_c y contracción de la celda unitaria. Inicialmente se especuló que la caída en la temperatura de transición se debía a la distorsión local de la red en el entorno del sitio que ocupa el ion Sr^{2+} y a la introducción de vacancias de oxígeno adicionales [10].

Muchas de las cuestiones aún hoy abiertas sobre el mecanismo de la superconductividad podrían ser resueltas en la medida que más fases superconductoras sean aisladas y estudiadas. Luego del descubrimiento de la fase 123, el diagrama de fases del sistema $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-BaO-CuO}$ que era previamente conocido fue estudiado en detalle, con la doble intención de intentar encontrar nuevos superconductores y también de optimizar la preparación de la fase 123 para posibles aplicaciones tecnológicas. Estos experimentos también estuvieron impulsados por los persistentes reportes referidos a la observación de temperaturas de transición cada vez más altas en algunas muestras, obtenidas como trazas, aunque ninguna nueva fase superconductora fue descubierta, durante estos años, en este sistema pseudoternario.

Las primeras investigaciones referidas al sistema $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-SrO-CuO}$ estuvieron impulsadas por reportes de superconductividad por encima de la temperatura ambiente en muestras sustituidas con Sr. Esto motivó el estudio detallado de este sistema, en cuanto a las fases que se forman, estructuras y estabilidad térmica de las mismas. Harrison y colaboradores estudiaron los compuestos que se encuentran en el sistema ternario de óxidos de itrio, estroncio y cobre, utilizando medidas de difracción de rayos X y espectroscopía EPR [6].

Algunos inconvenientes que presentan los experimentos con este sistema están asociados a: el bajo punto de fusión de las composiciones más ricas en cobre, la volatilidad del óxido de estroncio y la alta reactividad frente a la humedad atmosférica que presentan las composiciones ricas en estroncio. Algunos de estos inconvenientes son comunes al sistema análogo conteniendo BaO. Este estudio demostró que se detectan solamente 4 fases ternarias de composición estequiométrica, Y_2SrO_4 , SrCuO_2 , Sr_2CuO_3 y $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$, las que forman compuestos perfectamente definidos y caracterizados, que se ubican sobre cada una de las tres aristas pseudobinarias del

diagrama sin que haya sido posible aislar ningún compuesto cuaternario, ni fase de proporción 123, similar al YBaCuO . Además la gran mayoría de los compuestos monofásicos aislados son poco conductores. En la Fig. 5 se muestran los diagramas de fases para ambos sistemas.

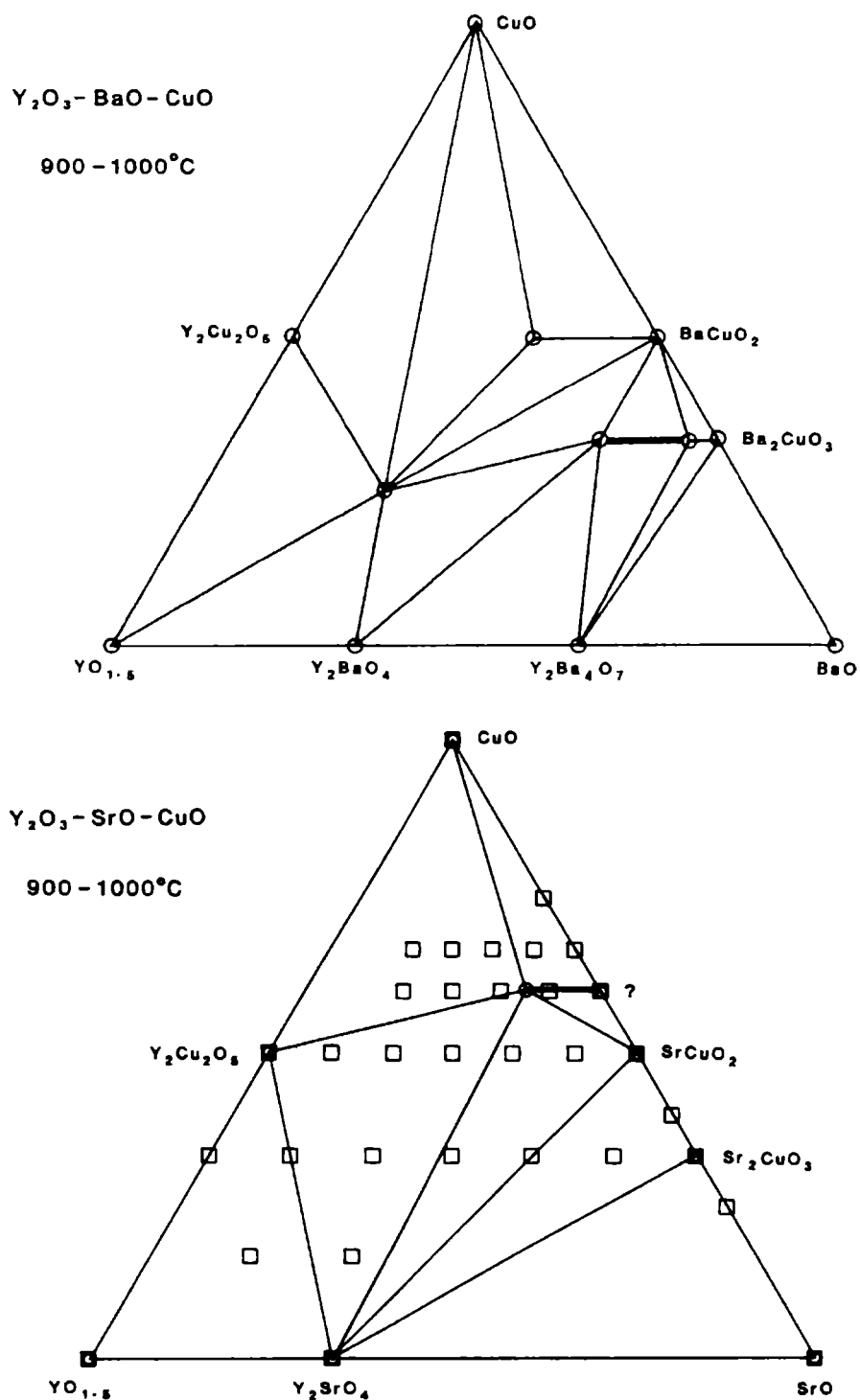


Fig. 5: Regiones de compatibilidad-diagrama pseudoternario.

Y_2O_3 -SrO-CuO (abajo), Y_2O_3 -BaO-CuO (arriba) [6].

Es interesante comparar este diagrama de fases con el correspondiente al sistema Y_2O_3 -BaO-CuO. La mayor diferencia es que los compuestos de estroncio análogos a las principales fases pseudoternarias Y_2BaCuO_5 , $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ e $YBa_2Cu_3O_{6.5}$ no se forman en las condiciones preparativas standard.

El primer reporte sugiriendo la posible existencia de la fase $YSr_2Cu_3O_y$ ($YSrCuO$), con Tc cercana a 80 K, en un sistema multifásico, fue realizada por M. K. Wu y colaboradores [14]. Todos los intentos posteriores realizados para sintetizar el óxido 123 conteniendo Sr en lugar de Ba condujeron a sistemas multifásicos o a compuestos metaestables, hasta la famosa síntesis de Okai [15].

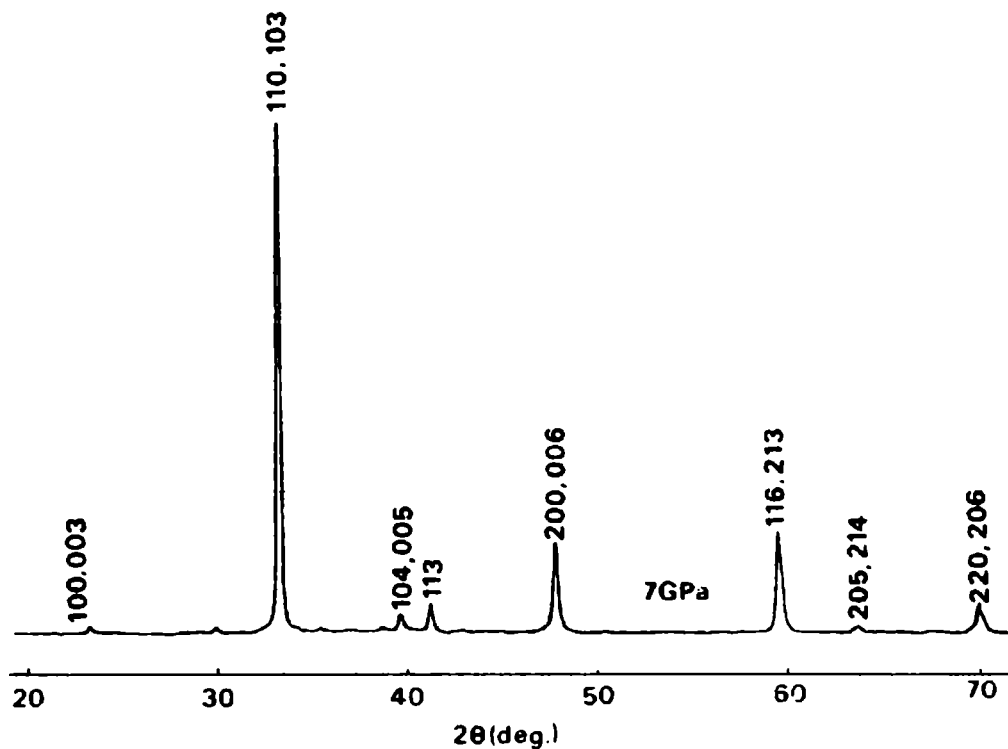


Fig. 6: DRX de $YSr_2Cu_3O_y$ obtenido a 7 Gpa [15].

El diseño de esta síntesis estuvo basado en la hipótesis de que los materiales superconductores y perovskitas emparentadas, aunque presentan defectos de oxígeno, son formas estructurales densas. En razón de lo cual su síntesis estaría favorecida por alta presión. El trabajo de Okai fue un paso importante en aras de confirmar esta idea. A muy alta presión de oxígeno (7 Gpa), provisto por la descomposición térmica de $KClO_3$, y elevada temperatura de $1380^\circ C$, durante 1 hora, fue posible sintetizar $YSr_2Cu_3O_y$ como fase única. El cristal presenta estructura tetragonal “tipo 123”, como se aprecia en

la Fig. 6, que muestra el diagrama de rayos X, siendo los parámetros de celda $a=3.7949$ Å y $c=11.4102$ Å. Este material es superconductor con temperatura de transición de 60 K.

En la última década nuevos cupratos superconductores, emparentados con este sistema, han sido descubiertos unos tras otros [16-18]. Todos estos materiales se caracterizan por presentar planos CuO_2 en su estructura cristalina. La superconductividad aparece cuando estos planos CuO_2 se dopan con cantidades apropiadas de portadores de carga. Así es que en la búsqueda de nuevos materiales superconductores se han encontrado también nuevos compuestos, que aunque no exhiben propiedades superconductoras, tienen una estructura cristalina íntimamente relacionada con la de estos materiales. Estos compuestos no sólo son importantes por el aporte que su estudio significa en el entendimiento de la cristalografía de los superconductores de alta T_c y materiales relacionados sino porque también se trata de materiales sobre los que potencialmente podría inducirse la superconductividad sometidos a adecuados tratamientos químicos por dopaje [16].

Una conclusión importante que surgió del estudio del sistema $\text{YBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ es que la incorporación de Sr implica la pérdida de oxígeno reduciendo la estabilidad y la supresión de la superconductividad; por ello la síntesis de Okai, llevada a cabo en alta presión de oxígeno, fue exitosa. En apariencia el oxígeno extra que se necesita para estabilizar al 123Sr puede ser provisto por aumento de la presión o insertando sustituyentes que induzcan este efecto.

La estabilización a presión ambiental, en condiciones estándar, de $\text{LnSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (Ln=lantánido) por sustitución parcial de Cu por otros cationes: Al, Fe, Co, Ga, Ti, Pb, es un ejemplo interesante sobre la aplicación de técnicas de sustitución química para estabilizar fases metaestables [19].

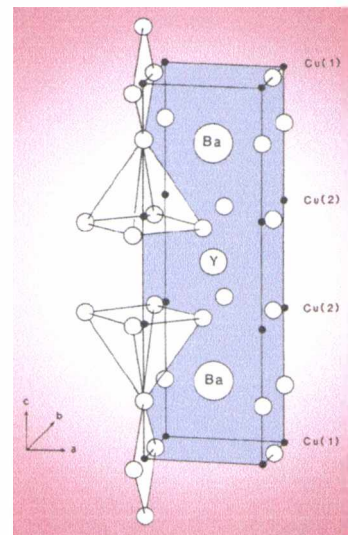
Aunque no hay una explicación definitiva de por qué es posible la estabilización de estas fases siendo que es imposible la síntesis de $\text{LnSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, se determinó que la sustitución ocurre predominantemente en los sitios de las cadenas de la estructura 123 con significativos desplazamientos tanto de los átomos metálicos como del oxígeno. La incorporación de otros metales “estabilizadores” de la estructura tipo 123-Sr, de mayor carga y preferencia por mayor coordinación, reteniendo la simetría tetragonal, tales como Mo, W y Re, también está basada en similares argumentos puesto que también estos cationes tienden a ocupar la posición del Cu(1) introduciendo una cantidad extra

de oxígeno en la estructura debido al más alto número de coordinación requerido por estos elementos frente al Cu [18].

Mucho más novedosa es, sin duda, otra familia de compuestos tipo 123 sustituidos conteniendo oxoaniones. Durante la síntesis de nuevos materiales superconductores con estructura de perovskita se produjo un resultado sorprendentemente interesante tal como la observación de que ciertos oxoaniones, como los trioxoaniones NO_3^- , CO_3^{2-} y BO_3^{3-} y los tetraoxoaniones SO_4^{2-} y PO_4^{3-} , pueden sustituir parcialmente cationes pequeños en la estructura de perovskita, incluyendo los cupratos superconductores [20].

En esta primera parte del trabajo hemos encarado el estudio de este tipo de procesos sustitucionales que llevan a la estabilización de la fase 123-YSrCuO en condiciones normales de síntesis. En particular, hemos estudiado, inicialmente, la sustitución de parte del Cu presente en la red del $\text{YSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ por diversos otros cationes metálicos tri y tetravalentes y luego por cationes de mayor carga y preferencia por coordinaciones más elevadas (Mo(VI), W(VI) y Re(VI)). Asimismo se realizó un detallado estudio de la incorporación de los tetraoxoaniones fosfato y sulfato a esa red y se investigó la posibilidad de incorporar también el ortovanadato a la misma.

Parte I
Capítulo 1



Materiales de fórmula $\text{YSr}_2\text{Cu}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{7\pm y}$

El reemplazo de Ba^{++} por Sr^{++} en la estructura básica del $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, proporciona una gran variedad de compuestos [17]. Tal como puede preverse, esta sustitución parcial del catión Ba por Sr, de menor radio, causa la contracción de la celda unitaria y un aumento en la compresión de las unidades Cu(l) [12,21]. De acuerdo a criterios de enlace de valencia se puede prever un desplazamiento de los átomos O(l) cada vez mayor hasta que la fase se torna inestable respecto de su descomposición en otros materiales. Tal parece ser la situación de la fase $YSr_2Cu_3O_7$, la que no ha podido ser aislada, como ya se dijo, en forma pura, en condiciones ordinarias y para la que se requieren 7 GPa para conseguir una fase superconductora de $T_c=60K$ [15,17].

Los abundantes resultados que se encuentran en la literatura, indican que la estabilidad de las fases derivadas de $YSr_2Cu_3O_{7-\delta}$ parece estar condicionada por el reemplazo de una cantidad significativa de Cu(l) por cationes metálicos con variadas preferencias de coordinación [17-19,22]. Esto hace posible un aumento en la estabilidad de este tipo estructural, facilitando la síntesis. La observación está sustentada por los desplazamientos de los átomos de O(l) detectados, presumiblemente asociados a efectos electrostáticos, los que provocan un aumento en la distancia Cu(l)-O(l) y la consiguiente “descompresión estructural” [19].

Precisamente la estabilización de la fase $YSr_2Cu_3O_{6+v}$, reportada por primera vez por Slater y Greaves [19], se alcanza en condiciones ordinarias si parte del Cu es sustituido por Al, Ga, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, V o Pb. De modo similar a los oxocupratos 123 en base a Ba, en las fases homólogas, 123 conteniendo Sr, el Cu(l) puede ser totalmente reemplazado por Al, Co y Ga [17].

Si bien estos materiales no son superconductores, según medidas de susceptibilidad AC, su estabilidad parece estar condicionada por la ubicación de los cationes sustituyentes en los sitios de Cu(1) del material original, se cree que es posible inducir superconductividad en muestras apropiadas. Así por ejemplo, en fases de Pb, en las que el Y ha sido parcialmente sustituido por Ca, alcanzando una composición nominal $Y_{0.5}Ca_{0.5}Sr_2Cu_{0.6}Pb_{0.6}O_7$, aparece una impureza no identificada aún y la fase se hace superconductora con $T_c=30K$. Los valores de T_c se ubican en el rango entre 50-70 K en los materiales de la serie $Pb_{0.5}Sr_{2.5}Y_{1-x}Ca_xCu_2O_{7-y}$, en las que Pb y Sr aparentemente se ubican en sitios de Cu(1). En tanto, se han reportado, ampliamente, T_c por encima de 103K en fases similares conteniendo Pb y Tl en sitios de Cu(1), p.e. $Tl_{0.5}Pb_{0.5}Sr_2CaCu_2O_7$ [19].

Con la idea de obtener un conocimiento más amplio de las propiedades fisicoquímicas de este tipo de materiales se ha investigado su singular estructura cristalina en forma detallada.

En primer lugar, se determinaron los parámetros de celda de una serie de fases pertenecientes a este sistema, de composición general $\text{YSr}_2\text{Cu}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{7\pm y}$, siendo $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ga}, \text{Al}, \text{Ti}, \text{Pb}$ y en las que x varía entre 0.5-1.0, no reportados aún en la literatura, y luego se analizaron los espectros infrarrojo, con la intención de correlacionar la información estructural con el comportamiento espectroscópico.

1.1 Características estructurales de los materiales

La preferencia de los cationes dopantes por la coordinación tetraédica, al ocupar los sitios tipo Cu(1), condiciona una estructura en la que, dependiendo del contenido de dopante, las unidades CuO_4 -cuadrado planas ubicadas en las cadenas de perovskita son sustituidas por tetraedros MO_4 de los cationes metálicos sustituyentes.

Los compuestos $\text{YSr}_2\text{Cu}_2\text{AlO}_7$ e $\text{YSr}_2\text{Cu}_2\text{CoO}_7$, por ejemplo, son estables en parte porque todos los átomos de Cu resultan removidos de los sitios de las cadenas y también porque los átomos de Al y de Co tetracoordinados son capaces de adoptar geometría tetraédrica [18]. En la fase $\text{YSr}_2\text{AlCu}_2\text{O}_7$, los átomos de Al sustituyen a los átomos de Cu en las cadenas del compuesto original presentando coordinación tetraédrica. Los tetraedros forman cadenas que se propagan a lo largo de los ejes a y b sobre el plano basal. De modo similar, en la fase $\text{YSr}_2\text{CoCu}_2\text{O}_7$ los iones Co sustituyen exclusivamente al Cu en sitios de tipo (1). La coordinación del Co es tetraédrica y los tetraedros forman cadenas ubicadas en una configuración en zigzag a lo largo del eje c. En la fase $\text{LnSr}_2\text{GaCu}_2\text{O}_7$, los iones Ga, tetraédricamente coordinados, forman cadenas en forma de zigzag a lo largo de la diagonal del plano basal de la estructura 123 original (ver [17] y referencias allí citadas).

En el caso de las fases que contienen Fe, la información estructural más detallada proviene del análisis de los espectros Mössbauer complementados por medidas magnéticas. En la serie $\text{YSr}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_7$, en muestras saturadas de O, los resultados son comparables con las fases homólogas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ y se detectan tres tipos de entornos diferentes para los átomos de Fe, asignables a: uno de ellos

ubicado en los planos de Cu(2) y otros dos inequivalentes, uno de ellos pentacoordinado y el otro con estructura tetraédrica distorsionada, ubicados en las cadenas de Cu(1). La ocupación de estos sitios varía con x. Además, es bien conocido que en el caso de las fases con Ba, la ocupación de sitios depende de las condiciones preparativas y principalmente del programa de templado en atmósfera de O₂ [17].

1.2 Síntesis y caracterización

La síntesis de estos materiales se llevó a cabo por el método cerámico convencional, calcinando mezclas estequiométricas de Y₂O₃, SrCO₃, CuO, y de los respectivos óxidos metálicos (Al, Ga, Fe, Co, Ti y Pb) de alta pureza. La reacción se efectuó al aire, a temperaturas entre 930 y 1030°C, dependiendo del metal M, la que se llevó a cabo durante varias horas, con moliendas intermedias para facilitar el progreso de la reacción [19]. Finalmente las muestras así obtenidas, algunas de ellas procesadas como pastillas, fueron sometidas a ulterior tratamiento térmico, en corriente de oxígeno seco, seguidas de un lento enfriamiento hasta T ambiente a lo largo de 24 hs.

La pureza de las fases se controló por difracción de R X. A estos fines se utilizó un difractómetro Philips, modelo PW 3710, con radiación CuK α , efectuando las medidas en condiciones de adecuada precisión. Los parámetros de celda fueron calculados por un procedimiento de cuadrados mínimos y refinados utilizando una versión modificada del programa original PIRUM de Werner [23]

Las medidas espectroscópicas implicaron el registro de los espectros vibracionales Para ello se utilizó un equipo FTIR Nicolet, modelo Magna 550, con óptica de CsI, aplicando la técnica de pastillas de KBr. Las medidas fueron confirmadas suspendiendo las muestras en Nujol, y registrando los espectros entre ventanas de KBr.

1.3 Caracterización estructural

Los diagramas de DRX de todas las fases sintetizadas fueron registrados, confirmando claramente la presencia de la estructura tetragonal de tipo pseudo-perovskita, típica del YBa₂Cu₃O₇, grupo espacial *P4/mmm* y muy similar a la fase

YSrCuO de alta presión, obtenida por primera vez por Okai que se mostró en la Fig. 6 [15].

En base a las medidas de difracción de RX, y aplicando un programa de cálculo que utiliza cuadrados mínimos, fue posible calcular los parámetros de celda y los correspondientes volúmenes de todas las celda estudiadas, tal como se muestra en la Tabla 2; simultáneamente, utilizando esta información se determinaron los índices de los principales picos de difracción del diagrama de polvos, tal como se observa en la Tabla 3, para un ejemplar típico. Para llevar a cabo los cálculos se tomaron como punto de partida los valores de referencia reportados por Okai, para el $\text{YSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ obtenido a altas presiones, y por Slater y Greaves para algunas de las fases de composición nominal $\text{YSr}_2\text{Cu}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{7\pm y}$, aquí estudiadas.

Tabla 2 : Parámetros de celda de las fases $\text{YSr}_2\text{Cu}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{7\pm y}$ investigadas			
Fases	a (Å)	b (Å)	Volumen (Å ³)
$\text{YSr}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_{7\pm y}$	3.849(5)	11.212(5)	166.103
$\text{YSr}_2\text{Cu}_{2.25}\text{Al}_{0.75}\text{O}_{7\pm y}$	3.846(2)	11.217(5)	165.918
$\text{YSr}_2\text{Cu}_2\text{AlO}_{7\pm y}$	3.856(3)	11.240(5)	167.124
$\text{YSr}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{7\pm y}$	3.826(2)	11.335(6)	165.925
$\text{YSr}_2\text{Cu}_{2.25}\text{Co}_{0.75}\text{O}_{7\pm y}$	3.832(2)	11.424(3)	167.752
$\text{YSr}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Ga}_{0.5}\text{O}_{7\pm y}$	3.819(2)	11.422(5)	166.587
$\text{YSr}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{7\pm y}$	3.822(2)	11.422(5)	166.849
$\text{YSr}_2\text{Cu}_2\text{FeO}_{7\pm y}$	3.828(2)	11.361(3)	166.479
$\text{YSr}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{7\pm y}$	3.825(5)	11.459(5)	167.652
$\text{YSr}_2\text{Cu}_{2.4}\text{Pb}_{0.6}\text{O}_{7\pm y}$	3.819(2)	11.804(2)	172.158

Los datos estructurales así obtenidos pueden ser útiles para realizar algunas comparaciones entre las celdas de distintos cationes sustituyentes M, dentro de cada

rango composicional. Sin embargo cualquier comparación requiere tomar en cuenta el estado de oxidación formal del catión M. En las fases conteniendo Al, Ga y Co, estos iones están presentes, con seguridad, como M^{+3} , pero en el caso de las fases dopadas con Fe, la presencia de pequeñas cantidades de Fe^{+4} ha sido propuesta anteriormente [19]. Este es, indudablemente, el estado de oxidación del ion Ti y en el caso de los materiales que contienen Pb, los que se estabilizan en este tipo estructural a partir de x igual o mayor que 0.6 [19], el material probablemente contiene una mezcla de Pb^{+2}/Pb^{+4} , lo cual no es sorprendente teniendo en cuenta el usual comportamiento químico de este metal en entornos oxigenados.

Tabla 3 : Diagrama de polvos $YSr_2Cu_{2.5}Ga_{0.5}O_{7\pm y}$

h k l	I/I₀	d obs (Å)	d calc (Å)
0 0 1	9	11.43518	11.41890
1 0 0	2	3.81787	3.81911
0 0 3			3.80630
1 1 0	100	2.70066	2.70052
1 0 3	44	2.69275	2.69598
1 0 4	15	2.29125	2.28654
0 0 5	7	2.28483	2.28378
1 1 3	5	2.20522	2.20249
2 0 0	17	1.90996	1.90955
0 0 6	9	1.90469	1.90315
2 1 3	20	1.55926	1.55827
1 1 6	10	1.55508	1.55565
2 1 4	6	1.46685	1.46566
2 0 5			1.46494
2 2 0	7	1.35014	1.35026
2 0 6	3	1.34692	1.34799

De acuerdo a la información detallada en la Tabla 2, el parámetro de celda a permanece casi invariante con el cambio de catión. Por el contrario, en el caso del parámetro c , se observan cambios algo abruptos a medida que cada uno de los cationes es incorporado a la red cristalina.

Como se aprecia gráficamente en la Fig. 7, la variación de este parámetro sigue la secuencia $Pb > Ti > Fe > Ga > Co > Al$, correlacionándose en forma aproximada con el decrecimiento en el tamaño del catión. El efecto global de estas variaciones determina

que la celda unitaria del material conteniendo Pb sea la más voluminosa, en tanto que todas las otras presentan volúmenes similares.

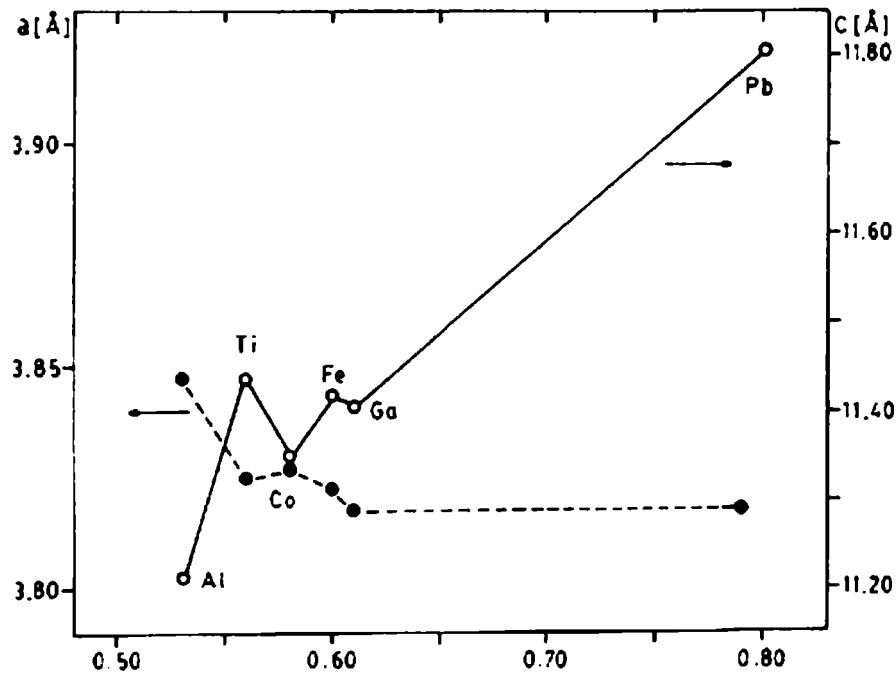


Fig. 7: Variación del parámetro de celda con el radio de los cationes M

Al analizar la dependencia de los parámetros de celda de las fases sustituidas con Al, Fe y Co, en función de la concentración de catión dopante, encontramos que el parámetro a aumenta suavemente con el incremento de la sustitución, en tanto que la variación del valor del parámetro c no es uniforme. En el caso de los materiales conteniendo Al y Co este parámetro crece con el incremento en el contenido de dopante, mientras que en las fases conteniendo Fe muestra una ligera disminución con el incremento de dopante. Este comportamiento de las fases de Fe ya había sido reportado en un trabajo previo que incluía el estudio de una serie homologa en un amplio rango de composiciones [17].

El comportamiento estructural de las fases que contienen Al es sorprendente si se toma en cuenta que el radio del Al(III) es apreciablemente más chico que el del Cu(II). Esto sería atribuible a un aumento en el contenido de oxígeno, a medida que aumenta la concentración de dopante, favorecida por una mayor afinidad por el oxígeno del aluminio trivalente, notablemente más ácido.

Sintetizando, una vez más estas evidencias ponen de manifiesto el importante rol que tienen las condiciones de síntesis en relación con la estequiometría final en este tipo

de materiales, en un todo de acuerdo con el hecho bien conocido de que las estructuras de óxidos mixtos, de tipo perovskita y K_2NiF_4 , pueden tolerar considerables variaciones en el contenido estequiométrico de oxígeno sin causar inestabilidad en la estructura cristalina pero a expensas de producir importantes modificaciones en los parámetros de celda [24-26].

1.4 Espectros vibracionales

Los espectros FTIR de todos los materiales investigados son muy similares en sus aspectos generales y sólo aquellos materiales conteniendo Al(III) muestran algunas características diferenciales. Algunos ejemplos típicos de los espectros obtenidos para estas fases se muestran en las Figs. 8-10.

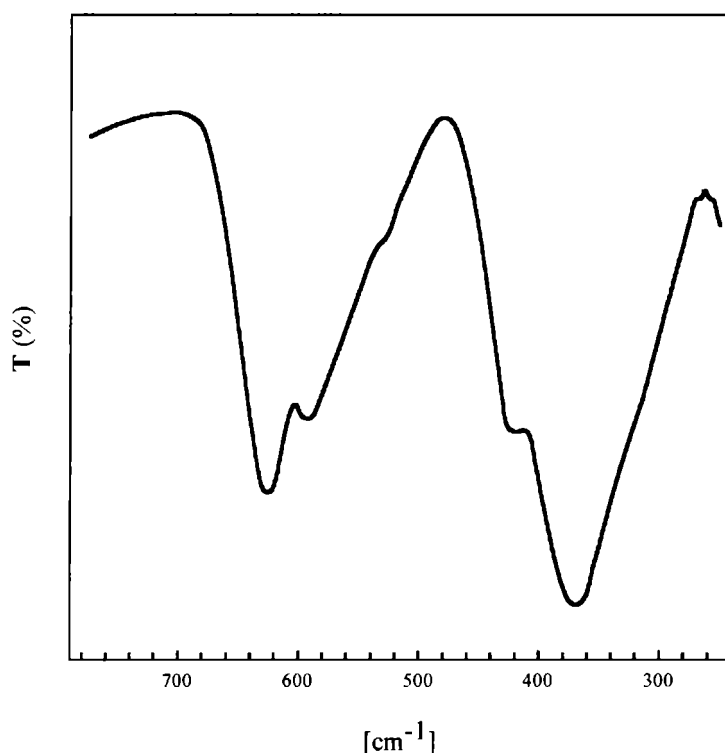


Fig. 8: Espectro IR de $YSr_2Cu_{2.4}Pb_{0.6}O_{7\pm y}$

En materiales de este tipo se preveen importantes acoplamientos vibracionales entre los diferentes poliedros de coordinación presentes en la estructura cristalina. Sin embargo, teniendo en cuenta que es esperable que los enlaces M(III)-O sean más fuertes que los enlaces Cu(II)-O sería posible identificar algunas bandas relacionadas con las

vibraciones de las cadenas de tetraedros que contienen los iones M(III), especialmente en aquellos casos en que estos iones sean más livianos que los iones Cu.

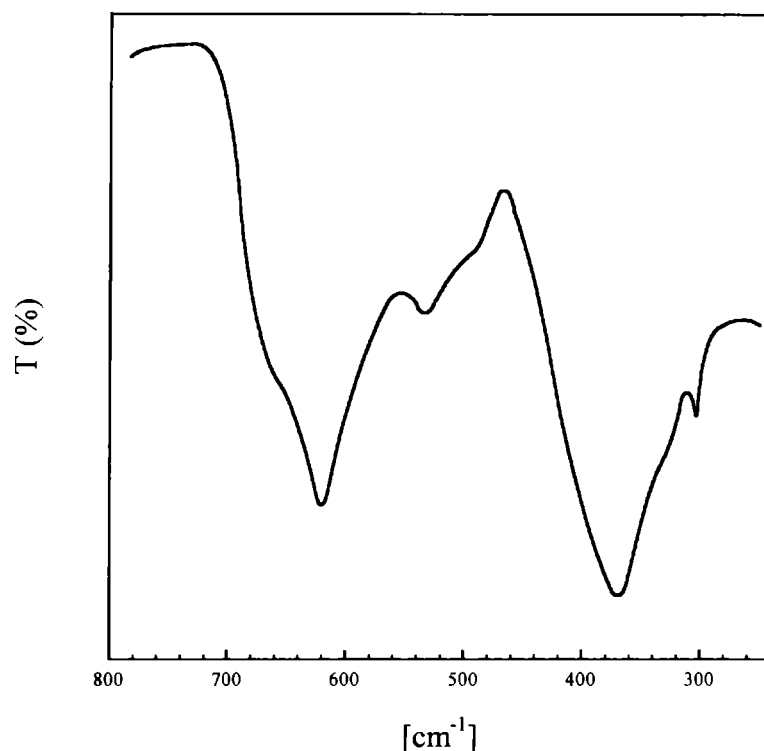


Fig. 9: Espectro IR $\text{YSr}_2\text{Cu}_{2.25}\text{Co}_{0.75}\text{O}_{7\pm y}$

Por otra parte, como sucede con el compuesto prototipo $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, la estructura de estos oxocupratos contiene unidades CuO_4 -cuadrado planas junto con poliedros CuO_5 -piramidales, de modo que es posible establecer algunas comparaciones con las regiones de las absorciones típicas de estas unidades estructurales en sistemas relacionados.

Los espectros de las llamadas “fases verdes”, de composición $\text{Ln}_2\text{BaCuO}_5$, las que contienen exclusivamente unidades piramidales CuO_5 , presentan una banda, de débil intensidad o un shoulder alrededor de 600 cm^{-1} , seguida de tres intensos y anchos dobletes ubicados entre 500 y 300 cm^{-1} , además una o dos bandas, de mediana o débil intensidad, debajo de 300 cm^{-1} [27].

Por otra parte, en el caso de sistemas oxidicos conteniendo cadenas monodimensionales de unidades CuO_4 cuadrado planas los espectros exhiben una banda intensa muy bien definida ubicada en ca 600 cm^{-1} y un doblete en la región de baja frecuencia, alrededor de 370 cm^{-1} [28]. En el caso de la fase $\text{Nd}_2\text{BaZnO}_5$, estequiométricamente relacionada con las fases verdes (cuyo comportamiento

vibracional se discutirá más adelante, en la segunda parte de esta tesis), que contiene exclusivamente unidades tetraédricas ZnO_4 aisladas, se observan intensas absorciones en el IR ubicadas en 582 y 333/277 cm^{-1} .

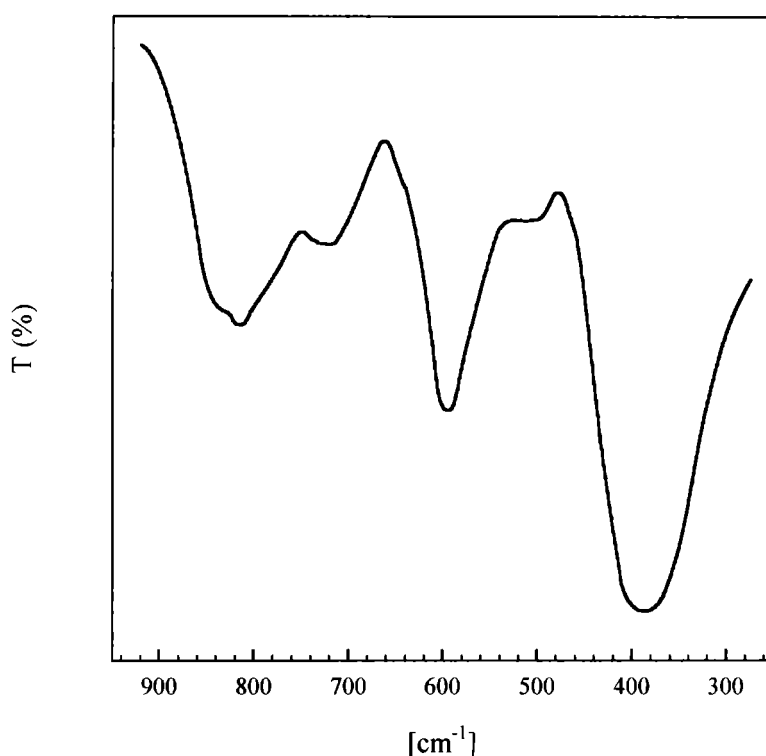


Fig. 10: Espectro IR de $\text{YSr}_2\text{Cu}_{2.25}\text{Al}_{0.75}\text{O}_{7\pm y}$

En los espectros que se muestran en las Figs. 8 y 9 se observan claramente dos bandas anchas centradas en 600 y 380 cm^{-1} . De la comparación entre estos resultados y la información disponible antes mencionada en sistemas estructuralmente relacionados surge que las bandas ubicadas a más alta energía deben involucrar principalmente vibraciones de estiramiento de los cationes M(III) de las unidades poliédricas en un entorno tetraédrico de iones óxido presentes en la estructura cristalina, acoplados con las unidades CuO_4 cuadrado planares y alguna contribución menor de las pirámides CuO_5 . Las restantes vibraciones de estos últimos grupos, al igual que los diversos modos de deformación esperables de todos los poliedros deberán ubicarse a menores frecuencias.

El comportamiento espectroscópico de las fases sustituidas con Al(III) es peculiar debido a que este catión es el más liviano de todos los cationes sustituyentes empleados, lo que permite la clara separación de las bandas asociadas a los poliedros

AlO_4 con respecto a las bandas de los poliedros de coordinación del Cu(II) , tal como puede apreciarse en la Fig. 10. Las bandas asociadas a estas unidades se ubican claramente en la región en que usualmente son esperables las vibraciones de los tetraedros condensados, como se ha encontrado en numerosos aluminatos y especies relacionadas [29].

En el caso del material que contiene Ti(IV) la presencia del shoulder bien definido a ca 705 cm^{-1} puede relacionarse con el movimiento de estiramiento del tetraedro TiO_4 [30].

Tabla 4: Espectros infrarrojo de los materiales investigados
(posiciones de las bandas en cm^{-1})

$\text{YSr}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_{7\pm y}$	813f 705sh	590f 490d
$\text{YSr}_2\text{Cu}_{2.25}\text{Al}_{0.75}\text{O}_{7\pm y}$	839sh 814f 720m	594f 500d
$\text{YSr}_2\text{Cu}_2\text{AlO}_{7\pm y}$	837sh 805f 710m	594f 505d
$\text{YSr}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{7\pm y}$	675sh	633f 555d
$\text{YSr}_2\text{Cu}_{2.25}\text{Co}_{0.75}\text{O}_{7\pm y}$	670sh	620f 533d
$\text{YSr}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Ga}_{0.5}\text{O}_{7\pm y}$	670sh	655f 560m
$\text{YSr}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{7\pm y}$	660sh	623f 485d
$\text{YSr}_2\text{Cu}_2\text{FeO}_{7\pm y}$	650sh	607f 480d
$\text{YSr}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{7\pm y}$	705sh	555f 500sh
$\text{YSr}_2\text{Cu}_{2.4}\text{Pb}_{0.6}\text{O}_{7\pm y}$	625f	593m 555sh

Intensidades: mf=muy fuerte, f=fuerte, m=media, d=débil, sh=hombro

La posición exacta de las bandas de todos los materiales investigados se presentan en la Tabla 4. Del análisis de estos resultados surge que no es posible establecer una clara relación entre las posiciones de las principales bandas de absorción y alguna de las características estructurales de estos materiales. La banda ubicada en la zona de más baja frecuencia permanece casi constante en su ubicación en todos los

espectros medidos. En tanto que la banda de más alta frecuencia presenta su valor mayor en la fase que contiene Pb, estos efectos pueden estar relacionados con el hecho que este material posee la celda más grande y por lo tanto es esperable que ocurra en alguna medida una relajación de los todos los enlaces M-O [31-34]. Este efecto no es evidente en los otros materiales por cuanto las celdas son bastante similares.

Por otra parte la sustitución creciente de un determinado catión, en los casos que esto fue investigado como en las fases de Al, Co y Fe, tiene un efecto despreciable en el aspecto general de los espectros.

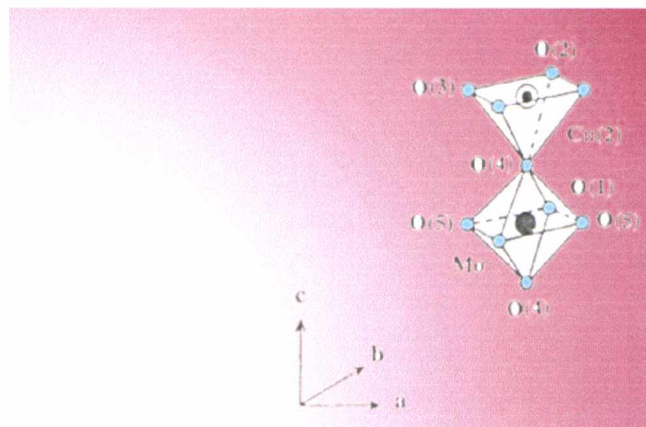
Referencias

- [1] - C. N. R. Rao (Ed.), "*Chemistry of Oxides Superconductors*", Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1988.
- [2] - C. N. Rao, A. K. Ganguli, *Chem. Soc. Rev.* 24 (1995) 1.
- [3] G. Burns, "*High temperature superconductivity. An Introduction*", Academic Press, Boston, 1992.
- [4] - Hk. Müller-Buschbaum, *Angew. Chem. Internat. Edit. Engl.* 28 (1989) 1472.
- [5] - C. N. R. Rao, J. Gopalakrishnan, "*New Directions in Solid State Chemistry*" 2nd. Ed., Cambridge University Press, 1997.
- [6] - M. R. Harrison, I. C. S. T. Hegedus, W. G. Freeman, R. Jones, P. P. Edwards, W. I. F. David, C. C. Wilson, en "*Chemistry of Oxides Superconductors*", C. N. R. Rao (Ed.), Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1988.
- [7] - S. R. Sheen, D.H. Chen, C. T. Chang, Y. F. Chen, *Jpn. J. App. Phys.* 34 (1995) 4749.
- [8] - P. H. Hor, R. L. Meng, Y. Q. Wang, L. Gao, Z. J. Huang, J. Bechtold, K. Forster, C. W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* 58 (1987) 198.
- [9] - J. M. Tarascon, W. R. McKinnon, L. H. Greene, G. W. Hull, B. G. Bagley, E. M. Vogel, *Adv. Cer. Mater.* 2 (1987) 498.
- [10] - G. W. Crabtree, J. W. Downey, B. K. Flandermayer, J. D. Jorgensen, T. E. Klipper, D. S. Kupperman, W. K. Kwok, D. J. Lam, A. W. Mitchell, A. G. McKale, M. V. Nevitt, L. J. Nowicki, A. P. Paulikas, R. B. Poeppel, S. J.

- Rothman, J. L. Routbort, J. P. Singh, C. H. Sowers, A. Umezawa, B. W. Veal, J. E. Baker, *Adv. Cer. Mater.* 2 (1987) 444.
- [11] - T. Wada, S. Adachi, T. Mihara, R. Inaba, *Japan. J. Appl. Phys.* 26 (1987) 706.
- [12] - B. W. Veal, W. K. Kwok, A. Umezawa, G. W. Crabtree, J. D. Jorgensen, J. W. Downey, L. J. Nowicki, A. W. Michell, A. P. Paulikas, C. H. Somers, *Appl. Phys. Lett.* 51 (1987) 279.
- [13] - T. Wada, S. Adachi, O. Inoue, S. Kawachima, T. Mihara, *Jpn. J. Appl. Phys.* 26 (1987) 1475.
- [14] - M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. A. Higgins, B. H. Loo, D. H. Burns, A. Ibrahim, T. Roline, C. Y. Huang, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 9765.
- [15] - B. Okai, *Jpn. J. Applied Phys.*, 29 [N°12] (1990) 2180.
- [16] - H. Miyazaki, T. Yamana, T. Kajitani, K. Oku, Y. Hiraga, K. Morii, K. Fuchizaki, S. Funahashi, T. Hirai, *Physica C* 191 (1992) 434.
- [17] - M Pissas., G. Kallias, E. Moraitakis, D. Niarchos, A. Simopoulos, *Physica C* 234 (1994) 127.
- [18] - R. L. Harlow, G. H. Kwei, R. Suryanarayanan, M. A. Subramanian, *Physica C* 257 (1996) 125.
- [19] - P. R. Slater, C. Greaves, *Physica C* 180 (1991) 299.
- [20] - P. R. Slater, C. Greaves, *Physica C* 223 (1994) 37.
- [21] - E. Oliber, C. González-Oliver, F. Prado, A. Serquis, A. Caneiro, D. Esparza, *Physica C* 279 (1987) 235.
- [22] - M.A. Subramanian, J. Gopalakrishnan, C.C. Toradi, E. D. Gai, E. D. Boyes, T. R. Askew, R. B. Flippen, W. E. Farneth, A. W. Sleight, *Physica C* 157 (1989) 124.
- [23] - P.E. Werner, *Ark. Kemi* 31 (1969) 513.
- [24] - P. Ganguly, C. N. R. Rao, *J. Solid State Chemistry* 53 (1984) 193.
- [25] - L. G. Tejuca, J. L. G. Fierro, *"Properties and Applications of Perovskite-Type Oxides*, Marcel Dekker, New York, 1993.
- [26] - F.D. Prado, Tesis Doctoral, U. N. de Cuyo, Bariloche, 1997.
- [27] - E. J. Baran, G. P. Cicileo, G. Punte, A. E. Lavat, M. A. Trezza, *J. Mater. Sci. Lett.*, 7 (1988) 1010.
- [28] - K. K. Singh, P. Ganguly, *Spectrochim. Acta* A40 (1984) 539.
- [29] - P. Tarte, *Spectrochim. Acta* A23 (1967) 2127.

- [30] - P. Tarte, R. Cahay, A. Garcia, *Phys. Chem. Minerals* 4 (1979) 55.
- [31] - E. J. Baran, M. E. Escobar, L. L. Fournier, R. R. Filgueira, *Z. Anorg. Allg. Chemie.* 472 (1981) 193.
- [32] - I.L. Botto, *Spectrochim. Acta* A43 (1987) 119.
- [33] - A. E. Lavat, M. A. Trezza, I. L. Botto, D. I. Roncaglia, E. J. Baran, *Spectrosc. Lett.* 21 (1988) 355.
- [34] - E.J. Baran, E.G. Ferrer, I. Bueno, C. Parada, *J. Raman Spectrosc.* 21 (1990) 127.

Parte I
Capítulo 2



Incorporación de Mo, W y Re a la red de
 $\text{YSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

La estabilización de nuevas fases superconductoras a través de procesos sustitucionales ha concitado un continuado y creciente interés en el campo que estamos investigando [1]. La sustitución de parte de los iones cobre de tipo (1) en la red del $\text{YSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$ [2], por otros cationes [3-5] discutida en el capítulo precedente constituye un interesante ejemplo en esta dirección. Un aporte adicional en esta misma línea lo constituye la idea de incorporar metales "estabilizadores" de mayor carga y con preferencia por coordinaciones más elevadas, como lo son los cationes Mo(VI), W(VI) y Re(VI)

2.1 Características estructurales

Una serie de materiales de este tipo había sido recientemente preparada e investigada por medidas de difracción de rayos X de monocristales y mediante difracción de neutrones, encontrándose que pertenecen, también, al sistema tetragonal, grupo espacial $P4/mmm$ [6]. Este estudio cristalográfico completo confirmó que los cationes metálicos M(VI) sustituyen preferentemente a los iones Cu(1) ubicados en las cadenas, provocando una disrupción sustancial en la estructura de las cadenas, reservorio de carga en los oxocupratos superconductores.

En la Fig. 1 se muestra en forma esquemática la ubicación y posible configuración de los enlaces M(VI)-O.

Aunque no ha sido completamente demostrado el mecanismo de aumento de la estabilidad por incorporación de estos cationes, se cree actualmente que la sustitución por especies M(VI) aumenta la estequiometría de oxígeno y consecuentemente el estado de oxidación efectivo de los iones cobre a Cu^{3+} en alguna medida, siendo este efecto suficiente para jugar un rol crucial en la estabilización de la estructura de los cupratos al reducirse el "strain" debido al cambio del catión voluminoso Ba^{2+} por Sr^{2+} de menor tamaño en la estructura de perovskita tipo 123. Así se pueden obtener fases puras en las que es posible inducir superconductividad en condiciones específicas de enfriamiento y sinterización, con T_c de hasta 50K.

Puesto que el radio iónico de Cu^{+3} es de 0.54 Å, considerablemente más pequeño que el Cu^{+2} ó M^{+6} , entonces el aumento de la valencia del Cu reduce la compresión en las cadenas, por ello estos compuestos son inestables al templado en atmósfera reductora y a la pérdida de oxígeno. De todos modos las evidencias estructurales,

concretamente la medida del parámetro c en función del contenido de O, requieren que los dos tipos de Cu que posee la estructura, tanto Cu(1) como Cu(2), tienen estado de oxidación superior a 2, como consecuencia de una transferencia de carga desde las cadenas a las capas superconductoras [6].

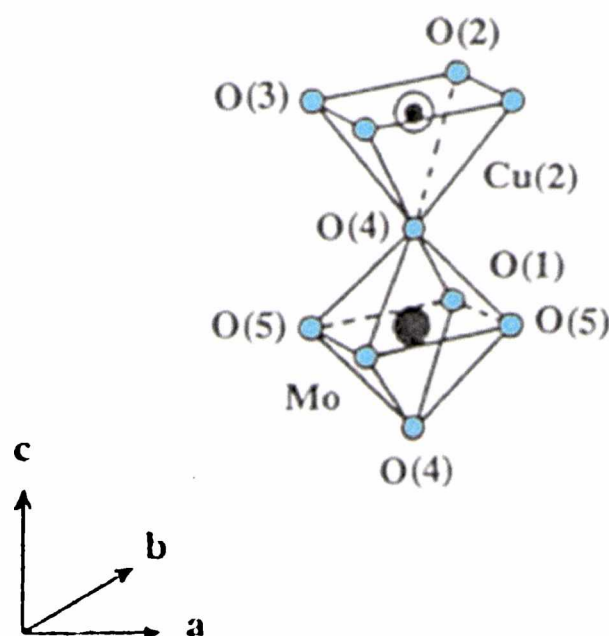


Fig. 1: Posible configuración de los cationes M(VI) en sitio de Cu(1).

2.2 Parte experimental

Se sintetizaron muestras de composición nominal $YSr_2Cu_{3-x}M_xO_y$ ($M=Mo, W, Re$ y $x=0.3$ para Mo y 0.2 para W y Re) a partir de mezclas íntimas de Y_2O_3 , $SrCO_3$, CuO y de los respectivos trióxidos metálicos, todos de 99,9% de pureza, en las proporciones estequiométricas. El ReO_3 , utilizado como fuente de Re, fue obtenido mediante el procedimiento de Nechamking & Hiskey [7], por cuidadosa descomposición térmica, entre 125-145°C, del complejo que se forma al tratar Re_2O_7 con dioxano anhidro. El complejo $Re_2O_7 \cdot (C_4O_8O_2)_x$, debe estar convenientemente purificado al cabo de varias recristalizaciones. La pureza del óxido obtenido fue controlada por DRX antes de su utilización en la síntesis del compuesto que contiene Re. Como fuente de Mo se utilizó molibdato de amonio 99,9%.

Las mezclas pulverizadas de los reactivos fueron inicialmente calcinadas en crisol de Pt a 900°C, al aire. El producto luego se molió y prensó formando pastillas que fueron sometidos a ulterior calcinación a 1050°C, durante 24 hs., también al aire. Durante esta segunda etapa de sinterización las pastillas se molieron nuevamente, al menos dos veces, repitiendo la pelletización para facilitar el progreso de la reacción, habida cuenta de la considerable masa de los cationes M(VI), lo que condiciona una velocidad de transporte de material más lenta.

La pureza de las muestras fue confirmada por DRX. Estas medidas se llevaron a cabo utilizando un difractómetro Philips, modelo PW 3710, con fuente de radiación $\text{CuK}\alpha$, con monocromador de grafito, efectuando las medidas con adecuada precisión. El punto final de reacción estuvo condicionado por la desaparición de tres picos de baja intensidad que aparecen luego de la primera etapa de calcinación que se asignan a una impureza. Los mismos fueron identificados como la fase Y_2SrO_4 (JCPDS file N° 32-1272) por el programa de búsqueda automática, disponible en el equipo DRX. El seguimiento de la reacción en fase sólida, mediante DRX, mostró que la impureza desaparece al aumentar la temperatura y llegar al sinterizado, tal como sucede en sistemas similares [8]. El índice del diagrama de polvos y refinamiento de los parámetros de celda se llevó a cabo aplicando un método de mínimos cuadrados, utilizando un programa de cálculo basado en una versión modificada del original PIRUM de Werner [9].

Las medidas espectroscópicas implicaron el registro de los espectros de IR utilizándose para ello un equipo FTIR Nicolet, modelo Magna 550, con óptica de CsI y aplicando la técnica de pastillas de KBr. Las medidas se confirmaron utilizando la técnica de dispersión de las muestras en Nujol entre ventanas de KBr.

2.3 Resultados estructurales

Los diagramas de rayos X de los tres materiales aseguran que se trata de fases únicas, muy similares al material 123-YSrCu, con reemplazo de metales trivalentes y tetravalentes, estudiados en el capítulo previo.

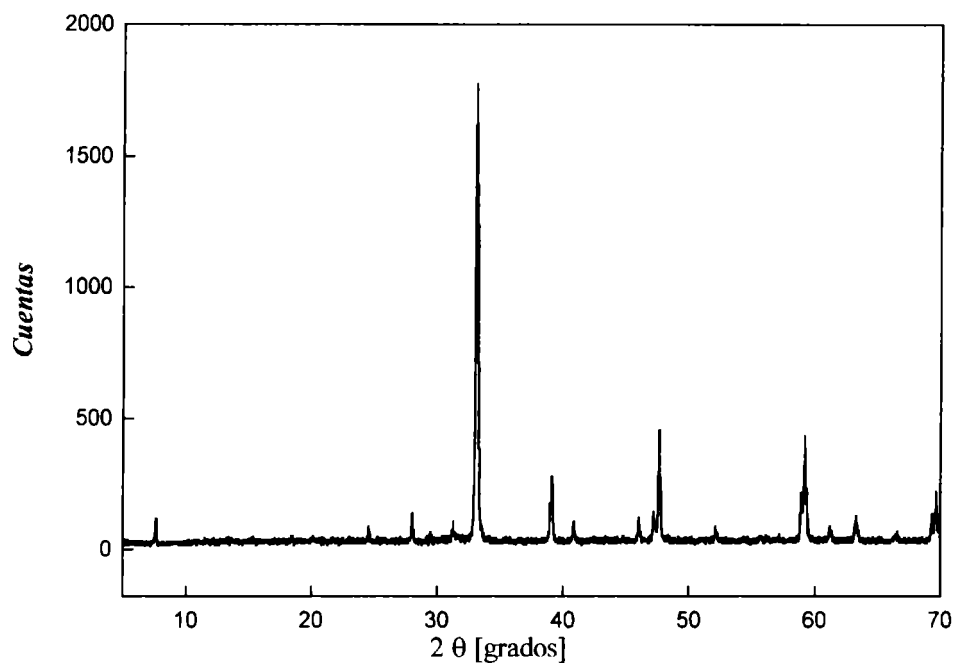


Fig. 2: DRX $\text{YSr}_2\text{Cu}_{2.7}\text{Re}_{0.2}\text{O}_{7+\delta}$

Los mismos confirman la estructura tetragonal de pseudo-perovskita, típica del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, grupo espacial $P4/mmm$. En la Fig. 2 se aprecia un diagrama DRX representativo que pertenece al compuesto con Re 0.2.

Las constantes de celda obtenidas en base a nuestros refinamientos están en acuerdo excelente con las medidas previamente reportadas [6], a partir del análisis por difracción de neutrones, tal como puede apreciarse en la Tabla 1.

Tabla 1: Parámetros de celda para los compuestos $\text{YSr}_2\text{Cu}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{7+\delta}$ (en Å)
(Los valores entre corchetes corresponden a la literatura)

$\text{YSr}_2\text{Cu}_{2.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{7+\delta}$		$\text{YSr}_2\text{Cu}_{2.7}\text{W}_{0.2}\text{O}_{7+\delta}$		$\text{YSr}_2\text{Cu}_{2.7}\text{Re}_{0.2}\text{O}_{7+\delta}$	
$a=3.819$	[3.814]	$a=3.808$	[3.804]	$a=3.813$	[3.809]
$c=11.558$	[11.526]	$c=11.552$	[11.551]	$c=11.540$	[11.510]

En la Tabla 2 se presenta el diagrama de polvos indexado del compuesto con Re 0.2. Las reflexiones observadas confirman las reglas de extinción para el grupo espacial $P4/mmm$.

Tabla 2: Diagrama de polvos del compuesto $YSr_2Cu_{2.7}Re_{0.2}O_{7+\delta}$.

h	k	l	I/I_0	$d_{obs}(\text{Å})$	$d_{calc.}(\text{Å})$
0	0	1	15	11.59251	11.55813
1	0	0	1	3.81464	3.81973
1	0	1	4	3.62899	3.62681
1	0	2	3	3.18520	3.18658
1	0	3	100	2.71458	2.71254
1	1	0	58	2.70421	2.70096
1	0	4	28	2.30592	2.30444
1	1	3	4	2.21247	2.21162
1	1	4	4	1.97346	1.97317
0	0	6	12	1.92715	1.92636
2	0	0	24	1.90996	1.90987
2	0	1	5	1.88444	1.88432
1	1	5	5	1.75687	1.75624
0	0	7	4	1.65122	1.65116
1	1	6	38	1.56854	1.56834
2	1	3	20	1.56141	1.56162
1	0	7	7	1.51536	1.51562
2	0	5	6	1.47227	1.47235
2	1	4	7	1.46945	1.47049
1	1	7	5	1.40866	1.40877
2	0	6	4	1.35593	1.35627
2	2	0	6	1.35056	1.35048

Las constantes de celda típicas para estos compuestos 123-Sr, sustituidos con M(VI), (alrededor de 3.81 Å para a , y $c \approx 11.51$ Å) son ligeramente superiores al compuesto de Sr sin dopar. Realizando una comparación de la información estructural de todos los compuestos dopados con metales de transición estudiados hasta el momento, encontramos que el parámetro de celda a es algo superior en los compuestos conteniendo M^{3+} y M^{4+} , en tanto que el valor del parámetro c es superior en la serie con dopante M(VI), aunque siguen siendo del mismo orden en ambas series.

Estas evidencias confirman la semejanza estructural y ponen de manifiesto, como ha sido repetido con insistencia en la literatura, que los pequeños cationes M(VI) actúan como estabilizantes al ocupar los sitios de Cu(1) debido al efecto de descompresión en las cadenas de Cu, contribuyendo a la estabilidad estructural y haciendo posible su síntesis [3-6].

Las fases conteniendo W(VI) y Re(VI) con el mismo grado de sustitución muestran constantes de celda muy similares. La celda unitaria del material que contiene molibdeno presenta las constantes de celda más grandes de la serie, en concordancia con una mayor proporción del sustituyente.

Como ya fuera mencionado, los cationes “extraños” se ubican en los sitios de Cu(1) generando unidades MO_6 , que interrumpen el arreglo estructural en las cadenas. En consecuencia en estos materiales es posible reconocer los siguientes poliedros de coordinación metal-oxígeno: unidades cuadrado planas CuO_4 formando las cadenas, pirámides de base cuadrada CuO_5 que forman las capas superconductoras y octaedros MO_6 de los cationes metálicos sustituyentes.

Es pertinente aclarar que, tanto los átomos de Cu como de los sustituyentes M(VI), poseen una tendencia a preferir geometrías de coordinación con enlaces M-O inequivalentes, por lo cual los citados poliedros no resultan completamente regulares. Por ejemplo el Cu, en coordinación 5, prefiere 4 enlaces cortos y 1 largo, en tanto que Mo, en coordinación 6, prefiere tres pares de enlaces iguales (3 x 2). Además, en cuanto a la orientación de los poliedros, los mismos presentan cierta distorsión por rotación.

2.4 Espectros de infrarrojo

Los espectros infrarrojos de los tres materiales son muy similares a aquellos previamente reportados para los compuestos estructuralmente relacionados, en el capítulo anterior. Como puede apreciarse en la Fig. 3, los espectros de las fases conteniendo tungsteno y renio son prácticamente idénticos presentando dos bandas características centradas en torno a 600 y 380 cm^{-1} , con desdoblamientos. En el caso de la fase de molibdeno se observa una débil banda adicional ubicada en ca. 820 cm^{-1} .

En esta clase de óxidos mixtos, con estructuras complejas, la mayoría de los modos de vibración son de naturaleza compleja, involucrando el acoplamiento de los diferentes poliedros metal-oxígeno. De cualquier modo es posible intentar realizar una

asignación aproximada de las principales bandas que presentan los espectros FTIR, en base a la idea de que las frecuencias vibracionales deberían presentarse siguiendo una correlación cualitativa con la fuerza de los enlaces metal-oxígeno presentes en la estructura de los materiales.

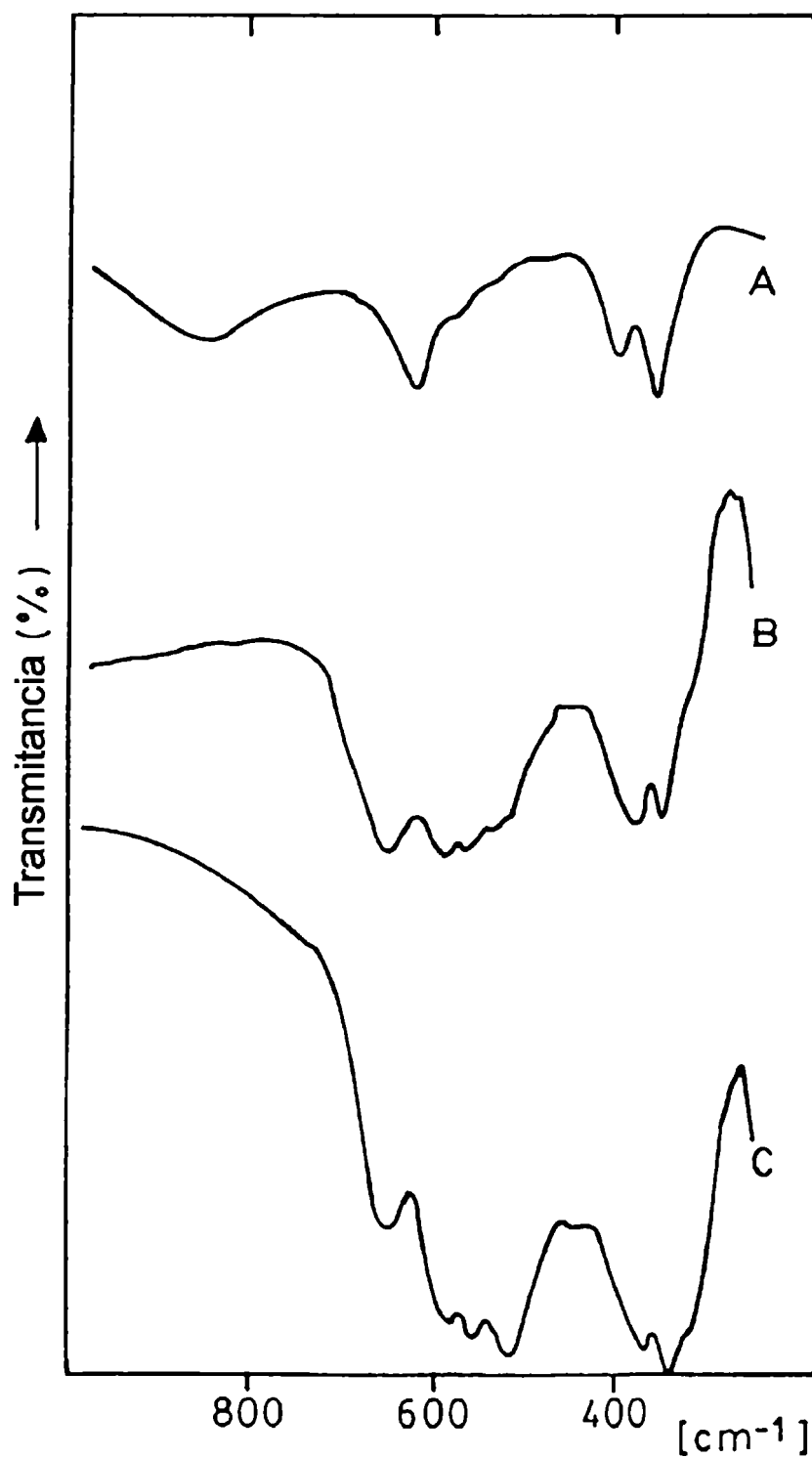


Fig. 3: Espectros FTIR de los compuestos (A=Mo, B=W, C=Re)

Si se toma en cuenta que los enlaces M(VI)-O que involucran a las unidades de los cationes sustituyentes serían más fuertes que las que los enlaces en los poliedros Cu-O, entonces sería posible distinguir algunas bandas relacionadas a estos poliedros M(VI)O₆.

Para llevar a cabo este análisis hemos usado la aproximación de la simetría de los sitios [10,11], correlacionando la simetría del grupo puntual *Oh*, al cual pertenecen las unidades MO₆ “libres”, con su simetría de sitio, *D2h*, en el grupo espacial P4/mmm. Según este análisis se prevé una remoción total de la degeneración para los dos modos de vibración del octaedro, originalmente activos en IR. Esto es válido tanto para el estiramiento antisimétrico- ν_3 - como para el modo deformacional- ν_4 -. Además el modo deformacional- ν_6 - pasaría a ser ópticamente activo.

Por otro lado, con respecto a las vibraciones de las otras unidades estructurales constituyentes, las pirámides CuO₅ y las unidades CuO₄ cuadrado planares, es posible establecer los rangos de absorción típicos de estos poliedros por comparación con otras fases de cupratos estructuralmente relacionados. En las llamadas “fases verdes” de composición Ln₂BaCuO₅ las principales absorciones IR de las pirámides CuO₅ aisladas se encuentran en 600, 500 y 300 cm⁻¹ ([12] y Cap. 1 de la segunda parte). El compuesto Nd₂BaCuO₅ y los óxidos mixtos similares que poseen unidades CuO₄, presentan un espectro típico consistente en una banda intensa ubicada a ca. 600 cm⁻¹ y un doblete alrededor de 370 cm⁻¹ [ver Cap. 1 de la segunda parte]. En cuanto a las vibraciones de los grupos MO₆ⁿ⁻, usualmente presentan la banda ν_3 entre 600 y 650 cm⁻¹ y la vibración correspondiente a ν_4 entre 350 y 450 cm⁻¹ [10].

Las frecuencias que se observan en los espectros aparecen en la Tabla 3. En base a esta información es posible efectuar algunos comentarios que son útiles para realizar una asignación aproximada de los espectros FTIR de los compuestos estudiados.

En el caso de los compuestos que contienen W y Re, la banda bien definida de más alta energía, centrada alrededor de 640 cm⁻¹, así como también la que está ubicada a 620 cm⁻¹ en el caso del compuesto de Mo deben ser asignadas, esencialmente, a componentes del modo ν_3 de las unidades octaédricas MO₆, acoplados en alguna medida con vibraciones de los otros dos poliedros.

En el caso de la fase sustituida con Mo, la banda de baja intensidad cercana a 820 cm⁻¹ no es tan fácil de asignar pero su ubicación sugiere la presencia de un enlace Mo-O bastante corto en algunos poliedros MoO₆ [13]. Si en los otros dos materiales

estos enlaces tan cortos estuvieran presentes probablemente sus frecuencias de estiramiento deberían aparecer superpuestas con las otras bandas en el rango que va desde 650 a 500 cm^{-1} . Estas evidencias espectroscópicas confirmarían parcialmente las observaciones surgidas del estudio estructural completo según las cuales, y en particular en el caso de fases de Mo, los octaedros MO_6 presentan distorsión rotacional y enlaces inequivalentes 2+2+2 [6].

De la banda con múltiples desdoblamientos ubicada entre 580 y 500 cm^{-1} podrían ser responsables los diferentes modos de estiramiento de los dos tipos de poliedros CuO_n .

Las restantes bandas debajo de 400 cm^{-1} contienen los modos de deformación de los diferentes poliedros.

Tabla 3: Frecuencias observadas en los espectros FTIR (en cm^{-1})
(Intendidades: d=débil, f=fuerte, mf=muy fuerte, sh=hombro)

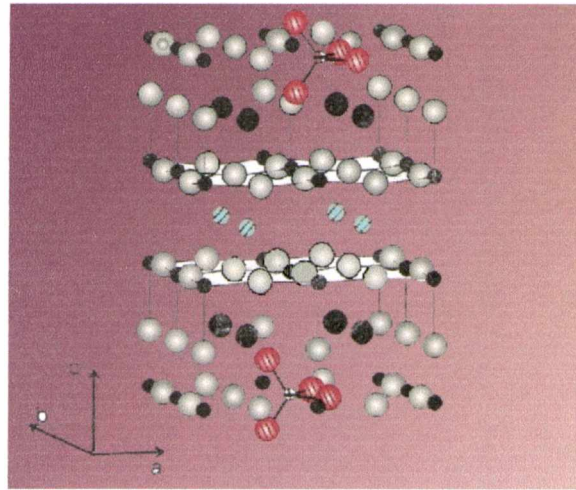
Compuestos	Frecuencias						
$\text{YSr}_2\text{Cu}_{2.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{7+\delta}$	820d	620 mf	575sh	520 d	366 f	335 mf	
$\text{YSr}_2\text{Cu}_{2.8}\text{W}_{0.2}\text{O}_{7+\delta}$		645 f	583 f	556 f	514 mf	367 f	339 mf
$\text{YSr}_2\text{Cu}_{2.8}\text{Re}_{0.2}\text{O}_{7+\delta}$		643 mf	580 f	558 f	532 d	371 mf	339 mf

Referencias

- [1] - Hk. Müller-Buschbaum, *Angew. Chem. Interat. Edit. Engl.* **28** (1989) 1472.
- [2] - B. Okai, *Jpn. Journal of Applied Physics*, **29** (1990) 2180.
- [3] - M. A. Subramanian, J. Gopalakrishnan, C. C. Toradi, E. D. Gai, E.D Boyes, T. R. Askew, R. B. Flippen, W. E. Farneth, A. W. Sleight, *Physica C* **157** (1989) 124.
- [4] - P. R. Slater, C. Greaves, *Physica C* **180** (1991) 299.
- [5] – M. Pissas, G. Kallias, E. Moraitakis, D. Niarchos, A. Simopoulos, *Physica C* **234** (1994) 127.

- [6] - R. L. Harlow, G. H. Kwei, R. Suryanarayanan, M. A. Subramanian, *Physica C* 257 (1996) 125.
- [7] – H. Nechamking, C.H. Hiskey , *Inorganic Synth.* 3 (1950) 186.
- [8] - S. R. Sheen, D.H. Chen, C. T. Chang, Y. F. Chen, *Jpn. J. Appl. Phys.* 34 (1995) 4749.
- [9] - P.E. Werner, *Ark. Kemi* 31 (1969) 513.
- [10] - A. Müller, E. J. Baran, R. O. Carter, *Struct. Bonding* 26 (1976) 81.
- [11] - A. Fadini, F. M. Schnepel, *Vibrational Spectroscopy “Methods and Applications”*, Ellis Horwood, New York, 1987.
- [12] – E. J. Baran, G. P. Cicileo, G. Punte, A. E. Lavat, M. A. Trezza, *J. Mater. Sci. Lett.*, 7 (1988) 1010.
- [13] - F. D. Hardcastle, I. E. Wachs, *J. Raman Spectr.* 21 (1990) 683.

Parte I
Capítulo 3



Comportamiento espectroscópico de
materiales superconductores conteniendo
tetraoxoaniones

3.1. Introducción

Las técnicas de sustitución química han sido exhaustivamente empleadas en la estabilización de muchos cupratos superconductores metaestables. Un resultado de estas investigaciones que inmediatamente llamó la atención fue la observación de que oxoaniones pequeños, tales como CO_3^{2-} , NO_3^- , BO_3^{3-} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , pueden sustituir parcialmente los cationes pequeños en materiales con estructura de perovskita, incluyendo las fases que se comportan como materiales superconductores [1-10]. Un hallazgo particularmente interesante fue la síntesis y caracterización de compuestos de fórmula nominal $\text{Ba}_4\text{MCu}_{2+x}\text{O}_{6+y}(\text{CO}_3)_x$ (siendo $\text{M} = \text{Y}, \text{Ca}$), de simetría tetragonal, emparentada con la llamada fase “ $\text{Ba}_3\text{YCu}_2\text{O}_x$ ”, en la que la presencia de iones CO_3^{2-} demostró ser vital para su formación por cuanto la síntesis en atmósfera exenta de CO_2 , o en atmósfera de O_2 , generaba muestras multifásicas sin atisbos de la fase tetragonal [1].

Conocido el hecho de que los iones CO_3^{2-} pueden sustituirse en la red de perovskita conteniendo Cu^{2+} , subsecuentemente fue demostrada la existencia de superconductividad ($T_c=40\text{K}$) en el compuesto relacionado $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{Cu}_{1+y}\text{O}_{2+2y+\delta}(\text{CO}_3)_{1-y}$. [3]. Esta evidencia es particularmente interesante si se tiene en cuenta, como es bien conocido, que la presencia de carbonato como impureza produce deterioro de las propiedades superconductoras en materiales como $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ e $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ y es necesario minimizar el carbono residual en estos compuestos por métodos de procesamiento optimizados [11].

Siguiendo estas observaciones y conocido el hecho, ya comentado, de que el compuesto $\text{YSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ no puede ser preparado en condiciones ambientes por cuanto se requieren muy altas presiones para conseguir su síntesis [12] y que, como ya vimos, alternativamente es posible estabilizar esa fase por sustitución de cationes en sitios de las cadenas de Cu(II) [13,14], estos hallazgos estimulan la búsqueda de nuevos oxocupratos con estructura de perovskita conteniendo oxoaniones con el objetivo paralelo de conseguir nuevos materiales superconductores o más altas T_c .

Inicialmente fue reportada la incorporación de grupos CO_3^{2-} en la estructura $\text{YSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ y a continuación fue explorada la posibilidad de que otros oxoaniones pudieran presentar un comportamiento similar. Los experimentos realizados por Slater y col. [5] demostraron que es posible la sustitución de cobre por sulfato y fosfato,

generando materiales de composición nominal $\text{YSr}_2\text{Cu}_{3-x}(\text{XO}_4)_x\text{O}_{7-y}$, obteniéndose fases únicas con estructura de perovskita en el rango $0.2 < x < 0.32$. Las fases exhiben un comportamiento antiferromagnético ($T_N \approx 12\text{K}$). Sin embargo en muestras similares obtenidas sustituyendo parte de Y(III) por Ca(II) o Sr(II), los materiales se vuelven diamagnéticos por enfriamiento transformándose en superconductores, con una transición ancha y temperaturas que se ubican en el rango de 45-60 K.

Posteriormente, Rao y colaboradores confirmaron los resultados de Slater, insistiendo en introducir grupos fosfatos en la estructura tipo 123-Sr sin perder superconductividad, siendo los resultados, también, muy promisorios [9]. El compuesto sustituido $\text{YSr}_2\text{Cu}_{2.8}(\text{PO}_4)_{0.2}\text{O}_y$ estabiliza la estructura ortorrómbica tipo 123 pero el material no es superconductor. El comportamiento superconductor se alcanza al sustituir la subred de Y(III) por Ca(II) aumentando la concentración de huecos, lográndose una $T_c \approx 40\text{K}$. Por incorporación de grupos PO_4^{3-} en la celda ortorrómbica $\text{YBaSrCu}_3\text{O}_7$ se alcanza una $T_c \approx 47\text{K}$ y si se inyectan agujeros al sustituir Y(III) por Ca(II) la T_c se incrementa hasta $\sim 70\text{K}$. También la incorporación de cationes divalentes en los sitios de Y(III) disminuye el splitting $a-b$, indicando una tendencia a la tetragonalización.

En virtud de lo expuesto, y como extensión de los estudios reportados en los capítulos 1 y 2, se han sintetizado y estudiado desde el punto de vista estructural y espectroscópico una serie de compuestos de variada sustitución, derivados de la red hipotética $\text{YSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, en la que los tetraoxoaniones sencillos PO_4^{3-} o SO_4^{2-} fueron incorporados en la red cristalina de perovskita, ocupando preferentemente los sitios de Cu(1). También hemos podido demostrar ahora que es posible preparar materiales similares, incorporando grupos VO_4^{3-} , como anión sustituyente y estabilizar la estructura tipo 123-Sr emparentada con el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Las fases obtenidas tienen, por ende, composición nominal $\text{YSr}_2\text{Cu}_{3-x}(\text{XO}_4)_x\text{O}_y$, con $0.2 < x < 0.32$ y $\text{XO}_4 = \text{SO}_4^{2-}$, PO_4^{3-} y VO_4^{3-} . También se estudiaron compuestos en los que se sustituye, parcialmente, la subred de iones Y(III) por cationes bivalentes, tales como Ca(II) o Sr(II).

En especial se analizan las características vibracionales en base a los respectivos espectros FTIR de todas las fases sintetizadas, una vez caracterizadas estructuralmente. Es de interés, por un lado, interpretar el comportamiento de las vibraciones internas de los oxoaniones incorporados a tan particular entorno cristalino; y por otro discutir la influencia que ejerce el grado de sustitución sobre las vibraciones Cu-O, en especial en comparación con sistemas estructuralmente relacionados.

3.2. Características estructurales

La estructura de estos materiales, como ya fuera mencionado, es derivable de la estructura ortorrómbica de perovskita tipo 123-YBaCuO (ó tetragonal si la subred de Y(III) se encuentra sustituida), con aspectos diferenciales como la ocupación parcial de los sitios de Cu(1), en las cadenas CuO₂, por las unidades XO₄, como lo muestra la Fig.1 [5].

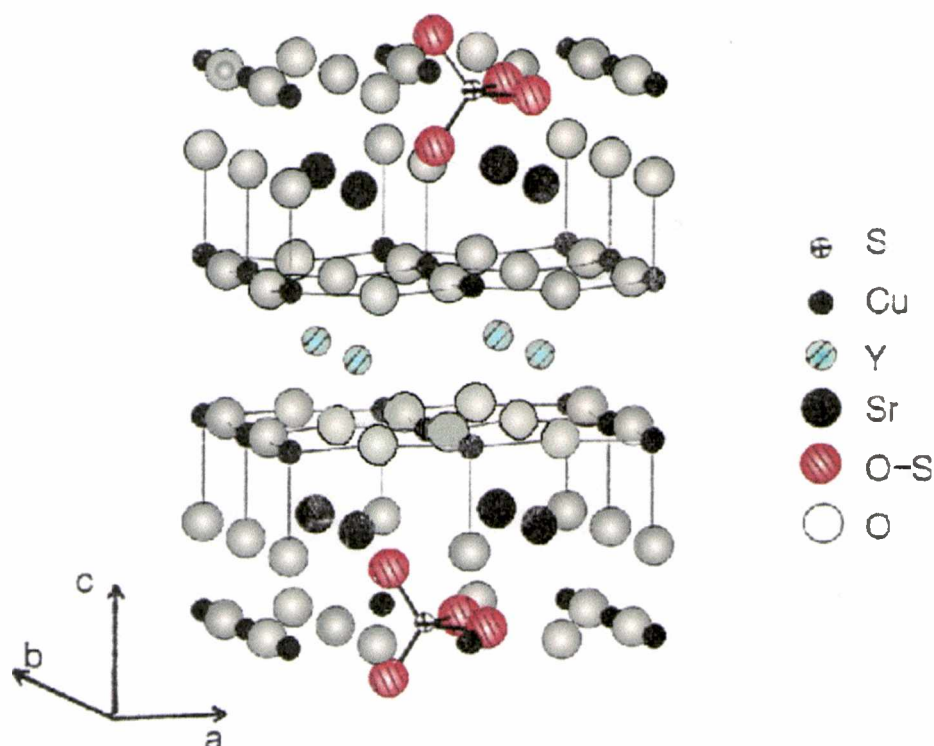


Fig. 1: Estructura del compuesto $[Y_{0.74}Sr_{0.1}Ca_{0.16}]Sr_2Cu_{2.78}(SO_4)_{0.22}O_{6.12}$, mostrando los enlaces S-O y Cu-O, en las capas superconductoras. Nótese la presencia de dos tipos de coordinación para el Cu, 4 y 5, en las citadas capas.

Concretamente, en el caso del compuesto cuya estructura idealizada se muestra en la Fig. 1, la misma ha sido refinada por el método Rietveld, en base a medidas de difracción de neutrones, siendo el posible grupo espacial ortorrómbico Pmmm, con la completa ocupación de los sitios de tipo Cu(1) de las "cadenas", correspondientes a la estructura ideal YBa₂Cu₃O₇, por átomos de Cu y S [5]. El tetraedro SO₄ está ligeramente distorsionado, pues presenta dos enlaces S-O largos (1.54 Å) y otros dos, más cortos (1.27 Å). También se encuentra reportado que el "splitting" a-b, ortorrómbico,

disminuye marcadamente con la sustitución de Y(III) por Ca(II) o Sr(II). La tendencia a la tetragonalización acompaña, además, un aumento en la naturaleza superconductor.

Sin embargo, quizás, el aspecto estructural más interesante de estos materiales es que presentan dos tipos de Cu en las capas superconductoras $\text{Cu}(2)\text{O}_2$: cuando se encuentra adyacente a otro átomo de Cu en las “cadenas”, mantiene su coordinación enlazado a 5 átomos de O como en el YBaCuO-123, siendo además el poliedro de coordinación CuO_5 piramidal de base cuadrada como en las llamadas “fases verdes”; pero cuando está vecino a un átomo de X, de las unidades XO_4 , entonces el Cu estaría enlazado solamente a 4 átomos de O, conformando unidades CuO_4 , cuadrado planas, idénticas a las de las cadenas $\text{Cu}(1)\text{O}$ y similares a la fase Nd_2CuO_4 . Todas las características señaladas se aprecian en la Fig. 2, de acuerdo a lo propuesto por Slater et al. [5].

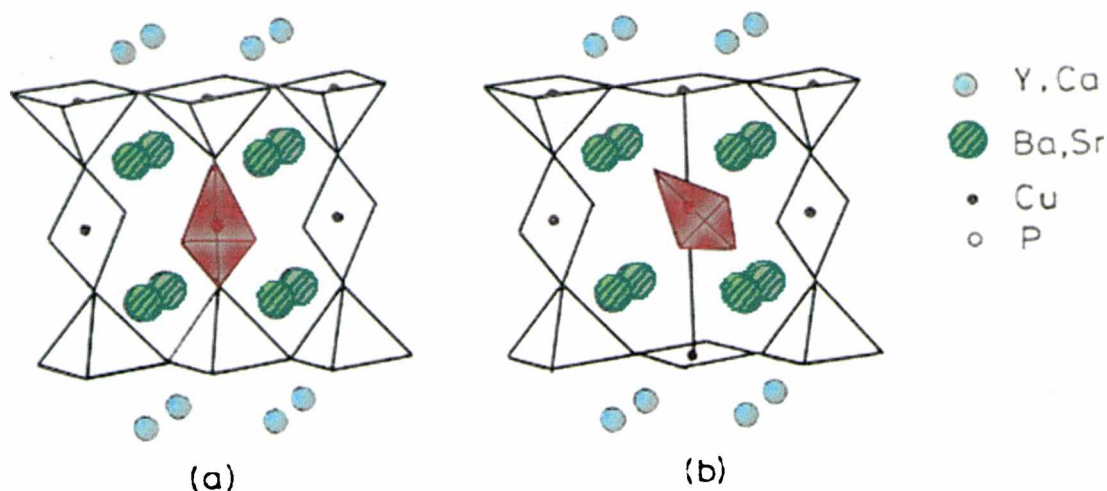


Fig. 2: Posibles orientaciones de los grupos XO_4 en la red cristalina

Extendiendo estos argumentos a otras fases sustituidas conteniendo el anión PO_4^{3-} , Rao ha confirmado la proposición de Slater, basándose en el comportamiento superconductor de las mismas. Con respecto a esta cuestión se ha especulado, concretamente, sobre la estructura de los derivados de las redes de $\text{YSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ e $\text{YBaSrCu}_3\text{O}_7$ sustituidos con fosfato. Una posibilidad es que algunas unidades CuO_4 a lo largo de las cadenas CuO sean reemplazados por tetraedros PO_4 como lo muestra la Fig. 2, de modo similar a oxicarbonatos y oxinitratos derivados de cupratos-123 [9].

Si así fuera los derivados $\text{YSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ con fosfato no deberían ser superconductores por cuanto los grupos PO_4^{3-} estarían reduciendo los reservorios de

carga esenciales para la superconductividad de alta T_c . Puesto que el compuesto $(Y_{0.84}Ca_{0.16})Sr_2Cu_{2.8}(PO_4)_{0.2}O_y$ es SC, siendo que el compuesto $(Y_{0.84}Ca_{0.16})Sr_2Cu_3O_y$ no es estable ni superconductor, es concebible una estructura sin reducción en reservorios de carga.

En este contexto la hipótesis de Slater, según la cual las capas contendrían dos tipos de unidades de Cu(2) con coordinación 4 y 5, como se aprecia en la figura 2b, por efecto de la sustitución del Cu(1) en las cadenas por unidades XO_4 parece muy razonable. De ser así la orientación de los tetraoxoaniones en la red cristalina jugaría un rol importante condicionando las propiedades superconductoras de las fases sustituidas, en adición a la estabilización del tipo estructural. Además sería razonable extender análogos argumentos al resto de las fases que incluyen otros tetraoxoaniones. En resumen, las unidades XO_4 reemplazan al poliedro CuO_4 a lo largo de las cadenas paralelas al eje c , produciendo un "tilting" que elimina dos átomos de O, los que normalmente enlazan cadenas con capas, desplazando a su vez a los átomos de Sr a otro tipo de sitio, sin disminuir la cantidad de reservorios de carga cruciales para la superconductividad, y cuando esto sucede los materiales resultan superconductores.

3.3. Síntesis y caracterización

La síntesis de los materiales se realizó siguiendo dos rutas preparativas alternativas, por un lado el conocido método "cerámico" y por otro la llamada "vía de nitratos".

Para llevar a cabo la síntesis según el método cerámico se procedió, como se hace tradicionalmente, calcinando mezclas estequiométricas de óxidos y carbonatos metálicos, con $(NH_4)_2HPO_4$, V_2O_5 / $NH_4(VO_3)$ o $Y_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$, según corresponda, todos ellos reactivos de calidad 99,9%. La calcinación se realizó durante 24 hs. a 1050-1060 °C, con moliendas intermedias en mortero de ágata. El material resultante fue enfriado lentamente en el horno, en crisol de Pt, con corriente de O_2 , durante unas 20 hs., a una velocidad aproximada de $\sim 50^\circ C/h$. Algunas muestras fueron sometidas a proceso de pelletización y ulterior calcinación y recocido en corriente de O_2 .

En cuanto a la síntesis a partir de nitratos: en el caso de la síntesis del compuesto $YSr_2Cu_{2.8}(VO_4)_{0.2}O_y$, se preparó a partir de la cantidad estequiométrica de $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Sr(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ y $NH_4(VO_3)$. Este último reactivo fue finamente molido y

suspendido en una pequeña cantidad de agua. Se puso en agitación y se fueron agregando lentamente los nitratos, en las proporciones correctas, previamente disueltos en agua. Una vez homogeneizada la mezcla se la fue calentando, lentamente en estufa (entre 60-80°C) hasta eliminación de NO₂ y finalmente hasta sequedad. El sólido seco se redisolvió y repitió el secado. Previo pasaje a horno mufla, se mantuvo el sólido resultante, en crisol de Pt, entre 130-160°C por varias horas. Luego de moler se completó el siguiente programa de calcinación del precursor cerámico [15]: durante 2 hs. se mantuvo a 300°C, luego se elevó la T en forma gradual (unos 100°C/30°) y posteriormente se llega a la etapa de descomposición a 950°C, manteniendo la T durante 10 hs.. Finalmente se llevó a cabo la pelletización, calcinando a 1050°C, durante 10 hs., con posterior enfriamiento en corriente de oxígeno durante unas 24 hs.

Para obtener la fase $\text{YSr}_2\text{Cu}_{2.8}(\text{SO}_4)_{0.2}\text{O}_y$ se procedió de manera similar disponiendo de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ como material de partida y en el caso del compuesto $\text{YSr}_2\text{Cu}_{2.8}(\text{PO}_4)_{0.2}\text{O}_y$, una cantidad estequiométrica de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ sirvió como fuente de PO₄. También se intentó incorporar el anión AsO_4^{3-} en la red de perovskita 123-YSrCuO. Sin embargo no fue posible obtener fases sustituidas de adecuada pureza para llevar a cabo estudios posteriores.

La pureza de las fases se controló por difracción de R-X. A estos fines se utilizó un difractómetro Philips, modelo PW 3710, con radiación $\text{CuK}\alpha$, efectuando las medidas en condiciones de adecuada precisión. Los parámetros de celda fueron calculados por un procedimiento de cuadrados mínimos y refinados utilizando una versión modificada del programa original PIRUM de Werner [16]

Las medidas espectroscópicas implicaron el registro de los espectros vibracionales Para ello se utilizó un equipo FTIR Nicolet, modelo Magna 550, con óptica de CsI, aplicando la técnica de "pellets" de KBr. Las medidas fueron confirmadas suspendiendo las muestras en Nujol, registrando los espectros entre ventanas de KBr.

3.4. Caracterización estructural

Los materiales preparados presentan un diagrama de polvos muy similar al reportado para el compuesto $[\text{Y}_{0.74}\text{Sr}_{0.1}\text{Ca}_{0.16}]\text{Sr}_2\text{Cu}_{2.78}(\text{SO}_4)_{0.22}\text{O}_{6.12}$, cuya estructura se

encuentra refinada por método Rietveld [5]; por lo que es posible inferir para todos nuestros materiales una estructura de similares características.

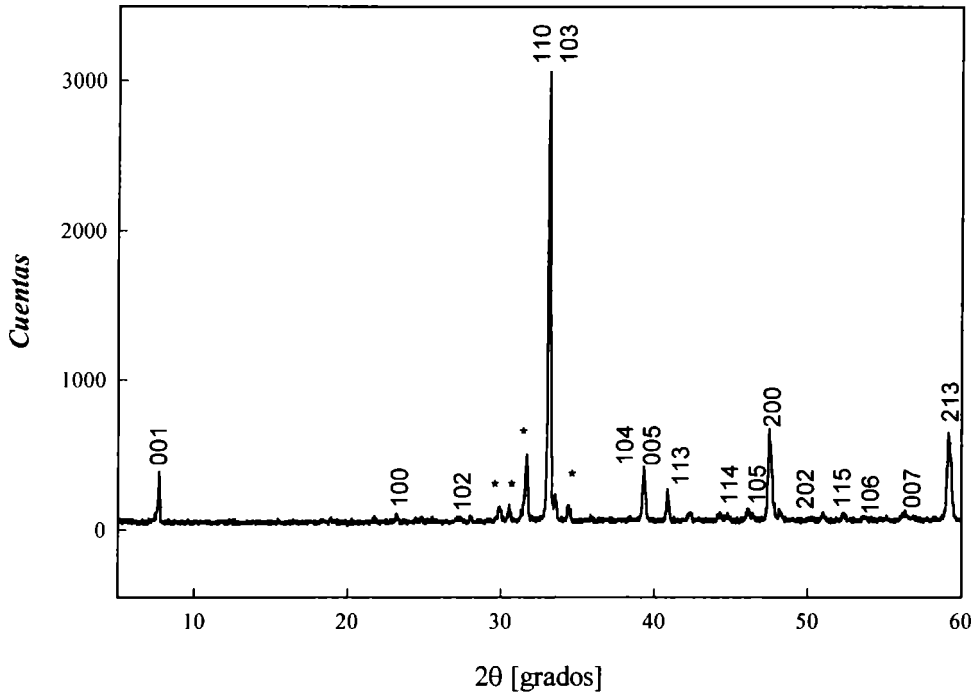


Fig. 3: *Difractograma* $\text{YSr}_2\text{Cu}_{2.8}(\text{VO}_4)_{0.2}\text{O}_y$

En la Fig. 3 se observa, a modo de ejemplo, el DRX del compuesto $\text{YSr}_2\text{Cu}_{2.8}(\text{VO}_4)_{0.2}\text{O}_y$, indexado, que se reporta ahora por primera vez el que claramente exhibe la estructura típica de tri-perovskita, de simetría ortorrómbica, de posible grupo espacial Pmmm, y en base al cual se han determinado los parámetros de la celda unitaria, siendo $a = 3.817(3) \text{ \AA}$, $b = 3.843(8) \text{ \AA}$ y $c = 11.507(5) \text{ \AA}$. Por encima de $2\theta = 30^\circ$, cerca del pico más intenso, aparecen tres picos identificados como Y_2SrO_4 (JCPDS file N°32-1272), asociados al material como impureza, siendo imposible su eliminación (se indican como * en el difractograma que se muestra en la Fig. 3).

En la Tabla 1 se muestran los parámetros calculados para todos los materiales sintetizados y sus composiciones nominales. Hay una buena concordancia entre nuestros cálculos y los parámetros de las sustancias que ya se encontraban reportados, que son los que se informan en la Tabla. Los diagramas de polvos para los materiales con composiciones $\text{YSr}_2\text{Cu}_{2.8}(\text{XO}_4)_{0.2}\text{O}_y$ ($\text{X}=\text{S}, \text{V}$) también pudieron ser indexados sobre la base de una celda ortorrómbica, lo mismo que el material que había sido previamente investigado con $\text{X}=\text{P}$ [9]. Es posible apreciar que algunas de las fases,

especialmente las que contienen cationes divalentes en sitios de Y(III), poseen preferentemente simetría tetragonal, de posible grupo espacial P4/mmm. Vale decir que nuestros resultados también confirman, lo ya conocido, respecto de que la tetragonalización en estos compuestos ocurre cuando parte del Y(III) es sustituido por Sr(II) o Ca(II). Sin embargo debido a que la diferencia entre los parámetros a y b , en las celdas ortorrómbicas, es pequeña y puesto que los diagramas DRX son muy similares para ambas variantes, ortorrómbica o tetragonal, no es fácil diferenciar ambos tipos estructurales en base a medidas de DRX, como es bastante usual en estos sistemas de superconductores [9].

Tabla 1

Parámetros de celda de los materiales investigados

Composición Nominal	a [Å]	b [Å]	c [Å]	Referencias
YSr ₂ Cu _{2.8} (SO ₄) _{0.2} O _y	3.811(4)	3.862(2)	11.335(3)	*
[Y _{0.74} Sr _{0.1} Ca _{0.16}]Sr ₂ Cu _{2.8} (SO ₄) _{0.2} O _y	3.8254	3.8436	11.2572	[5]
YSr ₂ Cu _{2.8} (PO ₄) _{0.2} O _y	3.824	3.843	11.35	[9]
[Y _{0.7} Ca _{0.3}]Sr ₂ Cu _{2.8} (PO ₄) _{0.2} O _y	3.824		11.360	[9]
YSr ₂ Cu _{2.8} (VO ₄) _{0.2} O _y	3.817(3)	3.842(8)	11.507(5)	*
[Y _{0.74} Sr _{0.1} Ca _{0.16}]Sr ₂ Cu _{2.8} (VO ₄) _{0.2} O _y	3.816(1)		11.494(2)	*

* Este trabajo

Cuando la subred de Cu(1) está sustituida por VO₄ los materiales presentan una celda unitaria significativamente más voluminosa que en el caso de SO₄ y PO₄. Estas variaciones, no obstante, son mucho más marcadas en el caso del parámetro c , y con una variación concordante con el tamaño de los tetraoxoaniones sustituyentes conforme SO₄²⁻ < PO₄³⁻ < VO₄³⁻. Por otra parte, en las redes de PO₄³⁻ y VO₄³⁻, es particularmente notable que la sustitución parcial, en la subred de Y por M(II), más voluminoso, prácticamente no produce variaciones en los parámetros de celda. En el caso del VO₄³⁻ es posible que el efecto de esta sustitución esté contrarrestado por el significativo crecimiento del eje c , que se produce en la celda de YSr₂Cu₃O₇ al incorporar el grupo vanadato a la subred de Cu(1).

Tanto el DRX mostrado en la Fig. 3, así como también el del resto de las fases de este tipo investigadas, son coincidentes con el de la fase $\text{YSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, de alta presión reportado por primera vez por Okai [12], que se mostró en el Capítulo 1. Además, en virtud de la semejanza entre los parámetros de celda de la mayoría de las fases sustituidas con dicho material, es posible inferir que estos sustituyentes parecen muy apropiados para estabilizar, en condiciones standard, la estructura de triperovskita, sobre la cual es posible inducir superconductividad, simplemente, dopando los sitios de Y(III). Sin embargo la estabilidad del óxido $\text{YSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ parece estar condicionada por el grado de compresión que experimentan las cadenas de Cu(1), reservorios de carga para la superconductividad, al cambiar Ba(II) por Sr(II) [17]; ya que el valor del cociente c/a en $\text{YSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (3.007) es algo inferior al de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5+\delta}$, de acuerdo a valores reportados [18], tanto en su variante tetragonal (3.065) como ortorrómbica (3.05).

Al analizar, en este sentido, con un poco más de detalle, la información obtenida se observa que al sustituir, tanto las subredes de Cu(II) como de Y(III), se aprecia principalmente la variación del parámetro de celda c , a lo largo del cual se ubican las mencionadas cadenas de Cu(1). Los valores del cociente c/a , en las fases con sustitución sólo en los sitios de Cu(1), con SO_4^- y PO_4^- son, respectivamente, 2.97 y 2.96, todavía inferiores al valor de la fase obtenida por Okai. Solamente el óxido conteniendo el anión VO_4^- en los sitios de Cu(1) de la red cristalina tiene un valor superior (3.01) sugiriendo un menor grado de compresión en los reservorios de carga y también, posiblemente, un mayor grado de estabilidad con relación a las otras fases sustituidas.

3.5. Análisis vibracional

Esta técnica espectroscópica es sumamente útil para determinar las características estructurales de los tetraoxoaniones y obtener un mayor conocimiento acerca de las características vibracionales de las otras unidades presentes en el retículo cristalino. No obstante el comportamiento vibracional de este tipo de sustancias oxigenadas no es simple de interpretar pues cabe esperar que los modos de vibración sean complejos, involucrando el acoplamiento entre los distintos poliedros MO_n , a los

que se suman en este caso, las vibraciones “internas” de los grupos XO_4 , especialmente en la región de baja frecuencia.

Si en una primera aproximación estos poliedros se toman como unidades aisladas, de la simple observación de los espectros surge que las bandas más importantes que aparecen en los espectros FTIR, atribuibles a las principales vibraciones, tanto de los grupos XO_4^{n-} como de las diferentes unidades MO_n , se encuentran adecuadamente separadas como para llevar a cabo un análisis de cada grupo en forma aislada, especialmente en el caso de los estiramientos.

Tal como se comentó previamente para el compuesto $[Y_{0.74}Sr_{0.1}Ca_{0.16}]Sr_2Cu_{2.78}(SO_4)_{0.22}O_{6.12}$, los grupos SO_4^{2-} presentan dos tipos de enlaces S-O [5], en virtud de lo cual poseen simetría local C_{2v} . Para un oxoanión tetraédrico “aislado” existen dos modos de estiramiento, uno simétrico (ν_1, A_1) y otro antisimétrico (ν_3, F_2), más dos deformaciones de enlace, una de ellas simétrica (ν_2, E) y la restante antisimétrica (ν_4, F_2), de las cuales las únicas vibraciones activas en infrarrojo son los dos modos triplemente degenerados ν_3 y ν_4 [19,20]. En el retículo cristalino, y bajo un sitio de simetría C_{2v} , se prevé la total activación y remoción de la degeneración de todas las vibraciones fundamentales de los grupos tetraédricos XO_4^{n-} , de acuerdo a la siguiente correlación:

Tabla 2: Tabla de correlación para los grupos XO_4^{n-}

Modo (Frecuencia)	Simetría ion libre (Actividad)		Simetría del sitio (Actividad)
		T_d	C_{2v}
ν_{sim} (ν_1)		A_1 (R)	A_1 (R,IR)
δ_{sim} (ν_2)		E (R)	A_1 (R,IR) A_2 (R)
ν_{asim} (ν_3)		F_2 (R,IR)	A_1 (R,IR) B_1 (R,IR) B_2 (R,IR)
δ_{asim} (ν_4)		F_2 (R,IR)	A_1 (R,IR) B_1 (R,IR) B_2 (R,IR)

Tal como es posible observar en la Fig. 4 el espectro del citado compuesto cumple claramente con todas las expectativas por cuanto las cuatro vibraciones esperadas, la frecuencia ν_1 como banda única y ν_3 como triplete, pueden ser perfectamente identificadas, en la región ubicada por encima de 900 cm^{-1} , para los estiramientos de los grupos SO_4^{2-} . En tanto que para los modos de deformación ya la asignación no es tan directa, por cuanto las vibraciones ν_2 y ν_4 se esperan alrededor de 450 y 600 cm^{-1} , respectivamente [19], por lo tanto se encontrarán seguramente parcialmente superpuestas con las vibraciones asociadas a los poliedros CuO_n , las que, como se discutirá se ubican en la misma región.

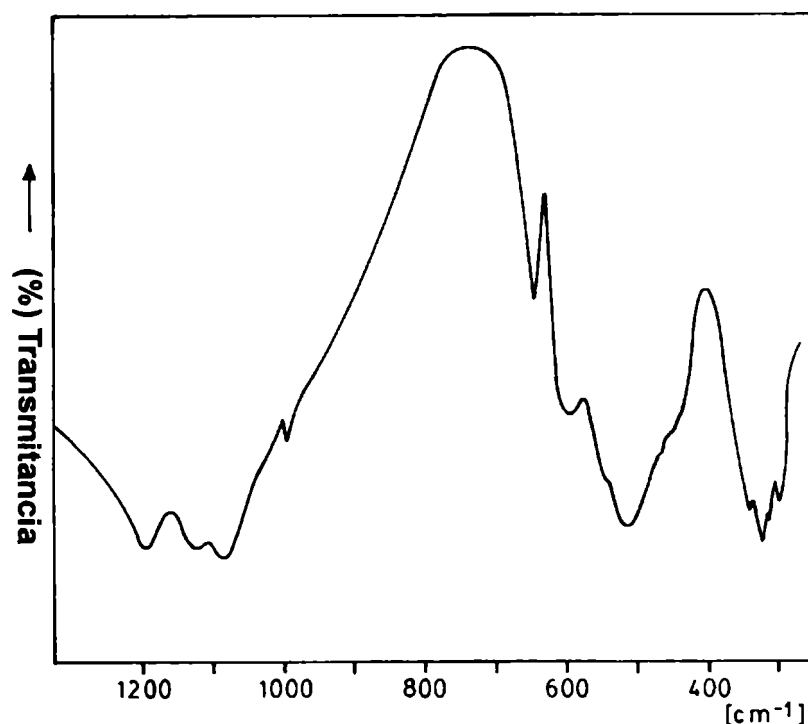


Fig. 4: Espectro FTIR del compuesto $[\text{Y}_{0.74}\text{Sr}_{0.1}\text{Ca}_{0.16}]\text{Sr}_2\text{Cu}_{2.78}(\text{SO}_4)_{0.22}\text{O}_{6.12}$.

Con respecto a los materiales que contienen los grupos PO_4^{3-} y VO_4^{3-} , estos muestran un comportamiento similar en la región de los estiramientos, por lo que se deduce que la simetría posicional de estos tetraoxoaniones en el retículo cristalino es de características similares a la apuntada para los grupos SO_4^{2-} .

Los espectros de los tres materiales de composición $\text{YSr}_2\text{Cu}_{2.8}(\text{XO}_4)_{0.2}\text{O}_y$ pueden compararse en la Fig. 5, mientras que en la Tabla 3 se muestran todas las frecuencias asignadas a las vibraciones de los tetraoxoaniones. Por otro lado en la Tabla 4 se detallan las frecuencias encontradas en todos los materiales debajo de 600 cm^{-1} .

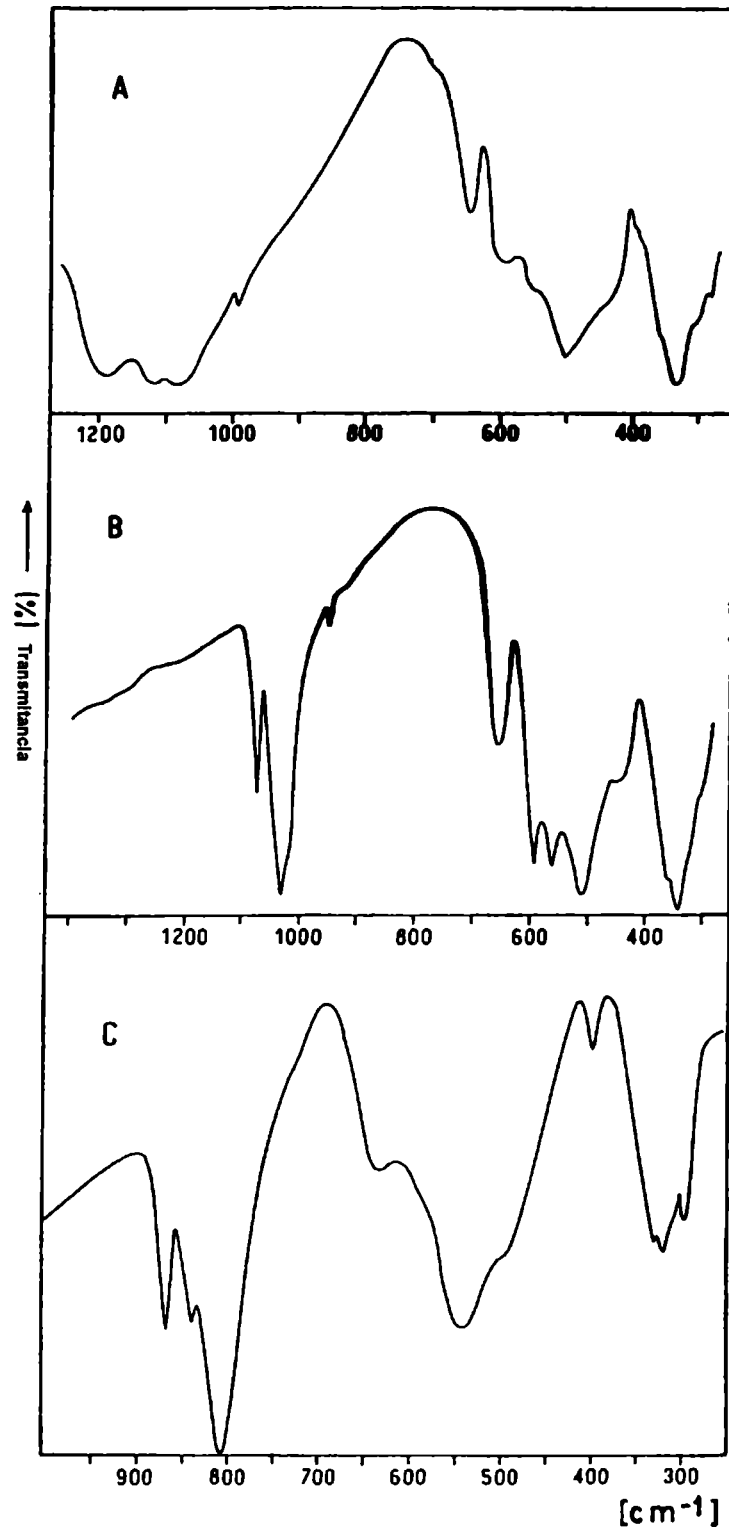


Fig. 5: Espectros infrarrojos de los compuestos: [A] $\text{YSr}_2\text{Cu}_{2.8}(\text{SO}_4)_{0.2}\text{O}_y$, [B] $\text{YSr}_2\text{Cu}_{2.8}(\text{PO}_4)_{0.2}\text{O}_y$, [C] $\text{YSr}_2\text{Cu}_{2.8}(\text{VO}_4)_{0.2}\text{O}_y$.

Tabla 3

Asignación de las bandas de los grupos XO_4^{n-} presentes en los espectros IR de los materiales investigados (posiciones de las bandas en cm^{-1}) y comparación con las correspondientes frecuencias determinadas para los iones "libres".

Material	ν_3	ν_1	ν_4 (*)
$YSr_2Cu_{2.8}(SO_4)_{0.2}O_y$	1187f,1116f,1083f	992d	643f
$[Y_{0.74}Sr_{0.1}Ca_{0.16}]Sr_2Cu_{2.8}(SO_4)_{0.2}O_y$	1193f,1123f,1084f	993d	644f
$YSr_2Cu_{2.8}(PO_4)_{0.2}O_y$	1072f,1031mf,1010mf	947f	654f
$[Y_{0.7}Ca_{0.3}]Sr_2Cu_{2.8}(PO_4)_{0.2}O_y$	1073f,1031mf,1018mf	947f	654
$YSr_2Cu_{2.8}(VO_4)_{0.2}O_y$	868f,815sh,806mf	840d	--
$[Y_{0.74}Sr_{0.1}Ca_{0.16}]Sr_2Cu_{2.8}(VO_4)_{0.2}O_y$	869f,812sh,806mf	840d	--
Valores para el ion "libre"			
SO_4^{2-}	1104	981	613
PO_4^{3-}	1017	938	567
VO_4^{3-}	855	874	345
(*) Esta banda se encuentra parcialmente solapada con vibraciones CuO_n Intensidades: mf=muy fuerte, f=fuerte, m=media, d=débil, sh=hombro			

Como puede apreciarse en base a esta información espectroscópica, las frecuencias de estiramiento tanto de los grupos sulfato como fosfato resultan ligeramente desplazadas hacia mayores frecuencias, en comparación con los valores del "ion libre", que también se incluyen en la Tabla 3 [19]. Mientras que en el caso de los grupos vanadato este corrimiento no es demasiado significativo y también, a diferencia de lo que se observa para los otros dos tetraoxoaniones, el desdoblamiento del modo de estiramiento ν_3 no es tan claramente detectable. El modo de estiramiento simétrico ν_1 aparece intercalado entre dos componentes de ν_3 , lo que una vez más constituye, en este caso en una red bastante peculiar, un comportamiento característico del anión ortovanadato, el que ha sido observado en numerosos vanadatos cristalinos puros [20-23]. En cuanto al modo de deformación angular ν_4 del anión vanadato, se puede decir que prácticamente es indetectable, a diferencia de lo que sucede con ese modo para los otros oxoaniones, seguramente debido a que su valor se ubica a frecuencias menores en comparación con estos [19,24].

En cuanto a las vibraciones de los dos tipos de unidades CuO_n , presentes en el retículo cristalino, es posible analizar las vibraciones tanto de los poliedros piramidales CuO_5 , como también las unidades CuO_4 cuadrado planas, por comparación con otros compuestos relacionados. Teniendo en cuenta sistemas previamente investigados es posible establecer rangos bastante definidos para las vibraciones características de ambos grupos como se ha mencionado en los capítulos precedentes. En las llamadas “fases verdes”, de composición $\text{Ln}_2\text{BaCuO}_5$, las principales absorciones de las pirámides CuO_5 aisladas presentes en la estructura de estos compuestos, se encuentran en el espectro IR a 600, 500 y 300 cm^{-1} [25]. Como veremos en el Capítulo 1 de la segunda parte, el óxido $\text{Nd}_2\text{BaCuO}_5$ y otros óxidos similares, presentan redes formadas por unidades CuO_4 cuadrado planas, las que poseen un espectro infrarrojo muy característico consistente en dos bandas intensas, la de mayor frecuencia ubicada en 600 cm^{-1} y la restante es un doblete a ca. 370 cm^{-1} .

Tabla 4
Posición de las bandas en el rango desde 600 a 250 cm^{-1})

Material								
$\text{YSr}_2\text{Cu}_{2.8}(\text{SO}_4)_{0.2}\text{O}_y$	595	557	503	445	395	334	310	276
	m	sh	f	sh	sh	f	sh	d
$[\text{Y}_{0.74}\text{Sr}_{0.1}\text{Ca}_{0.16}]\text{Sr}_2\text{Cu}_{2.8}(\text{SO}_4)_{0.2}\text{O}_y$	583	543	513	440	338	320	311	297
	m	sh	mf	sh	sh	f	sh	d
$\text{YSr}_2\text{Cu}_{2.8}(\text{PO}_4)_{0.2}\text{O}_y$	592	561	506	442	360	346	301	
	f	f	mf	d	sh	mf	sh	
$[\text{Y}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}]\text{Sr}_2\text{Cu}_{2.8}(\text{PO}_4)_{0.2}\text{O}_y$	591	560	518	450	345	332	316	
	f	sh	mf	d	d	mf	sh	
$\text{YSr}_2\text{Cu}_{2.8}(\text{VO}_4)_{0.2}\text{O}_y$	633	543	492	400	335	321		298
	m	mf	sh	m	sh	mf		m
$[\text{Y}_{0.74}\text{Sr}_{0.1}\text{Ca}_{0.16}]\text{Sr}_2\text{Cu}_{2.8}(\text{VO}_4)_{0.2}\text{O}_y$	587	529		440	360	319		299
	m	mf		sh	d	mf		d

Intendidades: mf=muy fuerte, f=fuerte, m=media, d=débil, sh=hombro

Cuando se comparan en los espectros de la Fig. 5, las regiones ubicadas en la región de infrarrojo debajo de 600 cm^{-1} , con los espectros de los materiales relacionados de composición $\text{YSr}_2\text{Cu}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_y$, que se analizaron en el Capítulo 1, se encuentra un aspecto muy similar en cuanto a la presencia de las bandas CuO_n . Si bien es cierto que es imposible realizar una clara diferenciación de las vibraciones, en virtud de los intensos acoplamientos que se esperan entre los vibradores en esta región, parece bastante evidente que el primer conjunto de bandas, ubicadas entre 600 y 400 cm^{-1} , deben estar relacionadas esencialmente con los modos de estiramiento de los enlaces de las unidades CuO_4 con alguna contribución, aunque en menor proporción, de las unidades CuO_5 . El resto de las vibraciones atribuidas a este poliedro se encuentran, junto con los diferentes modos de deformación de los citados poliedros, a menores frecuencias. En la Tabla 4, y con la ayuda de los espectros pertinentes de la Fig. 5, es posible observar que los bloques de bandas son bastante angostos y también que sus rangos de energía son muy comparables. Esta observación sugiere que el origen de todas estas vibraciones debe ser similar en los diferentes compuestos que se han investigado.

Bibliografía

- [1] - C. Greaves, P. R. Slater, *Physica C* 175 (1991) 172.
- [2] - Y. Miyazaki, H. Yamane, N. Ohnishi, T. Kajitani, K. Hiraga, Y. Morii, S. Funahashi, T. Hirai, *Physica C* 198 (1992) 7.
- [3] - K. Kinoshita, T. Yamada, *Nature* 357 (1992) 313.
- [4] - C. Greaves, P. R. Slater, *J. Mater. Chem.* 1 (1991) 17.
- [5] - P. R. Slater, C. Greaves, M. Slaski, C. M. Muirhead, *Physica C* 208 (1993) 193.
- [6] - A. R. Armstrong, P. P. Edwards, *J. Solid State Chem.* 98 (1992) 432.
- [7] - B. Domenghes, M. Hervieu, B. Raveau, *Physica C* 207 (1993) 65.
- [8] - A. Maignan, M. Hervieu, C. Michel, B. Raveau, *Physica C* 208 (1993) 16.
- [9] - R. Nagarajan, S. Ayyapan, C. N. R. Rao, *Physica C* 220 (1994) 373.
- [10] - P. R. Slater, C. Greaves, *Physica C* 223 (1994) 37.
- [11] - Y. Miyazaki, H. Yamane, N. Ohnishi, T. Kajitani, K. Hiraga, Y. Morii, S. Funahashi, T. Hirai, *Physica B* 213/214 (1995) 94.

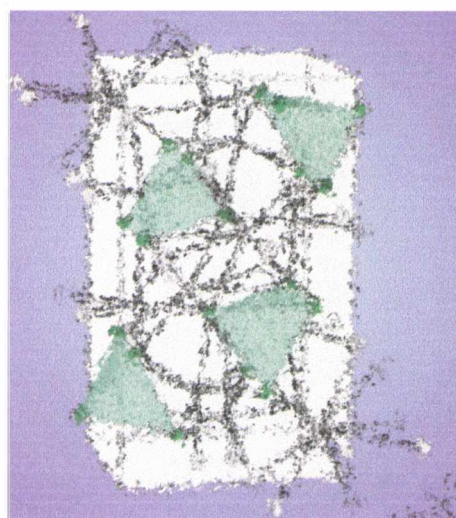
- [12] - B. Okai, *Jpn. J. Appl. Phys.* 29 (1990) L 2180.
- [13] - P. R. Slater, C. Greaves, *Physica C* 180 (1991) 299.
- [14] - R. L. Harlow, G. H. Kwei, R. Suryanarayanan, M. A. Subramanian, *Physica C* 257 (1996) 125.
- [15] - E. C. Berhman, V. R. W. Amarakoon, S. R. Axelson, A. Bhargaba, K. G. Brooks, V. L. Burdick, S. W. Carson, N. L. Corah, J. F. Cordaro, A. N. Cormack, D. G. DiCarlo, A. Dwibedi, G. S. Fishman, J. Friel, M. J. Hanagan, R. L. Hexemer, M. Heuberger, K. S. Hong, J. Y. Hsu, W. D. Hsu, P. F. Johnson, W. C. LaCourse, J. R. LaGraff, M. Lakshminarasimba, J. W. Laughner, A. V. Longobardo, P. F. Malone, P. H. McCluskey, D. M. McPherson, T. J. Mroz, C. W. Rabidoux, J. S. Reed, P. Sainamthip, S. C. Sánchez, C. A. Sheckler, W.A. Schulze, V. K. Seth, J. E. Shelby, S. H. M. Shieh, J. J. Simmins, J. C. Simpson, R. L. Snyder, D. Swiler, J. A. T. Taylor, R. Udaykumar, A. K. Varshneya, S. M. Vitch, W. E. Votava, *Adv. Ceram. Mater.* 2 (1987) 539.
- [16] - P. E. Werner, *Ark. Kemi* 31 (1969) 513.
- [17] - - G. W. Crabtree, J. W. Downey, B. K. Flandermayer, J. D. Jorgensen, T. E. Klipper, D. S. Kupperman, W. K. Kwok, D. J. Lam, A. W. Mitchell, A. G. McKale, M. V. Nevitt, L. J. Nowicki, A. P. Paulikas, R. B. Poepfel, S. J. Rothman, J. L. Routbort, J. P. Singh, C. H. Sowers, A. Umezawa, B. W. Veal, J. E. Baker, *Adv. Cer. Mater.* 2 (1987) 444.
- [18] - B. G. Hyde, S. Andersson, *Inorganic Crystal Structures*, J. Wiley & Sons, New York (1989).
- [19] - S. D. Ross, *Inorganic Infrared and Raman Spectra*, McGraw Hill, London, 1972.
- [20] - A. Müller, E. J. Baran, R. O. Carter, *Struct. Bonding* 26 (1976) 81.
- [21] - E. J. Baran, P. J. Aymonino, *Z. Naturforsch.* 27b (1972) 76.
- [22] - E. J. Baran, P. J. Aymonino, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 390 (1972) 77.
- [23] - E. J. Baran, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 427 (1976) 131.
- [24] - A. Müller, E. J. Baran, P. J. Hendra, *Spectrochim. Acta* 25A (1969) 1654.
- [25] - E. J. Baran, G. P. Cicileo, G. Punte, A. E. Lavat, M. A. Trezza, *J. Mater. Sci. Lett.* 7 (1988) 1010.

PARTE II

Oxidos mixtos Ln_2BaMO_5 , relacionados
con las “fases verdes”

Parte II

Capítulo 1



Estudio estructural y espectroscópico de
óxidos mixtos del tipo $\text{Ln}_2\text{BaM(II)O}_5$
(M=Co, Ni, Cu, Zn)

Introducción

En los últimos años se ha renovado el interés por la síntesis y el estudio de óxidos mixtos conteniendo elementos lantánidos y metales de transición, en parte debido al insistente interés que ha caracterizado la investigación, en química de estado sólido y en ciencia de materiales, por cerámicos superconductores de alta T_c .

Varios de los compuestos que se estudian en el presente trabajo no son superconductores pero, en cambio, presentan una química estructural muy interesante y hasta nuevos tipos estructurales en sistemas de óxidos. Las cuatro familias de compuestos de estequiometría $Ln_2BaM^II O_5$ ($M=Co, Ni, Cu, Zn$ y $Ln=$ lantánidos) presentan una rica variedad estructural y muy interesantes propiedades fisicoquímicas [1] y en el caso particular de los óxidos que continen Cu^{II} , los mismos se generan inevitablemente como co-productos o impurezas, llamadas “fases verdes”, durante la síntesis de los superconductores de tipo $LnBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, pues se encuentran en equilibrio termodinámico con estas fases [2].

En parte el interés por el estudio de estos sistemas tuvo que ver no sólo con el punto de vista estructural sino con el hecho en sí de que “no sean superconductores” y de que quizá el análisis de la estructura electrónica surgiera alguna respuesta al fenómeno de superconductividad que presentan los sistemas estructural y estequiométricamente relacionados.

1.1 Impurezas de materiales superconductores

Durante el transcurso de los innumerables experimentos llevados a cabo en todo el Mundo en búsqueda de nuevos materiales cerámicos superconductores de alta T_c , se han encontrado una variedad de nuevos compuestos que aparecen como productos secundarios, o simplemente fases que se encuentran en equilibrio con los materiales SC en estado sólido, constituyendo impurezas [3].

Puesto que estas impurezas son el resultado de reacciones que compiten con las de síntesis de los propios superconductores, es necesario eliminarlas de las reacciones de estado sólido mediante la elección de adecuadas condiciones de reacción. Por lo tanto es necesario investigar también estos compuestos para poder identificar su presencia y saber como influyen en las propiedades superconductoras. Además los

ejemplos que analizaremos a continuación han significado, en algunos casos, aportes interesantes para comprender con mayor detalle la cristalografía de los propios materiales SC de alta T_c , con los que indefectiblemente están relacionados estructuralmente. Los compuestos que nos conciernen son usualmente oxocupratos pero también ocasionalmente oxoplatinatos, los que se pueden formar en reacciones secundarias involucrando al platino de los crisoles o recipientes en los que se llevan a cabo comúnmente las reacciones de síntesis.

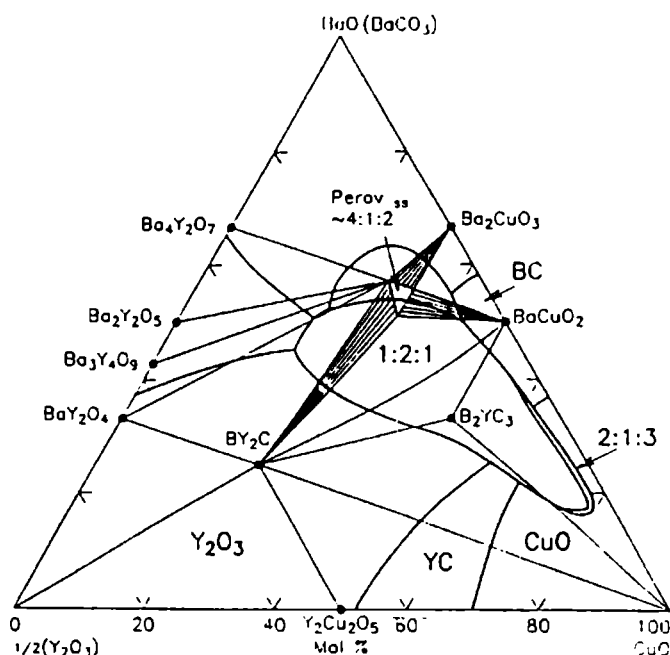


Fig. 1: Diagrama de fases del sistema Y_2O_3 -BaO-CuO mostrando las regiones de las fases a 950-1000 °C.

De todos los sistemas Ln_2O_3 -BaO-CuO, es en el caso de $Ln=Y$, en que se tiene mejor conocimiento de las relaciones entre el equilibrio de fases y la composición a alta T [4]. El sistema Y_2O_3 -BaO-CuO tiene la clásica complejidad de todo sistema de óxidos ternarios puesto que se han caracterizado numerosas fases binarias y ternarias. Analizando el diagrama que se muestra en la Fig. 1, se observa la posible existencia de un compuesto ternario, Ba_2CuO_3 , y de dos compuestos cuaternarios, Y_2BaCuO_5 (211) e YBa_3Cu_2O (132), que pueden coexistir con el superconductor $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ (123).

La fase Ba_2CuO_3 forma una solución sólida con el $YBaCuO$ -123 [4]. En tanto que, cuando se investiga la microestructura de este sistema cerámico al microscopio SEM, como se puede apreciar en la Fig. 2, la conocida como “fase verde”, Y_2BaCuO_5 , es fácilmente detectada mediante métodos ópticos merced a su color, pues se segrega, observándose su presencia en forma de partículas globulares muy características,

embebidas en la matriz de YBaCuO-123. Esto es atribuible a que el compuesto superconductor 123 tiene un punto de fusión incongruente a 990 °C, encontrándose en equilibrio con los productos de esta reacción peritética, la fase 211 y un fundido de composición cercana a Ba:Cu:O (3:5:x) [5].

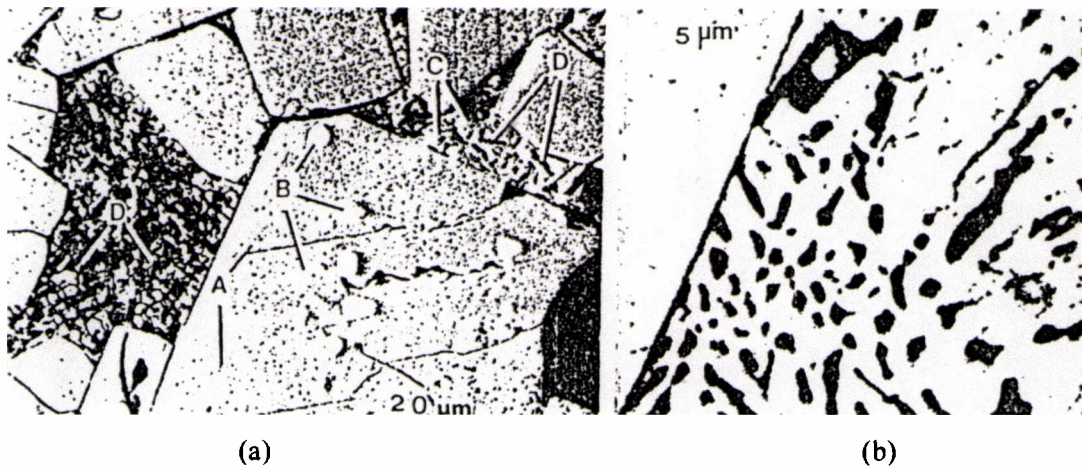


Fig. 2: Imágenes de SEM, (a) A= $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$, B= Y_2BaCuO_5 , C= BaCuO_2 , D=CuO; (b) magnificación mostrando microestructura eutéctica, entre granos de 123YBaCuO, CuO (negro) y BaCuO_2 (blanco).

En todas las composiciones del sistema ternario que se examinen conteniendo 50% de BaO, se detectan una pequeña proporción de “fase verde”. Con excepción del triángulo comprendido por CuO - $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ - BaCuO_2 -BaO y de la región delimitada por los compuestos $\text{Ba}_2\text{Y}_2\text{O}_5$ - BaCuO_2 -BaO, la “fase verde” aparece en todas las composiciones del diagrama de fases [4].

Indudablemente que las “fases verdes” despertaron desde el inicio de los estudios sobre los SC de alta Tc un gran interés en el marco de la caracterización de estos materiales. Los picos adicionales, próximos en 2θ , que se presentan, con frecuencia, en el DRX del superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ de estructura ortorrómbica obtenido en el laboratorio, son atribuidos a la presencia de Y_2BaCuO_5 semiconductor. Idénticos resultados se obtienen al medir patrones comerciales de este material [6]. En términos generales se puede decir que esta fase no interfiere en las propiedades del producto final, siempre y cuando esté presente en muy baja proporción, pues las propiedades fisicoquímicas inherentes a la naturaleza superconductora del material no resultan modificadas. Sin embargo puesto que las propiedades magnéticas de estos compuestos son muy pronunciadas, muy pequeñas cantidades de impurezas pueden afectar drásticamente los resultados en las mediciones en los materiales superconductores. Por ello han sido caracterizadas, en forma precisa, separadamente,

mediante medidas de EPR y de susceptibilidad magnética, las propiedades magnéticas de las “fases verdes” para determinar que características son intrínsecas al material superconductor y comparar las señales de EPR de los superconductoras con las que se originan en las principales fases que constituyen impurezas [7].

Por otro lado el estudio de los factores que causan la disminución del valor de la corriente crítica- J_c en $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ ha sido una parte importante de las investigaciones tecnológicas en el área de cerámicos superconductores. El sinterizado a partir de polvos cerámicos lleva a una microestructura característica consistente en granos de forma y tamaño poco uniformes. El control de la microestructura, durante el procesamiento de estos materiales, es fundamental para la mayoría de las aplicaciones por cuanto el crecimiento eficiente de los granos beneficia el valor de J_c . A tal fin se ha encontrado que los dos factores que mejoran el transporte de materia tienen que ver con la adecuado tamaño del polvo cerámico de partida, el que puede ser optimizado aplicando rutas alternativas mediante precursores, y evitando la formación de fase líquida, trabajando debajo de la T del peritético. Un estudio al respecto ha demostrado que la presencia de Y_2BaCuO_5 inhibe el crecimiento de los granos. Las partículas de fase verde se incorporan a los granos cuando una fase líquida transiente está presente [8].

Todas las fases de estequiometría Ln_2BaCuO_5 , desde $Ln=Sm-Lu$, son de color verde e isoestructurales, pudiendo coexistir con los materiales SC emparentados, del sistema $Ln_2O_3-BaO-CuO$. En realidad debe reconocerse que las “fases verdes” fueron redescubiertas a raíz del estudio de los superconductores [2] pues ya habían sido caracterizadas, por Michel & Raveau, para casi todos los cationes lantánidos, con anterioridad a estas investigaciones [9,10]. En 1986 Müller-Buschbaum confirmó estos resultados estructurales a partir de medidas en monocristales de Sm_2BaCuO_5 [11]. El refinamiento de la estructura de los Ln_2BaCuO_5 , mediante difracción en muestras de monocristales y por difracción de neutrones, fue reportado en los años siguientes [12,13]. En este tipo estructural la coordinación del Cu es muy característica presentando poliedros CuO_5 aislados con forma de pirámides de base cuadrada CuO_5 , algo distorsionadas, las que guardan estrecha relación con uno de los sitios de Cu presentes en los materiales superconductores.

Además es bien conocido que, si se intenta preparar un compuesto, del tipo de los materiales aquí citados, utilizando un recipiente de reacción fabricado con alúmina o corindón, o simplemente porcelana, rápidamente se produciría la reacción con los iones Al^{3+} , el que se incorporaría a la red, provocando el deterioro de la superconductividad.

Este inconveniente puede evitarse usando otro material, como por ejemplo platino. Sin embargo el uso de Pt no elimina completamente el problema por cuanto su inercia frente al oxígeno es sólo limitada en medio básico. Por tal motivo no es sorprendente que se detecten oxoplatinatos que acompañen, también, como impureza a los materiales superconductores. Varios tipos estructurales han sido reportados: por ejemplo en el compuesto $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}(\text{Cu}_{0.75}\text{Pt}_{0.25})\text{O}_4$, que se ha aislado como monocristal, el Pt^{4+} estabiliza el modo de coordinación octaédrico en torno al Cu, cristalizando con la estructura tipo K_2NiF_4 , emparentada con el material superconductor $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$. En el compuesto $\text{Ba}_2\text{Y}_2\text{CuPtO}_8$, la esfera de coordinación de Pt^{4+} es octaédrica, como normalmente sucede para este catión, y una vez más el Cu^{2+} está coordinado a 5 átomos de oxígeno, mediante un entorno piramidal. Idéntica coordinación presentan Cu(II) y Pt(IV) en $\text{Ba}_3\text{Lu}_2\text{PtCu}_2\text{O}_{10}$ (Ln=Y, Ho). Sin embargo ambos grupos de compuestos se diferencian en que en el primer caso los poliedros se enlazan mediante los vértices; en tanto que en el segundo caso, curiosamente, comparten aristas constituyendo un novedoso modelo de coordinación. También durante la síntesis de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$, a 1000 °C, se aprecia una correacción con el platino del recipiente, generándose una fase de fórmula $\text{Ba}_8\text{Pt}_4\text{Y}_3\text{O}_{15.5}$ con la particularidad que coexisten Pt^{2+} y Pt^{4+} . Aquí el Pt(II) cumpliría idéntico rol que el Cu(II) en los oxocupratos-oxoplatinatos mixtos antes citados con la diferencia que la coordinación de Pt(II) es la habitual geometría cuadrado plana [3].

Otros ejemplares bastante interesantes, relacionados estequiométricamente con las “fases verdes” son los compuestos $\text{Ln}_2\text{BaPtO}_5$ [3]. En este caso el platino se encuentra como Pt^{2+} cumpliendo el mismo rol que el cobre bivalente, sólo que a diferencia de este, fuerza la formación de poliedros de coordinación cuadrado-planares aislados [14].

Aunque algunos de estos compuestos se generan como co-productos de materiales SC, no tienen esa propiedad sino que, por el contrario, su comportamiento eléctrico va desde típicos aisladores hasta semiconductores de banda ancha a temperatura ambiente. De todas formas interesa estudiar sus condiciones de síntesis, y su estructura cristalina y electrónica, dado que su completa dilucidación puede aclarar, o al menos aportar valiosa información sobre la superconductividad en los sistemas estructural y estequiométricamente relacionados.

Cuando se investiga el resto de los óxidos mixtos, entre elementos lantánidos y metales de transición, emparentados con las “fases verdes”, de estequiometría

$\text{Ln}_2\text{BaM}^{\text{II}}\text{O}_5$, $\text{M}^{\text{II}}=\text{Co, Ni, Zn, Pd, Pt}$; es posible encontrar una rica variedad estructural, particularmente en lo que respecta al entorno de coordinación del metal de transición divalente, además de muy interesantes propiedades fisicoquímicas [12].

Esta familia de óxidos mixtos, entre tierras raras y metales de transición de estequiometría $\text{Ln}_2\text{BaM}^{\text{II}}\text{O}_5$, ilustran muy bien la multiplicidad estructural, particularmente del metal de transición, que habitualmente se presenta en este tipo de sistemas oxídicos. Estas fases no superconductoras son ejemplos ilustrativos de una cristalografía fascinante, pues los $\text{M}(\text{II})$ involucrados presentan cuatro tipos de poliedros de coordinación, como veremos más adelante.

En general estos poliedros se encuentran distorsionados y esas distorsiones pueden deberse a la manera como los poliedros se acomodan en la red, a las diferencias de tamaño y carga de los iones, y/o a la estructura electrónica del átomo central y los ligandos. En el caso de metales de transición pueden estar causadas por el efecto del campo de ligandos sobre los electrones d, por ordenamiento magnético, o por efectos ferroléctricos [15].

1.2 Aspectos generales de la cristalquímica de $\text{Cu}(\text{II})$

La cristalografía de los oxocupratos de $\text{Cu}(\text{II})$ es de lejos la más interesante entre la de todos los $\text{M}(\text{II})$ por estar acompañada por una gran variedad de tipos de coordinación que van desde unidades planas CuO_4 hasta poliedros cerrados.

En los estudios llevados a cabo en los últimos años, principalmente aquellos que tienen que ver con la investigación de óxidos cerámicos superconductores, surge la interesante cuestión acerca de si la coordinación cuadrado planar del $\text{Cu}(\text{II})$, tomada como característica para esos compuestos, es realmente típica de este estado de oxidación.

La cuestión no es simple, debido al pronunciado efecto Jahn-Teller que se presenta habitualmente en el $\text{Cu}(\text{II})$ y que, como antes se mencionara, en definitiva el entorno cuadrado planar de iones O^- alrededor de Cu^{II} no es más que un caso límite de la severa distorsión del octaedro.

La configuración d^9 provoca que el $\text{Cu}(\text{II})$ esté sujeto a distorsión Jahn-Teller en un entorno de simetría cúbica (octaedro o tetraedro regular) y este efecto tiene profunda influencia en su estequiometría global.

Cuando está hexacoordinado a 6 ligandos L el octaedro está severamente distorsionado, siendo la distorsión típica, la elongación según el eje cuaternario, así que

queda conformado un arreglo de 4 enlaces Cu-L cortos coplanares y 2 enlaces largos en posición trans. El límite de la distorsión, como es bien conocido, desemboca en una situación indistinguible de la configuración cuadrado planar, tal como aparece en el CuO y otros complejos discretos de Cu^{II}. En consecuencia no hay una clara diferenciación entre octaedro con distorsión tetragonal y coordinación cuadrado-planar.

Hay algunos ejemplos en los que la planaridad del polígono que forman los iones óxido es sólo aparente. Por ejemplo, en los SC, en los que la preferencia del cobre es la coordinación piramidal de base cuadrada, lo cierto es que la quinta posición de coordinación se encuentra “distante” respecto del átomo de Cu ubicado en el plano basal de la pirámide.

Tanto Cu(II) como Cu(III) forman iones “oxometalato” de varios tipos estructurales, pero principalmente exhibiendo unidades CuO₄ enlazadas que se extienden en la estructura cristalina de muchos ejemplares como Ba₂CuO₃, Sr₂CuO₃, BaCuO₂ y óxidos mixtos de estequiometría tipo La_{2-x}M_x^{II}CuO_{4-y}, $x \leq 0.2$, $y \cong 0$, y otras fases relacionadas ya citadas que han venido siendo estudiadas en el marco de materiales superconductores.

En otros ejemplos el Cu(II) puede exhibir poliedros de coordinación regulares de tipo piramidal tetragonal, bipiramidal, tetraedros y octaedros (estructuras de coordinación tridimensional). Puede concluirse que el ion Cu²⁺, a semejanza del Cu⁺, adapta su rol cristaloquímico de acuerdo a la naturaleza de los otros cationes presentes en el compuesto analizado. En consecuencia, con respecto a los oxometalatos de Cu(II) puede decirse:

- Si los iones Cu²⁺ junto con oxígeno forman una red aniónica parcial entonces adopta coordinación plana.

- La coordinación con forma de pirámide de base cuadrada, con el cobre en la base, también podría ser una evidencia de que el Cu^{II} forma parte de una red parcialmente iónica. Las dos formas citadas han sido observadas en oxocupratos de Cu(II) y compuestos que se estudian en este trabajo.

- Si, por otra parte, el Cu²⁺ actúa como catión, como en numerosos oxovanadatos (o sales de no-metales) y en complejos de coordinación, se encuentran poliedros cerrados, como tetraedros, octaedros, bipirámides, o pirámides trigonales.

La función química del Cu²⁺ en coordinación piramidal o de octaedro “elongado”, como en el La₂CuO₄, por ejemplo, no es muy clara. En este compuesto, las consideraciones químicas indican que el carácter básico del catión La³⁺ condiciona que

el Cu^{2+} sea forzado a pasar a ser el constituyente de la subred aniónica. Sin embargo esta visión se contradice con el hecho insoslayable que los dos oxígenos distantes forman parte del octaedro alargado (que extienden la coordinación plana hasta el octaedro alargado).

1.3 “Fases verdes”

Las fases verdes y los materiales superconductores relacionados no existen para los elementos Ce, Pr y Tb. El estado de oxidación +3 del Ln_2O_3 es esencial para la formación de las “fases verdes”. En algunos óxidos complejos conteniendo lantánidos el estado de oxidación +3 puede alcanzarse efectuando la síntesis en atmósfera ligeramente reductora o por estabilización cristaloquímica, mezclando los Ln_2O_3 con iones de mayor carga y calcinando a T suficientemente alta [4].

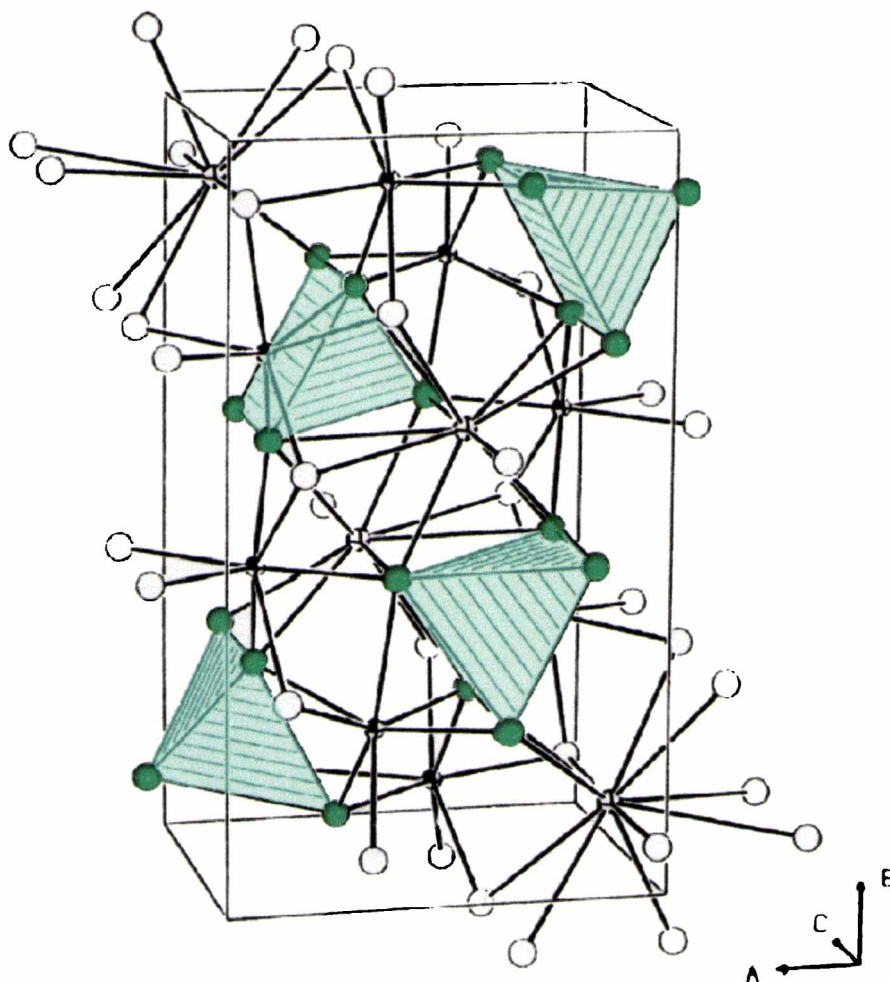


Fig. 3: Celda unitaria de un material de tipo “fases verdes” como el compuesto $\text{Sm}_2\text{BaCuO}_5$, resaltando las unidades piramidales de base cuadrada $\text{M}^{\text{II}}\text{O}_5$ presentes en la estructura cristalina [11].

Otro factor importante que limita la posible existencia de fase verde es el tamaño del elemento lantánido involucrado. Entre los cationes Ln^{3+} que son estables, existe un rango de tamaño dentro del cual la sustitución de lantánido es posible. Así, por ejemplo, la formación de las “fases verdes” con $\text{Ln}=\text{La}^{3+}$ y Nd^{3+} , no es posible por cuanto estos iones son los más voluminosos en la serie de tierras raras. Como puede apreciarse en la Fig. 3 la red cristalina se construye mediante bloques poliédricos Ln_2O_{11} (formados a partir de 2 prismas trigonales monoapicados LnO_7 que comparten una cara triangular) que delimitan cavidades en las cuales se ubican Ba^{2+} y Cu^{2+} . Hay un tamaño límite aparente que se determinó para $\text{Sm}(\text{III})$, por encima del cual desaparece la estabilidad de las unidades LnO_7 . En los materiales que incluyen los iones La^{3+} y Nd^{3+} , que forman las llamadas “fases marrones”, en las que el $\text{Cu}(\text{II})$ presenta coordinación cuadrado planar, la estructura es distinta pues está formada por poliedros LnO_8 y LnO_{10} que proveen suficiente espacio para acomodar a los cationes lantánidos de mayor radio.

En la Fig. 4 se ilustra la variación lineal del volumen de la celda unitaria con el radio iónico del $\text{Ln}(\text{III})$. Se observa una variación sistemática en el parámetro de red y el volumen de celda a medida que va cambiando el catión lantánido en esta familia $\text{Ln}_2\text{BaCuO}_5$.

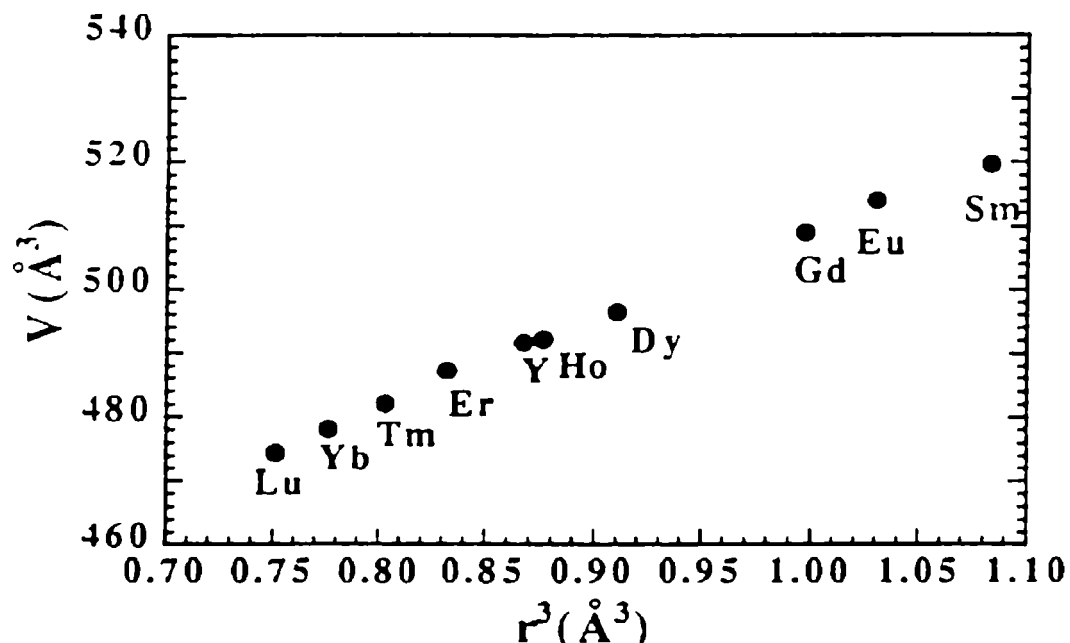


Fig. 4: Variación del volumen de la celda unitaria vs. la tercera potencia del radio iónico en los diferentes óxidos $\text{Ln}_2\text{BaCuO}_5$.

La ligera desviación de los compuestos de Gd y Lu se asigna a la especial estabilidad asociada a las configuraciones electrónicas del subnivel f a medio llenar de $Gd^{3+}(4f^7)$ y completa de $Lu^{3+}(4f^{14})$ [13]. Sáez-Puche y colaboradores concluyeron luego de realizar un estudio detallado de la estructura de todos los Ln_2BaCuO_5 , utilizando medidas de difracción de neutrones, que hay una dependencia entre la estabilidad del tipo estructural con el tamaño del átomo de tierras raras pues las unidades piramidales CuO_5 no experimentan cambios estructurales independientemente del $Ln(III)$, en tanto que las distancias interpiramidales varían en función de las tierras raras.

El índice global de estabilidad, calculado según el método de Brown en base a la coincidencia entre la suma de enlaces de valencia y la carga formal, depende del Ln y probablemente presenta un valor crítico por encima del cual el tipo estructural deja de existir. Los límites de estabilidad permitidos se encuentran en el intervalo de radios iónicos que va desde 1.05 hasta 0.9 Å [13].

Vale la pena remarcar que debido a que la estructura de las fases verdes no está relacionada con la de las perovskitas el comportamiento en equilibrio con oxígeno es diferente que en las perovskitas con las que pueden coexistir termodinámicamente. El contenido de oxígeno es estrictamente estequiométrico y las reacciones de oxidación-reducción del tipo de las que presentan los materiales cerámicos de SC no se observan en estas fases.

1.4 Oxidos de los otros M(II) relacionados estequiométricamente con las “fases verdes”

En el compuesto Nd_2BaPtO_5 , el $Pt(II) d^8$, se encuentra en un entorno cuadrado planar aislado de átomos de oxígeno. Este tipo estructural es mucho menos común que la familia tipo Sm_2BaCuO_5 , aunque se conoce alrededor de una docena de ejemplos, con Pt, Pd y Cu como M(II). Esta situación parece normal, habida cuenta que ese tipo de estereoquímica es prácticamente una regla en el caso de Pt^{II} y Pd^{II} ; y muy común en el caso de $Cu(II)$. Aunque se trate, en los compuestos que aquí nos ocupan, de sólidos extendidos, estos efectos locales son factores impulsores en la adopción de la estructura global.

En el $Zn(II) d^{10}$, debido a que no hay efecto de estabilización del campo cristalino en el catión $Zn(II)$ por la configuración electrónica de subnivel completo; su estereoquímica está determinada únicamente por consideraciones de tamaño y de fuerzas de enlace, tanto electrostáticas como covalentes. Principalmente, por efecto de

tamaño, en estado sólido, en entornos oxigenados y halogenados, el Zn^{2+} presenta coordinación tetraédrica. En los compuestos de Zn(II) conteniendo $Ln=La,Nd$ de fórmula nominal $Ln_{4-2x}Ba_{2+2x}Zn_{2-x}O_{10-2x}$ no estequiométricos; se determinó que la estructura tetragonal presenta al Zn(II) en un entorno tetraédrico de átomos de oxígeno, como es usual para este elemento [16].

La sustitución de Zn(II) por Cu(II) en las “fases marrones” Ln_2BaCuO_5 no dio lugar a la formación de solución sólida debido a la imposibilidad del Zn de adquirir una configuración cuadrado planar, sin embargo los óxidos Ln_2BaZnO_5 ($Ln=La,Nd$) fueron aislados con estructura cercana a las “fases marrones” análogas de Cu(II) con idénticos Ln, en las que el esqueleto está constituido a partir de idénticas capas de poliedros LnO_8 pero los iones Zn(II) que aseguran la cohesión entre las capas exhiben coordinación tetraédrica. El Zn(II) puede sustituir isomórficamente al Cu(II) en las “fases verdes”, aunque las fases de Zn no son precisamente de color verde sino blancas como todos los compuestos de este catión metálico [11].

La formación de soluciones sólidas en el sistema $Y_2BaZn_{1-x}Cu_xO_5$ permite suponer que el Cu reemplaza al Zn en el mismo tipo de sitio pero manteniendo similar distorsión geométrica que en el óxido no diluido. De acuerdo a un estudio de los espectros de EPR de muestras magnéticamente diluidas, se obtuvo información sobre la coordinación del Cu en este entorno cristalino, pues las dos geometrías posibles en complejos pentacoordinados de Cu tienen señales de EPR perfectamente diferenciadas. El espectro de Y_2BaCuO_5 es típico de cobre en sitio axialmente distorsionado concordante con la información estructural. Los estudios de EPR de las soluciones isomorfás de $Ln_2BaZn_{1-x}Cu_xO_5$ en las diluciones de óxidos mostraron que el electrón desapareado $3d^9$ de Cu(II) se ubica en el orbital dx^2-y^2 y que sin embargo este orbital estaría mezclado con el orbital dz^2 en el estado basal [17].

La primera descripción de la familia de óxidos Ln_2BaNiO_5 fue realizada por Schiffler y Müller-Buschbaum quienes lograron sintetizar monocristales con $Ln=Nd$ estableciendo que cristaliza con estructura ortorrómbica y simetría Immm [18]; en subsecuentes estudios se reportó el mismo tipo estructural para estos óxidos desde Nd a Tm [19]. Por otra parte los óxidos Ln_2BaNiO_5 con $Ln=Yb, Lu$ son isoestructurales con las fases verdes [20].

En la estructura tipo Nd_2BaNiO_5 , el metal de transición está octaédricamente coordinado a oxígeno, formando cadenas mediante vértices compartidos a lo largo del eje a. La existencia de estas cadenas es por cierto muy novedosa puesto que por un lado

este tipo de distorsión es inusual y por otro la proximidad de los átomos de Ni sugiere que serían esperables muy interesantes propiedades fisicoquímicas debido a que la alta interacción de superintercambio estaría aumentada. De modo similar a lo que sucede en el caso del óxido $\text{Sm}_2\text{BaCuO}_5$, este tipo estructural también es bastante común, conociéndose en al menos 14 compuestos perfectamente caracterizados con una amplia variedad de cationes lantánidos, aunque sólo con Co y Ni, como metal de transición M(II).

Si bien el estado de oxidación II es la especie más común en la química ordinaria del Ni, existen complejos arreglos estereoquímicos asociados a estas especies. El máximo número de coordinación del Ni(II) es 6 y los complejos octaédricos paramagnéticos presentan un comportamiento simple con dos electrones desapareados; aunque hay un número considerable de complejos pentacoordinados, con estructura piramidal cuadrada o de bipirámide trigonal, conociéndose especies de alto y de bajo spin de ambas geometrías. Para la mayoría de los complejos tetracoordinados de Ni(II) la geometría plana es la preferida, siendo esto una consecuencia natural de la configuración d^8 puesto que una conformación plana de ligandos causa una gran desestabilización del orbital dx^2-y^2 y sólo los restantes 4 orbitales d de baja energía son ocupados por los 8 electrones, quedando desocupado el orbital d de más alta energía y carácter fuertemente antienlazante. En coordinación tetraédrica, en cambio, la ocupación del citado orbital antienlazante sería inevitable. En el caso de sistemas congéneres de configuración d^8 , Pd^{II} o Pt^{II} , este factor pasa a ser tan importante que no se forman complejos tetraédricos.

En cuanto a la cristalografía de Co(II), la mayoría de los complejos de Co(II) adoptan indistintamente, en virtud de la pequeña diferencia de estabilización de campo cristalino, coordinación octaédrica o tetraédrica, aunque también se conocen especies pentacoordinadas y cuadrado planas. El CoO, verde oliva, normalmente tiene un ligero exceso de oxígeno y es un semiconductor tipo p, con estructura de NaCl. En virtud de la variedad de entornos estructurales para el Co(II) hay una gran variedad de comportamientos espectroscópicos y magnéticos.

Sin duda de todos los tipos estructurales mencionados la familia perteneciente al tipo $\text{Nd}_2\text{BaNiO}_5$, con sus típicas cadenas de octaedros, es la que presenta la característica estructural más fascinante por la presencia de dos simples aunque inusuales distorsiones que se distinguen con relación a la coordinación octaédrica ideal en torno al Ni(II). La simetría del cristal (grupo espacial $Immm$, con Ni en el sitio de

simetría D_{2h}) requiere que los cuatro enlaces Ni-O en el plano ecuatorial perpendicular a la dirección [100] tengan la misma longitud (en el caso de Gd_2BaNiO_5 es de 2.197 Å). Adicionalmente ambas distancias Ni-O axiales (paralelas a la dirección [100]) deben ser iguales (para el mismo compuesto el valor observado es de 1.8936 Å).

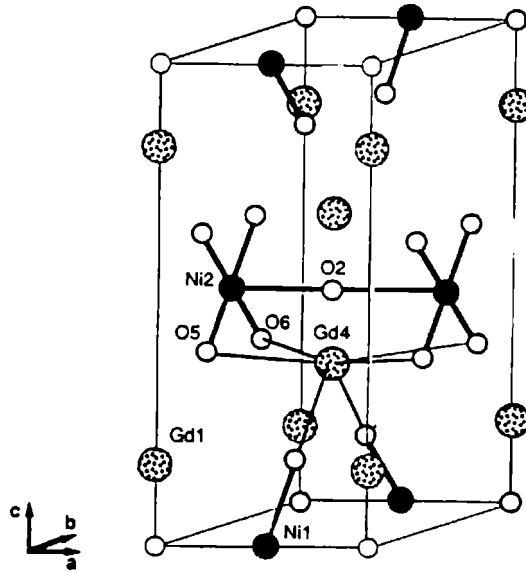


Fig. 5: Esquema de la estructura del compuesto Gd_2BaNiO_5 , marcando los átomos que participan de la desviación de la coordinación octaédrica regular del Ni(II) [1].

Es oportuno recordar que el óxido de níquel NiO, color verde, es un modelo ideal de un octaedro no distorsionado de Ni en entorno oxigenado pues el sólido tiene estructura cúbica tipo cloruro de sodio y las distancias Ni-O son de 2.08 Å. Sin embargo el NiO tiene configuración de alto spin y por el contrario, en el Gd_2BaNiO_5 adopta configuración de bajo spin, reflejando en que medida las longitudes de enlace están condicionadas por la configuración del Ni(II). El octaedro distorsionado según 4 enlaces largos + 2 enlaces cortos es inusual teniendo en cuenta los numerosos ejemplos de complejos octaédricos (especialmente de Cu(II)) distorsionados en la dirección opuesta. La segunda distorsión tiene que ver con el peculiar movimiento de los oxígenos ecuatoriales produciendo una desviación del ángulo O-Ni-O respecto de los 90° del octaedro ideal. Esta deformación reduce la simetría local del octaedro de D_{4h} hasta D_{2h} . De acuerdo a cálculos basados en la estructura de bandas y orbitales moleculares hay un sutil efecto electrónico que opera para provocar una distorsión de tal magnitud [1].

La inusual distorsión estructural respecto de una cadena octaédrica ideal en las fases de Ni(II) es el resultado de una combinación de factores energéticos que influyen

en forma concertada. Por un lado, tomando por ejemplo $\text{Gd}_2\text{BaNiO}_5$ esquematizado en la Fig. 5, los cationes Gd^{3+} que forman parte de del entorno de las cadenas interacciona vía $\text{Gd}(4)\text{-O}(5)$ empujando los oxígenos ligados $\text{O}(5)$ y $\text{O}(6)$ hacia $y=1/2$ con mínima energía a 80, valor final en el que se estabilizan luego de ejercerse mutua repulsión, ocasionando una distorsión D_{2h} .

La adopción de coordinación octaédrica achatada por parte de $\text{Ni(II)} d^8$, bajo spin, aislador diamagnético, provee una evidencia contundente con respecto a la imposibilidad que los compuestos de Cu(II) puedan adoptan este tipo estructural. Por cuanto la adición de un electrón más a la configuración M(II) implicaría necesariamente la ocupación de una banda de alta energía dz^2 marcadamente antienlazante.

1.5 Propiedades magnéticas de los óxidos

Finalmente, como ya fuera mencionado, el estudio de las propiedades magnéticas de estos materiales ha sido relevante desde dos puntos de vista: por un lado , con especial referencia a los compuestos de Cu(II) , por el interés en dilucidar las propiedades magnéticas intrínsecas de los superconductores; y por otro, especialmente en el caso de los compuestos que poseen cadenas MO_6 “achatadas”, por las superinteracciones magnéticas favorecidas por tan singular estructura cristalina.

Los estudios mediante difracción de neutrones llevados a cabo en el óxido Y_2BaCuO_5 revelan la existencia de ordenamiento antiferromagnético de los iones Cu^{2+} alrededor de 28 K. Las medidas de susceptibilidad magnética de este material mostraron que el mismo obedece la ley de Curie-Weiss entre 60 y 300 K, como se muestra en la Fig. 6. El comportamiento debajo de 60 K indica claramente la existencia de ordenamiento antiferromagnético en la subred de cobre. Un comportamiento similar fue observado en el $\text{Lu}_2\text{BaCuO}_5$ [21,22].

Resultados diferentes se obtienen al reemplazar Y(III) por cationes paramagnéticos. En la Fig. 7 se muestra el comportamiento de $\text{Dy}_2\text{BaCuO}_5$, con un máximo a ca.10.5 K y una inflexión a ca. 15 K. Esto implica dos interacciones antiferromagnéticas diferentes correspondientes a las subredes de Cu^{II} y Dy^{III} . Interesante es el hecho que la T de ordenamiento del cobre es casi la mitad del valor observado para el Y_2BaCuO_5 . Este efecto no se observa en el compuesto isoestructural $\text{Dy}_2\text{BaZnO}_5$ lo que implica que el ordenamiento en la subred de disprosio es inducido por el Cu^{II} paramagnético [22]. Igual comportamiento se observa para los compuestos $\text{Ln}_2\text{BaCuO}_5$, siendo $\text{Ln}=\text{Gd, Ho}$; en tanto que en los análogos conteniendo Er, Tm e Yb ,

no se observan discontinuidades en las curvas de susceptibilidad, lo que indica que hasta 4.2 K no existen interacciones antiferromagnéticas en la subred del lantánido. En tanto que en el óxido de $\text{Nd}_2\text{BaCuO}_5$, el que cristaliza en una red diferente, no parecen existir interacciones magnéticas ni en la subred de Cu^{II} ni en la de Nd^{III} .

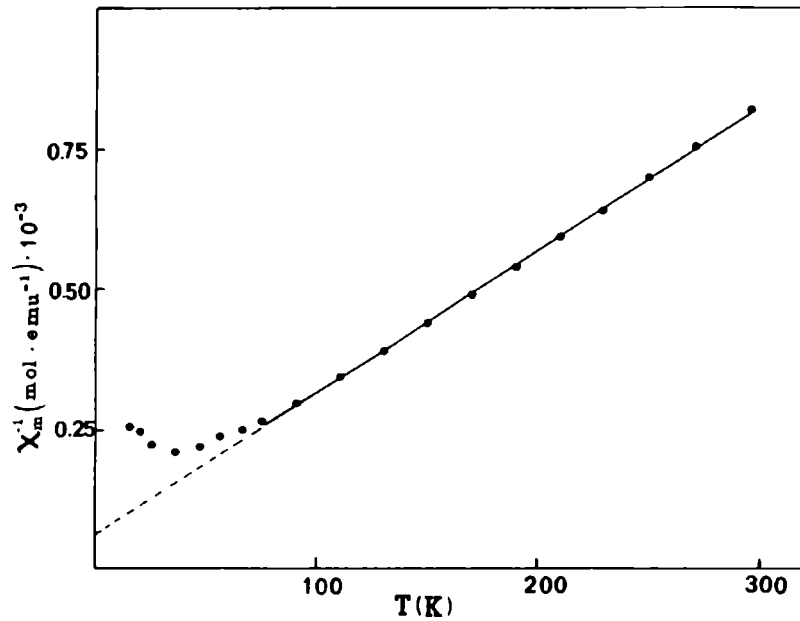


Fig. 6: Dependencia de la inversa de la susceptibilidad molar con la temperatura para Y_2BaCuO_5 [22].

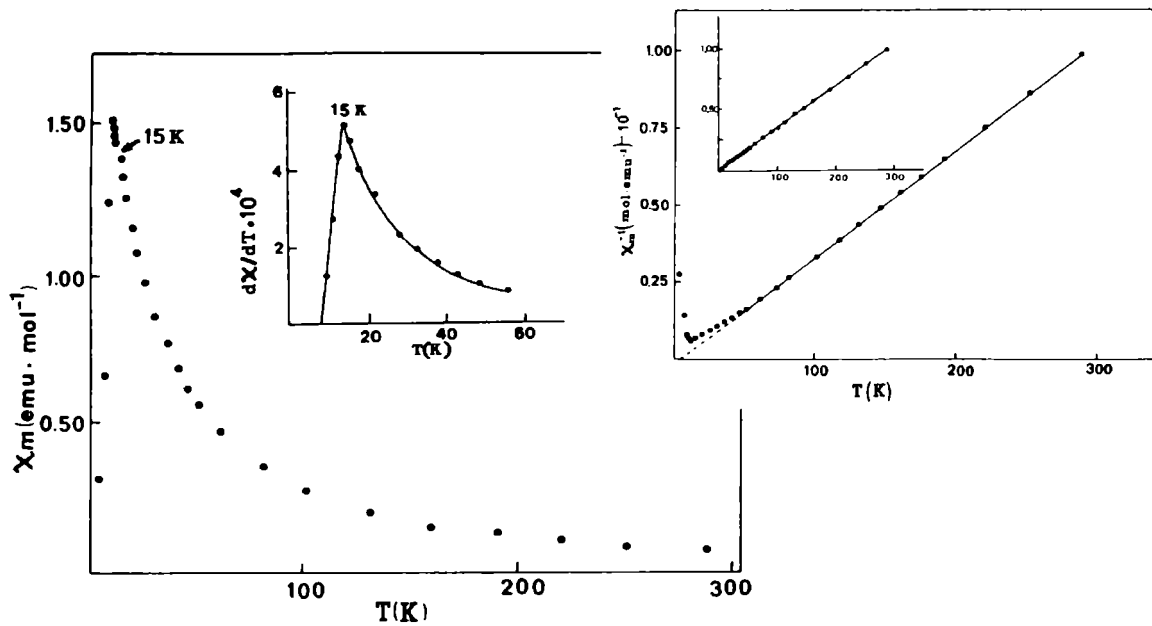


Fig. 7: Variación de la susceptibilidad magnética con la temperatura en $\text{Dy}_2\text{BaCuO}_5$ [21].

mostrando $d\chi/dT$ vs. T . En la esquina similares datos para $\text{Dy}_2\text{BaZnO}_5$

En el caso de los compuestos de Ni(II), tomando el ejemplo de la fase Y_2BaNiO_5 , en la Fig. 8 aparece un amplio máximo centrado en 500 K, el que es indicativo que las interacciones antiferromagnéticas antes citadas aparecen en este compuesto a temperatura mucho más alta. Esta diferencia tan marcada es explicable en términos de las diferencias estructurales entre el compuesto Y_2BaCuO_5 con pirámides CuO_5 aisladas y la existencia, en el compuesto de níquel de interacciones de superintercambio en las cadenas Ni-O-Ni a lo largo del eje a reforzadas por las cortas distancias Ni-O-Ni en este tipo estructural (3.76 Å en el caso Y_2BaNiO_5) [23].

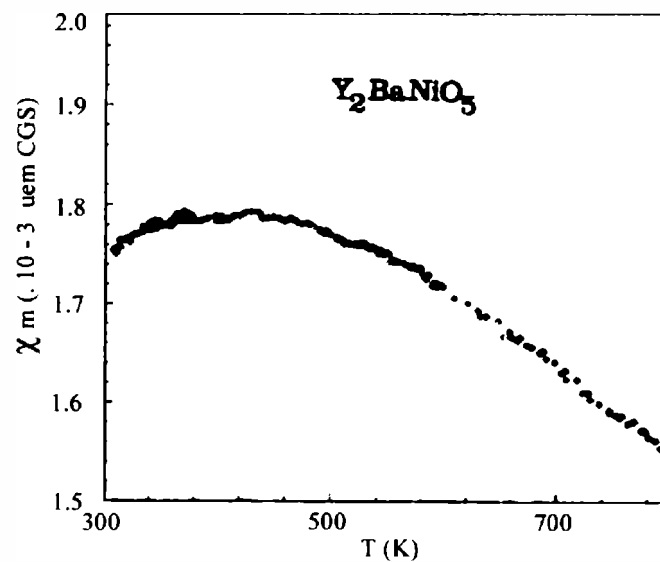


Fig. 8: Variación de la susceptibilidad magnética con la temperatura en Y_2BaNiO_5 [23].

1.6 Sistematización de la información estructural para los materiales de estequiometría $\text{Ln}_2\text{BaM}^{\text{II}}\text{O}_5$

En un trabajo previo habíamos investigado el comportamiento vibracional de las “fases verdes” $\text{Ln}_2\text{BaCuO}_5$, mediante el análisis de sus espectros IR y Raman [24]. También se encontraban reportados: el estudio del espectro electrónico del Y_2BaCuO_5 [25], medidas magnéticas de $\text{Dy}_2\text{BaCuO}_5$ [26] y luego de los compuestos con $\text{Ln}=\text{Dy}$, Y, Yb [21,22], complementadas con medidas de capacidad calorífica entre 5 y 60 K [23].

Como ya se mencionó en los apartados anteriores, a pesar de su idéntica estequiometría los materiales de fórmula general $\text{Ln}_2\text{BaM}^{\text{II}}\text{O}_5$ pertenecen a cuatro tipos estructurales diferentes. Por tal motivo, en este trabajo se procuró caracterizar cada uno de estos tipos estructurales, mediante sus espectros vibracionales IR y Raman, con la

idea de establecer algunas correlaciones entre el comportamiento espectroscópico y las características estructurales, y hacer posible su rápida y segura caracterización por medio de estas técnicas.

Por otra parte al comienzo de estos estudios se tenía conocimiento que todos los compuestos pertenecientes a esta familia adoptaban un determinado tipo estructural dependiendo de la combinación del metal de transición bivalente y del catión lantánido constituyentes de la red cristalina, a excepción del óxido $\text{Tm}_2\text{BaNiO}_5$, del que se sabía que era dimorfo pudiendo adoptar, además de la estructura común de los óxidos de Ni(II) con la mayoría de los lantánidos, también, la estructura de las fases verdes. Sin embargo quedó demostrado, en buena parte gracias a herramientas espectroscópicas, que varios otros compuestos de esta familia son dimorfos.

A efectos de ordenar la discusión y de facilitar el análisis de los resultados espectroscópicos, en la Tabla 1 se resume la información estructural disponible al comenzar estos trabajos y a continuación se pasan a describir en forma detallada las características generales de las estructuras y los poliedros de coordinación presentes en cada una de ellas, utilizando la información bibliográfica que también queda resumida en la Tabla 1.

Tipo I: La estructura ortorrómbica, G.E.: D_{2h}^{16} -Pbnm, $Z=4$, es típica de las “fases verdes” $\text{Ln}_2\text{BaCuO}_5$, excepto para La y Nd, y en algunos óxidos de Ni y Co, y los de Zn. La celda unitaria, enfatizando el poliedro de coordinación del metal de transición M(II), se mostró en la Fig. 3. La misma puede visualizarse como una red cristalina de unidades LnO_7 con forma de prisma trigonal monoapicada que comparten aristas y caras. En los huecos se ubican los poliedros BaO_{11} y las pirámides MO_5 “aisladas”, por lo que estas unidades no serían las formadoras del retículo. El poliedro de coordinación CuO_5 es algo distorsionado pues el átomo de Cu se ubica por encima del plano basal. En el caso particular del Y_2BaCuO_5 esta elevación es del orden del 10%; asimismo la distancia Cu-O apical es significativamente más larga que cualquiera de las distancias Cu-O del plano basal. En cuanto a las fases isoestructurales de Ni(II) la pirámide NiO_5 es mucho más regular por cuanto las distancias Ni-O apical y Ni-O basal no difieren demasiado y además el átomo de Ni se encuentra sólo ligeramente desplazado de la base de la pirámide, un 5% en el caso del Lu y un 4% en el Yb. Los compuestos análogos de Co(II), y también los de Zn(II), presentan características similares a los de Ni(II), siendo el enlace M(II)-O apical algo más corto que los enlaces basales.

TABLA I

Características estructurales de los óxidos mixtos $L_n_2BaM^{II}O_5$, conocidos

M	Ln														Referencias	
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		Y
Cu	III	-	-	III	I	I	I	-	I	I	I	I	I	I	I	La [9]; Nd [27]; Sm- Er, Y [10]; Tm [28]; Yb, Lu [24,29]
Zn	IV	-	-	IV	I	I	-	-	I	I	-	-	-	-	I	La, Nd [30]; Sm-Ho, Y [17]
Ni	IV	-	-	II	II	II	II	II	II	II	II	I	I	I	II	Nd [31]; Sm, Gd, Ho [19]; Eu [32]; Dy, Lu [20]; Er [33,34]; Tm, Yb [35]; Y [36]; Tb [37]
Co	-	-	-	II	II	II	-	-	II	I	II	I	I	-	I	Nd, Sm [38]; Gd, Dy, Y [39]; Ho, Er, Yb [40]; Tm [41]

Tipo II: En la estructura tipo $\text{Nd}_2\text{BaNiO}_5$, a la que pertenecen la mayoría de los óxidos de Ni(II) y de Co(II), ortorrómbica, grupo espacial: D_{2h}^{25} -Immm, $Z=2$, la particularidad es que el metal de transición está octaédricamente coordinado a átomos de oxígeno y estos poliedros MO_6 se unen por los vértices formando cadenas que se ubican paralelas al eje a , como se aprecia en la Fig. 9.

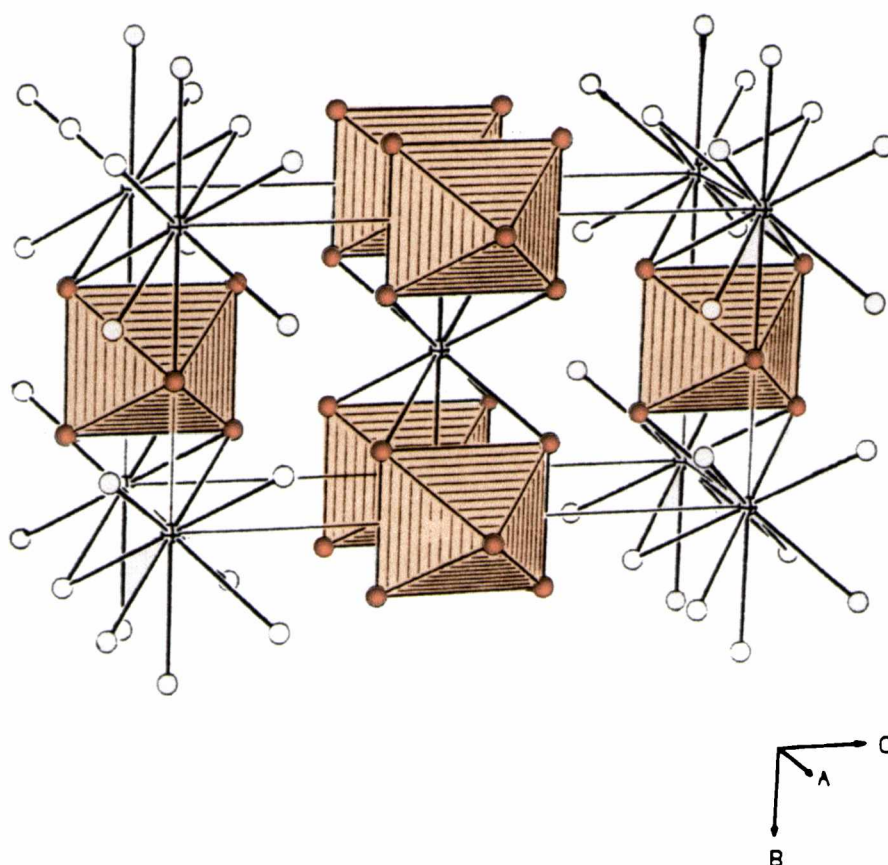


Fig. 9: Celda unitaria de un material de *Tipo II*, como en los compuestos $\text{Ln}_2\text{BaNiO}_5$, resaltando las “cadenas” de octaedros $\text{M}^{\text{II}}\text{O}_6$ [18].

La red cristalina está formada por el empaquetamiento de prismas de geometría trigonal mocoapicada LnO_7 que comparten vértice y aristas en distintas direcciones dejando dos tipos de huecos en la red, uno de ellos está ocupado por el poliedro BaO_{10} ubicado en forma paralela al eje b , en tanto que el otro tipo de cavidades, los que más bien se describen como túneles, son ocupados por los octaedros MO_6 enlazados por el vértice en dirección paralela al eje a . El octaedro NiO_6 no es regular, como en el óxido de Ni, ni está “elongado” como es usual para Ni(II) de configuración $3d^8$, sino que por

el contrario está “achatado” en la dirección de la cadena, vale decir, como ya se mencionó, que las dos distancias Ni-O apicales son más cortas que las 4 distancias Ni-O ecuatoriales, conformando una geometría 4L+2C. Esta coordinación está condicionada por factores energéticos inherentes a la cadena pseudo-octaédrica y al entorno de átomos de Ln^{+3} coordinados a oxígenos con los que interacciona [1]. Para los óxidos de Co(II) la situación es muy similar.

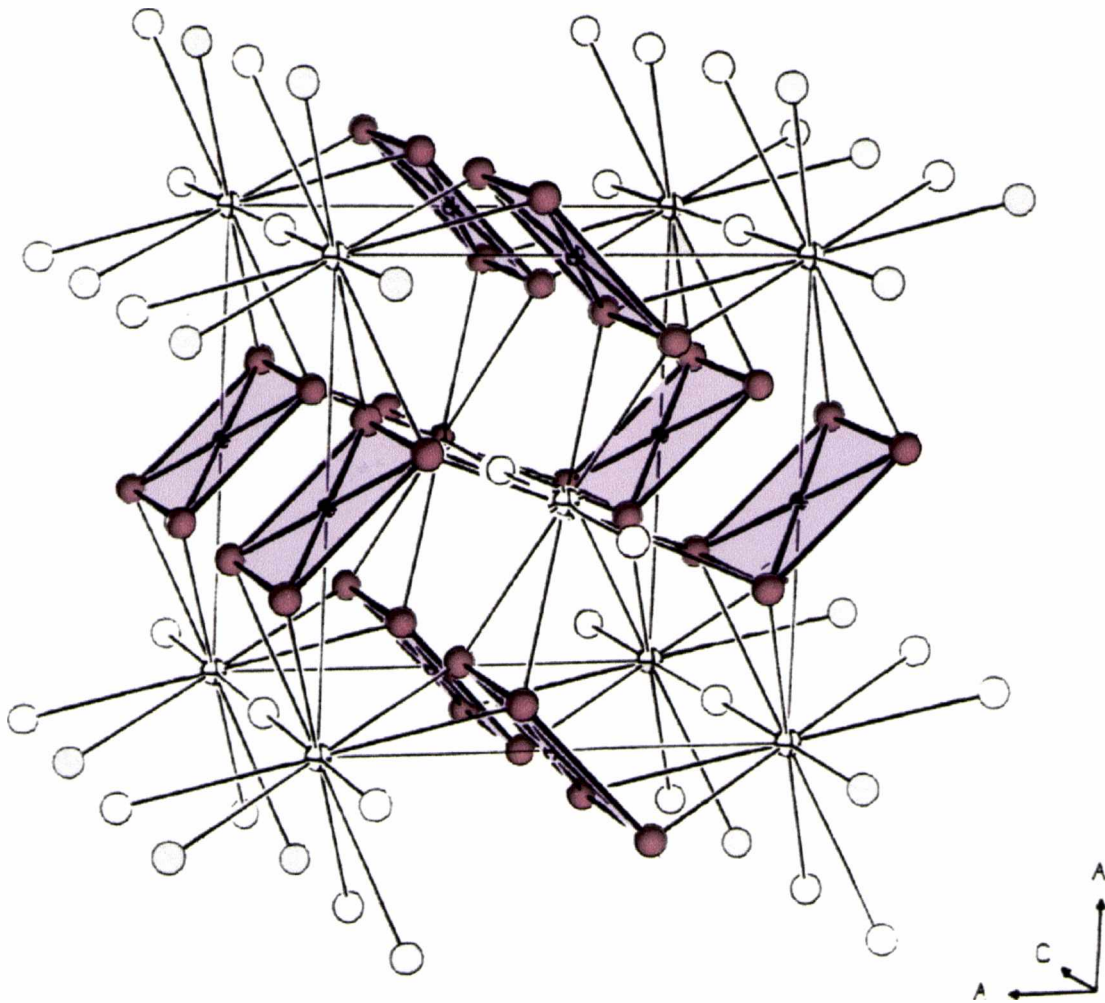


Fig. 10: Perspectiva de la estructura de *Tipo III*, típica de compuestos como $\text{Nd}_2\text{BaM}^{\text{II}}\text{O}_5$, siendo $\text{M}=\text{Cu}, \text{Pt}, \text{Pd}$; destacando las unidades $\text{M}^{\text{II}}\text{O}_4$ -cuadrado planas “aisladas” [11].

Tipo III: El prototipo es el $\text{Nd}_2\text{BaPtO}_5$, en el que el Pt(II) tiene coordinación cuadrado planar y es la red menos común de los cuatro tipos estructurales adoptados por esta familia de compuestos ya que sólo se presenta en las fases $\text{Nd}_2\text{BaCuO}_5$ y $\text{La}_2\text{BaCuO}_5$. Este comportamiento no es atípico puesto que como se sabe tanto Pt(II) y Pd(II) adoptan casi exclusivamente la configuración cuadrado plana, la que

frecuentemente se presenta también en el caso de compuestos de Cu(II). El $\text{Nd}_2\text{BaCuO}_5$ cristaliza en estructura tetragonal y su estructura ha sido refinada [27], grupo espacial $D_{4h}^5\text{-P4/mbm}$ y $Z=2$, y parámetros de celda $a=6.7027$ y $c=5.8194$ Å. Las unidades CuO_4 cuadrado planas son regulares ($\text{Cu-O}=1.906$ Å (4x)) y se encuentran “aisladas” por cuanto se ubican en los huecos que deja la estructura principalmente formada por poliedros LnO_8 y BaO_{10} unidos por vértices y aristas, como se puede ver en la Fig. 10. Es pertinente remarcar que el sitio ocupado por el Cu(II) en esta red es equivalente con la que el mismo catión ocupa en el prototipo Nd_2CuO_4 de estructura T' derivado del K_2NiF_4 e isoestructural con la bien conocida fase superconductora de estequiometría $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$.

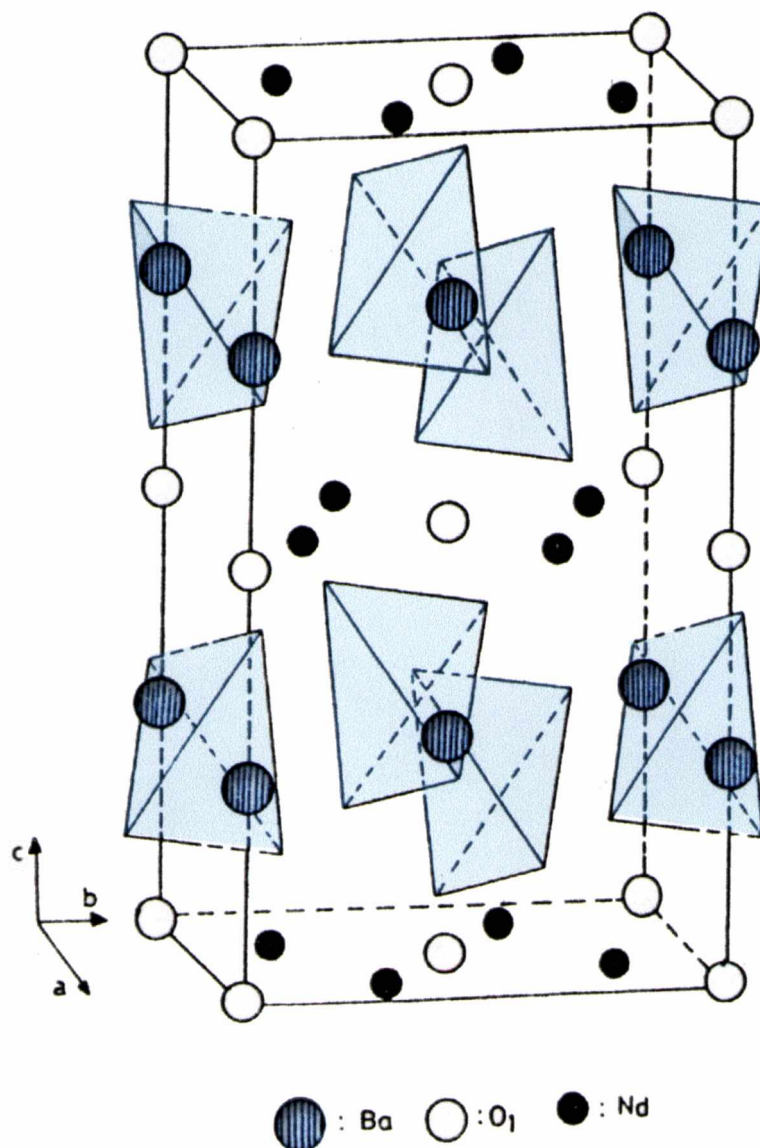


Fig. 11: Representación de la estructura, *Tipo IV*, de compuestos como $\text{Nd}_2\text{BaZnO}_5$, mostrando los tetraedros ZnO_4 “aislados” [16].

Tipo IV: Los compuestos $\text{Ln}_2\text{BaZnO}_5$, siendo $\text{Ln}=\text{La}$ y Nd , fueron aislados por primera vez por el grupo de Michel y Raveau, quienes determinaron que la estructura es tetragonal con parámetros a y c cercanos a 6.91 y 11.59 Å, respectivamente para el compuesto de La(III) y 6.75 y 11.54 Å para el compuesto de Nd(III) . Posteriormente Taibi et al, resolvieron la estructura cristalina del óxido de Nd a partir de monocristales confirmando el grupo espacial $I4/mcm$ e idénticos parámetros de celda para el compuesto [16]. Esta estructura es comparable a la de los óxidos de Cu(II) tipo $\text{La}_2\text{BaCuO}_5$ y está constituida por idénticas capas Ln_2O_5 formadas al compartirse caras y aristas entre poliedros LnO_8 ; entre las capas se insertan los iones divalentes Ba y Zn . Al contrario de lo que sucede con los óxidos de Cu , dos capas sucesivas Ln_2O_5 están rotadas 90° provocando esto la duplicación del parámetro de celda c . El resultado final es la coordinación tetraédrica para el catión Zn(II) mientras que el Ba(II) forma un antiprisma biapicado con 10 átomos de oxígeno alrededor, como se observa en la Fig. 11.

1.7 Síntesis y caracterización de los materiales

- a) De las fases $\text{Ln}_2\text{BaCuO}_5$: Estos compuestos fueron obtenidos por reacción en fase sólida de los correspondientes óxidos Ln_2O_3 y CuO con BaCO_3 , todos reactivos calidad p.a. en proporciones estequiométricas. La mezcla molida y homogeneizada se calcina al aire a 950°C , durante 24 hs. y posteriormente a 1000°C , algunas horas más con varias moliendas intermedias. Los productos resultantes son de color verde con tonalidades que van desde oscuras a más claras dependiendo del Ln^{III} . Con respecto al $\text{Nd}_2\text{BaCuO}_5$, es necesario trabajar en atmósfera de oxígeno y a temperaturas algo superiores (unos 1100°C) para conseguir la fase pura.
- b) Fases $\text{Ln}_2\text{BaZnO}_5$: Estas muestras fueron obtenidas en similares condiciones que los compuestos de Cu , reemplazando el CuO por ZnO , en la mezcla de reacción.
- c) $\text{Ln}_2\text{BaNiO}_5$: Los compuestos de esta familia se obtienen de una manera similar a la de los materiales de los dos grupos precedentes, utilizando NiCO_3 . Ni(OH)_2 como fuente del catión Ni(II) . La temperatura de reacción óptima en este caso fue también de 1000°C .
- d) $\text{Ln}_2\text{BaCoO}_5$: Estos óxidos fueron preparados a partir de la mezcla estequiométrica de Ln_2O_3 , BaCO_3 y $\text{Co(CH}_3\text{COO)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, en atmósfera de argón o de nitrógeno. El

agua de cristalización del acetato de cobalto fue eliminada mediante un tratamiento previo de calentamiento a 150-200 °C. Las mezclas fueron calcinadas, subsecuentemente, a 1000 °C entre 25 y 30 hs.

Las condiciones experimentales utilizadas aseguran en todos los casos que la reacción es completa. La pureza y homogeneidad de las fases obtenidas fue controlada por difracción de rayos X y la ausencia de impurezas fue también subsecuentemente confirmada por medidas espectroscópicas. Para las medidas difractométricas se utilizó un aparato Siemens Kristalloflex 810 y goniómetro D-500 con monocromador de grafito y radiación $K\alpha$ de Cu.

Los primeros espectros fueron registrados con un espectrofotómetro Perkin-Elmer modelo 580B utilizando la técnica de pastillas formadas por dispersión sólida de la muestra con KBr. Posteriormente se utilizó un equipo Nicolet FTIR Magna 550, con óptica de CsI. También se obtuvieron los espectros de los polvos finamente molidos dispersados en Nujol, los que fueron medidos entre ventanas de CsI, los que arrojaron idénticos resultados. La resolución en el rango espectral investigado es superior a $\pm 1\text{cm}^{-1}$.

Las medidas del espectro Raman fueron obtenidas con un instrumento Jovin-Yvon U-1000, utilizando la línea de excitación de 488.0 nm de un láser de Ar^+ (Spectra Physics, modelo 165), en el caso del compuesto $\text{Nd}_2\text{BaCuO}_5$; en tanto que en el $\text{Nd}_2\text{BaZnO}_5$ fueron obtenidas con un espectrómetro Dilor, utilizando idénticas condiciones de excitación.

1.8 Resultados del estudio espectroscópico

Los espectros serán analizados de acuerdo a la pertenencia de los óxidos mixtos a cada tipo estructural.

Materiales tipo I. La mayoría de los óxidos de cobre y zinc, además de unas pocas fases conteniendo níquel y cobalto se incluyen dentro de este grupo de acuerdo a la información de la Tabla 1.

Como ya se comentó, los espectros vibracionales de todas las fases que contienen cobre que pertenecen a este tipo estructural ya habían sido previamente investigadas [24]. En la Tabla 2 se presenta la información espectroscópica obtenida para las diferentes fases que contienen con $\text{M(II)} = \text{Zn(II)}, \text{Ni(II)} \text{ y } \text{Co(II)}$; también se

incluyen, adicionalmente los datos correspondientes a Cu(II), previamente reportados, para llevar a cabo las comparaciones entre los distintos óxidos conteniendo esos M(II) (tablas 3A y 3B).

En las Figs. 12 y 13 se muestran los espectros característicos de cuatro fases que contienen cada uno de los diferentes cationes M(II) para facilitar su comparación. La asignación de las bandas que se observan en los espectros se realiza por comparación con las fases de cobre anteriormente estudiadas [24].

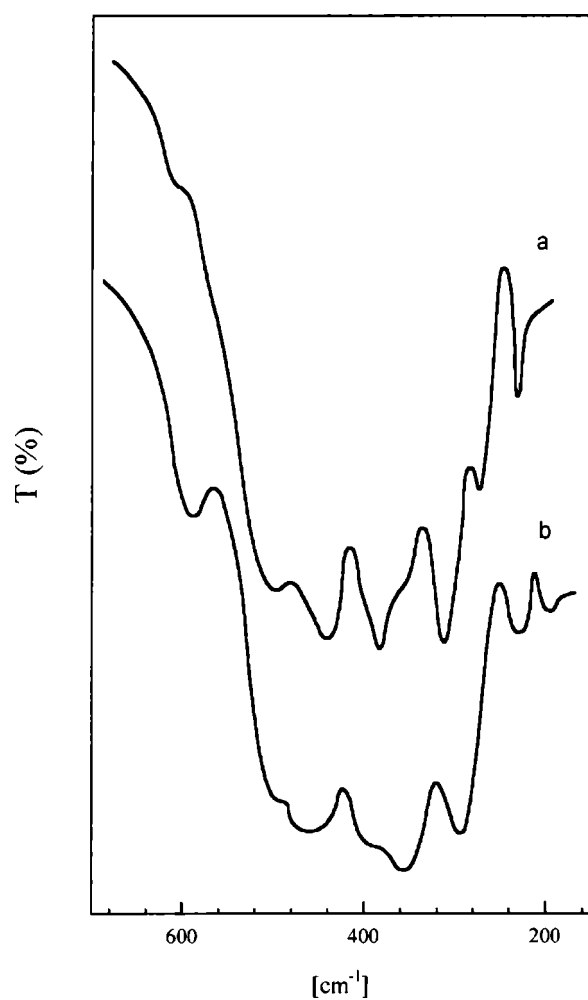


Fig. 12: Espectros Infrarrojos de los óxidos (a) $\text{Ho}_2\text{BaCuO}_5$ y (b) $\text{Ho}_2\text{BaZnO}_5$

En todos los materiales el poliedro de coordinación $\text{M}^{\text{II}}\text{O}_5$ está distorsionado y se presenta como unidad estructural aislada en la estructura cristalina, con aspectos diferenciales dentro del grupo de materiales conteniendo Cu(II). Como ya fuera mencionado, en el caso de las fases de Cu(II), la distancia Cu-O apical es ligeramente

superior que las cuatro distancias Cu-O basales, y el átomo de cobre se ubica ligeramente por encima del plano basal; por el contrario para los otros tres cationes metálicos (Zn^{II} , Ni^{II} y Co^{II}) la distancia apical es ligeramente más corta y el catión M(II) se encuentra en el centro del plano basal. Sin embargo a pesar de esta diferencia estructural, el comportamiento espectroscópico de los materiales es muy similar.

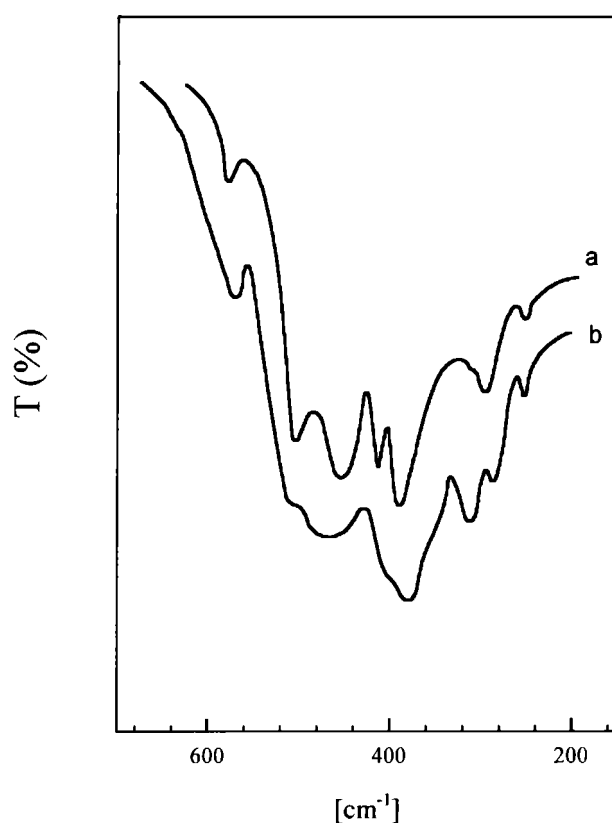


Fig. 13: Espectros Infrarrojos de los óxidos (a) Yb_2BaNiO_5 y (b) Tm_2BaCoO_5

La diferencia más interesante y remarcable es que el primer doblete ancho e intenso ubicado alrededor de $450-525\text{ cm}^{-1}$ muestra mejor definición en las fases que contienen Zn, Co y Ni que en los compuestos de Cu. Esto probablemente está relacionado con las diferencias entre la fuerza de los enlaces apicales y ecuatoriales en estos materiales.

Como fuera discutido en el trabajo anterior [24], referido a las “fases verdes”, la débil banda, cercana a 600 cm^{-1} , así como también el intenso doblete, ubicados en la zona de más alta frecuencia son asignables con seguridad a vibraciones “ $M^{II}O_5$ ” puras. Los modos deformacionales de los poliedros MO_5 , deberían ubicarse entre $300 - 400$

cm^{-1} , fuertemente acoplados con modos vibracionales del resto de los poliedros M-O (las unidades LnO_7 y BaO_{11}).

TABLA 2

Posiciones de las bandas en los espectros IR de los materiales de tipo I

Oxidos	Posiciones de las bandas (cm^{-1}) ^a							
$\text{Sm}_2\text{BaZnO}_5$	572d	486sh	470mf	390m	352mf	282f	-	210d
$\text{Eu}_2\text{BaZnO}_5$	573d	487sh	472mf	392m	356mf	284f	215m	-
$\text{Gd}_2\text{BaZnO}_5$	576d	488sh	474mf	394m	355mf	288f	215m	-
$\text{Dy}_2\text{BaZnO}_5$	590d	492sh	472mf	396m	358mf	292f	-	202d
$\text{Ho}_2\text{BaZnO}_5$	593d	497sh	472mf	396sh	362mf	298f	234m	200d
Y_2BaZnO_5	586d	487mf		401m	360m	300m	-	207d
Y_2BaCoO_5	561d	492sh	457mf	400sh	380mf	310m	285d	228d
$\text{Tm}_2\text{BaCoO}_5$	571d	494sh	464mf	400sh	382mf	311m	293d	261d
$\text{Yb}_2\text{BaCoO}_5$	575d	500sh	460mf	398sh	357m	317m	274d	220d
$\text{Yb}_2\text{BaNiO}_5$	596d	503m	456mf	408m	398mf	300sh	284m	245d

^a Intensidades: mf=muy fuerte; f=fuerte; m=media; d=débil; sh=hombro

TABLA 3A

Posiciones de las bandas en los espectros IR de las fases $\text{Ln}_2\text{BaCuO}_5$ (valores en cm^{-1}) [24]

Oxidos $\text{Ln}_2\text{BaCuO}_5$	Posiciones de las bandas (cm^{-1}) ^a								
	md	F	mf	mf	sh	mf	F	d	md
$\text{Sm}_2\text{BaCuO}_5$ (0.096)	595	480	435	380	350	310	250	230	
$\text{Eu}_2\text{BaCuO}_5$ (0.095)	598	485	440	385	350	300	260	230	
$\text{Gd}_2\text{BaCuO}_5$ (0.094)	600	490	445	390	360	310	270	235	210
$\text{Dy}_2\text{BaCuO}_5$ (0.091)	610	510	450	390	367	312	270	235	205
$\text{Ho}_2\text{BaCuO}_5$ (0.090)	610	510	450	395	365	215	275	235	
Y_2BaCuO_5 (0.089)	610	515	460	410	378	325	270	230	
$\text{Er}_2\text{BaCuO}_5$ (0.089)	615	515	460	395	380	323	280	240	215
$\text{Tm}_2\text{BaCuO}_5$ (0.087)	615	518	460	400	375	320	283	242	218
$\text{Yb}_2\text{BaCuO}_5$ (0.086)	618	525	465	410	375	330	285	240	215
$\text{Lu}_2\text{BaCuO}_5$ (0.085)	620	530	470	405	375	327	280	238	215

(r_i =radio iónico de Ln(III) en nm)

^a Intensidades: md=muy débil, d=débil, f=fuerte, mf=muy fuerte, sh=hombro

TABLA 3B
 Posiciones de las cuatro líneas Raman más características e intensas en espectros de las fases $\text{Ln}_2\text{BaCuO}_5$ investigadas [24]

Oxidos $\text{Ln}_2\text{BaCuO}_5$	Posiciones de las bandas (cm^{-1})			
	I	II	III	IV
$\text{Sm}_2\text{BaCuO}_5$	583	453	359	290
$\text{Eu}_2\text{BaCuO}_5$	586	470	354	292
$\text{Gd}_2\text{BaCuO}_5$	593	465	374	302
$\text{Dy}_2\text{BaCuO}_5$	601	476	387	307
$\text{Ho}_2\text{BaCuO}_5$	604	478	389	310
Y_2BaCuO_5	606	484	389	317
$\text{Er}_2\text{BaCuO}_5$	609	488	396	315
$\text{Tm}_2\text{BaCuO}_5$	612	488	398	315
$\text{Yb}_2\text{BaCuO}_5$	616	495	398	315
$\text{Lu}_2\text{BaCuO}_5$	622	493	410	320

En los compuestos de cobre el espectro Raman, aunque complejo, con varias líneas de mediana a baja intensidad, presenta cuatro bandas intensas muy características, las que se muestran en la Tabla 3B. Dado el fuerte acoplamiento entre las unidades MO_n que dan lugar a los diferentes modos de vibración, es posible sólo en forma aproximada proponer una asignación de los espectros. Teniendo en cuenta que las unidades CuO_5 , y por extensión el resto de los M(II)O_5 , presentan los enlaces M-O más fuertes, entonces dominan los espectros de estas complejas estructuras, ubicándose a más altas frecuencias. En la asignación han sido muy útiles las comparaciones con los óxidos puros [42] y compuestos estructuralmente relacionados, como los materiales superconductores [43-48].

En general los espectros Raman de las “fases verdes” tienen líneas muy intensas, al contrario de lo que sucede con las fases superconductoras con las que pueden coexistir. Por tal razón, constituyen una herramienta muy útil a los fines de detectar la presencia de estas impurezas en muestras de cerámicos superconductores en virtud que el espectro cambia significativamente. Para las fases $\text{Ln}_2\text{BaCuO}_5$ de estructura ortorrómbica, Pbnm , los espectros Raman fueron reportados también por Abrashev et

al., quienes utilizando medidas de Raman polarizado, lograron asignar todas las líneas A_g a modos de vibración definidos [49].

En un arreglo piramidal de base cuadrada distorsionado, la simetría es aproximadamente C_{4v} , conduciendo a la siguiente representación irreducible:

$$\Gamma_{C_{4v}}: 3A_1(R,IR) + 2B_1(R) + B_2(R) + 3E(R,IR) [50]$$

Así que, de acuerdo a estos argumentos, son esperables 6 bandas ($3A_1+3E$) en el espectro IR, que deberían coincidir con las energías apreciadas en los espectros Raman, asignables a las vibraciones “puras” MO_5 . Tres de ellas serían modos de estiramiento: $\nu_1(A_1) = \nu(\text{Cu-O}_{\text{apical}})$; $\nu_2(A_1) = \nu_s(\text{CuO}_4)$ y $\nu_7(E) = \nu_{\text{as}}(\text{CuO}_4)$, en tanto que el resto de las vibraciones corresponden a modos de deformación del mismo poliedro: $\nu_3(A_1) = \delta_s(\text{CuO}_4 \text{ fuera del plano})$, $\nu_8(E) = \delta(\text{OCuO}_4)$ y $\nu_9(E) = \delta_{\text{as}}(\text{CuO}_4 \text{ en el plano})$ [51]. Probablemente sólo los modos de estiramiento de enlace involucren vibraciones “puras” de MO_5 , porque en el caso de los modos deformacionales, por ubicarse en la región de bajas frecuencias, se prevé un significativo mezclamiento de los mismos con el resto de las vibraciones de los otros enlaces M-O presentes en estos óxidos mixtos.

Por lo tanto, la banda débil ubicada a más alta frecuencia cercana a 600 cm^{-1} y el primer doblete intenso puede asignarse, con seguridad, a las vibraciones de estiramiento $M^{II}O_5$ con carácter “puro”. En los compuestos de Cu(II), la línea ubicada a más alta frecuencia en el espectro Raman, la que corresponde al débil shoulder que se detecta en el espectro IR de más alta frecuencia (entre $600\text{-}620 \text{ cm}^{-1}$), se asigna al modo ν_2 puesto que los enlaces Cu-O del plano basal de las pirámides son los más fuertes, a diferencia del resto de los compuestos M(II). El correspondiente modo antisimétrico, ν_3 , debe ser la banda que se ubica desde ca 435 hasta 470 cm^{-1} en el espectro IR; la contraparte del espectro Raman es probablemente alguna de las bandas débiles que acompañan a las líneas típicas mostradas en la Tabla 3B. El shoulder que aparece en el flanco de mayor energía (485 a 530 cm^{-1}) de la banda en el espectro IR anteriormente mencionada, así como la segunda línea Raman intensa puede asignarse al modo ν_1 , que involucra al oxígeno apical.

El hecho de que los compuestos de Cu(II) no exhiban total coincidencia entre los espectros IR y la contraparte Raman puede atribuirse a efectos de correlación en la red cristalina. Bajo el grupo factor, de simetría D_{2h} , los modos IR y Raman corresponden a fonones de distinta paridad, generando por ende valores de frecuencias algo diferentes.

También, en parte, estos corrimientos son indicativos de importantes acoplamientos vibracionales en la red cristalina [52].

Otra observación interesante que surge del análisis de los espectros, de los compuestos de Cu(II) de estructura tipo I, que involucra a casi todos los Ln(III); y de Zn(II), es el hecho que para la mayoría de las bandas IR y Raman se aprecia un crecimiento muy regular en los valores de frecuencia desde $\text{Sm}_2\text{BaCuO}_5$ a $\text{Lu}_2\text{BaCuO}_5$; y desde $\text{Sm}_2\text{BaZnO}_5$ a $\text{Ho}_2\text{BaZnO}_5$, con excepción del compuesto de Y(III), conforme disminuye el radio del catión Ln(III). En el caso de los modos de vibración de los enlaces M(II)-O esta observación implica que se produce un refuerzo de estos enlaces a medida que, por efecto del decrecimiento del tamaño del catión lantánido, ocurre la contracción de la celda unitaria de los materiales. Este efecto ha sido frecuentemente detectado en compuestos simples de lantánidos, tales como vanadatos, arseniatos, fosfatos y cromatos [53-55] y este efecto es especialmente interesante por cuanto ahora queda demostrado, con este estudio, que también es observable en sistemas de óxidos mixtos/complejos.

Materiales de tipo II: La mayoría de los materiales que contienen Co(II) y Ni(II) pertenecen a este tipo estructural. En estos compuestos el catión M^{II} está octaédricamente coordinado a átomos de oxígeno, formando cadenas monodimensionales de octaedros que comparten vértices paralelos al eje a . El rasgo estructural más típico e inusual de este grupo de sustancias es que los octaedros MO_6 presentan dos enlaces M-O cortos y cuatro largos [1].

En virtud de esta peculiaridad estructural, los espectros IR de los materiales de este tipo están dominados por una aguda y muy intensa banda, por encima de 700 cm^{-1} , como se muestra en la Fig.14 para el Y_2BaNiO_5 .

Puesto que al momento de realizar estos estudios no se disponía ningún tipo de información espectroscópica acerca de este tipo de fases se decidió preparar y caracterizar, en primer lugar, una gran cantidad de sustancias conteniendo Ni(II) y posteriormente se hizo lo propio con fases análogas de Co(II).

Todos los espectros obtenidos son muy semejantes entre sí y al de la Fig.14, mostrado como ejemplo típico. Las frecuencias medidas en los espectros de todos los compuestos estudiados se detallan en la Tabla 4.

La primera banda en la zona de más alta frecuencia puede asociarse indudablemente al estiramiento de los enlaces más cortos Ni-O apicales. El hecho que

esta banda tenga un valor tan alto de frecuencia sugiere que la misma se origina por un enlace corto y muy fuerte, intensificado seguramente por el acoplamiento de los vibradores NiO_6 a lo largo de las cadenas Ni-O-Ni-O- .

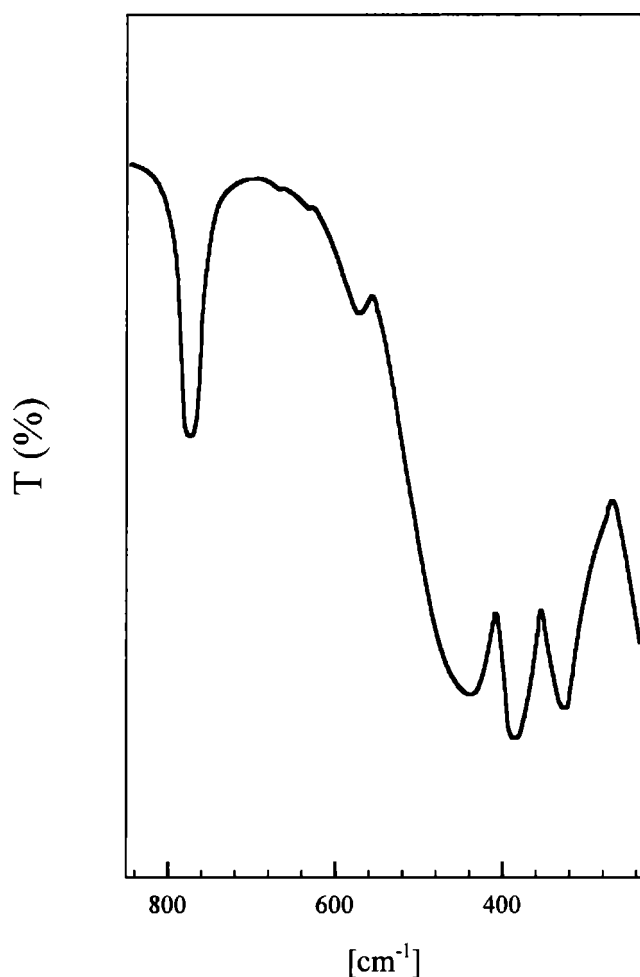


Fig. 14: Espectro Infrarrojo de Y_2BaNiO_5

TABLA 4

Información de los espectros IR de los materiales de tipo II

Oxidos	Posiciones de las bandas (cm^{-1}) ^a				
$\text{Nd}_2\text{BaNiO}_5$	695mf	610d	420mf	360mf	320mf
$\text{Eu}_2\text{BaNiO}_5$	731mf	567d	439mf	365mf	320mf
$\text{Dy}_2\text{BaNiO}_5$	765mf	580md	425mf	380mf	330mf
$\text{Er}_2\text{BaNiO}_5$	780mf	585d	440mf	380mf	330mf
$\text{Tm}_2\text{BaNiO}_5$	785mf	585md	450mf	388mf	300f
Y_2BaNiO_5	774mf	571d	440mf	385mf	326mf

^a mf=muy fuerte; f=fuerte; m=media; d=débil; sh=hombro

La segunda banda, muy débil, probablemente se relaciona con el estiramiento simétrico de los enlaces ecuatoriales MO_4 , en tanto que el correspondiente modo antisimétrico puede relacionarse con la tercera banda que se ubica alrededor de $420-440\text{ cm}^{-1}$. El resto de las bandas es de naturaleza más compleja e incluye los modos de deformación de los octaedros NiO_6 junto con las vibraciones asociadas a los otros poliedros de coordinación presentes en la celda unitaria (LnO_7 y BaO_{10}).

La observación cuidadosa de los datos que se muestran en la Tabla 4 permite observar que se producen muy importantes cambios en la posición de la primera banda en función de la composición de los óxidos mixtos. Hemos tratado de correlacionar esta variación con algunas otras características estructurales de estas fases y encontramos una dependencia directa entre la posición de esta banda y la longitud del enlace Ni-O apical, tal como se aprecia en la representación gráfica de la Fig. 15. Esta relación proporciona una evidencia adicional confirmando la asignación propuesta para esa banda.

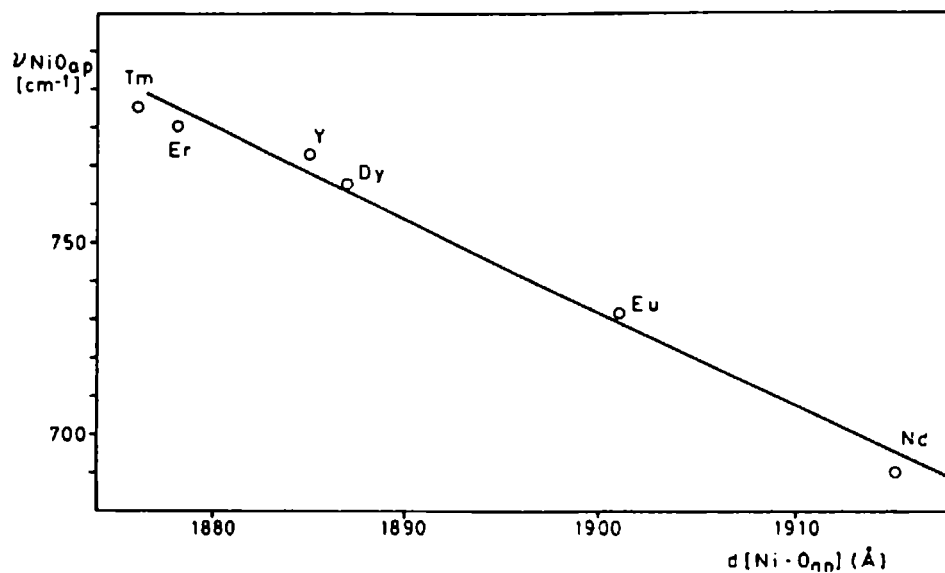


Fig. 15: Correlación entre la frecuencia y la longitud del enlace Ni-O en las fases Ln_2BaNiO_5 del tipo estructural II

Por otra parte, a medida que el volumen de la celda unitaria de estos materiales decrece conforme aumenta la masa del catión lantánido presente en la red, es esperable que se produzca un reforzamiento de todos los enlaces Ni-O. Como consecuencia de ello se produce un incremento en la frecuencia de vibración Ni-O desde Nd a Tm, comportamiento que, como se mencionó más arriba, es observable en diversos

compuestos de lantánidos [24,53-55]. Sin embargo, en los ejemplos que ahora se analizan, esta tendencia no se manifiesta en forma completamente clara en todas las bandas, probablemente debido a los intensos efectos de acoplamiento de las diferentes unidades vibracionales.

El único material conteniendo Co(II) de este tipo estructural que fue investigado en esta primera etapa del trabajo fue el compuesto $\text{Nd}_2\text{BaCoO}_5$. Su comportamiento espectroscópico es muy similar al de los compuestos de níquel con bandas centradas en 709, 544, 403, 356 y 303 cm^{-1} . En cuanto al estudio del resto de los materiales $\text{Ln}_2\text{BaCoO}_5$, es preferible postergar su discusión hasta el capítulo 4 pues parece más apropiado su análisis al estudiar el dimorfismo que presentan algunas de estas fases.

Materiales de tipo III: De acuerdo a la información de la Tabla 1 sólo dos fases de este grupo de óxidos, los compuestos $\text{La}_2\text{BaCuO}_5$ y $\text{Nd}_2\text{BaCuO}_5$, han sido hasta el momento reportadas como pertenecientes a este tipo estructural. La característica más importante es que el Cu(II) presenta un poliedro de coordinación cuadrado planar, uno de los tipos de poliedro de coordinación habituales en materiales superconductores. Precisamente este tipo de coordinación es la que presentan las fases del llamado tipo estructural T' - K_2NiF_4 [56], adoptado, por ejemplo, por Nd_2CuO_4 y Pr_2CuO_4 [57], y también por los materiales superconductores electrónicos tipo n , como $\text{Nd}_{2-x}\text{M}_x^{\text{IV}}\text{CuO}_4$ [3,58]. La diferencia sustancial es que la estructura de los materiales de tipo III se forma a partir de unidades BaO_{10} y NdO_8 y las CuO_4 -cuadrado planares no forman una subred extendida sino que se presentan como unidades “aisladas” dentro del retículo cristalino.

Los espectros de los dos materiales de este tipo son muy similares a los de los compuestos citados ya reportados, confirmando la relación estructural entre los dos tipos de redes cristalinas, aunque pertenezcan a dos grupos espaciales diferentes. El espectro vibracional del compuesto $\text{Nd}_2\text{BaCuO}_5$ puede verse en la Fig. 16.

Estos materiales muestran un típico espectro de dos bandas, con la banda ubicada a menor frecuencia usualmente desdoblada [57-60]. En el caso del $\text{Nd}_2\text{BaCuO}_5$ este desdoblamiento está particularmente bien definido por cuanto el espectro exhibe dos bandas claramente resueltas en la región de baja energía.

La banda de más alta frecuencia (592 cm^{-1}) puede asignarse con seguridad al modo de estiramiento Cu-O. El doblete a baja frecuencia (348-275 cm^{-1}) ha sido asignado anteriormente a componentes deformacionales de las unidades CuO_4 [57-60],

aunque el análisis de medidas más recientes sugiere que la componente de más alta energía sería asignable al estiramiento de unidades Ln_2O_2 y sólo la restante componente al citado modo deformacional CuO_4 [61].

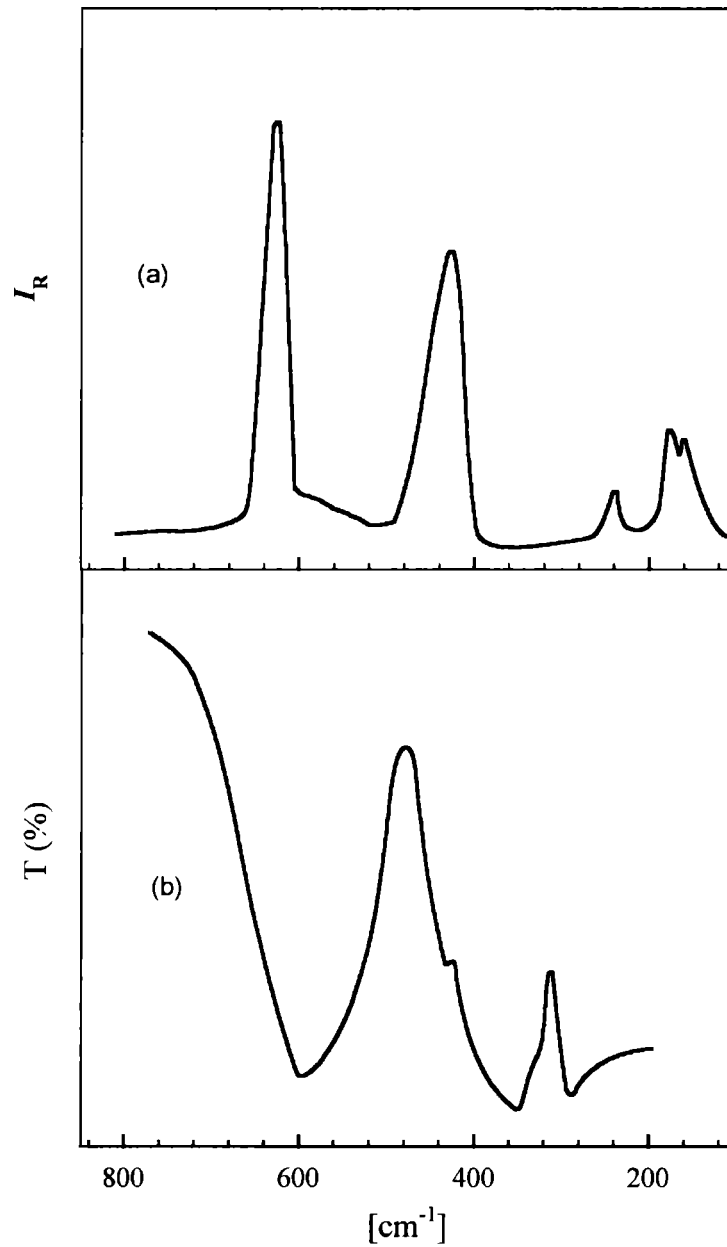


Fig. 16: Espectros (a) Raman (b) Infrarrojo de $\text{Nd}_2\text{BaCuO}_5$

Todos los compuestos $\text{Ln}_2\text{BaCuO}_5$ tienen espectros Raman con líneas muy intensas y definidas, en comparación con las correspondientes fases superconductoras $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$. Por ello pareció interesante analizar con detalle, en forma conjunta, el

espectro IR y su complemento Raman, en base a la representación irreducible del grupo puntual D_{4h} que define la simetría de los grupos CuO_4 planares aislados. Esto es [50,62]:

$$\Gamma_{D_{4h}} = A_{1g} + B_{1g} + B_{2g} + A_{2u} + B_{2u} + 2 E_u$$

Tres de las especies (A_{1g} , B_{1g} , B_{2g}) de la representación son activas en Raman, otras tres lo son en IR (A_{2u} , $2 E_u$) y la restante (B_{2u}) es inactiva. En la Tabla 5, se propone una asignación de los espectros vibracionales en base a esta representación.

TABLA 5
Asignación del espectro vibracional IR-Raman de $\text{Nd}_2\text{BaCuO}_5$

(Posiciones de las bandas en cm^{-1})

Raman	Infrarrojo	Asignación
626		$A_{1g} (\nu_s - \text{CuO}_4)$
	592	$E_u (\nu_{as} - \text{CuO}_4)$
430	~430 sh	$B_{2g} (\nu_{as} - \text{CuO}_4)$
	348	$\nu (\text{Nd-O})$
	275	$E_u (\delta_{as} - \text{CuO}_4)$
242		$B_{1g} (\delta_s - \text{CuO}_4 \text{ en el plano})$
180, 165		Modos externos

Vale la pena remarcar que la vibración de estiramiento $B_{2g} (\nu_{as} - \text{CuO}_4)$, que de acuerdo a las reglas de selección, es sólo activa en Raman, también se visualiza como un débil hombro en el espectro IR, el que probablemente resulte activado por efectos de correlación. Por otra parte, en cuanto a la banda intensa ubicada a 350 cm^{-1} , puede indudablemente ser asignada al estiramiento Nd-O de las unidades NdO_8 ([61] y referencias en este trabajo]. Finalmente, cabe señalar que el modo A_{2u} , activo en IR, que corresponde a la deformación fuera del plano [50], no se observa pues es posible que su frecuencia se encuentre por debajo de 100 cm^{-1} .

La comparación de este espectro con el de las “fases verdes” de Cu(II) permite confirmar que ambos tipos de materiales presentan comportamiento vibracional muy diferente, mostrando que los espectros son distintivos de óxidos con idéntica estequiometría pero diferente estructura. Pero por sobre todo resulta interesante

enfatar la gran similitud entre el espectro IR de $\text{Nd}_2\text{BaCuO}_5$ y los de los compuestos Nd_2CuO_4 y Pr_2CuO_4 [43] y los materiales superconductores de tipo n $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ [60], los que también poseen poliedros de coordinación CuO_4 cuadrado planares en su estructura.

Como se mencionó Abrashev y colaboradores, en base a medidas de Raman polarizado, realizaron un análisis de los modos fonónicos e intentaron asignar en forma completa las líneas presentes en el espectro [49]. Se da una buena concordancia, entre las asignaciones propuestas de nuestras medidas de Raman no-polarizado y los espectros polarizados, obtenidos por el grupo de Abrashev, para la mayoría de las bandas. Sus mediciones las llevaron a cabo en muestras de La 2:1:1 y Nd 2:1:1, en forma de pellets en los que los microcristales de los compuestos tenían el tamaño mínimo necesario en algunas de las configuraciones de las que proporcionan mayor información los espectros dispersivos; en tanto que la asignación la llevaron a cabo en base a análisis de grupo factor y simetría de sitios, en complemento con las propiedades de polarización de los modos observados.

El modo totalmente simétrico A_{1g} correspondiente a la vibración de estiramiento simétrico en la molécula aislada da lugar a un par de Davydov formado por especies de simetría A_{1g} , B_{2g} en el cristal. Estos pares aparecen porque la celda unitaria contiene dos grupos CuO_4 en sitios de simetría equivalentes. Las especies del par A_{1g} , B_{2g} corresponderán al movimiento de los enlaces Cu-O en fase y fuera de fase, respectivamente, los que por ser los más cortos en el cristal serán los de más alta energía, tal como lo hemos asignado. La siguiente frecuencia sería el modo E_g originado a partir de las vibraciones internas de tipo B_{2g} , en tanto que el resto de los modos activos en Raman se ubican a más baja frecuencia. También la vibración interna B_{1g} da lugar a otro par de Davidov A_{1g} , B_{2g} .

Materiales de tipo IV: Se investigaron los espectros de los dos óxidos mixtos de Zn(II) que pertenecen a este tipo estructural, en los que las unidades estructurales características para el M(II) son tetraedros ZnO_4 aislados. Los espectros IR y Raman de $\text{Nd}_2\text{BaZnO}_5$ se muestran en la Fig.17, los del correspondiente compuesto de La(III) son muy similares.

La banda IR que se ubica a más alta frecuencia, 566 cm^{-1} , puede ser asignada al modo de estiramiento antisimétrico de los bloques tetraédricos ZnO_4 . Las bandas remanentes, 394 , 320 y 273 cm^{-1} , corresponden al modo de deformación antisimétrico,

acoplado con los estiramientos La-O de modo similar a como ha sido discutido para los materiales de tipo III.

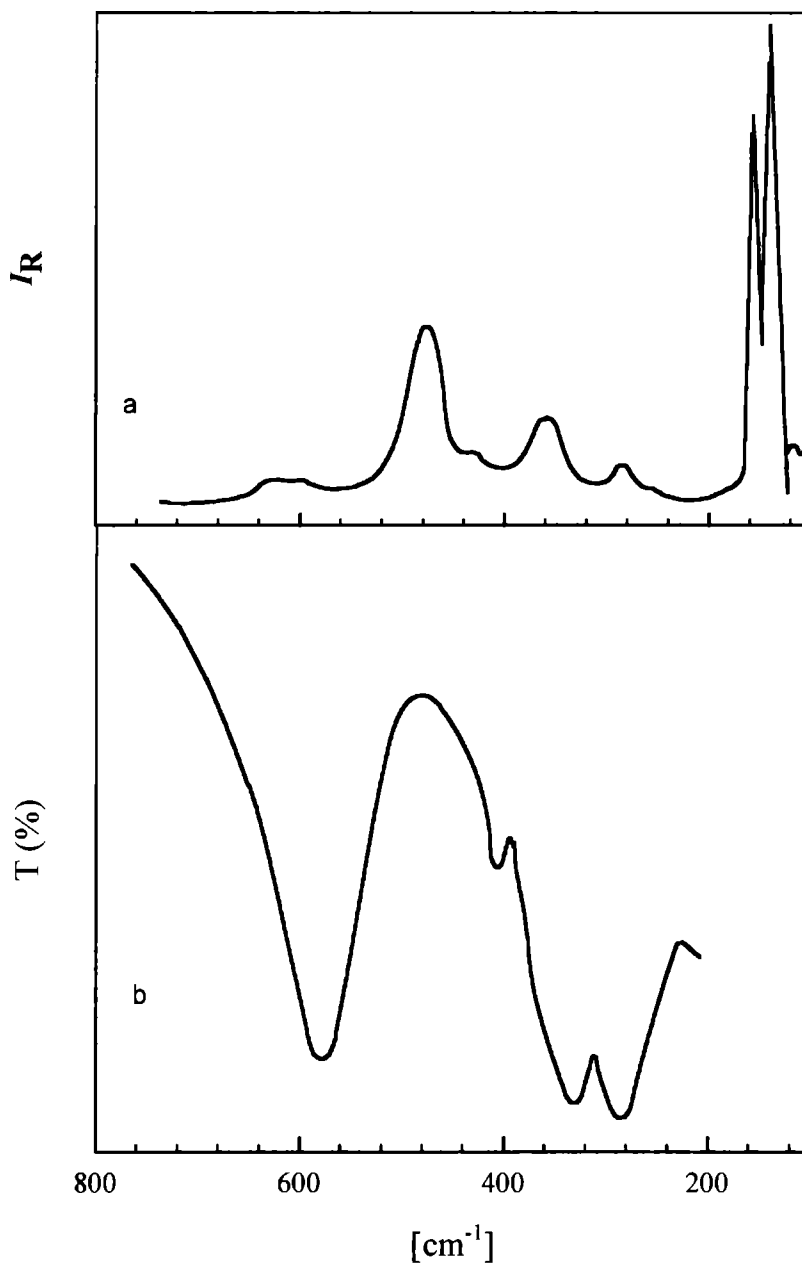


Fig. 17: Espectros (a) Raman (b) Infrarrojo de $\text{Nd}_2\text{BaZnO}_5$

Una comparación de este espectro con el del $\text{Nd}_2\text{BaCuO}_5$, de la figura anterior, muestra que existe gran similitud espectroscópica entre ambos compuestos, a pesar que los poliedros de coordinación $\text{M}^{\text{II}}\text{O}_4$ son diferentes, aunque están de acuerdo con las similitudes de las características estructurales generales entre ambos tipos de materiales [16,30,63].

Con la idea de obtener mayor información acerca del comportamiento vibracional de estas sustancias se llevó a cabo un análisis complementario, utilizando también es espectro Raman, que se muestra en la Fig. 17, y en base a la información estructural disponible.

La estructura de estos compuestos consiste de iones Nd(III) hexacoordinados y antiprismas biapicados BaO_{10} , entre las que se ubican los poliedros ZnO_4 en forma de unidades tetraédricas, que se encuentran aisladas unas de otras. Por lo tanto pareció factible llevar a cabo en este caso, la asignación aproximada de las vibraciones de las unidades ZnO_4 en base a un análisis por grupo factor del retículo cristalino [64,65].

La correlación fue llevada a cabo entre el grupo puntual del ion "libre" (T_d), su sitio de simetría (D_{2d}) y su grupo factor (D_{4h}) tal como se muestra en la Tabla 6; en tanto que, en la Tabla 7 se presenta la asignación propuesta en base a este análisis.

El aspecto general de los espectros indica importantes efectos de acoplamiento, los que probablemente se relacionen con el hecho que los enlaces Zn-O son débiles. Esta, también, sea probablemente una de las razones para la relativamente baja intensidad y ensanchamiento de la línea Raman que se asigna al modo ν_1 (A_{1g}). También es evidente que en la región que se ubica debajo de 350 cm^{-1} , el acoplamiento entre los modos deformacionales del poliedro ZnO_4 y los desplazamientos de los enlaces Nd-O llegan a ser importantes debido a que algunos modos Ln-O se espera que se ubiquen en esta región espectral [61]. La línea Raman de baja intensidad localizada en 434 cm^{-1} no pudo ser asignada con certeza.

Al comparar los espectros IR de $\text{Nd}_2\text{BaZnO}_5$ con el correspondiente al de $\text{La}_2\text{BaZnO}_5$, se puede apreciar claramente que todas las bandas se encuentran desplazadas hacia mayores número de onda en el material que contiene Nd, en total acuerdo con menor tamaño de celda unitaria, siguiendo la ya mencionada tendencia que parece generalizada y que se observa usualmente en compuestos isoestructurales de lantánidos [24,53-55, 66].

También es interesante comparar el espectro de $\text{Nd}_2\text{BaZnO}_5$ con el del óxido $\text{Nd}_2\text{BaCuO}_5$, en el que están presentes unidades CuO_4 cuadrado planares. Ambos materiales presentan espectros IR muy similares pero los espectros Raman son totalmente diferentes. Una comparación general entre la fuerza de enlace de ambos M(II)-O indica que las unidades cuadrado planas CuO_4 podrían presentar enlaces metal-oxígeno ligeramente más fuertes que los bloques tetraédricos ZnO_4 .

TABLA 6: Análisis por grupo factor de las vibraciones internas de los grupos ZnO_4 en la red de Nd_2BaZnO_5 ($I4/mcm$ y $Z=4/2$)

Ion libre (T_d)	Sitio de simetría (D_{2d})	Grupo Factor (D_{4h})
$\nu_1 A_1$	A_1	$A_{1g} + B_{2u}$
$\nu_2 E$	$A_1 + B_1$	$A_{1g} + B_{2u} + B_{2g} + A_{1u}$
$\nu_3 F_2$	$B_2 + E$	$B_{1g} + A_{2u} + E_g + E_u$
$\nu_4 F_2$	$B_2 + E$	$B_{1g} + A_{2u} + E_g + E_u$
Actividad de los modos del grupo factor		
$A_{1g}, B_{1g}, B_{2g}, E_g =$ Activos en Raman		
$A_{2u}, E_u =$ Activos en Infrarrojo		
$B_{2u}, A_{1u} =$ Inactivos		

TABLA 7: Asignación del espectro vibracional de Nd_2BaZnO_5 (valores en cm^{-1})

Infrarrojo	Raman	Asignación
	636	$\nu_3 (E_g)$
	602	$\nu_3 (B_{1g})$
582		$\nu_3 (E_u + A_{2u})$
	488	$\nu_1 (A_{1g})$
406		$\nu_4 (A_{2u})$
	363	$\nu_4 (E_g + B_{1g})$
333		$\nu_4 (E_u) + \nu (Nd-O)$
277		
	288 } 160 } 143 }	Modos externos

Finalmente, hemos realizado una estimación de las constantes de fuerza de los enlaces Zn-O, utilizando un campo de fuerza de valencia modificado [67], aplicado a los valores, medidos en Raman, de las dos vibraciones de estiramiento. De esta manera se determinó una constante de fuerza de 2,5 mdin/Å para los enlaces metal-oxígeno, en tanto que la constante de interacción enlace-enlace es de alrededor de 0,8 mdin/Å. Así, utilizando el valor de la constante de fuerza principal hemos estimado, además, el orden de enlace (de acuerdo al procedimiento de Siebert [68]) para los enlaces Zn-O,

encontrándose un valor ligeramente inferior a la unidad. Este resultado confirmaría la hipótesis sobre la debilidad de los enlaces Zn-O en estos materiales, reforzando, además, la idea que las unidades tetraédricas ZnO_4 están sujetas a grandes acoplamientos con los movimientos de las otras unidades estructurales presentes en la estructura cristalina.

Este estudio ha demostrado claramente que, mediante la espectroscopía IR, y en algunos casos con prescindencia de los correspondientes espectros Raman, es posible diferenciar sin ambigüedad, los diferentes tipos estructurales presentes en estas familias de óxidos mixtos. Por lo que constituye un aporte útil para interpretar y lograr una mejor caracterización de los espectros vibracionales de cerámicos superconductores de alta T_c , y superar algunos desacuerdos persistentes en la asignación de las bandas en estos y otros materiales relacionados [69-74].

Referencias

- [1] J. K. Burdett, J. F. Mitchell, *J. Amer. Chem. Soc.* 112 (1990) 6571.
- [2] R. M. Hazen, L. W. Finger, R. J. Angel, C. T. Prewitt, N.L. Ross, H. K. Mao, C. G. Hadidiacos, *Phys. Rev. B* 35 (1987) 7238.
- [3] H. Müller-Buschbaum, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 28 (1989) 1472.
- [4] G. Wang, Z. J. Hwu, S. N. Song, J. B. Ketterson, L. D. Marks, K. R. Poeppelmeier, T. O. Mason, *Adv. Cer. Soc.* 2 (1987) 313.
- [5] R. W. McCallum, J. D. Verhoeven, M. A. Noack, E. D. Gibson, F. A. Laabs, D. K. Finnemore, *Adv. Cer. Mat.* 2 (1987) 388.
- [6] P. I. Djurovich, R. Watts, *J. Chem. Ed.* 70 (1993) 497.
- [7] F. Mehran, S. E. Barnes, E. A. Giess, T. R. McGuire, *Solid State Comm.* 67 (1988) 55.
- [8] F. J. Gotor, A. R. Fert, P. Odier, N. Pellerin, *J. Am. Ceram. Soc.* 78 (1995) 2113.
- [9] C. Michel, L. Er-Rakho, B. Raveau, *J. Solid State Chem.*, 39 (1981) 161.
- [10] C. Michel, B. Raveau, *J. Solid State Chem* 43 (1982) 73.
- [11] S. Schiffler, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem* 540/541 (1986) 243.
- [12] S. F. Watkins, F. R. Fronczek, *Acta Crystallogr* C44 (1988) 3.

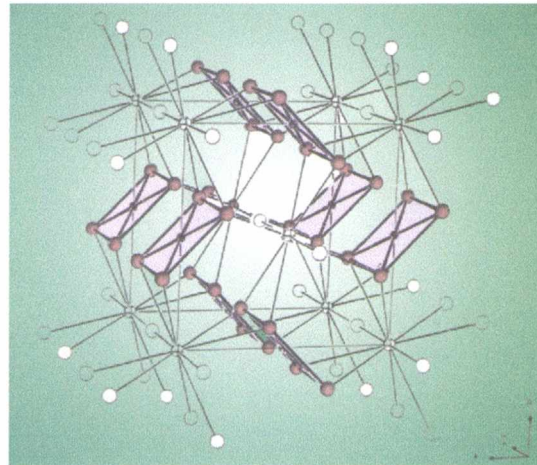
- [13] A. Salinas-Sánchez, J. L. García Muñoz, J. Rodríguez Carvajal, R. Sáez Puche, J. L. Martínez, *J. Solid St. Chem.* **100** (1992) 201.
- [14] S. Schiffler, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **523** (1985) 63.
- [15] B. G. Hyde, S. Andersson, *Inorganic Crystal Structures*, J. Wiley & Sons, New York (1989).
- [16] M. Taibi, J. Aride, J. Darriet, A. Moquine, A. Boukhari, *J. Solid State Chem.* **86** (1990) 233.
- [17] C. Michel, B. Raveau, *J. Solid State Chem.* **49** (1983) 150.
- [18] S. Schiffler, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **532** (1986) 10.
- [19] S. Schiffler, Hk. Müller-Buschbaum, *Monatsh. Chem.* **118** (1987) 741.
- [20] H. Müller-Buschbaum, I. Rüter, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **572** (1989) 181.
- [21] A. Salinas-Sánchez, R. Sáez Puche, M. A. Alario Franco, *J. Solid State Chem.* **89** (1990) 361.
- [22] A. Salinas-Sánchez, R. Sáez Puche, M. A. Alario Franco, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **28** (1991) 653.
- [23] R. Burriel, M. Castro, C. Piqué, A. Salinas-Sánchez, R. Sáez Puche, *J. Magn. Mater.* **104** (1992) 627.
- [24] E. J. Baran, G. P. Cicileo, G. Punte, A. E. Lavat, M. A. Trezza, *J. Mater. Sci. Lett.* **7** (1988) 1010.
- [25] E. J. Baran, G. P. Cicileo, *J. Mater. Sci. Lett.* **9** (1990) 1.
- [26] R. Z. Levitin, B. V. Mill, V. V. Moschalcov, N. A. Samarin, V. V. Snegirev, Y. Zoubkova, *Sol. St. Comm.* **73** (1990) 443.
- [27] D. Dubé, B. Champagne, Y. Le Page, *Mat. Lett.* **8** (1989) 283.
- [28] J. P. Andreetta, H. C. Basso, E. E. Castellano, J. N. H. Gallo, A. A. Martín, O. Piro, *Phys. Rev. B* **36** (1987) 5588.
- [29] P. Lightfoot, S. Pei, J. D. Jorgensen, Y. C. Chang, P. Z. Jiang, B. V. Veal, *J. Solid State Chem.* **89** (1990) 385.
- [30] C. Michel, L. Er-Rakho, B. Raveau, *J. Solid State Chem.* **42** (1982) 176.
- [31] S. Schiffler, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **532** (1980) 10.
- [32] Hk. Müller-Buschbaum, C. Lang, *J. Less Common Metals* **142** (1988) L1.
- [33] J. A. Alonso, J. Amador, J. L. Martínez, I. Rasines, J. Rodríguez-Carbajal, R. Sáez Puche, *Solid State Comm.* **76** (1990) 467.
- [34] J. A. Alonso, J. Amador, I. Rasines, J.L. Soubeyrbux, *Acta Crystallogr. C* **47** (1991) 249.

- [35] A. Salinas-Sánchez, R. Sáez Puche, J. Rodríguez-Carbajal, J. L. Martínez, *Solid State Comm.* **78** (1991) 481.
- [36] D. J. Buttrey, J. D. Sullivan, A. L. Rheingold, *J. Solid State Chem.* **88** (1990) 291.
- [37] Hk. Müller Buschbaum, P. Sonne, *J. Less Common Metals* **167** (1990) 185.
- [38] H. Mevs, Hk. Müller-Buschbaum, *J. Less-Common Met.* **152** (1989) 139.
- [39] H. Mevs, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chemie* **573** (1989) 128.
- [40] H. Mevs, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chemie* **574** (1989) 172.
- [41] R. Sáez Puche, J. Hernández-Velasco, F. Fernández, *Solid State Ionics* **63/65** (1993) 922.
- [42] N. T. McDevitt, W. L. Baun, *Spectrochim. Acta* **20** (1964) 799.
- [43] K. K. Singh, P. Ganguli, *Spectrochim. Acta* **40A** (1984) 539.
- [44] F. E. Bates, J. E. Eldridge, *Solid State Commun.* **64** (1987) 1435.
- [45] G. Burns, F. H. Dacol, P. Freitas, T. S. Plaskett, W. König, *Solid State Commun.* **64** (1987) 471.
- [46] M. Stavola, D. M. Krol, W. Weber, S. H. Sunshine, A. Jayaraman, G. A. Kourouklis, R. J. Caba, E. A. Rietman, *Phys. Rev.* **36B** (1987) 850.
- [47] R. Liu, A. Wittlin, J. Khul, Hj. Mattausch, W. Bauhofer, A. Simon, *Solid State Commun.* **63** (1987) 843.
- [48] S. Sugai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26** (1987) 257.
- [49] M. V. Abrashev, G. A. Zlateva, E. Dinolova, *Phys. Rev. B* **47** (1993) 8320.
- [50] H. Siebert, *Andwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie*, Springer, Berlin, 1966.
- [51] E. J. Baran, *Spectr. Lett.* **13** (1980) 397.
- [52] A. Müller, *Z. Naturforsch.* **21a** (1966) 433.
- [53] E. J. Baran, M.E. Escobar, L. L. Fournier, R. R. Filgueira, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **472** (1981) 193.
- [54] A. E. Lavat, M. A. Trezza, I. L. Botto, D. I. Roncaglia, E. J. Baran, *Spectr. Lett.* **21** (1988) 355.
- [55] E. J. Baran, E. G. Ferrer, I. Bueno, C. Parada, *J. Raman Spectr.* **21** (1990) 27.
- [56] Hk. Müller Buschbaum, W. Wollschläger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **414** (1975) 7.
- [57] K. K. Singh, P. Ganguly, J. B. Goodenough, *J. Solid State Chem.* **52** (1984) 254.
- [58] Y. Tokura, H. Takagi, S Uchida, *Nature* **337** (1989) 345.
- [59] G. P. Cicileo, E. J. Baran, A. E. Lavat, M.A. Trezza, *An. Asoc. Quím. Argent.* **77** (1989) 323.

- [60] A. E. Lavat, E. J. Baran, *J. Mater. Sci. Lett.* 10 (1991) 470.
- [61] S. L. Herr, K. Kamarás, D. B. Tanner, S. W. Cheong, G. R. Stewart, Z. Fisk, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 7847.
- [62] J. R. Ferraro, J. S. Ziomak, *Introductory Group Theory*, Plenum Press, New York, 1969.
- [63] Hk. Müller Bushbaum, P. Sonne, *J. Less Common Metals* 167 (1990) 193.
- [64] S. D. Ross, *Inorganic Infrared and Raman Spectra*, McGraw Hill, London, 1972.
- [65] A. Müller, E. J. Baran, R. O. Carter, *Struct. Bonding* 26 (1976) 81.
- [66] I. L. Botto, E. J. Baran, C. Cascales, I. Rasines, R. Sáez Puche, *J. Phys. Chem. Solids* 52 (1991) 431.
- [67] A. Muller, B. Krebs, *J. Molec. Spectrosc.* 24 (1967) 180.
- [68] A. Fadini, F.M. Schnepel, *Vibrational Spectroscopy: Methods and Applications*, Ellis Horwood, Chichester, 1990.
- [69] J. R. Ferraro, V. A. Maroni, *Appl. Spectrosc.* 44 (1990) 351.
- [70] Ch. Thomsen, M. Cardona, *Properties of High Temperature Superconductors*, Ed. por D. M. Ginsberg, World Scientific, Singapore, 1989.
- [71] G. Burns, F. H. Dacol, P. Freitas, T. S. Plaskett, W. König, *Solid State Commun.* 64 (1967) 471.
- [72] V. A. Maroni, J. R. Ferraro, *Practical Fourier Transform Infrared Spectroscopy: Industrial and Laboratory Chemical Analysis*, Ed. J.R. Ferraro and K. Krishnan, Academic, San Diego, 1989.
- [73] W. H. Weber, C. R. Peters, E. M. Logothtis, *J. Opt. Soc. Am.* B6 (1989) 455.
- [74] F. E. Bates, *Phys. Rev. B* 39 (1989) 322.

Parte II

Capítulo 2



Espectros Infrarrojos de los óxidos mixtos

$\text{Nd}_2\text{BaPdO}_5$, $\text{Nd}_2\text{BaPtO}_5$ y $\text{Sm}_2\text{BaPdO}_5$

2.1 Introducción

En el capítulo precedente quedó claramente demostrado que es posible realizar una diferenciación clara, y sin ambigüedades, de los diferentes tipos estructurales de estequiometría $\text{Ln}_2\text{BaM}^{\text{II}}\text{O}_5$, mediante la utilización de la espectroscopía vibracional.

Como ya se vio también en el capítulo anterior la coordinación cuadrado planar para el catión M^{II} es bastante inusual. La misma se encontró por vez primera en los compuestos $\text{Nd}_2\text{BaPtO}_5$ y $\text{Nd}_2\text{BaCuO}_5$ [1,2]. Estudios posteriores permitieron también confirmar esa coordinación en otros materiales conteniendo cationes lantánidos diferentes al Nd(III). Hasta el presente, se la ha encontrado en los óxidos de Cu(II) asociados a La(III) y Nd(III) [2-5], en los de Pt(II) con Ln(III)=Nd, Sm, Eu, Gd [3,6] y en aquellos de Pd(II) con Ln(III)= La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb [6-8]. Todos estos materiales cristalizan en el grupo espacial tetragonal $D_{4h}^5 - P4/mbm$, $Z=2$.

Desde el punto de vista de la cristalografía de estos elementos la coordinación $\text{M}^{\text{II}}\text{O}_4$ cuadrado planar es excluyente en Pd^{II} y en Pt^{II}, y muy frecuente en el caso de Cu^{II} por lo cual puede suponerse que la preferencia por esta geometría local es la característica estructural más relevante en las redes sólidas extendidas en las que participan estos cationes metálicos. En este sentido estos ejemplos ilustran como los efectos locales, cuando son intensos, pueden condicionar la adopción del tipo estructural [9].

En el capítulo anterior hemos investigado en detalle solamente el comportamiento espectroscópico del óxido $\text{Nd}_2\text{BaCuO}_5$ por lo que pareció interesante extender este estudio a algunos compuestos conteniendo Pd(II) o Pt(II) en sus estructuras, a efectos de analizar el comportamiento espectroscópico de materiales conteniendo metales de la segunda y tercera serie de transición.

2.2 Características estructurales

En definitiva, hemos estudiado tres materiales con esta composición, a saber: $\text{Nd}_2\text{BaPdO}_5$, $\text{Sm}_2\text{BaPdO}_5$ y $\text{Nd}_2\text{BaPtO}_5$, cuyos datos cristalográficos se presentan en la Tabla 1.



Biblioteca Central
Fac. Cs. Exactas
U.N.L.P.

7108

TABLA 1

Datos cristalográficos los materiales (grupo espacial $D_{4h}^5 - P4/mbm$, $Z=2$)

Material	a [Å]	c [Å]	V [Å ³]	Ref.
Nd ₂ BaPdO ₅	6.7387(52)	5.9002(27) Å	267.928	[8]
Sm ₂ BaPdO ₅	6.6667(15)	5.8800(6)	261.336	[8]
Nd ₂ BaPtO ₅	6.7569(6)	5.91119(3)	269.920	[1]

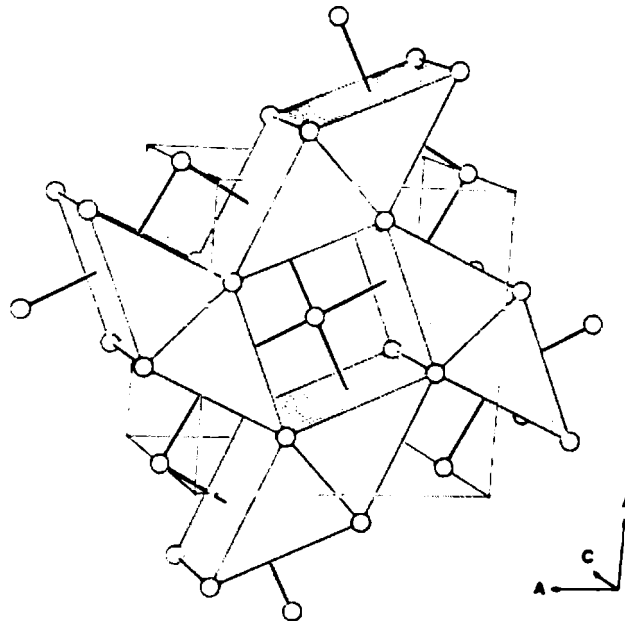


Fig. 1: Vista en perspectiva de la celda unitaria de Nd₂BaPdO₅, resaltando los poliedros de coordinación NdO₈ que forman "hélices" separando las unidades PdO₄, [1].

La estructura, de modo similar a la descripción ya avanzada en el compuesto Nd₂BaCuO₅, está formada por capas de unidades Ln₂O₅ entre las que se ubican las unidades M^{II}O₄ cuadrado planas, como se muestra en la Fig. 1. Estas unidades PdO₄ se encuentran aisladas por cuanto se ubican en los huecos que deja la red principalmente formada por poliedros NdO₈ y BaO₁₀, unidos por vértices y aristas. El poliedro de coordinación de BaO₁₀ es un prisma de base cuadrada biapicada. Una vista en perspectiva de la red cristalina tal como lo muestra en la Fig. 1, permite apreciar los

poliedros Nd_2O_{12} formados por dos prismas trigonales NdO_8 que comparten una arista ubicada paralela al eje c [2,8].

2.3 Síntesis y caracterización

La síntesis de los materiales en estudio conteniendo Pd(II) se llevó a cabo según dos rutas alternativas. Por un lado se preparó una mezcla 1:1 de $\text{PdO}:\text{Ln}_2\text{O}_3$ a la que se agregó un exceso de BaCl_2 , que actúa simultáneamente como mineralizador y a la vez como fuente de BaO . Se calienta suavemente hasta 800°C y se deja 24 hs. a esa temperatura. El exceso de fundente se elimina por lavado de la masa de pequeños monocristales en agua. Las muestras obtenidas por esta técnica no resultaron de adecuada pureza.

También se obtienen como polvo policristalino por reacción de PdO , Ln_2O_3 , y BaCO_3 (también una prueba se realizó con BaO_2 , dando idénticos resultados), calentando cuidadosamente hasta 1000°C ya que puede ocurrir una reducción a paladio metálico, con desprendimiento de oxígeno. Las muestras obtenidas según esta técnica en el caso de Nd tienen tinte verdoso y en el caso de Sm son amarillo muy pálido.

En el caso del óxido $\text{Nd}_2\text{BaPtO}_5$, se procedió de idéntica manera, pero utilizando directamente polvo de platino, como fuente de ese elemento, el que mezclado con las cantidades adecuadas de Nd_2O_3 y BaCO_3 , fue calcinado a 1000°C durante 36 hs., con varias moliendas intermedias. El producto es obtenido en forma de un polvo microcristalino negro.

La pureza de las fases se controló por difracción de R-X. A estos fines se utilizó un difractómetro Philips, modelo PW 3710, con fuente de radiación $\text{CuK}\alpha$, efectuando las medidas en condiciones de adecuada precisión.

Las medidas de los espectros FTIR fueron realizadas utilizando un aparato Nicolet Magna 550, barriendo un rango espectral que llega hasta 350 cm^{-1} , utilizando la técnica de pastillas de KBr. Las medidas fueron confirmadas suspendiendo las muestras en Nujol, registrando los espectros entre ventanas de KBr.

Caracterización estructural

Los diagramas DRX de los tres compuestos son muy similares y pudieron ser indexados en base a una celda tetragonal, similar a la del compuesto $\text{Nd}_2\text{BaCuO}_5$. Los parámetros de celda fueron determinados por un procedimiento de cuadrados mínimos y

refinados utilizando una versión modificada del programa original PIRUM de Werner [10]. En todos los casos, los valores de parámetros obtenidos coincidieron satisfactoriamente con los presentados en la Tabla 1.

Espectros FTIR

En la Fig. 2 se comparan los espectros medidos para los dos óxidos de Nd(III) conteniendo Pd(II) y Pt(II) respectivamente; el del compuesto de Sm/Pd resulta muy similar al del Nd/Pt.

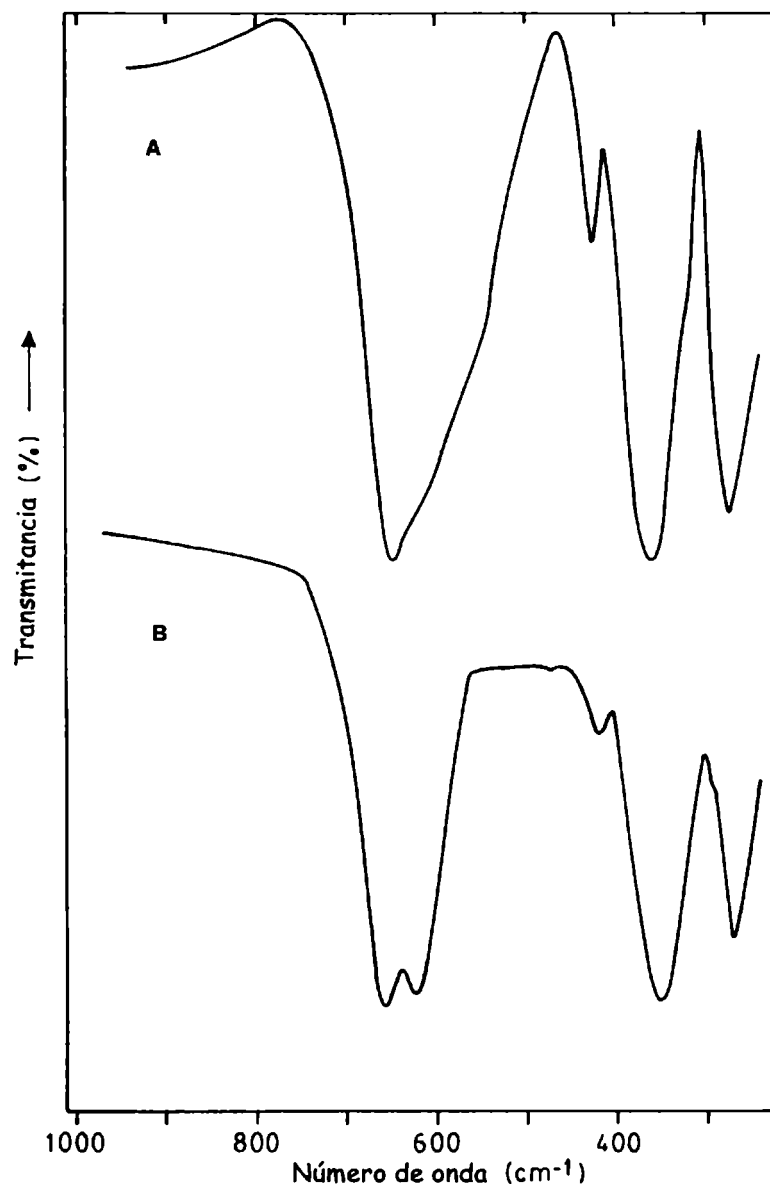


Fig. 2: Espectros infrarrojos de los óxidos: (A) Nd₂BaPdO₅ y (B) Nd₂BaPtO₅.

En la Tabla 2 se presenta un análisis por grupo factor de las redes involucradas, realizado en base a las Tablas de Adams y Newton [11,12]. Como puede apreciarse se espera una gran cantidad de modos ópticamente activos (12 en Raman y 15 en IR, respectivamente).

TABLA 2

Análisis por grupo factor de los materiales $\text{Nd}_2\text{BaM}^{\text{II}}\text{O}_5$ pertenecientes al tipo estructural $P4/mbm$ ($Z=2$)

D_{4h}	A1g	A2g	B1g	B2g	Eg	A1u	A2u	B1u	B2u	Eu
Ba(2a)	0	0	0	0	0	1	1	0	0	2
Pt/Pd(2d)	0	0	0	0	0	0	1	1	0	2
Nd(4h)	1	1	1	1	1	0	1	1	0	2
O1(8k)	2	1	1	2	3	1	2	2	1	3
O2(2b)	0	0	0	0	0	1	1	0	0	2
$N_{\text{Tot}}(3N=54)$	3	2	2	3	4	3	6	4	1	11
$T_{\text{acust}}(=3)$							1			1
Modos FG	3	2	2	3	4	3	5	4	1	10
Actividad:	A1g,B1g,B2g,Eg (Activos en Raman)									
	A2u,Eu (Activos en IR)									
	A2g,A1u,B1u,B2u (Inactivos)									

De todas maneras, para realizar una asignación aproximada de las vibraciones de las unidades cuadrado-planares $\text{M}^{\text{II}}\text{O}_4$, y como ya se hizo en el capítulo anterior para el $\text{Nd}_2\text{BaCuO}_5$, conviene basarse directamente en la representación irreducible del grupo puntual D_{4h} :

$$\Gamma_{D_{4h}} = A_{1g} + B_{1g} + B_{2g} + A_{2u} + B_{2u} + 2 E_u$$

Tres de estas componentes, las especies de simetría A_{1g} , B_{1g} y B_{2g} , son solamente activas en Raman, otras tres lo son en infrarrojo, los modos A_{2u} y E_u ; en tanto que la restante componente, B_{2u} , es inactiva. De los dos modos E_u activos en infrarrojo, uno corresponde al estiramiento antisimétrico y el otro a modos deformacionales de las

unidades MO_4 , en tanto que las especies de tipo A_{2u} corresponden a la deformación fuera del plano de las mismas unidades.

Si se toma en cuenta que los poliedros MO_4 ocupan sitios de simetría de tipo D_{2h} en la estructura cristalina [8], se puede llevar a cabo una correlación con ese sitio de simetría para analizar el espectro de esos grupos. De acuerdo a los resultados de este análisis se espera una remoción de la degeneración del modo E_u que se transforma en las especies $B_{2u} + B_{3u}$, mientras que el modo A_{2u} se convierte en B_{1u} . Todas estas especies del sitio de simetría permanecen activas en infrarrojo. Las tres especies g también se transforman pero permanecen sólo activas en Raman.

Los espectros de los materiales estudiados muestran semejanza con los del óxido isoestructural $\text{Nd}_2\text{BaCuO}_5$ antes medido, así como también con los compuestos Nd_2CuO_4 y Pr_2CuO_4 [13,14] y los superconductores electrónicos $\text{Nd}_{2-x}\text{M}_x^{\text{IV}}\text{CuO}_4$ [15,16]; así como con los oxohaluros $\text{M}_2\text{CuO}_2\text{X}_2$ que se estudiarán en la tercera parte de este trabajo, y que están conformados por un octaedro fuertemente distorsionado conteniendo un plano basal CuO_4 con dos átomos de halógeno en las posiciones apicales.

Las posiciones de las bandas IR medidas para los materiales investigados se presentan en la Tabla 3.

TABLA 3

Frecuencias de los espectros FTIR de los materiales investigados (en cm^{-1})
(Intensidades: mf=muy fuerte, m=media, d=débil, sh=hombro, f=fuerte)

Oxidos	Frecuencias					
$\text{Nd}_2\text{BaPdO}_5$	645mf	620sh	424m	368sh	350mf	274f
$\text{Sm}_2\text{BaPdO}_5$	654mf	614sh	431m	-	361mf	276f
$\text{Nd}_2\text{BaPtO}_5$	657mf	622mf	415d	351mf	338sh	270f

La diferencia más interesante con la de todos los materiales mencionados consiste en el evidente desdoblamiento que se observa en la banda de mayor energía para los presentes casos. Este desdoblamiento que en el caso de los óxidos de Pd(II)

aparece débilmente insinuado, se acentúa claramente en el material conteniendo Pt(II), como puede verse en la Fig. 2. Esta estructura de doblete puede ser seguramente asignada al desdoblamiento del modo E_u por efecto de la simetría de sitios, efectos que parecen exaltarse por la presencia de cationes de mayor masa en el centro de los vibradores cuadrado-planos y que seguramente restringen los acoplamientos con vibradores vecinos.

Otro aspecto interesante que debe ser remarcado, es el hecho de que en los presentes casos este modo de estiramiento M^{II} -O aparece a frecuencias algo mayores que en el caso del compuesto isoestructural de Cu(II) discutido en el capítulo anterior a pesar de que los enlaces Pd-O [8] y Pt-O [1] son algo más largos que los Cu-O [5].

TABLA 4

Frecuencias de los espectros FTIR de óxidos mixtos conteniendo unidades $M^{II}O_4$ cuadrado-planares (en cm^{-1}).

Intensidades: mf=muy fuerte, f=fuerte, m=media, d=débil, sh=hombro.

Material	Posición de las bandas [cm^{-1}]						Ref
Nd_2BaPdO_5	645mf	620sh	424m	368sh	350mf	274f	*
Nd_2BaPtO_5	657mf	622mf	415d	351mf	338sh	270f	*
Nd_2BaCuO_5	592 mf			348mf		275f	[15,16]
Nd_2CuO_{4-x}	528mf			365f	327f		[15]
$Nd_{1.9}Ce_{0.1}CuO_{4-x}$	518mf			360f	320f		[16]
$Nd_{1.9}Th_{0.1}CuO_{4-x}$	520mf			355f	322f		[16]
Pr_2CuO_{4-x}	510mf			340mf	310f		[16]
$Pr_{1.9}Ce_{0.1}CuO_{4-x}$	505mf			335mf	315sh		[16]
$Sm_{1.9}Th_{0.1}CuO_{4-x}$	532mf			360sh	310mf		[16]
$Ca_2CuO_2Cl_2$	611mf		439sh	345mf			*
$Sr_2CuO_2Cl_2$	564mf		430sh	354mf			*
$Sr_2CuO_2Cl_2$	564mf		430sh	354mf			*

(*) Este trabajo

Una comparación similar, presentada en la Tabla 4 muestra el mismo comportamiento; esto es, todos los compuestos conteniendo unidades CuO_4 presentan la

primera banda a energías relativamente menores que los materiales aquí discutidos. Este aparente refuerzo del enlace también podría ser relacionado con una disminución en los efectos de acoplamiento entre vibradores vecinos.

Por otra parte, y aunque los enlaces Pd-O y Pt-O son prácticamente idénticos, dentro del margen de error experimental [8,1], los presentes resultados espectroscópicos sugieren que el enlace Pt-O es ligeramente más fuerte, apuntando a un enlace ligeramente más corto. Este comportamiento no es totalmente inesperado dado que argumentos relativistas predicen acortamientos de enlace cuando se va de un sistema del quinto a uno similar del sexto período de la Tabla Periódica [17-20].

Como se dijo más arriba, la primera banda, con desdoblamiento, se puede asignar con certeza al estiramiento antisimétrico de las unidades $M^{II}O_4$. Las bandas restantes son más difíciles de asignar, aunque todas ellas seguramente son de origen complejo e involucran modos fuertemente acoplados. Como se discutió precedentemente para Nd_2BaCuO_5 , la deformación antisimétrica de las unidades cuadrado-planares probablemente se localice debajo de los 300 cm^{-1} . Por esta razón, podríamos admitir que, en los presentes casos, la intensa banda localizada alrededor de 270 cm^{-1} podría corresponder a ese modo.

Una comparación adicional con materiales similares, ver Tabla 4 y referencias [15,16,21] sugiere que la otra banda muy intensa, localizada en torno a los 350 cm^{-1} , podría asignarse a los poliedros NdO_8 . Esta banda aparece claramente desdoblada en varios materiales incluidos en la Tabla 4 mientras que en los presentes casos sólo aparece como un débil hombro sobre la banda principal.

Otro aspecto novedoso que se presenta en los espectros IR de los compuestos aquí estudiados es la aparición de una banda en la región espectral en torno a los 420 cm^{-1} , una zona en la que ningún otro material de tipo $Ln_2BaM^{II}O_5$ usualmente presenta bandas. Sólo en los oxohaluros de tipo $M_2CuO_2X_2$ hemos podido observar una banda semejante, y muy débil, alrededor de los 430 cm^{-1} .

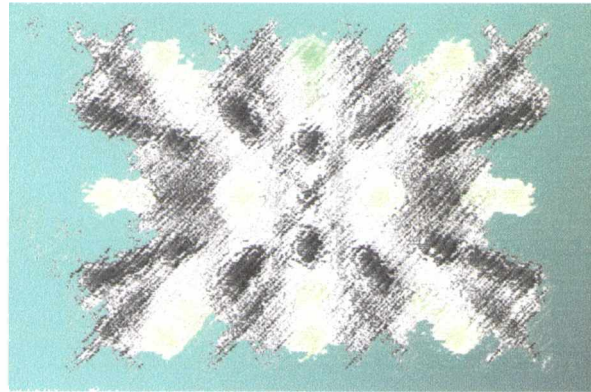
Finalmente, cabe consignar que los pequeños corrimientos espectrales que se observan al comparar los dos óxidos de Pd(II) son los habitualmente esperables para materiales isoestructurales conteniendo diferentes cationes lantánidos; esto es, ligeros desplazamientos de bandas equivalentes hacia mayores frecuencias al disminuir el volumen de las respectivas celdas unitarias [22].

Referencias

- [1] - S. Schiffler, H. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chemie* **523** (1985) 63.
- [2] - C. Michel, L. Er-Rakho, B. Raveau, *Rev. Chim. Miner.* **21** (1984) 85.
- [3] - C. Michel, L. Er-Rakho, B. Raveau, *J. Solid State Chem.* **39** (1981) 161.
- [4] - D. Dubé, B. Champagne, Y. Le Page, *Mater. Lett.* **8** (1989) 283.
- [5] - J. K. Stalick, W. Wong-Ng, *Mater. Lett.* **9** (1990) 401.
- [6] - S. Schiffler, H. Müller-Buschbaum, *J. Less-Comm. Met.* **128** (1987) 117.
- [7] - H. Müller-Buschbaum, Ch. Lang, *J. Less-Comm. Met.* **142** (1988) L1.
- [8] - S. Schiffler, H. Müller-Buschbaum, *Monatsh. Chem.* **117** (1986) 465.
- [9] - J. K. Burdett, J. F. Mitchell, *J. Amer. Chem. Soc.* **112** (1990) 6571.
- [10] - P.E. Werner, *Ark. Kemi* **31** (1969) 513.
- [11] - D. M. Adams, D. C. Newton, *Tables for Factor Group and Point Group Analysis*, Beckman-RIIC. Ltd., Croydon, 1970.
- [12] - D. M. Adams, *Coord. Chem. Rev.* **10** (1973) 183.
- [13] - K. K. Singh, P. Ganguly, J. B. Goodenough, *J. Solid State Chem.* **52** (1984) 254.
- [14] - K. K. Singh, P. Ganguly, *Spectrochim. Acta* **A40** (1984) 539.
- [15] - A. E. Lavat, E. J. Baran, *J. Mater. Sci. Lett.* **10** (1991) 470.
- [16] - A. E. Lavat, M. A. Trezza, E. J. Baran, *J. Mater. Sci. Lett.* **12** (1993) 923.
- [17] - E. J. Baran, en preparación.
- [18] - P. Pyykkö, J. P. Desclaux, *Acc. Chem. Res.* **12** (1979) 276.
- [19] - P. Pyykkö, *Chem. Rev.* **88** (1988) 563.
- [20] - J. B. Bersuker, *Electronic Structure and Properties of Transition Metal Compounds*, Wiley, New York, 1996, p. 255.
- [21] - S. L. Herr, K. Kamaras, D. B. Tanner, S. W. Cheong, G. R. Stewart, Z. Fisk, *Phys. Rev.* **B43** (1991) 7847.
- [22] - A. E. Lavat, M. Trezza, I. L. Botto, D.I. Roncaglia, E. J. Baran, *Spectr. Lett.* **21** (1988) 355.

Parte II

Capítulo 3



Estudio cristalográfico, espectros
vibracionales y propiedades magnéticas de
las dos formas polimórficas de $\text{Tm}_2\text{BaNiO}_5$

3.1 Introducción

El primer miembro de la familia de óxidos $\text{Ln}_2\text{BaNiO}_5$ fue descrito por Schiffler y Müller-Buschbaum [1] quienes sintetizaron el $\text{Nd}_2\text{BaNiO}_5$ como monocristal, determinando su estructura, que pertenece al sistema ortorrómbico, grupo espacial Immm . Los subsecuentes estudios [2-5] reportaron el mismo tipo estructural para otros óxidos, con $\text{Ln} = \text{Nd}$ a Tm . Como ya fuera mencionado la característica estructural sobresaliente es la existencia de cadenas monodimensionales de octaedros NiO_6 achatados que comparten un vértice a lo largo del eje a , como se muestra nuevamente en la Fig. 1a. Como resultado de esta inusual distorsión, la longitud de enlace Ni-O(axial) es muy corta, 1.87 Å en el caso del óxido de Y_2BaNiO_5 [6], generando muy interesantes propiedades físicas debido a que, como es esperable, hay un incremento en la interacción de superintercambio Ni-O(axial)-Ni . Esta distancia para el óxido $\text{Tm}_2\text{BaNiO}_5$, que aquí nos concierne, es de 3.765 Å [7]. En este sentido, ha sido reportada la existencia de fuerte interacción antiferromagnética, de primer orden, 1-D, a partir de los datos de susceptibilidad magnética medidos en el compuesto Y_2BaNiO_5 [6,8]. Aunque esta interacción de primer orden ha sido detectada para los diferentes óxidos $\text{Ln}_2\text{BaNiO}_5$, se encuentra fuertemente enmascarada por el paramagnetismo de los iones Ln(III) [6]. Sin embargo, las medidas de susceptibilidad magnética y los estudios de difracción de neutrones han revelado la existencia de acoplamientos antiferromagnéticos de tercer orden, 3-D, en ambas subredes de cationes lantánidos y de Ni(II) [6,7].

Por otra parte, los óxidos $\text{Ln}_2\text{BaNiO}_5$ ($\text{Ln} = \text{Yb, Lu}$) son isoestructurales y cristalizan, como se vio, en el bien conocido tipo estructural de las llamadas “fases verdes” que pertenecen al grupo espacial Pnma [10].

Aunque Tm(III) e Yb(III) tienen tamaños similares [11], las estructuras reportadas para los óxidos mixtos $\text{Ln}_2\text{BaNiO}_5$ que los contienen Immm y Pnma , respectivamente, son muy diferentes. Por esta razón se encaró una investigación de ambos compuestos, modificando la temperatura de síntesis con el objetivo de dilucidar la posibilidad que estos compuestos pudieran presentar dimorfismo. A efectos de caracterizar estructuralmente los compuestos para confirmar el dimorfismo se aplicaron técnicas difractométricas tanto de R-X como de neutrones.

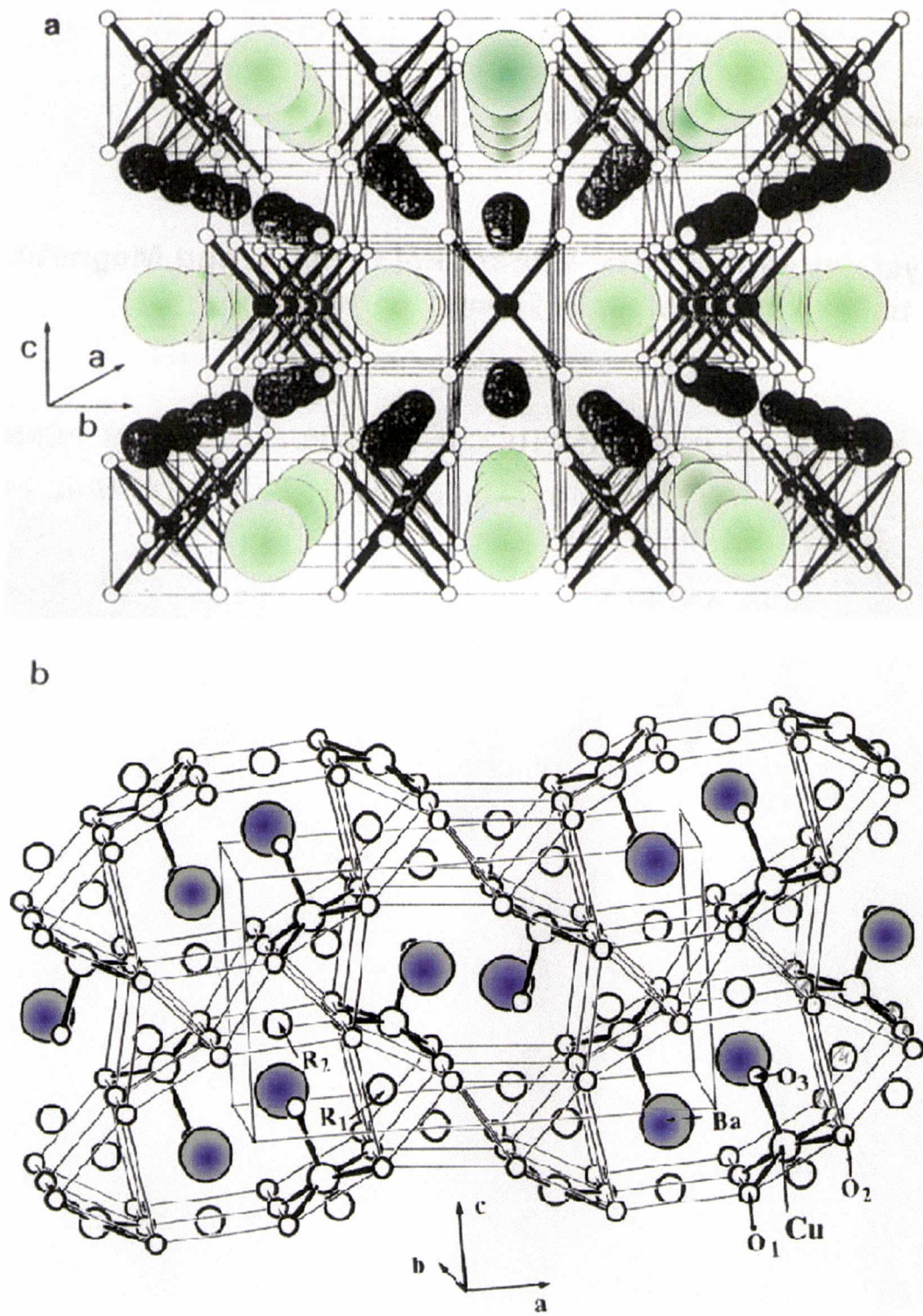


Fig. 1: a) Vista en perspectiva, a lo largo del eje a de $\text{HT-Tm}_2\text{BaNiO}_5$, mostrando las cadenas de octaedros NiO_6 achatados compartiendo vértices.

b) Estructura cristalina de $\text{LT-Tm}_2\text{BaNiO}_5$, mostrando las pirámides NiO_5 aisladas.

A partir de estos resultados, especialmente las medidas de difracción de neutrones, se reportó la existencia de una nueva fase de baja temperatura (LT) para el

óxido Tm_2BaNiO_5 que presenta el tipo estructural de las “fases verdes” con simetría ortorrómbica, grupo espacial $Pnma$.

Como parte de estas investigaciones, en este capítulo se presenta una completa caracterización fisicoquímica de la conocida fase de alta temperatura (HT) y la nueva forma de baja temperatura (LT), mediante técnicas de difracción de rayos X y espectroscopía vibracional infrarroja y Raman. Asimismo se encaró el estudio de las propiedades magnéticas de ambas fases.

3.2 Parte experimental

La forma de baja temperatura, LT- Tm_2BaNiO_5 , fue obtenida como polvo policristalino de color marrón-tabaco por calcinación al aire de la mezcla estequiométrica de los óxidos, de alta pureza, Tm_2O_3 (99.999%) y NiO (99.999%), y de $BaCO_3$ (R.A.); durante 24 hs. a 1000 °C. Se aplican subsecuentemente varios tratamientos térmicos a la temperatura 1200 °C, con interrupciones para realizar moliendas intermedias y mejorar la homogeneidad de la mezcla reaccionante. El sólido resultante es de color marrón tabaco y el difractograma de rayos X reveló que se trata de un compuesto isoestructural con Y_2BaCuO_5 [7].

El tratamiento térmico ulterior, al aire, a 1350 °C durante 12 hs., genera un polvo de color verde con la estructura del óxido Tm_2BaNiO_5 que ya se encontraba reportada [2]. El enfriamiento de esta forma de HT- Tm_2BaNiO_5 hasta 1200 °C no regenera la forma de LT- Tm_2BaNiO_5 , lo que implica que la fase de estructura $Immm$ permanece estable. En el caso del compuesto homólogo Yb_2BaNiO_5 el incremento de la temperatura de síntesis hasta 1450 °C, que es el punto de fusión del material, no induce ningún cambio estructural.

Los diagramas DRX fueron registrados utilizando un difractómetro Siemens Kristalloflex 810 y un goniómetro D-500 provisto de monocromador de grafito y radiación $Cu-K\alpha$. Los datos difractométricos fueron obtenidos aplicando el modo de barrido por pasos, con incrementos de 0.04° , siendo el tiempo de medida de 15 segundos por paso, en el rango angular $10^\circ < 2\theta < 120^\circ$. La información difractométrica fue analizada utilizando el método Rietveld mediante el programa FULLPROF [12]. Para eliminar la orientación preferencial se aplicó una función con perfil pseudo-Voigt.

Los espectros IR fueron obtenidos con un espectrofotómetro Perkin-Elmer 580 B utilizando la técnica de pastillas de KBr. Los espectros Raman fueron registrados con un espectrómetro multicanal X-Y Dilor, utilizando como línea de excitación la de 488-nm de un láser de Ar-ionizado.

Las medidas de susceptibilidad magnética fueron realizadas utilizando un equipo automático DSM8 basado en el método de Faraday en el rango de temperaturas 300-4.2 K. Se utilizó un campo magnético de 6.5 kG con $H \frac{dH}{dz} = 14.2 \text{kG}^2 \text{ cm}^{-1}$. El equipo se calibró utilizando como patrones $\text{Hg}[\text{Co}(\text{SCN})_4]$ y $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, sin realizar correcciones por diamagnetismo iónico.

3.3 Resultados y discusión

Datos cristalográficos

En las Figs. 2a y 2b se muestran los diagramas de rayos X, observado y calculado, para la nueva fase LT- $\text{Tm}_2\text{BaNiO}_5(\text{Pnma})$ y la ya descrita forma HT- $\text{Tm}_2\text{BaNiO}_5(\text{Immm})$ [2]. A partir del refinamiento utilizando el método Rietveld, aplicable a sistemas multifásicos, en ambas estructuras, se detecta un incremento en la proporción de óxido Tm_2O_3 sin reaccionar, para la forma HT, probablemente debido a la pequeña pérdida de NiO a alta temperatura, condiciones que son necesarias para poder sintetizar el óxido HT- $\text{Tm}_2\text{BaNiO}_5$. Concretamente la fracción de Tm_2O_3 sin reaccionar es de alrededor de 1 % y 0.5 % de NiO para la fase LT, en tanto que para la forma de HT estas proporciones son de 2 % y 0.5 %, respectivamente.

El refinamiento de las coordenadas atómicas, longitudes de enlace y parámetros de celda, que según este cálculo son $a=12.1939(2) \text{ \AA}$, $b=5.6555(1) \text{ \AA}$ y $c=6.9745(1) \text{ \AA}$, para la forma HT- $\text{Tm}_2\text{BaNiO}_5$. Los mismos están en completo acuerdo con los valores reportados previamente para esta fase [2,7].

La Tabla 1a muestra los parámetros estructurales refinados a partir de las medidas DRX para la nueva fase LT- $\text{Tm}_2\text{BaNiO}_5$ (se acompañan datos, en Tabla 1b, de la variante Immm [7]).

De acuerdo a lo que es esperable para esta estructura, y según los datos de Tabla 1 y lo que se aprecia en la Fig. 1, hay dos átomos de tulio en la celda unitaria asimétrica del óxido, los que se denominan Tm(1) y Tm(2), y están ubicados en dos prismas trigonales diferentes, monoapicadas, ligeramente distorsionadas, las que comparten

caras triangulares formadas por un O(3) y dos O(2). Estas unidades Tm_2O_{11} están conectadas mediante aristas, dando lugar a la formación de la red cristalina tridimensional, como ya fuera previamente mencionado en el Cap. 1, al momento de discutir las “fases verdes”, tal como lo muestra la Fig. 1b.

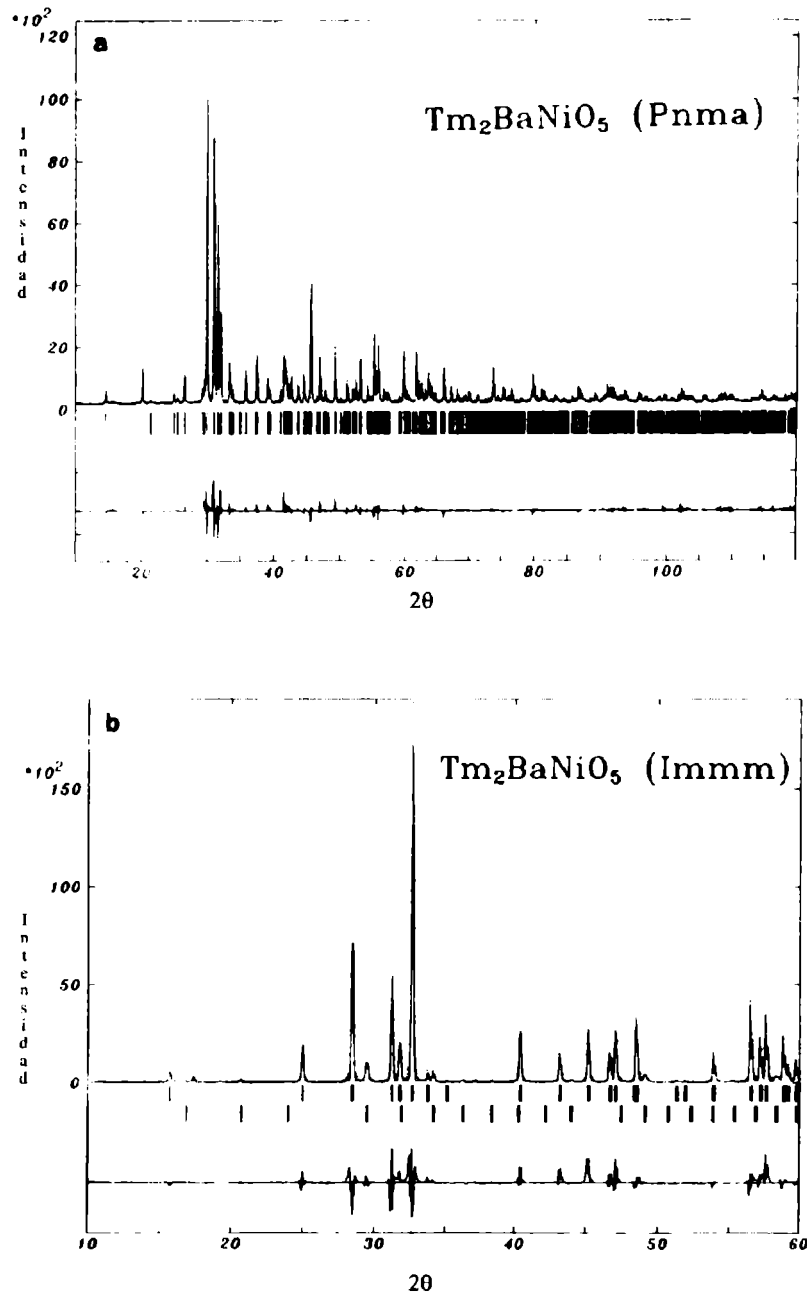


Fig. 2: DRX obtenido y calculado para ambas formas a) LT- Tm_2BaNiO_5 y b) HT- Tm_2BaNiO_5 a temperatura ambiente. Las marcas verticales muestran las posiciones de las reflexiones permitidas. La curva diferencia se representa en la base de las figuras. En b) las reflexiones permitidas para Tm_2O_3 se incluyen en en refinamiento como segunda fila de marcas verticales.

TABLA 1a

PARAMETROS ESTRUCTURALES de la variante de baja temperatura
 LT-Tm₂BaNiO₅. S.G. *Pnma* Z=4, a=12.2003(2) Å, b=5.65845(6) Å, c=6.9745(1) Å.

Atomo	Sitio	x/a	y/b	Z/c
Ba	4c	0.9038(3)	1	0.9227(5)
Tm(1)	4c	0.2930(2)	1	0.1244(5)
Tm(2)	4c	0.0735(3)	1	0.4005(4)
Ni	4c	0.6553(7)	1	0.699(1)
O(1)	8d	0.423(2)	-0.013(4)	0.180(3)
O(2)	8d	0.234(2)	0.507(4)	0.355(3)
O(3)	4c	0.094(3)	1	0.064(4)

Nota: Factor de temperatura global = 0.26(4) Å²; R_p=19.7, R_{wp}=20.2, R_{EXP}=9.61, χ²=4.40,
 R_b=8.23;
 No. de reflexiones=791

TABLA 1b [7]

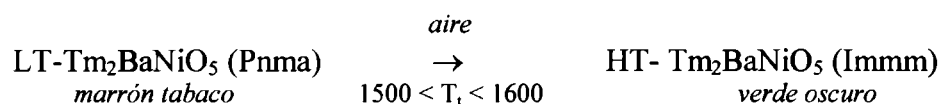
PARAMETROS ESTRUCTURALES de la variante de alta temperatura
 HT-Tm₂BaNiO₅. S.G. *Immm* Z=2, a=3.75128(4) Å, b=5.7214(1) Å, c=11.2456(2) Å.

Atomo	Sitio	x/a	y/b	Z/c
Ba	2d	0	½	½
Tm	4i	0	0	0.2032(1)
Ni	2b	½	0	0
O(1)	8l	½	0.2403(4)	0.1500(1)
O(2)	2 ^a	0	0	0

R_p=13.7, R_{wp}=13.2, R_{EXP}=8.96, χ²=2.16, R_b=4.08; No. De Reflexiones=159

El níquel está situado en un entorno piramidal de base cuadrada distorsionado, puesto que el O(3) en el vértice de la pirámide constituye la distancia Ni-O(3) más corta, alrededor de un 2% más corta que las restantes distancias Ni-O(1) y Ni-O(2), ubicadas en el plano basal. Mientras que en el caso de los óxidos isoestructurales Ln₂BaCuO₅, recordemos que esta distancia CuO(3) es aproximadamente un 10 % más larga que las otras cuatro Cu-O [13].

Los cambios estructurales que involucra la transición de fase de Tm₂BaNiO₅ entre las formas LT→ HT no tienen una explicación sencilla.



Los grandes desplazamientos de átomos pesados que se observan sugieren que el mecanismo que describe este cambio de fase es complejo. Cuando se comparan los datos cristalográficos de ambas formas polimórficas se encuentra que sólo la coordinación 7 se mantiene en el Tm(III), sin embargo el promedio de las distancias Tm-O de 2.31 Å en la forma LT pasa a ser algo superior (2.33 Å) en la fase de HT. Tanto para bario como para níquel el entorno de coordinación es distinto, y el arreglo tridimensional de los poliedros es marcadamente diferente en ambas estructuras, como ya ha sido discutido previamente. La transición de fase parece involucrar fuertes desplazamientos de átomos pesados como puede observarse comparando los muy diferentes valores obtenidos para las distancias Tm-Tm y Ni-Ni en ambas fases. Es oportuno remarcar que la “muy corta” distancia entre Ni-Ni en la forma de HT, cercana a 3.75 Å, cambia drásticamente para la forma de LT, tomando el valor próximo a 5.04 Å. En tanto que en el caso de la distancia Tm-Tm los valores reportados para la forma LT son ligeramente más cortos que en la forma HT. De la observación de los DRX a 1000, 1200 y 1350 °C surge que algunos picos significativos de la fase de HT son ya observables en el complejo diagrama obtenido a 1000 °C. Esta evidencia sugiere que habría por lo menos dos mecanismos posibles para la transición de fase, uno puede ser una transición de primer orden, fuertemente difusional, con un muy amplio rango de coexistencia de fases; el otro mecanismo posible implicaría una reacción en fase sólida que involucra a la fase metaestable HT en un paso intermedio [3].

Espectros vibracionales

El comportamiento vibracional también permite diferenciar sin ambigüedad las dos formas polimórficas de $\text{Tm}_2\text{BaNiO}_5$. A continuación se discuten brevemente los espectros vibracionales de ambas formas:

Fase de LT: El espectro IR de esta fase se muestra en la Fig. 3 y presenta las mismas características que las bien conocidas “fases verdes” $\text{Ln}_2\text{BaCuO}_5$ [14], que ya fueron reportadas y se discutieron en el Cap. 1, también para fases similares de Ni(II) y Co(II). A pesar de que en el presente caso la distancia Ni-O apical es ligeramente más corta que las cuatro ecuatoriales, en tanto que en las fases que contienen cobre se presenta la situación inversa, como fuera previamente mencionado; los espectros son prácticamente idénticos con la excepción de la inversión de intensidad entre los dos componentes de los dos primeros dobletes anchos e intensos, ubicados en $\text{Tm}_2\text{BaNiO}_5$ a ca. 500 y 400 cm^{-1} , respectivamente.



Fig. 3: Espectro IR LT- Tm_2BaNiO_5

En base a estos argumentos, previamente avanzados, se propone la siguiente asignación tentativa del espectro:

- El hombro débil ubicado en 595 cm^{-1} puede ser asignado al estiramiento Ni-O apical en virtud de ser este el enlace más corto y consecuentemente el más fuerte para el poliedro NiO_5 .

- El primer doblete ancho, con componentes a 501 y 451 cm^{-1} , puede representar los modos de estiramiento antisimétricos de las unidades NiO_4 en el plano basal.

- Las restantes bandas son más difíciles de asignar. Seguramente se trata de modos fuertemente mezclados, que incluyen la deformación de las unidades NiO_5 , acopladas con los modos vibracionales de los otros poliedros metal-oxígeno presentes en la estructura cristalina. Estas bandas se localizan en 400 , 389 , 332 , 291 (sh), 251 y 210 cm^{-1} .

- El espectro Raman de esta modificación cristalina, aunque en este caso no tiene tan buena resolución como en el caso de los compuestos conteniendo cobre, muestra, también, gran similitud con los espectros de estos materiales.

Fase HT: El espectro IR está dominado una banda muy intensa de frecuencia inusualmente alta, ubicada por encima de 700 cm^{-1} , del mismo modo que en todos los materiales que poseen este tipo estructural, tal como se puede apreciar en la Fig. 4.

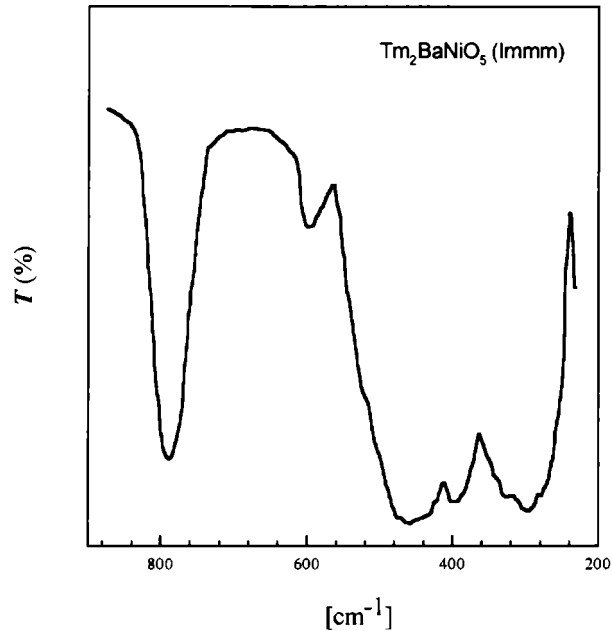


Fig. 4: Espectro IR de LT- $\text{Tm}_2\text{BaNiO}_5$.

El espectro Raman correspondiente a fases de esta clase (II) se discute ahora por primera vez y tal como lo demuestra este estudio también son muy característicos, al igual que los espectros IR analizados en el capítulo anterior. En la Fig. 5 se presenta este espectro para la forma HT- $\text{Tm}_2\text{BaNiO}_5$. Las frecuencias medidas en ambos espectros, IR y Raman, se comparan en la Tabla 2.

TABLA 2

COMPARACIÓN DE LOS ESPECTROS IR
Y RAMAN DE LA FORMA HT- $\text{Tm}_2\text{BaNiO}_5$
(valores en cm^{-1})

IR	Raman
786 mf	760 w, ancha
592 w	550 f
455 mf, ancha	460f
388 f	~390 md, ancha
292 mf, ancha	~310 mf, ancha
	170 mf
	120 mf

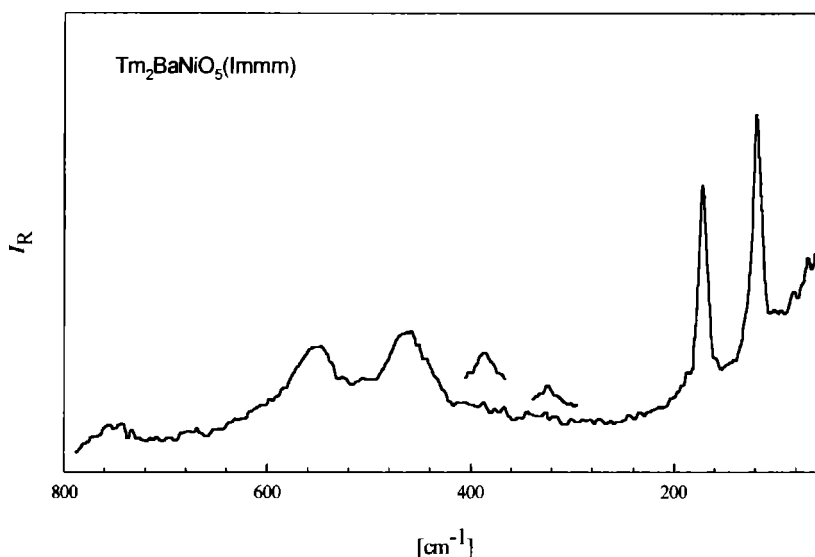


Fig. 5: Espectro Raman HT- Tm_2BaNiO_5

Teniendo en cuenta que los octaedros NiO_6 , que forman las cadenas, tienen 4 enlaces largos + 2 enlaces cortos, tal como se discutiera en el Cap. 1, la primera banda intensa en el espectro IR (786 cm^{-1}) puede adjudicarse al enlace Ni-O apical, corto y fuerte, reforzado por el efecto de acoplamiento a lo largo de las cadenas Ni-O-Ni-O-. En tanto que el modo Raman de más alta frecuencia es probablemente debido al estiramiento simétrico de los enlaces ecuatoriales NiO_4 del mismo poliedro. Las absorciones IR y picos Raman en la región desde 600 hasta 300 cm^{-1} pueden todas ellas probablemente deberse a movimientos acoplados de estiramiento y deformación de los dos tipos de enlace en este poliedro, combinados también en alguna medida con los otros enlace M-O.

Por otra parte el doblete intenso, de alta definición, ubicado debajo de 200 cm^{-1} , se asigna, en principio, a modos de los enlaces Tm-O, teniendo en cuenta el efecto de masa superior asociado al catión lantánido.

Comportamiento magnético de las formas LT y HT de Tm_2BaNiO_5

En las Figs. 6 y 7 se muestra la variación en la susceptibilidad magnética con la temperatura para las dos fases polimórficas de Tm_2BaNiO_5 , HT y LT, respectivamente. Como puede apreciarse la susceptibilidad de la variante LT- Tm_2BaNiO_5 sigue un comportamiento de acuerdo a la ley de Curie-Weiss en el rango de temperaturas entre $300-8\text{ K}$. El momento magnético experimental obtenido para Tm^{3+} , tomando en cuenta la contribución del níquel con $S=1$, es 7.53 MB concordante con el valor esperado para

el término 3H_6 de Tm^{3+} aislado [15]. Tanto la desviación negativa de la linealidad observada al representar χ^{-1} vs. T como el valor negativo de la constante de Weiss, -12.5 K, son atribuibles a efectos de campo cristalino, sin que esto implique necesariamente la existencia de antiferromagnetismo para explicar este comportamiento [16].

Precisamente la ausencia de ordenamiento antiferromagnético de esta forma LT, debajo de 1.5 K, está confirmada por estudios con difracción de neutrones [17]. Es pertinente hacer notar que la ausencia de acoplamiento antiferromagnético en Tm_2BaNiO_5 , tanto para la forma LT como para la variante isoestructural con las “fases verdes”, aparece como un comportamiento característico para Tm^{3+} , atribuible a su término fundamental en el campo cristalino [18].

En la Fig. 6 se muestra la variación de la susceptibilidad magnética con la temperatura para el óxido HT- Tm_2BaNiO_5 . Como puede observarse la susceptibilidad obedece la ley de Curie-Weiss entre 300-60 K, y el momento magnético que se obtiene es de 7.70 MB, en buen acuerdo con el valor esperado para Tm^{3+} .

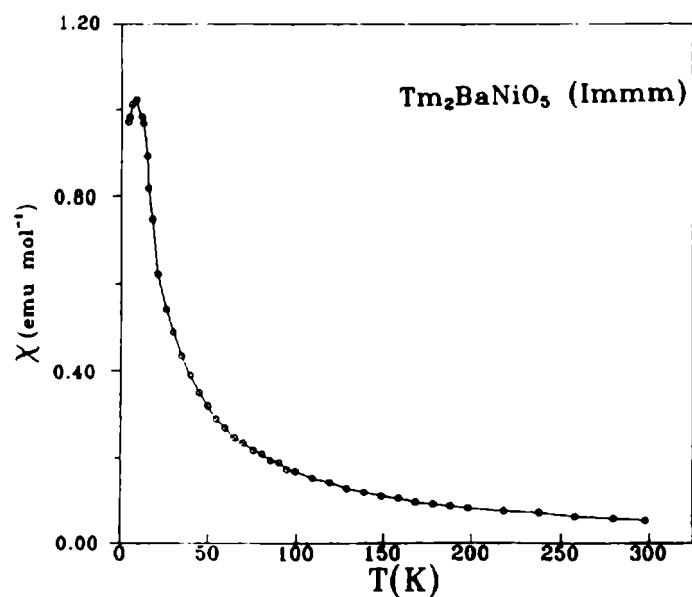


Fig. 6: Dependencia de la susceptibilidad magnética molar con la temperatura para HT- Tm_2BaNiO_5

Este comportamiento puede ser explicado considerando la estructura de esta variante polimórfica HT. Como lo muestra la Fig. 1a, y tal como fuera descrito previamente, la existencia de un arreglo de octaedros NiO_6 achatados unidos por el vértice, dando lugar a muy cortas distancias Ni-O-Ni, aumenta las interacciones de superintercambio 1D en la subred de níquel. Tal como se encuentra reportado estas

interacciones operan por encima de la temperatura ambiente en el caso del compuesto isoestructural Y_2BaNiO_5 [8].

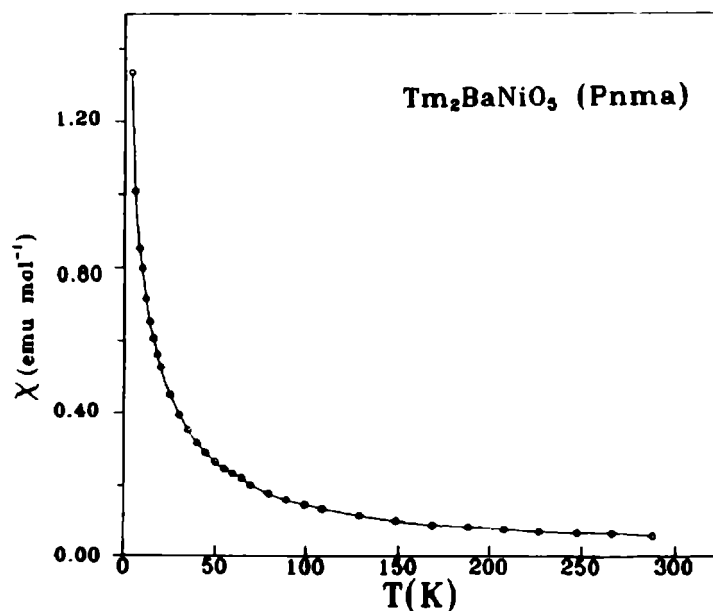


Fig. 7: Dependencia de la susceptibilidad magnética molar con la temperatura para LT- $\text{Tm}_2\text{BaNiO}_5$

En virtud que las distancias Ni-O-Ni, así como también su ángulo, se mantienen prácticamente constantes para todos los miembros de la serie isoestructural $\text{Ln}_2\text{BaNiO}_5$, es esperable que tales interacciones antiferromagnéticas 1D también actúen para esta forma HT- $\text{Tm}_2\text{BaNiO}_5$ aproximadamente a la misma temperatura, aunque puedan estar enmascaradas por la fuerte señal paramagnética debida a la contribución del ion Tm^{3+} . Esto explica la ausencia de la contribución del catión Ni^{2+} a la susceptibilidad debajo de 300 K, como se discutió antes. A 8.3 K se observa un máximo neto en la gráfica χ vs. T de la Fig. 6, el cual puede ser asignado a un ordenamiento antiferromagnético 3D, tanto en la subred de Ni^{II} como de Tm^{III} , lo que se encuentra confirmado, independientemente, en base a medidas de difracción de neutrones [17].

En resumen, las diferencias que exhibe el óxido $\text{Tm}_2\text{BaNiO}_5$ en el comportamiento magnético de las dos formas cristalinas HT y LT, son una consecuencia de la muy diferente estructura cristalina que puede adoptar el material. En el caso de HT- $\text{Tm}_2\text{BaNiO}_5$ la presencia de cadenas con muy cortas distancias Ni-O-Ni a 180° favorece la fuerte interacción de superintercambio que efectivamente se detecta. En el caso de la fase LT la trayectoria que hace posible estas interacciones en la subred

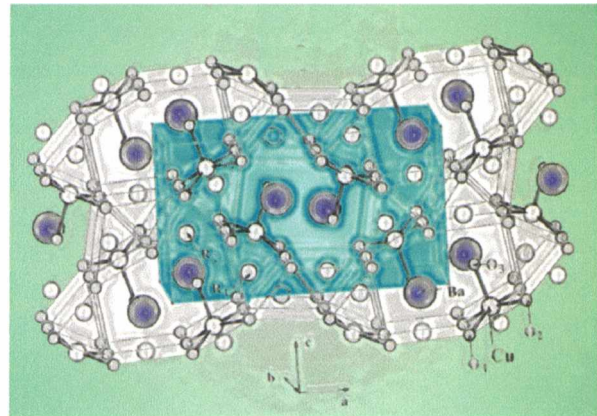
de níquel son más complejos, y al menos hay dos átomos de oxígenos que actúan como intermediarios que están involucrados en el superintercambio (Ni-O-Tm-O-Ni); además el ángulo que definen las posiciones relativas de los átomos de Ni es bastante distinto a los 180 ° que caracterizan a las cadenas de Immm, tal como se aprecia claramente en la Fig. 1b. Estos aspectos son los que justifican que las interacciones antiferromagnéticas se ponen en evidencia recién debajo de 1.5 K.

Referencias

- [1] - S. Schiffler, H. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chemie* **532** (1986) 10.
- [2] - S. Schiffler, H. Müller-Buschbaum, *Monatsh. Chem.* **118** (1987) 741.
- [3] - H. K. Müller-Buschbaum, C. Lang, *J. Less Common Met.* **142** (1988) L1.
- [4] - H. K. Müller-Buschbaum, I. Rüter, *Z. Anorg. Allg. Chemie.* **572** (1989) 181.
- [5] - J. Amador, E. Gutiérrez-Puebla, M. A. Monge, I. Rasines, J. A. Campá, J. M. Gómez Salazar, C. Ruiz-Valero, *Sol. State Ionics* **32-33** (1989) 123.
- [6] - J. Amador, E. Gutiérrez-Puebla, M. A. Monge, I. Rasines, J. M. Gómez Salazar, C. Ruiz-Valero, F. Fernández, R. Sáez-Puche, J. A. Campá, *Phys. Rev. B* **42** (1990) 7918.
- [7] - A. Salinas-Sánchez, R. Sáez-Puche, J. Rodríguez-Carvajal, J. L. Martínez, *Solid State Commun.* **78** (1991) 481.
- [8] - R. Sáez-Puche, J. M. Coronado, C. L. Otero-Díaz, J. M. Martín-Llorente, *J. Solid State Chem.* **93** (1991) 461.
- [9] - J. A. Alonso, J. Amador, J. L. Martínez, I. Rasines, J. Rodríguez-Carvajal, R. Sáez-Puche, *Solid St. Commun.* **76** (1990) 467.
- [10] - S. Schiffler, H. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chemie* **540/541** (1986) 243.
- [11] - R. D. Shannon, C. T. Prewitt, *Acta Cryst.* **B25** (1969) 925.
- [12] - J. Rodríguez-Carvajal, "Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction" *XVth Congress of the International Union of Crystallography*, Toulouse, 1990, p.127.
- [13] - R. Norrestam, M. Hjorth, J. O. Bovin, *Z. Kristallogr.* **183** (1988) 245.
- [14] - E. J. Baran, G. P. Cicileo, G. Punte, A. E. Lavat, M. Trezza, *J. Mater. Sci. Letters* **7** (1988) 1010.

- [15] - J. H. Van Vleck, "*The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*", Oxford University Press, Oxford (1965).
- [16] - P. Caro, J. Derouet, L. Beaury, E. Soulie, *J. Chem. Phys.* 70 (1979) 2542.
- [17] - A. Salinas-Sánchez, J. L. García-Muñoz, J. Rodríguez-Carvajal, R. Sáez-Puche, J. L. Martínez, *J. Solid State Chem.* 100 (1992) 201.
- [18] - J. L. García-Muñoz, comunicación privada.

Parte II
Capítulo 4



Espectros infrarrojos de óxidos mixtos

del tipo $\text{Ln}_2\text{BaCo}^{\text{II}}\text{O}_5$

4.1 Introducción

La familia de óxidos mixtos entre tierras raras y metales de transición de estequiometría Ln_2BaMO_5 (Ln =lantánido; M^{II} =Co, Ni, Cu, Zn) es muy ilustrativa de la multiplicidad estructural, asociada particularmente en relación al metal de transición. Siguiendo el enfoque del Cap. 1, pareció muy instructivo, centrar la atención en el entorno de coordinación de $\text{M}(\text{II})$, tomando en cuenta los análogos moleculares discretos que forman las unidades estructurales en sólidos extendidos. Los cuatro tipos estructurales en $\text{Ln}_2\text{BaM}^{\text{II}}\text{O}_5$ encajan en este enfoque pues el $\text{M}(\text{II})$ puede estar rodeado de un entorno de ligandos oxidicos conformando un arreglo tetraédrico, cuadrado planar, piramidal u octaédrico, y la adopción del tipo estructural aparece condicionada por los cationes $\text{Ln}(\text{III})$ y/o $\text{M}(\text{II})$ presentes en la red en cuestión [1].

Sin dudas, entre las cuatro estructuras citadas, la variante típica de las llamadas “fases verdes”, principal impureza en materiales superconductores de tipo $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [2,3], junto con la red que contiene cadenas octaédricas de cationes divalentes que presentan únicamente las fases que contienen cobalto y níquel; son los dos tipos estructurales que con mayor frecuencia se presentan en estos óxidos mixtos $\text{Ln}_2\text{BaM}^{\text{II}}\text{O}_5$.

En el Cap. 1 se incluyeron resultados relacionados a materiales conteniendo Co^{II} y pertenecientes al grupo estructural de tipo I. Además de las interesantes características magnéticas y espectroscópicas de los compuestos que se han descrito, durante el desarrollo de estos trabajos se encontró también un novedoso comportamiento estructural. De la observación de la información estructural de la Tabla 1, del citado Cap. 1 surge que, en el caso de los compuestos de $\text{Cu}(\text{II})$ y $\text{Zn}(\text{II})$ y para los lantánidos más voluminosos ($\text{La}(\text{III})$ y $\text{Nd}(\text{III})$) aparece una estructura diferente a la del resto de los materiales conteniendo esos cationes divalentes. Por otra parte en los óxidos conteniendo $\text{Ni}(\text{II})$, las estructuras diferentes aparecen para los lantánidos más pequeños ($\text{Yb}(\text{III})$ y $\text{Lu}(\text{III})$). Sin embargo este comportamiento no parece operar en el caso de las fases de cobalto, por cuanto, por ejemplo, en el compuesto de $\text{Er}_2\text{BaCoO}_5$, siendo que $\text{Er}(\text{III})$ posee tamaño intermedio entre $\text{Ho}(\text{III})$ y $\text{Tm}(\text{III})$, la estructura es diferente a la de los óxidos vecinos de idéntica estequiometría. Esta observación indujo a pensar que estos materiales también pudieran presentar dimorfismo, dependiente de la temperatura. Puesto que también interesaba caracterizar espectroscópicamente una serie lo más

completa posible de materiales conteniendo Co(II), se decidió investigar esta posibilidad para las fases $\text{Ln}_2\text{BaCoO}_5$, utilizando herramientas espectroscópicas.

La información disponible mostró que en estos materiales la estructura tipo I predomina para los lantánidos más pequeños [4,7], mientras que la de tipo II, para los más grandes [8,9] (ver Tabla 1, Cap. 1). Los óxidos pertenecientes al tipo I tienen coloraciones verdes, de variada intensidad, mientras que los del tipo II son de color marrón tabaco. Curiosamente las fases conteniendo Dy, Ho, Er y Tm pudieron obtenerse recientemente en ambos tipos estructurales, regulando adecuadamente la temperatura máxima durante la síntesis [6,10].

4.2 Síntesis y caracterización

Los óxidos de composición $\text{Ln}_2\text{BaCoO}_5$ (con $\text{Ln}=\text{Y}$, Dy-Lu) fueron sintetizados como materiales policristalinos por reacciones en fase sólida de mezclas estequiométricas de los óxidos Ln_2O_3 , CoCO_3 y BaCO_3 . Las mezclas fueron calcinadas, en corriente de argón, primero a $910\text{ }^\circ\text{C}$ y finalmente hasta $1200\text{ }^\circ\text{C}$, durante 12 horas, con dos o tres moliendas intermedias. En todos los casos, los productos obtenidos fueron de color verde y sus difractogramas de rayos X mostraron la presencia de la estructura típica de las “fases verdes” conteniendo Cu(II) (tipo I).

Notablemente, cuando se analizaron, en algunos casos, difractogramas de productos obtenidos luego del primer calentamiento, hasta $910\text{ }^\circ\text{C}$, se encontró evidencia de la existencia de otro tipo estructural, apareciendo como parte de un diagrama relativamente complejo los picos más intensos característicos del tipo estructural II. El color de estas fases era marrón y su posterior calentamiento las transforma en los materiales de color verde.

Estos hallazgos confirman la existencia de dimorfismo para varios de estos óxidos, concretamente para los que contienen Dy, Ho, Er y Tm, como ya había sido comprobado previamente en el grupo de trabajo de Sáez-Puche [6,10]. Nuestros estudios también confirmaron que es muy difícil obtener muestras totalmente puras de ambas modificaciones cristalinas. Todas ellas contienen siempre proporciones variables de la otra forma dimórfica. Solamente en el caso de $\text{Dy}_2\text{BaCoO}_5$ [10] fue posible obtener muestras prácticamente puras de ambas formas.

Los restantes óxidos conteniendo Co(II) y pertenecientes al tipo estructural II (Ln=Nd-Gd) fueron obtenidos de igual manera que la arriba descrita, trabajando a temperaturas de reacción cercanas a los 1200 °C.

Las medidas de los espectros infrarrojos fueron realizadas utilizando un aparato Nicolet Magna 550, barriendo un rango espectral que llega hasta 350 cm^{-1} , utilizando la técnica de pastillas de KBr.

4.3 Discusión de los espectros IR

Los espectros de dos ejemplos típicos de los óxidos conteniendo Co(II), $\text{Ho}_2\text{BaCoO}_5$ y $\text{Nd}_2\text{BaCoO}_5$, pertenecientes a cada uno de los dos tipos estructurales adoptados por estos materiales se muestran en la Fig. 1. Como es posible apreciar estos espectros son muy similares a los de los otros materiales que cristalizan en los mismos tipos estructurales, descritos en los capítulos anteriores. Tal como se desprende del análisis de los citados espectros, la espectroscopía IR constituye una excelente herramienta de caracterización fisicoquímica permitiendo una rápida y segura diferenciación entre ambos tipos estructurales, máxime teniendo en cuenta que los principales picos de difracción de rayos X de cada tipo se encuentran muy próximos y se superponen parcialmente.

La posición exacta de las bandas del espectro IR de los materiales de color verde pertenecientes al grupo espacial Pnma se muestra en la Tabla 1. Tal como se discutiera anteriormente [11], la banda débil de alta frecuencia ubicada alrededor de 560-570 cm^{-1} y el primer doblete intenso puede asignarse, con seguridad, a las vibraciones de estiramiento de las unidades piramidales CoO_5 virtualmente “puras”; en tanto que, las otras bandas se originan por los movimientos acoplados de todos los poliedros metal-oxígeno presentes en estas redes.

La Tabla 2 muestra las posiciones de las bandas medidas para los materiales de color marrón “tabaco” que pertenecen al tipo estructural de grupo espacial Immm. Tal como sucede en el caso de los materiales estructuralmente relacionados que contienen Ni(II) en lugar de Co(II) ya discutidos en capítulos anteriores, estos espectros están dominados por una banda intensa, de energía inusualmente alta, por encima de 700 cm^{-1} .

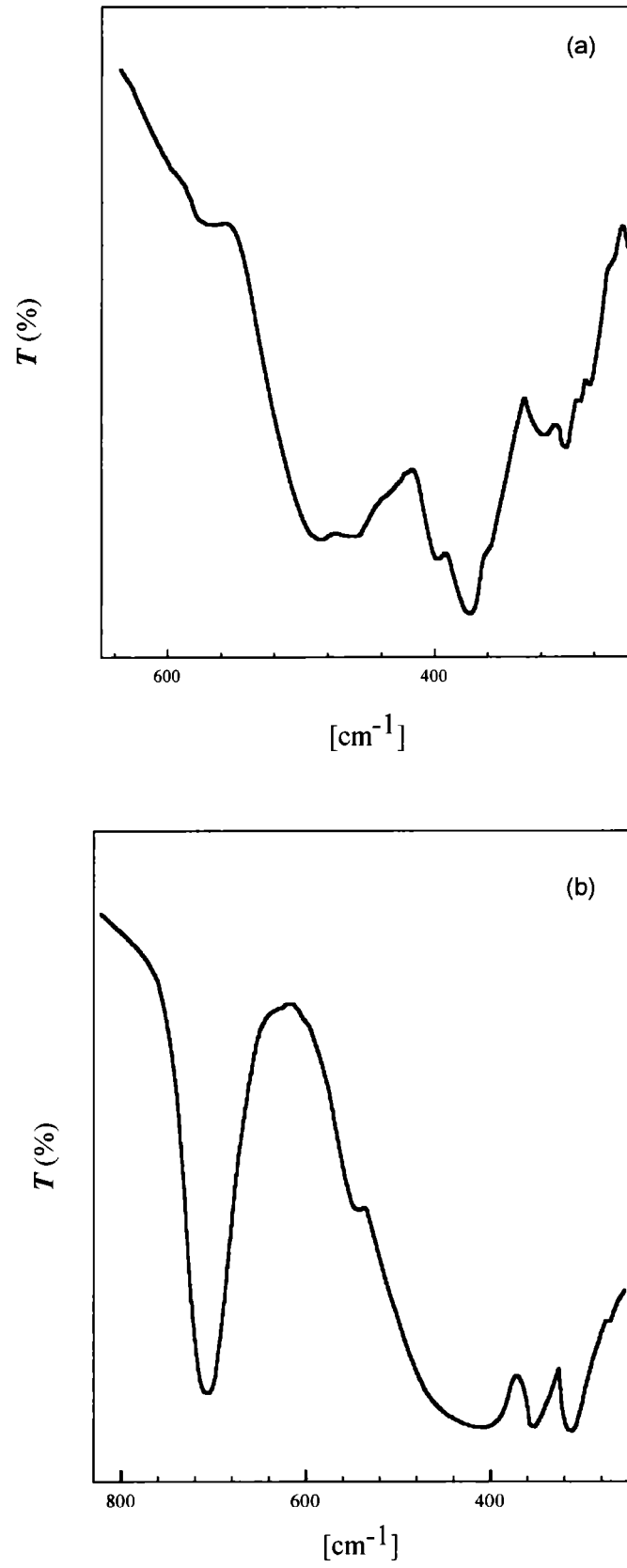


Fig. 1: Espectros FTIR de a) $\text{Ho}_2\text{BaCoO}_5$ y b) $\text{Nd}_2\text{BaCoO}_5$

TABLA 1

Frecuencias de los espectros IR de las fases “verdes” de Co(II) pertenecientes al grupo espacial Pnma, conteniendo grupos CoO₅

Material	Frecuencias de los espectros FTIR (cm ⁻¹) ^a							
Dy ₂ BaCoO ₅	567d	482f	450sh	393m	374mf	317m	304d	292sh
Ho ₂ BaCoO ₅	568d	482f	463m	397m	373mf	317m	302m	
Er ₂ BaCoO ₅	571d	492f	459mf	399m	374mf		304m	283d
Tm ₂ BaCoO ₅	570d	492sh	459mf	400sh	384mf		304m	281d
Yb ₂ BaCoO ₅	575d	500sh	460mf	398sh	357f	317m		274d
Lu ₂ BaCoO ₅	576d	507m	467f	410sh	388mf	315mf		294sh
Y ₂ BaCoO ₅	561d	492f	458f	402sh	380mf	312m		285d

^a mf=muy fuerte; f=fuerte; m=media; d=débil; sh=hombro

TABLA 2

Frecuencias de los espectros IR de las fases “tabaco” de Co(II) pertenecientes al grupo espacial Immm, conteniendo cadenas Co-O-Co-O-

Materiales	Frecuencias en los espectros IR (cm ⁻¹) ^a				
Nd ₂ BaCoO ₅	708mf	552md	394mf	356f	311f
Sm ₂ BaCoO ₅	734mf	559d	407mf	364f	316mf
Eu ₂ BaCoO ₅	745mf	561md	404mf	370f	319f
Gd ₂ BaCoO ₅	756f	565m	416mf	368f	322mf
Dy ₂ BaCoO ₅	776f	575m	414mf	370f	322f

^a mf=muy fuerte; f=fuerte; m=media; md=muy débil; d=débil; sh=hombro

Esta banda corresponde a la vibración de estiramiento de los enlaces Co-O apicales de las cadenas octaédricas. Llama la atención que siendo los enlaces Co-O apicales algo más largos que los ecuatoriales igualmente el modo de vibración asignable a este enlace se ubica a la más alta frecuencia, sin embargo este hecho refuerza adicionalmente la asignación anteriormente propuesta ya que demuestra que los acoplamientos M-O-O- son importantes en el refuerzo de esta vibración.

La segunda banda en orden decreciente de frecuencia, que se aprecia muy débilmente en los espectros, puede relacionarse al estiramiento simétrico de los enlaces CoO_4 ecuatoriales. La tercera de las bandas, muy intensa y ancha, por encima de 400 cm^{-1} , seguramente tiene un origen complejo pero incluye los correspondientes estiramientos antisimétricos de los mencionados enlaces ecuatoriales.

Puesto que por todas las razones expuestas la primera banda de estiramiento es la más característica y probablemente constituye la única vibración “pura” de los octaedros CoO_6 , es útil para correlacionar su posición con una de las características estructurales de estos materiales, de manera similar a lo realizado previamente con las fases de Ni(II) . Como es posible apreciar en la Fig. 2, es posible establecer una relación directa entre este modo de estiramiento y el volumen de la celda unitaria, de manera tal que se produce un refuerzo en la energía del enlace Co-O apical conforme disminuye el tamaño de la celda unitaria.

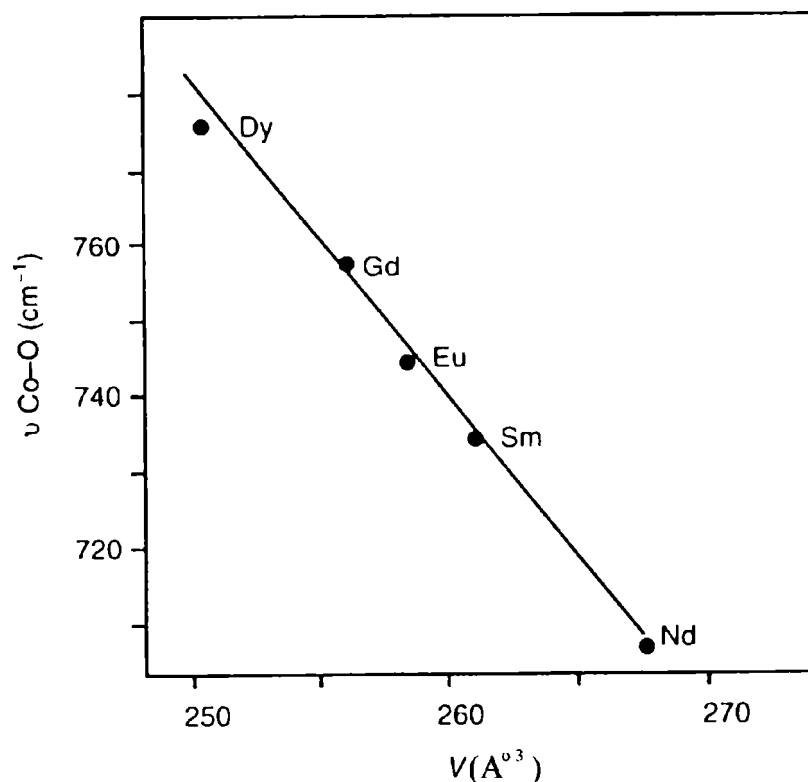


Fig. 2: Correlación entre la frecuencia de estiramiento de los enlaces Co-O apicales y el volumen de celda en los materiales de tipo Immm.

Además, el cuidadoso análisis de los datos espectroscópicos de las Tablas 1 y 2 permite apreciar que existe una tendencia similar para la mayoría de las bandas del

espectro IR. Casi todos los valores de frecuencias al compuesto de Y(III), también se ubican muy próximos a los correspondientes al $\text{Ho}_2\text{BaCoO}_5$, en total acuerdo con la semejanza en las dimensiones de la celda unitaria entre ambos compuestos [6]. Este comportamiento es el mismo que ya ha sido detectado en las series isoestructurales de compuestos de lantánidos anteriormente estudiados.

Referencias

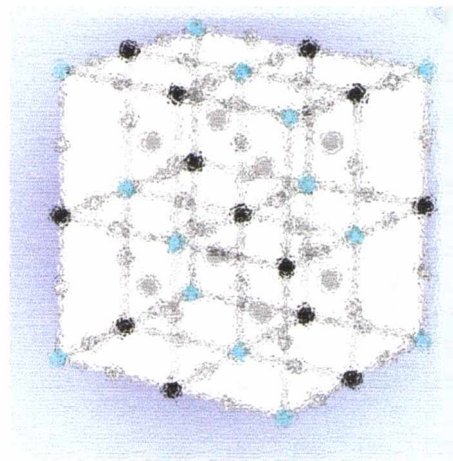
- [1] - J. K. Burdett, J. F. Mitchell, *J. Amer. Chem. Soc.* **112** (1990) 6571
- [2] - R. M. Hazen, L. W. Finger, R. J. Angel, C. T. Prewitt, N. L. Ross, H. K. Mao, C. G. Hadidiacos, *Phys. Rev. B* **35** (1987) 7328.
- [3] - F. S. Galasso, *Perovskites and High Temperature Superconductors*, Gordon and Breach, New York, 1990.
- [4] - H. Mevs, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chemie* **573** (1989) 128.
- [5] - H. Mevs, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chemie* **574** (1989) 172.
- [6] - R. Sáez-Puche, J. Hernández-Velasco, F. Fernández, *Solid State Ionics* **63/65** (1993) 922.
- [7] - J. Hernández-Velasco, A. Salinas-Sánchez, F. Fernández, R. Sáez-Puche, *J. Alloys Compounds* **203** (1994) 15.
- [8] - J. Hernández-Velasco, A. Salinas-Sánchez, R. Sáez-Puche, *J. Solid State Chem.* **110** (1994) 321.
- [9] - J. Hernández-Velasco, R. Sáez-Puche, J. Rodríguez-Carbajal, E. García-Matres, J. L. Martínez, *J. Alloys Compounds* **207/208** (1994) 257.
- [10] - J. Hernández-Velasco, R. Sáez-Puche, *J. Alloys Compounds* **198** (1993) 63.
- [11] - E. J. Baran, G. P. Cicileo, G. Punte, A. E. Lavat, M. A. Trezza, *J. Mater. Sci. Letters* **7** (1988) 1010.

PARTE III

**Sustratos oxídicos de superconductores de
alta T_c y materiales relacionados**

Parte III

Capítulo 1



**Comportamiento estructural
y espectroscópico de perovskitas complejas**

1.1 Introducción

Con la aparición de superconductividad por encima de la temperatura del nitrógeno líquido surge la necesidad de desarrollar tecnologías capaces de procesar estos nuevos materiales cerámicos, los que como tales son frágiles y quebradizos, para su conformado en forma de alambres o cables, para líneas de alimentación, y la fabricación de piezas especiales o dispositivos, entre otros.

La sensibilidad de las propiedades superconductoras al estado de un material es muy pronunciada. Factores como el recocido, trabajado en frío, homogeneidad, densidad de dislocaciones y la presencia de átomos como impurezas y otros centros de dispersión, son proclives de modificar la temperatura crítica y las propiedades magnéticas de un material específico. La configuración de la muestra ha pasado a ser un parámetro importante que controla el comportamiento superconductor. Así es que nuevas propiedades superconductoras han sido encontradas al trabajar con los materiales en forma de multifilamentos o de películas delgadas. Estas configuraciones fueron desarrolladas para proveer soluciones a los requerimientos en proyectos de ingeniería avanzados como los de fusión nuclear, hidromagnetodinámica, almacenamiento de energía magnética, motores y generadores AC y DC, líneas de transmisión de potencia AC y DC, etc. [1].

Cuando se trabaja con superconductores cerámicos la principal desventaja es la falta de ductilidad y que por ende no es posible la deformación plástica, ante la ausencia de planos de deslizamiento que propaguen la distorsión. Sin embargo las películas delgadas, típicamente de un espesor del orden del micrón, depositados sobre un sustrato adecuado, pueden ser utilizadas en numerosas aplicaciones, solucionando en parte los inconvenientes citados. Además de las aplicaciones prácticas, las películas superconductoras son útiles para realizar medidas físicas básicas, tales como densidad de corriente crítica, flux-pinning, etc.

Las películas pueden ser preparadas exitosamente por técnicas específicas: CVD (*e*-beam evaporation, multilayer evaporation), sputtering iónico, MBE (molecular beam deposition) y PLD (deposición láser). La cuestión es encontrar el sustrato adecuado para la aplicación.

Las diversas técnicas de deposición requieren un sustrato que puede ser un monocristal de SrTiO_3 o LaGaO_3 , entre otros materiales; sobre los que es posible crecer excelentes films de YBaCuO . Por ejemplo, para llevar a cabo la deposición una pastilla de YBaCuO es evaporada mediante un láser de alta potencia (comúnmente un láser pulsante de excímero) o depositado por sputtering. El cristal de sustrato normalmente orientado, por ejemplo (100) SrTiO_3 , se mantiene a unos 700 °C. También durante el crecimiento es preferible la presencia de una atmósfera de oxígeno para incrementar la reactividad química y mejorar las propiedades. Comúnmente se utiliza un recocido "in situ" para obtener películas que presenten corrientes críticas más altas [2].

Los métodos de obtención de películas pueden ser genéricamente divididos en dos categorías según la fuente de deposición sea única o múltiple. Es difícil que la composición sea uniforme en un área amplia del depósito cuando se usan métodos de fuente múltiples, debido principalmente a dos problemas, por un lado las trayectorias de los átomos metálicos pueden superponerse en el plano de deposición y además la velocidad relativa de deposición de cada fuente debe mantenerse constante durante el proceso entero para obtener una adecuada composición de la película superconductora. Es por ello que en general son preferidos los métodos de fuente única. Concretamente, el método de deposición por láser pulsante (pulsed laser deposition-PLD-), a partir de una fuente única es el más simple, accesible y de bajo costo en comparación con la mayoría de las otras técnicas. De allí su gran difusión.

Esta técnica fue utilizada con anterioridad para obtener depósitos de películas de semiconductores y dielécticos. En condiciones prácticas la técnica de evaporación láser permite obtener depósitos de estequiometría cercana a la de la fuente o target. En el caso de un depósito de los nuevos materiales cerámicos superconductores luego de un tratamiento de recocido en oxígeno, el film recupera las propiedades superconductoras, mostrando resistencia cero, dependiendo la temperaturas de transición del sustrato sobre el que se efectúa el depósito, pudiendo tener este un espesor entre 2000-7000 Å (en un experimento típico se obtuvieron los valores: 86 K sobre SrTiO_3 , 82 K sobre ZrO_2 y 75 K sobre Al_2O_3) [3].

La reducción en la temperatura de transición que ha sido observada por algunos autores; por ejemplo Kamigaki y col. reportaron para una película de YBaCuO depositada sobre (100) SrTiO_3 una resistencia cero a 89 K, atribuible a tensiones elásticas [4].

Un esquema simple del dispositivo utilizado para estos fines se muestra en la Fig. 1. En general, las películas obtenidas a temperaturas bajas no tienen buena adherencia sobre el material del sustrato. También el lento enfriamiento desde la temperatura más alta del proceso hasta la temperatura ambiente durante varias horas es esencial. Las medidas de una película de YBaCuO desarrollada sobre (100) SrTiO₃, (la temperatura del sustrato fue de 450 °C durante la deposición), de 3000 Å de espesor, exhibe resistencia cero a 93 K y el valor de densidad de corriente crítica es de 1×10^4 A/cm² a 77 [3].

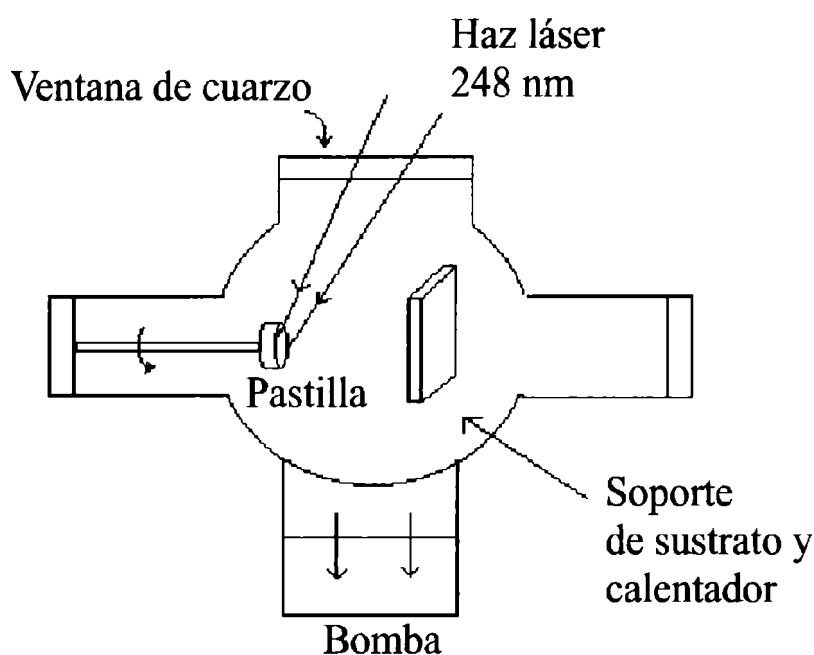


Fig. 1: Diagrama esquemático para la deposición de cerámicos superconductores sobre un sustrato

Los numerosos estudios realizados desde los inicios del surgimiento de los materiales superconductores de alta T_c sobre variados sustratos muestran características eléctricas diferentes, siendo varias las influencias del sustrato sobre la película: el desfase en los coeficientes de expansión térmica provoca grietas, la reacción en la interfase cambia la composición y del desfase entre ambos retículos resultan cristalitas de diferentes tamaños. Puesto que las películas deben ser recocidas a altas temperaturas, las rajaduras formadas durante los ciclos térmicos destruyen la percolación necesaria para la superconductividad. Además la interdifusión entre película y sustrato crea una capa “muerta” en la interfase. Los depósitos realizados sobre (100) SrTiO₃, bajo idénticas condiciones de procesamiento, exhiben diferencias en el

comportamiento superconductor. Son necesarias bajas temperaturas de procesamiento para obtener resistencia cero a temperatura alta sobre la mayoría de los sustratos y la preparación de películas muy delgadas ($<1000 \text{ \AA}$). Debido a que el desfasaje reticular entre YBaCuO y SrTiO₃ es de un pequeño porcentaje, la película superconductora resulta orientada respecto del sustrato [3].

Se han reportado algunos inconvenientes con los depósitos de YBaCuO sobre un sustrato con estructura de espinela. Una película de este material superconductor depositada por la técnica de "spray" de plasma sobre MgAl₂O₄, inicialmente homogéneo y no-superconductor, muestra rajaduras luego del tratamiento térmico de recocido necesario para recuperar las propiedades superconductoras [5].

Las fracturas en un cerámico superconductor son debidas a la diferencia en los coeficientes de expansión térmica- α - entre depósito-sustrato, independientemente de la técnica aplicada para desarrollar el depósito. Por medidas dilatométricas se sabe que el valor de α promedio de YBaCuO es 13.6×10^{-6} , medido entre 100-700 °C, un valor bastante alto para un material cerámico y más parecido al de una aleación metálica o al acero (14×10^{-6}). En depósitos de YBaCuO realizado sobre espinela (8×10^{-6}), obtenidos por la técnica de "spray" por plasma, aparecen rajaduras luego del recocido [6].

Es importante conocer las medidas del coeficiente anisotrópico de expansión térmica, para conseguir que la expansión térmica del material superconductor y del soporte se encuentren en fase (o que el desfasaje sea tolerable sin acarrear mayores problemas en la morfología de la película superconductora). Se encuentran reportados, en base a medidas de DRX, los valores de α , según el eje c , los que van desde 19×10^{-6} hasta $25 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$; en tanto que, según los ejes a y b , se ubican entre 12×10^{-6} y $22 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, para el rango térmico 400-800 °C, debajo de 400 °C los valores son muy bajos [7].

La técnica de sputtering iónico fue otro de los métodos ampliamente utilizados para obtener films de varios tipos de materiales cerámicos superconductores sobre numerosos sustratos, tales como silicio, zafiro, (006)Al₂O₃, (200)MgO y también SrTiO₃ [8,9].

Las mejores películas de YBaCuO tienen un espesor típico $\leq 1 \mu\text{m}$ y el eje c se encuentra perpendicular a la cara (100) del sustrato, es decir que la dirección c es la de crecimiento y entonces la corriente fluirá en el plano de la película, paralela a los planos Cu-O (es decir en el plano ab). El crecimiento también puede llevarse a cabo de manera que el eje c se encuentre en el mismo plano de la película. Con un razonable control de

la técnica de crecimiento se pueden diseñar varias alternativas. Tomando algunas ideas de la tecnología de semiconductores se han obtenido superestructuras, en las que capas de dos materiales superconductores diferentes se repiten según una secuencia, sin degradación de la superconductividad en las interfases. También se han logrado otras secuencias del tipo superconductor-aislador.

En depósitos policristalinos, en los que el eje c tiene orientación aleatoria, la densidad de corriente crítica es menor que en el monocristal. Esto se puede mejorar cuando la película se encuentra orientada en el plano ab , pues en este plano la J_c es mayor. La alta densidad de corriente de una buena película es lo que lo hace práctico el dispositivo en el que se aplique. Debido a la falta de ductilidad el material debe ser depositado en la forma final que requiera la aplicación de gran escala o el dispositivo de pequeña escala [2].

Es bien conocido que en el caso de estructuras de capa múltiple de materiales semiconductores, obtenidas por crecimiento heteroepitaxial, el desfase reticular (misfit) considerablemente grande, puede ser acomodado coherentemente debajo de un espesor de capa crítico. Esto es posible pues las capas con parámetros más altos se encuentran en compresión biaxial mientras que las de parámetro menor experimentan tensión biaxial. La tensión inducida por modificación estructural puede influenciar significativamente las propiedades electrónicas y ópticas de los materiales semiconductores. Como ha sido ampliamente demostrado los materiales superconductores presentan una amplia variación en las propiedades a partir de sutiles cambios en la microestructura y la composición. El crecimiento de multicapas con tensión mecánica provee una oportunidad para diseñar artificialmente las propiedades de los materiales. En este sentido un ejemplo muy interesante fue el reporte por primera vez del crecimiento de una película de multicapa con tensión, formada por capas alternadas de YBaCuO , un superconductor por huecos, y del llamado NCCO, de fórmula $\text{Nd}_{1.83}\text{Ce}_{0.17}\text{CuO}_x$, un superconductor electrónico, sobre (100) SrTiO_3 como sustrato, por la técnica de láser pulsante. El resultado es un strain coherente debido a la compresión biaxial de las capas tetragonales de $\text{Nd}_{1.83}\text{Ce}_{0.17}\text{CuO}_x$, compensada por la tensión biaxial en las capas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ por lo que resulta una remoción de la distorsión ortorrómbica resultando las celdas isotrópicas ($a=b$) en el plano basal. También quedó demostrado que, dependiendo de la concentración de oxígeno cualquiera de las dos capas puede ser superconductora en la película, siendo posible que la superconductividad sea inducida debido a sutiles cambios en la estequiometría de

oxígeno o al ordenamiento cuando los dos óxidos, con diferentes afinidades por el oxígeno, se ponen en contacto en este tipo de microestructura [4].

Las técnicas sencillas, originalmente aplicadas, luego se fueron perfeccionando hasta metodologías tan sofisticadas como, por ejemplo, ALL-MBE (Atomic layer by layer molecular beam epitaxy) basada en la idea de desarrollar, de forma ingenieril, la microestructura del material a partir del control cinético del proceso de síntesis química a nivel atómico. El grupo de Bozovic y col. demostraron que pueden ser crecidas estructuras laminares heterogéneas complejas, con superconductores de Bi, sobre un sustrato adecuado, en las que cada capa exhibe propiedades superconductoras cercanas a las intrínsecas, de gran utilidad para estudiar el transporte de corrientes superconductoras en sistemas multicapa, el diseño de junturas Josephson, entre otras múltiples aplicaciones [10-12].

El descubrimiento de superconductores de alta T_c , basados en estructuras tipo perovskita, ha generado una verdadera ebullición en el área de crecimiento de cristales, ya sea de monocristales o de películas, mediante técnicas de epitaxis. Esto se debe a la creciente aplicación de estos nuevos materiales en dispositivos electrónicos y circuitos. Sin embargo debe tenerse en cuenta que para llevar a cabo exitosamente el crecimiento epitaxial se debe disponer del sustrato adecuado. El principal requerimiento, independiente del dispositivo superconductor en cuestión, es que el sustrato sea un dieléctrico con propiedades exactamente conocidas [13].

Hasta el momento un número considerable de compuestos cerámicos ha sido utilizado como soporte sobre los que se ha realizado el depósito de películas superconductoras. El primer material utilizado para tal fin, como se dijo, fue el SrTiO_3 . Como es bien conocido, el mismo posee un comportamiento eléctrico muy interesante pues se trata de un ferroeléctrico secundario o ferrobilétrico (es posible inducir polarización eléctrica por aplicación de un campo eléctrico). Sin embargo este material presenta una serie de desventajas. En primer lugar, los cristales del compuesto sólo pueden ser crecidos por el método de Verneuil, en razón de lo cual el tamaño es un factor condicionante; en segundo lugar la constante dieléctrica de SrTiO_3 es demasiado grande, limitando la utilidad de las películas crecidas sobre él. Además, el compuesto tal como se lo obtiene, tiende a reducirse por lo que deben realizarse tratamientos subsecuentes para oxidar totalmente el Ti^{3+} a Ti^{4+} y remover tensiones residuales [14].

Algunas perovskitas simples como LaGaO_3 , NdGaO_3 y LaAlO_3 , así como también los óxidos de magnesio y circonio, fueron también usados como sustratos.

Aunque estos materiales tienen ciertos inconvenientes: los óxidos LaGaO_3 y LaAlO_3 presentan una transición de fase entre la temperatura ambiente y la de crecimiento, en virtud de lo cual el sustrato resultante tiende a formar cristales gemelos [14]. Los óxidos ZrO_2 y MgO no presentan este tipo de problema, pero debido a su estructura y parámetros reticulares, poseen un desfase estructural considerable, dando películas con defectos reticulares adicionales que generan una dificultosa epitaxis.

Esto ha motivado, en los últimos años, una búsqueda constante de materiales alternativos y de nuevos sustratos con propiedades mejoradas. Un enfoque alternativo en cuanto a la selección de materiales aptos como sustratos de superconductores se orienta a disponer de materiales que tengan adecuada composición y estructura, preferentemente tipo perovskita, que no exhiban transición de fases en el rango térmico de procesamiento, que puedan ser crecidos aplicando un método ventajoso y ampliamente usado con fines técnicos, como el de Czochralski, y que no requieran de tratamientos posteriores.

La obtención de monocristales a partir de la técnica de Czochralski posee una serie de ventajas, entre las que pueden citarse [15,16]:

1) El proceso puede controlarse perfectamente en aras de producir una pieza de tamaño adecuado, regulando la velocidad con que se retira el cristal desde el fundido, el flujo de calor que entra y sale del sistema, entre otras variables, de modo muy simple. Esto permite obtener cristales con diámetro superior a 1 pulgada de diámetro.

2) El proceso tiene la ventaja de producir materiales que potencialmente tienen óptima calidad interna, desde el punto de vista de su alta pureza y máxima perfección, al generarse una estructura libre o casi libre de defectos.

3) La composición química de materiales más complejos es más fácil de controlar durante el proceso de formación del cristal.

Sin embargo hay una serie de consideraciones previas a tener en cuenta antes de aplicar una técnica de este tipo. Los requisitos críticos que deben reunir los materiales son los siguientes: 1) la composición del fundido debe ser congruente con la composición estequiométrica o cercana; 2) el punto de fusión del material debe ser inferior al de Pt o Ir, dependiendo de cual de los dos materiales esté fabricado el crisol; 3) si se usa crisol de Ir, el material debe ser estable en su punto de fusión en una atmósfera conteniendo no más de 3 % de O_2 ; 4) los constituyentes individuales deben poseer una baja presión de vapor a la temperatura de crecimiento; 5) el material no

deberá ser fácilmente reducible; y 6) no debe exhibir ninguna transición de fase que pueda resultar destructiva entre la temperatura ambiente y la temperatura de fusión [14].

Además de los requisitos básicos sobre la técnica de crecimiento, citados en los párrafos precedentes, hay requisitos específicos, inherentes a las características fisicoquímicas de los materiales, a considerar a fin de seleccionar un material que cumpla funciones como sustrato de superconductores. Entre los criterios multiatributo cabe mencionar: En primer lugar, el parámetro de celda del compuesto-sustrato debe ser lo más próximo posible al de la película superconductora para asegurar una razonable epitaxis. De acuerdo a este requisito es posible establecer un rango aceptable de parámetros de red desde aproximadamente 7.6 a 7.8 Å, en base al doble de la celda unitaria de perovskita simple, de tipo YBaCuO. En segundo lugar, como ya fuera mencionado, el material que cumpla función de sustrato debe tener una constante dieléctrica convenientemente baja prácticamente para la mayoría de las operaciones en dispositivos en los que se aplique tecnología basada en superconductores. En tercer lugar, es preferible que a consecuencia del desfasaje entre ambos retículos cristalinos, la película resulte en compresión con respecto al sustrato antes que en tensión. Finalmente, debe comprobarse que el sustrato no presente reactividad química con el material superconductor, a temperaturas altas, condiciones en las cuales en la mayoría de los casos se lleva a cabo el proceso de recocido.

En las décadas del '50 y '60 la búsqueda de nuevos materiales ferroeléctricos condujo al descubrimiento de un grupo grande de compuestos de fórmula general $A_2BB'O_6$ con estructura básica de perovskita o con pequeña distorsión. Así Filipev y Fesenko prepararon varios compuestos de este tipo con la combinación de cationes $A=Ba$ y $B=Fe, Mn, Y, La, Pr, Nd$ y Sm y $B'=Ta, Nb, Nd$, determinando los parámetros de celda y que se trataba, en todos los casos, de fases cúbicas. Galasso y colaboradores, en el marco de una investigación sobre compuestos aplicables a tecnología láser, estudiaron una serie de tipo $Ba(B_{1/2}Ta_{1/2})O_3$ con B =lantánidos. También Brixner examinó una serie similar de óxidos, $Ba(B_{1/2}Nb_{1/2})O_3$. La mayoría de estos compuestos fueron reportados como cúbicos, uno como tetragonal y otro como ortorrómbico [17].

Recientemente Brandle y Fratello han estudiado una serie amplia de composiciones de tipo $A_2BB'O_6$, las que serían posibles candidatos como sustratos. Los materiales conteniendo Ca o Sr como catión ocupando el sitio A^{2+} , y Al o Ga en combinación con Nb o Ta , en las posiciones de los cationes B y B' han demostrado poseer un punto de fusión congruente. Además los puntos de fusión son fácilmente

accesibles mediante técnicas de calentamiento rf convencionales y por ende es posible el crecimiento de cristales, mediante el método Czochralski [14].

Estas perovskitas “complejas” generalmente tienen la fórmula $A_2BB'O_6$ o $A_3B_2B'O_9$ y su estructura resulta del ordenamiento de los cationes que ocupan los sitios octaédricos B y B' en la celda unitaria primitiva de perovskita. Debido a la mayor complejidad de la celda unitaria, es posible generar una gran variedad de materiales y por ende sería posible producir una mayor progresión en los parámetros reticulares. Esta amplia flexibilidad permitiría diseñar un material que posea una interrelación ideal entre el parámetro de celda del sustrato y de la película superconductora.

A priori, es posible estimar el parámetro de celda promedio, utilizando el modelo de aproximación de esferas. En este tipo de redes, teniendo en cuenta los radios iónicos de Shannon y Prewitt [18,19] se puede calcular a_A y a_B de la siguiente manera:

$$a_A = 2 (R_A + R_O) / \sqrt{2}$$

$$\text{y } a_B = R_B + R_{B'} + 2 R_O$$

$$a_{prom} = (a_A + a_B) / 2$$

Siendo R_A , R_B , $R_{B'}$ y R_O los radios iónicos de los respectivos cationes y del oxígeno, a_A y a_B los parámetros de celda calculados en base a los cationes A y B y a_{prom} el parámetro de celda promedio calculado. Se ha estipulado que los valores determinados en base a este modelo son superiores en 2-3 % al valor real, por lo tanto pueden ser considerados como el límite superior en estas celdas pseudo-cúbicas. Así, por ejemplo, para una dada combinación BB', por ejemplo GaNb, la serie de óxidos $A_2\text{GaNbO}_6$ variando el tamaño del catión A, desde Ca, Sr a Ba, los a_{prom} , calculados siguen la progresión 7.97, 8.17 y 8.40, respectivamente. Efectuando idénticos cálculos con otras combinaciones adecuadas, dentro del rango tolerable para perovskitas, los resultados son similares. Teniendo en cuenta que los parámetros reticulares deseables, para un adecuado depósito epitaxial, están en el rango 7.6-7.8 Å y que los valores estimados teóricamente representan entre 2-3% en exceso, entonces, en apariencia, difícilmente alguna combinación de cationes BB' con Ba ocupando sitios tipo A, generará una red cristalina adecuada a los fines buscados.

A pesar de esto, numerosas perovskitas cúbicas y pseudocúbicas ordenadas, conteniendo Ba(II) han sido estudiadas en detalle, en los últimos años, en la búsqueda de materiales más ventajosos, demostrándose que poseen muy buenas propiedades dieléctricas, y no presentan reacciones secundarias con los materiales superconductores más tradicionales. Por tales razones compiten con ventajas con los materiales

usualmente aplicados como sustratos en dispositivos, como por ejemplo, en tecnología de microondas.

Entre las innumerables aplicaciones técnicas de cerámicos superconductores, su uso en dispositivos de microondas ha representado un área de acelerado progreso, en cuanto a la variedad y calidad de los dispositivos fabricados. La mayoría de estos dispositivos se procesan en forma de película, sobre la superficie de un soporte adecuado, debido a la naturaleza intrínsecamente frágil de los cerámicos. El principal requisito al momento de seleccionar el material más adecuado para una aplicación en microondas, como ya fuera mencionado, es que posea una constante dieléctrica y factor de pérdida convenientemente bajos.

Entre los materiales que convencionalmente se han estado utilizando a este fin se encuentran LaTiO_3 , y otras perovskitas simples ABO_3 , además de MgO , YSZ (circonia estabilizada), entre otros los que presentan algunas desventajas.

Dentro de este grupo de perovskitas complejas, recientemente surgidas como soportes alternativos para superconductores, se encuentra la familia de óxidos mixtos de fórmula A_2BSbO_6 , siendo $\text{A}=\text{Sr}, \text{Ba}$ y $\text{B}=\text{Sc}, \text{In}, \text{Ga}$; los que han mostrado un adecuado crecimiento epitaxial, como films delgados, de YBaCuO , utilizando el material en forma de discos mediante técnica de ablación láser pulsante (PLD), a temperaturas tan bajas como $600\text{ }^\circ\text{C}$. La mayoría de estos compuestos poseen constantes dieléctricas más bajas que las de los materiales más comúnmente usados. Los valores están en el rango 6.9 a 8.3, para los compuestos de Ba, y de 8.8 y 13.5, para los compuestos de Sr [13].

Otra área de interés surgida de la aplicación de materiales HTSC, en la que se requiere la fabricación de películas delgadas y gruesas sobre un soporte, es la referida a dispositivos electrónicos y circuitos como antenas, filtros y líneas de transmisión. Entre los sustratos comúnmente disponibles se encuentran Si, SiO_2 , Ge, Al_2O_3 , los que inevitablemente reaccionan con YBaCuO y BiSrCaCuO a la temperatura de procesamiento, reduciendo drásticamente la temperatura de transición de la película.

Hasta hace algunos años, el MgO , era dentro de los materiales más simples disponibles, el más apto para preparar dispositivos de microondas con ambos superconductores. Sin embargo este óxido forma una fase en la interfase MgO-YBaCuO , cuando la temperatura supera $700\text{ }^\circ\text{C}$, reduciendo la T_c considerablemente. En tanto que los depósitos desarrollados sobre MgO siempre contienen ambas fases de

superconductores de Bi, la forma de baja Tc-Bi(2212), de fórmula $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$, y de alta Tc-Bi(2223), de fórmula $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$.

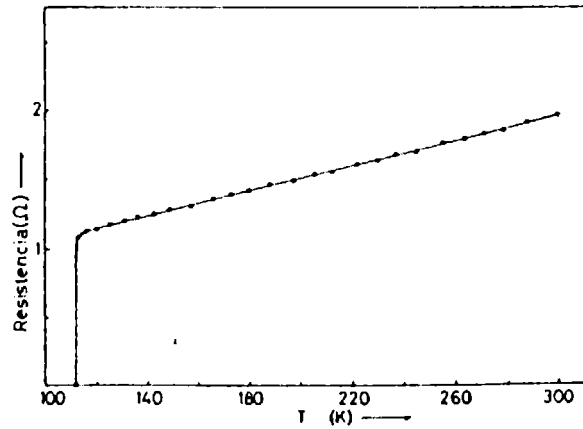


Fig. 2: Curvas Resistividad-Temperatura de un film grueso de YBaCuO depositado sobre $\text{Ba}_2\text{DySnO}_{5.5}$, (Adaptado de Ref. [20]).

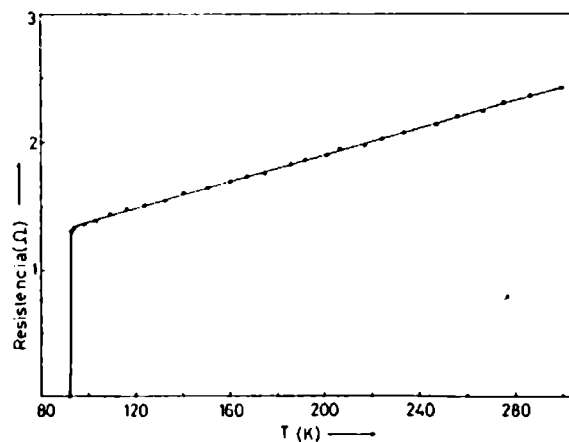


Fig. 3: Dependencia de la Resistividad con la Temperatura de un film grueso de Bi(2223) depositado sobre $\text{Ba}_2\text{DySnO}_{5.5}$, obtenido en similares condiciones, (Adaptado de Ref. [20]).

Koshy y colaboradores han trabajado intensamente en esta área desarrollando numerosos materiales alternativos, como reemplazo de MgO. El óxido mixto $\text{Ba}_2\text{DySnO}_{5.5}$, formulado de esta manera en virtud del estado de oxidación del Sn(IV), tiene estructura de perovskita cúbica ordenada ($a=8.52 \text{ \AA}$), y se sabe que es químicamente compatible con ambos superconductores citados, aún bajo condiciones drásticas. Los films de YBCuO sobre este material, obtenido mediante la (curiosa) técnica de "screen printing" (la suspensión del material superconductor en alcohol isopropílico se "tamiza" sobre el soporte) tienen resistividad nula a la $T_c=92 \text{ K}$ y

densidad de corriente crítica $J_c=3 \times 10^4$ A/cm² a 77K; idéntico desarrollo de Bi(2223) dio como resultado $T_c(0)=110$ K y $J_c=5 \times 10^3$ A/cm² a 77K. Las altas temperaturas de transición obtenidas se atribuyen a la ausencia de reacción química, aún a temperatura de recocido de 950 °C. Las curvas de resistividad se muestran en las Figs. 2 y 3. El material tiene una excelente adhesión consiguiéndose láminas de unos 10 μm y un punto de fusión congruente tal que puede ser crecido como monocristal a partir del fundido sin inconvenientes. Como es mecánicamente resistente se puede cortar en láminas delgadas de 0.5 mm. Por sus propiedades dieléctricas compite con el MgO [20].

Emparentada con este compuesto existe la variante conteniendo Y(III) en lugar de Dy(III), que fuera reportada por el mismo grupo. La fase $Ba_2YSnO_{5.5}$ fue descubierta durante la investigación del sistema $YBa_2Cu_3O_{7.8} - SnO_2$. Como se sabe uno de los parámetros críticos en cerámicos superconductores es la densidad de corriente y una alternativa es agregar deliberadamente impurezas elegidas al YBaCuO. Varias cosas pueden suceder: es posible que los aditivos queden como dopantes del sistema, que permanezcan como impureza o que reaccionen con la fase principal formando una nueva fase. La adición de SnO_2 al óxido superconductor tiene varios efectos beneficiosos aumentando la densidad de corriente y acelerando la captación de oxígeno, sin deteriorar la T_c . El óxido $Ba_2YSnO_{5.5}$ puede ser sinterizado como fase única no reactiva con YBCuO y cristaliza con estructura de perovskita cúbica del tipo citado. Tanto la constante dieléctrica como el factor de pérdida son suficientemente bajos, 10 y 0.5, respectivamente por lo cual es otro material que potencialmente puede ser utilizado en la preparación de películas de YBCO en dispositivos de microondas, similares a los mencionados [21].

También Koshy y colaboradores patentaron un nuevo sustrato cerámico, Ba_2SmNbO_6 , de características similares, con $T_c(0)=92$ K, totalmente compatible sobre YBCuO, como se aprecia en la Fig. 4, y densidad de corriente 2×10^5 A/cm² a 77 K, la que podría ser la $T_c(0)$ más alta reportada para películas gruesas de YBaCuO, obtenido por esta técnica, hasta el momento [22].

El mismo grupo determinó que el agregado de HfO_2 a $YBa_2Cu_3O_{7.8}$, durante el recocido a 950 °C, conduce a la formación de la fase $Ba_2YHfO_{5.5}$, un nuevo compuesto con estructura de perovskita. El material aunque es difícil de sinterizar, no presenta interacción química con el superconductor y posee constante dieléctrica dentro de un

rango adecuado, siendo apto para aplicación como sustrato en dispositivos de microondas [23].

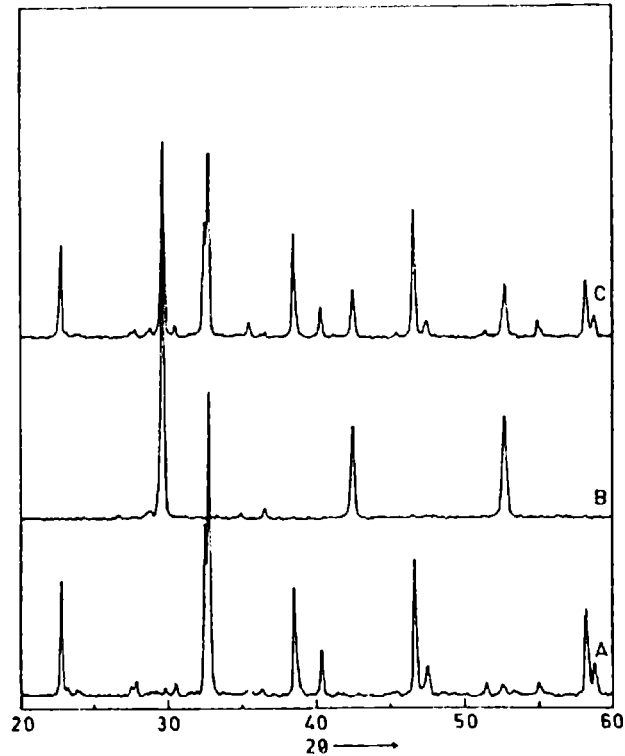


Fig. 4: DRX, mostrando la compatibilidad química del óxido $\text{Ba}_2\text{SmNbO}_6$ con YBaCuO a 950°C : (A) YBaCuO superconductor puro, (B) sustrato puro y (C) mezcla equimolar de $\text{Ba}_2\text{SmNbO}_6$ e YBaCuO calcinados durante 15 hs. (Adaptado de la Ref. 22).

Por lo expuesto, todos los materiales mencionados, y algunos más, han sido sintetizados y estudiados desde el punto de vista estructural y espectroscópico, con la idea de tener un conocimiento más profundo de sus propiedades fisicoquímicas, en virtud de la enorme importancia técnica de los mismos.

Particularmente en el caso de los compuestos de estaño se han investigado también los espectros Mössbauer de ^{119}Sn y se los discute en relación con ordenamiento de los cationes en esta estructura.

1.2 Parte experimental

La síntesis de estos materiales se llevó a cabo por el método cerámico convencional, calcinando mezclas estequiométricas de los respectivos óxidos metálicos

y/o carbonatos de los metales componentes de cada fase a muy alta temperatura. Se utilizaron reactivos de alta pureza, no inferior a 99.9% Aldrich o Sigma. En los casos necesarios se efectuó previamente el secado y control vía espectroscópica. El uso de nitratos de los metales alcalino-térreos, cuando estaban disponibles en la calidad necesaria, fue preferido sobre carbonatos de estos elementos, debido a su mayor facilidad de descomposición. En tal caso la mezcla se mantuvo durante unas 6 hs. a 750 °C, con el crisol tapado, para asegurar la completa descomposición de los nitratos. En algunos casos se realizaron duplicados de las preparaciones utilizando carbonatos y nitratos, sin que sea posible asegurar que el uso de alguno de los dos reactivos baje efectivamente la temperatura de reacción.

En términos generales la mayor dificultad en la síntesis de estos materiales refractarios es que se requieren temperaturas muy altas para llegar a la pureza buscada, en promedio superiores a 1400-1450 °C, cercanas al límite técnico del horno disponible en el laboratorio, por lo que se requirieron tiempos, en algunos casos, más prolongados para completar las reacciones. El aumento de reactividad y la posibilidad del sinterizado de las muestras se ve facilitado notablemente mediante el conformado de las mezclas en forma de pastillas para forzar el acercamiento entre las partículas. Para efectuar esta operación la mezcla finamente pulverizada se colocó en un molde de acero inoxidable, con cámara cilíndrica y se comprimió, con una prensa hidráulica de laboratorio a 5 ton/cm². Las pastillas resultaron de un espesor promedio de 2mm y 1 cm de diámetro. La reacción se efectuó siempre al aire. Todos los materiales, a medida que avanza la reacción y especialmente una vez que se inicia el proceso de sinterización, resultan muy duros y difíciles de moler. A pesar de ello se prefirió el uso de morteros de ágata en lugar de molino de laboratorio. Las moliendas intermedias resultan imprescindibles para facilitar el progreso de la reacción.

El control del avance de la reacción en fase sólida se realizó midiendo los DRX de porciones de las muestras luego de cada etapa de calcinación. La reacción se dio por terminada una vez que el diagrama de polvos obtenido resultaba indiceado. Como recipientes de reacción se utilizaron indistintamente crisoles o navecillas de platino o de alta alúmina. Los reactivos y condiciones detalladas de cada grupo de sustancias se indican a continuación de acuerdo a las referencias ya citadas.

- Síntesis de $A_2BB'O_6$, siendo $A=Ca, Sr$; $B=Al, Ga$ y $B'=Nb, Ta$: Se procedió de acuerdo al procedimiento indicado en forma general, partiendo de los óxidos de los metales designados B y B', prefiriéndose el uso de nitratos de Ca(II) y Sr(II). Luego

de asegurar la descomposición térmica de los reactivos, la temperatura fue elevada hasta 1100 °C y se calcinó durante 12 hs. Una vez molida, la muestra se calcinó a 1400 °C por otras 12 hs. Si el diagrama de rayos X aún mostraba fases múltiples, se repetía la molienda y se la sometía a un tratamiento de calcinación adicional más drástico, a 1500 °C, por 24 hs. Puesto que en estos compuestos se conocían los PF, la temperatura de sinterización fue estimada como $\sim 2/3$ PF. En el caso de los compuestos de Ga, las temperaturas de sinterización fueron efectivamente más bajas, entre 1250-1300 °C, en concordancia con puntos de fusión algo inferiores. Los materiales resultantes son de color blanco tiza a beige claro.

- En los óxidos, conteniendo magnesio, el procedimiento fue muy similar. En el caso de $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_6$, se partió de MgO, SrCO_3 y molibdato de amonio. Para obtener $\text{La}_2\text{MgTiO}_6$ y $\text{La}_2\text{MgGeO}_6$, se utilizaron TiO_2 -anatasa- y GeO_2 , respectivamente. El color de los óxidos es gris claro.
- Óxidos $\text{Ba}_2\text{YB}'\text{O}_6$, con $\text{B}'=\text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$ y $\text{Ba}_2\text{SmNbO}_6$ fueron obtenidos a partir de la mezcla estequiométrica de BaCO_3 , Y_2O_3 o Sm_2O_3 con los respectivos pentóxidos de V, Nb o Ta, según corresponda. La calcinación se llevó a cabo al aire, a 1200 °C, durante 20 hs. con tres moliendas intermedias. Luego el material fue repelletizado y sinterizado a 1350 °C, durante 15 hs. En el caso del compuesto Ba_2YVO_6 , la mezcla se calcinó de dos formas diferentes, en polvo o como pellet, de acuerdo a las condiciones especificadas para el material, según la literatura. El calentamiento se llevó a cabo durante 6 hs., en un rango de temperaturas entre 400-900 °C, al aire. De acuerdo a la información disponible, la reacción no se completa hasta 900 °C, pero por encima de esta temperatura se produce pérdida de vanadio. La tonalidad de los compuestos está en la gama del gris claro.
- Para obtener los óxidos mixtos de antimonio, de fórmula A_2BSbO_6 , $\text{A}=\text{Sr}, \text{Ba}$; $\text{B}=\text{Ga}, \text{In}, \text{Sc}$; se partió de SrCO_3 , BaCO_3 , Sb_2O_3 , Ga_2O_3 , In_2O_3 , Sc_2O_3 , todos reactivos de alta pureza. La mezcla estequiométrica se calcinó durante 15 hs. a 1100 °C, al aire y luego fue enfriada, dentro del horno, gradualmente hasta la temperatura ambiente. La sinterización se llevó a cabo a temperaturas entre 1300 y 1400 °C, dependiendo del compuesto, durante 20 a 24 hs. Los materiales resultan de tonos claros, desde blanco tiza a gris.
- Los compuestos de estaño, de composición nominal $\text{Ba}_2\text{LnSnO}_{5.5}$, con $\text{Ln}=\text{Y}, \text{Dy}, \text{Ho}$; se obtuvieron siguiendo el método cerámico, partiendo de BaCO_3 , SnO_2 , y los

respectivos óxidos de Y, Dy, Ho. El polvo resultante, convenientemente homogeneizado, se pelletiza y calcina, al aire, a 1200 °C, durante 20 hs. con dos o tres moliendas intermedias. El material calcinado se repelletiza para el tratamiento de sinterizado el que se lleva a cabo a 1300 °C, durante 15 hs., resultando una vez molido un polvo negro, o gris, en el caso de Y.

- Los óxidos $Ba_2YZrO_{5.5}$ y $Ba_2YHfO_{5.5}$, se sintetizaron en condiciones similares partiendo de la mezcla estequiométrica de óxidos y carbonatos, utilizando ZrO_2 o HfO_2 , según corresponda. Debido a la escasa capacidad de sinterización de los compuestos fue preciso prolongar el tratamiento térmico a 1350 °C, durante varios días, con numerosas moliendas intermedias; en lugar de agregar compuestos que actúen como aditivos aceleradores del proceso.

La pureza de las fases se controló, como se dijo, por difracción de rayos X. A estos fines se utilizó un difractómetro Philips, modelo PW 3710, con anticátodo de Cu, y monocromador de grafito, efectuando las medidas en condiciones de adecuada precisión. Los parámetros de celda fueron calculados por un procedimiento de cuadrados mínimos y refinados utilizando una versión modificada del programa original PIRUM de Werner [24].

Las medidas espectroscópicas implicaron el registro de los espectros vibracionales. Para ello se utilizó un equipo FTIR Nicolet, modelo Magna 550, con óptica de CsI, aplicando la técnica de pastillas de KBr. Las medidas fueron confirmadas suspendiendo las muestras en Nujol, registrando los espectros entre ventanas de KBr.

Los espectros Mössbauer de ^{119}Sn fueron obtenidos a 298 K aplicando un modo de aceleración constante con geometría de transmisión de scaler múltiple convencional. El desplazamiento isomérico fue referido a un estándar de CaSnO_3 . Para reducir la radiación y no resonante, proveniente de la fuente de $\text{Ca}^{119}\text{SnO}_3$ de 5 mCi, se utilizó un filtro de Pd de 50 μm . El ajuste de los espectros a curvas Lorentzianas se llevó a cabo con un programa no lineal de mínimos cuadrados.

1.3 Características estructurales

La red básica de perovskita, en óxidos de fórmula general ABO_3 (grupo espacial $Pm\bar{3}m$), derivable a partir de la estructura de ReO_3 , consiste en octaedros BO_6 que se unen compartiendo vértices. Una forma de visualizar la estructura es como un esqueleto

de octaedros BO_6 conectados por el vértice de tipo ReO_3 dentro de la cual se insertan los átomos A, aunque también cabrían otras descripciones; como por ejemplo átomos B insertados en un arreglo cúbico compacto de unidades AO_3 o aún átomos O insertados en una estructura tipo β de bronce AB. De cualquier forma el catión A voluminoso ocupa el centro de la celda elemental y una posición de coordinación 12 [15,25].

En una estructura de perovskita cúbica ideal, en la cual los átomos están en contacto, la distancia B-O es igual a $a/2$ y la distancia A-O es $\sqrt{2} (a/2)$, siendo a el parámetro de la celda unitaria. De acuerdo a esta relación geométrica sería válida la relación entre los radios iónicos $(R_A + R_O) = \sqrt{2} (R_B + R_O)$. Es poco probable que esta condición pueda ser satisfecha para cualquier combinación de A, B y C. En consecuencia, Goldschmidt encontró que la estructura tipo perovskita podía ser retenida aún cuando los compuestos no obedezcan exactamente esta relación, estableciendo el “factor de tolerancia”, t , como:

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

Por lo que se esperan estructuras cúbicas cuando el valor de t sea próximo a la unidad. Sin embargo también se encuentran estructuras de perovskita para valores inferiores de t ($\sim 0.75 < t \leq 1$). En tales casos la estructura se distorsiona a simetrías tetragonal, romboédrica u ortorrómbica. Hay tres tipos de desviaciones que aparecen cuando: $t > 1$ y el tamaño de B es ligeramente pequeño para satisfacer la coordinación BO_6 ; $t < 1$, pero B es suficientemente voluminoso para presentar coordinación 6 o $t > 1$ y B es suficientemente voluminoso como para coordinarse a 6 O [25].

En la primera clase, los cationes B son demasiado pequeños para formar un arreglo octaédrico y se desplazan de su centro en forma cooperativa, resultando una reducción de la simetría de la estructura. Este desplazamiento acarrea las especiales propiedades de cristales como BaTiO_3 que es un material ferroeléctrico con aplicaciones en electrónica pues la estructura es polar y la polaridad puede cambiar fácilmente por aplicación de un campo eléctrico externo.

En la segunda clase, los cationes A son ligeramente pequeños como para alcanzar coordinación 12 conformando un cubooctaedro y la red de tipo ReO_3 colapsa, reduciendo la longitud de enlace de algunos enlaces A-O en correlación con el “tilting” de los octaedros BX_6 conectados por los vértices que conforman el arreglo tridimensional. Como resultado de esta distorsión se generan cuatro familias estructurales, las que en los ejemplos más simples poseen una celda unitaria de tamaño

no mayor que $2 \times 2 \times 2$ veces la celda unitaria de perovskita cúbica. Con grupo espacial $Im\bar{3}$ (cúbica) en $\text{NaMn}_7\text{O}_{12}$, $R\bar{3}c$ (romboédrica) en LiNbO_3 , $Pnma$ (ortorrómbica) en LnFeO_3 y $I4/mmm$ (tetragonal) [25].

Hay un número grande de óxidos y fluoruros que cristalizan con estructuras relacionadas a perovskita, entre los que se encuentran importantes materiales oxídicos con comportamiento ferroeléctrico, tales como BaTiO_3 , ya mencionado, además de NaNbO_3 , KNbO_3 , NaTaO_3 y KTaO_3 , los que poseen estructura de perovskita distorsionada a temperatura ambiente y experimentan transición a la forma cúbica a temperatura elevada.

Este tipo estructural puede tolerar, además, vacancias en los sitios A y X, dando lugar a composiciones no-estequiométricas del tipo $A_{1-x}\text{BX}_3$ y también ABX_{3-x} . Ejemplos típicos son los bronce de tungsteno $A_x\text{WO}_3$ y la Brownmillerita $\text{CaFeO}_{2.5}$. Los óxidos con estructura de perovskita raramente exhiben no-estequiometría por exceso de anión. Las vacancias en los sitios de tipo B en óxidos son energéticamente desfavorables en perovskitas debido a la elevada carga formal y al pequeño tamaño de los cationes que ocupan estos sitios. De existir esta clase de vacancias, debe haber otro factor compensatorio como la covalencia B-O o la presencia de interacciones B-B.

Los materiales oxídicos que aquí nos ocupan pertenecen a un grupo grande de perovskitas de estequiometría compleja, conteniendo dos o más átomos metálicos en los sitios octaédricos de tipo B. Muchos de estos sistemas muestran un ordenamiento de los cationes en el sitio B generando superestructuras múltiples de la celda original de perovskita [26]. Hay dos categorías principales de este tipo de óxidos, $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$ y $\text{A}_3\text{BB}'_2\text{O}_9$, en las que B y B' poseen diferentes estados de oxidación, como ya se adelantó. Un ejemplo interesante de ordenamiento de sitios B generando una superestructura de perovskita en capas es la correspondiente a la red $\text{La}_2\text{CuSnO}_6$ [15].

1.4 Análisis de los resultados estructurales

Básicamente dos tipos de perovskitas complejas han sido estudiadas desde el punto de vista estructural y espectroscópico, las cuales poseen probadas propiedades como sustratos de materiales HTSC. Uno de estos tipos tiene fórmula general $\text{A}_2^{2+}\text{BB}'\text{O}_6$, con varias combinaciones posibles de cationes BB' ocupando los sitios octaédricos; en tanto que el otro se formula $\text{A}_2\text{B}^{2+}\text{B}'^{4+}\text{O}_6$. En ambos casos, el ordenamiento de los iones B y B' en los sitios octaédricos trae como consecuencia la

duplicación de la celda unitaria de la estructura básica de perovskita, tal como se puede apreciar en forma genérica en la Fig. 5.

Para estudiar los materiales de tipo $A_2^{2+}BB'O_6$ se han seleccionado los cationes $A = \text{Ca(II)}, \text{Sr(II)} \text{ y } \text{Ba(II)}$. Este grupo de compuestos puede ser subdividido en tres subgrupos, dependiendo del estado de oxidación de los cationes B. Fijando la carga del catión A en +2, entonces hay dos combinaciones posibles para el conjunto de cationes BB' , pudiendo ser +3 y +5 o +2 y +6. Dentro del primer grupo de sustancias con estructura de perovskita ordenada se han estudiado todas las combinaciones estequiométricas de Ca o Sr con Al o Ga y Nb o Ta; las otras series investigadas tienen fórmula general A_2BSbO_6 (siendo $A = \text{Sr}, \text{Ba}$ y $B = \text{Sc}, \text{In}$ o Ga), $\text{Ba}_2\text{YB}'\text{O}_6$ (siendo $B' = \text{V}, \text{Nb}$ o Ta) y $\text{Ba}_2\text{SmNbO}_6$. El único ejemplar del segundo grupo, con combinación de cationes +2 y +6, es el óxido $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_6$, ya que no es posible producir una red similar con Ca en lugar de Sr. También es posible alcanzar la estructura de perovskita con la combinación de cationes BB' +3 y +4, siendo en este caso la fórmula genérica para los compuestos $A_2BB'O_{5.5}$. En este caso se han estudiado las familias de composición nominal $\text{Ba}_2\text{LnSnO}_{5.5}$ (siendo $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Dy}, \text{Ho}$) y $\text{Ba}_2\text{YZrO}_{5.5}$ y el compuesto similar con Hf.

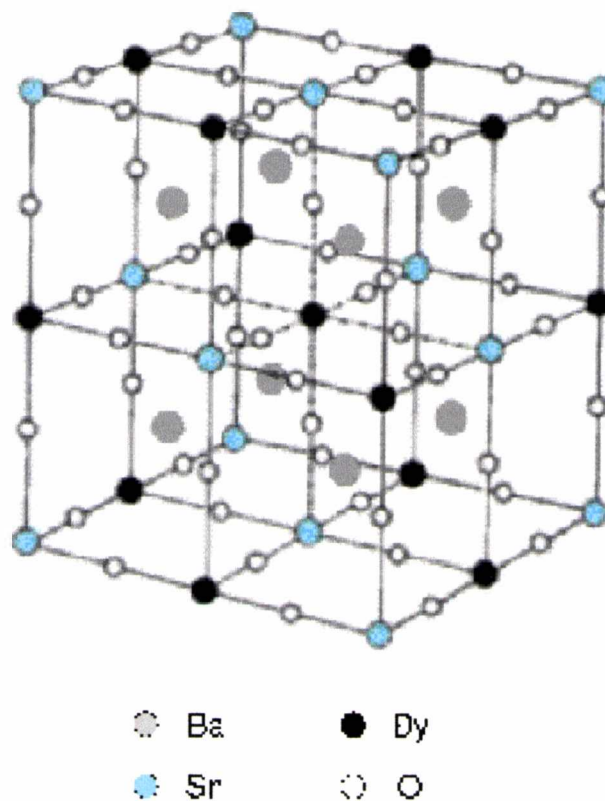


Fig. 5: Esquema de la estructura cristalina del óxido $\text{Ba}_2\text{DySnO}_{5.5}$ (Adaptado de la referencia [20]).

El otro grupo de materiales examinados implica la ocupación del sitio de tipo A por un catión trivalente, junto a la combinación de cationes divalente y tetravalente en la posición B. Dentro de estos materiales se ha seleccionado los compuestos $\text{La}_2\text{MgTiO}_6$ y $\text{La}_2\text{MgGeO}_6$, siendo el catión La(III) representativo de los lantánidos voluminosos.

Todas las fases sintetizadas fueron analizadas por DRX de polvos. Las medidas confirman en todos los casos la presencia de fases únicas con estructura de perovskita ordenada de simetría cúbica y con distorsión, pseudo-cúbica (tetragonal) o eventualmente ortorrómbica, como es posible apreciar en las Figs. 6-8, respectivamente. La presencia de líneas de superestructura en el DRX se muestra en la figura indicando el ordenamiento de la celda unitaria ABO_3 de perovskita en todos los materiales. El splitting de los picos pseudo-cúbicos es visible para $2\theta > 65^\circ$, como se aprecia en las figuras correspondientes para los ejemplares típicos.

En la Tabla 1, series A-D, se presentan los parámetros de celda calculados para todas las redes en base a la información de DRX. La determinación de las constantes de celda y el índice de los diagramas de polvos (Que se muestra directamente en las diagramas DRX respectivos) para compuestos representativos de cada simetría, se llevó a cabo mediante un programa de cálculo, versión adaptada del original PIRUM de Werner [24]. En la mayoría de los casos los parámetros de los materiales se encontraban reportados, pero en este trabajo se ha logrado ajustar los datos obtenidos, con medidas de adecuada precisión, y refinar los parámetros ya conocidos. En general hay muy buena concordancia en todos los casos con los valores de parámetros y tipo de red de la literatura.

Como es posible apreciar en las tablas correspondientes, las celdas de la serie $\text{Ca}_2\text{B}^{\text{III}}\text{B}'^{\text{V}}\text{O}_6$ son ortorrómbicas y en su gran mayoría las análogas de estroncio son cúbicas, salvo por los casos de los compuestos $\text{Sr}_2\text{GaSbO}_6$ y $\text{Sr}_2\text{ScSbO}_6$, y de la celda $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_6$ que son pseudo-cúbicos o más precisamente tetragonales. Los materiales pertenecientes al sistema $\text{Ba}_2\text{B}^{\text{III}}\text{B}'^{\text{V}}\text{O}_6$ son cúbicos, excepto la fase Ba_2YVO_6 , que presenta distorsión ortorrómbica. Ambos compuestos del sistema $\text{La}_2\text{MgB}'\text{O}_6$ (siendo $\text{B}' = \text{Ti, Ge}$) resultan de simetría ortorrómbica.

En forma global puede decirse que, independientemente de la estequiometría de la combinación de los cationes BB' y de su ordenamiento, las celdas de calcio son las más pequeñas, las de estroncio intermedias y las de bario las más voluminosas, en concordancia con el tamaño de los cationes que ocupan el sitio de tipo A, según $\text{Ca(II)} < \text{Sr(II)} < \text{Ba(II)}$. A su vez dentro de cada serie de compuestos $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$, el tamaño de la

celda está gobernado por el radio de los iones BB' ubicados en los huecos octaédricos, como veremos posteriormente.

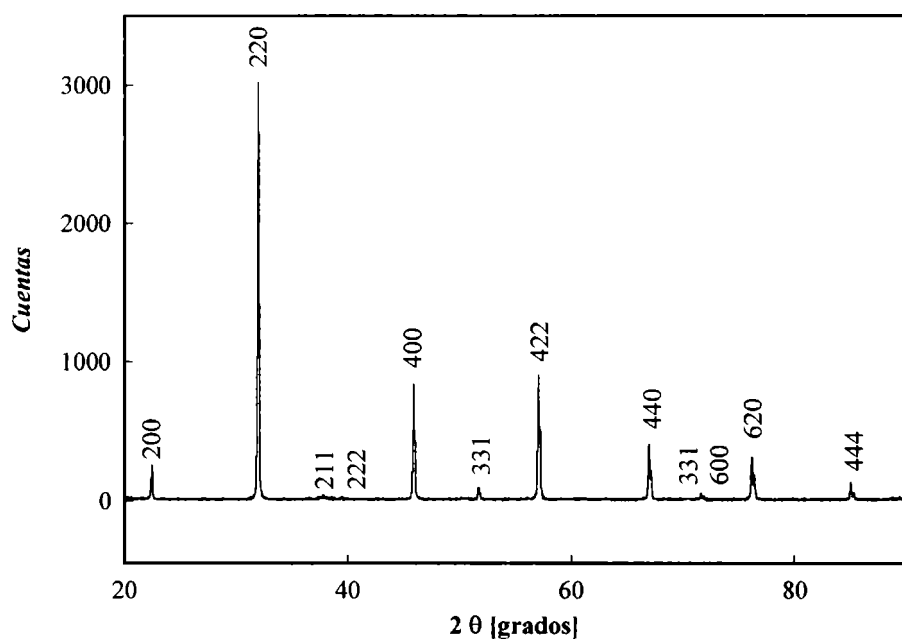


Fig. 6: DRX $\text{Sr}_2\text{GaNbO}_6$

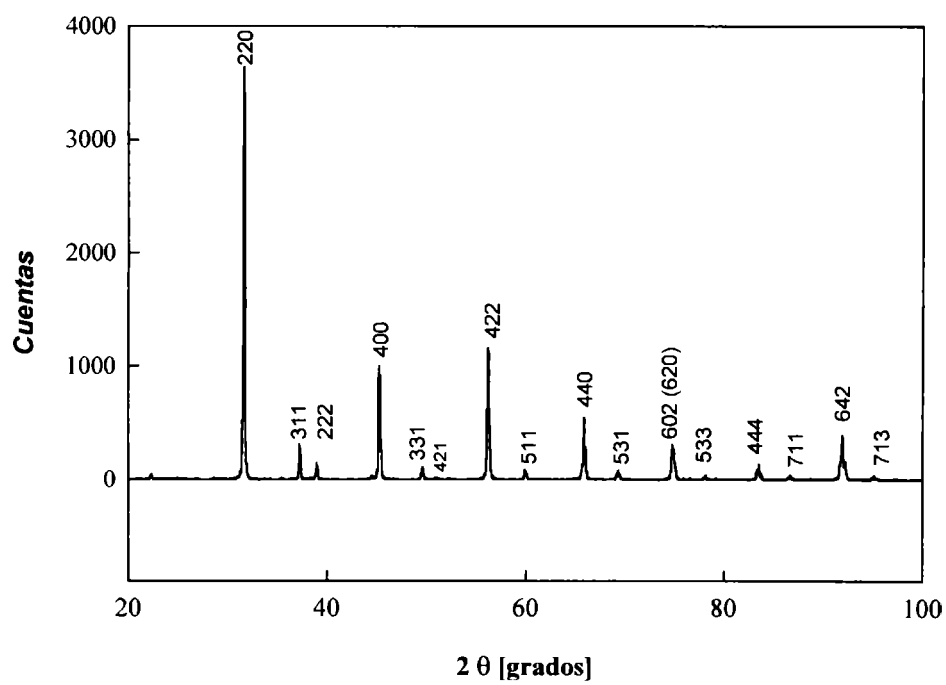


Fig. 7: DRX $\text{Sr}_2\text{ScSbO}_6$

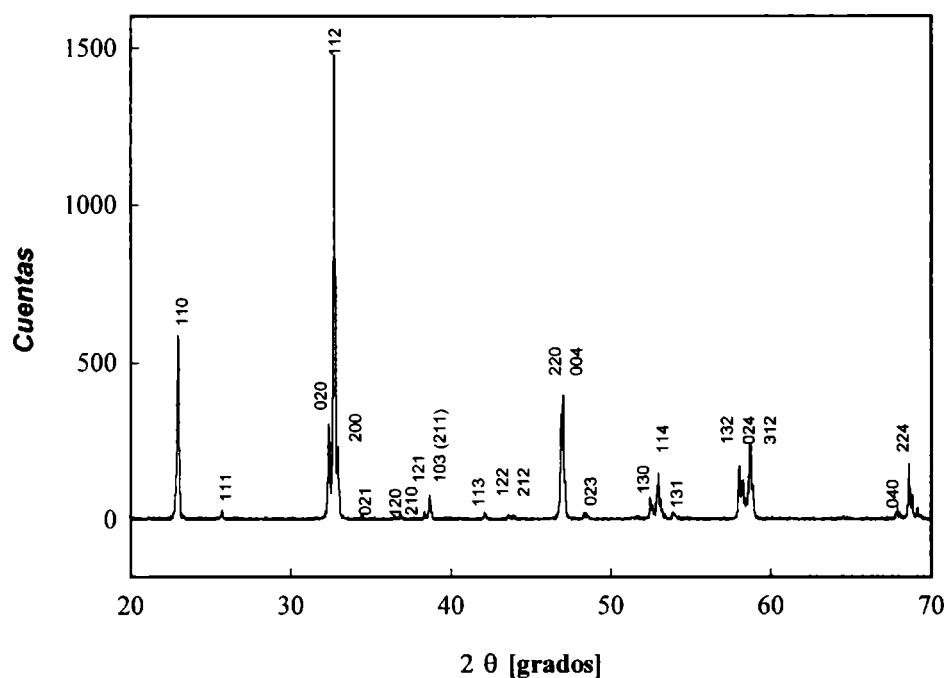
Fig. 8: DRX $\text{Ca}_2\text{GaNbO}_6$

TABLA 1

Serie A

Parámetros de celda de las perovskitas complejas $\text{A}_2\text{B}^{\text{II}}\text{B}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}\text{O}_6$, A=Ca(II)

Serie según catión ocupando sitio A	Compuestos	Tipo de celda	Parámetros reportados (Å) [13,14]	Parámetros observados (Å) (este estudio)
A=Ca(II)	$\text{Ca}_2\text{AlNbO}_6$	Ortorrónica	$a=5.377$ $b=5.421$ $c=7.624$	$a=5.376(3)$ $b=5.417(5)$ $c=7.628(7)$
	$\text{Ca}_2\text{AlTaO}_6$	Ortorrónica	$a=5.382$ $b=5.427$ $c=7.631$	$a=5.377(2)$ $b=5.415(5)$ $c=7.628(2)$
	$\text{Ca}_2\text{GaNbO}_6$	Ortorrónica	$a=5.441$ $b=5.498$ $c=7.724$	$a=5.433(2)$ $b=5.520(2)$ $c=7.722(9)$
	$\text{Ca}_2\text{GaTaO}_6$	Ortorrónica	$a=5.437$ $b=5.527$ $c=7.730$	$a=5.432(9)$ $b=5.512(1)$ $c=7.722(9)$

TABLA 1

Serie B

Parámetros de celda de las perovskitas complejas $A_2^{II}B^{III}B'^V O_6$, A= Sr(II)

Series según cación ocupando sitio A	Compuestos	Tipo de celda	Parámetros reportados (Å) [13,14]	Parámetros observados (Å) (este estudio)
	Sr_2AlNbO_6	Cúbica	$a= 7.795$	$a= 7.783(4)$
	Sr_2AlTaO_6	Cúbica	$a= 7.795$	$a= 7.787(1)$
	Sr_2GaNbO_6	Cúbica	$a= 7.895$	$a= 7.895(2)$
	Sr_2GaTaO_6	Cúbica	$a=7.898$	$a= 7.892(4)$
A=Sr(II)	Sr_2GaSbO_6	Pseudo-Cúbica (Tetragonal)	$a=7.860$ $c=7.910$	$a= 7.836(9)$ $c=7.904(4)$
	Sr_2ScSbO_6	Pseudo-Cúbica (Tetragonal)	$a= 8.019$ $c=8.063$	$a= 8.012(1)$ $c=8.055(3)$
	Sr_2InSbO_6	Cúbica	$a=8.096$	$a=8.091(9)$
	Sr_2MgMoO_6	Tetragonal	$a= 7.879$ $c=7.928$	$a= 7.880(9)$ $c=7.927(9)$

TABLA 1
 Serie C
 Parámetros de celda de las perovskitas complejas $A_2^{II}B^{III}B^{IV}O_6$ y $A_2^{II}B^{III}B^{IV}O_{5.5}$,
 A=Ba(II)

Series según catión ocupando sitio A	Compuestos	Tipo de celda	Parámetros reportados (Å) [7,20-23]	Parámetros observados (Å) (este estudio)
	Ba ₂ ScSbO ₆	Cúbica	<i>a</i> =8.196	<i>a</i> =8.194(1)
	Ba ₂ InSbO ₆	Cúbica	<i>a</i> = 8.269	<i>a</i> = 8.250(4)
	Ba ₂ YVO ₆	Ortorrónica	<i>a</i> = 9.739(6) <i>b</i> =7.848(7) <i>c</i> =7.228(7)	<i>a</i> = 9.755(1) <i>b</i> = 7.857(1) <i>c</i> =7.220(5)
	Ba ₂ YNbO ₆	Cúbica	<i>a</i> =4.18 (<i>no ordenada</i>)	<i>a</i> = 8.429(7)
A= Ba(II)	Ba ₂ YTaO ₆	Cúbica	<i>a</i> = 8.43	<i>a</i> =8.440(9)
	Ba ₂ SmNbO ₆	Cúbica	<i>a</i> = 8.488	<i>a</i> = 8.499(7)
	Ba ₂ YZrO _{5.5}	Cúbica	<i>a</i> = 8.372	<i>a</i> = 8.444(5)
	Ba ₂ YHfO _{5.5}	Cúbica	-	<i>a</i> =8.365(9)
	Ba ₂ YSnO _{5.5}	Cúbica	<i>a</i> = 8.42	<i>a</i> = 8.510(2)
	Ba ₂ HoSnO _{5.5}	Cúbica	-	<i>a</i> = 8.490(1)
	Ba ₂ DySnO _{5.5}	Cúbica	<i>a</i> =8.520	<i>a</i> = 8.485(3)

TABLA 1
Serie D
Parámetros de celda de las perovskitas complejas $A_2^{III}B^{II}B'^{VI}O_6$, A=La(III)

Serie según catión ocupando sitio A	Compuesto	Tipo de celda	Parámetros reportados (Å) [14]	Parámetros observados (Å)
A=La(III)	La ₂ MgTiO ₆	Ortorrónica	-	<i>a</i> =5.512(1) <i>b</i> =5.558(3) <i>c</i> =7.864(6)
	La ₂ MgGeO ₆	Ortorrónica	<i>a</i> = 5.521 <i>b</i> =5.453 <i>c</i> =7.679	<i>a</i> = 5.516(1) <i>b</i> =5.446(6) <i>c</i> =7.684(2)

Para analizar las desviaciones respecto de la estructura ideal que presentan algunas de estas redes se puede discutir el factor de tolerancia t , estimado en cada compuesto a partir de los radios iónicos de Shannon & Prewitt, disponibles en la bibliografía [18,19,27]. Con tal propósito debe modificarse la expresión antes dada para perovskitas simples, pues en el caso de los óxidos complejos que aquí nos ocupan, los tamaños relativos de los cationes B y B' son diferentes, siendo para estos ejemplares el factor de tolerancia t :

$$t = \sqrt{2} (R_A + R_O) / R_{B'} + R_B + 2R_O$$

Sin embargo debe aclararse que esta visión tan simplista no tiene en cuenta la influencia de la polarizabilidad de los iones ni la presencia de distorsión específica tipo Jahn-Teller, si correspondiera, en la estructura.

En base a los tamaños de las celdas calculadas y factor t calculados (utilizando radios iónicos tabulados) se ha intentado correlacionar ambos parámetros. Las tendencias detectadas para cada serie de materiales se muestran en la Fig. 9. Hay varias consideraciones que merecen un comentario. En las dos series homólogas: por un lado para los óxidos $A_2(\text{Al/Ga})(\text{Nb/Ta})\text{O}_6$, los valores de t son < 0.89 para A=Ca con distorsión ortorrónica y > 0.91 para A=Sr, sin distorsión; y por otro lado en la serie $A_2\text{BSbO}_6$, en las celdas de Sr, los valores de t se encuentran entre 0.86-0.85 y se detecta distorsión pseudo-cúbica, y en las de Ba, $t > 0.9$ y las celdas son cúbicas. En principio la

distorsión en estos compuestos se debe al menor tamaño del catión A, en ambas series, causando el "tilting" de los octaedros BO_6 y $\text{B}'\text{O}_6$ para optimizar el enlace A-O (Una consecuencia es el acortamiento en las direcciones a y eventualmente también b).

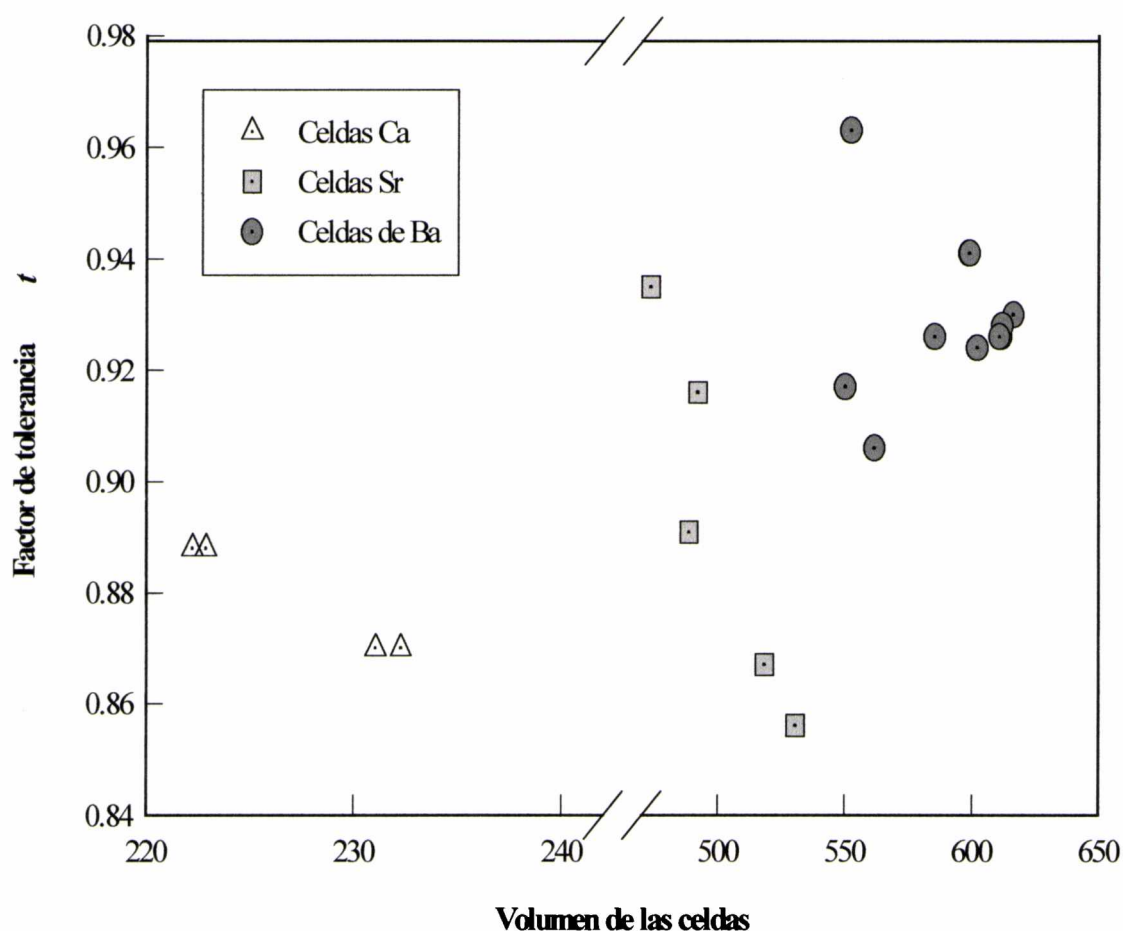


Fig. 9: Valores del factor t para las celdas, teniendo en cuenta los volúmenes determinados.

En la serie de compuestos $\text{Sr}_2\text{GaB}'\text{O}_6$, siendo $\text{B}' = \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Sb}$, el factor de tolerancia calculado para cada compuesto, 0.916, 0.916 y 0.891 respectivamente, puede ilustrar la distorsión debida al tamaño del catión B. Sólo la celda del compuesto de Sb resulta con reducción de la simetría a pseudo-cúbica (tetragonal), produciéndose un efecto similar al de los casos anteriores en cuanto al acortamiento relativo del parámetro de celda a .

Un caso muy particular es la distorsión que se presenta en la red Ba_2YVO_6 , único ejemplar conteniendo Ba(II) con estructura ortorrómbica. En este caso la diferencia de tamaño entre los iones BB' (Y vs. V) es la más grande calculada entre todas las redes investigadas (0.21 Å). Pero más llama la atención pues es también el

material que presenta el valor de t más cercano a la unidad (0.96). El comportamiento estructural anómalo se ve reflejado en el hecho de que la distorsión ortorrómbica ocurre en sentido contrario a lo que muestran el resto de las celdas distorsionadas investigadas, puesto que el parámetro de celda a es superior a b y también a c , destacándose el valor alto de $a = 9.7550 \text{ \AA}$.

También analizando este aspecto que no toma en cuenta el factor de tolerancia, la diferencia de tamaño BB' , podría ser un argumento para explicar porque en la celda de $\text{Sr}_2\text{InSbO}_6$, a pesar del valor bajo en el factor de tolerancia (0.856, el menor de todos los valores calculados), en comparación con las celdas análogas de Ga y Sc, la pequeña diferencia entre In y Sb contribuiría a asegurar la retención de la simetría cúbica.

De todos modos, sin duda el factor determinante de la distorsión, tal como lo enunció Goldschmidt, es el tamaño del catión A, por cuanto independientemente de la diferencia de tamaño entre B y B' (ya sea casi insignificante como en los óxidos de Ga, o considerable como en las fases de Al), si A es suficientemente pequeño la celda se distorsiona.

A) Serie $\text{Ca}_2\text{BB}'\text{O}_6$: Todos los compuestos investigados, formados por la combinación de cationes BB' , siendo estos Al o Ga y Nb o Ta, respectivamente poseen estructura de perovskita con distorsión ortorrómbica, como se dijo. Al comparar compuestos análogos de Nb o de Ta, de radios iónicos similares, se encuentra que los parámetros de celda son casi idénticos; en tanto que los compuestos que contienen Ga son ligeramente más voluminosos que los de Al, conforme los radios de los cationes $\text{Ga} > \text{Al}$.

En los cuatro compuestos estudiados se determinó que los tres parámetros de celda siguen la misma correlación, siendo $a < b < c$, como se muestra en la tabla 1 para la serie A.

B) Serie $\text{Sr}_2\text{BB}'\text{O}_6$: Se investigaron dos familias de compuestos. Por un lado al analizar la familia $\text{Sr}_2\text{BB}'\text{O}_6$, con una combinación de cationes BB' idéntica a la serie anterior, vemos que, a diferencia de estos compuestos, se trata de fases cúbicas, en las que se detecta una secuencia en el tamaño de las celdas compatible con el radio de los iones BB' , de modo similar al discutido en la serie análoga de materiales conteniendo Ca.

Por otro lado en los óxidos de estequiometría Sr_2BSbO_6 , siendo $B = \text{Ga}, \text{Sc}, \text{In}$, el comportamiento cristalino es acorde con lo previsto por el tamaño del ion Sr(II) que ocupa el centro de la celda. En concordancia con valores bastante bajos del factor de

tolerancia t , sólo la red $\text{Sr}_2\text{InSbO}_6$, en la que los sitios octaédricos están ocupados por los cationes más voluminosos de la serie, es cúbica. También debido al mayor tamaño del catión Sb, en comparación con Nb y Ta, las celdas resultan ser ligeramente más voluminosas.

Como se observa en la Tabla 1 para la serie B, tanto el parámetro a , como c , cuando corresponde, con c algo superior a a , muestran un crecimiento sostenido compatible con el incremento de radio iónico desde $\text{Ga} < \text{Sc} < \text{In}$.

Es conveniente remarcar que los materiales que contienen estroncio son buenos candidatos para el desarrollo epitaxial de películas de YBaCuO por tener estructura cúbica o pseudo-cúbica y simultáneamente presentar el "mismatch" menos desfavorable con YBaCuO, en relación con los otros materiales que aquí se estudian. En la Tabla 2, que se adjunta, se muestran los valores estimados para el desfasaje reticular de todas las celdas de los óxidos que contienen antimonio.

TABLA 2: Porcentaje de desfasaje reticular

Compuesto	Parámetro de celda a [Å] * Ref. [13]	% desfasaje con YBaCuO	
		Eje a	Eje b
$\text{Ba}_2\text{InSbO}_6$	$a = 4.174^*$	8.2	6.2
$\text{Ba}_2\text{ScSbO}_6$	$a = 8.196^*$	7.2	5.3
$\text{Sr}_2\text{InSbO}_6$	$a = 8.086^*$	5.8	3.9
$\text{Sr}_2\text{ScSbO}_6$	$a = 8.019^*$	4.9	3.0
$\text{Sr}_2\text{GaSbO}_6$	$a = 7.880^*$	3.1	1.3
$\text{Sr}_2\text{AlNbO}_6$	Este trabajo	1.7	< 0.1
$\text{Sr}_2\text{AlTaO}_6$	"	1.8	0.1(4)
$\text{Sr}_2\text{GaNbO}_6$	"	3.2	1.5
$\text{Sr}_2\text{GaTaO}_6$	"	3.2	1.5

El desfasaje reticular entre YBaCuO y las redes de los sustratos comúnmente utilizados en la fabricación de films superconductores, para el crecimiento heteroepitaxial, tales como LaAlO_3 y MgO , es cercano al 1% y al 7%, respectivamente.

Con respecto al porcentaje de desfasaje sólo un compuesto, el óxido $\text{Sr}_2\text{GaSbO}_6$, compite favorablemente con LaAlO_3 ; en tanto que el resto de las fases, con excepción del óxido $\text{Ba}_2\text{ScSbO}_6$, son superiores al MgO pues poseen un "mismatch" menos desfavorable para asegurar un adecuado crecimiento epitaxial. Si también se comparan los desfasajes estimados para el resto de los materiales conteniendo estroncio, se puede apreciar que los óxidos $\text{Sr}_2\text{AlNbO}_6$ y $\text{Sr}_2\text{AlTaO}_6$ tienen valores todavía más favorables para una conveniente epitaxis.

Se encuentra reportada la alta calidad de las películas superconductoras que producen los materiales conteniendo Sb en base a medidas de DRX de los depósitos obtenidos. Estos resultados muestran líneas de difracción de alta definición de los compuestos, y aún la presencia de líneas de orden superior, en el diagrama. La cristalización de los depósitos de estos materiales se consigue a temperaturas tan bajas como $600\text{ }^\circ\text{C}$. Una ventaja adicional de los materiales de esta serie es que al no contener iones magnéticos no experimentan pérdidas magnéticas, a ninguna temperatura de operación de los dispositivos en los que se aplicaran [13].

C) Serie $\text{Ba}_2\text{BB}'\text{O}_6$: En buen acuerdo con los valores calculados para el factor de tolerancia de las celdas (en todos los casos superior a 0.9) y hecha la salvedad para el compuesto Ba_2YVO_6 , todos los materiales de esta serie son cúbicos. En este conjunto de sustancias se destaca que, si bien poseen un desfasaje reticular desfavorable para la epitaxis con YBaCuO , se trata de compuestos con propiedades ventajosas para la aplicación como sustratos con HTSC, como se mencionara en la introducción.

Puesto que la cantidad de sustancias investigadas es grande, se estimó conveniente analizar la información estructural, separando las familias de compuestos de acuerdo a la combinación de cationes BB' presentes en la estructura cristalina. Los parámetros determinados se muestran en la Tabla 1 serie C.

-En los óxidos de estequiometría general $\text{Ba}_2\text{YB}'\text{O}_6$, siendo $\text{B}' = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$, junto a $\text{Ba}_2\text{SmNbO}_6$, el comportamiento estructural general es similar al analizado para los materiales de las series anteriormente discutidas. Nuevamente, las celdas que contienen Nb y Ta poseen tamaños similares en concordancia con la similitud de los radios de los iones respectivos. El tamaño ligeramente superior de la celda de $\text{Ba}_2\text{SmNbO}_6$, en comparación con idéntica celda de Y(III), es seguramente debido al radio iónico de $\text{Sm} > \text{Y}$.

La especial geometría del óxido que contiene V(V) ya fue discutida; además los parámetros de la celda ortorrómbica guardan, entre sí, una relación diferente a la que exhiben el resto de las celdas ortorrómbicas analizadas, puesto que $a > b \cong c$; mientras que en las otras perovskitas $a \cong b < c$. La incorporación de V(V) a la red de perovskita ocupando sitio octaédrico, ha sido objeto de discusión en la literatura, variando las opiniones entre la imposibilidad de aislar materiales de estas características y otras que confirman la existencia de vanadio pentavalente en este tipo de retículo. En tal sentido, se conoce la existencia de una red de perovskita, con vacancias en los sitios A y sin ordenamiento de Ti y V, en el compuesto $\text{Sr}_{0.75}\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_3$ [28].

- Dentro del grupo de materiales con estructura de perovskita cúbica ordenada, en los que uno de los sitios octaédricos está ocupado por un catión tetravalente, de fórmula general $\text{Ba}_2\text{LnB}'\text{O}_{5.5}$ se estudió por un lado el compuesto $\text{Ba}_2\text{YZr}^{\text{IV}}\text{O}_{5.5}$ y se logró aislar una nueva fase isoestructural conteniendo Hf(IV), encontrándose parámetros de red muy similares en ambas especies, en virtud de la semejanza del radio iónico entre ambos cationes tetravalentes. Por otra parte, también se investigaron combinaciones similares con Sn(IV), tales como los óxidos $\text{Ba}_2\text{LnSn}^{\text{IV}}\text{O}_{5.5}$, siendo $\text{Ln}=\text{Y}, \text{Dy}$, que se encontraban reportadas en la literatura, obteniéndose una nueva fase con idéntica estructura conteniendo Ho(III). Todos estos materiales son cúbicos, acorde con valores del factor de tolerancia superiores a 0.9. Los parámetros de celda determinados para todos los compuestos son muy similares en virtud de la proximidad de los radios iónicos de los cationes lantánidos que componen cada una de las celdas. El hecho que no se encuentre la tendencia esperada en los valores de los parámetros de la celda en función del radio iónico de la tierra rara, según $\text{Y(III)} < \text{Ho(III)} < \text{Dy(III)}$, se asigna a desviaciones debidas a la no estequiometría de oxígeno que afectan al parámetro de la celda sin comprometer la estabilidad estructural [29-31].

- En cuanto a los óxidos de estequiometría Ba_2BSbO_6 , con $\text{B}=\text{Sc}, \text{In}$, forman parte de un conjunto más amplio de perovskitas conteniendo Sb(V), de las cuales ya fue analizado el comportamiento estructural de las fases con Sr(II). El compuesto $\text{Ba}_2\text{GaSbO}_6$, a diferencia de lo que sucede con idéntica fase de estroncio, no pudo ser sintetizado en forma pura pues se obtiene una mezcla de fases (el factor de tolerancia es algo > 0.95 y sería el más alto para la serie de óxidos de Sb). En las dos series de compuestos con $\text{A}=\text{Sr}$ o Ba (como ya fuera discutido en el caso de las redes de Sr), el tamaño de la celda está gobernado por el tamaño de los iones, B y Sb, ubicados en los

huecos octaédricos. Las celdas de Ba(II) son más voluminosas que las de estroncio, como se espera.

El único material de fórmula $A^{II}_2B^{II}B^{VI}O_6$ obtenido como fase única es el compuesto Sr_2MgMoO_6 que presenta estructura tetragonal. Los parámetros de celda determinados se encuentran en la Tabla 1A. De su comparación con el resto de los materiales conteniendo estroncio, surge gran similitud con los valores determinados para estas redes, en especial con el óxido Sr_2GaSbO_6 . Reemplazando Sr por Ca, se forma un sistema multifásico consistente en $CaMoO_4$ y MgO [14].

D) Óxidos de estequiometría general La_2MgTiO_6 , siendo M(IV)= Ti, Ge. En el otro conjunto de materiales con estructura de perovskita examinados, el sitio de tipo A está ocupado por un catión trivalente, en tanto que la combinación de cationes BB' , involucra una especie divalente y una tetravalente. Al elegir La(III), como catión lantánido voluminoso representativo, ocupando el sitio de tipo A, y Mg^{II} , en combinación con ya sea Ti(IV), Ge(IV) o Zr(IV), en sitios B-octaédricos, se obtienen perovskitas distorsionadas, cuyos parámetros se detallan en la Tabla 1 serie D. En el caso del material conteniendo Zirconio no se forma una fase pura, ni tampoco hay reacción química aparente debajo de $1500^\circ C$, por lo que se imponen límites prácticos a la preparación de las muestras [14].

En general estos materiales tienden a ser menos estables que las fases anteriormente discutidas. Los óxidos que contienen Ti muestran reducción parcial de Ti^{4+} a Ti^{3+} lo que se pone de manifiesto por una coloración más oscura.

1.5 Discusión de los espectros infrarrojos

Los espectros de estos óxidos mixtos con estructura de perovskita, a pesar de las diferencias estructurales entre ellos, son muy similares en los aspectos generales, caracterizándose por exhibir dos o, en algunos casos, tres bandas anchas, de mediana resolución, que absorben fuertemente en la región de menor energía del espectro infrarrojo, debajo de 800 cm^{-1} , como ya ha sido observado en numerosos materiales similares [32-36].

Como sucede normalmente en especies de este tipo los espectros pueden ser parcialmente interpretados en términos de las poliedros de coordinación presentes en la

estructura cristalina. Si bien es cierto que estos poliedros no se comportan como unidades vibracionales discretas, un tratamiento de este tipo permite, usualmente, al menos una primera aproximación adecuada, en términos de la cual es posible llevar a cabo una discusión útil de los espectros. Este enfoque será tanto más adecuado cuanto más difieran las fuerzas de enlace de cada poliedro con relación al resto de las unidades estructurales.

En materiales de este tipo, se esperan importantes acoplamientos entre los diferentes poliedros de coordinación. No obstante, teniendo presente que los enlaces $B(n+)O_6$, siendo $n = 3, 4, 5$ ó 6 (y sus combinaciones), asociados al entorno oxigenado de los cationes que ocupan los sitios octaédricos de tipo B, son más fuertes que los enlaces $A(II)-O$, en los sitios de coordinación 12, debería ser entonces posible identificar las bandas asignables a estos octaedros, especialmente con mayor certeza en aquellos casos en que estos iones tengan una masa significativamente menor.

También es previsible que las fuerzas de enlace, serán más fuertes y, por lo tanto, las vibraciones desplazadas hacia mayor energía, cuanto mayor sea la densidad de carga de las especies octaédricas, permitiendo distinguir las frecuencias que sean características de estas unidades entre sí. Sin embargo de acuerdo a la diferencia en las cargas de los poliedros, que por comodidad designamos BO_6 y $B'O_6$, es muy difícil poder analizar el comportamiento vibracional de la especie más cargada sin la interacción/acoplamiento del poliedro de idéntica coordinación asociado al catión de inferior carga. En el mejor de los casos las cargas catiónicas (tipo B) diferirán en dos unidades, vale decir que en mayor o menor medida todos los átomos estarán participando de las vibraciones que se observan en el espectro.

Las tendencias marcadas serán válidas, básicamente, en relación con las vibraciones correspondientes a los modos de estiramiento; con respecto a las frecuencias correspondientes a modos deformacionales no parece razonable esperar tendencias tan claras.

En perovskitas ABO_3 , con estructura cúbica ideal, y grupo espacial O_h^1 , con una molécula en la celda unitaria, ambos iones ubicados en los sitios A y B poseen simetría O_h . Las reglas de selección establecen la actividad que se prevé para un compuesto típico, bajo esta simetría. Cuando la estructura es distorsionada, es posible la correlación con un grupo espacial o un sitio de simetría más bajo, ya que las tablas de correlación pueden construirse en términos de todas las simetrías de sitio posibles para los átomos B, en cuestión. Así por ejemplo, la tabla de correlación para las vibraciones

de los octaedros BO_6 (con máxima simetría O_h) a un sitio de simetría posible en una perovskita con distorsión C_{2v} , muestra:

Simetría de sitio	Modo-Regla de selección				
	ν_1	ν_2	$\nu_{3,4}$	ν_5	ν_6
O_h	A_{1g} (R)	E_g (R)	F_{1u} (IR)	F_{2u} (inactivo)	F_{2g} (R)
C_{2v}	A_1 (IR,R)	$2 A_1$	$A_1 + B_1 + B_2$	$A_1 + B_1 + B_2$	A_2 (R) + $B_1 + B_2$
			Todos (IR,R)		

En principio se debe esperar el desdoblamiento de las vibraciones degeneradas debido a la reducción de simetría en el estado cristalino. Sin embargo los espectros de perovskitas parecen bastante insensibles a la estructura cristalina; particularmente con materiales de estructura ortorrómbica en los que se prevé una remoción de la degeneración desde $F_{1u} \rightarrow A_1 + B_1 + B_2$, esto no ha sido observado [34].

Resulta conveniente llevar a cabo la discusión de los espectros por familias de compuestos de estequiometría similar, en función de los cationes BB' .

A) Oxidos $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$ A=Ca, Sr ; B=Al,Ga y B'=Nb,Ta y del óxido $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_6$

En las series $\text{Ca}_2\text{BB}'\text{O}_6$ y $\text{Sr}_2\text{BB}'\text{O}_6$ siendo B=Al,Ga y B'=Nb,Ta; del análisis de los espectros de estos compuestos, de los que se muestran dos ejemplares típicos conteniendo Al y Ga en las Figs. 10 y 11, así como también de los valores de frecuencias observados que se detallan en la Tabla 3; surgen varias conclusiones:

-La distorsión ortorrómbica de los compuestos de Ca(II) no se ve reflejada en los espectros puesto que sólo se detectan similitudes entre fases conteniendo Al, por un lado y con Ga por el otro, independientemente de que se trate de estructuras ortorrómbicas como es el caso de los compuestos de Ca(II) o de perovskitas cúbicas como los compuestos de esta serie conteniendo Sr(II).

- El espectro FTIR de las fases de Al, está dominado por tres bandas principales, en tanto que en el caso del Ga sólo se observan dos bandas importantes, igualmente intensas. En varios casos se detecta una débil y ruidosa absorción en la zona de 300 cm^{-1} , región en que el límite de detección es crítico. Es notable el ensanchamiento de las

bandas en los compuestos de Ga, un efecto similar al que se observa en las fases $\text{Ca}_2\text{GaSbO}_6$ y $\text{Sr}_2\text{GaSbO}_6$, las que se analizarán más adelante.

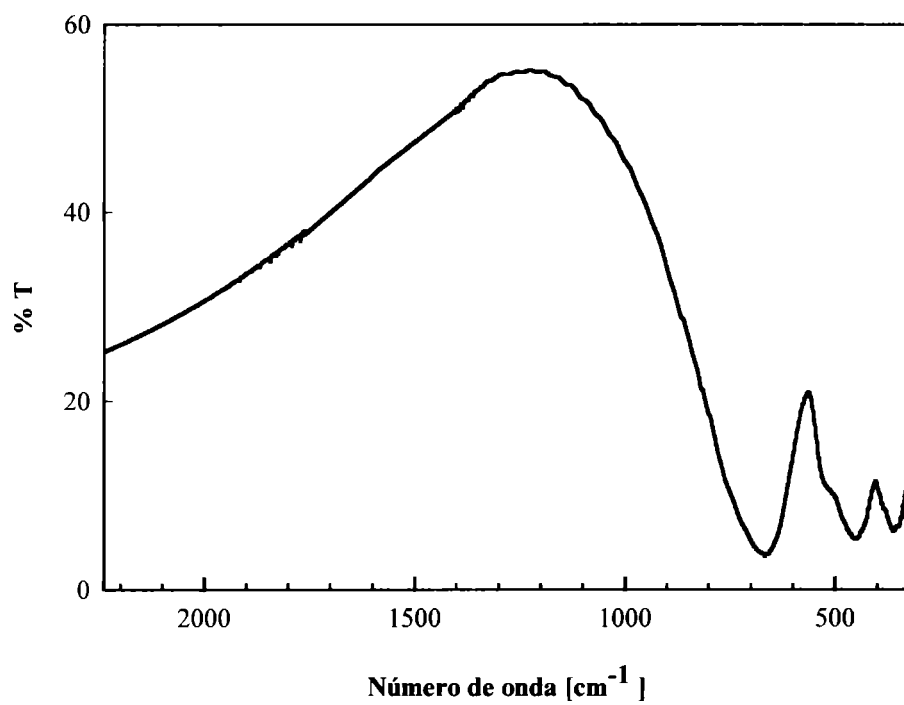


Fig. 10: FTIR $\text{Ca}_2\text{AlTaO}_6$

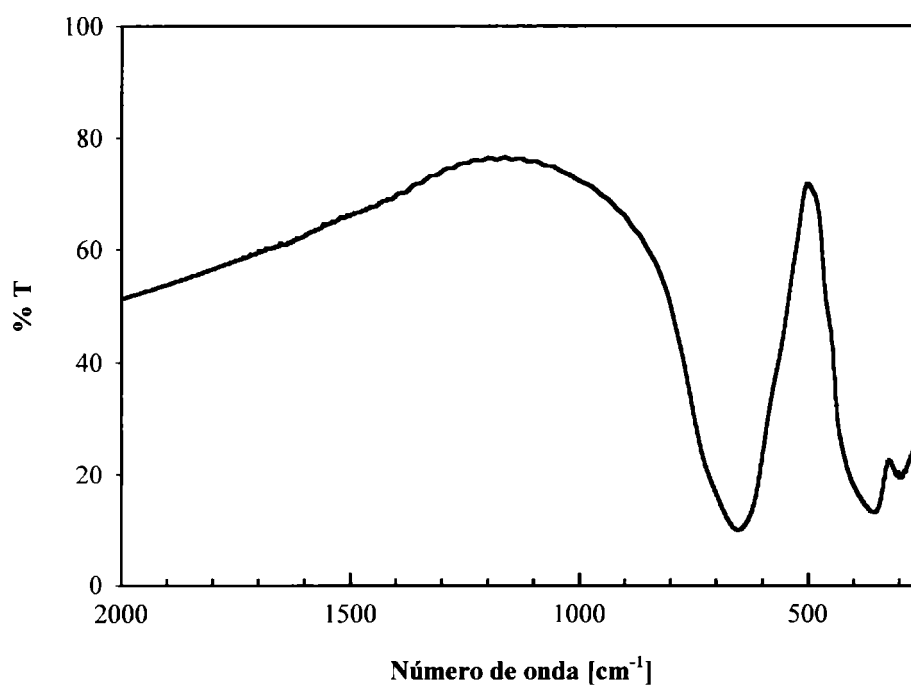


Fig.11: FTIR $\text{Sr}_2\text{GaTaO}_6$

TABLA 3

Frecuencias en el espectro infrarrojo para las perovskitas complejas $A_2BB'O_6$ $A=Ca, Sr$; $B=Al, Ga$ y $B'=Nb, Ta$ y del óxido Sr_2MgMoO_6
(posiciones de las bandas en cm^{-1})
mf: muy fuerte, f: fuerte, m: media, d: débil, sh: hombro

Compuestos	Frecuencias		
Ca_2AlNbO_6	674,665 mf	456 f	392,370 mf
Ca_2AlTaO_6	668 mf	524sh,454 f	362 mf
Ca_2GaNbO_6	639 mf	482sh,431sh,376 mf	
Ca_2GaTaO_6	632 mf	479sh,425sh,376 mf	
Sr_2AlNbO_6	740sh,679mf,609sh	498m,468sh,448 f	357 f
Sr_2AlTaO_6	840sh,681mf,664 f	512sh,446 f	319 f
Sr_2GaNbO_6	644 mf	453sh,435sh,324f	
Sr_2GaTaO_6	654 mf	460sh,356mf,301f	
Sr_2MgMoO_6	868sh,822f,737sh,656mf	397-356mf	

- Teniendo en cuenta la elevada densidad de carga de las unidades NbO_6 y TaO_6 que ocupan los sitios de tipo B, es previsible que estos sean los enlaces más fuertes en relación con el resto de los poliedros presentes en la estructura. En consecuencia, las vibraciones de estiramiento- ν_3 - de los octaedros $B^V O_6$, tanto de las unidades NbO_6 y TaO_6 , deben ubicarse a mayor frecuencia, siendo posible distinguirlas de las bandas asociadas al estiramiento de los enlaces metal-O de los octaedros $B^{III} O_6$, ubicados en un tipo de sitio similar en la estructura cristalina.

- Por lo tanto la banda de más alta energía, que en la serie de compuestos en estudio se presentan por las intensas absorciones en un rango que van desde unos 630 cm^{-1} hasta aproximadamente 680 cm^{-1} se asignan a los estiramientos antisimétricos de los enlaces Nb(V)-O o Ta(V)-O, según corresponda. Las bandas asociadas a estas unidades estarían en un rango esperable para octaedros $B^V O_6$ en similar entorno cristalino, puesto que tantalatos y niobatos con estructura de perovskita, tales como $KTaO_3$ cúbico esta vibración se encuentra en 549 cm^{-1} , en tanto que para $KNbO_3$ y $NaNbO_3$, ambos ortorrómbicos, dicha frecuencia aparece a 660 y 675 cm^{-1} , respectivamente [37].

- La banda muy intensa en la región de baja frecuencia es, en principio, asignable a la deformación antisimétrica ν_4 de las unidades $B^V O_6$. Dependiendo del compuesto esta vibración se ubica entre $300\text{--}400\text{ cm}^{-1}$, es usualmente bastante ruidosa y en algunos casos presenta desdoblamientos.

- Únicamente en los compuestos de Al, se distingue una banda adicional de mediana intensidad ubicada en la región intermedia, próxima a $500\text{--}450\text{ cm}^{-1}$, entre las dos absorciones intensas que también se presentan en los compuestos de Ga y que fueran asignadas a ν_3 y ν_4 de las unidades NbO_6 y TaO_6 . La menor masa y tamaño de las unidades AlO_6 , condicionan que las vibraciones Al(III)-O de este poliedro se encuentren desplazadas a mayores frecuencias, con respecto a los vibradores GaO_6 . Aunque el modo de estiramiento asimétrico no refleja directamente la constante de fuerza del estiramiento de enlace, puesto que el átomo central también se está moviendo, el efecto de la masa no debe ser despreciado.

- Si esto es correcto, entonces los modos de estiramiento de las unidades GaO_6 deberán ubicarse a menor frecuencia que las de Al(III)-O, superponiéndose con la banda intensa asignada a la deformación de las unidades $B^V O_6$. Este argumento puede ser sustentado ante la evidencia de las débiles absorciones y shoulders que aparecen en el borde de alta energía de la citada banda (hay un ensanchamiento, hacia energía más alta, de la banda de baja frecuencia en los compuestos de Ga, especialmente en las fases con Ta ya que en el compuesto Sr_2GaTaO_6 , se desdobra, como se puede apreciar en la Fig. 11). La posición de esta banda es muy similar en compuestos análogos de Al y Ga (sólo aparece desplazada a mayor energía en la fase de Sr_2GaTaO_6 , respecto de idéntica fase con Al).

- Con respecto a la banda intensa de más alta energía, en las fases de Al la misma se encuentra francamente desplazada hacia frecuencias más altas, alrededor de

unos 30 cm^{-1} con respecto a los compuestos análogos conteniendo Ga, en concordancia con el menor tamaño de las celdas de Al y fortalecimiento de los enlaces. También esta frecuencia exhibe valores más altos en comparación con los otros óxidos mixtos que contienen Nb o Ta, en celdas más voluminosas en las que los sitios A son ocupados por Ba(II), que serán analizadas más adelante.

- Sin embargo no es posible encontrar una completa correlación entre las frecuencias observadas en los espectros y los tamaños de las celdas respectivas. En las fases de Ga, llama la atención que las bandas en los espectros de compuestos conteniendo Ca(II), ortorrómbicos, se ubiquen a menor energía que en los compuestos análogos de Sr(II), cúbicos, siendo que las celdas de calcio son menos voluminosas, debiendo esto contribuir al reforzamiento de todos los enlaces B-O. Esto en principio impediría una completa correlación entre las frecuencias observadas en los espectros y el tamaño de las celdas respectivas, seguramente este efecto tiene que ver con la distorsión apuntando al debilitamiento de los enlaces $\text{B}^{\text{V}}\text{O}_6$.

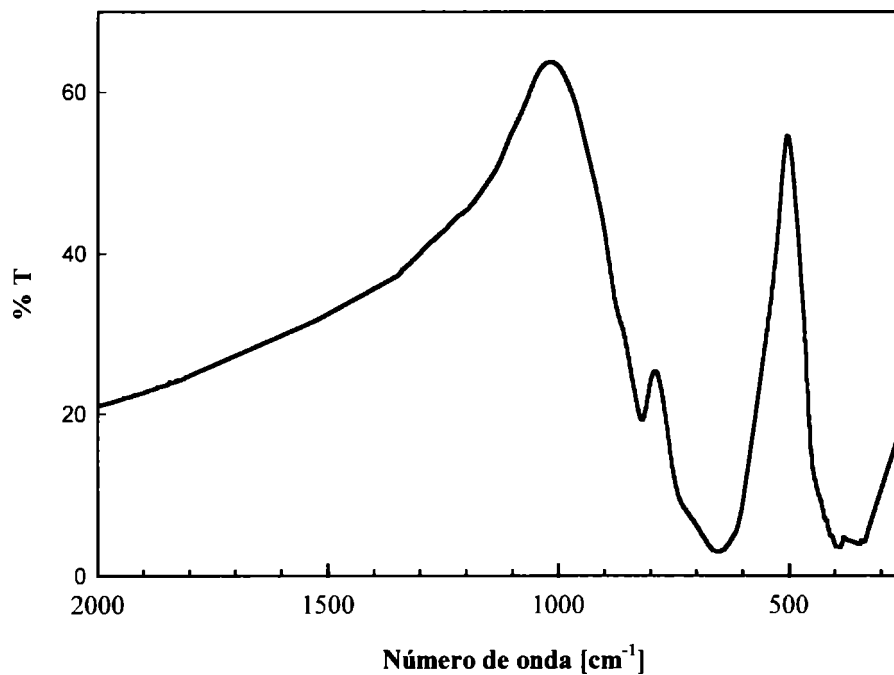


Fig. 12: FTIR $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_6$

-En los compuestos de Al, al comparar fases análogas conteniendo Nb o Ta, se advierte que la frecuencia ν_3 de los poliedros AlO_6 no sufre prácticamente corrimientos, pero el modo de deformación ν_4 se desplaza desde Nb a Ta hacia menores frecuencias,

sugiriendo para este modo de vibración la influencia de las masas de los vibradores conforme Ta duplica a Nb.

En el óxido $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_6$, cuyo espectro se muestra en la Fig. 12, las dos bandas intensas que se encuentran desdobladas se asignan a los enlaces Mo(VI)O_6 ya que son los más fuertes de todos los M-O de los poliedros presentes en la estructura cristalina. La banda de más alta frecuencia corresponde a estiramiento de enlace y la de menor frecuencia a deformación. El valor más alto de estas frecuencia se atribuye a la mayor fuerza de los enlaces $\text{Mo}^{\text{VI}}-\text{O}$ por la carga seis del catión que ocupa el sitio de tipo B'.

B) Óxidos de composición A_2BSbO_6 , A=Sr, Ba; B=Ga, In, Tl

Todos los materiales muestran un espectro similar que consta de dos o tres bandas anchas ubicadas en la región comprendida entre $700\text{-}250\text{ cm}^{-1}$, como se puede apreciar en las Figs. 13 y 14 para dos ejemplares típicos. Las frecuencias características y las intensidades relativas de las bandas presentes en cada uno de estos materiales se muestran en la Tabla 4, siendo los espectros de los compuestos de In(III) los de mayor definición.

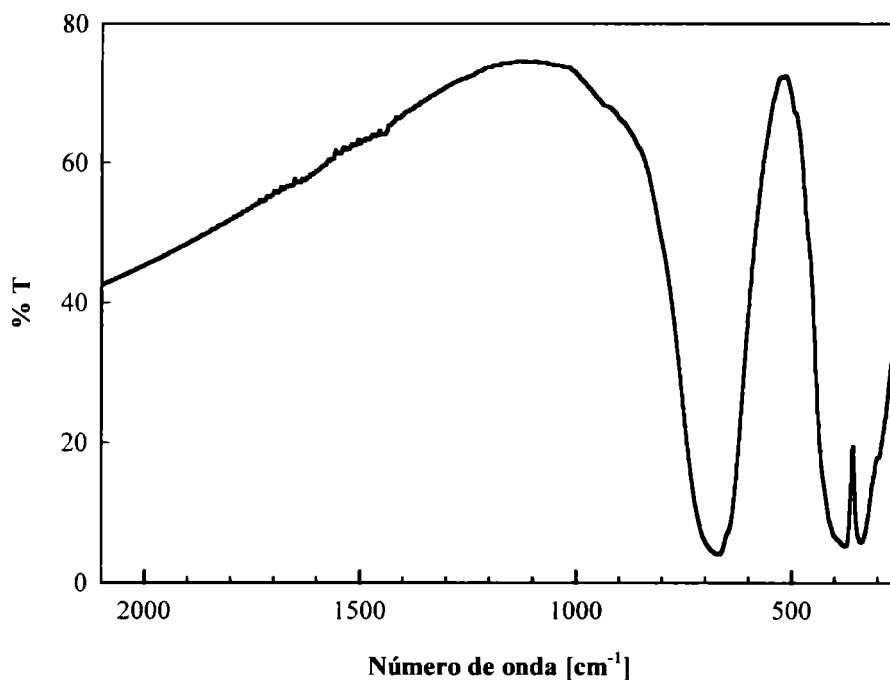


Fig. 13: FTIR $\text{Sr}_2\text{ScSbO}_6$

Si bien se esperan importantes acoplamientos de los modos de vibración de los diferentes poliedros presentes en la estructura cristalina, en base a la información

estructural sería posible distinguir las vibraciones de algunas unidades poliédricas aisladas. Así, teniendo en cuenta que los enlaces B(III)-O y Sb(V)-O, que conforman la subred ordenada de octaedros ubicados en los sitios de tipo B en la estructura de perovkita cúbica, son más fuertes que los enlaces A-O, tanto en los compuestos Sr(II) como de Ba(II), las vibraciones que involucran a los cationes trivalentes y los enlaces Sb(V)-O serán responsables del espectro IR. Entre estos dos tipos de enlace sería posible su diferenciación espectroscópica pues en los grupos SbO_6 el más alto estado de oxidación del catión metálico en cuestión condiciona una interacción más fuerte y más alta frecuencia de vibración.

Sin embargo debe tenerse en cuenta que ambas vibraciones de las unidades BO_6 no estarán suficientemente aisladas entre sí, pues en el caso de los cationes trivalentes Ga, In o Sc, en cuestión, por ser más livianas que el antimonio, el efecto de la masa puede amortiguar parcialmente el reforzamiento por el mayor estado de oxidación del catión Sb(V) ocupando hueco octaédrico, respecto de los cationes trivalentes, con la misma coordinación, en idéntico tipo de sitio. En especial en los casos de Ga y Sc, la diferencia de masas con Sb es significativa.

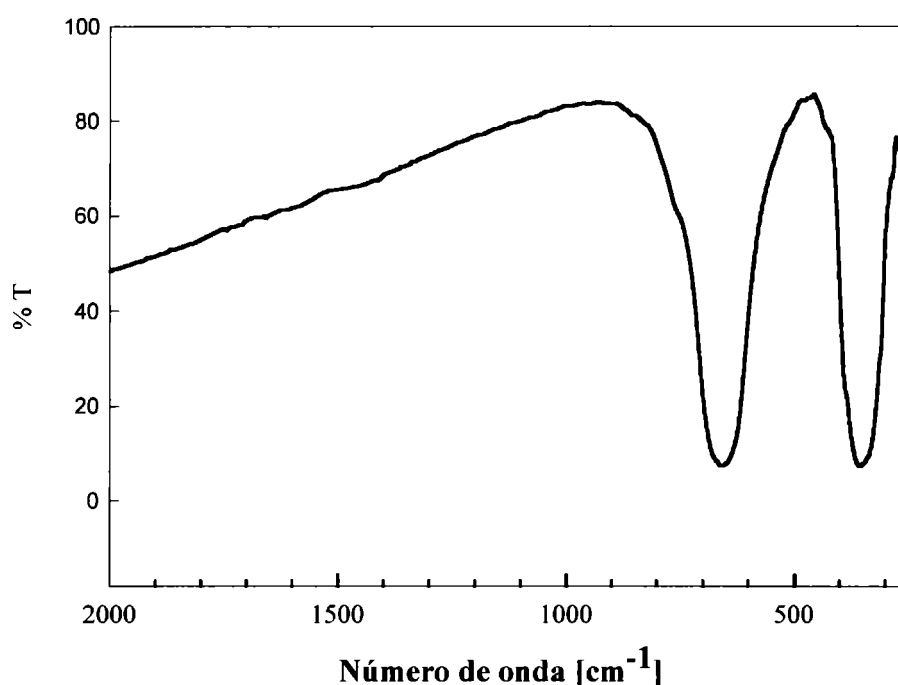


Fig.14: FTIR Ba₂InSbO₆

Por lo expuesto y en virtud del ancho de banda, resulta difícil asignar sin ambigüedad cada una de las vibraciones B(III)-O y Sb(V)-O. Sin embargo, es posible

intentar una asignación aproximada de la posición de cada una de las principales absorciones en IR, las que corresponderán como cabe esperar a las frecuencias ν_3 y ν_4 asignables a los modos activos en IR para el octaedro, como se indica en la Tabla 4.

TABLA 4

Frecuencias en el espectro infrarrojo para las perovskitas complejas A_2BSbO_6 , A=Sr, Ba; B=Ga,In,Tl

(posiciones de las bandas en cm^{-1})

mf: muy fuerte, f: fuerte, d: débil, sh: hombro

Compuestos	Frecuencias	
$\text{Sr}_2\text{GaSbO}_6$	689 mf	350,265 mf
$\text{Sr}_2\text{ScSbO}_6$	670 mf	376,341 mf
$\text{Sr}_2\text{InSbO}_6$	674 mf	373 mf
$\text{Ba}_2\text{ScSbO}_6$	615 mf (sh665)	359,332 mf
$\text{Ba}_2\text{InSbO}_6$	659 mf	357 mf

En las fases de In(III), dada la semejanza en masa entre los poliedros InO_6 y SbO_6 , es de esperar que los modos de vibración tengan frecuencias muy similares, pudiendo superponerse tanto ν_3 como ν_4 atribuibles a los estiramiento antisimétrico y deformación del octaedro, respectivamente. Este puede ser el motivo por el cual los espectros de los compuestos $\text{Sr}_2\text{InSbO}_6$ y $\text{Ba}_2\text{InSbO}_6$ presentan dos bandas muy intensas sin desdoblar (de ancho medio de banda notablemente menor que el resto de los compuestos).

En las fases de Sc y Ga, los vibradores B(III)O_6 , son bastante más livianos que las unidades SbO_6 , en virtud de lo cual se aprecia un ensanchamiento de las bandas con desplazamientos hacia mayores frecuencias. Este corrimiento es tanto más marcado cuanto más pequeño y liviano es el catión trivalentente involucrado y por ende mayor la fuerza del enlace B(III)-O en las fases, confirmando la asignación propuesta.

En las fases de Sc, la segunda banda es muy ancha. A pesar de ello se resuelve con bastante claridad siempre en dos componentes y ya en la fase $\text{Sr}_2\text{GaSbO}_6$ se desdobra en dos bandas extremadamente anchas.

El corrimiento de todas las frecuencias hacia mayor energía en las fases de Sr, con relación a fases análogas de Ba, es sin duda atribuible al efecto del tamaño de las celdas. Las celdas de Sr son más pequeñas que las de Ba, produciéndose un reforzamiento en la fuerza de los enlaces de todas las unidades estructurales

Dentro de la serie de óxidos de Ba, se observa una tendencia en la posición de las frecuencias con relación al tamaño del catión B(III) en sitio octaédrico ya que hay un crecimiento de las frecuencias de estiramiento desde In a Sc, conforme $\text{In} > \text{Sc}$, en idéntica correlación con los volúmenes de las celdas respectivas. Sin embargo en la serie de materiales conteniendo Sr, el compuesto $\text{Sr}_2\text{ScSbO}_6$ exhibe una banda de energía más baja de lo previsible (El inconveniente en la lectura por el ensanchamiento pronunciado que se acentúa a medida que disminuye el tamaño del catión trivalente en sitio octaédrico puede salvarse si se toma la frecuencia en el ancho medio de banda. Esto permite llevar a cabo las correlaciones)

C) Óxidos de composición $\text{Ba}_2\text{YB}'\text{O}_6$, con $\text{B}'=\text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$ y $\text{Ba}_2\text{SmNbO}_6$

Los espectros de estos compuestos presentan dos o tres bandas intensas bien

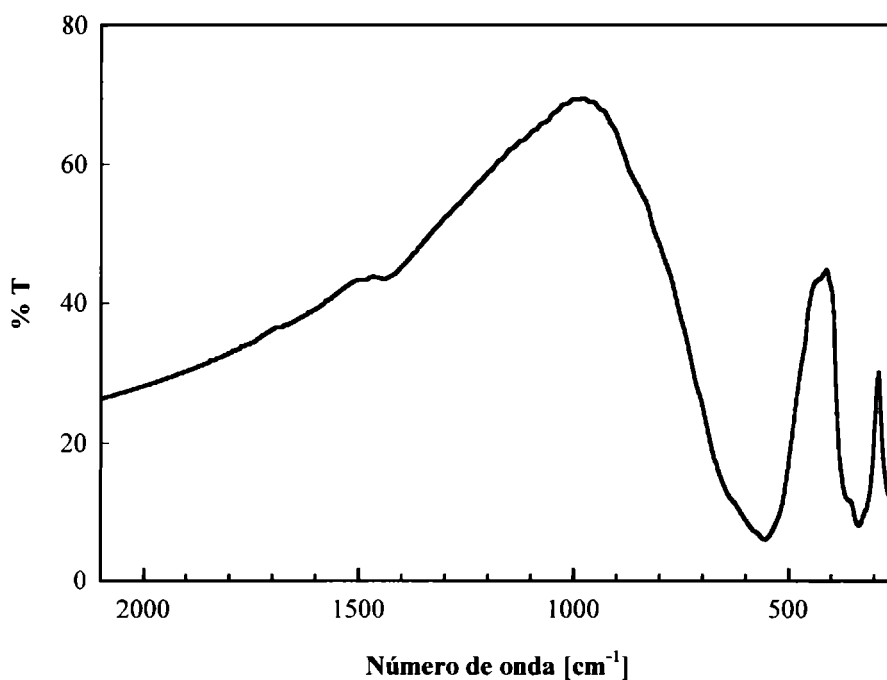


Fig. 15: FTIR Ba_2YNbO_6

resueltas; la de mayor frecuencia se ubica por encima de 530 cm^{-1} y la restante en la proximidad de 330 cm^{-1} . El espectro del óxido Ba_2YNbO_6 , como un ejemplar típico, se puede observar en la Fig. 15. Por otra parte en la Tabla 5 se detallan las frecuencias de las bandas medidas en cada uno de los espectros.

De modo similar al analizado en el caso de las perovskitas complejas estudiadas en la sección anterior, las vibraciones NbO_6 y TaO_6 por ser los poliedros con mayor densidad de carga deberían separarse, ubicándose a mayor frecuencia, que de las correspondientes a las unidades Ln(III)O_6 , que ocupan idéntico tipo de sitio.

TABLA 5
Frecuencias en el espectro infrarrojo para las perovskitas complejas $\text{Ba}_2\text{YB}'\text{O}_6$, con $\text{B}' = \text{Nb, Ta}$ y $\text{Ba}_2\text{SmNbO}_6$
 (posiciones de las bandas en cm^{-1}) mf: muy fuerte, f: fuerte, d: débil, sh: hombro

Compuestos	Frecuencias		
Ba_2YNbO_6	556 mf	370sh,337 mf	261 f
Ba_2YTaO_6	671sh,572 mf	369sh,330 mf	251 f
$\text{Ba}_2\text{SmNbO}_6$	671sh,534 mf	337 f	

Al comparar estos compuestos con las perovskitas similares de niobio y tantalio, descritas anteriormente, se encuentra que la tendencia general en estos óxidos mixtos conteniendo tierras raras, implica un desplazamiento de las bandas asociadas a los poliedros NbO_6 y TaO_6 hacia menor energía, tanto para estiramiento de enlace como para deformaciones. Este efecto global debe estar causado por un mayor volumen en las celdas conteniendo cationes lantánidos, junto a la presencia de Ba(II) , condicionando una menor fuerza de enlace.

Como sucede también con numerosos compuestos anteriormente estudiados la posición relativa de la banda de alta energía está marcadamente influenciada por el

cación lantánido presente en la red cristalina [38-40]. En las redes Ba_2YNbO_6 y análoga de Ta, los espectros son casi idénticos, con muy ligeros corrimientos de las absorciones principales, conforme a la similitud en los radios iónicos de Nb y Ta y la consecuente semejanza en los volúmenes de las celdas correspondientes. En la red de Sm(III), algo más voluminosa, puesto que el radio de Sm(III) > Y(III), las bandas, especialmente la asociada a estiramiento de enlace se desplaza hacia menor energía.

Precisamente en virtud de los desplazamientos hacia menor número de onda detectados en estas celdas, es posible que la frecuencia de deformación de estos poliedros se ubique en el límite de detección del espectro. Si este criterio es correcto, entonces la segunda banda, en las proximidades de 330 cm^{-1} podría asignarse al modo de estiramiento asimétrico de los enlaces Ln(III)-O de las unidades YO_6 o SmO_6 , según corresponda. Con excepción de la red de Sm, en ambas redes de Y(III) la última banda estaría compuesta por la deformación de NbO_6 o TaO_6 superpuesta, posiblemente, con modos de red.

D) Oxidos de composición $Ba_2LnSnO_{5.5}$, con Ln=Y, Dy, Ho

Todos los materiales conteniendo Sn(IV) muestran espectros similares los que constan de dos bandas muy bien definidas, en la región ubicada entre $630\text{-}310\text{ cm}^{-1}$, tal como es posible apreciar en la Fig. 16 para el compuesto $Ba_2HoSnO_{5.5}$.

TABLA 6
Frecuencias en el espectro infrarrojo para las perovskitas complejas $Ba_2LnSnO_{5.5}$, con Ln=Y, Dy, Ho

(posiciones de las bandas en cm^{-1}) mf: muy fuerte, md: muy débil

Compuestos	Frecuencias		
$Ba_2YSnO_{5.5}$	825md	623 mf	320 mf
$Ba_2HoSnO_{5.5}$	795md	602 mf	311 mf
$Ba_2DySnO_{5.5}$	785md	603 mf	320 mf

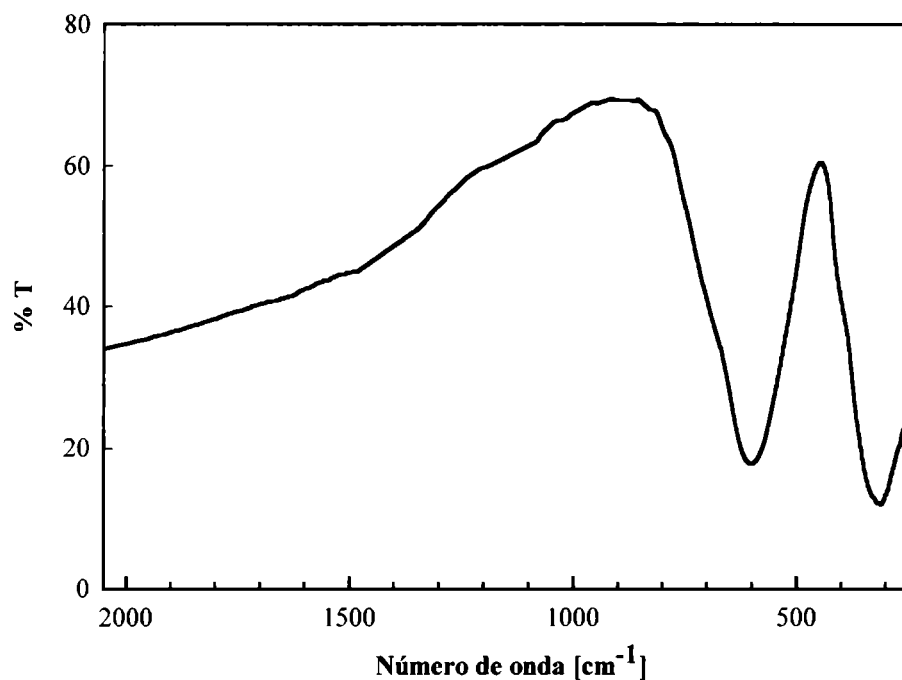


Fig. 16: FTIR Ba₂HoSnO_{5.5}

En estos óxidos sin lugar a dudas habrá importantes acoplamientos en los modos de vibración de las unidades Ln(III)O₆ y Sn(IV)O₆ debido que, a diferencia de los sistemas anteriormente considerados, hay sólo una unidad de carga de diferencia entre los dos cationes que ocupan los sitios octaédricos. Por ello, a pesar que los enlaces Sn(IV)-O sean más fuertes que el resto de los enlaces metal-O y que el catión Sn⁴⁺ es el más liviano de todos los cationes metálicos involucrados en las redes cristalinas, debiendo ubicarse las vibraciones del poliedro SnO₆ a más alta frecuencia; sin embargo se esperan un solapamiento parcial con las vibraciones de los enlaces Ln(III)-O. Precisamente es interesante agregar que, tanto en óxidos mixtos del tipo BaLn₂O₄ [41] y también en los óxidos cúbicos Ln₂O₃ [42], muestran varias bandas de considerable intensidad en el espectro infrarrojo en el rango entre 400-600 cm⁻¹. Ambos tipos de compuestos presentan unidades octaédricas LnO₆ en sus estructuras, lo que induce a pensar que, aún los modos de más alta frecuencia no corresponderían a vibraciones SnO₆ completamente "puras".

En base a estos argumentos la asignación de las bandas que aparecen en el espectro FTIR corresponderán a los modos F_{1u} , por orden de energía, a las frecuencias ν_3 y ν_4 , ambas activas en IR, asignables al estiramiento antisimétrico y deformación de

las unidades octaédricas, respectivamente. Los valores determinados para estas frecuencias se observan en la Tabla 6.

La banda muy débil que se detecta alrededor de 785 cm^{-1} en la Fig. 16, y que también se observa en posiciones similares en los otros dos óxidos, pueden asignarse al modo A_{1g} de estiramiento simétrico de las unidades octaédricas SnO_6 , originalmente inactivo en infrarrojo, como se mostró anteriormente, que se activa por reducción de la simetría [43]. Esta asignación se corrobora, adicionalmente, con la evidencia experimental de que en los espectros Raman de diferentes perovskitas ordenadas de tipo $A_2\text{BB}'\text{O}_6$ se ha observado, usualmente, una línea muy intensa, de alta definición, relacionada con este modo en el mismo rango de frecuencia [35,36].

Del análisis comparativo con la otra familia de perovskitas complejas cúbicas o pseudo-cúbicas, de tipo $A_2\text{BSbO}_6$, anteriormente discutidas, surge que en el caso del compuesto $\text{Ba}_2\text{ScSbO}_6$, las frecuencias son bastante cercanas a las de los compuestos que se analizan en este momento, como se observa en la Tabla. Esto seguramente es debido a las similares características de los poliedros de coordinación presentes en estas estructuras cristalinas, reforzando la asignación propuesta.

E) Óxidos de composición $\text{Ba}_2\text{YB}'(\text{IV})\text{O}_{5.5}$, con $\text{B}'(\text{IV})=\text{Hf, Zr}$

En las perovskitas conteniendo los cationes tetravalentes $\text{Zr}(\text{IV})$ y $\text{Hf}(\text{IV})$ con estructura cúbica también se detectan dos bandas en el espectro infrarrojo, tal como se aprecia claramente para el óxido $\text{Ba}_2\text{YHfO}_{5.5}$, en la Fig. 17. Del mismo modo que en el caso anterior entre las unidades $\text{Y}(\text{III})\text{O}_6$ y $\text{Hf}(\text{IV})\text{O}_6$ o $\text{Zr}(\text{IV})\text{O}_6$ que ocupan el mismo tipo de sitio existe una sola unidad de carga de diferencia, en tanto los tamaños de los cationes son cercanos por lo que se esperan acoplamientos entre las vibraciones de estas unidades de idéntica simetría. Entonces de acuerdo al análisis realizado en los compuestos descritos precedentemente los enlaces $\text{Zr}(\text{IV})\text{-O}$ y $\text{Hf}(\text{IV})\text{-O}$ serían los más intensos en los compuestos respectivos con relación al resto de los poliedros presentes en cada estructura; por ende ambas bandas serían atribuibles esencialmente a las vibraciones de estos enlaces, parcialmente solapadas con las de los enlaces $\text{Y}(\text{III})\text{-O}$.

Las dos bandas tienen frecuencias muy similares en los dos óxidos, ubicándose, en el caso de $\text{Ba}_2\text{YZrO}_{5.5}$ en 540 y 313 cm^{-1} , en tanto que en el caso del óxido $\text{Ba}_2\text{YHfO}_{5.5}$ se encuentran centradas en 539 y 306 cm^{-1} , siendo en ambos casos la banda de menor frecuencia algo ruidosa. En principio la absorción de más energía sería asignable al estiramiento de los enlaces de los octaedros HfO_6 o ZrO_6 con alguna

contribución de los enlaces Y(III)-O, en tanto que la segunda banda intensa podría atribuirse a la deformación de los mismos poliedros. También se observa, aunque muy débil, el modo A_{1g} que se activaría como en la serie anterior.

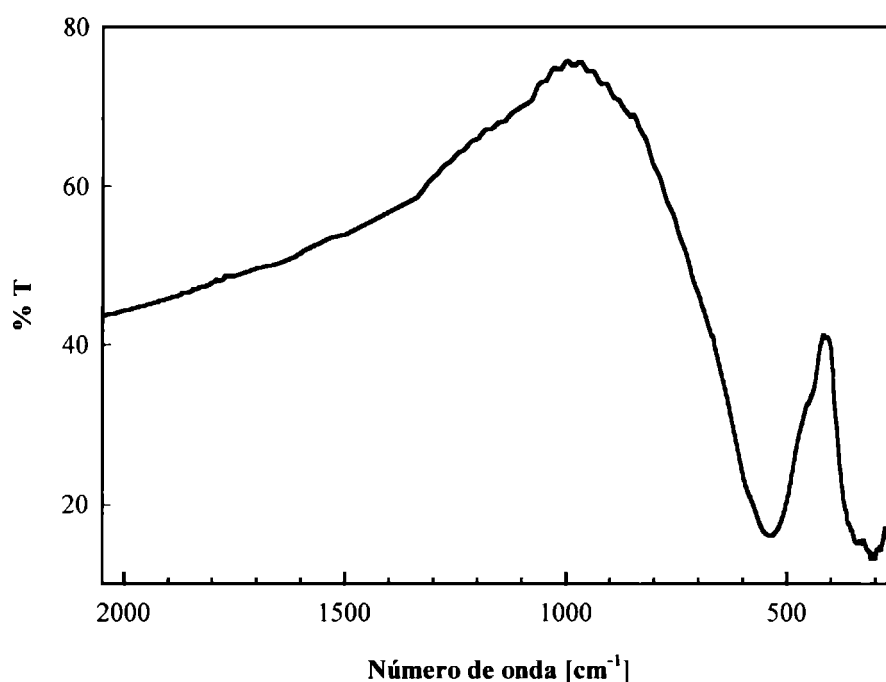


Fig. 17: FTIR Ba₂YHfO_{5.5}

La gran similitud en las frecuencias detectadas se atribuye a la similitud en los radios de los cationes tetravalentes y de los tamaños de las celdas correspondientes. A pesar que el tantalio duplica en masa al niobio, el efecto de las masas no parece ejercer ninguna influencia sobre el comportamiento de los vibradores. También se puede apreciar que, en comparación con todos los materiales anteriormente discutidos, las frecuencias características de los compuestos que aquí nos ocupan se encuentran más próximas, aunque con valor inferior, a los materiales similares de la serie Ba₂YNbO₆ y Ba₂YTaO₆, cuyas celdas tienen similitud de tamaño; este comportamiento es consistente con la superior densidad de carga de los cationes Nb y Ta.

Cabe remarcar que estas frecuencias corresponden a las más bajas observadas entre todos los materiales estudiados, seguramente debido a que estos materiales se encuentran entre los más voluminosos. En tanto que las posiciones de todas las frecuencias se ubican, en esta serie de compuestos, a menor energía que las vibraciones análogas anteriormente asignadas a los enlaces Sn(IV)-O. Esto es seguramente debido a

que este enlace es más corto, y por ende más fuerte, desplazándose en forma significativa hacia mayor frecuencia en relación con los enlaces análogos correspondientes a Zr y Hf.

F) Oxidos de composición $\text{La}_2\text{MgB}'(\text{IV})\text{O}_6$, con $\text{B}'(\text{IV})=\text{Ti, Ge}$

Con respecto a este segundo tipo de perovskitas de simetría ortorrómbica, los espectros en su aspecto global, son similares a los otros materiales previamente analizados, como es posible apreciar en el caso del óxido $\text{La}_2\text{MgTiO}_6$, que se muestra en la Fig. 18.

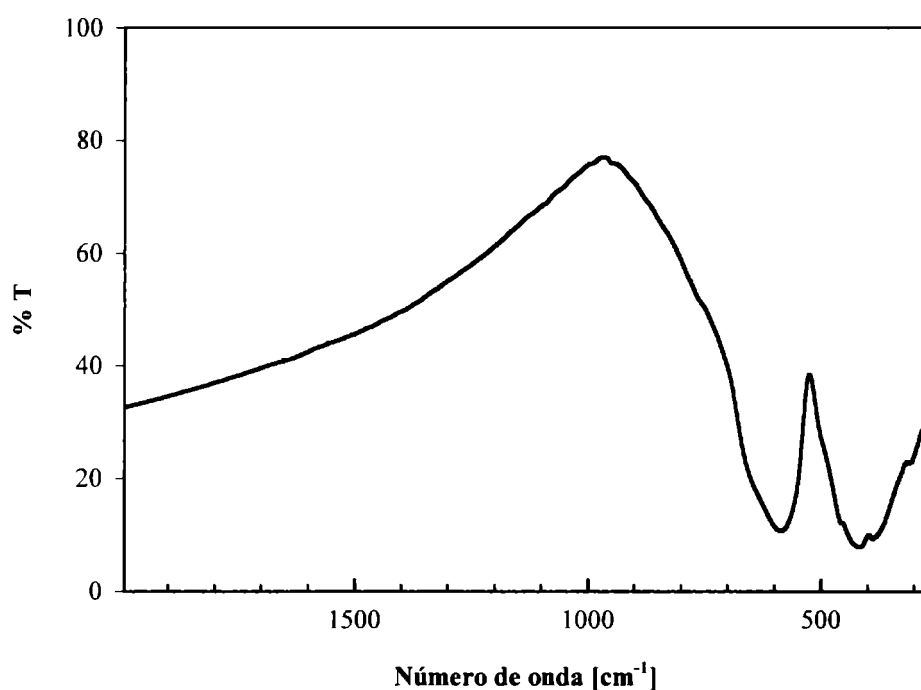


Fig. 18: FTIR $\text{La}_2\text{MgTiO}_6$

De acuerdo a los valores de frecuencias determinados para este óxido, la banda de alta energía se ubica en 590 cm^{-1} , encontrándose desplazada a menor frecuencia que en el compuesto análogo de Ge, cuya absorción se desdobra en dos componentes, ubicadas a 745 cm^{-1} de intensidad media y a 649 cm^{-1} de mayor intensidad. La posición de la segunda banda, ubicada en la región de baja energía del espectro es muy similar en ambos compuestos, ubicándose a 420 cm^{-1} .

En virtud de lo previamente discutido, teniendo en cuenta que sólo existe una carga de diferencia entre los poliedros BO_6 se prevé acoplamiento. Entonces las dos bandas tendrán contribución de ambos poliedros. Sin embargo estamos en condiciones

de asegurar que puesto que los enlaces Ti(IV)-O o Ge(IV)-O, más cortos y de superior carga, serán más fuertes que La(III)-O, entonces el modo de estiramiento debería ubicarse a mayor frecuencia. Esto se confirmaría, asignando la componente de mediana intensidad en la zona de alta energía de la primera banda, al enlace Ge(IV)-O, pues debido al menor tamaño del Ge esta vibración alcanzaría a resolverse, algo separada del resto.

1.6 Discusión de los espectros Mössbauer

Con la idea de complementar la información espectroscópica obtenida y de profundizar el conocimiento sobre los detalles estructurales de estas perovskitas complejas se seleccionaron los materiales conteniendo estaño para estudiar sus espectros Mössbauer. Los espectros Mössbauer de ^{119}Sn de los tres materiales investigados se muestran en la Fig. 19, mientras que en la tabla 10 se presentan los valores encontrados para los parámetros de estos espectros (ΔQ =desdoblamiento cuadrupolar, δ =desplazamiento isomérico y S.O.=porcentaje de ocupación de cada uno de los sitios).

Para poder realizar un buen ajuste de los espectros fue necesario considerar dos contribuciones independientes, lo que sugiere que los iones Sn(IV) no están totalmente ordenados en estas estructuras cristalinas. Es evidente, a partir de los datos de los parámetros presentados en la Tabla 8, que uno de los sitios es de más alta simetría que el otro. El sitio de más alta simetría ($\Delta Q=0$) es ocupado prácticamente en todos los casos por alrededor del 30 % de los iones Sn(IV).

Este hallazgo es muy interesante desde el punto de vista estructural ya que es usualmente aceptado que la duplicación del parámetro de la celda cúbica en las perovskitas de tipo $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$ es una consecuencia del ordenamiento de los cationes en sitios B y B' [14]. También está bien establecido que la distribución ordenada de los iones en los sitios de tipo B es más probable cuanto mayor sea la diferencia entre el tamaño y la carga de los citados iones [44-46]. En los casos que estamos analizando, las cargas de los iones en sitios B sólo difieren en una unidad considerando Ln(III) vs. Sn(IV), mientras que las diferencias de tamaño se ubican sólo algo por encima del 20 %.

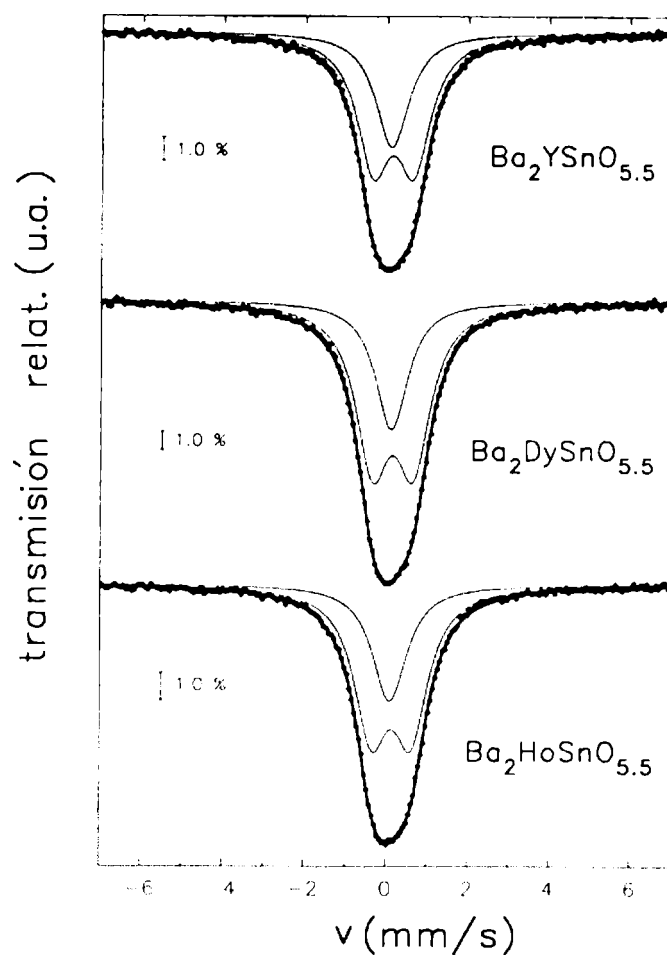


Fig. 19: Espectros Mössbauer de los compuestos $\text{Ba}_2\text{LnSnO}_{5.5}$

TABLA 10

Parámetros de los espectros Mössbauer ^{119}Sn de los materiales investigados

	ΔQ (mm/s)	δ (mm/s)	S.O (%)
$\text{Ba}_2\text{YSnO}_{5.5}$	1.00(5)	0.14(1)	68
	0.00	0.10(1)	32
$\text{Ba}_2\text{DySnO}_{5.5}$	1.00(4)	0.15(1)	71
	0.00	0.11(1)	29
$\text{Ba}_2\text{HoSnO}_{5.5}$	0.97(4)	0.14(1)	70
	0.00	0.10(1)	30

Por otra parte, la sustitución isomórfica total sólo se alcanza cuando la diferencia de tamaño está por debajo del 15%, según lo establecen las reglas de Hume-Rothery [46,47]. En consecuencia sólo resta aceptar que estamos en presencia de fases parcialmente desordenadas, con retención de la superestructura cúbica. El ligero desorden puede estar favorecido, esencialmente, por las pequeñas diferencias en las cargas de los iones como queda claramente confirmado por los resultados de Mössbauer.

Referencias

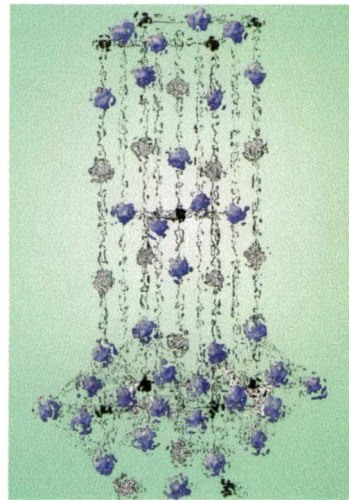
- [1] - A.K. Cheetham, P. Day, *Solid State Chemistry: Compounds*, Clarendon Press-Oxford (1992).
- [2] - G. Burns, *High Temperature Superconductivity*, Academic Press (1992).
- [3] - K. X. D. Wu, T. Venkatesan, *Preparing Tc superconducting films*, en *Chemistry of oxide superconductors* editado por C.N.R. Rao, IUPAC, Blackwell Scientific Publications, Oxford (1988) p. 175.
- [4] - A. Gupta, R. Gross, E. Olsson, A. Segmüller, G. Koren, C.C. Tsuei, *Phys. Rev. Lett.* **64** (1990) 3191.
- [5] - W.T. Elam, J.P. Kirkland, R.A. Neiser, E.F. Skeleton, *Adv. Ceram. Mater.* **2** N°3B, *Special Issue* 411 (1987).
- [6] - J.P. Kirkland, R.A. Neiser, H. Herman, W.T. Elam, S. Sampath, E.F. Skelton, D. Gansert, H. G. Wang, *Adv. Ceram. Mat.* **2** N°3B, *Special Issue* 401 (1987).
- [7] - J. Mizusaki, H. Tagawa, *J. Am. Ceram. Soc.* **78** (1995) 1781.
- [8] - P.H. Kobrin, J.F. DeNatale, R.M. Housley, J.F. Flintoff, A.B. Harker, *Adv. Ceram. Mater.* **2** N°3B, *Special Issue* 430 (1987).
- [9] - B.Y. Jin, S.J. Lee, S.N. Song, S.J. Hwu, J. Thiel, K.R. Poeppelmeier, J.B. Ketterson, *Adv. Ceram. Mater.* **2** N°3B, *Special Issue* 436 (1987).
- [10] - J. N. Eckstein, I. Bozovic, M.E. Klausmeier-Brown, G.F. Virshup, K.S. Ralls, *Mat. Res. Soc. Bulletin* **17** (1993) 27.
- [11] - J. N. Eckstein, I. Bozovic, M.E. Klausmeier-Brown, G.F. Virshup, K.S. Ralls, *Thin Solid Films* **216** (1992) 8.

- [12] - J.N. Eckstein, I. Bozovic, *J. Supercond.* X N°Y (1995).
- [13] - A. Tauber, S.C. Tidrow, R.D. Finnegan, W.D. Wilber, *Physica C* 259 (1996) 340.
- [14] - C.D. Brandle, V.J. Fratello, *J. Mater. Res.* 5 (1990) 2160.
- [15] - C.N.R. Rao, J. Gopalakrishnan, *New directions in solid state chemistry* Cambridge University Press (1997).
- [16] - W. D. Callister, *Ciencia e ingeniería de los materiales*, Ed. Reverté, Barcelona (1995).
- [17] - G. Abdul Karim, U.R.K. Rao, R. Prasad, *J. Mater. Sci. Lett.* 7 (1988) 300.
- [18] - Porterfield, *Inorganic Chemistry* Addison Wesley, Menlo Park, Ca (1984).
- [19] - Gutierrez Ríos, *Química Inorgánica* Ed. Reverté, Barcelona (1978).
- [20] - J. Koshy, K.S. Kumar, J. Kurian, Y.P. Yadava, A.D. Damodaran, *Physica C* 234 (1994) 211.
- [21] - K.V. Paulose, P Murugaraj, J. Koshy, A.D. Damodaran, *Jpn. J. Appl. Phys.* 31 (1992) 1323.
- [22] - J. Koshy, J.K. Thomas, J. Kurian, Y.P. Yadava, A.D. Damodaran, *Physica C* 215 (1993) 209.
- [23] - J. Koshy, J.K. Thomas, J. Kurian, Y.P. Yadava, A.D. Damodaran, *Mat. Lett* 15 (1992) 298.
- [24] P. E. Werner, Ark. Kemi, *Ark. Kemi* 31 (1969) 513.
- [25] - B.G. Hyde, S. Anderson, *Inorganic Crystal Structures*, J. Wiley & Sons New York (1989).
- [26] - A.F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry* 5th Ed. Clarendon Press, Oxford (1986) .
- [27] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, Harper Collins, New York (1993).
- [28] - K.S. De, J. Ghose, M.R. Balasubramanian, *Indian J. Chem.* 22A (1983) 599.
- [29] - P. Ganguly, C.N.R. Rao, *J. Solid State Chem.* 53 (1984) 193.
- [30] - L. G. Tejuca, J. L. G. Fierro, *Properties and Applications of Perovskite-Type Oxides*, Marcel Dekker, New York (1993).
- [31] - A. E. Lavat, M. C. Grasselli, E. J. Baran, *Mater. Chem. Phys.* 57 (1998) 152.
- [32] - E. J. Baran, *Catal. Today* 8 (1990) 133.

- [33] - J. T. Last, *Phys. Rev.* 105 (1957) 1740.
- [34] - S. D. Ross, “*Inorganic Infrared and Raman Spectra*”, Mc. Graw-Hill, London, 1972.
- [35] - A. F. Corsmit, H. E. Hoefdraad, G. Blasse, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 34 (1972) 3401.
- [36] - G. Blasse, A. F. Corsmit, *J. Solid State Chem.* 6 (1973) 513.
- [37] - D. F. Heath, J. W. Linnet, *Nature* 161 (1948) 314.
- [38] - E. J. Baran, M.E. Escobar, L. L. Fournier, R. R. Filgueira, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 472 (1981) 193.
- [39] - A. E. Lavat, M. A. Trezza, I. L. Botto, D. I. Roncaglia, E. J. Baran, *Spectrosc. Lett.* 21 (1988) 355.
- [40] - E. J. Baran, E. G. Ferrer, I. Bueno, C. Parada, *J. Raman Spectr.* 21 (1990) 27.
- [41] - E. J. Baran, M. B. Vassallo, C. Cascales, *An. Asoc. Quím. Argent.* 82 (1994) 215.
- [42] - N. T. Mc. Devitt, A. D. Davidson, *J. Opt. Soc. Amer.* 56 (1966) 636.
- [43] - W. Zheng, W. Pang, G. Meng, *Mater. Lett.* 37 (1998) 276.
- [44] - F. S. Galasso, *Perovskites and High Tc Superconductors*, Gordon & Breach, New York (1990).
- [45] - F. Galasso, L. Katz, R. Ward, *J. Am. Chem. Soc.* 81 (1959) 820.
- [46] - F. Galasso, W. Darby, *J. Phys. Chem.* 66 (1962) 131.
- [47] - L. V. Azároff, *Introduction to Solids*, McGraw-Hill, New York (1960).

Parte III

Capítulo 2



Oxidos pertenecientes al tipo estructural del



2.1 Introducción

Como se discutió en el capítulo precedente, diversos compuestos con estructura de perovskita resultan interesantes como sustratos para películas delgadas de superconductores cerámicos debido a la coincidencia reticular y a sus propiedades elásticas. La buena calidad de las capas epitaxiales requiere tanto de la perfección cristalográfica como de apropiadas propiedades físicas del material que sirve de sustrato. En este sentido también ha habido un considerable interés en el estudio de las propiedades físicas de varios compuestos estructuralmente relacionadas con las perovskitas, del tipo K_2NiF_4 .

La estructura K_2NiF_4 fue descrita por primera vez por Balz y Plieth, en 1955, como un análogo bidimensional de la estructura de perovskita. Desde entonces un número muy grande óxidos mixtos, tales como los compuestos de fórmula general A_2BO_4 y $AA'BO_4$, con diversas combinaciones de cationes que pertenecen a este tipo estructural han sido reportados, muchos de ellos exhibiendo novedosas propiedades fisicoquímicas [1-3].

En la estructura cristalina de tipo K_2NiF_4 , de simetría $I4/mmm$, la red está formada por octaedros de iones B, enlazados mediante oxígeno, ubicándose las combinaciones de los iones AA' en las cavidades de la estructura, con coordinación 9. Como lo muestra la Fig. 1, hay dos posiciones independientes de átomos de oxígeno, los que se ubican en el plano ab unidos a enlaces B-O_{II} y la posición del O_I que es variable, en cuanto al valor de la coordenada z , a lo largo del eje c . De modo que la sustitución de iones en el sitio B involucra principalmente un cambio en el valor del parámetro de celda a , en tanto que la sustitución de los iones AA' y su estequiometría provoca un cambio en el parámetro de celda c , como se discutirá detalladamente más adelante.

En particular los monocristales de los óxidos SrLaAlO₄ (SLA) y SrLaGaO₄ (SLG) son considerados como buenos sustratos para películas delgadas de materiales superconductores, muy prometedores desde el punto de vista de la compatibilidad reticular y de sus propiedades ópticas y elastoópticas [4]. Por ello en los últimos años los cristales de estos óxidos han sido exhaustivamente estudiados por el grupo de Drozdowski a fin de conocer exactamente sus propiedades. En la literatura se encuentra reportado que en este tipo de redes las propiedades físicas en algunas direcciones

pueden verse afectadas por el ordenamiento parcial de los átomos A y A' en los sitios disponibles en el retículo, por la deformación de los octaedros BO_6 , a lo largo del eje z, o eventualmente por la distribución al azar de iones La^{3+} y Sr^{2+} en los sitios de simetría C_{4v} [5].

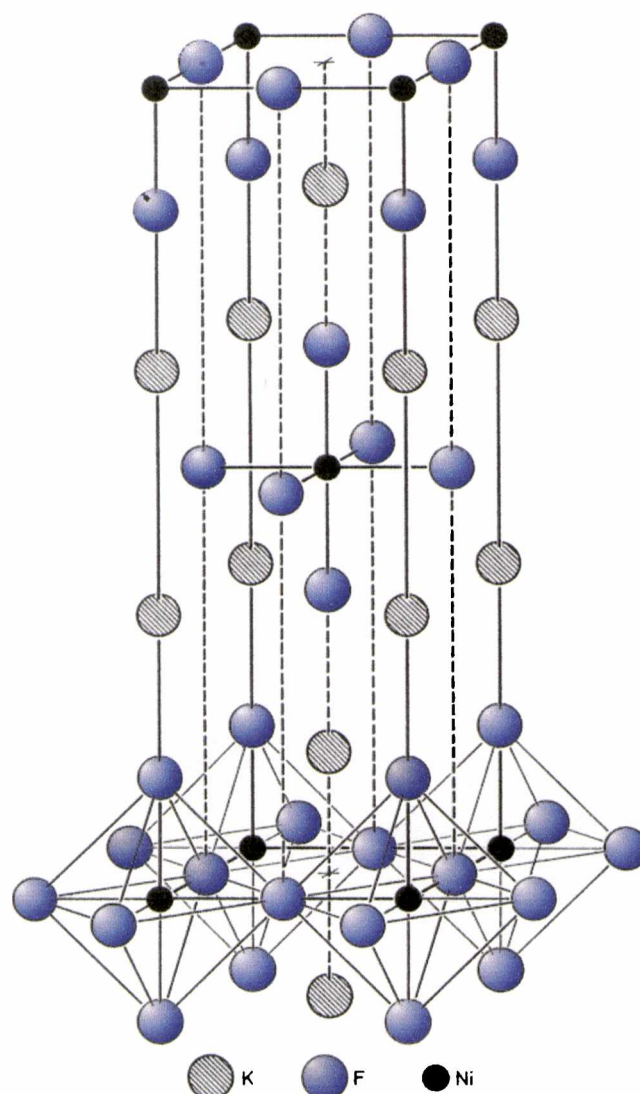


Fig. 1: Estructura K_2NiF_4 , mostrando una capa de octaedros de tipo perovskita en la parte inferior del dibujo.

En uno de estos trabajos se reportaron los parámetros de celda de monocristales de SLG medidos en el rango de temperatura entre 300-700 K [3]. Estos resultados experimentales revelan la anisotropía del coeficiente de expansión térmica, pues es diferente a lo largo de los ejes a y c , y por otro lado que el coeficiente de expansión

térmica en la dirección a muestra una temperatura de transición cercana a 460 K. Siendo estos valores:

$$\begin{aligned} T < 460 \text{ K}, \alpha_1 &= 8.3 \pm 0.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1} \\ T > 460 \text{ K}, \alpha_2 &= 9.1 \pm 0.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1} \\ 300 \text{ K} < T < 700 \text{ K}, \alpha &= 18.9 \pm 0.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1} \end{aligned}$$

Estos resultados fueron verificados por medidas de dispersión Raman dependientes de la temperatura. De acuerdo a un análisis por grupo factor y en base a medidas de Raman polarizado de SLG, la banda más intensa ubicada a 218 cm^{-1} fue asignada al modo de libración L de las unidades GaO_4^{5-} , en tanto que la banda más débil ubicada a 499 cm^{-1} corresponde al modo traslacional T. La dependencia de la intensidad de dispersión, medida en el ancho medio de la banda del modo L, con la temperatura, muestra una discontinuidad a 460 K. Los dos métodos independientes utilizados en este trabajo indican claramente la existencia de defectos e imperfecciones que pueden originarse durante el crecimiento de los cristales $\text{AA}'\text{BO}_4$.

La evidencia de un ordenamiento parcial en los átomos A-A' ha sido observada a partir de medidas térmicas en cristales de esta familia, en numerosas oportunidades. Las transiciones de fase encontradas fueron asignadas al movimiento de átomos de oxígeno a lo largo del eje c que conlleva a la deformación de los octaedros de los iones Al^{III} o Ga^{III} . Este efecto también se ve reflejado en el comportamiento no lineal del coeficiente de expansión térmica α en la dirección a .

También de acuerdo a las evidencias espectroscópicas, el cambio en la intensidad Raman para el modo de libración estaría causado por dos efectos, la deformación de los octaedros de oxígeno que rodean al Ga^{3+} , en la dirección c acompañado por la distribución al azar de los iones Sr^{2+} y La^{3+} en los sitios de simetría C_{4v} . La característica discontinuidad en la intensidad del ancho medio de banda del modo de 218 cm^{-1} , en el entorno de la temperatura de transición, puede ser una evidencia adicional de la existencia de los defectos e imperfecciones que aparecen en la mayoría de los cristales con estructura de pseudoperovskita.

Posteriormente fue publicado el espectro Raman polarizado de SrLaAlO_4 , reportándose las mismas características que para el compuesto análogo con Ga^{III} [4]. El mismo consiste en dos bandas ubicadas en 220 y 480 cm^{-1} , correspondiente a modos de libración y de traslación, respectivamente, aunque el modo T tiene menor intensidad en

el óxido de Al^{III} con respecto al de Ga^{III} . La diferencia de intensidad en el modo T entre SLA y SLG se explica en base a que en el cristal que contiene Al^{III} en las posiciones de tipo C, por ser este octaedro más rígido que en el caso del Ga^{III} , la deformación del octaedro en la dirección c es muy pequeña.

La presencia de defectos puntuales, del tipo D ("color centers"), en esta clase de óxidos ha sido exhaustivamente analizada en la literatura y es bien conocido que su formación es dependiente de las condiciones preparativas y del modo de crecimiento del cristal. En el caso de los óxidos SLG y SLA, los cristales crecidos en atmósfera de oxígeno son, desde incoloras hasta amarillo pálido y, a veces, el SLG presenta color verde claro en la superficie. De acuerdo a la literatura las diferentes tonalidades detectadas se deben a la deficiencia de oxígeno [5].

En el artículo de la ref.[4] se analizan, aprovechando las medidas Raman, las propiedades elásticas de los cristales. En el caso de SLG se determinó que la velocidad de las ondas acústicas que se propagan sobre el plano ab son diferentes en las direcciones a y b , entre sí. En tanto que debido al menor valor de la constante elastoóptica la intensidad integrada del fonón que se propaga en la dirección a registra un valor menor. Ambos efectos están causados por la disipación o el llamado efecto de "dumping" de las ondas elásticas que se propagan en esa dirección debido a la existencia de defectos puntuales de O, creados durante el proceso de crecimiento cristalino.

La dinámica de deformación de los cristales de SLG con interacción electroelástica fue simulada en otro de estos trabajos [6]. Para ello se estudió la propagación de ondas elásticas en un medio continuo anisotrópico con polarización dieléctrica, mediante un modelo teórico con aproximación de onda lineal. Como resultado de este análisis se obtuvo la ecuación de dispersión para SLG y se explicó la anisotropía en las propiedades elásticas por la presencia de defectos. Las propiedades elásticas de estos cristales que poseen estructura tetragonal pueden ser afectadas en algunas direcciones por la existencia de los ya citados defectos puntuales e imperfecciones reticulares, puesto que estos defectos crean campos eléctricos adicionales influenciando las propiedades elásticas.

El modelo teórico postulado fue confirmado por resultados experimentales obtenidos mediante dispersión de Brillouin [7]. En el mismo estudio se reportaron por primera vez las constantes elastoópticas de cristales SLA y SLG, de simetría $I4/mmm$. Estos materiales poseen siete constantes elastoópticas independientes. La intensidad

integrada de la línea Brillouin correspondiente al fonón que se propaga en el plano 001 es diferente en las direcciones a y b . El menor valor reportado en la dirección b , con su componente del vector de desplazamiento atómico según la dirección 001, involucra un valor menor de la constante elastoóptica apropiada por presencia de defectos cristalinos. Esto parece causado por una menor interacción elastoóptica entre los átomos involucrados debido a defectos puntuales de oxígeno que se generan durante el crecimiento de los cristales.

Existe muy poca información en la literatura referida a la presencia de impurezas de metales de transición en cristales como los citados. Sólo algunos de estos iones como Nd^{3+} y Cr^{3+} , han sido identificados y estudiados por métodos tales como absorción óptica, luminiscencia y EPR. En especial interesa investigar el efecto de la presencia de impurezas paramagnéticas, a veces inevitable, como la de iones Fe^{3+} . De acuerdo a medidas de EPR realizadas en SrLaAlO_4 y SrLaGaO_4 , intencionalmente dopados con 0.5% Fe^{3+} , se demostró que los iones férricos pueden sustituir tanto a Al^{3+} , como Ga^{3+} y, además, que las perturbaciones locales encontradas en el campo cristalino de los iones Al y Ga tienen que ver con la distribución al azar de los octaedros de Sr y La [8].

En la aplicación de materiales dieléctricos como sustratos de superconductores cerámicos, el conocimiento de las propiedades dieléctricas es relevante. Sin embargo las medidas de polarizabilidad dieléctricas, determinadas aplicando la ecuación de Clausius-Mossotti, se desvían de los valores calculados en base a la suma de las polarizabilidades de los óxidos contribuyentes, basada en el concepto de la aditividad de polarizabilidades moleculares.

En materiales complejos de estequiometría A_2BO_4 , la polarizabilidad puede descomponerse en la simple suma, según:

$$\alpha_D(\text{A}_2\text{BO}_4) = 2 \alpha_D(\text{AO}) + \alpha_D(\text{BO}_2)$$

Al evaluar la validez de esta regla, aplicándola en numerosos minerales tales como granates, crisoberilo, espinelas, fenacita, forsterita, zircón, olivino, y algunos fosfatos, berilatos, y boratos, el desfase entre los valores calculados y observados se encuentra entre 0.5-1.5%. En cambio en estructuras cristalográficamente comprimidas, tales como granates del tipo $\text{X}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$, se encuentran grandes desviaciones a la aditividad atribuidas a la presencia de enlaces X-O inusualmente largos, como cuando $\text{X}=\text{Mg}$, o cortos, si $\text{X}=\text{Ca}$ [9].

Los materiales del tipo $\text{AA}'\text{AlO}_4$, con estructura K_2NiF_4 , tales como CaYAlO_4 , CaNdAlO_4 y SrLaAlO_4 caen dentro de esta categoría, y puesto que son candidatos como

sustratos por sus adecuadas propiedades dieléctricas y en ellos es interesante evaluar la validez de la regla de aditividad. Los valores reportados, en cristales de estos compuestos obtenidos mediante la técnica de Czochralski [10], son los siguientes:

CaYAlO ₄	$\kappa'_a=21.44\pm .02$	$\tan \delta_a =0.0008$
	$\kappa'_c=16.12\pm .04$	$\tan \delta_c =0.0008$
CaNdAlO ₄	$\kappa'_a=19.65\pm .1$	$\tan \delta_a =0.0002$
	$\kappa'_c=17.65\pm .1$	$\tan \delta_c =0.0004$
SrLaAlO ₄	$\kappa'_a=16.81\pm .1$	$\tan \delta_a =0.0006$
	$\kappa'_c=20.02\pm .1$	$\tan \delta_c =0.0008$

Además se observó un decrecimiento menor que 0.3% en el rango de frecuencias entre 30 KHz a 3 MHz, excepto en el caso de SrYAlO₄, en el que llegó a 0.5% en el mismo rango. Los valores muy bajos del factor disipación o pérdida, en todos los casos inferiores al 0.0010, y excepcionalmente bajo como en el compuesto CaNdAlO₄, son indicadores de la buena calidad de los materiales. Los tres materiales muestran considerable anisotropía en la constante dieléctrica, con cambios a medida que el tamaño relativo promedio de la combinación de cationes AA' aumenta. Es interesante señalar que los compuestos CaYAlO₄ y CaNdAlO₄, muestran una anisotropía similar a la que exhibe el análogo La₂CuO₄, a 4.2 K.

Las desviaciones a la regla de aditividad encontradas en estos compuestos se piensa que son resultantes del compromiso estructural en las estructuras tipo K₂NiF₄. Los condicionantes estructurales se deben por un lado a la alta difusividad de los iones AA' (que son bastante movedizos), en el caso de CaYAlO₄, y por otro lado a la compresión de los mismos iones en los óxidos CaNdAlO₄ y de SrLaAlO₄, de acuerdo a los datos cristalográficos disponibles. Según esta información las distancias interatómicas revelan un "estiramiento" del enlace Al-O promedio, que varía entre 1.878, 1.901 y 1.935 Å, a medida que los cationes más pequeños, CaY, son reemplazados por los más voluminosos, CaNd, o SrLa, ubicados entre las bidimensionales de aluminato.

También como parte de investigaciones acerca de las propiedades luminiscentes de compuestos de tierras raras se encuentran disponibles en la literatura estudios sobre materiales de composición general NaLnTiO₄, los que poseen un diagrama de rayos X

muy similar al del prototipo Sr_2TiO_4 , perteneciente a la estructura tipo K_2NiF_4 . En realidad estos compuestos constituyen una superestructura en la que los iones Na^+ y Ln^{3+} , ocupan de modo ordenado los sitios de Sr^{2+} , sin cambiar las dimensiones de la celda unitaria [2].

Estos compuestos, a consecuencia de la estructura en capas, presentan una secuencia [-Ln-Ln-Na-Na-] en el ordenamiento de los cationes en los sitios de tipo A. De modo similar a lo que sucede con redes en capas de triperovskita como en el compuesto $\text{Na}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, en los óxidos NaLnTiO_4 de capa simple se han reportado reacciones de intercambio iónico. La posibilidad de disponer de sólidos inorgánicos capaces de participar en reacciones de intercambio iónico, mediante fases metaestables, es muy interesante a la luz de un amplio campo de aplicaciones prácticas.

En las redes en capas como las que estamos analizando, las propiedades físicas bidimensionales como conductividad iónica y luminiscencia son controladas por los iones intercambiables. En los últimos años los intercambiadores iónicos basados en estructura de perovskitas con unidades NbO_6 o TiO_6 han ganado interés por dos razones, por un lado la posibilidad de contar con nuevos intercambiadores iónicos y materiales capaces de participar en reacciones de intercalación y por otro debido a sus propiedades fotocatalíticas únicas.

Los nuevos compuestos AgLaTiO_4 y AgEuTiO_4 se pueden sintetizar por intercambio iónico a partir de los óxidos mixtos conteniendo sodio [11]. Una característica común muy importante en esta serie de compuestos es la presencia de enlaces metal-oxígeno entre las capas de metal alcalino. Debido a la presencia de los enlaces Ti-O extremadamente cortos, la interacción entre los cationes Na^+ ubicados en las cavidades interlaminares y los oxígenos apicales de las capas de perovskita, es débil por lo tanto en virtud de esta peculiaridad estructural es posible la reacción de intercambio de Na^+ con otros iones monovalentes.

La elevada conductividad iónica de los citados compuestos, mayor en el caso de la fase conteniendo La^{III} , se asigna al bien conocido hecho de que el catión Ag^+ posee una elevada movilidad en algunos conductores iónicos, que podría ser resultante de su elevada polarizabilidad.

Por la importancia que tienen los compuestos mencionados se realizó el estudio espectroscópico, en conexión con las características estructurales de los mismos y en cuanto a su relación con otros materiales isoestructurales con K_2NiF_4 .

2.2 Características Estructurales

El K_2NiF_4 es el prototipo de un material antiferromagnético bidimensional. La estructura tetragonal K_2NiF_4 consiste en capas alternadas $KNiF_3$ de perovskita y KF del tipo cloruro de sodio. Las interacciones antiferromagnéticas entre los iones de metales de transición solamente ocurren en los planos que contienen las capas de perovskita $KNiF_3$, sin interacción de tipo Ni-F-Ni en la dirección paralela al eje c . En tal sentido la estructura es bidimensional [12].

En el K_2MgF_4 , isoestructural con el K_2NiF_4 , aunque no presenta acoplamiento antiferromagnético, hay capas tipo ReO_3 de composición MgF_4^{2-} extendidas en el plano ab , como se muestra en la Fig. 1, el que es un esquema exacto de la estructura. Estas capas se mantienen enlazadas mediante iones potasio, los cuales en relación a cada capa se encuentran en las posiciones que corresponden a perovskita. Si formalmente se sustrae KF de K_2MgF_4 , colapso de la estructura mediante, se obtiene $KMgF_3$, mediante vértices compartidos entre capas. Los átomos de K forman una capa de empaquetamiento cúbico compacto primitivo. Un gran número de compuestos, incluyendo óxidos y fluoruros, poseen este tipo estructural. Sin embargo las distancias Mg-F terminal son más largas que las de los puentes Mg-F-Mg. En el caso del óxido Sr_2TiO_4 , un prototipo de materiales oxídicos con esta estructura, el resultado es el opuesto (y más normal), la distancia terminal es 1.9 Å y la del puente es 1.94 Å [13].

En las últimas décadas una gran variedad de óxidos, principalmente de tipo A_2BO_4 que cristalizan en estructuras de K_2NiF_4 o relacionadas, han sido objeto de estudios exhaustivos por el grupo de C.N.R. Rao, desde el punto de vista de su cristalografía y propiedades fisicoquímicas, principalmente de sus propiedades magnéticas y eléctricas.

Además de la estructura tetragonal, es posible encontrar óxidos ortorrómbicos, monoclinicos y con otras estructuras tetragonales; así es que se encuentran establecidas las relaciones entre las estructuras y la estabilidad de este tipo estructural. Se ha demostrado que la naturaleza de los enlaces A-O y B-O influye sobre la estructura y propiedades de estos óxidos. También se encuentra discutida en la literatura la presencia de no-estequiometría, pudiendo tener exceso de oxígeno, como en el óxido La_2NiO_4 o defectos como en el caso del óxido Ca_2MnO_4 , las que, eventualmente, pueden estar ordenadas [14].

El primer óxido del que se demostró poseía estructura tetragonal tipo K_2NiF_4 fue La_2NiO_4 [15]. Este material había despertado gran interés desde el momento que se conoció que presenta una transición semiconductor-metal por encima de 550 K [16].

El óxido La_2CuO_4 , es el prototipo de materiales con estructura de perovskita en capas que, cuando es dopado con cationes alcalino-térreos, ha demostrado comportamiento superconductor a temperatura cercanas a 40 K [17]. Estos materiales son tetragonales, tipo K_2NiF_4 , y pertenecen al grupo espacial D_{4h}^{17} , $Z=4$. Entre los numerosos compuestos de estequiometría A_2BX_4 que pueden adoptar esta estructura se encuentran si $X = F, Cl, O$ y el tamaño del catión más voluminoso $1.0 > r_A > 1.9 \text{ \AA}$ y el más pequeño $0.5 < r_B < 1.2 \text{ \AA}$ [18]. El óxido La_2CuO_4 , estequiométricamente puro, tiene una estructura ortorrómbica derivada de la tetragonal de K_2NiF_4 por el "tilting" de los octaedros CuO_6 alrededor de uno de los ejes [110] originales [13]. El resultado del "tilting" es la duplicación del volumen de celda [19]. El grupo espacial correcto parece ser $Bmab$ [20].

Otra modificación de la estructura tetragonal tipo K_2NiF_4 , de interés en el contexto de los materiales que aquí se están analizando, es la variante tetragonal T' , encontrada por ejemplo en Pr_2CuO_4 y Nd_2CuO_4 . Esta variante se deriva, también, de la estructura básica K_2NiF_4 por el corrimiento de los iones óxido desde las posiciones $(0,0,z)$ hasta $(0.5,0.0,0.25)$. Como consecuencia de ello, el ion $Cu(II)$ cambia su coordinación de 6 a 4 en la estructura T' , la cual se caracteriza por la existencia de unidades CuO_4 , en lugar de las unidades CuO_6 originales [13].

En el caso de óxidos A_2BO_4 , estas redes están constituidas por el apilamiento de capas sucesivas ABO_3 -perovskita, de espesor equivalente a "una celda unitaria", y AO -cloruro de sodio. Con tal sentido se ubica este tipo estructural entre los sólidos de baja dimensionalidad. Precisamente no sería posible la existencia de capas compactas A_2O_4 , similar al empaquetamiento compacto de las capas AO_3 en las perovskitas, dada la elevada repulsión electrostática entre dos iones A que estarían forzados a ubicarse adyacentes. Sin embargo dos capas AO_3 se encuentran deslizadas una respecto de la otra generando la secuencia de capas perovskita- $NaCl$ que se van apilando unas sobre otras de la manera antes citada. El desplazamiento relativo de una capa sobre la otra es $1/2, 1/2, 1/2$, de modo que el eje c de la estructura tetragonal es casi igual a tres veces la arista de la celda cúbica de perovskita.

Un detalle que es posible encontrar al observar el esquema es que los planos de la familia $\{111\}$ no son coplanares sino que más bien tienen una naturaleza

"corrugada" al empaquetarse. De esto resulta una mayor eficiencia en el empaquetamiento. El valor bajo que se encuentra en el cociente c/a , en muchos óxidos del tipo citado (3.25-3.30), en comparación con el valor teórico calculado de 3.414 [$c=(2+\sqrt{2}) a$] si los octaedros BO_6 fuesen regulares y las distancias A-O idénticas, también es una consecuencia de la naturaleza "corrugada" de los planos.

En las estructuras relacionadas del tipo de las llamadas fases de Ruddlesden-Popper de fórmula general $AO(ABO_3)_n$, con $n = 2$ y 3 , las capas de perovskitas están desplazadas entre sí. La inserción de una capa AO, con $n=2$, entre dos capas de perovskita daría lugar al compuesto hipotético $(AO)_2(ABO_3)_2$ con bicapas alternadas de NaCl y perovskita, en lugar de las monocapas encontradas en la estructura K_2NiF_4 . No obstante, este tipo de compuestos no son fáciles de obtener.

El Sr_2TiO_4 es una de uno de los miembros de la familia, a veces conocida como de Ruddlesden-Popper. Otros miembros son $Sr_3Ti_2O_7$ y $Sr_4Ti_3O_{10}$, en las cuales las capas de tipo perovskita tienen un espesor de 2 o 3 octaedros respectivamente. Su fórmula general $Sr_{n+1}Ti_nO_{3n+1}$, puede describirse también como $SrO.nSrTiO_3$, lo cual está de acuerdo con la descripción antes dada; se trata de intercrecimientos de SrO-tipo NaCl con $SrTiO_3$ -tipo perovskita.

De la misma manera que se discutió un factor de tolerancia en las redes de perovskita, es posible también plantear en el caso de los compuestos de tipo K_2NiF_4 , para el tipo de óxidos citados:

$$t = r(A-O) / \sqrt{2} r(B-O)$$

siendo, ahora, $r(A-O)$ y $r(B-O)$ las distancias obtenidas a partir de los radios iónicos. Poix definió el factor de tolerancia para óxidos de este tipo como [21]:

$$t = \psi_A / \sqrt{2} \beta_B$$

en esta expresión ψ_A y β_B son valores invariantes asociados con las distancias A-O y B-O en coordinación 6 y 9, respectivamente. La estructura tetragonal se asume que es estable dentro de los límites $1.02 > t > 0.85$. Este criterio es más aceptable que el de Ganguly, según el cual la estabilidad de la estructura tetragonal está condicionada por valores de r_A/r_B dentro de los límites 2.4-1.7, empleando radios de Shannon y Prewitt. Ambos criterios son compatibles, en términos de distancias A-O y B-O. A modo de evaluar la estabilidad de la estructura tetragonal, Ganguly y Rao calcularon los valores de t y ψ_A , mediante la expresión propuesta por Poix:

$$\beta_B + \sqrt{2} \psi_A = 0.996 V^{1/3}$$

TABLA 1: Valores de parámetros de celda, $\psi_{Ln^{3+}}$ y t para algunos óxidos con estructura K_2NiF_4 (Adaptado de Ref. [13])

Compuestos	a (Å)	c (Å)	c/a	$\psi_{Ln^{3+}}$	t
LaSrAlVO ₄	3.761	12.649	3.363	2.586	0.978
LaSrVO ₄	3.87	12.65	3.270	2.563	0.914
LaSrCrO ₄	3.85	12.50	3.25	2.549	0.928
LaSrMnO ₄	3.804	13.10	3.44	2.537	0.901
LaSrFeO ₄	3.88	12.76	3.29	2.602	0.922
LaSrCoO ₄	3.806	12.503	3.285	2.626	0.989
LaSrNiO ₄	3.80	12.51	3.292	2.521	0.935
La ₂ CoO ₄	3.896	12.66	3.249	2.561	0.852
La ₂ NiO ₄	3.855	12.652	3.282	2.558	0.867
La ₂ CuO ₄	3.807	13.17	3.459	2.53	0.834
La ₂ Li _{0.5} Co _{0.5} O ₄	3.784	12.624	3.336	2.519	0.861
La ₂ Li _{0.5} Ni _{0.5} O ₄	3.756	12.87	3.426	2.54	0.877
PrSrAlO ₄	3.732	12.54	3.36	2.523	0.966
PrSrCrO ₄	3.836	12.377	3.226	2.485	0.909
PrSrFeO ₄	3.838	12.597	3.282	2.511	0.906
Pr ₂ NiO ₄	3.845	12.44	3.235	2.53	0.857
NdSrAlO ₄	3.726	12.49	3.352	2.504	0.963
NdSrCrO ₄	3.834	12.36	3.223	2.501	0.919
NdSrMnO ₄	3.768	12.98	3.445	2.461	0.888
NdSrFeO ₄	3.846	12.594	3.274	2.521	0.908
NdSrNiO ₄	3.786	12.26	3.238	2.448	0.922
Nd ₂ NiO ₄	3.810	12.31	3.231	2.491	0.844
GdSrAlO ₄	3.701	12.362	3.340	2.442	0.952
GdSrCrO ₄	3.823	12.263	3.207	2.442	0.902
GdSrMnO ₄	3.754	12.87	3.428	2.418	0.881
GdSrFeO ₄	3.853	12.554	3.258	2.523	0.908
GdSrNiO ₄	3.768	12.23	3.245	2.416	0.916
Gd ₂ CuO ₄	3.89	11.85	3.046	2.452	0.806

En la que V es el volumen de la celda unitaria y β_B se encuentra disponible en la literatura. En la Tabla 1, se muestra una lista de valores de t para varios compuestos. Es notable que los valores del factor de tolerancia se encuentran cercanos al límite inferior en el caso de los compuestos La_2NiO_4 , La_2CuO_4 y La_2CoO_4 . La estructura ortorrómbica reportada para los dos últimos, junto a la retención de la estructura tetragonal en La_2NiO_4 , parecen ser compatibles con un valor de β_{Ni} inferior que β_{Cu} o β_{Co} . En tanto que la distorsión monoclinica en los compuestos Nd_2NiO_4 y Pr_2NiO_4 es atribuible al bajo factor de tolerancia en ambos óxidos.

Cuando el factor de tolerancia es bajo hay algunos mecanismos para incrementarlo. Un ejemplo bastante conocido es el caso del La_2NiO_4 , el que normalmente siempre contiene una proporción finita de Ni^{3+} , por lo que se ve reducido el factor β_B , asegurando la retención de la estructura tetragonal. Un valor convenientemente más bajo es asequible si el catión B se encuentra en estado de bajo spin en lugar de alto spin. En el compuesto Sm_2CoO_4 , las evidencias cristalográficas dan cuenta de la existencia de dos entornos diferentes para los iones Co^{2+} .

Cuando el factor de tolerancia t es 1 hay una coincidencia perfecta en las distancias B-O-B y A-O-A, tanto en perovskitas como en óxidos A_2BO_4 . En cambio cuando $t < 1$, la situación en ambos tipos estructurales es diferente. En los óxidos A_2BO_4 debido a la rigidez que le imparten las capas tipo cloruro de sodio, hay un efecto de presión que se ejerce sobre los enlaces B-O_{II}-B, acortando su distancia, mientras que la distancia A-O_I-A resulta al mismo tiempo elongada, de modo que las dos distancias mantengan el match en la estructura tetragonal K_2NiF_4 .

La evidencia de covalencia en los enlaces Ln-O, tanto en óxidos LnSrBO_4 y Ln_2BO_4 se detecta al observar que el valor invariante ψ_{Ln} , no es realmente invariante. La razón de esto se asigna a una posible competencia entre los enlaces Ln-O_I y B-O_I, debido a la covalencia del primero.

La elongación del octaedro BO_6 en este tipo de óxidos puede llevar a la estabilización de configuraciones electrónicas inusuales de los iones B. Por ejemplo se ha reportado [22,23] que los iones Co^{3+} existen en un estado de spin intermedio $t_{2g}^5 (d_z^2)^1 (d_{x^2-y^2})^0$ a baja temperatura en los compuestos $\text{La}_4\text{LiCoO}_8$ y LaSrCoO_4 . No obstante a alta temperatura se estabiliza la configuración de alto spin $t_{2g}^4 e_g^2$. En cambio en la fase $\text{La}_4\text{LiNiO}_8$, los estudios de susceptibilidad han demostrado que el ion Ni^{3+} se encuentra en configuración de bajo spin.

La elongación del octaedro es frecuente en estos óxidos, así como también el acortamiento de los enlaces B-O_{II}-B y de los enlaces A-O_I, se encuentran muy comúnmente en óxidos A₂BO₄. En general la presión sobre la distancia B-O_{II}-B aumenta en la medida que el factor de tolerancia desciende por debajo de la unidad o a medida que crece el tamaño del catión B o que disminuye su densidad de carga, como veremos más adelante para los compuestos de tipo A^ILnTiO₄.

La relación entre la estructura K₂NiF₄ y la forma T', ha sido objeto de un minucioso análisis a la vista de las propiedades superconductoras en los materiales del tipo La_{2-x}M^{II}_xCuO₄. Rao y colaboradores [24], en el caso de soluciones sólidas, La_{2-x}Ln_xCuO₄ (Ln=Pr,Nd), encontraron que ocurre una transición de fase de primer orden entre las dos estructuras como función de x, la que está acompañada por un marcado incremento en el volumen de la celda unitaria de la fase T' a través del valor crítico x_C; x_C decrece con el decrecimiento del tamaño del catión Ln³⁺. La estructura T' se considera compuesta por capas alternadas (CuO₂)²⁻ con iones Cu⁺² en coordinación cuadrado planar, en tanto que en las capas (Ln₂O₂)²⁺, con estructura de fluorita, los cationes Ln³⁺ están octacoordinados. El incremento de volumen se atribuye a una menor eficiencia en el empaquetamiento.

La fuerza impulsora de la citada transición de fase en estos compuestos puede entenderse en términos de la naturaleza de los enlaces, pues hay una competencia entre los iones A y B por la covalencia con el ion O_I en los enlaces A-O_I-B. La mayor acidez del catión Ln³⁺ más pequeño puede producir la elongación del enlace Cu-O (en comparación con La₂CuO₄) y llevar al Cu²⁺ a una coordinación cuadrado planar.

La investigación de materiales oxídicos con estructura de K₂NiF₄, de acuerdo a las amplias evidencias que figuran en la literatura, abren la puerta a un campo muy rico de investigación. La anisotropía de los enlaces junto con los fuertes efectos de covalencia en estos óxidos pueden dar lugar a propiedades únicas.

Un aspecto interesante de algunos óxidos A₂BO₄ es que sus propiedades eléctricas son considerablemente diferentes respecto de las perovskitas correspondientes, a pesar de que sus propiedades magnéticas son similares. Por ejemplo, la fase LaSr₃Co₂O₈ es un semiconductor ferromagnético, en tanto que LaSrCo₂O₆ es un conductor electrónico y también ferromagnético. Los compuestos análogos de Mn exhiben un comportamiento similar.

Ninguno de los óxidos A₂BO₄ parece mostrar un verdadero comportamiento metálico aún hasta muy bajas temperaturas. La mayoría de estos óxidos tienen

conducción activada y aún aquellas fases que han sido consideradas metálicas (p.e. La_2CuO_4) presentan conductividades del orden de $10 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. Este valor es muy inferior que el de las conductividades encontradas en óxidos metálicos con estructura de perovskita (p.e. LaNiO_3 o $\text{LaSrCo}_2\text{O}_6$ con σ de $\sim 10^3 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$). No está totalmente claro si la ausencia de conductividad metálica verdadera tiene que ver en estos óxidos A_2BO_4 con la localización bidimensional.

Algunos materiales ferroeléctricos bien conocidos son óxidos con estructura de perovskita. En cambio no se conocen óxidos con estructura K_2NiF_4 ferroeléctricos hasta ahora; de modo similar, otras propiedades ferroicas siguen siendo objeto de investigación. Finalmente, es interesante de comentar que también ha sido posible caracterizar algunos oxohaluros de estequiometría $\text{M}_2^{\text{II}}\text{CuO}_2\text{X}_2$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) estructuralmente relacionados con los óxidos de tipo T' [15,25,26], algunos de los cuales también hemos investigado en este trabajo.

2.3 Parte experimental

Los materiales estudiados se obtuvieron mediante el método cerámico, como es habitual. Para ello se calcinaron mezclas estequiométricas de los respectivos óxidos de los iones metálicos y/o carbonatos, en proporciones estequiométricas, a temperaturas elevadas, con varias moliendas intermedias. Se utilizaron reactivos de alta pureza, no inferior a 99.9% Aldrich o Sigma. En los casos en que fue necesario se efectuó previamente el secado y control vía espectroscópica. El control de la pureza de las muestras se llevó a cabo mediante DRX. La reacción se dio por terminada una vez que el diagrama de polvos obtenido resultaba indexado y se detectaba claramente una única fase. Como recipientes de reacción se utilizaron indistintamente crisoles o navcillas de platino o de alta alúmina. Los reactivos y condiciones detalladas de cada grupo de sustancias se indican a continuación de acuerdo a las referencias bibliográficas ya citadas [1,2,9,11,25,26].

- En la síntesis de los compuestos de la serie $\text{A}^{\text{II}}\text{A}'\text{AlO}_4$ ($\text{A}=\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$; $\text{A}'=\text{Ln}^{3+}$) y SrLaGaO_4 , se partió de los óxidos de Ln^{III} , Al_2O_3 y de los respectivos carbonatos alcalino-térreos. En la primera etapa de calcinación, a unos $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, se dejó descomponer los carbonatos, durante varias horas; luego el material fue pelletizado y

calcinado, en dos o tres etapas, con moliendas, entre 1350-1400 °C, durante 24 hs., hasta completar su sinterización, aunque los tiempos para completar la reacción en cada uno de los compuestos no fueran idénticos. Los compuestos presentan tonalidades que van desde el beige claro hasta el gris verdoso pálido; como se vio, esto es consecuencia de ligera no-estequiometría A/Ln. Las combinaciones de cationes Ca/Nd y Sr/La tienen puntos de fusión congruentes a 1820 y 1650 °C, respectivamente [9]. En el caso del compuesto de Ga^{III} se utilizó Ga₂O₃ e idénticos reactivos de partida del resto de los iones metálicos, salvo que las temperaturas de sinterización fueron bastante más bajas, nunca sobrepasando los 1200 °C, en concordancia con un menor valor del punto de fusión, en virtud de la menor energía reticular que se prevé para este óxido.

- En la siguiente serie de óxidos de estequiometría SrLaBO₄ (B=Co, Ni, Mn, Rh), además de Sr₂CO₃ y La₂O₃ se utilizaron CoCO₃, NiCO₃.2Ni(OH)₂.2H₂O, Mn(CH₃COOH)₂ y Rh₂O₃, como reactivos de partida de los iones metálicos correspondientes. Las condiciones de reacción, muy similares en el caso de Co, Ni y Rh, consistieron en calcinaciones entre 950-1100 °C, en atmósfera de oxígeno, durante varias horas, con moliendas intermedias. En el caso del óxido conteniendo Mn, se alcanzaron temperaturas más altas, de 1300 °C, y se trabajó en atmósfera de nitrógeno. Las condiciones de síntesis a las que se hizo referencias fueron las reportadas por Blasse [1].

- Los compuestos de composición nominal NaLnTiO₄, en los que los cationes Ln(III) son La, Eu y Gd, fueron obtenidos de acuerdo a los procedimientos reportados en la literatura [2]. Básicamente se partió de Na₂CO₃, el que previamente fue secado y controlada su humedad espectroscópicamente, y de los respectivos óxidos Ln₂O₃, junto a TiO₂, de la variedad anatasa. En algunos intentos se utilizó un exceso de hasta un 30 % de Na₂CO₃ para reducir el efecto de la pérdida de sodio por volatilidad, como se recomienda en algunas de las referencias citadas. Sin embargo los mejores resultados se obtuvieron con pellets y calcinando con el crisol semitapado, para acortar tiempos de reacción y minimizar el efecto adverso antes citado. Fue dificultoso encontrar la mejor situación de compromiso entre descomposición total del carbonato y pérdida de sodio por evaporación. En otros intentos se sustituyó el carbonato por Na₂O₂. De cualquier manera los tiempos de reacción deben ser necesariamente cortos, unos 30 minutos o a lo sumo 1 hora, y la temperatura tan baja como se posible, unos 900-1000 °C. Los polvos resultantes son de color blanco crema.



- El control de la pureza de los materiales antes descritos es importante también porque a partir de ellos se obtienen mediante reacción de intercambio iónico las fases de tipo AgLnTiO_4 [11]. Partiendo de los compuestos originales se dejó reaccionar, en crisol de platino, la mezcla con AgNO_3 fundido durante 12 hs. a $250\text{ }^\circ\text{C}$. Una vez concluida la reacción se lavó el precipitado resultante con agua destilada y solución de amoníaco, para eliminar el Ag_2O formado. El producto se vuelve a lavar (este procedimiento se repite más de una vez si es necesario) y se seca, al aire, a temperatura ambiente. La confirmación de que la reacción de intercambio se completó, se llevó a cabo por DRX.

La preparación de los oxohaluros, o más precisamente oxocloruros y oxobromuros de Ca y Sr, se llevó a cabo por dos rutas alternativas diseñadas ad-hoc. Una de ellas podría denominarse "vía seca" y la otra "vía húmeda" y en cualquier caso se utilizó CuO o eventualmente $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. En la primera se partió de SrO u CaO , muy puros, junto a CaBr_2 (96%), CaCl_2 o SrCl_2 (al no disponer SrBr_2 , no fue posible obtener el compuesto $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Br}_2$, con adecuada pureza, para completar la serie), según corresponda, calcinando al aire no menos de 12 hs. Debido a la alta higroscopicidad y gran tendencia a "carbonatarse" de los compuestos, la mayor parte de la manipulación, incluyendo la obtención de los espectros debió realizarse en una cámara seca. En la llamada "vía húmeda" el proceso consistió en partir de los respectivos carbonatos para luego descomponerlos utilizando los ácidos concentrados correspondientes y luego llevar a sequedad, con cuidado, hasta obtener un producto finamente dividido que finalmente se calcina. Sin embargo el procedimiento es un tanto engorroso y se obtiene poco beneficio en los resultados. Probablemente la retención de agua, aunque sea en baja proporción, facilita la carbonatación impidiendo la obtención de un producto de adecuada pureza.

Como ya fue mencionado la pureza de todas las fases en estudio fue controlada por DRX. A estos fines se utilizó un difractómetro Philips, modelo PW 3710, con fuente de radiación $\text{CuK}\alpha$, efectuando las medidas en condiciones de adecuada precisión. Los parámetros de celda fueron calculados por un procedimiento de cuadrados mínimos y refinados utilizando una versión modificada del programa original PIRUM de Werner [27].

Las medidas espectroscópicas implicaron el registro de los espectros vibracionales Para ello se utilizó un equipo FTIR Nicolet, modelo Magna 550, con

óptica de CsI, aplicando la técnica de pastillas de KBr. Las medidas fueron confirmadas suspendiendo las muestras en Nujol, y registrando los espectros entre ventanas de KBr.

2.4 Discusión de los resultados estructurales

En las Tablas 2 a 4 se muestran los parámetros de celda calculados en base a la información de los diagramas de R-X de todas las celdas, y como se adelantara, resultan ser tetragonales, por lo que también se adjuntan los valores del cociente c/a . Los resultados mostraron un buen acuerdo con la literatura en cuanto al tipo de celda y a los valores de las respectivas constantes reticulares.

TABLA 2

Parámetros de celda de óxidos mixtos $A^{II}A'^{III}B^{III}O_4$ con estructura de tipo K_2NiF_4

$AA'BO_4$; A=Ca, Sr; A'=Ln y B=Al, Ga

$SrLaM(III)O_4$; M=Co, Ni, Mn, Rh

Compuestos	a [Å]	c [Å]	c/a
CaNdAlO ₄	3.686(8)	12.140(8)	3.293
CaYAlO ₄	3.645(2)	11.880(2)	3.259
SrLaAlO ₄	3.759(6)	12.641(1)	3.362
SrNdAlO ₄	3.715(8)	12.466(4)	3.355
SrLaGaO ₄	3.843(2)	12.670(7)	3.297
SrLaCoO ₄	3.802(6)	12.509(6)	3.290
SrLaNiO ₄	3.809(9)	12.497(5)	3.281
SrLaMnO ₄	3.871(1)	12.485(9)	3.225
SrLaRhO ₄	3.920(1)	12.743(2)	3.250

TABLA 3

Parámetros de celda de óxidos mixtos $A^I A'^{III} B^{IV} O_4$ con estructura de tipo K_2NiF_4

NaLnTiO ₄ y AgLnTiO ₄ ; Ln=La, Eu, Gd			
Compuestos	<i>a</i> [Å]	<i>c</i> [Å]	<i>c</i> / <i>a</i>
NaLaTiO ₄	3.773(7)	13.023(5)	3.452
NaEuTiO ₄	3.766(8)	12.548(6)	3.331
NaGdTiO ₄	3.774(3)	12.468(1)	3.303
AgLaTiO ₄	5.751(1)	13.290(1)	2.311
AgEuTiO ₄	5.267(6)	12.792(7)	2.429
AgGdTiO ₄	5.298(1)	12.838(4)	2.423
Sr ₂ TiO ₄	3.866(7)	12.596(6)	3.258

TABLA 4: Parámetros de celda de los compuestos de fórmula general $A^{II}CuO_2X_2$, siendo A=Ca, Sr y B=Cl, Br, con estructura K_2NiF_4 .

Compuestos	<i>a</i> [Å]	<i>c</i> [Å]
Ca ₂ CuO ₂ Cl ₂	3.870(4)	15.064(4)
Ca ₂ CuO ₂ Br ₂	3.873(3)	17.293(5)
Sr ₂ CuO ₂ Cl ₂	3.971(1)	15.508(1)
Sr ₂ CuO ₂ Br ₂	(3.991) (*)	(17.136) (*)

(*) Tomado de Ref. [26]

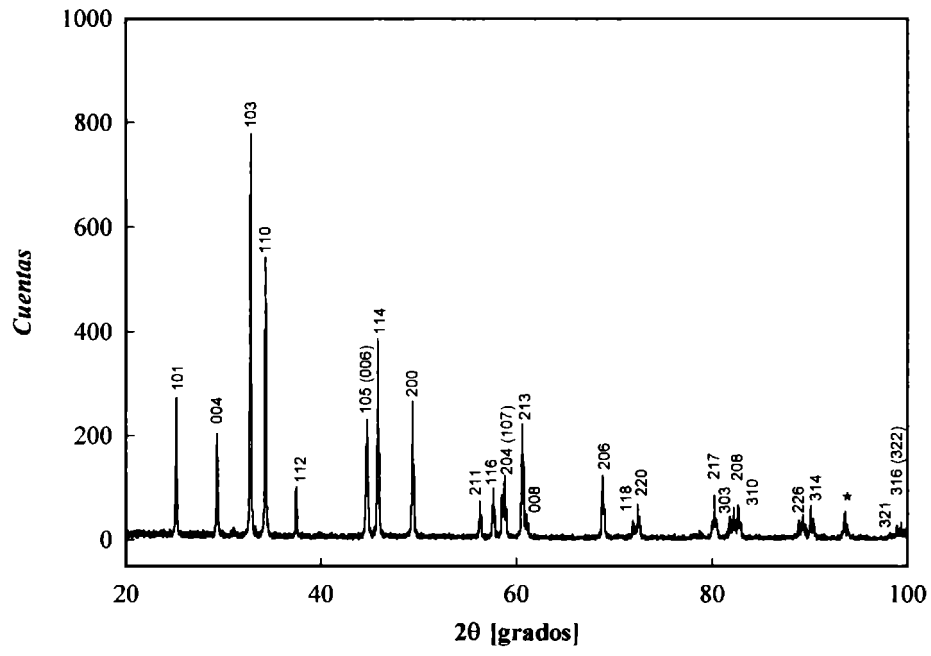


Fig.2: DRX CaNdAlO₄

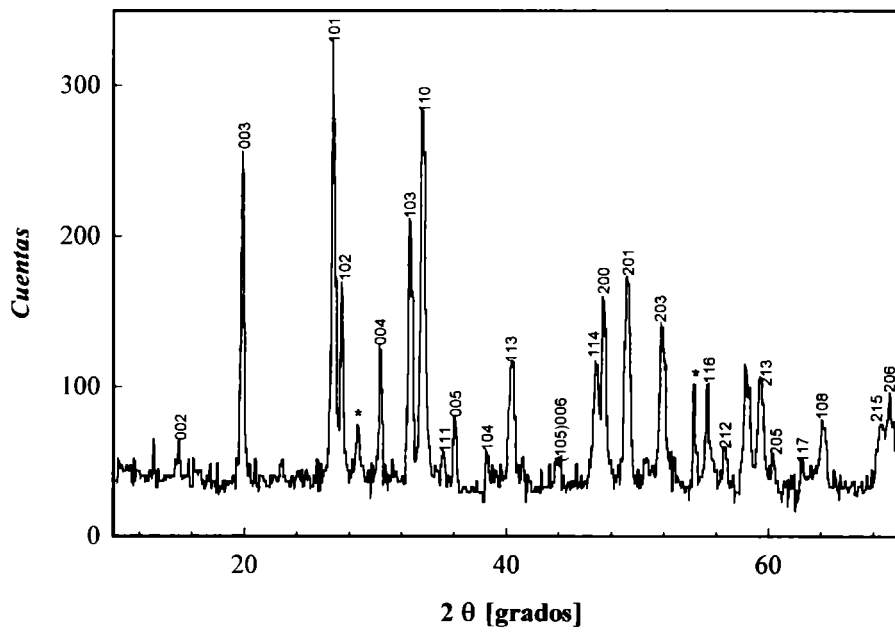


Fig. 3: DRX NaGdTiO₄

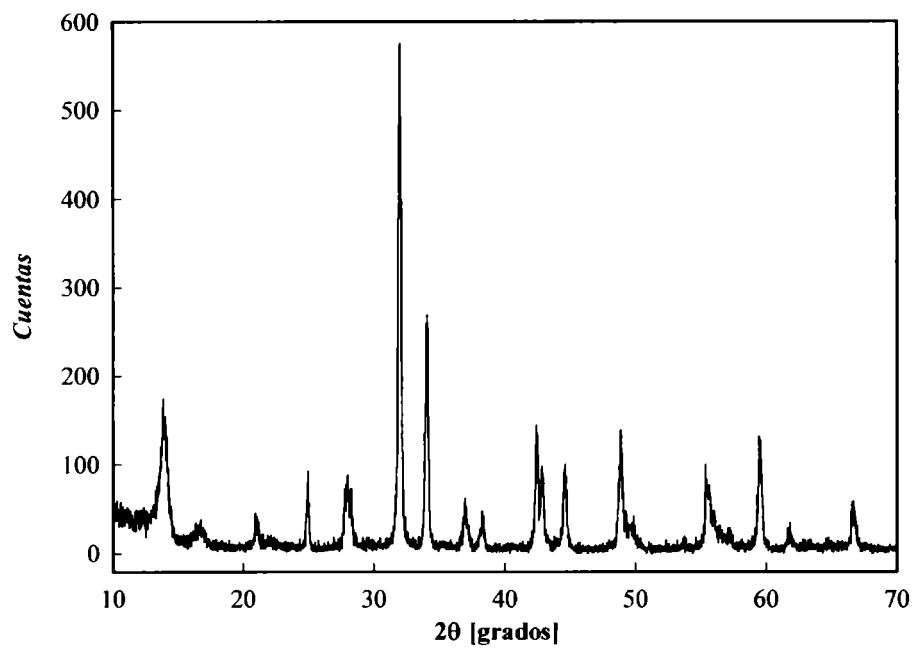


Fig. 4: DRX AgEuTiO₄

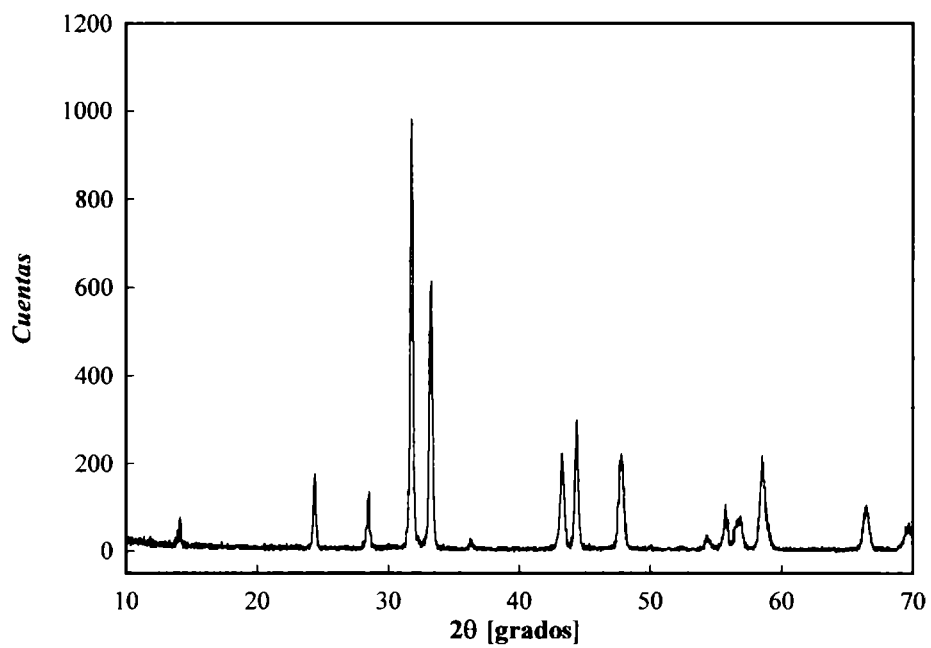


Fig. 5: DRX SrLaCoO₄

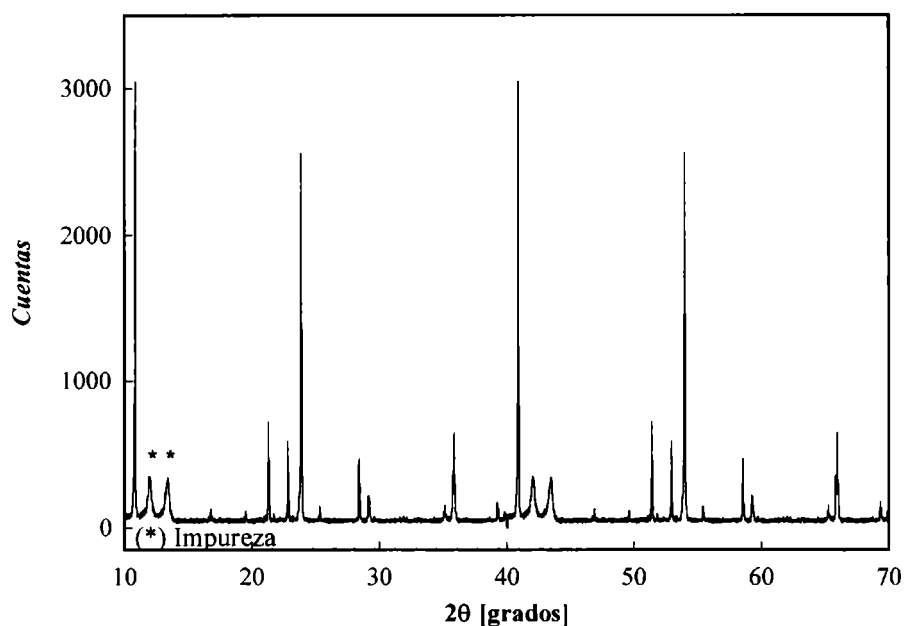


Fig. 6: DRX $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$

En cuanto a las características globales los diagramas de difracción de rayos X de las dos series de compuestos investigados $\text{A}^{\text{II}}\text{A}'\text{BO}_4$ y $\text{A}^{\text{I}}\text{A}'\text{BO}_4$ son prácticamente idénticos al prototipo reportado en la literatura, correspondiente al Sr_2TiO_4 (JCPDF N° 39-1471). Precisamente por ello este compuesto fue obtenido en el laboratorio como standard a fin de comparar los resultados de DRX. En cuanto a los compuestos de tipo $\text{A}^{\text{II}}\text{A}'\text{BO}_4$ presentan en su DRX líneas de $h+k+l$ solo par, mientras que la serie NaLnTiO_4 presenta también $h+k+l$ impar, lo que es principalmente notable en la fase conteniendo Gd^{3+} , tal como es posible apreciar en las Figs. 2 y 3, para dos ejemplares típicos. Asimismo, en las Figs. 4, 5 y 6 se muestran otros DRX representativos.

Los resultados obtenidos permiten verificar algunos aspectos de interés:

1) Al analizar los datos de la Tabla 2 encontramos algunas relaciones sistemáticas importantes con respecto a los óxidos CaLnAlO_4 , SrLnAlO_4 y SrLaGaO_4 , los que forman parte de la familia de compuestos $\text{A}^{\text{II}}\text{A}'^{\text{III}}\text{B}^{\text{III}}\text{O}_4$.

En primer lugar, comparando los parámetros de celdas análogas de Ca y Sr (por ejemplo CaNdAlO_4 y SrNdAlO_4) se observa el incremento en el parámetro de celda c principalmente, en tanto que aumenta ligeramente el parámetro a al pasar de Ca a Sr, conforme crece el radio de los metales alcalino-térreos.

Tanto en los materiales que contienen Ca como Sr, el tamaño del catión lantánido condiciona las variaciones en los parámetros de celda. Al comparar los compuestos SrLaAlO₄ y SrNdAlO₄ nuevamente el incremento más notable es para el parámetro de celda c y una ligera variación en el cociente c/a .

Las tendencias similares que se aprecian para los parámetros en función de la sustitución de los cationes A y A' se atribuyen a la ubicación al azar que pueden adoptar estos cationes ocupando este tipo de sitio. En tanto que la sustitución del ion que ocupa el sitio octaédrico, de tipo B, el efecto más significativo en los parámetros se nota en el eje a , el que se incrementa al sustituir, por ejemplo Ga^{III} por Al^{III}, en las fases análogas, SrLaAlO₄ y SrLaGaO₄, manteniéndose casi sin variación el parámetro de celda c .

Es interesante analizar la variación de los parámetros de celda y el cociente c/a en la serie de compuestos SrLnBO₄. Ganguly y Rao [13] han reportado una dependencia lineal del parámetro a con el tamaño de la tierra rara y una pequeña variación en el valor c/a entre Pr y Nd. En tanto que los resultados del refinamiento de los parámetros posicionales, según estos autores, han mostrado que la distancia Al-O en LaSrAlO₄ es más larga que en GdSrAlO₄, apuntando a una mayor interacción La-O_{1c} que Gd-O_{1c}, por contribución covalente, en los respectivos compuestos.

Resultados similares han encontrado Shannon y colaboradores [9] al estudiar algunos compuestos de este tipo, comparando CaYAlO₄, CaNdAlO₄ y SrLaAlO₄. En ellos la distancia Al-O promedio, como se puede apreciar en la Tabla 5 elaborada en base a datos de la referencia [9], aumenta regularmente con el incremento del tamaño promedio de los iones AA', alcanzando un valor medio ideal sólo en el caso de la celda del SrLaAlO₄, calculado a partir de la suma de radios iónicos de Al³⁺ y O⁻, hexacoordinados.

Las desviaciones observadas, teniendo en consideración criterios de valencia de los iones, calculados semiempíricamente, explican este comportamiento inusual en base al grado de compresión a que se encuentran sometidos los iones Al³⁺, resultando ligeramente expandidos en el caso de SrLaAlO₄ y comprimidos en el resto. Con idénticos argumentos sugieren que a medida que el tamaño promedio de los iones AA' se incrementa, la subred de Al-O no puede expandirse suficientemente como para satisfacer los requerimientos de enlace de los cationes AA' y en consecuencia los iones CaY y CaNd tienen un comportamiento movedizo en el retículo y en cambio los cationes SrLa resultan comprimidos. Las desviaciones a la regla de aditividad, que toman en cuenta el volumen molar y la constante dieléctrica para calcular la

polarizabilidad, reflejan las limitaciones que impone la estructura K_2NiF_4 a la ubicación de los iones, como se citó anteriormente.

TABLA 5: Distancias interatómicas para los materiales $AA'AlO_4$, siendo $AA' = CaY, NdAl, SrLa$ (Adaptado de Ref. [9])

Atomos	CaY	CaNd	SrLa
AA'-O(1) x 4	2.4799(7)	2.5186(3)	2.5882(2)
AA'-O(2) x 4	2.5936(9)	2.6228(5)	2.6678(5)
AA'-O(2)	2.259(7)	2.326(5)	2.480(5)
(AA'-O)	2.506	2.544	2.612
Distancia ideal (*)	2.528	2.572	2.666
Al(1)-O(1) x 4	1.8209(2)	1.84235(5)	1.8768(1)
Al(1)-O(2) x 2	1.992(7)	2.018(4)	2.052(5)
(Al-O)	1.878	1.901	1.935
Distancia ideal (*)	1.935	1.935	1.935

(*) Calculada como la suma de los radios iónicos para Al^{3+} (0.535 Å) y O^- (1.40 Å), con índice de coordinación 6, y de los iones Ca^{2+} (1.18 Å), Sr^{2+} (1.31 Å), Y^{3+} (1.075 Å), Nd^{3+} (1.163 Å) y La^{3+} (1.216), con índice de coordinación 9.

2) En cuanto a la siguiente familia de compuestos del tipo $LaSrBO_4$, en los que los iones tipo B, en los sitios octaédricos, son metales trivalentes de la primera serie de transición o de la tercera como Rh(III). Con excepción del óxido conteniendo este último catión, en el resto de los compuestos conteniendo Co, Ni y Mn el parámetro de celda c cambia muy poco pero la variación del tamaño de la celda en la dirección a se correlaciona bien con el radio iónico de los M(III) en configuración de alto spin, según $Co \sim Ni < Mn < Rh$, como se puede apreciar en la Tabla 2. También cambia poco el cociente c/a . En el caso del Rh esta es la celda más voluminosa de la serie pues tanto a como c son los mayores. Los valores calculados se encuentran en buen acuerdo con la

literatura [1]. Los óxidos SrLaBO_4 tienen un factor de tolerancia bastante alto, por lo cual no se encuentre ordenamiento en los cationes SrLa, ni distorsiones.

Sin embargo estos resultados deben analizarse con mayor profundidad. De acuerdo a Ganguly y Rao [13] cuando se mantiene constante el ion A o la combinación AA' y se varia el B, no es tan sistemática la variación en los parámetros. Si bien hay una relación lineal en la variación del parámetro de celda a con el tamaño de los iones B, cuando estos tienen capa semicompleta, no existe una relación lineal entre el parámetro c o el cociente c/a y el tamaño del ion B en estos compuestos. Los óxidos de iones B con orbitales d parcialmente completos, exhiben valores más altos de c/a que los que tienen capa completa o vacía. Además, el cociente c/a parece incrementarse al decrecer el tamaño del ion B, dentro del mismo período. Pero hay que tener en cuenta que tratándose de compuestos LaSrBO_4 , sin embargo, la competencia entre La y B por la covalencia con el oxígeno puede complicar la correlación. Cuando iones de metales M(III), tales como Mn^{3+} o Ni^{3+} de bajo spin están presentes en la estructura, pueden acarrear la complicación adicional asociada con la posibilidad de distorsión Jahn-Teller. La elongación del octaedro BO_6 por efecto Jahn-Teller, en forma cooperativa, puede provocar el incremento en el parámetro c y consecuentemente un valor inusualmente alto del cociente c/a , tal como se encuentra reportado para La_2CuO_4 y LaSrMnO_4 (~ 3.4) [13] (referencias 7 y 39). Aunque, de acuerdo a nuestros resultados, en este último caso los valores de c y c/a no se encuentran en acuerdo con este trabajo y coinciden, en cambio, con los reportados por Blasse [1].

La mayoría de los compuestos de este tipo poseen un cociente c/a de 3.30 ± 0.05 , aunque hay algunas excepciones a este valor, como las citadas. Es bastante frecuente encontrar un valor más bajo que el normal para el cociente c/a , tanto en estructuras de tipo perovskita, como de tipo K_2NiF_4 , cuando se encuentran presentes iones con efecto Jahn-Teller, puesto que los octaedros distorsionados se alternan en la dirección del eje más largo. Solamente del ordenamiento a largo alcance por la alineación a lo largo del eje z resultaría un aumento inusual del parámetro c , como fuera discutido. Puesto que nuestros resultados en lo que respecta al LaSrMnO_4 , son concordantes con Blasse [1], apuntando a la inexistencia de ordenamiento, como también lo confirman los índices hkl calculados al determinar el diagrama de polvos del compuesto.

En un estudio referido a óxidos LnSrNiO_4 fue reportado [28] que el parámetro de celda a decrece linealmente con el tamaño del catión lantánido pero que hay un cambio abrupto en el parámetro c y en el cociente c/a , cuando crece el radio del Ln^{3+} .

Puesto que el tamaño del ion Ni^{3+} de bajo spin es comparable al del Al^{3+} , antes discutido, el comportamiento diferente en los compuestos LnSrNiO_4 no puede deberse a efectos asociados con el tamaño iónico, sino que debe haber factores electrónicos involucrados.

Teniendo en cuenta todos los aspectos discutidos, parece bastante claro que el cociente c/a en óxidos del tipo de los analizados está determinado por varios factores específicos, además de la covalencia del enlace B-O_{II}-B y de la competencia entre las uniones A-O_I y B-O_I. Por ejemplo, en el compuesto LaSrCuO_4 , en el que el ion Cu^{3+} se encuentra en estado de bajo spin, el valor de c/a es inusualmente alto y se piensa que la preferencia del Cu^{3+} por la coordinación cuadrado planar es un factor de peso en este compuesto. Dentro de los compuestos aquí estudiados los ejemplares de la serie NaLnTiO_4 también presentan la peculiaridad de poseer un valor demasiado alto del cociente c/a . En estos compuestos la distancia Ti-O-Ti es inusualmente corta (3.77 Å) en comparación con Sr_2TiO_4 , en cuyo caso este valor es 3.88 Å, de acuerdo a todos los argumentos expuestos el octaedro TiO_6 es de esperar que se encuentre elongado.

3) Precisamente la otra serie de compuestos investigados corresponde a materiales de fórmula NaLnTiO_4 , siendo $\text{Ln}=\text{La, Eu, Gd}$, cuya estructura se muestra en la Fig. 7. Estos compuestos son de interés para obtener por intercambio iónico los óxidos respectivos con Ag^+ en lugar de Na^+ .

La distribución de las intensidades de los picos de difracción hkl con $k+k+l$ par y las dimensiones de la celda unitaria son similares al compuesto prototipo Sr_2TiO_4 . En esta estructura todos los iones ocupan sub-redes centradas en el cuerpo, de modo que las reflexiones $k+k+l$ impar deberían estar ausentes, sin embargo, tal como puede apreciarse en la Fig. 3, para el óxido NaGdTiO_4 , los DRX de todos los compuestos han podido ser indexados mostrando también intensas reflexiones con $k+k+l$ impar, además de las líneas características del tipo K_2NiF_4 . Estos resultados están de acuerdo con la literatura [2] demostrando que las fases aisladas son ordenadas a diferencia de las anteriormente analizadas.

Parece obvio que la estructura de estos compuestos debe inscribirse más bien como una superestructura del Sr_2TiO_4 o del K_2NiF_4 . Los cationes Na^+ y los iones Ln^{3+} ocupan los sitios de Sr(II) de forma ordenada sin que se modifiquen las dimensiones de la celda unitaria. Una versión idealizada de la estructura se ilustra en la Fig. 7, de acuerdo al modelo propuesto por Blasse. El ordenamiento en este compuesto involucra

capas $(La_2O_2)^{2+}$ y $(Na_2O_2)^2$ y considerable presión sobre los enlaces Ti-O_{II}-Ti, en consistencia con el bajo factor de tolerancia.

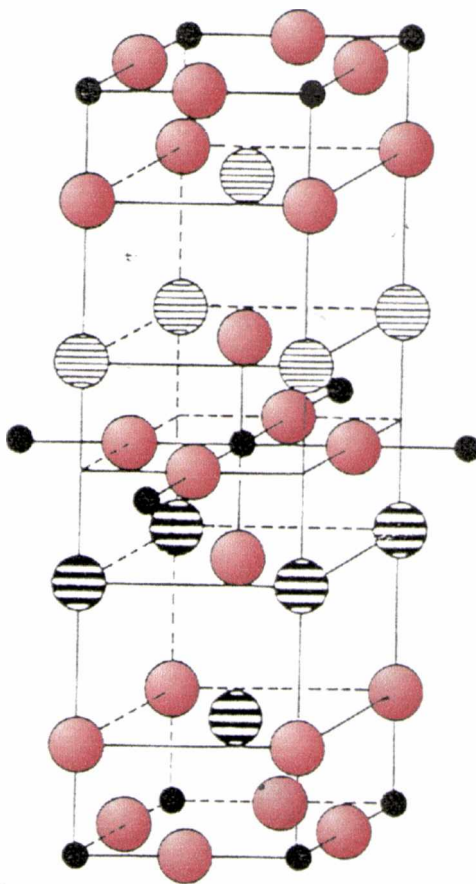


Fig. 7: Estructura idealizada del óxido NaGdTlO₄, adaptado de la Ref. [2]. Los iones se indican de la siguiente manera: círculos negros-iones Ti⁴⁺-, círculos rojos- O²⁻-, círculos con rayas finas-Na⁺ - y círculos con rayas gruesas-Gd³⁺ -.

En la Tabla 6 se muestra la variación de los parámetros de celda con el radio iónico de Ln³⁺, para una serie más completa de cationes, de variado tamaño, en base a información de la referencia [2]. Se observa que la variación del parámetro *a* es muy pequeño dentro del grupo de compuestos estudiados, pero de acuerdo a la tendencia reportada en la literatura el valor de *a* tiende a crecer cuando el tamaño de la tierra rara decrece.

En cambio el parámetro de celda *c* decrece significativamente si el radio del catión lantánido decrece, de manera que el cociente *c/a* decrece desde La a Lu. Este fenómeno es muy bien conocido para estructuras con capas ordenadas. Si la diferencia entre el radio iónico del Ln³⁺ y Na⁺ es muy pequeña entonces el cociente *c/a* se acerca al valor observado para Sr₂TiO₄.

TABLA 6: Parámetros de celda de algunos Titanatos de Na⁺ (Adaptado de Ref. [2])

Compuestos	a (Å)	c (Å)	c/a	$r_{Ln^{3+}} - r_{Na^+}$ (Å) (*)
NaLaTiO ₄	3.76	12.95	3.45	0.20
NaNdTiO ₄	3.76	12.79	3.40	0.10
NaSmTiO ₄	3.77	12.59	3.34	3.46
NaGdTiO ₄	3.77	12.46	3.30	0.03
NaDyTiO ₄	3.77	12.22	3.24	-0.02
NaYTiO ₄	3.77	12.20	3.24	-0.02
NaTmTiO ₄	3.78	12.05	3.19	-0.07
NaLuTiO ₄	3.78	11.92	3.16	-0.09
Sr ₂ TiO ₄	3.88	12.60	3.25	-

(*) Calculados con radios de Ahrens

Los DRX de los compuestos AgLnTiO₄ demuestran simetría tetragonal. De acuerdo a los resultados de Toda [11], el compuesto AgEuTiO₄ es ortorrómbico, sin embargo hemos encontrado las mismas condiciones de reflexión que para los compuestos originales NaLaTiO₄.

A pesar de la diferencia en el tamaño entre los iones Ag⁺ y Na⁺, la simetría luego del intercambio iónico no se modifica. De acuerdo a la información estructural disponible el "mismatch" estructural entre las capas de TiO₂ y LnO₂ es relajado mediante el "tilting" de los octaedros TiO₆.

Puesto que las fases de Ag⁺ retienen las características estructurales de los compuestos originales, estas redes se describen como intercrecimientos de capas de perovskita con capas simples de Ln-O y Ag-O, de tipo NaCl distorsionado, por lo que constituye un ejemplar muy raro, teniendo en cuenta el poder polarizante de los iones Ag. Tampoco las distancias de enlace reportadas, algo más largas que las de óxidos de plata, sugieren carácter covalente de estos enlaces por lo que los átomos de Ag en este tipo de redes tienen un carácter claramente iónico.

En cuanto a las fases de Ag⁺ obtenidas por intercambio iónico, la mayor similitud en los DRX con respecto a la fase original se encuentra en el caso de

AgEuTiO₄. Los valores calculados para estas celdas también se muestran en la Tabla 3 y están en buen acuerdo con los previamente reportados.

4) Los oxohaluros de Cu, de fórmula general A₂^{II}CuO₂X₂ (A=Ca,Sr y X=Cl,Br) también pertenecen a este tipo estructural. El Sr₂CuO₂Cl₂ fue el primer miembro de la serie reportado por Müller-Buschbaum [25]. Posteriormente fueron aislados los restantes compuestos demostrándose que pertenecen a la estructura tetragonal de tipo K₂NiF₄ [15,26].

En estos compuestos, el Cu²⁺ exhibe configuración octaédrica, con elongación axial, en un entorno muy peculiar en el que los cuatro iones óxido se ubican en el plano ecuatorial y los iones cloruro, o eventualmente bromuro, ocupan las posiciones trans del poliedro, como se observa en la Fig. 8. Esto explica la cercana relación estructural que tienen estos compuestos con fases muy típicas tales como el óxido Pr₂CuO₄ de estructura T', en la que el cobre se encuentra en un entorno cuadrado planar, como es bastante habitual.

En la Tabla 7 se pueden apreciar los valores de las distancias interatómicas de los poliedros que forman el retículo cristalino del Sr₂CuO₂Cl₂ [25,15]. Tal como lo establece Müller-Buschbaum, al analizar las longitudes de los enlaces, el alargamiento del octaedro de Cu²⁺ no es evidencia de efecto Jahn-Teller en estos oxohaluros [26].

TABLA 7: Distancias interatómicas en el compuesto Sr₂CuO₂Cl₂ (en Å) [26]

d_{Cu-O}	1.99 (x 4)
d_{Cu-Cl}	2.86 (x 2)
d_{Sr-O}	2.60 (x 4)
d_{Sr-Cl}	3.05 (x 4), 3.27 (x 1)

Los valores calculados para los parámetros de las celdas, se muestran en la Tabla 4 y son concordantes con los reportados en la literatura [15,25,26]. En las celdas de Ca, al sustituir Cl por Br, más voluminoso, el parámetro de celda *c* tiene un incremento muy importante, compatible con la ubicación del átomo de halógeno en las posiciones axiales en dirección paralela a este eje, en tanto que *a* casi no se modifica.

Por otra parte, la sustitución de Ca por Sr, de mayor radio, produce un aumento de ambos parámetros de celda, y también *c* crece de modo más significativo que *a*. De

lo que resulta que la celda más voluminosa, entre los materiales estudiados, es la que corresponde a $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Br}_2$.

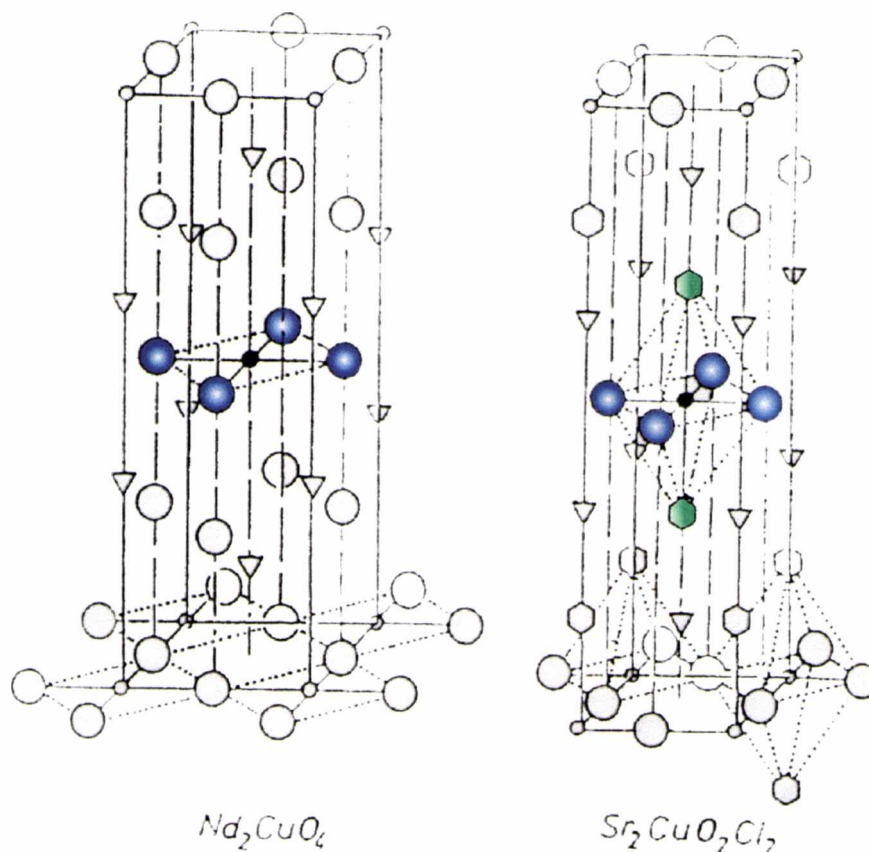


Fig. 8: Relación estructural entre los oxohaluros de Cu y Nd_2CuO_4 , uno de los compuestos de la familia $\text{T-K}_2\text{NiF}_4$

2.5 Resultados Espectroscópicos

Los espectros de los materiales, de composición A_2BO_4 y $\text{AA}'\text{BO}_4$, con estructura de K_2NiF_4 , derivados de perovskita, son muy similares en sus aspectos generales, caracterizándose por exhibir dos bandas, a veces con desdoblamientos, en la región de menor energía del espectro infrarrojo, debajo de 800 cm^{-1} , en el mismo rango de energías que las perovskitas con las que están emparentadas.

La interpretación del comportamiento vibracional puede llevarse a cabo, como es usual, en base los poliedros de coordinación presentes en la estructura cristalina, aunque como fuera repetidamente mencionado no se trata de unidades estrictamente aisladas sino que dependiendo de las fuerzas de enlaces relativas, el acoplamiento entre los citados poliedros puede ser marcado, como fue discutido en ocasión de analizar los espectros de infrarrojo de perovskitas.

Los espectros vibracionales de óxidos de tipo ABO_3 , con estructura de perovskita, se encuentran muy estudiados si bien los estudios basados en la teoría de grupos no han sido tan exitosamente aplicados como en el caso de los fluoruros [29]. En tanto que hasta la década del ochenta, y especialmente hasta el advenimiento de la superconductividad de alta T_c , era escasa la información espectroscópica sobre óxidos con estructura en capas de tipo K_2NiF_4 , en las que los octaedros BO_6 que forman las capas poseen simetría D_{4h} . A partir de 1987, gran parte de las medidas ópticas, tanto de infrarrojo como Raman, en óxidos superconductores estuvieron motivadas por la necesidad de estudiar la relación entre las propiedades vibracionales de los cristales y la presencia de superconductividad [30-32].

De acuerdo a los elementos de la teoría de grupos deberían existir siete bandas activas en IR pertenecientes a la representación irreducible $3 A_{2u} + 4 E_u$, en comparación con las especies de simetría de perovskitas $3 F_{1u} + F_{2u}$ (inactivo) en las perovskitas cúbicas, pertenecientes al grupo espacial O_h [32,33]. De los siete modos, dos de ellos (uno A_{2u} y uno E_u) corresponden a modos de traslación, como por ejemplo de los iones K^+ en la red de K_2NiF_4 , mientras que el resto pertenecen a modos internos de los octaedros unidos por el vértice en la capa de tipo perovskita. En el caso de fluoruros el número de bandas que se esperan teóricamente está de acuerdo con lo observado, por ejemplo en el caso del compuesto K_2MnF_4 . También el óxido Sr_2TiO_4 , que exhibe seis bandas en su espectro IR, son concordantes los resultados experimentales con lo esperado según la teoría de grupos [33,34].

Los espectros infrarrojos en este tipo de óxidos son una herramienta muy útil para analizar la naturaleza de los enlaces en los octaedros BO_6 y las influencias que el resto de los poliedros de coordinación ejercen sobre las vibraciones internas de los mismos.

A diferencia de lo que sucedía en los materiales con estructura de perovskita, los espectros en los óxidos de tipo K_2NiF_4 reflejan las diferencias estructurales, ya que parecen sensibles a los cambios de simetría de la celda. Un ejemplo muy bien conocido es el de los óxidos Ln_2CuO_4 , estrechamente relacionados con los llamados superconductores electrónicos. En ellos es posible distinguir los materiales con estructura ortorrómbica, en la que los octaedros CuO_6 están distorsionados, como en el óxido La_2CuO_4 y también en el La_2NiO_4 , porque los espectros poseen tres bandas; mientras que en aquellos materiales, de tipo T', con unidades CuO_4 planas, como es el caso del Pr_2CuO_4 , sólo se detectan dos bandas en el espectro [32].

Con anterioridad a estos estudios fue investigado un número grande de óxidos mixtos conteniendo cobre o níquel, algunos de ellos con estructura tetragonal y otros relacionados, con estructura ortorrómbica o monoclinica, encontrándose también que existe una estrecha relación entre los espectros y la estructura. Todo esto demuestra el valor que tiene esta herramienta espectroscópica en la rápida caracterización de las peculiaridades estructurales en estos sistemas [35]. En tanto que en los materiales superconductores de tipo T', estudiados con anterioridad, los espectros infrarrojos presentan dos bandas muy características, correspondientes a las vibraciones de las unidades CuO_4 presentes en la estructura [36,37].

En el caso de capas de octaedros BO_6 condensados, tales como las que están presentes en estos óxidos de tipo K_2NiF_4 , es posible distinguir entre las vibraciones de estiramiento en el plano de los puentes B-O_{II}-B, pertenecientes a especies de simetría E_u , de aquellas correspondientes a los enlaces B-O_I terminales o fuera del plano, de simetría A_{2u} . Precisamente en K_2NiF_4 , ambos modos aparecen a la misma frecuencia en concordancia con similares distancias Ni-F terminal y del puente [33].

Los modos de estiramiento son sensibles al cambio de energía térmica, resultando desplazados hacia mayor frecuencia a medida que la temperatura baja; en tanto que para las deformaciones no hay desplazamientos a distintas temperaturas. Teniendo en cuenta estos argumentos, con medidas de los espectros a distintas temperaturas, Singh y Ganguly han confirmado, tanto en óxidos con estructura T y T', tales como las de La_2NiO_4 y Nd_2CuO_4 , que la banda de más alta frecuencia corresponde a estiramiento en tanto que la más baja a deformación de los poliedros.

Del mismo modo se asignan en los óxidos relacionados, en forma global a los óxidos CaLnBO_4 y SrLnBO_4 , que aquí se discuten, la banda ubicada a más alta frecuencia (en todos los casos estudiados por encima de 650 cm^{-1}) al modo de estiramiento del puente B-O_{II}, asociado a la especie de simetría E_u , por tratarse del enlace más corto presente en estas estructuras; en tanto que la banda de más baja frecuencia, alrededor de $\sim 450 \text{ cm}^{-1}$, podría ser asignada al modo de deformación (probablemente de tipo A_{2u}). Como podrá apreciarse a continuación, las tendencias en los desplazamientos de esta banda son paralelos a los observados en el caso del modo de estiramiento.

La asignación realizada por Ogita, en base a medidas de los espectros Raman [32], en fases sustituidas de La_2NiO_4 , permite correlacionar las posiciones de todas las frecuencias con las longitudes de enlace, estableciendo para el modo de estiramiento E_u

del enlace Ni-O puente una frecuencia más grande que la del modo de estiramiento Ni-O apical, de especie A_{2u} que se acopla con el enlace Ln-O_{1c}. La deformación Ni-O (A_{2u}) se ubica en una región de menor energía.

A) Serie $A''A'AlO_4$ (A=Ca, Sr; A'=Ln)

Como es posible apreciar en la Tabla 8, conjuntamente con la Fig. 9, los espectros de todos los compuestos son casi idénticos y muy similares al del óxido SrLaAlO₄, reportado en la literatura.

En general los espectros consisten en dos o tres bandas prominentes, dos de ellas se observan completamente, coincidiendo por ende con las características vibracionales de los compuestos tetragonales antes citados.

En las celdas con Ca, especialmente en el caso del óxido CaNdAlO₄, que por otra parte es la celda menos voluminosa dentro del conjunto de compuestos estudiados, alcanzan a apreciarse una banda muy intensa en el extremo de más baja energía del espectro.

Las bandas de más alta frecuencia son asignables a estiramientos de los octaedros BO₆, en tanto que la restante que en todos los casos se ubica a 390 cm⁻¹ corresponde a la deformación del mismo poliedro. Los espectros son más simples de lo que se espera según el análisis por teoría de grupos.

Con respecto a la especie A_u , asociada al estiramiento de los enlaces B-O_I terminales, se podría anticipar, que por ser este enlace algo más largo el enlace B-O_{II}, de acuerdo a la información estructural disponible, esta banda debería aparecer a menor frecuencia que el modo E_u . Sin embargo esta banda no alcanza a resolverse separadamente en todos los espectros, ni tampoco aparece en el espectro reportado de SrGaAlO₄, cuya longitud de enlace Al-O_I es superior a la del compuesto de La. En los haluros del mismo tipo estructural la situación puede ser diferente. En el K₂MnF₄, el modo A_u se ubica a más alta frecuencia, de acuerdo a la menor longitud de enlace M-F terminal con respecto a M-F puente, pero en cambio en el K₂NiF₄, como se mencionó, las frecuencias son coincidentes.

El efecto global que se nota sobre los espectros es que al pasar de las fases de CaLnAlO₄ a SrLnAlO₄, independientemente del tamaño del Ln, en las celdas de Ca, más pequeñas, las bandas se encuentran desplazadas hacia mayores energías.

TABLA 8

Frecuencias de los espectros FTIR de óxidos mixtos $A^{II}A'^{III}B^{III}O_4$ con estructura de tipo K_2NiF_4 (en cm^{-1}) [mf=muy fuerte, f=fuerte, m=mediana, d=débil, md=muy débil, sh=hombro]

$AA'BO_4$; A=Ca, Sr; A'=Ln y B=Al, Ga

Compuestos	Frecuencias		
CaNdAlO ₄	756 f	sh564 479mf	253mf
CaYAlO ₄	808 mf	sh613 sh570 486mf	260f
SrLaAlO ₄	sh843 sh785 679f	467mf	312d
SrNdAlO ₄	711.6f	475mf	313d
SrGdAlO ₄	745f	sh550 480mf sh400	-
SrLaGaO ₄	797md 751d 675f	546m 381mf	-

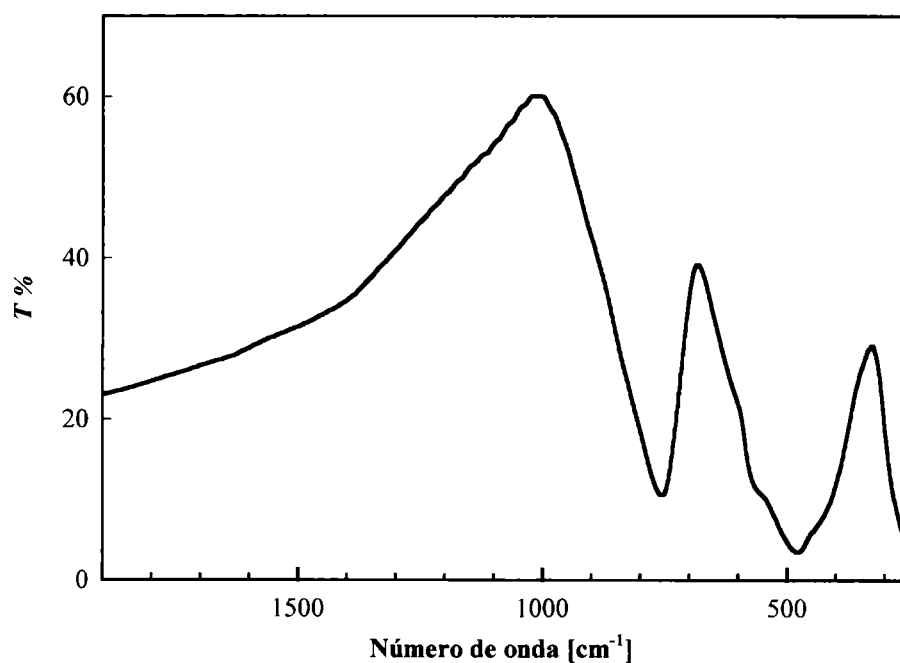


Fig.9: Espectro FTIR CaNdAlO₄

Las dos bandas más intensas, asignables a estiramiento y deformación del octaedro AlO_6 , se encuentran desplazadas hacia mayores frecuencias en las fases de Ca con respecto a las de Sr, en compuestos análogos tales como $\text{A}^{\text{II}}\text{NdAlO}_4$, se atribuye al menor volumen de la celda que contiene Ca, lo que se refleja principalmente en el reforzamiento de las longitudes de enlace B-O. De lo que se deduce que la sustitución en los sitios de tipo A de K_2NiF_4 , por combinaciones de cationes menos voluminosos, influye sobre la constante de fuerza de los enlaces Al-O, produciéndose un reforzamiento de este enlace, en concordancia con los argumentos estructurales [9].

En los óxidos LnSrBO_4 las frecuencias de la banda de más alta energía asignadas al modo E_u de estiramiento del enlace B-O_{II} puente, son un poco más grandes que las frecuencias de estiramiento en las respectivas perovskitas LnBO_3 . Esto es consistente con un menor parámetro de celda a en los primeros. En tanto que la frecuencia de estiramiento Al-O_{II} en GdSrAlO_4 (745 cm^{-1}) es mucho más alta que en LaSrAlO_4 (676 cm^{-1}), a pesar que en LaAlO_3 y GaAlO_3 son prácticamente iguales. En estos óxidos con estructura K_2NiF_4 los enlaces B-O_{II}-B están forzados a ser lineales, así que sobre ellos se ejerce una presión que se manifiesta por el aumento de la constante de fuerza al decrecer el factor de tolerancia t . En las perovskitas el "buckling" de la red de octaedros BO_6 alivia la presión. Debe remarcar que la distancia Al-O_{II} en los compuestos LaSrAlO_4 y GdSrAlO_4 es de 1.88 y 1.85 respectivamente, en comparación con el valor 1.935 que se calcula en base a los radios iónicos.

Además a medida que el radio del Ln^{3+} decrece, tanto en las celdas que contienen Ca como Sr, las frecuencias se desplazan hacia mayores energías, indicando el reforzamiento de los enlaces Al-O. Este efecto ha sido repetidamente observado en otras fases conteniendo cationes lantánidos como también se ha indicado en los capítulos anteriores [38,39].

La banda de menor frecuencia, por encima de 450 cm^{-1} en los compuestos de Al^{III} y a $\sim 380 \text{ cm}^{-1}$ en las fases de Ga^{III} , es asignable a la deformación, probablemente el modo A_{2u} del octaedro BO_6 , presenta corrimientos similares a los que corresponden al modo E_u .

De acuerdo a la información de la Tabla 5, las distancias interatómicas Al-O_I y Al-O_{II}, correspondientes a las fases CaYAlO_4 , CaNdAlO_4 y SrLaAlO_4 , que son los datos de mayor precisión disponibles, existe una perfecta correlación entre la frecuencia de estiramiento de estos enlaces y las longitudes de enlace.

El espectro del óxido SrLaGaO₄ presenta algunas características diferenciales respecto del resto de los óxidos de esta familia. En primer lugar la cantidad de bandas se acerca al que es posible predecir de acuerdo a la teoría de grupos, aunque algunas sean débiles o muy débiles. Esta diferencia con los compuestos de Al podría deberse a las características más "deformables" que posee el octaedro GaO₆ con relación al AlO₆, como lo sugieren las medidas de las propiedades elastoópticas de estos poliedros [6].

Al comparar los espectros de SrLaAlO₄ y SrLaGaO₄ se aprecia un desplazamiento de las bandas hacia menores frecuencias, mucho más marcado en el caso de la banda más intensa asignada a la deformación del octaedro. Es posible que debido a este desplazamiento se separe la banda de mediana intensidad a 546 cm⁻¹. Esta banda se puede analizar correlacionándola con la magnitud de interacción del enlace La-O_{1c}, pues al comparar su frecuencia con la del sh en 595 cm⁻¹, en la fase análoga SrLaAlO₄, encontramos un desplazamiento muy marcado hacia menor frecuencia, es posible que el decrecimiento en la frecuencia al pasar de Al^{III} a Ga^{III} se asocie al decrecimiento en el valor de *c/a* (3.36 y 3.29, respectivamente) implicando una interacción La-O_{1c} más débil.

B) Serie SrLaAlO₄ (B=Co, Ni, Mn, Rh)

Los espectros en los que B es un metal de la primera serie de transición tienen gran similitud con los de los materiales anteriores. Presentan tres bandas en la región comprendidas entre 700-400 cm⁻¹, como puede verse en la Fig. 10 para el óxido SrLaCoO₄. Las frecuencias determinadas se resumen en la Tabla 9. El espectro del compuesto SrLaCoO₄ ya se encontraba reportado y es idéntico al obtenido, con total coincidencia en las posiciones de todas las frecuencias [33].

La asignación de las bandas más intensas puede llevarse a cabo del mismo modo que la serie anterior; correspondiendo la de mayor frecuencia, por encima de 600 cm⁻¹, a estiramientos de enlaces B-O_{II}-B y B-O_I terminal, correspondiendo la más alta frecuencia al primer enlace por ser más corto; en tanto que la banda de menor energía se asocia a modos deformacionales del octaedro BO₆, ubicándose en todos los compuestos en ~390 cm⁻¹. La primera banda se desdobla en dos componentes ubicados a 671 y 626 cm⁻¹ en el caso del compuesto de Co; en el espectro de la fase con Ni las bandas son de muy baja intensidad por lo que se detecta en la misma región una absorción también en 671 cm⁻¹; por otro lado en el compuesto de Mn se observa un desplazamiento significativo hacia menores frecuencias, en las bandas asignables al estiramiento de los

enlaces B-O ubicadas por debajo de 626 cm^{-1} . Los espectros de los compuestos de Ni y Co son muy similares posiblemente porque se trata de celdas similares, destacándose prácticamente el mismo valor en la relación c/a , y semejanza en las características electrónicas de los iones metálicos presentes en el retículo.

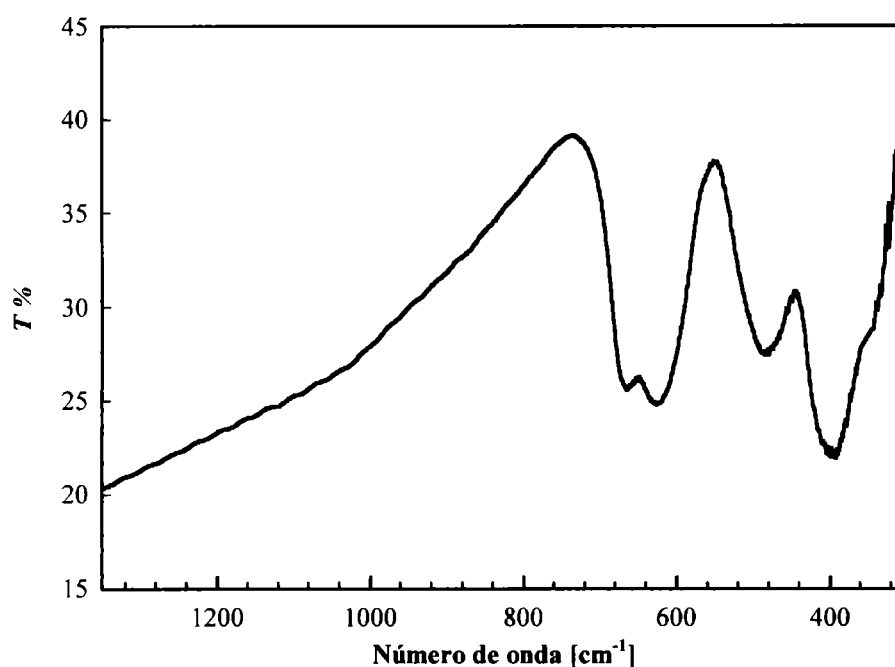


Fig. 10: Espectro FTIR SrLaCoO₄

TABLA 9

Frecuencias de los espectros FTIR de óxidos mixtos A^{II}A'^{III}B^{III}O₄ con estructura de tipo K₂NiF₄ (en cm⁻¹) [mf=muy fuerte, f=fuerte, m=mediana, d=débil, md=muy débil, sh=hombro]

SrLaM(III)O₄; M=Co,Ni,Mn,Rh

Compuestos	Frecuencias		
SrLaCoO ₄	671f 626f	488m	395f sh350
SrLaNiO ₄	671d	490d	395d
SrLaMnO ₄	626mf 533f		390mf
SrLaRhO ₄	sh640 565mf 501m 475d		

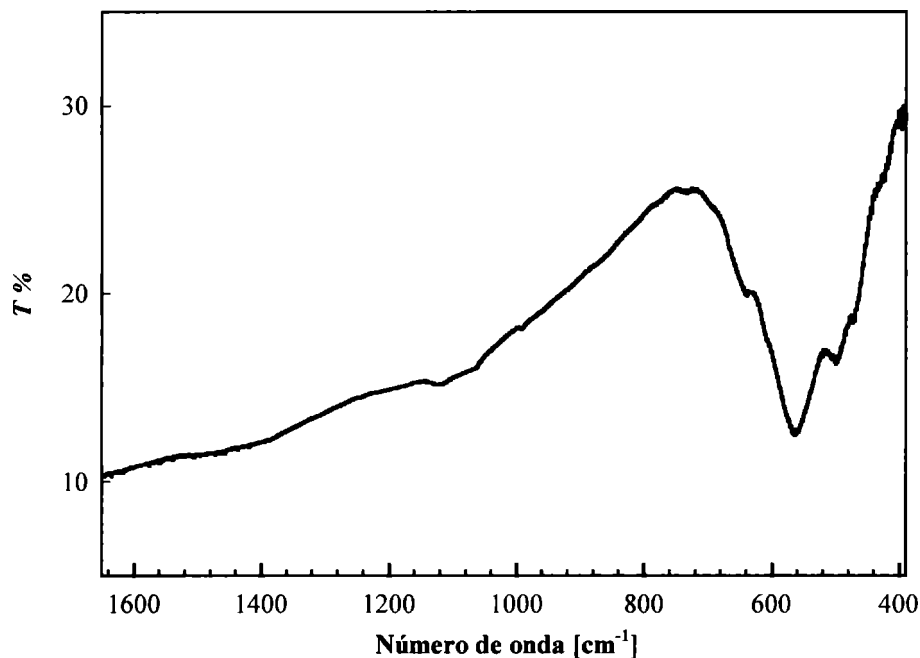


Fig. 11: Espectro FTIR SrLaRhO₄

El espectro del SrLaCoO₄ presenta una banda intermedia ubicada en 488 cm⁻¹ que se puede correlacionar con la magnitud de la interacción del enlace La-O_{1c}, como se hizo en la serie anterior, pues al comparar su frecuencia con la del sh en 595 cm⁻¹, en la fase análoga SrLaAlO₄, se encuentra un desplazamiento muy marcado hacia menor frecuencia, de acuerdo con un menor valor de c/a y de interacción Ln-O_{1c}.

En tanto que el espectro del óxido conteniendo Mn^{III} es algo diferente. Como se adelantó, las vibraciones de estiramiento de enlace se desplazan hacia menores frecuencias, concretamente la banda en 626 cm⁻¹, y esto se puede atribuir, como en los compuestos similares de Co y Ni, al estiramiento de los enlaces Mn-O_{II}. Esto podría explicarse tomando en cuenta el valor significativamente más grande, que en los otros compuestos, del parámetro de celda a , mientras c cambia poco (en consecuencia un valor relativamente bajo de c/a), lo que provoca el relajamiento de los enlaces Mn-O_{II}-Mn. Pero además, seguramente la presencia de efecto Jahn-Teller causa la elongación del octaedro MnO₆, en dirección paralela al eje c , lo que explicaría el marcado desplazamiento hacia menores frecuencias de la vibración correspondiente al enlace Mn-O_I. Se asigna al estiramiento de este enlace el valor de la frecuencia de mediana intensidad en 533 cm⁻¹, lo que implica un corrimiento de casi 100 cm⁻¹ para este enlace, en comparación con los compuestos antes analizados. Si esta asignación es correcta,

este valor sería asimilable a un significativo debilitamiento del enlace Mn-O terminal (a pesar de lo discutido al analizar los resultados estructurales pues el valor del parámetro c no es tan alto).

La fase de Rh analizada, presenta un espectro diferente, como es posible observar en la Fig. 11. En primer lugar sólo se observa una única banda, con ligeros desdoblamientos, la que a priori podría atribuirse a estiramientos de los enlaces Rh-O, por lo que es posible que la vibración correspondiente a la deformación del octaedro RhO_6 , se encuentre por debajo del límite de detección. Además la frecuencia principal de esta banda es bastante inferior a la del resto de los compuestos de la serie, lo que seguramente puede atribuirse al efecto combinado del tamaño de la celda, ya que se trata del ejemplar más voluminoso en esta serie de compuestos, junto a la mayor masa atómica del metal de transición, condicionando valores de longitud de enlace B-O más largos y frecuencias de estiramiento más bajas.

C) Serie $\text{A}^{\text{I}}\text{LnTiO}_4$

En los óxidos NaLnTiO_4 , como consecuencia del ordenamiento en capas de los iones Na^+ y Ln^{3+} , del valor alto para el parámetro c/a y del bajo factor de tolerancia hay una gran presión sobre los enlaces Ti-O_{II}-Ti (el valor de $a \approx 3.78$ comparado con $a \approx 3.88$ para Sr_2TiO_4).

Todas las singularidades estructurales apuntadas se ven reflejadas en los espectros. Los espectros infrarrojos de estos compuestos se diferencian de los de la serie anterior en cuanto al desplazamiento de todas las bandas hacia una región de más alta energía y es llamativo el valor, por encima de 800 cm^{-1} , que presenta la banda de mayor frecuencia, como se observa para un ejemplar típico en la Fig. 12.

También al comparar las frecuencias determinadas, que se presentan en la Tabla 10, para todos los espectros de esta serie de materiales con el obtenido para el material con el que se encuentran emparentados, Sr_2TiO_4 , en el que también están presentes las vibraciones del octaedro TiO_6 , se detecta un importante corrimiento, puesto que este último compuesto tiene sólo dos bandas intensas, centradas en 576 y 362 cm^{-1} , atribuibles a estiramiento y deformación de los enlaces Ti-O, respectivamente, además de otras bandas de muy débil intensidad. Se atribuye la menor frecuencia encontrada en esta fase al valor superior que posee la longitud del enlace Ti-O_{II}-Ti en el Sr_2TiO_4 .

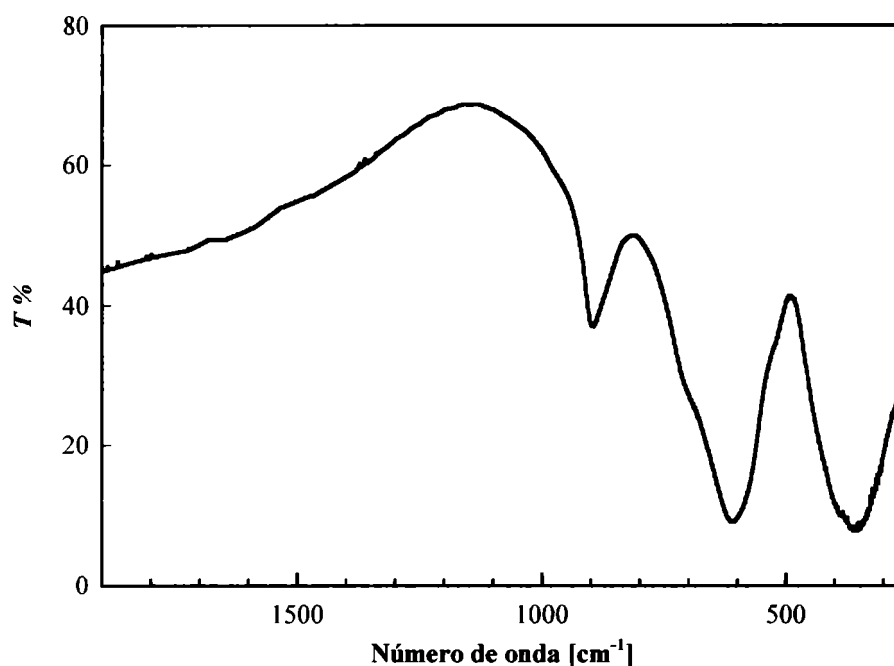


Fig. 12: Espectro *FTIR* NaLaTiO₄

En base a la información disponible, sobre el refinamiento de la estructura, el desbalance entre las cargas de los iones Na⁺ y Ln³⁺ es compensado por el desplazamiento de los iones Ti⁴⁺, desde su posición en el centro del octaedro regular, hacia los iones Na⁺. Puesto que esta sería la diferencia más significativa entre estos compuestos A^IA^{III}TiO₄ y el óxido Sr₂TiO₄, se podría asignar la banda adicional de más alta frecuencia, por encima de 800 cm⁻¹, que está ausente en este último óxido, a los enlaces Ti-O apicales que se encuentran muy “acortados”, al ubicarse cerca de los iones Na⁺, entre capas de perovskita, para compensar el desbalance de cargas, mencionado de acuerdo con el valor extremadamente bajo de *c/a*.

Los espectros de los materiales conteniendo Na⁺ y los de las fases intercambiadas con Ag⁺, son casi idénticos entre sí, destacándose tres bandas bien definidas, algunas de las cuales experimentan ligeros corrimientos por efectos del intercambio iónico.

En los compuestos de Ag la banda ubicada a más alta energía resulta desplazada hacia menor frecuencia respecto del compuesto original conteniendo Na, como se observa en el espectro de la Fig. 13. La magnitud de este desplazamiento es bastante uniforme en la serie al cambiar el catión lantánido. Los cambios estructurales más significativos al intercambiar Na⁺ por Ag⁺, implican el crecimiento en volumen de

celda. La mayor frecuencia asignada al estiramiento del enlace Ti-O terminal sufre la influencia de crecimiento de volumen de la celda, desplazándose hacia menor frecuencia al intercambiar Na^+ por Ag^+ de mayor volumen. El parámetro de celda a es muy similar en las fases de Na, en tanto que c sigue una correlación con el tamaño del lantánido como se ha discutido. La segunda banda sufre corrimientos hacia mayores frecuencias que parecen consistentes con el decrecimiento del parámetro de celda c , al reducirse el tamaño del ion lantánido.

TABLA 10

Frecuencias de los espectros FTIR de óxidos mixtos $\text{A}^{\text{I}}\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{IV}}\text{O}_4$ con estructura de tipo K_2NiF_4 (en cm^{-1}) [mf=muy fuerte, f=fuerte, m=mediana, d=débil, md=muy débil, sh=hombro]

NaLnTiO_4 y AgLnTiO_4 ; Ln=La, Eu, Gd

Compuestos	Frecuencias		
NaLaTiO_4	896m	608mf	357mf
NaEuTiO_4	ca900m	615mf	376mf
NaGdTiO_4	ca900m	631mf	375mf
AgLaTiO_4	838m	606mf	355mf
AgEuTiO_4	833m	632mf	367mf
AgGdTiO_4	832m	631mf	356mf
Sr_2TiO_4	sh624 576.5mf sh534		436d 362

Puesto que en los compuestos de Ag el valor de c casi no varía con relación a los compuestos en base a Na, lo que condiciona los valores altos de c/a , para los últimos, entonces el intercambio iónico no produciría grandes modificaciones de la distancia de enlace Ti-O₁, lo cual es consistente con la posición casi invariante de la segunda banda que se encuentra ubicada entre 600-630 cm^{-1} . Una situación muy similar es la que se repite con la banda asignable a la deformación del octaedro TiO_6 de alrededor de 355 cm^{-1} .

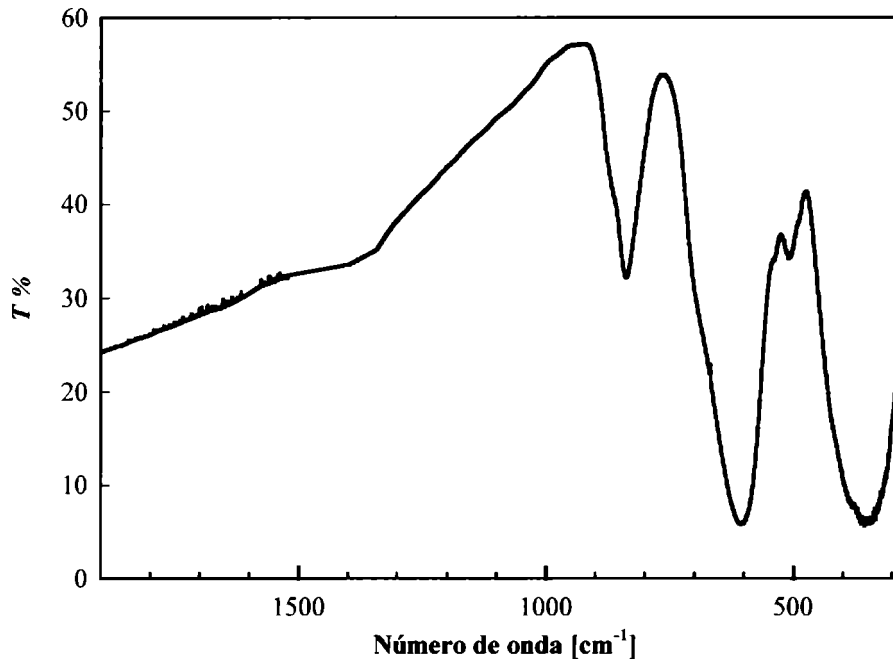


Fig. 13: Espectro *FTIR* AgLaTiO₄

D) Serie A₂^{II}CuO₂X₂ (A=Ca,Sr y X=Cl,Br)

Los espectros de estos materiales son muy similares a los reportados para el óxido Pr₂CuO₄, de estructura T'-K₂NiK₄. Presentan, como se ve en la Fig. 14, dos bandas muy típicas, la de mayor frecuencia cercana a 600 cm⁻¹ y la más baja ubicada cercana a 350 cm⁻¹, aunque esta banda no se encuentra desdoblada a diferencia de lo que sucede en los óxidos de tipo T'.

La sustitución del metal alcalino-térreo o del halógeno no introduce cambios significativos en los espectros, sólo desplazamientos de la frecuencia de mayor energía, tal como puede apreciarse en la Tabla 11. El corrimiento más significativo de esta banda hacia menor frecuencia sucede al dejar fijo el catión en el sitio A y cambiar X por un halógeno más voluminoso y pesado, intercambiar Cl por Br, por ejemplo; conforme aumenta en forma significativa el parámetro de celda *c*. Un efecto similar, aunque de menor magnitud se observa al pasar en las celdas de los oxocloruros desde Ca₂CuO₂Cl₂ a Sr₂CuO₂Cl₂.

Pero quizás la relación más interesante es que estos materiales tienen espectros similares a los cerámicos superconductores de alta T_c, en lugar de presentar similitud

con fases típicas de tipo K_2NiK_4 , como La_2NiO_4 , tetragonal o La_2CuO_4 , ortorrómbica, los que se caracterizan por tener tres bandas [35,40]. En los materiales superconductores de tipo $La_{2-x}M_xCuO_{4-y}$ ($M=Ca,Sr,Ba$) de estructura $T'-K_2NiK_4$, el espectro es muy típico con dos bandas intensas y la segunda generalmente desdoblada. Las mismas características espectroscópicas fueron encontradas en otros óxidos mixtos antes estudiados como por ejemplo en los llamados superconductores electrónicos del tipo $Nd_2CuO_{4-x}F_x$ y $Nd_{2-x}M_x^{IV}CuO_4$ (con $M^{IV}=Ce,Th$) [36,37,41].

TABLA 11

Frecuencias de los espectros FTIR de oxohaluros de Cu(II), con fórmula general $A^{II}_2CuO_2X_2$, siendo $A=Ca, Sr$ y $X=Cl, Br$; con estructura de tipo K_2NiF_4 (en cm^{-1}) [mf=muy fuerte, f=fuerte, m=mediana, d=débil, md=muy débil, sh=shoulder]

SrLaM(III)O₄; M=Co,Ni,Mn,Rh

Compuestos	Frecuencias
$Ca_2CuO_2Cl_2$	611mf 342mf
$Ca_2CuO_2Br_2$	588d 493mf 359mf
$Sr_2CuO_2Cl_2$	563mf sh416 348mf

Sin embargo estos resultados no deben ser sorprendentes teniendo en cuenta que la coordinación CuO_4 plana en estos oxohaluros de cobre, debido a que los átomos de halógeno se encuentran en la posición apical, en trans, del octaedro, determina que el entorno de Cu(II) sea idéntico al que presentan en los óxidos mixtos de Cu de tipo $T'-K_2NiK_4$, como se muestra en la Fig. 8. Los espectros entonces aparecen dominados, esencialmente, por las vibraciones de las unidades CuO_4 .

Tal como se ha discutido en los trabajos previos [36,37,41] la banda principal, situada a alrededor de 600 cm^{-1} , puede asignarse al estiramiento antisimétrico de los enlaces Cu-O de las unidades cuadrado planares. La siguiente banda, de menor energía, es algo más difícil de asignar. Es muy probable que se trate, principalmente, del acoplamiento de un modo deformacional de las mismas unidades CuO_4 , con estiramientos de los enlaces $M^{II}-O$, de los poliedros en los que estos cationes están

coordinados en forma de prisma trigonal, involucrando, quizás, también desplazamiento de los enlaces Cu-X.

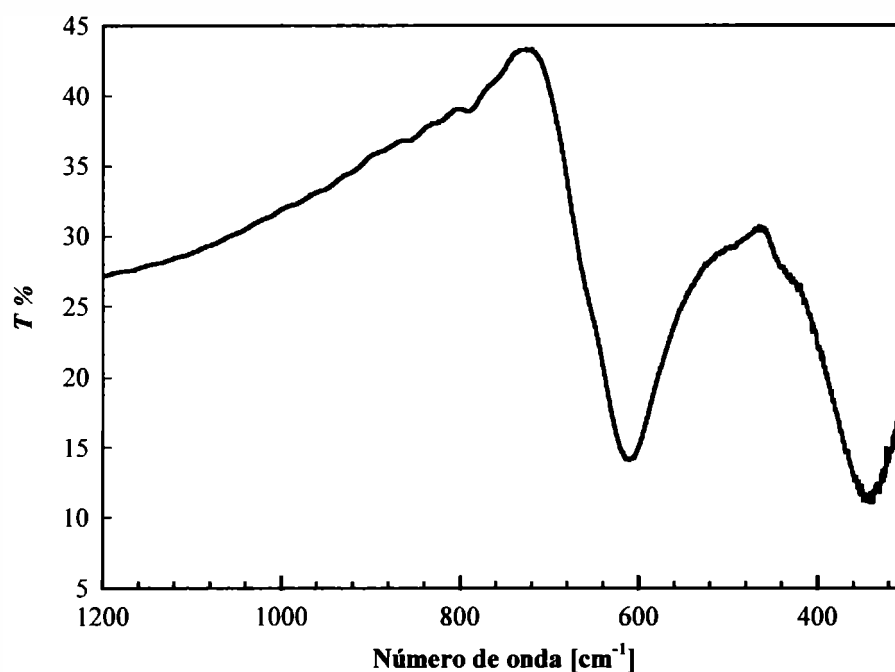


Fig 14: Espectro FTIR $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$

El débil shoulder, que en todos los espectros se ubica en el borde de alta energía de las bandas citadas en último término, también puede relacionarse con los complejos modos de vibración discutidos. Si se toma en cuenta, sin embargo, que las vibraciones de estiramiento metal-halógeno de las unidades octaédricas, involucrando metales de la primera serie de transición se encuentran, usualmente, debajo de 300 cm^{-1} [42], entonces, el desplazamiento hacia mayores frecuencias, observado en estos compuestos, sería atribuible a la naturaleza condensada de los sistemas en cuestión.

Referencias

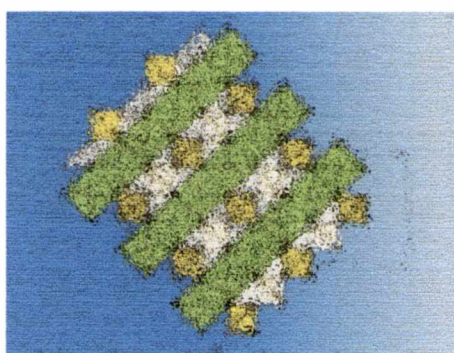
- [1] - G. Blasse, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **27** (1965) 2683.
- [2] - G. Blasse, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **30** (1968) 656.

- [3] - M. Drozdowski, J. Domagala, M. Kozielski, M. Szybowicz, A. Pajaczkowska, *Solid State Comm.* 96 (1995) 785.
- [4] - M. Drozdowski, M. Kozielski, A. Pajaczkowska *Acta Phys. Polon. A* 92 (1997) 139.
- [5] - A. Pajaczkowska, J. Domagala, A. Gloubokov, R. Jablonski, A. Klos, *Cryst. Res. Technol.* 31 (1996) 873.
- [6] - T.J.Hoffman, M. Drozdowski, D. Kasprowicz, *Acta Physica Polon. A* 92 (1997) 187.
- [7] - M. Drozdowski, J. Pajaczkowska, D. Kasprowicz, P. Ziobrowski, A. Gloubokov, *Acta Phys. Polon. A* 92 (1997) 177.
- [8] - R. Jablonski, A. Pajaczkowska, *Acta Phys. Polon. A* 92 (1997) 173.
- [9] - R. D. Shannon, R. A. Oswald, J. B. Parise, B. H. T. Chai, P. Byszewski, A. Pajaczkowska, R. Sobolewski, *J. Solid State Chem.* 98 (1992) 90.
- [10] - R. D. Shannon, G. R. Rossman, *Am. Mineral.* 77 (1992) 101.
- [11] - K. Toda, S. Kurita & M. Sato, *Solid State Ionics* 81 (1995) 267.
- [12] - B. G. Hyde, S. Andersson, *Inorganic Crystal Structures* E. J. Wiley & Sons, New York (1989).
- [13] - P. Ganguly, C. N. R. Rao, *J. Solid State Chem.* 53 (1984) 193.
- [14] - C. N. R. Rao, J. Gopalakrishnan, *New Directions in Solid State Chemistry*, Cambridge University Press, Cambridge (1997).
- [15] - B. Grande, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 433 (1977) 152.
- [16] - P. Ganguly, C. N. R. Rao, *Mater. Res. Bull.* 8 (1973) 405.
- [17] - J. C. Bednorz, K. A. Müller, *Z. Phys.* B64 (1986) 189.
- [18] - O. Müller, R. Roy, *The major ternary structural families*, Springer, New York (1974).
- [19] - J. D. Jorgensen, *Japn. J. Appl. Phys.* 26 (Supl. 26-3) (1987) 2017.
- [20] - T. Roy, T. E. Mitchell, *Mater. Lett.* 6 (1988) 336.
- [21] - P. Poix, *J. Solid State Chem.* 31 (1980) 95.
- [22] - G. Demazeu, M. Pouchard, M. Thomas, J. F. Colombet, J. C. Grenier, L. Fournes, J. L. Soubeyroux, P. Hagenmüller, *Mater. Res. Bull.* 15 (1980) 451.
- [23] - G. A. Robins, M. F. Thomas, J. D. Rush, G. Demazeu, I. G. Main, *J. Phys. C* 15 (1982) 233.
- [24] - K. K. Singh, P. Ganguly, C. N. R. Rao, *Mater. Res. Bull.* 17 (1982) 493.

- [25] - B. Grande, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **417** (1975) 68.
- [26] - B. Grande, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **429** (1977) 88.
- [27] - P. E. Werner, *Ark. Kemi* **31** (1969) 513.
- [28] - G. Demazeu, M. Pouchard, P. Hagenmüller, *J. Solid State Chem.* **18** (1976) 152.
- [29] - S. D. Ross, "Inorganic Infrared and Raman Spectra", Mc. Graw-Hill, London, 1972.
- [30] - K. Ohbayashi, N. Ogita, M. Udagawa, Y. Aoki, Y. Maeno, T. Fujita, *Japn. J. Appl. Phys.* **26** (1987) L420.
- [31] - H. Sawada, Y. Saito, T. Iwazumi, R. Yoshizaki, Y. Abe. E. Matsuura, *Japn. J. Appl. Phys.* **26** (1987) L426.
- [32] - N. Ogita, M. Udagawa, K. Kojima, K. Ohbayashi, *J. Phys. Soc. Japan* **57** (1988) 3932.
- [33] - K. K. Singh, P. Ganguly, *Spectrochim. Acta* **40A** (1984) 539.
- [34] - G. Blasse, G. P. M. Van Den Heuvel, *J. Solid State Chem.* **10** (1974) 206.
- [35] - G. P. Cicileo, E. J. Baran, A. E. Lavat, M. A. Trezza, *An. Asoc. Quím. Argent.* **77** (1989) 323.
- [36] - A. E. Lavat, M. A. Trezza, E. J. Baran, M. B. Vassallo, *An. Asoc. Qca. Argent.* **79** (1991) 173.
- [37] - A. E. Lavat, M. A. Trezza, E. J. Baran, *J. Mater. Sci. Lett.* **12** (1993) 923.
- [38] - E. J. Baran, G. P. Cicileo, G. Punte, A. E. Lavat, M. Trezza, *J. Mater. Sci. Letters* **7** (1988) 1010.
- [39] - E. J. Baran, E. G. Ferrer, I. Bueno, C. Parada, *J. Raman Spectr.* **21** (1990) 27.
- [40] - K. K. Singh, P. Ganguly, J. B. Goodenough, *J. Solid State Chem.* **52** (1984) 254.
- [41] - A. E. Lavat, E. J. Baran, *J. Mater. Sci. Lett.* **12** (1993) 923.
- [42] - K. Nakamoto, "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", 3ra. Ed. J. Wiley, New York, 1978.

Parte III

Capítulo 3



Espectro infrarrojo del óxido Mg_2TiO_4

con estructura de espinela

3.1 Introducción

En los capítulos anteriores hemos hecho referencia a un número grande de materiales que han sido utilizados con éxito como sustratos para películas de superconductores. Algunos tradicionalmente se utilizan, además, con variados fines técnicos, tales como SrTiO_3 , LaAlO_3 , MgGaO_3 ($M=\text{La, Pr, Nd}$), LiNbO_3 , Al_2O_3 , ZrO_2 , BaF_2 , y en particular MgO -magnesia-. Además, como en el caso de las citadas perovskitas complejas, se trató de desarrollar nuevos materiales, con el propósito específico de utilizarlos como sustratos [1].

Entre los criterios multiatributo que deben establecerse como requisitos para seleccionar el material más apto como sustrato, una mención especial merece la superficie. Las características de la superficie juegan un rol muy importante en la etapa inicial de crecimiento del film, la de formación de los cristalitos dispersos y su posterior coalescencia formando los primeros “islotos” de material superconductor. La superficie debe ser necesariamente “suave”, a escala atómica, libre de defectos reticulares y de impurezas.

Uno de los materiales más ampliamente difundidos en este contexto es el MgO , pues tiene la ventaja de ser un cristal cúbico, de adecuado parámetro de red que asegura buena coherencia estructural en la interfase; pero, sin embargo, tiene varios inconvenientes.

Desde el punto de vista de su reactividad química el mayor problema es la facilidad de captar moléculas de agua y CO_2 , del ambiente, y aunque un procedimiento muy efectivo para su “limpieza” es la calcinación por encima de $1000\text{ }^\circ\text{C}$, se generan vacancias y fisuras [2,3].

Una estrategia para reducir y hasta eliminar la presencia de estos defectos es provocar un “sobrecrecimiento” químicamente inerte sobre el MgO , de manera que el cristal se encuentre protegido o pasivado. En el sistema binario MgO-TiO_2 , con estructura de espinela, se encuentra un compuesto cerámico de composición Mg_2TiO_4 [4]. Como tal posee buenas propiedades por su alta estabilidad química, térmica y mecánica; además se conoce su aplicación en dispositivos ópticos integrados, como dieléctrico en microondas, entre otras aplicaciones [5,6].

La ventaja que tendría una capa de espinela crecida sobre un monocristal de MgO es que tiene una estabilidad frente a la corrosión atmosférica muy superior al óxido puro. Un dato muy interesante es que esta capa protectora puede ser crecida por reacción en fase sólida entre el monocristal de MgO y vapor de TiO₂. El mecanismo involucra una interdifusión, vía cationes, en la que se preserva la estructura cúbica centrada en las caras de la subred de aniones O⁻, por lo que resulta una verdadera capa monocristalina [4,7].

En la Tabla 1 se muestran las propiedades de los óxidos MgO y Mg₂TiO₄. Ambos materiales son muy similares y por las características cristalográficas, coeficiente de expansión térmica y propiedades dieléctricas la espinela Mg₂TiO₄, constituye un sustrato altamente prometedor.

TABLA 1: Datos cristalográficos y propiedades físicas de los óxidos MgO y Mg₂TiO₄

	MgO	Mg ₂ TiO ₄
Grupo espacial ^a	<i>Fm</i> $\bar{3}m$	<i>Fd</i> $\bar{3}m$
Parámetro de red ^{a,b}	$a = 4.21 \text{ \AA}$	$a = 8.44 \text{ \AA}$
Punto de fusión ^{b,c}	2852 °C	1756 °C
Coefficiente de expansión térmica ^{d,e}	$13 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	$12 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$
Constante dieléctrica ^{e,f,g}	10-12	12
Factor de pérdida dieléctrica ^{e,f,g}	10^{-3} - 10^{-5}	15×10^{-4}

^aCrystal Data-Determinative Tables, Vol. II: Inorganic Compounds, editado por J. D. H. Donnay & H. M. Ondik (NBS, Washington, 1973).

^bHandbook of Chemistry and Physics, 72nd. Ed., Editado por D. R. Lide (CRC, Boca Raton, Florida, 1992)

^cE. Woermann, B. Brenzny & A. Muan, *Am. J. Sci.* **A267** (1969) 63

^dP. J. M. van der Straten, V. V. Bodarenko & R. Metselaar, *J. Cryst. Growth* **51** (1980) 119.

^eR. Rieke & A. Ungewiss, *Ber. Deutsch. Keram. Ges.* **17** (1936) 237.

^fT. Konaka, M. Sato, H. Asano & S. Kubo, *J. Supercond.* **4** (1991) 283.

^gA. Tatarovicz, *Szklo Ceram.* **32** (1981) 132.

La preparación de películas de materiales superconductores aplicando este sustrato, se puede realizar en condiciones similares a las aplicadas en cualquiera de los materiales anteriormente mencionados.

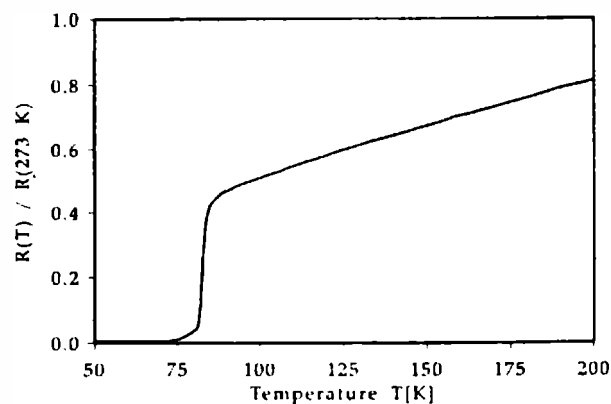


Fig. 1: Dependencia de la resistividad con la temperatura de un film YBaCuO(001) crecido sobre Mg_2TiO_4 de acuerdo a Ref. [8].

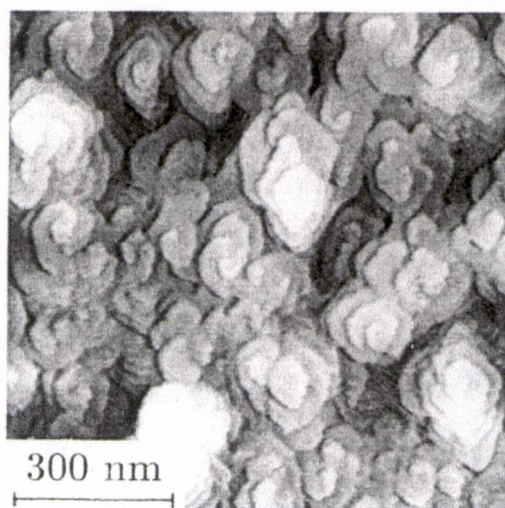


Fig. 2: Imagen de la morfología del film de la Fig. 2 [8]

Una película de YBaCuO, de espesor 150 nm, fue depositada mediante la técnica de láser pulsante, sobre un monocristal del sustrato a una temperatura de 650 °C y un proceso de "annealing" y enfriamiento, en atmósfera de oxígeno hasta la temperatura ambiente [8]. En estas condiciones experimentales el material resultó superconductor con una temperatura crítica de ~85 K y un onset de 4 K, como se muestra en la Fig. 1, atribuyéndose el menor valor de T_c a la existencia de dislocaciones

en espiral sobre la superficie del sustrato, como es posible apreciar en la Fig. 2. Pero la cantidad de estos defectos planares, puede reducirse por pulido del cristal de MgO, sobre el que se deja crecer la espinela, orientada según el plano (001).

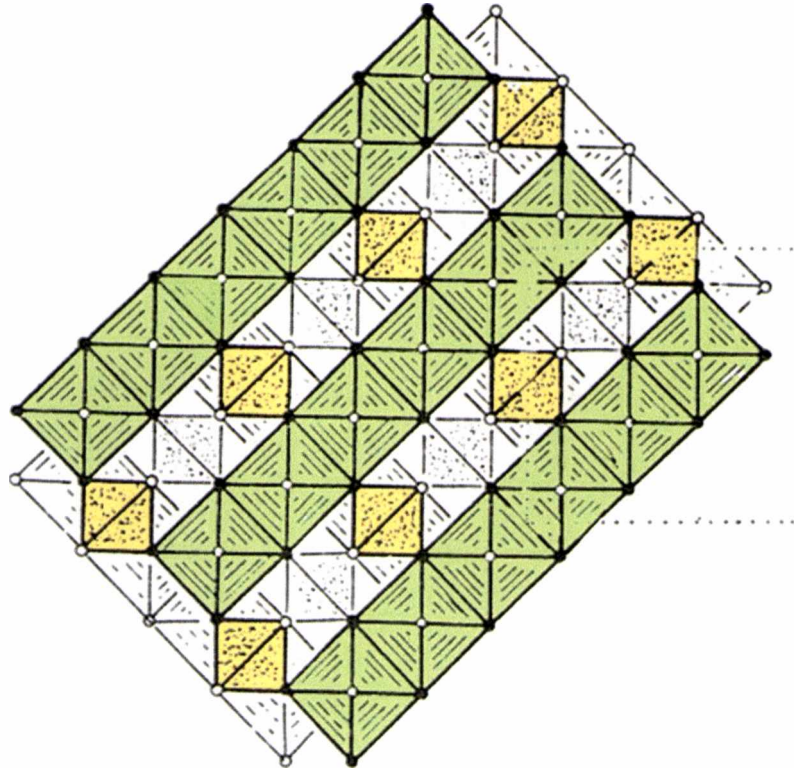


Fig. 3: Estructura idealizada de una espinela resaltando las "cuerdas" de octaedros que presenta la estructura, extraído de Ref. [9].

3.2 Descripción Estructural

Los compuestos que se nombran como espinelas toman la designación por el mineral Al_2MgO_4 -Espinela. La fórmula general A_2BO_4 abarca una amplia gama de cationes A y B, cuyas valencias pueden ser 1-6, 2-4, 3-2, respectivamente. La llamada espinela normal es de estructura cúbica, grupo espacial O_h^7 , $Z=8$, los átomos A se ubican en sitios octaédricos de simetría D_{3h} y los átomos B en sitios tetraédricos de simetría T_d . En tanto que los átomos de oxígeno ocupan posiciones C_{3v} . El octaedro AO_6 es regular [9-11].

En cambio en las espinelas "inversas", la mitad de los átomos A ocupan sitio octaédrico y la otra mitad, junto a los cationes B, ocupando sitios octaédricos.

Una visión diferente de la estructura de una espinela Al_2MgO_4 es la que se puede apreciar en la Fig. 3. Los átomos de oxígeno tienen un ordenamiento cúbico compacto casi perfecto. En el esquema se muestran las “cuerdas” de octaedros AlO_6 que comparten aristas, que se ubican paralelos unos a otros en el mismo nivel (o en el mismo plano) y con orientación perpendicular cuando están en planos o niveles adyacentes. Los iones Mg^{II} se ubican entre las citadas “cuerdas”, en coordinación tetraédrica. Estos tetraedros se enlazan a las cuerdas de octaedros de costado, sólo compartiendo un vértice

3.3 Síntesis y caracterización por DRX

El diagrama de DRX (Fig. 4) ha podido ser completamente indexado en base a una celda de simetría cúbica y está de acuerdo con la información cristalográfica disponible para el mineral Mg_2TiO_4 -Qandilita (JCPDF N°25-1157), grupo espacial $Fd3m(227)$, perteneciente al grupo de minerales de la espinela e idéntico subgrupo [12].

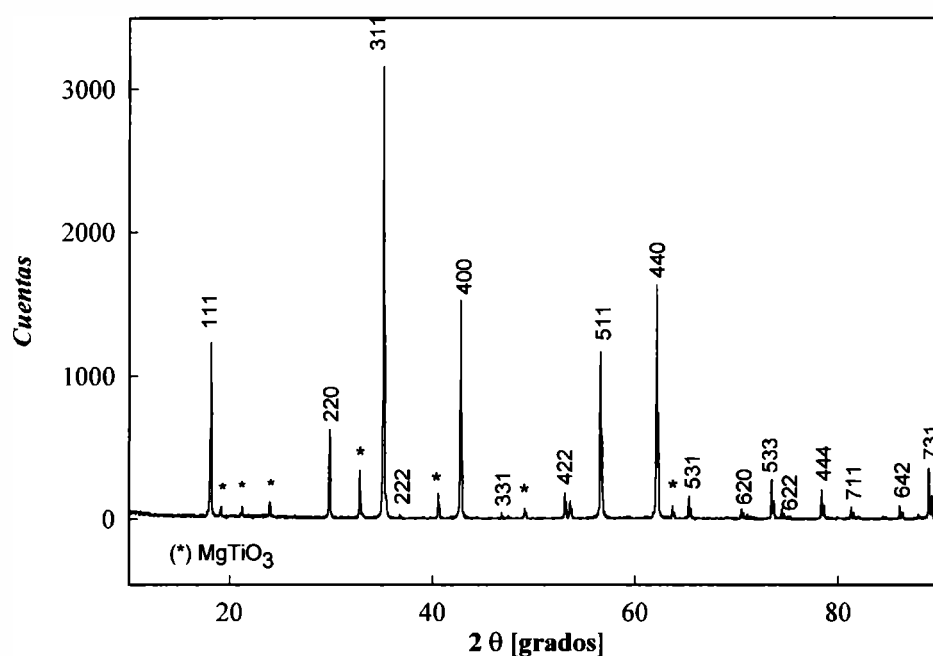


Fig. 4: DRX Mg_2TiO_4

No obstante también se identificó la presencia de una fase menor MgTiO_3 (Geikielita, JCPDF N°06-494), cuyos picos no pudieron ser completamente

eliminados del DRX, luego de varias horas de calcinación. Por tal motivo se supone que esta fase, posiblemente metaestable, se encuentra en equilibrio con la principal de espinela, y que a medida que se aumenta la temperatura y el tiempo de calcinación da lugar a la formación de la espinela a partir de ella, sin que llegue a desaparecer totalmente.

El diagrama de polvos muestra las típicas extinciones generales para materiales que cristalizan con estructura fcc, con valores de hkl todos pares o todos impares, como es posible apreciar en la Fig. 4.

El DRX indiceado corresponde a la preparación a partir de MgO, la que se realizó calcinando este óxido junto con TiO_2 -*Anatasa*-, durante varias horas a 1350 °C. Al repetir la síntesis partiendo de MgCO_3 se obtienen resultados similares, en cuanto a las fases que se estabilizan y a su cinética de formación. Los DRX, a igual tiempo y temperatura de calcinación, son casi idénticos por las dos vías de síntesis. La mayor diferencia que presentan las dos muestras es en cuanto a su tonalidad. La preparación a partir de carbonato tiene color beige más intenso. Es probable que la intensificación del color esté causada por la reducción parcial del Ti(IV) a Ti(III), a altas temperaturas, como ha sido previamente observado en materiales conteniendo titanio con estructura de perovskita [13].

3.4 Análisis del Espectro IR

Los espectros de IR de materiales con estructura de espinela han sido investigados en reiteradas oportunidades. Un resumen de la bibliografía clásica en este campo puede encontrarse en el trabajo de White y DeAngelis [14]. Estos mismos autores fueron también los primeros en realizar un análisis vibracional para estos sistemas, basados en la aproximación por grupo factor.

No obstante, este análisis tiene un valor muy limitado a la hora de tener que asignar bandas vibracionales a los distintos grupos presentes en la red.

Normalmente las espinelas presentan tres o cuatro bandas IR localizadas en la región espectral entre 800 y 200 cm^{-1} . Las dos de mayor energía son usualmente intensas, anchas, y a veces poco definidas, las dos restantes suelen ser más débiles y finas. Ya en los trabajos más antiguos se había concluido que aún para el grupo de

espinelas más comunes (las llamadas espinelas normales II/III) no se podía realizar una asignación totalmente satisfactoria, ni siquiera para la banda de mayor energía [15].

Finalmente, y debido fundamentalmente a los importantes y muy completos trabajos del grupo de P. Tarte, de la Universidad de Lieja, se pudo demostrar concluyentemente, que para esas espinelas normales de tipo II/III, las dos primeras bandas están definitivamente asociadas a vibraciones de los grupos octaédricos $M^{III}O_6$; la tercera banda es de origen complejo, e involucra tanto a los grupos octaédricos, como a los tetraédricos; la banda de menor energía está asociada, esencialmente, a vibraciones de los poliedros $M^{II}O_4$ [15-17]. Estos resultados están basados en el análisis espectroscópico de un número grande de espinelas así como en el estudio de soluciones sólidas, por ejemplo de los tipos $(Mg_{1-x}Co_x)Cr_2O_4$, $(Mg_{1-x}Zn_x)Cr_2O_4$ y $Zn(Cr_{1-x}Rh_x)_2O_4$ y en medidas en las que se utilizaron isótopos metálicos.

Este mismo grupo de trabajo demostró también que la asignación de bandas en espinelas inversas es mucho más complicada aún. Sólo en unos pocos casos puntuales la asignación se hace sencilla. Por ejemplo, cuando los cationes tienen cargas muy diferentes [15].

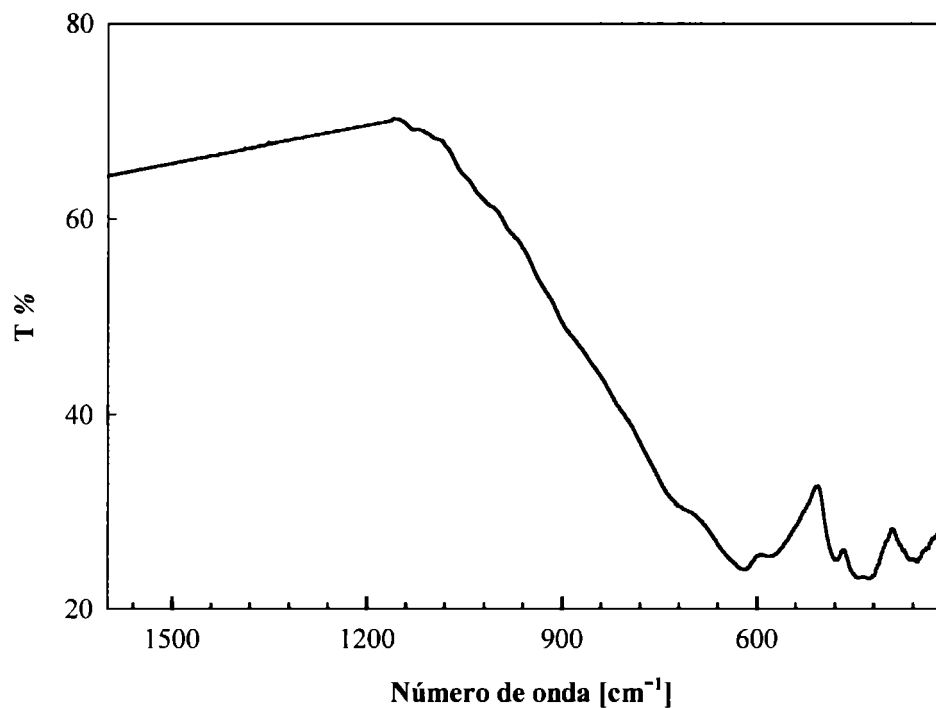


Fig. 5: FTIR Mg_2TiO_4

La espinela que aquí nos ocupa es precisamente inversa [18], vale decir la mitad de los cationes Mg(II) están en huecos tetraédricos mientras que la otra mitad, junto con todos los iones Ti(IV) se ubican en los octaédricos.

Es interesante de mencionar que si bien los materiales obtenidos, tanto a partir de la mezcla de óxidos, como a partir de MgCO_3 y TiO_2 , dan casi idénticos DRX, los espectros IR no son exactamente iguales. El espectro de IR (Fig. 5) del material obtenido a partir de carbonato guarda una estrecha relación con los medidos para otras espinelas de este tipo (p.ej. Zn_2TiO_4 , Mg_2SnO_4 y Zn_2SnO_4 [15]). Por esta razón hemos elegido este espectro para su análisis (ver Fig. 5).

La asignación que finalmente podemos proponer es la siguiente: la banda de mayor frecuencia (centrada en 623 cm^{-1} y con débiles hombros en 725 y 590 cm^{-1}) está indudablemente relacionada con estiramientos de los octaedros TiO_6 . Las otras dos bandas (una centrada en 448 cm^{-1} , con un hombro en 478 cm^{-1} , y la otra ubicada en 360 cm^{-1}) son de origen complejo e involucran tanto a los grupos octaédricos como tetraédricos, con predominio probable de estos últimos.

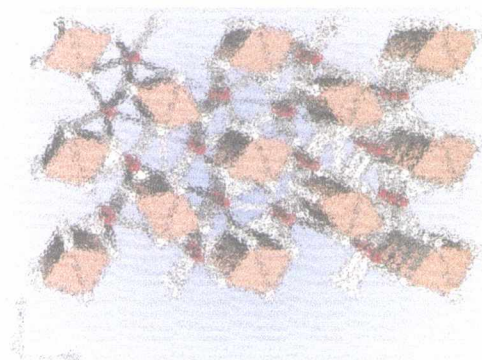
Referencias

- [1] - A. Tauber, S.C. Tidrow, R.D. Finnegan, W.D. Wilber, *Physica C* **259** (1996) 340.
- [2] - P. F. Eastman, I. B. Cutler, *J. Am. Ceram. Soc.* **49** (1966) 526.
- [3] - Y. Fukuda, I. Toyoshima, *Surf. Sci.* **158** (1985) 482.
- [4] - D. Hesse, H. Bethge, *J. Cryst. Growth* **52** (1981) 875; **65** (1983) 69.
- [5] - D. Hesse, Patente DD 0151828 (1981).
- [6] - A. Tatarinovicz, *Szklo Ceram.* **32** (1981) 132.
- [7] - C.N.R. Rao, J. Gopalakrishnan, *New directions in solid state chemistry*, Cambridge University Press, Cambridge (1997).
- [8] - H. Haefke, H. P. Lang, R. Sum, H.-J. Güntherodt, L. Berthold, D. Hesse, *Appl. Phys. Lett.* **61** (1992) 2359.
- [9] - B. G. Hyde, S. Anderson, *Inorganic Crystal Structures*, J. Wiley, New York (1989) U.S.A.
- [10] - L. Smart, E Moore, *Solid State Chemistry: An Introduction*, Chapman and Hall, London (1992).

- [11] - M. T. Weller, *Inorganic Materials Chemistry*, Oxford University Press, Oxford (1994).
- [12] - PC-Identify PW1876, versión 1.0 (JCPDF, International Centre for Difraccion Data).
- [13] - C. D. Brandle, V. J. Fratello, *J. Mater. Res.* 5 (1990) 2160.
- [14] - W. B. White, B. A. DeAngelis, *Spectrochim. Acta* 23A (1967) 985.
- [15] - J. Preudhomme, These de Doctorat, Université de Liege, 1970.
- [16] - P. Tarte, J. Preudhomme, *Spectrochim. Acta* 26A (1970) 747.
- [17] - P. Tarte, J. Preudhomme, *Spectrochim. Acta* 26A (1970) 2207.
- [18] - P. Poix, *Ann. Chim.* 10 (1965) 49.

Parte III

Capítulo 4



Espectros vibracionales y electrónicos de
algunos óxidos mixtos pertenecientes al
tipo estructural del Sr_2PbO_4

4.1 Introducción

Los tipos estructurales más comúnmente encontrados en óxidos mixtos de estequiometría $A^{II}B^{IV}O_4$ son los de espinela y K_2NiF_4 . También hay un número considerable de materiales que adoptan el tipo estructural del Sr_2PbO_4 [1].

Numerosos materiales conteniendo Sn y Pb tetravalentes en sitios de simetría octaédrica adoptan alguno de estos tres tipos estructurales. La característica común es la presencia de poliedros BO_6 de estos cationes metálicos condensados formando el retículo, mientras que el catión divalente presente en los huecos de la estructura presenta un número de coordinación variable. En la estructura de espinela, a la que pertenecen los óxidos Mg_2SnO_4 , Co_2SnO_4 , Zn_2SnO_4 , Mn_2SnO_4 , el catión divalente puede ubicarse en un sitio tetraédrico si la espinela es normal u octaédrico si es inversa; mientras que el llamado tipo K_2NiF_4 , en el que cristalizan los óxidos Sr_2SnO_4 , Ba_2SnO_4 , Ba_2PbO_4 , el sitio que ocupan los cationes tipo A es de coordinación 9; en tanto que en caso de los materiales isoestructurales con Sr_2PbO_4 que ahora nos ocupan, como los óxidos Ca_2PbO_4 , Ca_2SnO_4 , y Cd_2SnO_4 , la coordinación de los cationes divalentes es 7 [2,3].

Las redes tienen simetría ortorrómbica de probable grupo espacial $Pbam-D_{2h}^0$, $Z=2$. Este tipo estructural guarda estrecha relación con el óxido Pb_3O_4 -minio, que también se formula $Pb_2^{II}Pb^{IV}O_4$, y consta de cadenas de octaedros $Pb^{IV}O_6$ que comparten aristas no adyacentes, las que a su vez se mantienen unidas por átomos de M^{II} (Ca, Sr, Pb), con una disposición heptacoordinada con átomos de oxígeno. La diferencia con el minio, es que en él, ion Pb^{II} presenta disposición piramidal de tres oxígenos vecinos debido al efecto de par inerte.

Como se muestra en la Fig. 1 las cadenas se ubican en forma paralela a la dirección cristalográfica [001] en la dirección c . De acuerdo a la información cristalográfica disponible del compuesto Sr_2PbO_4 , que se detalla en la Tabla 1, los octaedros de las cadenas presentan la peculiaridad de estar algo "achatados", pues presentan 4 distancias largas Pb-Ocadena y 2 distancias Pb-Oapical algo más cortas, o sea con una disposición "4+2". Los átomos de oxígeno que forman el poliedro de coordinación del M(II) forman un entorno algo distorsionado, con los dos tipos de oxígeno inequivalentes de las cadenas laterales, de tipo "2+2+1+1+1". De modo que existe una intercalación, a la altura del eje z de $c/2$, de capas de Pb^{IV} y de Sr^{II} .

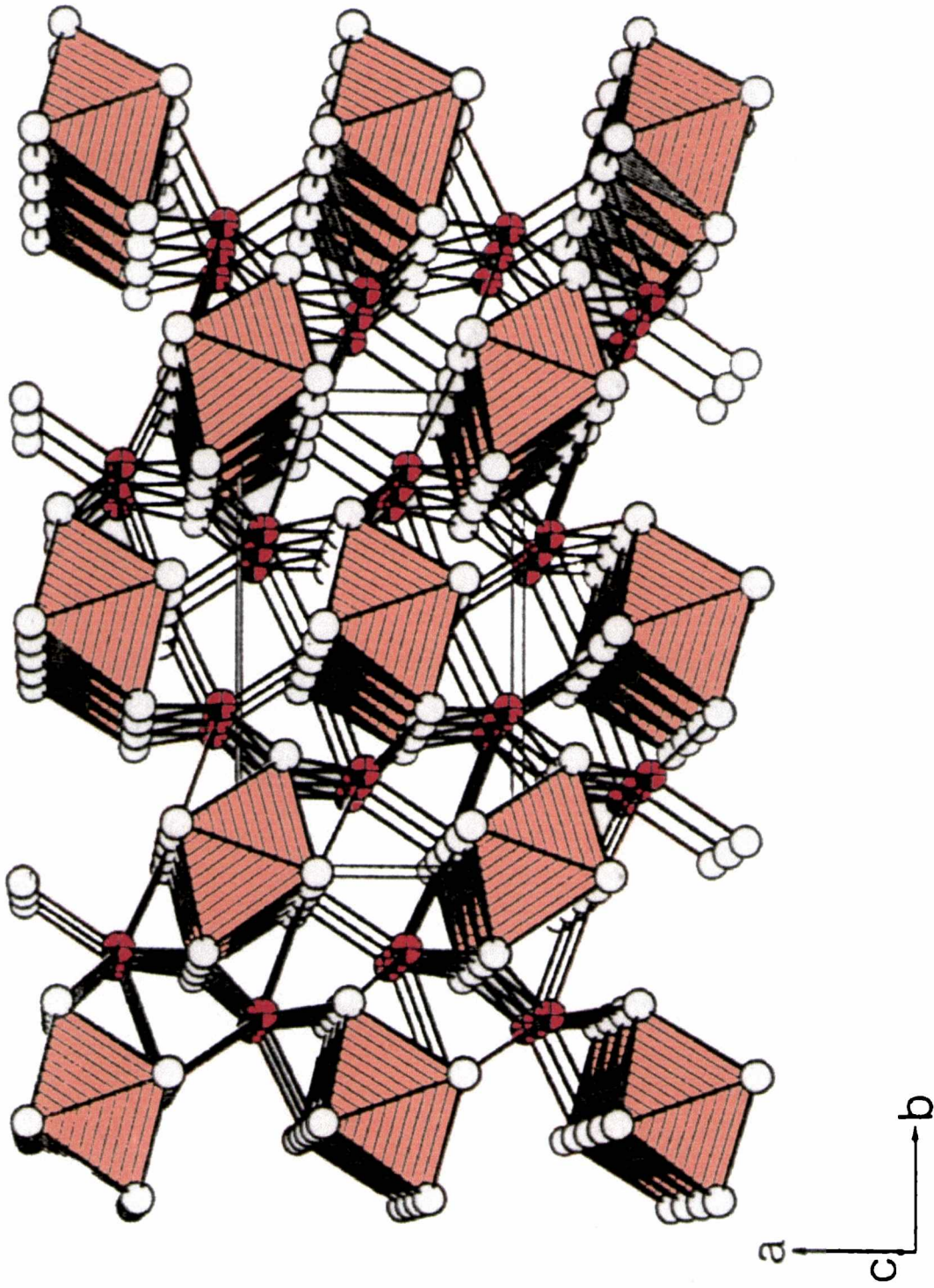


Fig. 10: Vista en perspectiva de la celda de Ca_2PbO_4 , destacando octaedros PbO_6 y la coordinación del Ca. Adaptado de referencia [3]

TABLA 1: Datos cristalográficos y distancias interatómicas en el óxido Ca_2PbO_4 , adaptado de la referencia [3].

Grupo espacial =	Parámetros de celda (Å)	Volumen de la celda=
D_{2h}^9 -Pbam	$a=5.832(1)$ $b=9.766(1)$ $c=3.375(1)$	192.22 (Å ³)

Distancias interatómicas (en Å)		
Pb-O(2)	2.106(15)	(2x)
-O(1)	2.237(11)	(4x)
Ca-O(1)	2.348(17)	(1x)
-O(2)	2.387(10)	(2x)
-O(2)	2.390(11)	(2x)
-O(1)	2.517(17)	(1x)
-O(1)	2.791(17)	(1x)

Los óxidos mixtos Ca_2PbO_4 , Ca_2SnO_4 , y Cd_2SnO_4 son isoestructurales con el Sr_2PbO_4 . Una característica muy interesante de estos compuestos es que presentan colores diferentes: Ca_2PbO_4 es naranja pálido, el Sr_2PbO_4 es marrón rojizo, el Cd_2SnO_4 es amarillo brillante y el Ca_2SnO_4 es incoloro. Los parámetros de celda de estos compuestos e información adicional disponible se muestran en la Tabla 2. Como se puede apreciar hay un crecimiento continuado en los tres parámetros de celda conforme aumenta el tamaño de la combinación de cationes M(II)/M(IV), de modo que la celda más voluminosa resulta la de Sr_2PbO_4 .

TABLA 2: Parámetros de celda de los óxidos A_2BO_4 (en Å) , extraídos de referencia [2].

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
Cd_2SnO_4	5.546	9.888	3.193
Ca_2SnO_4	5.748	9.694	3.264
Ca_2PbO_4	5.836	9.745	3.381
Sr_2PbO_4	6.159	10.078	3.502

En base a la información estructural disponible se analizaron los espectros vibracionales de estos materiales oxigenados y se los discutió en relación a otros similares de diferente estructura. Asimismo, se analizaron los espectros electrónicos, obtenidos por reflectancia, y también se llevó a cabo un análisis teórico de estos espectros con la idea de intentar interpretar el origen de los diferentes colores en estos materiales isoestructurales y de obtener mayor información acerca de la estructura electrónica de estos óxidos.

4.2 Síntesis y caracterización

La síntesis de las muestras policristalinas investigadas se realizó por reacción en fase sólida, partiendo de las mezclas estequiométricas de óxidos y carbonatos, $\text{PbO}_2/\text{SrCO}_3$, $\text{PbO}_2/\text{CaCO}_3$ y SnO_2/CdO , según corresponda, las que fueron calcinadas, en corriente permanente de aire, a temperaturas en el rango de 850-900 °C. El tiempo necesario para completar la reacción entre los óxidos fue cercano a 24 hs. para todos los materiales, realizando numerosas moliendas intermedias.

La pureza de los materiales obtenidos fue controlada por DRX y en todos los casos se comprobó la presencia de una única fase, libre de impurezas. Para llevar a cabo las medidas se utilizó un difractómetro Philips PW1310, con monocromador de grafito y radiación $K\alpha$ de una fuente de Cu.

Los espectros infrarrojos fueron registrados con un aparato FTIR, marca Nicolet Magna 550, aplicando la técnica de pastillas de KBr. Los espectros electrónicos, por reflectancia difusa, fueron obtenidos en un instrumento Shimadzu UV-300, utilizando como standard MgO.

4.3 Resultados y discusión

Espectros infrarrojos

Los espectros infrarrojos de los tres materiales son muy similares y un ejemplo típico, correspondiente a Ca_2PbO_4 , se muestra en la Fig. 2. En materiales de este tipo, como se puede prever, debería existir un fuerte acoplamiento vibracional entre los diferentes poliedros de coordinación presentes en la estructura. Sin embargo es

razonable suponer que, puesto que los enlaces M(IV)-O son apreciablemente más fuertes que los enlaces M(II)-O, debería ser posible identificar algunos modos de vibración de las cadenas octaédricas formadas por los iones tetravalentes.

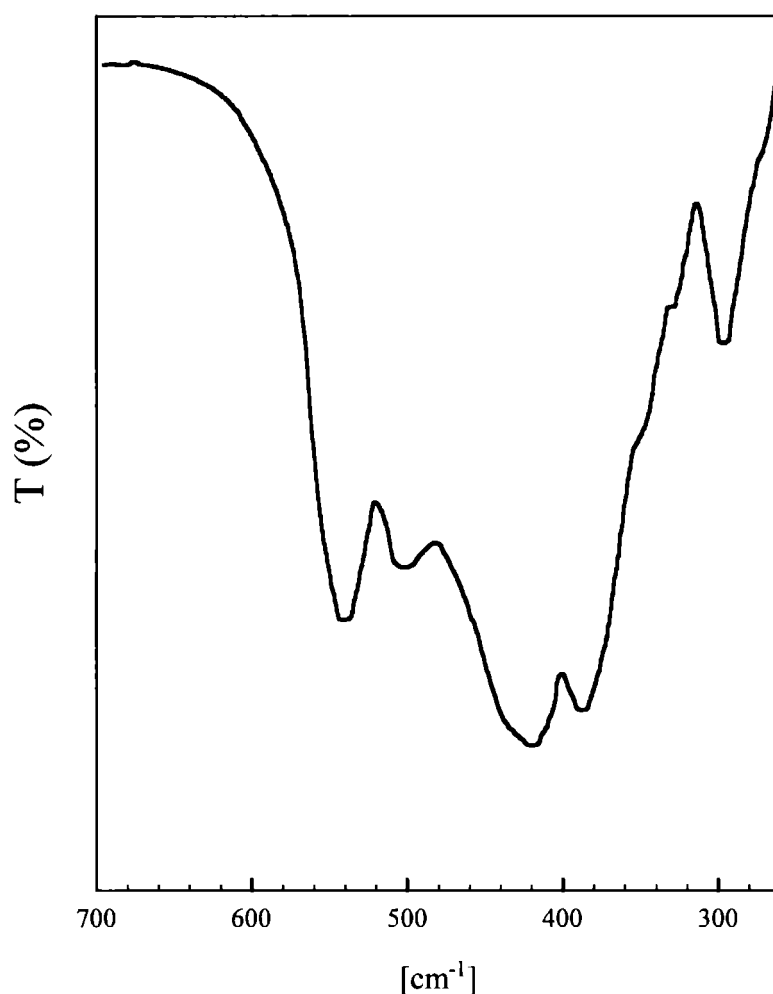


Fig. 2: Espectro FTIR del óxido Ca₂PbO₄

Para llevar a cabo este análisis, mediante la teoría de grupos, utilizando la aproximación de sitio de simetría [4,5], hay que correlacionar la simetría O_h , presente en las unidades M(IV)O₆, cuando el octaedro está aislado, con la simetría de su sitio cristalográfico C_{2h} a la que pertenece en la red cristalina, tal como se muestra en la Tabla 3.

Bajo estas circunstancias se prevé la remoción total de la degeneración de todos los modos de vibración, y por lo tanto se esperan nueve bandas relacionadas con estas unidades estructurales en el espectro IR. Cabe aclarar, que seguramente los modos de vibración que se ubiquen en la región de baja frecuencia se encontrarán parcialmente

solapados y fuertemente acoplados con las vibraciones de las unidades $M(II)O_7$, también presentes en la estructura cristalina.

TABLA 3: Análisis por simetría de los sitios de las vibraciones internas de las unidades octaédricas $M(IV)O_6$ presentes en la red de tipo Sr_2PbO_4

Modo	“Ion libre” (O_h)	Simetría del sitio (C_{2h})
ν_1	A_{1g}	A_g
ν_2	E_g	$2 A_g$
ν_3	F_{1u}	$A_u + 2 B_u$
ν_4	F_{1u}	$A_u + 2 B_u$
ν_5	F_{1g}	$A_g + 2 B_g$
ν_6	F_{2u}	$A_u + 2 B_u$

Actividad infrarrojo: O_h : F_{2u} ; C_{2h} : A_u, B_u .

De esta manera extendiendo los argumentos mencionados, podría asignarse, en una primera aproximación, la primera banda intensa y muy bien definida, a las vibraciones de estiramiento de enlace de las uniones $M(IV)$ -Oapical, pues tal como se puede apreciar en la Tabla 2, estos son los enlaces M-O más fuertes en las cadenas octaédricas y en toda la estructura.

En consecuencia, el siguiente grupo de bandas, puede ser asignado a los modos de estiramiento simétrico y antisimétrico de las unidades ecuatoriales $M(IV)O_4$ de las cadenas octaédricas. El resto de las bandas serían vibraciones fuertemente acopladas, las que involucrarían el mezclamiento de los modos de deformación de las cadenas con los movimientos de los grupos $M(II)O_7$.

En la Tabla 4, se muestran las posiciones de las bandas de los tres óxidos investigados, así como también la asignación propuesta para cada una de las frecuencias observadas en los respectivos espectros. Como puede apreciarse, todas las bandas resultan desplazadas hacia menores frecuencias a medida que el volumen de la celda se incrementa, según $Cd_2SnO_4 < Ca_2PbO_4 < Sr_2PbO_4$. Este comportamiento usualmente observado en compuestos de una serie isoestructural, puede interpretarse como el

debilitamiento de los enlaces metal-oxígeno, como una consecuencia directa del incremento del volumen de la celda unitaria [6-9].

TABLA 4: Espectros infrarrojos de los óxidos investigados (frecuencias en cm^{-1})

Cd_2SnO_4	Ca_2PbO_4	Sr_2PbO_4	Asignación aproximada
573f	540f	530f	$\nu \text{M(IV)O}_{\text{apical}}$
535sh	499m	420sh	$\nu_s \text{M(IV)O}_{\text{ecuat.}}$
499mf	420mf	374mf	$\nu_{\text{as}} \text{M(IV)O}_{\text{ecuat}}$
456/418m	387f	314mf	$\delta (\text{MO}_6) (?)$
360sh	351sh	245sh	Vibraciones fuertemente
392sh	326md	210sh	acopladas (ver la
380sh	294m	192sh	discusión en el texto)

Las intensidades se indican según: mf=muy fuerte, f=fuerte, m=media, md=muy débil, sh=shoulder

Espectros electrónicos

Ya fue mencionado que los tres óxidos poseen colores muy característicos, el Ca_2PbO_4 tiene un color naranja pálido, mientras que el Sr_2PbO_4 es rojo amarronado y el óxido Cd_2SnO_4 es de color amarillo brillante.

El espectro de reflectancia de los dos primeros materiales muestra dos bandas, mientras que en el caso del compuesto conteniendo cadmio aparece sólo una banda en el espectro visible. Con la idea de obtener mayor información acerca de las características electrónicas de estos óxidos y de comprender el origen de los colores que se originan en las transiciones electrónicas correspondientes, se llevó a cabo un estudio teórico que permitió interpretar los espectros electrónicos de esos compuestos.

Con tal fin se aplicó un método de cálculo, de dispersión múltiple $X\alpha$ (SCF-MS- $X\alpha$), basado en la teoría del campo autoconsistente [10,11]. En este método, se reemplaza el potencial de intercambio de Hartree-Fock, por una aproximación estadística local sugerida por Slater [12] y se multiplica por un parámetro escalar α . El

parámetro α para cada átomo fue tomado de la compilación realizada por Schwarz [13]. El radio de la esfera que rodea a cada núcleo atómico se fija de acuerdo al procedimiento de Norman [14] y a las citadas esferas atómicas se les permite hasta cierto grado de superposición, en la medida que se ajuste el valor del cociente de Virial, $-2\langle T \rangle / \langle V \rangle$, lo más cercano a 1 que sea posible.

TABLA 5: Radio absoluto de la esfera (en Å) para cada una de las regiones atómicas

	Ca ₂ PbO ₄	Sr ₂ PbO ₄	Cd ₂ SnO ₄
Pb, Sn	1.3844	1.3907	1.3019
Ca, Sr, Cd	1.5875	1.7132	1.5089
O1	1.0675	1.0724	1.0467
O2	1.0983	1.1035	1.0741

En la Tabla 5 se muestran los valores de los radios absolutos de las esferas determinados de acuerdo a este procedimiento y utilizados en los cálculos. Se incluyeron en los cálculos ondas parciales de simetría adaptada con un $l_{m\acute{a}x}=3$ en la región externa, un $l_{m\acute{a}x}=1$ en las regiones correspondientes a átomos de Pb, Sn y O y un $l_{m\acute{a}x}=0$ para las regiones de Ca, Sr y Cd. Los cálculos fueron llevados a cabo para niveles restringidos por spin a todos los electrones.

Vale la pena mencionar que los niveles electrónicos más internos, "core", aunque no se mantienen "congelados" en los cálculos son tratados como bloques, con lo cual se ahorra tiempo de cálculo considerablemente. Así por ejemplo en el O los electrones $1s$ son un bloque, los $5p$ del Pb son un bloque, etc. Las correcciones relativistas fueron realizadas en base a la propuesta de Wood y Boring [15]. Las energías de las transiciones electrónicas fueron calculadas mediante el método del estado de transición (TS) [10], en tanto que para evaluar la fuerza del oscilador se utilizó el enfoque basado en la matriz densidad de Noodleman [16].

Para elaborar un modelo adecuado de estos óxidos se postuló un cluster $A_4B_6O_6$ (A=Ca, Sr, Cd; B=Pb, Sn), como el que se muestra en la Fig. 3, según el cual se pueden reproducir dos propiedades muy importantes de los sólidos en estudio.

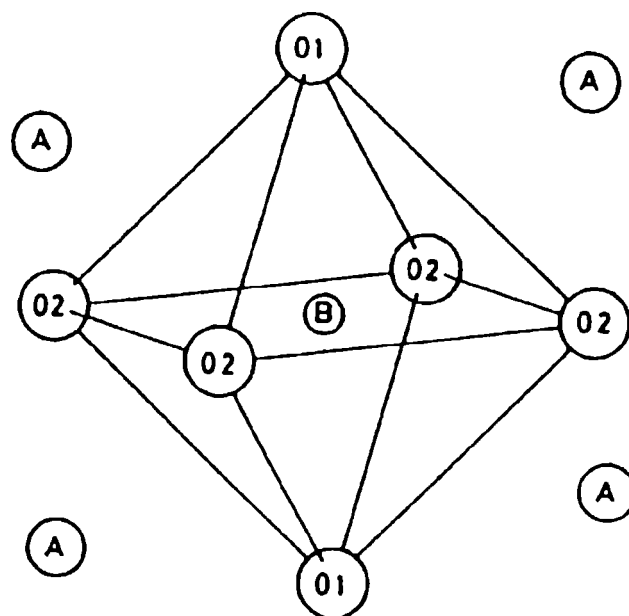


Fig. 3: Modelo del cluster para los óxidos A_2BO_4 . Los oxígenos designados O1 y O2 toman en cuenta la coordinación "4+2" de los átomos B.

Las ventajas son: que es un modelo no cargado y que posee la misma simetría D_{2h} del sólido [3]. Los átomos de oxígeno se acomodan de acuerdo a la coordinación de tipo "4+2" para los átomos de tipo B [3]. Los átomos designados de tipo A, en cambio, se ubican en una dirección perpendicular a cada una de las caras triangulares formadas por átomos de oxígeno, es decir con coordinación 3. En este aspecto el modelo resulta sobresimplificado ya que en realidad la coordinación de los átomos de tipo A es, como se dijo, más compleja, de tipo "2+2+1+1+1" [3].

Las distancias interatómicas son conocidas solamente para el óxido Ca_2PbO_4 , en los otros óxidos Sr_2PbO_4 y Cd_2SnO_4 se estimaron los parámetros atómicos por simple suma de los radios iónicos, comprobándose, en el caso del primer óxido, del que se disponía la información cristalográfica completa, que es concordante. Estos resultados son razonables teniendo en cuenta el alto carácter iónico de los compuestos. En la Tabla 6 se detallan los parámetros geométricos de los clusters.

Para calcular los parámetros que no se conocían se utilizó la expresión lineal

$$d(XO_i) = [(rX + rO_i) / (rY + rO_i)] d(YO_i) \quad (1)$$

en la que las distancias interatómicas que no se conocen son $d(XO_i)$, en tanto que el valor $d(YO_i)$ se toma de la referencia 3; siendo X=Sn cuando Y=Pb y X=Sr y Cd

cuando $Y=Ca$. Se designó con r el radio iónico y el subíndice i se refiere a O1 y O2 de la Fig. 3. Los radios iónicos fueron tomados, como es usual de la literatura [17].

TABLA 6: Distancias interatómicas (expresadas en Å) en los clusters A_4BO_6

	Ca_2PbO_4	Sr_2PbO_4	Cd_2SnO_4
$d(BO1)$	2.106	2.106	1.984
$d(BO2)$	2.237	2.237	2.107
$d(AO1)$	2.376	2.515	2.356
$d(AO2)$	2.376	2.515	2.356

Los espectros de reflectancia experimentales de los óxidos Ca_2PbO_4 y Sr_2PbO_4 presentan dos bandas, ubicadas a 355 y 450 nm, y a 410 y 470 nm, respectivamente. Mientras que, el espectro electrónico del óxido Cd_2SnO_4 exhibe una sola banda a 410 nm.

Los cálculos teóricos realizados sobre los tres sistemas en estudio tienen como característica común que presentan una capa cerrada de simetría 1A_g . Cada uno de los sistemas tiene transición de transferencia de carga, de las cuales dos de ellas son casi degeneradas. A partir de la información que se detalla en la Tabla 7 es posible comparar los valores experimentales y las longitudes de onda calculadas teóricamente para cada una de las transiciones del espectro; además se muestra la asignación de las bandas que se esperan y se observan, así como también la fuerza del oscilador f de cada transición.

En la Fig. 4, se presentan los espectros observados experimentalmente y superpuestos los que se esperan en base a los cálculos, es decir la "simulación" de los espectros de acuerdo a la función gaussiana, para cada transición, que tiene la siguiente forma:

$$f(\epsilon) = \gamma (\epsilon/\epsilon_0) \exp(-\beta (1-\epsilon/\epsilon_0)^2) \quad (2)$$

En esta expresión ϵ_0 representa la energía o la longitud de onda de la transición, γ es la fuerza del oscilador y β determina el ancho de banda. Como es posible apreciar hay muy buena concordancia entre los espectros medidos y los calculados, especialmente en el caso de las fases Ca_2PbO_4 y Cd_2SnO_4 .

TABLA 7: Longitud de onda experimental (Exp.) y calculada teóricamente (Teór.); asignación de las bandas y fuerza del oscilador (normalizada a 1 para cada sistema) para las transiciones electrónicas en los óxidos A_2BO_4

	Longitud de onda (nm)		Asignación de las bandas	Fuerza del oscilador
	Exp.	Teór.		
Ca_2PbO_4	450	425	$a_g \rightarrow 1 b_{3u}; {}^1B_{3u} \leftarrow {}^1A_g$	1.00
	355	306	$a_g \rightarrow b_{2u}; {}^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_g$	0.78
		303	$a_g \rightarrow 2 b_{3u}; {}^1B_{3u} \leftarrow {}^1A_g$	0.61
Sr_2PbO_4	470	443	$a_g \rightarrow 1 b_{3u}; {}^1B_{3u} \leftarrow {}^1A_g$	0.96
	410	323	$a_g \rightarrow b_{2u}; {}^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_g$	1.00
		322	$a_g \rightarrow 2 b_{3u}; {}^1B_{3u} \leftarrow {}^1A_g$	0.88
Cd_2SnO_4		589	$a_g \rightarrow 1 b_{3u}; {}^1B_{3u} \leftarrow {}^1A_g$	0.75
	410	347	$a_g \rightarrow b_{2u}; {}^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_g$	0.98
		347	$a_g \rightarrow 2 b_{3u}; {}^1B_{3u} \leftarrow {}^1A_g$	1.00

TABLA 8: Contribución atómica porcentual a los orbitales moleculares en los óxidos A_2BO_4 (Sólo se tabulan los orbitales relevantes)

	Ca_2PbO_4			Sr_2PbO_4			Cd_2SnO_4		
	O1	O2	Pb	O1	O2	Pb	O1	O2	Sn
a_g	80			80			59		30
$1 b_{3u}$	27	22	52	29	21	50	40	30	30
b_{2u}			78			75			73
$2 b_{3u}$			78			76			73

Hay algunos aspectos de los espectros que merecen ser destacados. Por un lado, la transferencia de carga responsable de las bandas observadas en los espectros ocurre

desde los átomos de oxígeno marcados como O1 en la Fig. 3, hacia el átomo central del cluster, pudiendo ser Pb o Sn. De acuerdo a los datos que se muestran en la Tabla 8, referidos a la contribución atómica porcentual, a los orbitales moleculares de los óxidos A_2BO_4 , teniendo en cuenta sólo los orbitales moleculares relevantes, es posible inferir que el resto de los átomos no tienen participación en el proceso de transferencia de carga.

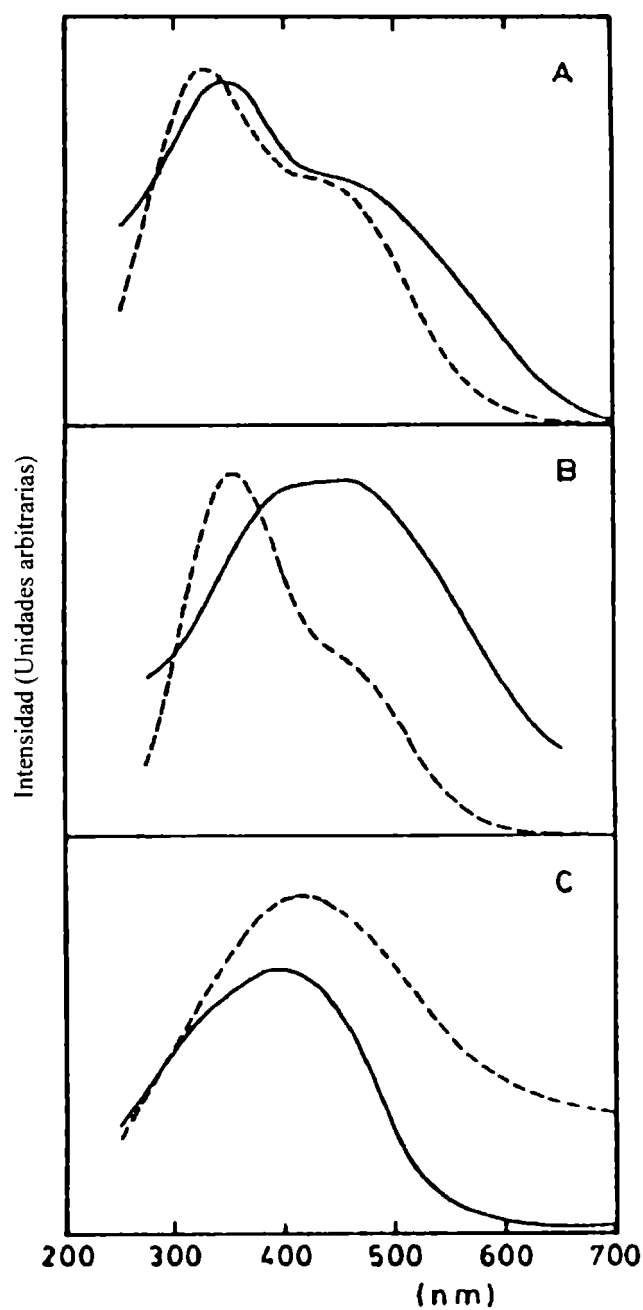


Fig. 4: Espectros electrónicos experimental (con trazo continuo) y simulado (con trazo punteado) de (A) Ca_2PbO_4 , (B) Sr_2PbO_4 y (C) Cd_2SnO_4 . La simulación se llevó a cabo con la ecuación (2) y valores de $\beta=20$ para A y B y $\beta=5$ para C.

En segundo lugar, la banda que aparece a menor longitud de onda en Ca_2PbO_4 y Sr_2PbO_4 y la banda única detectada en el caso de Cd_2SnO_4 , tienen, en realidad, dos componentes degeneradas. Puesto que estas especies de simetría pertenecen a representaciones irreducibles diferentes del grupo puntual D_{2h} , debería ser posible la resolución de ambas componentes, mediante la medida de los correspondientes espectros con luz polarizada, para confirmar los resultados.

Finalmente, los cálculos muestran que la transición de mayor longitud de onda en el óxido Cd_2SnO_4 resulta desplazada considerablemente hacia el extremo del espectro visible (*ca* 600 nm) en comparación con los óxidos que contienen Pb. De la observación de los diagramas de orbitales moleculares presentados en la Fig. 5 y del listado de las contribuciones atómicas de la Tabla 8, se puede inferir que el nivel a_g en el óxido Cd_2SnO_4 crece en su valor energético y que el ion Sn(IV) contribuye apreciablemente a que se presente esta situación. Por otra parte, en el caso de los óxidos restantes, Ca_2PbO_4 o Sr_2PbO_4 , no se presenta la misma situación ya que el nivel a_g tiene predominio de carácter O1.

En nuestra opinión este hecho es una consecuencia del valor energético más alto del “core” del bloque $4d$ del Cd, con relación a los otros bloques. Las energías relativas de los niveles atómicos de los átomos libres, que se muestran en la Fig. 5, refuerzan este argumento. Parece claro que el core del bloque $4d$ del Cd debe interactuar más fuertemente con los orbitales $2p$ del O, que el resto de los bloques, por ende empujando el orbital molecular a_g a mayor energía. Como consecuencia de esto la transición resulta desplazada a la parte de mayor longitud de onda del espectro visible y sólo una banda es observable en el espectro.

Otro factor que refuerza este argumento tiene que ver con la alta deslocalización electrónica del nivel $1b_{3u}$ en el óxido Cd_2SnO_4 en comparación con los restantes, Ca_2PbO_4 y Sr_2PbO_4 , en los que este nivel tiene un apreciable carácter asociado a Pb, como puede apreciarse en la Tabla 8. Este hecho es obviamente una consecuencia de las mayores contribuciones de los orbitales $2p$ de los átomos de O1 y O2 al nivel molecular $1b_{3u}$, lo cual se debería a una más fuerte interacción de aquellos niveles atómicos con cualquiera de los niveles del “core”, por ejemplo los del citado bloque $4d$ del Cd, tal como se mencionara.

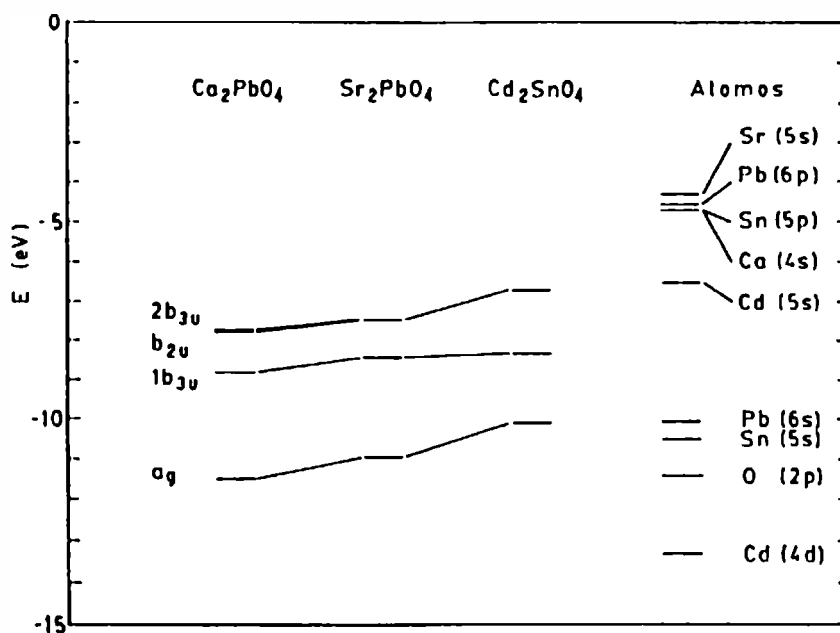


Fig. 5: Diagrama de orbitales moleculares para los tres óxidos, mostrando sólo los orbitales relevantes. Se incluyen también, en el costado derecho, los orbitales atómicos de los átomos libres.

Este estudio espectroscópico ha demostrado que los óxidos mixtos con estructura tipo Sr_2PbO_4 tienen un espectro infrarrojo muy característico, en el que las bandas ubicadas a más alta frecuencia están relacionadas con esencialmente con las vibraciones M(IV)-O.

El análisis teórico de los espectros electrónicos mostró que las transiciones de transferencia de carga ligando-metal, responsables del origen de los colores típicos en estos materiales, involucran principalmente un tipo de átomo de oxígeno de la esfera de coordinación del M(IV). Las características diferenciales de los espectros electrónicos también pueden ser explicadas de un modo satisfactorio en base al modelo planteado.

Referencias

- [1] - O. Müller, R. Roy, *The Major Ternary Structural Families*. Springer, Berlín (1974).
- [2] - M. Trömel, *Z. anorg. allg. Chem.* **371**(1969) 237.
- [3] - A. Teichert, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg.Allg. Chem.* **607** (1969) 128.

- [4] - S. D. Ross, *Inorganic Infrared and Raman Spectra*. McGraw-Hill, Londres (1972).
- [5] - A. Müller, E. J. Baran, R. O. Carter, *Struct. Bonding* 26 (1976) 81.
- [6] - M. E. Escobar, E. J. Baran, *Z. Naturforsch.* 35a (1980) 1100.
- [7] - I. L. Botto, *Spectrochim. Acta* 43A (1987) 119.
- [8] - A. E. Lavat, M. A. Trezza, I. L. Botto, D. I. Roncaglia, E. J. Baran, *Spectrosc. Lett.* 21 (1988) 355.
- [9] - I. L. Botto, E. J. Baran, C. Cascales, I. Rasines, R. Sáez-Puche, *J. Phys. Chem. Solids* 53 (1991) 431.
- [10] - J. C. Slater, *Adv. Quantum Chem.* 6 (1972) 1.
- [11] - K. H. Johnson, *Adv. Quantum Chem.* 7 (1973) 143.
- [12] - J. C. Slater, *Phys. Rev.* 81 (1951) 385.
- [13] - K. Schwarz, *Phys. Rev.* B5 (1972) 2466; *Theor. Chim. Acta* 34 (1974) 225.
- [14] - J. G. Norman, *Molec. Phys.* 31 (1976) 1191.
- [15] - J. H. Wood, A. M. Boring, *Phys. Rev.* B18 (1978) 2701.
- [16] - L. Noodleman, *J. Chem. Phys.* 64 (1976) 2434.
- [17] - J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*. Harper Collins, New York (1993).

CONCLUSIONES

Conclusiones generales

La problemática general que se encaró en este trabajo de Tesis está vinculada a materiales oxídicos relacionados, directa o indirectamente, con los nuevos óxidos superconductores de alta T_c . De tal forma que no sólo se estudiaron una variedad de materiales en los que este fenómeno fue observado experimentalmente sino también se dedicó especial atención a numerosos otros sistemas que suelen generarse como impurezas durante la síntesis de los anteriores y a materiales estructural o estequiométricamente relacionados con ellos. Asimismo, se trabajó en la caracterización de diversos materiales cerámicos adecuados como soportes para películas superconductoras, sistemas que vienen despertando creciente interés en relación a posibles usos y aplicaciones tecnológicas de estos nuevos óxidos superconductores.

♦ La **PRIMERA PARTE** de este trabajo se inicia con una serie de consideraciones generales relacionadas con los nuevos óxidos superconductores de alta T_c así como con las características estructurales salientes del Cu(II) en este tipo de sistemas centrándose luego en el estudio de una serie de materiales formalmente derivados del óxido $YSr_2Cu_3O_{7.8}$. Este material es sumamente atractivo ya que, por un lado, está relacionado estequiométricamente con el bien conocido $YBa_2Cu_3O_{7.8}$ y, por otro, durante bastante tiempo no se lo había podido estabilizar en condiciones normales de síntesis. Esto se logró, finalmente, trabajando en condiciones más drásticas, a presiones elevadas. Posteriormente, se encontró que podía ser también estabilizado en condiciones normales de trabajo, simplemente a través de diversos procesos sustitucionales, los que modifican sólo muy ligeramente su estequiometría. El estudio de estos procesos sustitucionales constituyen la base de los tres capítulos que abarca esta parte del trabajo.

En primer lugar se analizó el comportamiento estructural y espectroscópico de una serie de materiales obtenidos al reemplazar una parte de los iones Cu(II) que ocupan los sitios de tipo (1) en la red de $YSr_2Cu_3O_{7.8}$ por otros cationes, generando fases del tipo $YSr_2Cu_{3-x}M_xO_{7.8}$ utilizando $M = Ti, Fe, Co, Al, Ga$ y Pb . Se comprobó que en estos materiales se mantiene la estructura tetragonal de pseudoperovskita, grupo

espacial P4/mmm enteramente similar a la de la fase pura obtenida a alta presión, observándose escasas variaciones en el parámetro de celda a pero con variaciones abruptas para el parámetro c , correlacionables con el tamaño de los cationes sustituyentes.

El comportamiento espectroscópico vibracional pudo ser explicado satisfactoriamente en base a las características estructurales y por comparación con materiales relacionados.

En el segundo capítulo de esta parte, se estudiaron procesos de sustitución similares, incorporando cationes de mayor carga (Mo(VI), W(VI), Re(VI)) y con tendencia a un mayor índice de coordinación en los sitios de Cu(1) de la misma red básica de YSrCuO. Se pudieron realizar algunas comparaciones estructurales con los materiales estudiados en el capítulo precedente así como identificar, en los respectivos espectros IR, algunos de los estiramientos M(VI)-O.

Finalmente, en el último capítulo de esta primera parte, se estudió la incorporación de tetraoxoaniones a la red básica del $\text{YSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$. Algunos de estos materiales, en los que se incorporaron los aniones SO_4^{2-} o PO_4^{3-} a la red, ya habían sido reportados previamente. Se pudo demostrar ahora que también resulta posible la incorporación del anión VO_4^{3-} . Todos estos aniones se ubican, como los otros sustituyentes analizados en los capítulos previos en los sitios de los Cu(1) y, por otro lado, simultáneamente con la incorporación de los tetraoxoaniones a la red, también se sustituye una parte de los iones Y(III) por iones Ca(II) y/o Sr(II), se obtienen nuevos materiales superconductores. Ambos tipos de sistemas, esto es, aquellos en los que sólo se sustituye una parte del Cu(II) por SO_4^{2-} , PO_4^{3-} o VO_4^{3-} , y aquellos en los que simultáneamente con esta sustitución, se realiza un reemplazo parcial del Y(III) por cationes alcalino-térreos, fueron estudiados detalladamente desde el punto de vista estructural y espectroscópico. En particular, el análisis de sus espectros de IR permitió obtener una muy buena y bastante completa caracterización del comportamiento vibracional de los tres tetraoxoaniones mencionados, en este complejo tipo de redes oxídicas.

◆◆ La **SEGUNDA PARTE** del trabajo se centró fundamentalmente en el estudio espectroscópico de diversos materiales que usualmente se generan como impurezas durante la síntesis de los superconductores de alta Tc.

En el primer capítulo se analizaron en detalle las llamadas "fases verdes" de composición $\text{Ln}_2\text{BaCuO}_5$, una de las impurezas más importantes y típicas que suelen formarse durante la síntesis de los superconductores de tipo YBaCuO , y materiales similares conteniendo Zn(II) , Ni(II) y Co(II) en lugar de cobre (II).

Estos óxidos mixtos pertenecen a cuatro tipos estructurales diferentes de acuerdo a la geometría que presentan los poliedros de coordinación de los cationes de transición divalentes (pirámides de base cuadrada, cadenas de octaedros, tetraedros o cuadrados). Se pudo demostrar, concluyentemente, que estos cuatro tipos pueden ser claramente diferenciados en base a su comportamiento espectroscópico-vibracional.

Teniendo en cuenta que los poliedros asociados a los metales de transición generan las uniones metal-oxígeno más fuertes e involucran al metal más liviano, se pudieron proponer asignaciones aproximadas para algunas de las vibraciones IR características, relativamente "puras" de cada uno de esos poliedros. En casi todos los casos, y utilizando información adicional, proporcionada por mediciones Raman, se pudo hacer asignaciones un poco más precisas y detalladas.

En el segundo capítulo se analizó el comportamiento vibracional de materiales de este mismo tipo pero conteniendo Pd(II) y Pt(II) en lugar de Cu(II) . Estos cationes pesados están presentes en la red cristalina en forma de poliedros MO_4 cuadrado-planares. Su comportamiento espectroscópico muestra algunas diferencias interesantes en comparación con la de los cationes divalentes más livianos. En particular, se observa en ellos un desdoblamiento en la banda IR de mayor energía, asignable al estiramiento antisimétrico de las unidades cuadradas, el que resultó particularmente notable en el caso del compuesto de Pt(II) . Este desdoblamiento, predicho por un análisis basado en simetría de sitios, muestra que estos efectos locales crecen a medida que el metal ubicado en el centro de las unidades cuadradas se hace más pesado, disminuyendo probablemente los efectos de acoplamiento con unidades vecinas. Los resultados obtenidos con estos materiales permitieron además una serie de comparaciones con otros óxidos mixtos de diverso tipo, conteniendo también vibradores cuadrado-planares.

En el capítulo tercero se hace un estudio muy detallado del óxido $\text{Tm}_2\text{BaNiO}_5$, pudiendo establecerse la existencia de dimorfismo para este material. Aparte de la fase ya conocida, perteneciente al grupo espacial Immm , y en la que cristalizan la mayoría de los óxidos conteniendo Ni(II) , se logró estabilizar una nueva fase, de baja temperatura, e isoestructural con las "fases verdes" conteniendo Cu(II) . La estructura de esta nueva fase fue determinada por el método de Rietveld, combinando difracción de

rayos X y de neutrones. Asimismo, se analizaron en detalle los espectros de IR y Raman y el comportamiento magnético (entre 4 y 300 K) de ambas fases.

En el capítulo final de esta Parte, se presentan los resultados obtenidos del estudio de los materiales de composición $\text{Ln}_2\text{BaCoO}_5$ en los que se confirmó la existencia de dimorfismo en las fases con $\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$ y Tm . Sólo en el caso del $\text{Dy}_2\text{BaCoO}_5$ ambas formas polimórficas pudieron obtenerse en alto grado de pureza; en los casos restantes, cada una de estas formas aparece siempre impurificada con cantidades variables de la otra. De todos estos materiales conteniendo Co(II) se registraron y analizaron los espectros de IR y se los comparó con la de los otros compuestos estequiométricamente relacionados con ellos.

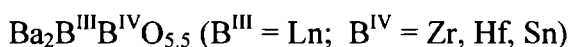
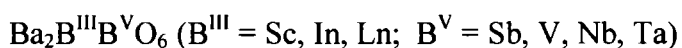
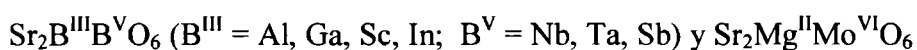
◆◆◆ En la **TERCERA PARTE** se realizó un estudio detallado de un amplio número de óxidos mixtos aptos como sustratos para materiales cerámicos superconductores de alta T_c .

Esta parte se inició con un análisis crítico de la literatura relacionada a los mismos, enfatizando sobre sus características fisicoquímicas más importantes y las propiedades generales que deben reunir para cumplir satisfactoriamente con las condiciones requeridas por un buen sustrato cerámico. Asimismo, se hace una breve revisión de los métodos experimentales más importantes que se utilizan en la deposición de materiales superconductores sobre este tipo de soportes oxidicos.

Las contribuciones personales a este tema abarcaron el estudio de tres grupos de materiales:

- a) Óxidos mixtos con estructura de perovskita (Cap. 1)
- b) Óxidos mixtos con estructura de K_2NiF_4 (Cap. 2)
- c) Óxidos de otros tipos estructurales (la espinela Mg_2TiO_4 y algunos materiales relacionados al Sr_2PbO_4) (Cap. 3 y 4).

En el caso de las perovskitas, se sintetizaron unas dos docenas de materiales que responden genéricamente a la estequiometría $\text{A}_2\text{B}^{\text{III}}\text{B}'\text{O}_6$ con diferentes cargas en los sitios B y B', y básicamente los siguientes sistemas:



De todos estos óxidos se redeterminaron y, en muchos casos, se refinaron los parámetros estructurales a partir de los respectivos diagramas de polvo. Asimismo, se realizaron análisis y discusiones cristaloquímicas sistemáticas acerca de estas familias de compuestos. Finalmente, se registraron los espectros de IR de todos los óxidos preparados y se los discutió con relación a sus peculiaridades estructurales.

En el caso de las fases conteniendo Sn(IV) se estudiaron también los espectros Mössbauer de ^{119}Sn , los que permitieron detectar un desorden parcial en la distribución de los cationes B y B' un hallazgo de notable interés estructural para este tipo de materiales.

En el caso de los materiales con estructuras del tipo K_2NiF_4 y relacionadas se sintetizó también una veintena de materiales de variadas estequiometrías y composiciones, la mayoría de ellas del tipo $\text{AA}'\text{BO}_4$ con $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Na}, \text{Ag}$; $\text{A}' = \text{Ln(III)}$; $\text{B} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Ni(III)}, \text{Co(III)}, \text{Mn(III)}, \text{Rh(III)}, \text{Ti(IV)}$. Asimismo, se prepararon y estudiaron oxohaluros del tipo $\text{M}^{\text{II}}\text{CuO}_2\text{X}_2$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$ y $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) que pertenecen a la denominada variante T' del K_2NiF_4 .

También en todos estos casos se realizó una exhaustiva discusión cristaloquímica, basada en las características estructurales de los materiales preparados y luego se discutieron, en base a esos resultados estructurales, los respectivos espectros de IR. Estos espectros muestran una mayor dependencia de pequeñas diferencias estructurales que las que pudieron detectarse en el caso de las perovskitas, que son mucho menos sensibles a efectos de este tipo.

Un aspecto interesante de este grupo se da en los materiales de composición NaLnTiO_4 , en los que el sodio puede ser reemplazado por Ag(I) a través de un proceso de intercambio iónico.

Por otra parte, el comportamiento espectroscópico vibracional de los oxohaluros se corresponde muy bien con el de los superconductores electrónicos y otros materiales similares conteniendo unidades CuO_4 de geometría cuadrado-planar.

En el caso de la espinela Mg_2TiO_4 (inversa) se demostró que es muy difícil obtener muestras totalmente puras, libres de MgTiO_3 , por cualquiera de los dos métodos de síntesis utilizados (reacción a alta temperatura entre MgO/TiO_2 o entre $\text{MgCO}_3/\text{TiO}_2$). De todas formas, los espectros IR de las muestras obtenidas por ambos métodos resultan coincidentes y se logró realizar una asignación de las bandas principales de ese espectro.

También se investigó el comportamiento espectroscópico de tres materiales relacionados estructuralmente al tipo Sr_2PbO_4 . Los espectros de IR de los mismos pudieron ser interpretados satisfactoriamente en base a un análisis por simetría de los sitios de las vibraciones del octaedro PbO_6 presente en estos óxidos. Asimismo, se midieron los espectros de reflectancia de los compuestos y se los analizó teóricamente utilizando el método SCF-MS- $X\alpha$. Este análisis permitió explicar claramente los diferentes colores que presentan estos materiales y obtener información acerca de las características electrónicas de los mismos.

Apéndice

Publicaciones originadas en este trabajo

- 1.- A.E.Lavat, E.J.Baran, R. Sáez Puche, A. Salinas Sánchez y J.M. Martín Llorente, "Infrared Spectroscopic Characterization of Mixed Oxides of the Type $\text{Ln}_2\text{BaM}^{\text{II}}\text{O}_5$ (M= Co, Ni, Cu, Zn)", *Vibrat. Spectr.* **3** (1992) 291.
- 2.- A. Salinas Sánchez, R. Sáez Puche, F. Fernández, A. deAndrés, A.E.Lavat y E.J.Baran, "Crystallographic Data, Vibrational Spectra, and Magnetic Properties of the Two Polymorphic Forms of $\text{Tm}_2\text{BaNiO}_5$ ", *J. Solid State Chem.* **99** (1992) 63.
- 3.- A.E. Lavat E.J.Baran, R.Sáez Puche y A.Salinas Sánchez, "The Vibrational Spectrum of $\text{Nd}_2\text{BaCuO}_5$ ", *J. Mater. Sci. Letters.* **11** (1992) 1087.
- 4.- E.J.Baran, C.O. Della Védova, A.E. Lavat y M.A. Trezza, "The Vibrational Spectrum of $\text{Nd}_2\text{BaZnO}_5$ ", *J. Mater. Sci. Letters*, **13** (1994) 577.
- 5.- R. Pis-Diez, E. J. Baran, A.E. Lavat y M.C. Grasselli, "Vibrational and Electronic Spectra of Some Mixed Oxides Belonging to the Sr_2PbO_4 Structural Type", *J. Phys. Chem. Solids* **56** (1995) 135.
- 6.- A.E. Lavat, E.J.Baran, R. Sáez-Puche y J. Hernández-Velasco, "Infrared Spectra of Mixed Oxides of the Type $\text{Ln}_2\text{BaCoO}_5$ ", *J. Mater. Sci. Letters* **15** (1996) 1152.
- 7.- A.E. Lavat, M.C. Grasselli y E.J. Baran, "Structural and Spectroscopic Behavior of $\text{YSr}_2\text{Cu}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{7\pm y}$ Phases with M=Ti, Fe, Co, Al, Ga, Pb", *Mater. Chem. Phys.* **57** (1998) 152.
- 8.- A. E. Lavat y E. J. Baran, "Infrared Spectra of the Phases $\text{YSr}_2\text{Cu}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{7+\delta}$, with M=Mo, W, Re and $x=0.2-0.3$ ", *J. Mater. Sci. Lett.*, **19** (2000) 1331.
- 9.- A.E. Lavat, M.C. Grasselli, E.J. Baran y R.C. Mercader, "Spectroscopic Characterization of $\text{Ba}_2\text{LnSnO}_{5.5}$ Materials: Ceramic Substrates for High Tc Superconductors", *Mater. Lett.*, en prensa.
- 10.- A.E. Lavat y E.J. Baran, "The infrared spectra of $\text{M}_2\text{CuO}_2\text{X}_2$ oxohalides (M=Ca, Sr; X=Cl, Br), *J. Mater. Sci. Lett.*, enviado.
- 11.- A.E. Lavat, M.A. Trezza y E.J. Baran, "Spectroscopic Behaviour of Some Superconducting Materials Containing Tetraoxoanions", *J. Mater. Sci.*, enviado.
- 12.- E.J. Baran y A.E. Lavat, "Infrared Spectra of $\text{Nd}_2\text{BaPdO}_5$ and $\text{Nd}_2\text{BaPtO}_5$ ", *J. Alloys Compounds*, enviado.