

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Departamento de Química Inorgánica I



* 5 3 0 9 8 4 3 5 4 8 *
UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

**OXIDACIÓN A TEMPERATURA AMBIENTE DE
MATERIALES BASADOS EN EL TIPO ESTRUCTURAL La_2CuO_4 :
SÍNTESIS, ESTRUCTURAS Y PROPIEDADES SUPERCONDUCTORAS**

Memoria que para optar al grado de Doctor presenta

CARMEN RIAL LÓPEZ



ATOMVO

MADRID 1998

CARMEN RIAL LÓPEZ

**OXIDACIÓN A TEMPERATURA AMBIENTE DE
MATERIALES BASADOS EN EL TIPO ESTRUCTURAL La_2CuO_4 :
SÍNTESIS, ESTRUCTURAS Y PROPIEDADES SUPERCONDUCTORAS**

Memoria para optar al grado de **Doctor**

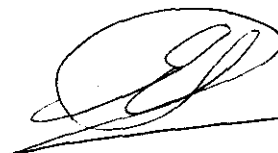
Directores:

Miguel Ángel Alario Franco
Catedrático, Departamento de Química Inorgánica I

Emilio Morán Miguélez
Profesor Titular, Departamento de Química Inorgánica I

Vº Bº

los directores del trabajo



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Madrid, 1998

PRIMERA PARTE

Capítulo primero

De los superconductores clásicos a los superconductores de alta temperatura

¿Qué es la superconductividad?	3
Un gran reto para la física teórica	4
Antes de 1986: los “clásicos”	7
Y, por fin, superconductores de ¿alta? temperatura	8
Algunas aplicaciones de la superconductividad	12

Capítulo segundo

Algunos materiales superconductores de alta temperatura cuya estructura cristalina está relacionada con el tipo estructural K_2NiF_4

Compuestos Ln_2CuO_4 (Ln = lantánido): base de los superconductores de alta temperatura de estructuras más simples	17
Estas mismas estructuras y también otras nuevas en las disoluciones sólidas $Ln_{2-x}Ln'_xCuO_4$	23
Recapitulando brevemente	26
¿Cómo se induce la superconductividad en los materiales Ln_2CuO_4 y en los sistemas $Ln_{2-x}Ln'_xCuO_4$?	27

Capítulo tercero

Centrando objetivos: superconductores derivados de La_2CuO_4

Unos materiales célebres	31
¿Quedan aspectos por conocer en torno a los superconductores derivados de La_2CuO_4 ? Algunas cosas nuevas sobre estos sistemas	32

SEGUNDA PARTE

Capítulo cuarto

Inserción de oxígeno en la estructura de La_2CuO_4 : un punto de partida interesante y controvertido

Los diferentes materiales oxidados $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$	39
Un caso concreto: $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ obtenido por oxidación química a temperatura ambiente. ¿Cómo se ha preparado y caracterizado este material?	42
Estructura y propiedades fisicoquímicas del La_2CuO_4 estequiométrico y del $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ oxidado químicamente: semejanzas y diferencias	43
Algo que merece mayor atención: evolución térmica del $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$	52

Capítulo quinto

Separación de fases inducida en el $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ mediante un tratamiento térmico moderado

¿Cuál es el origen de los <i>dos</i> efectos de pérdida de masa detectados durante el análisis termogravimétrico del material $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$?	55
Diferentes tratamientos isoterms suaves sobre el material $\text{La}_2\text{CuO}_{4.103}$	56
Fases y propiedades de los materiales sometidos a tratamientos isoterms	62

Capítulo sexto

Un paso más en el conocimiento de la evolución térmica del $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$: utilización de la radiación de sincrotrón en experimentos de difracción de rayos-X en tiempo real

¿Cómo puede obtenerse más información sobre el comportamiento del $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ frente a los tratamientos térmicos?	67
Estudio dinámico de la evolución del $\text{La}_2\text{CuO}_{4.103}$ entre temperatura ambiente y 473 K: se confirman las hipótesis	69
Transformación del $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ durante tratamientos isoterms a 413 y 433 K	76
Estudio dinámico de la evolución del $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ durante un enfriamiento controlado	78
Orden del oxígeno extra en la fase $\text{La}_2\text{CuO}_{4.086}$	84

Capítulo séptimo

Una manera sencilla de obtener películas delgadas superconductoras de $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$

¿Porqué no aplicar el método de oxidación química a temperatura ambiente para inducir superconductividad en las películas delgadas de La_2CuO_4 ?	91
Preparación y caracterización de películas superconductoras de $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$	92
Propiedades estructurales y superconductoras de películas de $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$	93
Unos resultados prometedores	100

TERCERA PARTE

Capítulo octavo

¿Qué ocurre al introducir oxígeno extra en un material dopado con huecos?

Primer intento: oxidación química de $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$

Los sistemas $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ ($\text{M} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$)	103
Influencia de la estequiometría de oxígeno en los materiales $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4+y}$, especialmente en la serie $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+y}$	104
Obtención y caracterización de los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4(+y)}$	106
Una aproximación inicial a las propiedades del sistema $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4(+y)}$	107
Profundizando en el conocimiento de la estructura del $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4(+y)}$	114
¿Existe alguna relación entre la composición del $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4(+y)}$ (contenidos de Sr y O) su estructura y sus propiedades físicas?	
Un nuevo punto de vista para abordar el estudio de este sistema	121
¿Cómo evoluciona la estructura de los materiales oxidados $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+y}$ al enfriar?	128
Naturaleza del oxígeno intersticial en los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+y}$	131
En definitiva, ¿qué hay de nuevo respecto al sistema $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+y}$?	133

Capítulo noveno

Inserción química de oxígeno en el sistema $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$: consecuencias del mayor tamaño del Ba^{2+}

Las “pequeñas diferencias”	137
Peculiaridades de los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$	137
Preparación y caracterización de los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4(+y)}$	138
Un primer acercamiento al sistema oxidado $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4+y}$	140
Novedades sobre la estructura de los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4+y}$ ($x = 0.115, 0.125, 0.135$)	145
¿Qué características esenciales asemejan los sistemas $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4(+y)}$ y $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4(+y)}$ y cuáles los diferencian?	151
Relaciones composición \Leftrightarrow estructura \Leftrightarrow superconductividad en el sistema $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4(+y)}$	164

Capítulo décimo

Y, ¿si el tamaño del dopante es más pequeño?

Oxidación química de los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_4$

El menos conocido de los sistemas $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$	167
¿Materiales $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_{4+y}$ con un exceso de oxígeno?	168
Síntesis y caracterización de los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_{4(+y)}$	169
Inspección preliminar de las características estructurales y superconductoras en el sistema $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_{4(+y)}$	171
Un estudio estructural detallado de los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_{4(+y)}$	175
¿Cómo influye el dopaje con Ca^{2+} en las propiedades del sistema $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_4$?	
Un análisis comparativo de los materiales iniciales $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)	183
¿Qué relaciones pueden establecerse entre la composición, la estructura y la superconductividad en el sistema $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_{4+y}$ oxidado químicamente?	
Un análisis comparativo de los materiales oxidados $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4+y}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)	190
Los aspectos más relevantes de la oxidación química del sistema $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_4$	195

CUARTA PARTE

Capítulo undécimo

¿Es posible inducir superconductividad en los diferentes sistemas $\text{La}_{2-x}\text{Ln}'_x\text{CuO}_4$ mediante la inserción de un exceso de oxígeno?

Primer caso: oxidación química de los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$ de estructura T/O

Los sistemas $\text{La}_{2-x}\text{Ln}'_x\text{CuO}_4$ ($\text{Ln}' = \text{Nd}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$)	199
Dopaje con huecos en los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$ de estructura T/O : antecedentes	201
Preparación y caracterización de los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_{4(+y)}$ ($x \leq 0.5$)	202
Un análisis somero de las características estructurales y fisicoquímicas de los sistemas $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_{4(+y)}$ ($x \leq 0.5$)	203
Análisis minucioso de la estructura de los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_{4(+y)}$ ($x \leq 0.5$)	206
Influencia del dopaje con Nd en la evolución estructural de los materiales iniciales $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$ ($x \leq 0.5$) desde la fase T/O hasta la fase T'	212
Relaciones entre los dopajes con Nd y oxígeno intersticial, la estructura y las propiedades superconductoras en los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_{4+y}$ ($x \leq 0.5$) oxidados químicamente	219
La respuesta de los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_{4+y}$ ($x \leq 0.5$) de estructura T/O al proceso de oxidación química	223

Capítulo duodécimo

Del comportamiento de los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$ con estructura T' frente a la oxidación química

La polémica en torno a los materiales de composición $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$ ($x \geq 0.5$)	227
Influencia de la presión hidrostática y de la presión de oxígeno en la estructura y las propiedades de la disolución sólida $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$ ($x \geq 0.5$)	230
Otros caminos para la obtención de los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_{4\pm y}$ ($x \geq 0.5$)	232
Algunas nuevas hipótesis acerca de las posibles estructuras de los materiales del sistema $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$ ($0.5 \leq x \leq 1$)	233
¿Modifica el proceso de oxidación química las propiedades estructurales y fisicoquímicas de los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$ ($x \geq 0.5$)?	243
T'' frente a T' , o el predominio del efecto del O intersticial sobre el efecto del Nd	249

Capítulo decimotercero

Y, por último, ¿permite la oxidación química insertar oxígeno extra en la estructura híbrida T^* de los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Dy}_x\text{CuO}_4$?

La fase T^* : estabilidad, características estructurales y propiedades fisicoquímicas	253
Síntesis y caracterización de muestras de composición nominal $\text{La}_{2-x}\text{Dy}_x\text{CuO}_{4(+y)}$ ($0.2 \leq x \leq 1$)	255
Breve estudio de las propiedades fisicoquímicas del sistema $\text{La}_{2-x}\text{Dy}_x\text{CuO}_{4(+y)}$	256
Modificaciones estructurales de la fase T^* inducidas por la presencia de oxígeno intersticial	262
¿Qué factores dificultan la introducción de oxígeno intersticial en la estructura T^* ?	
Un análisis estructural comparado de las fases T^* , T/O y T' iniciales y oxidadas	266

QUINTA PARTE

Capítulo decimocuarto

Un análisis global de las relaciones existentes entre la composición, la estructura y las propiedades fisicoquímicas de los sistemas $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ ($\text{M}=\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$) y $\text{La}_{2-x}\text{Ln}'_x\text{CuO}_4$ ($\text{Ln}'=\text{Nd}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$), de su comportamiento frente al proceso de oxidación química y de las modificaciones que provoca el oxígeno intersticial

271

PRIMERA PARTE

Capítulo primero

De los superconductores clásicos a los superconductores de alta temperatura

¿Qué es la superconductividad?	3
Un gran reto para la física teórica	4
Antes de 1986: los “clásicos”	7
Y, por fin, superconductores de ¿alta? temperatura	8
Algunas aplicaciones de la superconductividad	12

Capítulo segundo

Algunos materiales superconductores de alta temperatura cuya estructura cristalina está relacionada con el tipo estructural K_2NiF_4

Compuestos Ln_2CuO_4 (Ln = lantánido): base de los superconductores de alta temperatura de estructuras más simples	17
Estas mismas estructuras y también otras nuevas en las disoluciones sólidas $Ln_{2-x}Ln'_xCuO_4$	23
Resumiendo brevemente	26
¿Cómo se induce la superconductividad en los materiales Ln_2CuO_4 y en los sistemas $Ln_{2-x}Ln'_xCuO_4$?	27

Capítulo tercero

Centrando objetivos: superconductores derivados de La_2CuO_4

Unos materiales célebres	31
¿Quedan aspectos por conocer en torno a los superconductores derivados de La_2CuO_4 ? Algunas cosas nuevas sobre estos sistemas	32

Capítulo primero

De los superconductores clásicos a los superconductores de alta temperatura

¿ Qué es la superconductividad ?

En el año 1908, Heike Kammerlingh Onnes, fundador del laboratorio de criogenia de Leiden, consiguió licuar el helio al alcanzar una temperatura de 4K. Este hito supondría el origen de la física de bajas temperaturas, puesto que el disponer de helio líquido hacía posible enfriar otros materiales hasta casi el cero absoluto y estudiar su comportamiento en estas condiciones de frío extremo. Ya entonces las peculiares propiedades eléctricas de los metales despertaban un gran interés; así, se conocía que su resistividad disminuye al descender la temperatura, por lo que las investigaciones de Onnes se encaminaron a esclarecer si existía un límite para dicha disminución. Sería Holst, uno de sus discípulos, quien estudiando el comportamiento del mercurio observara por primera vez la desaparición de la resistencia de este metal al paso de una corriente eléctrica continua cuando era enfriado por debajo de 4.2 K. Es decir, el buscado límite inferior de la resistividad era, sorprendentemente, cero. En 1911 Onnes publicó el inesperado descubrimiento¹: *“El experimento no deja lugar a dudas en cuanto a la desaparición de la resistencia del mercurio. El mercurio ha pasado a un nuevo estado, que por sus extraordinarias propiedades eléctricas puede denominarse estado superconductor”*, que poco tiempo después le valdría el Premio Nobel de Física. La importancia de la superconductividad se debía tanto a su gran interés científico básico como a la enorme repercusión económica de sus potenciales aplicaciones tecnológicas. Por un lado, la utilización de conductores eléctricos sin efecto Joule supondría poder transportar corriente sin pérdidas a cualquier distancia. Asimismo, dado que una corriente eléctrica crea un campo magnético, sería posible la fabricación de potentes electroimanes industriales que operaran sin necesidad de aporte continuo de energía. Los experimentos en relación con el aprovechamiento práctico de este fenómeno permitieron descubrir que el estado superconductor no sólo se destruye cuando la temperatura del material supera una determinada *temperatura crítica* (T_c), sino que, además, el material pasa al estado normal bien cuando la densidad de corriente que circula a su través excede un valor máximo o *densidad de corriente crítica* (J_c), o bien si se aplica un campo magnético cuya intensidad sea superior al denominado *campo magnético crítico* (H_c). Los parámetros T_c , J_c y H_c conforman los límites de las condiciones en las que un superconductor se comporta como tal y son específicos de cada material.

Sin embargo, el estado superconductor no se distingue únicamente por la desaparición de la resistividad, ya que presenta otra serie de propiedades que se podrían considerar poco usuales. En 1933, Meissner y Ochsenfeld² observaron que en presencia de un campo magnético externo menor que H_c , se inducen en la superficie del superconductor unas corrientes permanentes que generan un campo opuesto al aplicado y de igual intensidad. Así, se cancelan los efectos magnéticos y el campo en el interior del material es cero, esto es, el superconductor se comporta como un diamagnético perfecto. Por otra parte, Josephson³ postuló en 1962 la existencia de un efecto túnel cuántico entre superconductores, comprobado después experimentalmente, según el cual entre dos superconductores separados por una barrera fina de aislante ($\sim 10 \text{ \AA}$) se produce una “supercorriente” sin que sea necesario aplicar una diferencia de potencial a través de la barrera.

Un gran reto para la física teórica

Debido a las propiedades tan especiales que caracterizan la superconductividad, este fenómeno resulta bastante exótico dentro del campo de la física de estado sólido. Tanto la comprensión de sus aspectos básicos como sus infinitas posibilidades de aplicación tecnológica han supuesto, y aún suponen, un constante desafío. De hecho, aunque desde su descubrimiento se habían sugerido algunos modelos teóricos que trataban de explicar el paso del estado normal al estado superconductor, transcurrirían casi cuarenta años hasta que se propusiera una interpretación fenomenológica más o menos satisfactoria, y sería en 1957 cuando, por fin, se formulara la teoría microscópica de la superconductividad. El desarrollo formal de estos modelos resulta muy complicado^{4,5}, por lo que a continuación se describen sus aspectos fundamentales de forma muy simplificada.

La teoría fenomenológica propuesta por Ginzburg y Landau⁶ en 1950 resulta de la aplicación de la teoría de las transiciones de fase de Landau a la superconductividad. Considerando que la transición del estado normal al estado superconductor es de segundo orden, es posible introducir un parámetro de orden característico de la misma, en este caso una función compleja cuyo módulo al cuadrado es proporcional a la densidad de electrones superconductores. Esta hipótesis permite definir dos parámetros esenciales para clasificar los materiales y establecer su posible aplicación: la longitud de coherencia (ξ) y la longitud de penetración (λ). El parámetro ξ se corresponde con la longitud de correlación de Landau y representa la distancia en la que el parámetro de orden varía de su valor de equilibrio, estando relacionado con la distancia entre portadores. Su importancia reside en que permite predecir el comportamiento de un superconductor e, incluso, estimar aproximadamente su T_c .

Por otro lado, λ es la longitud de penetración de un campo magnético externo en el interior de un superconductor. Puesto que la intensidad del campo disminuye exponencialmente desde la superficie hasta una distancia λ , en que se hace cero, este parámetro caracteriza la distancia en la que varía el campo magnético externo. La relación entre λ y ξ constituye el parámetro k de Ginzburg-Landau, que permite clasificar los superconductores en dos grupos: los superconductores de tipo I se distinguen porque ξ es mayor que λ (teóricamente $k < 1/\sqrt{2}$), mientras que en los superconductores de tipo II ocurre lo contrario ($k > 1/\sqrt{2}$). Sin embargo, esta clasificación en función de los parámetros superconductores no es meramente formal. Se ha mencionado que el estado normal se restituye cuando el campo magnético aplicado a un superconductor excede el valor de H_c , pero esta transición puede producirse de modo brusco o gradualmente. En los superconductores de tipo I todo el material pasa al estado normal cuando el campo magnético externo iguala el valor de H_c , es decir, muestran un efecto Meissner perfecto. Este comportamiento es característico de los metales, que presentan una T_c baja y en los que ξ es del orden de miles de Å, mientras λ es de unos cientos de Å. En cuanto a los superconductores de tipo II, el campo magnético externo empieza a penetrar cuando alcanza un valor H_{c1} , esto es, para un determinado rango de valores del campo aplicado el material no presenta diamagnetismo perfecto, hasta que la transición se completa para un valor H_{c2} . Así se comportan algunos elementos de transición y la mayoría de las aleaciones y los óxidos superconductores, que muestran una T_c mayor que los superconductores de tipo I y en los que ξ es extremadamente pequeño, de unas decenas de Å, mientras λ es de unos miles Å.

Por tanto, la teoría GL describe la superconductividad únicamente en términos de las observables macroscópicas y, aunque permite comprender numerosos aspectos de este fenómeno, no establece cuál es el mecanismo causante del efecto superconductor.

El modelo que explica la interacción responsable de la superconductividad fue formulado por Bardeen, Cooper y Schrieffer en 1957 y constituye la teoría microscópica o teoría BCS⁷. Su desarrollo parte de las características fundamentales de los superconductores: la ausencia de resistividad, el diamagnetismo perfecto y ciertos efectos que les son igualmente propios y que resultan esenciales para entender la superconductividad, tales como el *efecto isotópico* y la existencia de una *zanja prohibida de energía*. El efecto isotópico pone de manifiesto que la T_c de diferentes isótopos aumenta al aumentar su masa, de lo que se deduce que la superconductividad debe estar relacionada con algún tipo de interacción entre los electrones y la red cristalina. Por otra parte, la variación exponencial del calor específico con la temperatura y la absorción de energía electromagnética en el IR lejano que muestran los metales en estado superconductor, denotan que para que los electrones se encuentren en

estados excitados es necesario aportar una energía superior a un cierto umbral, es decir, existe una zanja prohibida de energía. Pero la teoría BCS no sólo tiene su base en los mencionados hechos experimentales, sino que permite explicarlos desde un punto de vista microscópico. Para ello, es necesario establecer, en primer lugar, el origen de la desaparición de la resistencia de un material al paso de una corriente eléctrica. Puesto que la resistividad está producida por el cambio del momento de los electrones de conducción al interactuar con las vibraciones de la red cristalina o fonones, la ausencia de resistencia eléctrica supone que los electrones de conducción no cambian su momento al moverse al azar en el cristal. Esto puede entenderse considerando que un electrón en movimiento interactúa con un catión concreto de la red, produciendo en la misma una deformación local debida a la atracción electrón-catión. Dado que las frecuencias de los fonones son del orden de $10^{13} \cdot s^{-1}$ y las velocidades de los electrones de conducción del orden de $10^{16} \text{ \AA} \cdot s^{-1}$, cuando la red vuelva a su posición de equilibrio el electrón que la deformó se encontrará muy lejos del catión con el que interactuó, a una distancia del orden de 10^3 \AA . En tanto que la red no recupera el equilibrio, otros electrones circulan por las inmediaciones de la deformación, experimentando una mayor atracción por la red deformada. Es así que un electrón de conducción deforma la red y un segundo electrón se siente atraído por la deformación, estableciéndose cierta "interacción" entre ellos aunque estén físicamente muy alejados. El concepto de *par de electrones* es la idea central de la teoría BCS: los electrones de un *par de Cooper* interactúan entre sí a través de un fonón y tienen velocidades y espines opuestos. La ligadura entre estos electrones es débil, por lo que el par se destruye fácilmente por activación térmica y a $T=T_c$ muy pocos pares persisten. De hecho, la T_c máxima esperada de acuerdo con la teoría BCS sería inferior a 25 K, aunque nada en esta teoría excluya la posibilidad de que puedan alcanzarse temperaturas críticas más altas. Por tanto, mientras que la energía de los fonones que interactúan con los pares no sea suficiente para romperlos, los electrones no cambian su momento y circulan sin resistencia. Asimismo, de la interacción electrón-fonón-electrón resulta natural deducir el efecto isotópico y la existencia de una zanja prohibida de energía (Δ) que se extiende a ambos lados del nivel de Fermi y cuya magnitud varía con la temperatura. Una última peculiaridad de este modelo es la definición de la extensión espacial del par de Cooper o longitud de coherencia (ξ), que es una característica intrínseca del material.

Sin embargo, la teoría BCS es sólo cualitativa y no tiene carácter predictivo. Pese a su complejidad, los valores calculados de los parámetros superconductores no se cumplen en muchos casos, por lo que son necesarios nuevos modelos^{8,9} para corregir esta teoría.

Antes de 1986: los “clásicos”

Tras el descubrimiento de la superconductividad en el mercurio, la búsqueda de esta excepcional característica se extendió a los demás elementos metálicos, posteriormente a las aleaciones y, más tarde, a una gran variedad de compuestos ^{10,11,12}. El estudio sistemático de la superconductividad en los elementos reveló que el fenómeno es bastante común: veintiséis de los elementos del sistema periódico son superconductores a presión atmosférica y doce más lo son cuando se aumenta la presión. No obstante, la superconductividad no parece seguir en la tabla periódica reglas determinadas, por lo que casi resulta más fácil señalar los grupos o series de elementos que no muestran esta propiedad que designar aquellos que la presentan. Así, los mejores conductores metálicos (Cu, Ag, Au y Pt) no son superconductores. Tampoco lo son los elementos con orden magnético espontáneo: los metales de la serie del hierro (Cr, Mn, Fe, Co y Ni) y los elementos de las tierras raras. Por último, ni los halógenos, ni el grupo del boro, ni la mayoría de los metales alcalinos y alcalinotérreos exhiben propiedades superconductoras. Todos los elementos superconductores presentan T_c baja: la más alta corresponde al niobio y apenas supera los 9 K. Debido a esto comenzaron a estudiarse las aleaciones metálicas, encontrándose precisamente que las de niobio tienen las mayores T_c 's: la aleación NbGe₃ posee la T_c más alta de los superconductores “clásicos”, 23 K. Este compuesto pertenece al grupo de superconductores de estructura tipo A-15, combinaciones de Nb o V con otros elementos de los grupos 13 (Al, Ga, In) o 14 (Si, Ge, Sn). Fuera del campo de las aleaciones también se descubrieron materiales superconductores. Ejemplo de ello son las fases de Chevrel¹³, familia de calcogenuros mixtos de elementos de transición y tierras raras, de fórmula $M_yMo_6X_8$ (M= Pb, Sn, tierra rara; X= S, Se, Te), caracterizadas por presentar los campos críticos más altos de los superconductores convencionales. Asimismo, merecen mención los fermiones pesados, materiales que incluyen en su composición un elemento pesado (CeCu₂Si, UBe₁₃, UPt₃), y cuyo mecanismo superconductor podría diferir del predicho por la teoría BCS. También los superconductores moleculares, como las familias de especies de transferencia de carga [TMTSF]₂X y [BEDT-TTF]₄X (TMTSF= tetrametil-tetraseleno-fulvaleno, BEDT-TTF= bisetilen-ditio-tetratio-fulvaleno, X= anión inorgánico), de naturaleza mono y bidimensional, respectivamente. Y, por último, algunos óxidos metálicos superconductores, como las soluciones sólidas BaPb_xBi_{1-x}O₃¹⁴ (tipo perovskita) y Li_xTi_{2-x}O₄¹⁵ (tipo espinela), ambas con T_c en torno a 13 K. Al comenzar la década de los ochenta se había descubierto pues una gran cantidad de superconductores nuevos; no obstante, sus propiedades distaban de ser óptimas para una explotación económica importante, por lo que la superconductividad se consideraba un campo prácticamente agotado.

Y, por fin, superconductores de ¿alta? temperatura

Sería en 1986 cuando el casi olvidado asunto de la superconductividad adquiere de nuevo una dimensión histórica: J.G. Bednorz y K.A. Müller¹⁶, del laboratorio IBM de Zürich, descubren la existencia de “*posibles superconductores de alta T_c en el sistema Ba-La-Cu-O*” tras encontrar fases con T_c superior a 30 K en una mezcla de óxidos. El hallazgo supondría una auténtica revolución en el mundo científico, no sólo porque la T_c de estos materiales constituyera un nuevo record, sino porque su valor era superior a la barrera de 25 K, hasta entonces “hipotéticamente infranqueable” tanto desde el punto de vista experimental como teórico. A partir de este momento se desencadena una intensa actividad en torno a la síntesis y la caracterización de nuevos superconductores que, a lo largo de estos poco más de diez años, ha dado lugar a la obtención de muchos materiales con propiedades insospechadas antes del importantísimo avance conceptual que trajo consigo el descubrimiento realizado por estos dos físicos, pero aún lejos de la deseable superconductividad a temperatura ambiente.

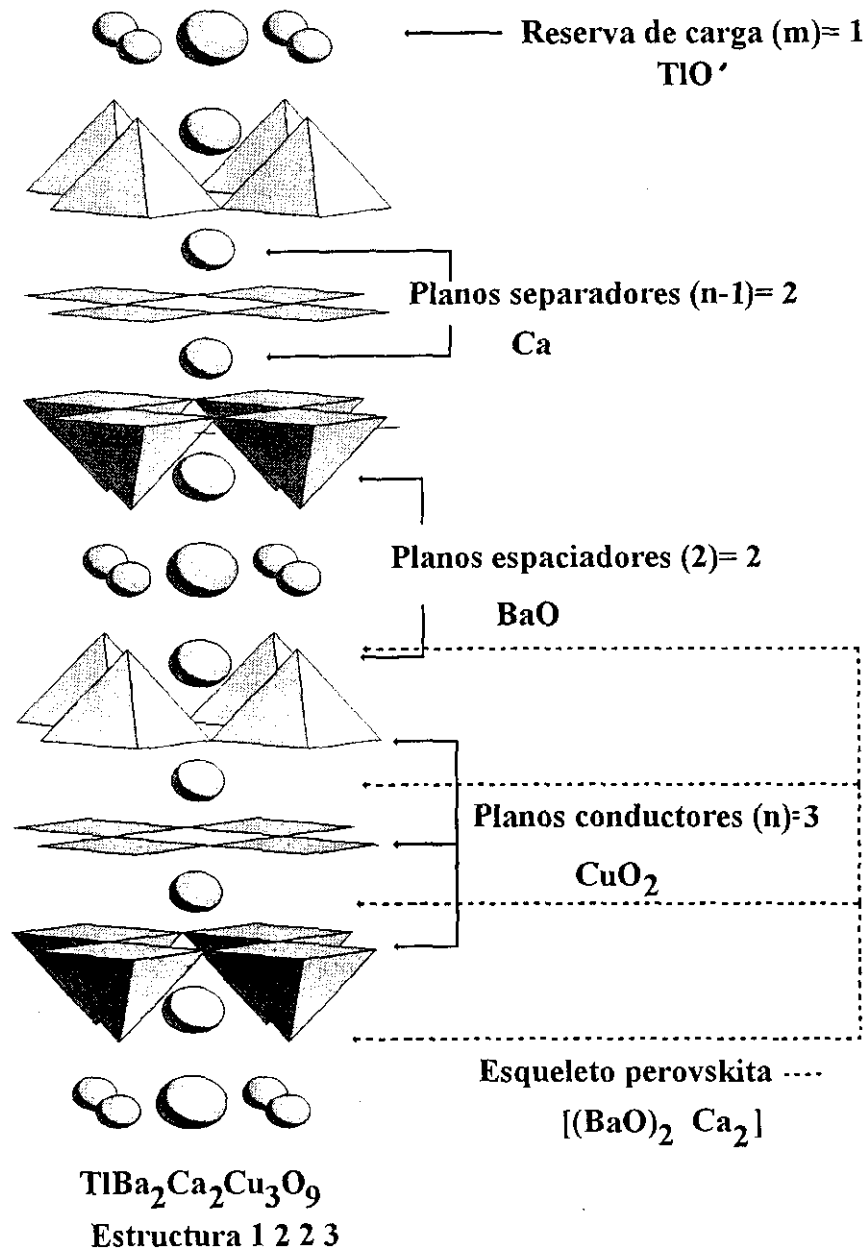
Salvo algunos materiales, como los óxidos Li_xNbO_2 ¹⁷, $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ ¹⁸ o $\text{Mg}_{2-x}\text{Ti}_{1+x}\text{O}_4$ ¹⁹ y ciertos compuestos moleculares²⁰, los superconductores de alta temperatura crítica son cupratos mixtos con rasgos composicionales y estructurales comunes y propiedades físicas características. Las estructuras de los cupratos superconductores de alta temperatura, sin excepción, se caracterizan por la presencia de planos superconductores CuO_2 separados por capas no superconductoras. El cobre admite, en estas estructuras, diferentes coordinaciones de oxígeno: octaédrica, pirámide cuadrada, plano cuadrada o lineal. En un sentido amplio, estos materiales pueden considerarse miembros de una serie homóloga basada en la estructura perovskita^{21,22,23,24} y pueden describirse como constituidos a partir de tres subunidades:

- Los planos conductores $[(\text{CuO}_2)_n]$, elementos esenciales de la superconductividad, en los que el cobre está coordinado a cuatro oxígenos próximos. La conexión con el resto de la estructura puede proporcionarla un quinto o hasta un sexto oxígeno, más alejado (apical).
- El esqueleto perovskita $[(\text{BO})_2\text{M}_{n-1}]$, formado por un conjunto de dos planos “espaciadores” de estructura tipo cloruro sódico que siempre existen por bloque conductor, y los planos metálicos que separan los planos CuO_2 adyacentes dentro de un bloque conductor. En los planos espaciadores B es un metal alcalinotérreo o una tierra rara, o menos frecuentemente, un alcalino. En los planos “separadores”, M suele ser Ca, Sr o una tierra rara.
- Los planos de reserva de carga $[(\text{AO})_m]$, situados entre dos bloques conductores adyacentes. Estos planos contienen átomos metálicos pesados (Hg, Tl, Pb, Bi), metales de transición (Cu, Ga, Cr, Mo, W) o ciertos aniones (carbonato, sulfato, borato, fosfato).

El principio composicional y estructural de los cupratos superconductores se puede esquematizar como $[(AO)_m][(BO)_2M_{n-1}][CuO_2]_n$ y su nomenclatura reducir a $m\ 2\ (n-1)\ n$, (m planos reserva carga, 2 planos espaciadores, $n-1$ planos separadores, n planos conductores). Un ejemplo de la representación gráfica de la estructura, que puede extenderse al resto de estos materiales, se muestra en la Figura 1.1.

Figura 1.1

Representación esquemática²¹⁻²⁴ de la estructura de los cupratos superconductores según el principio composicional y estructural $[(AO)_m][(BO)_2M_{n-1}][CuO_2]_n$. La nomenclatura general es $m\ 2\ (n-1)\ n$ (m : planos reserva de carga, 2 : planos espaciadores, $n-1$: planos separadores, n : planos conductores). El ejemplo considerado es $TlBa_2Ca_2Cu_3O_9$, $[(TlO)_1(BaO)_2Ca_2(CuO_2)_3]$



A continuación se presentan algunas de las familias de materiales superconductores de alta temperatura más interesantes, entre las que destacan las series de compuestos de Tl, Hg, Bi y los denominados materiales no tóxicos $Cu_{1-x}C_xBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2}$.

m 2 (n-1) n	Fórmula	T _c (K)	Ref
0201	La_2CuO_{4+y} $La_2CuO_4F_y$ $La_{2-x}M_xCuO_{4(+y)}$ (M = Ca, Sr, Ba, Na, K)	40	25
0201 T'	$Nd_2CuO_{4-y}F_y$ $Ln_{2-x}M_xCuO_4$ (Ln = Pr, Nd, Sm, Eu ; M = Ce, Th)	25	26
0201 T*	$(Nd, Ce, Sr)_2CuO_4$	35	27
1201	$TlBa_2CuO_{5+y}$ $HgBa_2CuO_{4+y}$	10 / 95	28 29
1212	$TlBa_2CaCu_2O_{7+y}$ $HgBa_2CaCu_2O_{6+y}$	85 / 127	28 30
1223	$TlBa_2Ca_2Cu_3O_{9+y}$ $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+y}$ $Cu_{1-x}C_xBa_2Ca_2Cu_3O_8$	110 / 133 / 126	28 30 31
1234	$TlBa_2Ca_3Cu_4O_{11+y}$ $HgBa_2Ca_3Cu_4O_{10+y}$ $Cu_{1-x}C_xBa_2Ca_3Cu_4O_{10}$	112 / 110 / 126	32 30 31
1245	$TlBa_2Ca_4Cu_5O_{13+y}$ $HgBa_2Ca_4Cu_5O_{12+y}$ $Cu_{1-x}C_xBa_2Ca_4Cu_5O_{12}$	107 / ? / 126	32 30 31
1256	$Cu_{1-x}C_xBa_2Ca_5Cu_6O_{14}$	126 ?	31
1201 T*	$(Pb, Cu)(EuCe)_2(EuSr)_2Cu_2O_9$	25	33
1201 T* F	$(Eu, Ce)_2(Ba, Eu)_2Cu_3O_{10-y}$	43	34
1201/1201	$(Tl, Pb)Sr_4Cu_2CO_3O_7$	70	35
2201	$Tl_2Ba_2CuO_6$ $Bi_2Sr_2CuO_6$	80 / 10	36 37
2212	$Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$ $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$	108 / 80	36 38
2223	$Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$ $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$	125 / 110	39 38
2234	$Tl_2Ba_2Ca_3Cu_4O_{12}$	112	40
2245	$Tl_2Ba_2Ca_4Cu_5O_{14}$	105	41
2201 T*	$Bi_2Sr_2(Gd, Ce)_2Cu_2O_{10}$	36	42
3201	$Pb_2(Sr, La)_2Cu_2O_6$	32	43
0212	$(La, Sr, Ca)_3Cu_2O_6$	58	44
1212 C	$YBa_2Cu_3O_{7-y}$	92	45
2212 C	$YBa_2Cu_4O_8$	80	46
3212 C	$YBa_2Cu_5O_9$?	47
4212 C	$YBa_2Cu_6O_{10}$?	47
1212/2212	$Y_2Ba_4Cu_7O_{15}$	95	48
3212	$Pb_2Sr_2YCu_3O_8$	70	49
0223	$PbBaYSrCu_3O_8$	50	50
0234	$(Sr, Ca)_5Cu_4O_{10}$	70	51
02 [∞] -1 [∞]	$(Ba, Sr)CuO_2$ $(Nd, Sr)CuO_2$ $Sr_{1-x}CuO_2$	90	52

Así pues, la superconductividad de estos óxidos de cobre viene determinada por la presencia de los planos CuO_2 . Algunas de las características que diferencian estos materiales de los superconductores clásicos son: temperatura crítica alta, pequeña longitud de coherencia, campo crítico alto y corriente crítica baja. Estas propiedades sugieren que el mecanismo microscópico de la superconductividad de alta temperatura debe ser diferente del propuesto para la superconductividad convencional. De hecho, en un material con $T_c \sim 100$ K, la energía necesaria para mantener juntos los pares de Cooper en el estado superconductor ($\sim k_B T_c$; k_B : cte. Boltzmann) es ~ 10 meV, mientras que en un material con $T_c \sim 20$ K, dicha energía sería ~ 1 meV. Por otro lado, aunque según el modelo convencional una temperatura crítica más alta daría lugar a una longitud coherente más corta ($\sim v_F / k_B T_c$; v_F : velocidad Fermi), la longitud coherente de estos materiales es mucho menor que la que cabría esperar: ~ 10 Å, comparable al tamaño de la celda unidad. Esto implica que son superconductores de tipo II con campos críticos H_{c2} muy altos, del orden de 10^6 gauss. También la microestructura tiene un papel importante en estos óxidos cuando están en forma cerámica, puesto que el grado de desorden, los intercrecimientos, micromaclados y superestructuras inciden negativamente en la superconductividad, sobre todo en la corriente crítica.

Por tanto, ya que la teoría BCS es insuficiente para explicar la superconductividad de alta temperatura, es necesaria su corrección, o bien el desarrollo de otro modelo. Sin embargo, aunque han surgido nuevas teorías, ninguna ha resultado completamente satisfactoria.

Faltando esa base teórica, se ha intentado relacionar empíricamente superconductividad y estructura a través de diferentes parámetros, como el número de planos CuO_2 por celda unidad, la distancia cobre-oxígeno en dichos planos o el número de portadores de carga, entre otros^{53,54}. Precisamente, las propiedades superconductoras, en particular la temperatura y el campo críticos, son muy sensibles a la variación de la densidad de portadores de carga de los planos CuO_2 , sean éstos positivos o huecos como en los superconductores de tipo p, sean negativos o electrones como en los superconductores de tipo n. El número de portadores se puede variar a través de la modificación química de las reservas de carga, bien realizando sustituciones aliovalentes, o bien aumentando o disminuyendo el contenido de oxígeno, ya que estos materiales son capaces de acomodar desviaciones relativamente grandes de la estequiometría de oxígeno sin que su estructura básica se modifique. Así, en cualquier familia de cupratos superconductores se observa que la temperatura crítica es máxima en un intervalo estrecho de concentración de portadores o, lo que es igual, de composición. Este intervalo de T_c máxima corresponde, generalmente, a 0.15 - 0.20 huecos o electrones por plano CuO_2 , disminuyendo tanto para concentraciones superiores como inferiores.

Algunas aplicaciones de la superconductividad

Aunque la superconductividad clásica ha permitido poner en marcha una tecnología con aplicación en multitud de campos (imanes potentes, apantallamiento magnético, detectores de ondas, interconexiones electrónicas), la superconductividad de alta temperatura permite especular, no sólo con la posibilidad de desarrollar los mismos sistemas que ya operaban a la temperatura del helio líquido y que ahora podrían trabajar a temperaturas más fácilmente accesibles, sino también con la creación dispositivos totalmente nuevos. A continuación se recogen algunas aplicaciones de la superconductividad, tanto presentes como potenciales.

APLICACIONES ⁵⁵	
Medicina	Imanes potentes: sistemas de diagnóstico por imagen resonancia magnética Sensores de impulsos neuronales: mapas cerebrales y cardíacos Detectores de ondas milimétricas: identificación y topografía zonas cancerosas
Electrónica	Semiconductores y transistores Dispositivos para medir campos magnéticos muy débiles (SQUID) Dispositivos basados en uniones Josephson Interconexiones electrónicas Aceleradores de partículas Sensores infrarrojos Osciloscopios
Defensa	Vehículos espaciales Transmisores Detectores de ondas milimétricas: comunicaciones a muy alta frecuencia Giroscopios Sensores: detección de submarinos
Industria	Separación magnética Procesado de materiales Sensores y transductores Apantallamiento magnético Imanes industriales
Energía	Motores de efecto Meissner Generadores magnetohidrodinámicos de energía Generación Acumulación de energía eléctrica Transporte Transformadores sin pérdida
Transporte	Vehículos de levitación magnética: trenes, aviones Propulsión marina Propulsión a alta velocidad

- ¹ H. Kammerlingh-Onnes, *Akad. van Wetenschappen, Proceedings from the section of Sciences* (Amsterdam) 14 (1911) 113 y 818
- ² W. Meissner y R. Ochsenfeld, *Naturwissensch.* 21 (1933) 787
- ³ B. D. Josephson, *Phys. Lett.* 1 (1962) 251
- ⁴ J.R. Schrieffer, *Theory of Superconductivity*, Benjamin, Reading MA (1964)
- ⁵ E.A. Lynton, *Superconductivity*, Chapman & Hall, Boston (1969)
- ⁶ V.L. Grinzburg y L.D. Landau, *Zh. Eksperim. i Teor. Fiz.* 20 (1950) 1064
- ⁷ J. Bardeen, L.N. Cooper y J.R. Schrieffer, *Phys. Rev.* 108 (1957) 1175
- ⁸ P.G. de Gennes, *Superconductivity of metals and alloys*, Benjamin, New York (1966)
- ⁹ M. Tinkham, *Introduction to Superconductivity*, McGraw-Hill, New York (1975)
- ¹⁰ M.A. Alario-Franco y J.L. Vicent, *Superconductividad*, Eudema, Madrid (1991)
- ¹¹ M. Cyrot y D. Pavuna, *Introduction to superconductivity and high- T_c materials*, World Scientific, Singapore (1992)
- ¹² G. Burns, *High-temperature superconductivity: An introduction*, Academic Press, Inc., San Diego (1992)
- ¹³ R. Chevrel, M. Sergent y J. Prigent, *J. Solid State Chem.* 3 (1971) 515
- ¹⁴ A.W. Sleight, J.L. Gillson y F.E. Bierstedt, *Solid State Comm.* 17 (1975) 27
- ¹⁵ D.C. Johnston, H. Prakash, W.H. Zachariasen y R. Viswanathan, *Mater. Res. Bull.* 8 (1973) 777
- ¹⁶ J.G. Bednorz y K.A. Müller, *Z. Phys. B.* 64 (1986) 189
- ¹⁷ M.J. Geselbracht, T.J. Richardson y A.M. Stacy, *Nature* 345 (1990) 324
- ¹⁸ R.J. Cava, B. Batlogg, J.J. Krajewski, R. Farrow, L.W. Rupp, A.E. White, K. Short, W.F. Peck y T. Kometani, *Nature* 332 (1988) 814
- ¹⁹ T.J. Cogle, C.A.S. Mateus, J.H. Binks y J.T.S. Irvine, *J. Mat. Chem.* 1 (1991) 289
- ²⁰ T. Ishiguro y K. Yamaji, *Organic Superconductors*, Springer-Verlag, Berlin (1990)
- ²¹ Y. Tokura y T. Arima, *Jpn. J. Appl. Phys.* 29 (1990) 2388
- ²² H. Shaked, P.M. Keane, J.C. Rodríguez, F.F. Owen, R.L. Hitterman, J.D. Jorgensen, *Physica C, Crystal structures of the High- T_c superconducting copper oxides*, Elsevier Science B.V., Amsterdam (1994)
- ²³ M.A. Alario-Franco, *Adv. Mater.* 7, 2 (1995) 229
- ²⁴ M.A. Alario-Franco, *Phase Transitions* 58 (1996) 95
- ²⁵ J.D. Jorgensen, H.B. Schüttler, D.G. Hinks, D.W. Capone, K. Zhang, M.B. Brodsky y D.J. Scalapino, *Phys. Rev. Lett.* 58 (1987) 1024

- ²⁶ Y. Tokura, H. Takagi y S. Uchida, *Nature* 337 (1989) 345
- ²⁷ F. Izumi, E. Takayama-Muromachi, A. Fujimori, T. Kamiyama, H. Asano, J. Akimitsu y H. Sawa, *Physica C* 158 (1989) 440
- ²⁸ S.S.P. Parkin, V.Y. Lee, A.I. Nazzal, R. Savoy, R. Beyers y S.J. LaPlaca, *Phys. Rev. Lett.* 61, 6 (1988) 750
- ²⁹ S.N. Putilin, E.V. Antipov, O. Chmaissem y M. Marezio, *Nature* 362 (1993) 226
- ³⁰ S.N. Putilin, E.V. Antipov y M. Marezio, *Physica C* 212 (1993) 226
- ³¹ C. Chaillout, M.A. Alario-Franco, P. Bordet, J.J. Capponi, J. Chenavas, C. Colliex, T. Fournier, M. Marezio, S. Brion, B. Souletie, A. Sulpice, J. Thibault, J.L. Tholence y M. Perroux, *Physica C* 235-240 (1994) 993
- ³² H. Ihara, R. Sugise, M. Hirabayashi, N. Terada, M. Jo, K. Hayashi, A. Negishi, M. Tokumoto, Y. Kimura y T. Shimomura, *Nature* 334 (1988) 510
- ³³ T. Maeda, K. Sakuyama, S. Koriyama, A. Ichinose, H. Yamauchi y S. Tanaka, *Physica C* 169 (1990) 133
- ³⁴ H. Sawa, K. Obara, J. Akimitsu, Y. Matsui y S. Horiuchi, *J. Phys. Soc. Japan* 58 (1989) 2252
- ³⁵ M. Huvé, C. Michel, A. Maignan, M. Hervieu, C. Martin y B. Raveau, *Physica C* 205 (1993) 219
- ³⁶ Z.Z. Sheng y A.M. Hermann, *Nature* 332 (1988) 138
- ³⁷ C.C. Torardi, M.A. Subramanian, J.C. Calabrese, J. Gopalakrishnan, E.M. McCarron, K.J. Morrissey, T.J. Askew, R.B. Flippen, U. Chondhry y A. Sleight, *Phys. Rev. B* 38, 1 (1988) 225
- ³⁸ H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi y T. Asano, *Jap. J. Appl. Phys.* 27 (1988) 2
- ³⁹ S.S.P. Parkin, Y.V. Lee, E.M. Engler, A.I. Nazzal, T.C. Huang, G. Gormen, R. Savoy y R. Beyers, *Phys. Rev. Lett.* 60 (1988) 2539
- ⁴⁰ M. Kikuchi, S. Nakajima, Y. Syono, K. Hiraga, H. Oku, D. Shindo, N. Kobayashi, H. Iwasaki e Y. Muto, *Physica C* 158 (1989) 79
- ⁴¹ S. Nakajima, M. Kikuchi, Y. Syono, T. Oku, D. Shindo, K. Hiraga, N. Kobayashi, H. Iwasaki e Y. Muto, *Physica C* 158 (1989) 471
- ⁴² T. Arima, Y. Tokura, H. Takagi, S. Uchida, R. Beyers y J.B. Torrance, *Physica C* 168 (1990) 79
- ⁴³ F.J.M. Benschop, W.T. Fu y W.J.A. Maaskant, *Physica C* 184 (1991) 311
- ⁴⁴ R.J. Cava, A. Santoro, J.J. Krajewski, R.M. Fleming, J.V. Wasczak, W.F. Peck y P. Marsh, *Physica C* 172 (1990) 138
- ⁴⁵ C.W. Chu, P.H. Hor, R. Meng, L. Gao, Z.J. Huang y Y.Q. Wang, *Phys. Rev. Lett.* 58 (1987) 405
-

- ⁴⁶ P. Fischer, J. Karpinski, E. Kaldis, E. Jilek y S. Rusiecki, *Solid State Comm.* 69 (1989) 531
- ⁴⁷ M.A. Señaris-Rodríguez, M.A. Chippindale, A. Várez, E. Morán y M.A. Alario-Franco, *Physica C* 172 (1991) 477
- ⁴⁸ P. Bordet, C. Chailout, J. Chenavas, J.L. Hodeau, M. Marezio, J. Karpinski y E. Kaldis, *Nature* 334 (1988) 596
- ⁴⁹ R.J. Cava, M. Marezio, J.J. Krajewski, W.F. Peck, A. Santoro y F. Beech, *Physica C* 157 (1989) 272
- ⁵⁰ T. Rouillon, R. Retoux, D. Groult, C. Michel, M. Hervieu, J. Provost y B. Raveau, *J. Solid State Chem.* 78 (1989) 322
- ⁵¹ S. Adachi, H. Yamauchi, S. Tanaka y N. Môri, *Physica C* 212 (1993) 164
- ⁵² M. Takano, M. Azuma, Z. Hiroi, Y. Bando e Y. Takeda, *Physica C* 176 (1991) 441
- ⁵³ J. Friedel, *The high-Tc superconductors: a conservative view*, *J. Phys.: Condens. Matter* 1 (1989) 7757
- ⁵⁴ R.A. Fisher, J.E. Gordon y N.E. Phillips, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 47 (1996) 283
- ⁵⁵ V.D. Hunt, *Superconductivity sourcebook*, John Wiley & Sons, New York (1989)

Capítulo segundo

Algunos materiales superconductores de alta temperatura cuya estructura cristalina está relacionada con el tipo estructural K_2NiF_4

Compuestos Ln_2CuO_4 (Ln = lantánido): base de los superconductores de alta temperatura de estructuras más simples

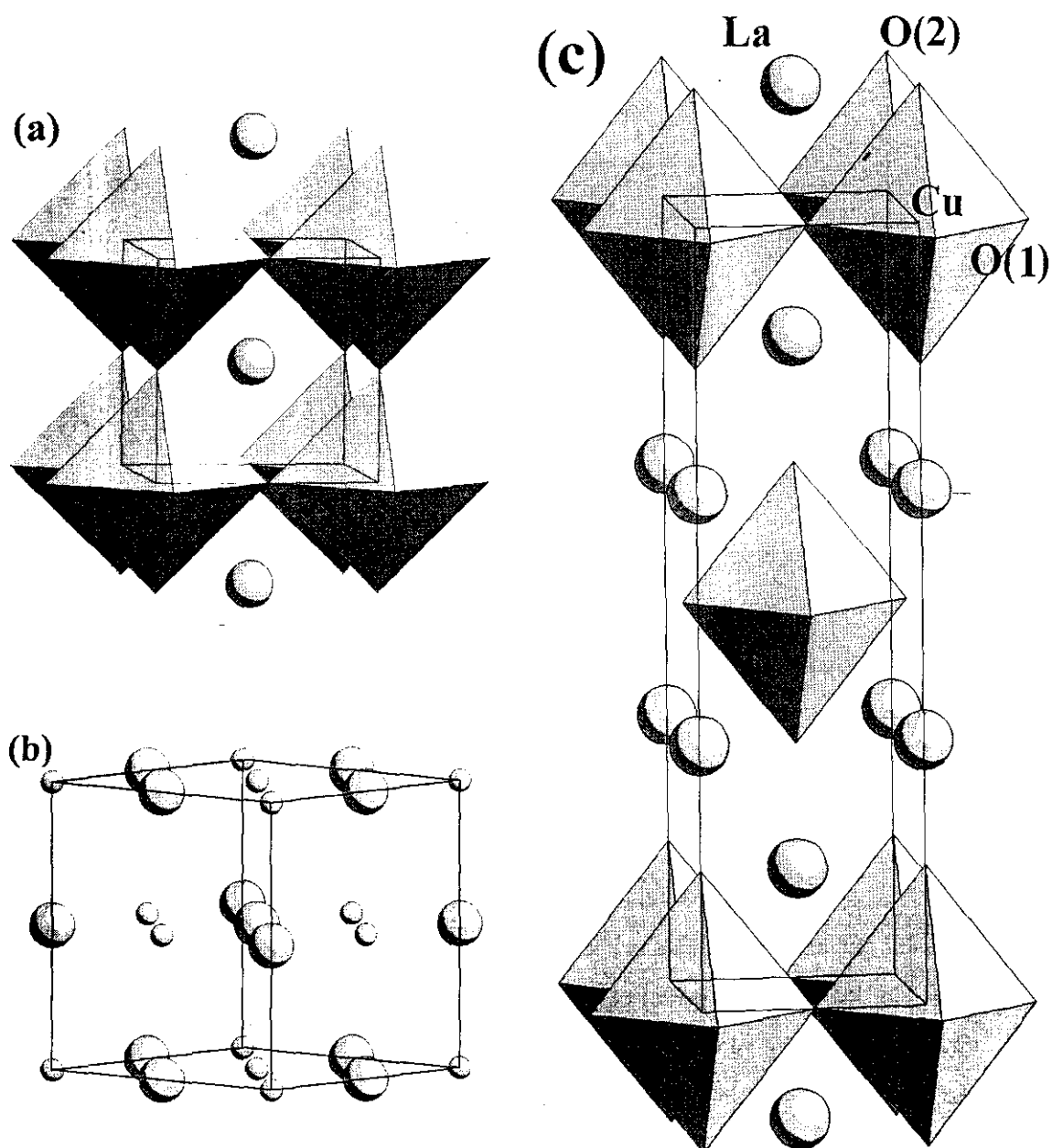
Los óxidos mixtos de fórmula general Ln_2CuO_4 son los sistemas originarios de algunos de los superconductores de alta temperatura, tanto de tipo p como de tipo n, con estructuras más sencillas. Estos materiales adoptan dos estructuras diferentes ^{1,2,3,4} y presentan una gran variedad de propiedades fisicoquímicas como consecuencia del amplio rango de tamaños iónicos de los lantánidos y de que se admita cierta desviación del valor ideal de la estequiometría de oxígeno.

Así, el compuesto La_2CuO_4 , correspondiente al lantánido de mayor tamaño, cristaliza a alta temperatura en una estructura de simetría tetragonal aunque, por debajo de $T_1 \sim 530$ K, experimenta una transición de fase que origina una distorsión ortorrómbica, por lo que se la conoce como fase T/O ¹. La estructura cristalina T/O es de tipo K_2NiF_4 y corresponde al término $n = 1$ de las denominadas “fases de Ruddlesden y Popper” ^{5,6}, de fórmula general $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$. Estas fases derivan formalmente de la estructura perovskita ABO_3 (Figura 2.1.a), por combinación de bloques de la misma y de capas de composición AO , en este caso concreto $LaCuO_3 + LaO = La_2CuO_4$. En general, los planos LnO se consideran “porciones de estructura de tipo cloruro sódico” (Figura 2.1.b) aunque no lo sean en un sentido estricto, ya que dichos planos presentan un desplazamiento de magnitud $\frac{1}{2}[a + b]$ a lo largo del eje c , en cada celda unidad respecto a la celda anterior. La fase T/O se puede describir como el intercrecimiento de capas de tipo perovskita, constituidas por octaedros elongados CuO_6 que comparten vértices en el plano (001) , con láminas LnO de “tipo cloruro sódico” (Figura 2.1.c). En esta estructura el entorno octaédrico del cobre está distorsionado, ya que los cuatro oxígenos situados en el plano se encuentran a menor distancia del cobre que los dos oxígenos apicales, lo que se atribuye generalmente al marcado efecto Jahn-Teller del ión Cu^{2+} (d^9); por otra parte, el lantánido se encuentra rodeado por nueve oxígenos que forman un antiprisma apicado. La secuencia de apilamiento de las capas a lo largo del eje c se representa esquemáticamente como $[CuO_2 | LnO-LnO | CuO_2]$ ⁷, reflejando la alternancia en la estructura de los planos CuO_2 y los bloques $(LnO)_2$ de “tipo cloruro sódico” y señalándose las interfases entre las diferentes capas mediante líneas verticales.

Según la nomenclatura establecida en el capítulo anterior, la estructura T/O del material La_2CuO_4 puede designarse por $0201-T/O$, puesto que carece de planos de reserva de carga (0), tiene dos planos separadores LaO (2), no presenta planos espaciadores (0) y únicamente posee un plano conductor CuO_2 (1).

Figura 2.1

Representación esquemática de las estructuras perovskita (a), cloruro sódico (b) y fase T/O (c)

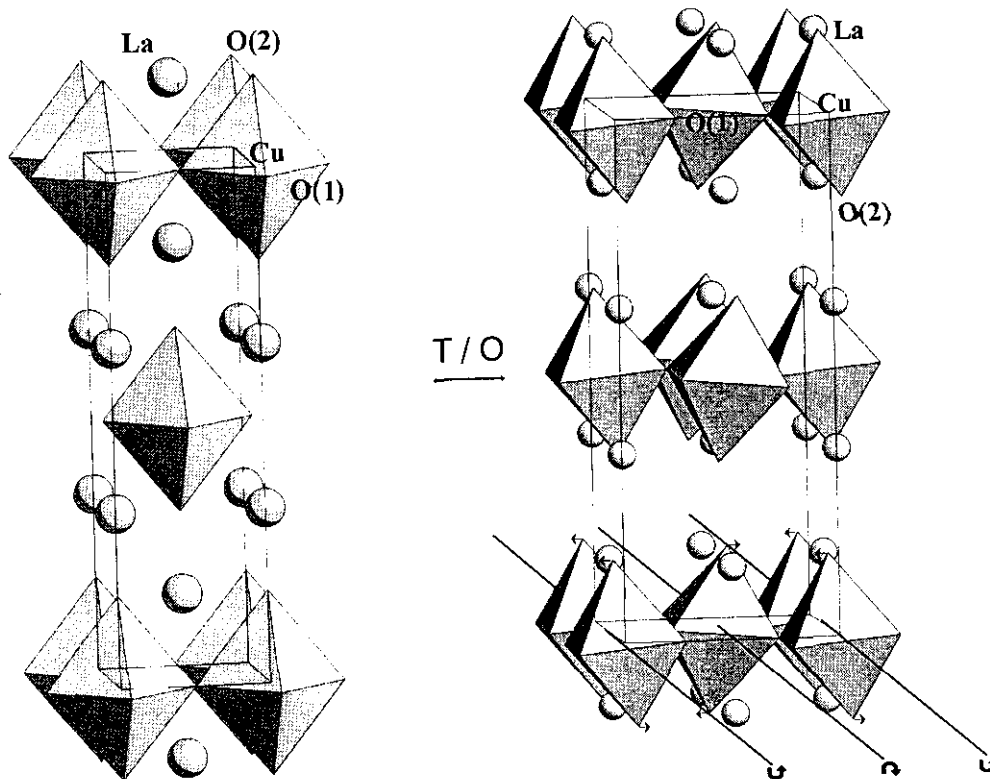


La estabilización de dicho intercrecimiento en esta estructura requiere que las longitudes de enlace en la interfase entre capas adyacentes sean semejantes, de manera que se favorezca el ajuste de las mismas. Es posible estimar el grado de ajuste a través del denominado *factor de tolerancia*, definido por Goldschmidt^{8,9} para evaluar la estabilidad de las estructuras de tipo perovskita. Este parámetro se expresa como $t = (r_A + r_O) / \sqrt{2} (r_B + r_O)$, donde r_A es el radio del catión metálico más voluminoso que ocupa el hueco cuboctaédrico, r_B el radio del catión metálico más pequeño situado en el hueco octaédrico y r_O el radio del anión^{10,11}. Sin embargo, puesto que en esta expresión se emplean los radios iónicos empíricos a temperatura ambiente, no se tiene en cuenta que los enlaces A-O y B-O suelen tener diferentes coeficientes de expansión térmica, lo que implica que, para un compuesto dado, t puede variar, y de hecho varía, con la temperatura. Entonces, la estabilidad a temperatura ambiente de la estructura de un material de fórmula Ln_2CuO_4 se puede predecir en función del ajuste entre los planos LnO y CuO_2 según el factor: $t = (r_{Ln^{3+}} + r_{O^{2-}}) / \sqrt{2} (r_{Cu^{2+}} + r_{O^{2-}})$, siendo $r_{Ln^{3+}}$, $r_{Cu^{2+}}$, y $r_{O^{2-}}$ los radios iónicos del lantánido, del cobre y del oxígeno, respectivamente. En el caso específico del compuesto La_2CuO_4 , el ajuste ideal, correspondiente a $t=1$, se debe de alcanzar a temperaturas próximas a la de formación de la fase, ya que a temperatura elevada la estructura de este material es de tipo T . No obstante, a medida que desciende la temperatura, el mayor coeficiente de expansión térmica del enlace La-O frente al enlace Cu-O hace que el grado de contracción del primero sea mayor que el del segundo, originando un desajuste entre las capas reflejado en la disminución del valor del factor de tolerancia, que a temperatura ambiente es $t = 0.87$. Esto implica que los planos LaO están sometidos a una tensión mientras que los planos CuO_2 están sometidos a una compresión. La relajación parcial de la inestabilidad interna de la estructura, para favorecer el ajuste entre las diferentes capas que la constituyen, se produce a través de una transición de fase desplazativa denominada transición $T \leftrightarrow O$ ¹² (Figura 2.2), que conlleva una reducción de la simetría, pasando ésta de tetragonal a ortorrómbica. Las diferencias estructurales entre estas fases se manifiestan fundamentalmente en las características del plano CuO_2 y en las distancias de enlace La-O(2). Así, mientras en la estructura tetragonal T la lámina CuO_2 es perfectamente plana, la coordinación del cobre perfectamente cuadrada y las cuatro distancias La-O(2) en el plano iguales, en la estructura ortorrómbica O el plano CuO_2 está distorsionado y las distancias intraplanares La-O(2) son diferentes. La primera de las distorsiones del plano CuO_2 proviene de la rotación cooperativa de los octaedros CuO_6 en torno a la dirección $[110]$, si se considera la celda unidad tetragonal (grupo espacial $I4/mmm$) en base a la estructura perovskita para describir la estructura, o bien en torno al eje $[100]$ si las dimensiones del

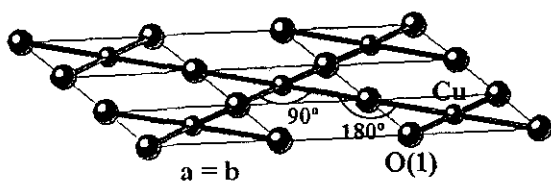
plano basal de la celda unidad se toman en las direcciones diagonales de la estructura perovskita (grupo espacial $F4/mmm$), lo que permite relacionar directamente la celda unidad tetragonal con la celda unidad ortorrómbica (grupo espacial $Bmab$).

Figura 2.2

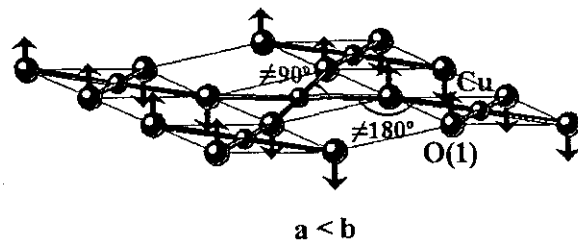
Transición de fase desplazativa $T \rightleftharpoons O$ y principales diferencias estructurales entre las fases T y O



Plano CuO_2 no distorsionado en la fase T



Plano CuO_2 distorsionado en la fase O



El giro de los octaedros provoca que el oxígeno $O(1)$ se desplace fuera del plano, produciendo una distorsión del ángulo $Cu-O(1)-Cu$ que lo hace diferente de 180° , es decir, plegando la lámina CuO_2 . Asimismo, la inclinación de los octaedros supone el desplazamiento fuera de la dirección c del oxígeno $O(2)$, concretamente en la dirección b , haciendo que las dos distancias intraplanares $La-O(2)$ a lo largo de b sean diferentes entre sí y, respectivamente, mayor y menor que las dos distancias intraplanares $La-O(2)$ a lo largo de la dirección a . Sin embargo, la inclinación de los octaedros no es rígida, y el ángulo $O(1)-Cu-O(1)$ del plano difiere de 90° , lo que constituye la segunda distorsión de la lámina CuO_2 . Por tanto, la ortorrhombicidad de la fase T/O viene caracterizada por tres factores:

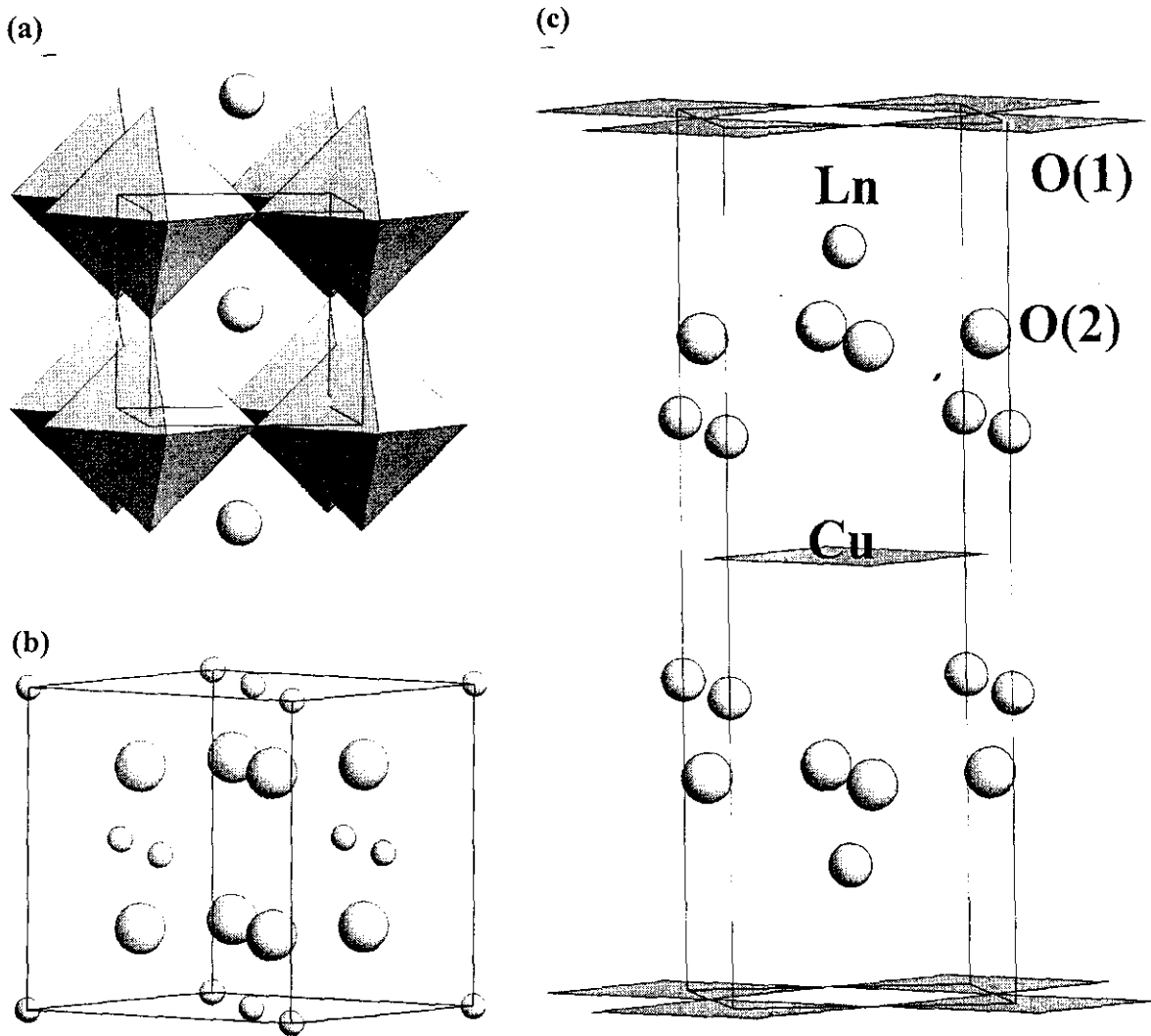
- en primer lugar, el ángulo $Cu-O(1)-Cu$ de “plegamiento”, que refleja la distorsión de la lámina CuO_2 respecto a un plano ideal en el que este ángulo sería de 180° ,
- en segundo lugar, el ángulo $O(1)-Cu-O(1)$ de “tijera”, cuya divergencia de 90° caracteriza la imperfección del entorno plano cuadrado del cobre en la lámina CuO_2
- y, finalmente, de las cuatro distancias de enlace intraplanares $La-O(2)$, las existentes a lo largo de la dirección b son diferentes entre sí y diferentes, además, de las dos distancias iguales a lo largo de la dirección a .

Asimismo, los compuestos Ln_2CuO_4 de lantánidos de tamaño intermedio ($Ln = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd$) presentan una estructura tetragonal basada en la estructura tipo K_2NiF_4 , aunque diferente a la fase T/O descrita anteriormente. Esta estructura se denomina T'^2 y puede considerarse derivada de la perovskita, teniendo en cuenta que los oxígenos apicales que en la fase T/O conforman el octaedro en torno al cobre en el interior de la celda (Figura 2.3.a), se sitúan en este caso a las caras y ocupan sitios tetraédricos en un mismo plano, formando junto con el lantánido un bloque con estructura de tipo fluorita (Figura 2.3.b). Por tanto, el entorno de coordinación del cobre en esta fase es plano cuadrado y el del lantánido es cúbico. La estructura T' se describe pues como el intercrecimiento de laminas bidimensionales de planos cuadrados CuO_4 que comparten vértices en el plano (001) , separadas por bloques $(LnO)_2$ relacionados con la estructura de tipo fluorita (Figura 2.3.c).

Tomando también como referencia la nomenclatura establecida en el capítulo anterior, la estructura T' de los materiales Ln_2CuO_4 puede designarse por $0201-T'$. Como en el caso de la fase $0201-T/O$, esta estructura no tiene planos de reserva de carga (θ), posee el par de planos separadores LnO característico (2), carece de planos espaciadores (θ) y presenta solamente un plano conductor CuO_2 (1).

Figura 2.3

Representación esquemática de las estructuras perovskita (a), fluorita (b) y fase T' (c)



La secuencia de apilamiento a lo largo del eje c , que puede ser representada esquemáticamente por $| CuO_2 | Ln-O_2-Ln | CuO_2 |$ ⁷, muestra la alternancia de las láminas CuO_2 y de los bloques $(LnO)_2$ de tipo fluorita. En cuanto a la estabilización del intercrecimiento de los planos en la estructura T' , resulta claro que, tomando como origen la fase T/O , la introducción de un cation Ln^{3+} de tamaño más pequeño produce una disminución del factor de tolerancia y, consecuentemente, un aumento del desajuste existente en la interfase entre las capas. Esto hace que la fase T/O deje de ser estable y se

adopte la estructura de la fase T' . De hecho, se observa experimentalmente que la fase T se estabiliza para valores $0.88 \leq t \leq 1$ y la fase O para $0.865 \leq t \leq 0.88$, mientras que se favorece la estructura T' cuando el factor de tolerancia se encuentra en el rango $0.83 \leq t \leq 0.865$.

Al contrario de lo que sucede en la fase T/O ⁴, en la fase tetragonal T' la proximidad de los oxígenos coplanares del bloque fluorita propicia la existencia de repulsiones electrostáticas entre ellos. Estas interacciones repulsivas provocan una expansión del plano basal de la estructura, originando una tensión sobre el plano CuO_2 y una compresión en el bloque $Ln-O_2-Ln$ en aquellos casos en los que el lantánido es $Ln = Nd$ o Pr . Por esta razón, la estructura T' mantiene la simetría tetragonal hasta las temperaturas más bajas y no se observa el plegamiento de los planos CuO_2 , siendo el ángulo $Cu-O(1)-Cu$ constante e igual a 180° .

Estas mismas estructuras y también otras nuevas en las disoluciones sólidas $Ln_{2-x}Ln'_xCuO_4$

Los materiales Ln_2CuO_4 no son, desde luego, los únicos cupratos de lantánidos que adoptan las estructuras T/O y T' , sino que los óxidos ternarios $Ln_{2-x}Ln'_xCuO_4$, dependiendo de los tamaños de Ln y Ln' , pueden también cristalizar en estas fases, o bien presentar otros nuevos ordenamientos atómicos relacionados estructuralmente con las mismas.

La estructura T/O del material La_2CuO_4 permite la sustitución parcial del La^{3+} por un lantánido de tamaño intermedio, como Pr^{3+} o Nd^{3+} , ya que en la capa de tipo cloruro sódico de dicha fase es posible cierto desorden de estos cationes. En tanto que el tamaño promedio de los lantánidos permita el ajuste de las longitudes de enlace en la interfase entre las capas, es decir, mientras el valor del factor de tolerancia se mantenga en el rango $0.865 \leq t \leq 1$, la disolución sólida $La_{2-x}Ln'_xCuO_4$ ($Ln' = Pr, Nd$) con estructura T/O es estable^{4,7,13}. De manera análoga, si en los compuestos Ln_2CuO_4 ($Ln = Pr$ o Nd) de estructura T' , parte del Ln^{3+} se sustituye por el catión de mayor tamaño La^{3+} , se admite cierto desorden de los cationes en la capa de tipo fluorita de dicha fase y, mientras el valor del factor de tolerancia se mantenga en el rango $0.83 \leq t \leq 0.865$, la disolución sólida $Ln_{2-x}La_xCuO_4$ ($Ln = Pr$ o Nd) de estructura T' es estable^{4,7,13}. No obstante, a pesar de la aparente simplicidad estructural de los sistemas $La_{2-x}Nd_xCuO_4$ y $La_{2-x}Pr_xCuO_4$, existe cierta controversia en torno a su diagrama de fases. Por un lado, Bringley y col.^{14,15} proponen que en todo el rango de composición existen únicamente la fase T/O para las composiciones $0.0 \leq x \leq 0.4$ y la fase T' para las composiciones $0.5 \leq x \leq 2.0$, separadas por una estrecha región bifásica. De otra parte, Manthiram y Goodenough^{4,7,13} observan la presencia de la fase T/O en el rango de sustitución $0.0 \leq x \leq 0.4$ y de la fase T' para $1.2 \leq x \leq 2$, encontrando una interesante

distribución de fases en la región intermedia $0.4 \leq x \leq 1.1$. Así, para un grado de sustitución $x=0.5$ se detecta una única fase con una estructura tetragonal semejante a la de la fase T' , que difiere de ésta en que sus parámetros de red son ligeramente mayores a los que corresponderían a dicho grado de sustitución si se extrapolaran a partir de los parámetros de materiales con verdadera estructura T' . Esta nueva fase se denomina T'' y, aunque no se ha encontrado ninguna evidencia experimental que lo demuestre, se ha sugerido que debe existir algún orden a corto alcance de los iones La^{3+} y Ln^{3+} (3:1) en la capa $(\text{La}, \text{Ln}')_2\text{O}_2$. En el resto del rango composicional, estos autores proponen la existencia de mezclas de fases $T/O + T''$, para los materiales con $0.4 \leq x < 0.5$, y $T'' + T'$, para aquéllos con grados de sustitución $0.5 < x \leq 1.1$.

Si en lugar de sustituir el La^{3+} por un catión de tamaño intermedio en el compuesto La_2CuO_4 , éste se sustituye por otro lantánido significativamente más pequeño ($\text{Ln}' = \text{Tb}$ o Dy), el desajuste de las longitudes de enlace en la interfase impide la formación de las fases T/O y T' , estabilizándose una nueva estructura híbrida denominada T^* ^{7,14,15}. La fase T^* de los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Ln}'_x\text{CuO}_4$ está constituida por capas de pirámides cuadradas CuO_5 que comparten vértices en el plano (001) , separadas por otras capas alternas de tipo cloruro sódico (Figura 2.4.a) de composición LaO , y de tipo fluorita (Figura 2.4.b) de composición $(\text{La}, \text{Ln}')\text{O}_2$.

La secuencia esquemática que representa el apilamiento de los planos sucesivos a lo largo del eje c es $|\text{CuO}_2 | \text{LaO-LaO} | \text{CuO}_2 | \text{La, Ln}'\text{-O}_2\text{-La, Ln}' | \text{CuO}_2 |$ ⁷ (Figura 2.4.c). Hay que señalar que en los materiales de composición $x \sim 1$ el orden de los lantánidos en las diferentes capas es prácticamente perfecto.

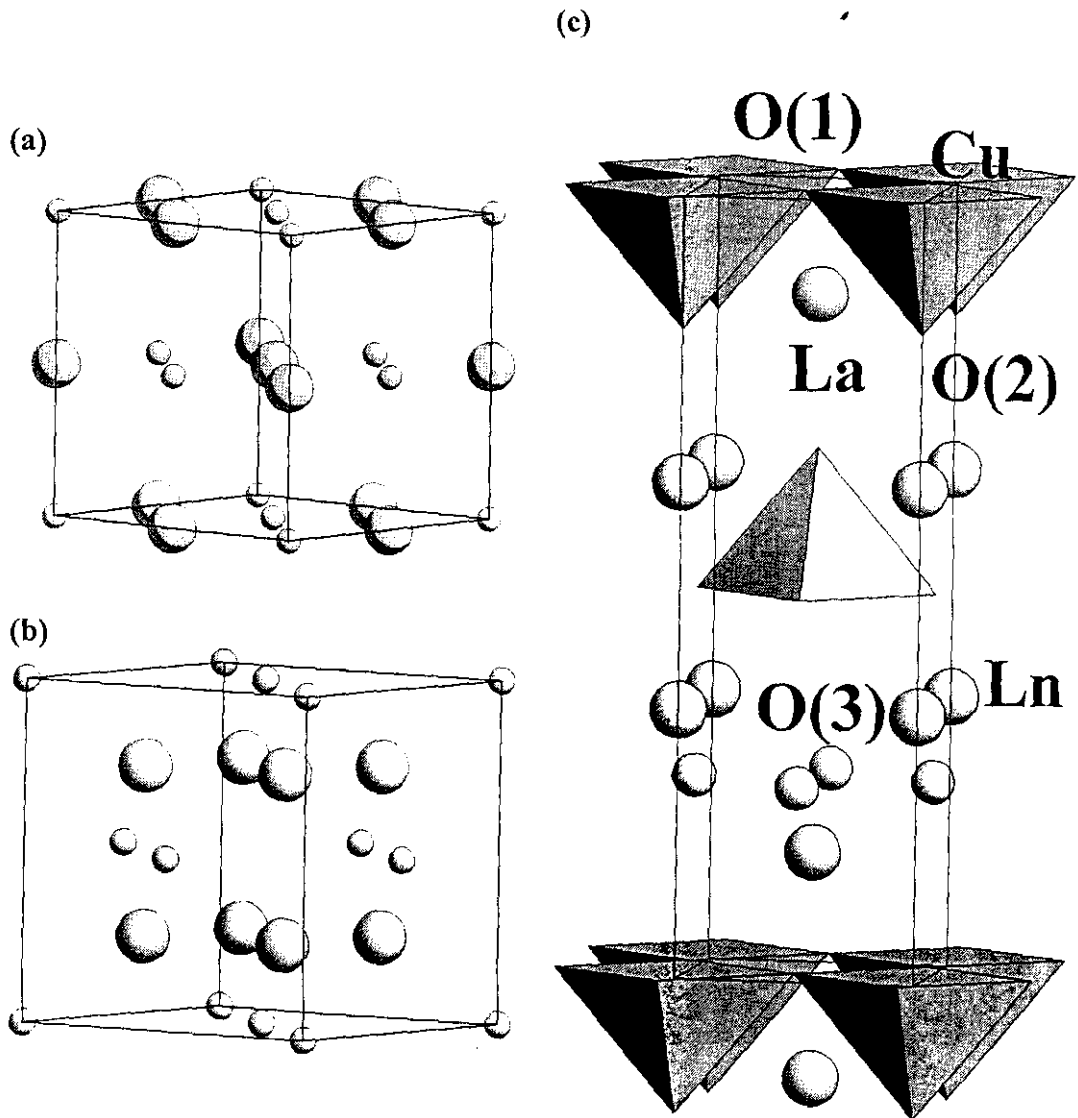
Por tanto, atendiendo a las consideraciones previas, en la fase T^* el cobre se encuentra pentacoordinado y los lantánidos poseen dos sitios cristalográficamente independientes: un sitio de tipo T/O , de índice de coordinación nueve en el que únicamente se encuentra La^{3+} , y otro de tipo T' , de entorno de coordinación cúbico ocupado por Ln^{3+} y La^{3+} . En esta estructura, como en la fase T/O , los planos CuO_2 muestran una ligera distorsión a baja temperatura, ya que se observa que el ángulo de “plegamiento” $\text{Cu-O}(1)\text{-Cu}$ difiere de 180° . Esto se debe al distinto enlace que dichos planos CuO_2 establecen con los planos adyacentes de tipo cloruro sódico, por un lado, y de tipo fluorita, por otro.

La fase T^* se observa en el estrecho intervalo de valores del factor de tolerancia $0.85 \leq t \leq 0.86$, es decir, en la frontera de las regiones de estabilidad de las fases T/O y T' . De hecho, dentro del sistema de óxidos ternarios considerado, solamente los iones de tamaño menor que el Sm^{3+} permiten la compatibilización de las capas de tipo cloruro sódico y de tipo fluorita, obteniéndose la fase T^* como fase única sólo en los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Ln}'_x\text{CuO}_4$ de composiciones $x = 0.6-0.7$ de Tb^{3+} y $0.8 \leq x \leq 1.0$ de Dy^{3+} .

Adoptando la nomenclatura establecida en el capítulo precedente, la estructura T^* de los materiales $La_{2-x}Ln'_xCuO_4$ se designa por $0201-T^*$. Como en los casos $0201-T/O$ y $0201-T'$, esta estructura no presenta planos de reserva de carga (\emptyset), posee los dos característicos planos $LnO(2)$, carece de planos espaciadores (\emptyset) y tiene un solo plano conductor $CuO_2(1)$.

Figura 2.4

Representación esquemática de las estructuras cloruro sódico (a), fluorita (b) y fase T^* (c)

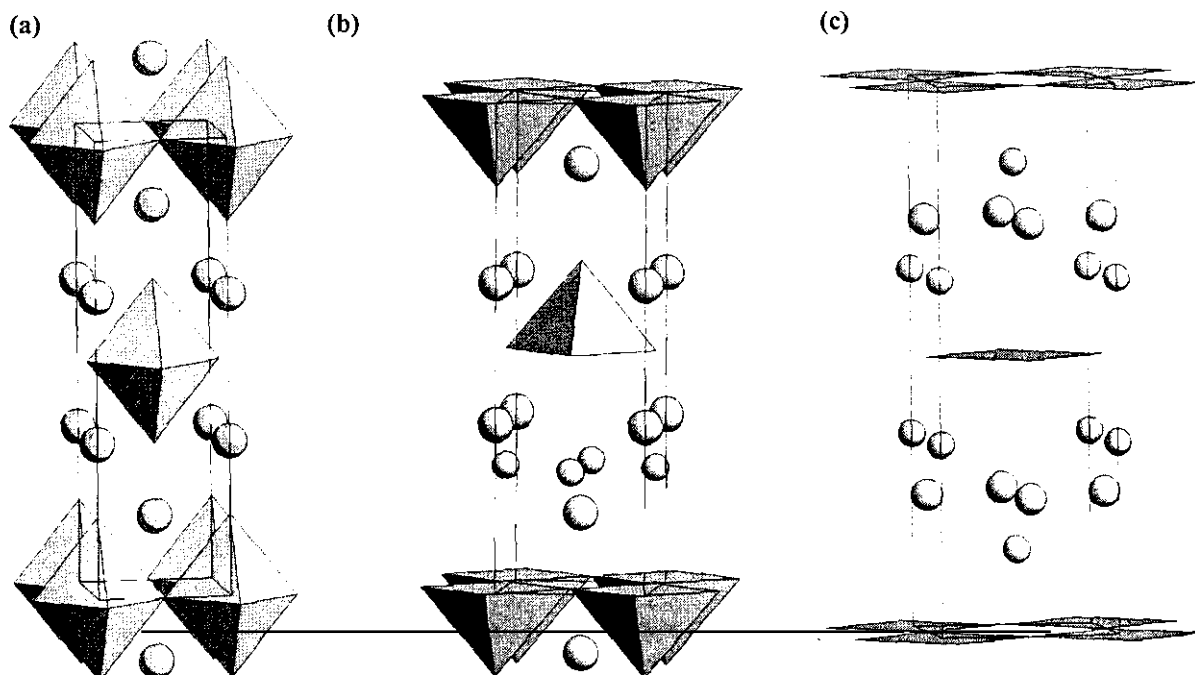


Recapitulando brevemente,

los compuestos Ln_2CuO_4 y las disoluciones sólidas derivadas $\text{Ln}_{2-x}\text{Ln}'_x\text{CuO}_4$ presentan básicamente tres estructuras distintas: T/O , T' y T^* (Figura 2.5). Estas fases están muy relacionadas entre sí, ya que únicamente difieren en las posiciones que en ellas ocupan los átomos de oxígeno O(2). La distribución del oxígeno O(2) origina, en cada caso, distintos poliedros de coordinación para los metales. Así, mientras en la fase T/O el cobre se encuentra en un entorno octaédrico y el lantánido está rodeado por nueve átomos de oxígeno formando un antiprisma apicado, en la fase T' el entorno del cobre es plano cuadrado y el del lantánido es cúbico. Una situación híbrida se presenta en la fase T^* , donde el cobre tiene un entorno de pirámide cuadrada y el lantánido se dispone en dos sitios diferentes, rodeado por nueve y por ocho oxígenos, como en las fases T/O y T' , respectivamente. Que un material adopte una u otra de estas estructuras depende del tamaño del lantánido, o del tamaño promedio de los lantánidos. El compuesto La_2CuO_4 , con el lantánido de mayor tamaño, estabiliza la fase T/O , mientras que los compuestos Ln_2CuO_4 ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$), con lantánidos de tamaño intermedio, cristalizan en la fase T' . Por otro lado, las disoluciones sólidas $\text{La}_{2-x}\text{Ln}'_x\text{CuO}_4$ presentan las estructuras T/O , T' o mezcla de ambas, si el lantánido es de tamaño intermedio ($\text{Ln}' = \text{Pr}, \text{Nd}$), o bien la fase T^* o mezclas $T/O + T^*$ si es más pequeño ($\text{Ln}' = \text{Tb}, \text{Dy}$).

Figura 2.5

Estructuras tipo T/O (a), T^* (b) y T' (c) en los materiales Ln_2CuO_4 y $\text{Ln}_{2-x}\text{Ln}'_x\text{CuO}_4$



¿Cómo se induce la superconductividad en los materiales Ln_2CuO_4 y en los sistemas $Ln_{2-x}Ln'_xCuO_4$?

De entre las peculiaridades que diferencian la fase T/O de la fase T' cabe destacar que, mientras en la primera el desajuste entre las longitudes de enlace en la interfase entre capas adyacentes hace que los planos CuO_2 se encuentren sometidos a una compresión y los bloques $(LnO)_2$ de tipo cloruro sódico estén sometidos a una tensión, en el caso de la fase T' son los bloques $(LnO)_2$ de tipo fluorita los que se encuentran bajo compresión y los planos CuO_2 los que experimentan una tensión. Esta característica estructural tiene una relevancia enorme en las propiedades de estos materiales. En primer lugar, en los planos CuO_2 de la fase T/O es posible introducir huecos o, lo que es igual, eliminar electrones de orbitales antienlazantes $\sigma_{x^2-y^2}$. Esto permite la relajación parcial de la compresión de dichos planos y, aún más, la obtención de materiales superconductores de tipo p, en los que los portadores de corriente son huecos, puesto que el efecto Hall es positivo⁷. Por otro lado, en la fase T' la introducción de electrones antienlazantes en los orbitales $\sigma_{x^2-y^2}$ reduce la tensión de los planos CuO_2 y transforma estos materiales en superconductores de tipo n, denominados así porque muestran un efecto Hall negativo, es decir, los portadores de corriente parecen ser electrones⁷, aunque existe mucha controversia en torno a este punto.

Así, el compuesto La_2CuO_4 de estructura T/O , aislante y antiferromagnético con una temperatura de Néel $T_N = 326$ K, se transforma en un superconductor de tipo p cuando aumenta su densidad de portadores de carga positivos. Esto se consigue a través de diferentes mecanismos, fundamentalmente mediante la introducción de aniones extra en la estructura o la sustitución parcial de La^{3+} por un catión de menor carga. En cuanto a la primera de las opciones, el procedimiento más extendido es la inserción de un exceso de oxígeno, empleando para ello métodos tan variados como las técnicas de alta presión de oxígeno^{16,17,18}, la oxidación por plasma¹⁹ y las oxidaciones electroquímica o química^{20,21,22}, que proporcionan materiales superconductores de estequiometría variable La_2CuO_{4+y} con temperaturas críticas de hasta 40 K. Aunque es una vía menos utilizada, se logran objetivos similares insertando fluor²³ o cloro²⁴, obteniéndose materiales superconductores $La_2CuO_4F_y$ y $La_2CuO_4Cl_y$. Asimismo, la introducción de huecos se realiza sustituyendo parcialmente el catión La^{3+} por un catión alcalino, como Na^+ o K^+ ^{25,26,27,28}, o alcalinotérreo, como Ca^{2+} , Sr^{2+} o Ba^{2+} ^{29,30,31}, originando en este último caso las conocidas series $La_{2-x}M_xCuO_4$ ($M =$ alcalinotérreo), los primeros superconductores de alta temperatura descubiertos, con una T_c máxima de 35-40 K para el compuesto $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$.

Por otra parte, la introducción de electrones o portadores de carga negativos en los compuestos Ln_2CuO_4 con estructura T' se realiza, bien sustituyendo parte del oxígeno por un anión de menor carga formal, como en los oxifluoruros $\text{Ln}_2\text{CuO}_{4-y}\text{F}_y$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$)^{32,33}, o bien reemplazando el catión Ln^{3+} por un metal tetravalente, caso de los materiales $\text{Ln}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$; $\text{M} = \text{Ce}, \text{Th}$)^{32,34,35,36,37,38}. Sin embargo, las T_c 's de estos superconductores electrónicos son significativamente más bajas que las de los compuestos homólogos con dopaje positivo, ya que la T_c máxima, observada para el compuesto $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$, no supera los 25 K.

Cabe señalar que en lo referente a estas fases T/O y T' existe una interesante simetría de las propiedades superconductoras: en el primer caso dopadas con huecos y en el segundo con electrones, la T_c se optimiza para las composiciones $x = 0.15$, lo que supondría que el número de portadores es igual en ambos casos, aunque éstos sean de signo opuesto.

En cuanto a las series de óxidos ternarios $\text{Ln}_{2-x}\text{Ln}'_x\text{CuO}_4$ con estructuras T/O o T' , la superconductividad se induce de formas análogas a las descritas. Los sistemas que presentan una estructura tipo T/O se dopan con huecos, como se observa en la serie de compuestos con oxígeno intersticial $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_{4+y}$ ($x < 0.5$)^{39,40}, mientras que a partir de materiales con estructura T' se obtienen superconductores de tipo n mediante, por ejemplo, dopaje con Ce^{4+} , caso de los cupratos $\text{LaLn}'_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ ($\text{Ln}' = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$)⁴¹.

Por último, los sistemas $\text{Ln}_{2-x}\text{Ln}'_x\text{CuO}_4$ con estructura T^* merecen una consideración especial. Puesto que esta fase presenta una estructura híbrida de las fases T/O y T' , es de esperar que muestre unas propiedades físicas características de ambas. Es decir, dándose las condiciones de dopaje apropiadas, la fase T^* podría transformarse en un superconductor de tipo p o en uno de tipo n. Se ha intentado incluso obtener sistemas en los que se pudiera inducir una transición continua desde el dopaje con huecos al dopaje con electrones. Sin embargo, hasta el momento, sólo se han descrito compuestos superconductores de estructura T^* con una concentración neta de huecos^{42,43}, probablemente debido a que en este caso, como en el caso de la fase T/O , los planos CuO_2 se encuentran bajo compresión⁷.

Esta recopilación, que no pretende ser exhaustiva, muestra la gran cantidad de series de superconductores diferentes que derivan de unos compuestos, en principio tan sencillos, como los óxidos Ln_2CuO_4 . De entre todas ellas destacan las basadas en el La_2CuO_4 , ya que la no-estequiometría de oxígeno y el amplio margen de disolución sólida con otros cationes que acepta este material en su estructura, permiten conjugar una enorme variedad de propiedades con una relativa simplicidad, por lo que resultan sistemas ideales para el estudio de las posibles relaciones composición-estructura-superconductividad.

- ¹ V.B. Grande, H. Müller-Buschbaum y M. Schweizer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 428 (1977) 120
 - ² H. Müller-Buschbaum y W. Wollschläger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 414 (1975) 76
 - ³ S.W. Cheong, Z. Fisk, J.D. Thompson y R. B. Schwarz, *Physica C* 159 (1989) 407
 - ⁴ A. Manthiram y J.B. Goodenough, *J. Solid State Chem.* 87 (1990) 402
 - ⁵ S.N. Ruddlesden y P. Popper, *Acta Cryst.* 10 (1957) 538
 - ⁶ S.N. Ruddlesden y P. Popper, *Acta Cryst.* 11 (1958) 465
 - ⁷ J. B. Goodenough y A. Manthiram, *J. Solid State Chem.* 88 (1990) 115
 - ⁸ V.M. Goldschmidt, *Akad. Oslo I. Mater. Natur.* 2 (1926) 7
 - ⁹ P. Ganguly y C.N. Rao, *J. Solid State Chem.* 53 (1984) 193
 - ¹⁰ R.D. Shannon, *Acta Cryst. A* 32 (1976) 751
 - ¹¹ V.M. Goldschmidt, T. Bath, G. Lunde y W. Zachariasen, *Die Gesetze Kristallchem.* 2 (1926)
 - ¹² J.B. Goodenough y J. Zhou, *Phys. Rev. B* 42 (1990) 4276
 - ¹³ A. Manthiram y J.B. Goodenough, *J. Solid State Chem.* 92 (1991) 231
 - ¹⁴ J.F. Bringley, S.S. Trail y B.A. Scott, *J. Solid State Chem.* 86 (1990) 310
 - ¹⁵ J.F. Bringley, S.S. Trail y B.A. Scott, *J. Solid State Chem.* 88 (1990) 590
 - ¹⁶ J. Beille, B. Chevalier, G. Demazeau, F. Deslandes, P. Lejay y J. Provost, *Physica B+C* 146 (1987) 307
 - ¹⁷ G. Demazeau, F. Tresse, T. Plante, B. Chevalier, J. Etourneau, C. Michel, M. Hervieu, B. Raveau, P. Lejay, A. Sulpice y R. Torunier, *Physica C* 153 (1988) 824
 - ¹⁸ E. Schirber, B. Morosin, R.M. Merrill, P.F. Hlava, E.L. Venturini, J.F. Kubak, P.J. Nigrey, R.J. Baughman y D.S. Ginley, *Physica C* 152 (1988) 121
 - ¹⁹ B.G. Bagley, L.H. Greene, J.M. Tarascon y G.W. Hull, *Appl. Phys. Lett.* 51 (1987) 622
 - ²⁰ J.C. Grenier, A. Wattiaux, N. Lagueyte, J.C. Park, E. Marquestaut, J. Etourneau y M. Pouchard, *Physica C* 173 (1991) 139
 - ²¹ R. Schöllhorn y P. Rudolf, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* (1992) 1158
 - ²² E. Takayama-Muromachi y A. Navrotsky, *Physica C* 218 (1993) 164
 - ²³ B. Chevalier, A. Tressaud, B. Lépine, K. Amine, J.M. Dance, L. Lozano, E. Hickey y J. Etourneau, *Physica C* 167 (1990) 97
 - ²⁴ A. Tressaud, C. Robin, B. Chevalier, L. Lozano y J. Etourneau, *Physica C* 177 (1990) 330
 - ²⁵ M.A. Subramanian, J. Gopalakrishnan, C.C. Torardi, T.R. Askew, R.B. Flippin, A.W. Sleight, J.J. Lin y S.J. Poon, *Science* 240 (1988) 495
 - ²⁶ C.C. Torardi, M.A. Subramanian, J. Gopalakrishnan y A.W. Sleight, *Physica C* 158 (1989) 465
-

- ²⁷ M.A. Señarís-Rodríguez y M.A. Alario-Franco, *J. Solid State Chem.* 106 (1993) 134
- ²⁸ M.A. Señarís-Rodríguez, M.A. Alario-Franco, S. Stoll y A.M. Stacy, *Physica C* 282-287 (1997) 801
- ²⁹ J. G. Bednorz y A.K. Müller, *Z. Phys. B* 64 (1986) 189
- ³⁰ J.B. Torrance, A. Bezinge, A.I. Nazzal, T.C. Huang y S.S. Parkin, *Phys.Rev. B* 40 (1989) 8872
- ³¹ J.D. Axe, A.H. Moudden, D. Hohlwein, D.E. Cox, K.M. Mohanty, A.R. Moodenbaugh y Y. Xu, *Phys. Rev. Lett.* 62 (1989) 2751
- ³² M. Alexander, H. Romberg, N. Nücker, P. Adelman, J. Fink, J.T. Markert, M.B. Maple, S.Uchida, H.Takagi, Y.Tokura, A.C.W.P.James y D.W.Murphy, *Phys.Rev.B* 43,1 (1991) 333
- ³³ A. Tighezza, J.L. Rehspringer, M. Drillon y J.P. Kappler, *ICMAS 92*
- ³⁴ Y. Tokura, H. Takagi y S. Uchida, *Nature* 337 (1989) 345
- ³⁵ T.C. Huang, E. Morán, A.I. Nazzal y J.B. Torrance, *Physica C* 158 (1989) 148
- ³⁶ E. Morán, A.I. Nazzal, T.C. Huang y J.B. Torrance, *Physica C* 160 (1989) 30
- ³⁷ J.T. Markert y M.B. Maple, *Solid State Comm.* 70,2 (1989) 145
- ³⁸ J.T. Markert, E.A. Early, T.Bjornholm, S. Ghamaty, B.W. Lee, J.J. Neumeier, R.D. Price, C.L. Seaman y M.B. Maple, *Physica C* 158 (1989) 178
- ³⁹ F. Arrouy, A. Wattiaux, C. Cros, G. Demazeau, J.C. Grenier, M. Pouchard y J. Etourneau, *Physica C* 175 (1991) 342
- ⁴⁰ F. Arrouy, A. Wattiaux, E. Marquestaut, C. Cros, G. Demazeau, J.C. Grenier y M. Pouchard, *J. Solid State Chem.* 115 (1995) 540
- ⁴¹ Y.Y. Xue, P.H. Hor, R.L. Meng, Y.K. Tao, Y.Y. Sun, Z.J. Huang, L. Gao y C.W. Chu, *Physica C* 165 (1990) 357
- ⁴² E. Takayama-Muromachi, Y. Matsui, Y. Uchida, F. Izumi, M. Onoda y K.Kato, *Japan. J. Appl. Phys.* 27 (1988) L2283
- ⁴³ P. Lightfoot, S Pei, J.D. Jorgensen, X.X. Tang, A. Manthiram y J.B. Goodenough, *Physica C* 169 (1990) 15

Capítulo tercero

Centrando objetivos: superconductores derivados de La_2CuO_4

Unos materiales célebres

Desde el descubrimiento de la superconductividad de alta temperatura en el sistema La-Ba-Cu-O ¹ pocos materiales han sido objeto de una investigación tan intensa como la desarrollada en torno al compuesto La_2CuO_4 y las disoluciones sólidas que de él derivan. Por ello, más de diez años después, puede parecer que prácticamente todo lo relacionado con estos materiales es ya bien conocido, aunque la complejidad de estos sistemas “tan simples” siga sorprendiéndonos día a día.

Sin profundizar excesivamente en el tema, una revisión somera de la gran cantidad de estudios realizados sobre el superconductor $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ (donde los portadores de carga positivos necesarios para la superconductividad se introducen mediante la inserción de oxígeno extra en la estructura a través de los más diversos métodos^{2,3,4,5}) revela que la riqueza de su diagrama de fases y la variedad de sus propiedades fisicoquímicas^{6,7,8,9,10} distan mucho de la simplicidad que su composición, extremadamente sencilla si se compara con la de la mayoría de los superconductores de alta temperatura, sugiere. Y esto modificando únicamente la estequiometría de oxígeno del que se podría considerar “compuesto base” de numerosas familias de materiales. De entre dichas familias, las más ampliamente estudiadas y mejor conocidas son las series de superconductores $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ ($\text{M} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$)^{11,12,13}, que mantienen la estructura de tipo T/O del La_2CuO_4 y en las que la superconductividad se induce por la oxidación de los planos CuO_2 al reemplazar parte del La^{3+} por cationes alcalinotérreos de menor carga. Aunque existen muchas semejanzas entre las disoluciones sólidas resultantes, se han detectado importantes diferencias dependientes del sustituyente, tanto en lo que concierne a sus características superconductoras como a ciertas peculiaridades estructurales. Esto supone que, junto con el efecto de la carga, el tamaño del dopante es otro factor importante para la comprensión global de las propiedades de estos materiales.

Asimismo, es posible observar el efecto del tamaño del dopante en la estructura cuando en el La_2CuO_4 se sustituye parcialmente el La^{3+} por lantánidos de tamaño intermedio, como Nd^{3+} , o aún más pequeños, como Dy^{3+} ^{14,15}. En estos casos se obtienen series de materiales que presentan, bien la estructura T/O , bien las estructuras T' o T^* , y que, aunque han despertado menor interés al no mostrar superconductividad (los sustituyentes con la misma carga no aportan huecos) podrían transformarse en superconductores si se doparan convenientemente.

¿Quedan aspectos por conocer en torno a los superconductores derivados de La_2CuO_4 ?

Algunas cosas nuevas sobre estos sistemas

Las potenciales vías de obtención de nuevos superconductores a partir del compuesto La_2CuO_4 han sido exploradas exhaustivamente, con no demasiado éxito si se tiene en cuenta que las temperaturas críticas más altas de estos materiales superan apenas 40K, pero con una trascendencia fundamental si se consideran las relaciones entre la composición, la estructura cristalina y las propiedades superconductoras que de estas investigaciones ha sido posible inferir. Sin embargo, el estudio de estas interconexiones no está suficientemente desarrollado: dado que el interés se ha concentrado básicamente en la caracterización de los materiales de máxima T_c , no abundan, y en algunos casos no existen, los estudios sistemáticos y detallados que permitan realizar un análisis profundo de la evolución de las propiedades estructurales y fisicoquímicas en función de la composición, tanto a lo largo de una determinada disolución sólida, como entre las distintas series.

Es por esto que el primero de los objetivos fijados en este trabajo consiste en preparar y caracterizar, de forma sistemática, diferentes familias de materiales obtenidas a partir del La_2CuO_4 mediante sustitución parcial del La^{3+} por otro catión. Dichos sustituyentes han sido elegidos de manera que se cubran la mayoría de las variables posibles. Así, si la sustitución implica sólo una variación de tamaño, lo que se consigue empleando otros lantánidos como Nd^{3+} y Dy^{3+} , se obtienen los sistemas $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$ y $\text{La}_{2-x}\text{Dy}_x\text{CuO}_4$ ($0 \leq x \leq 1$), donde pueden observarse las diferentes estructuras posibles T/O , T' y T^* . Si además de una variación de tamaño la sustitución implica un aumento del estado de oxidación del cobre en los planos CuO_2 , se pueden estudiar tanto las modificaciones estructurales como las de las propiedades superconductoras. En este último caso el La^{3+} ($r^{\text{IX}} = 1.20 \text{ \AA}$) se sustituye por diferentes alcalinotérreos: Ca^{2+} de menor tamaño ($r^{\text{IX}} = 1.18 \text{ \AA}$) que La^{3+} , Sr^{2+} ligeramente más grande ($r^{\text{IX}} = 1.29 \text{ \AA}$) y Ba^{2+} de dimensiones significativamente mayores ($r^{\text{IX}} = 1.47 \text{ \AA}$)¹⁶. De esta forma surgen las series de superconductores de estructura T/O $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ ($M = \text{Ca}^{2+}$, Sr^{2+} , Ba^{2+} ; $0 \leq x \leq 0.15$). Este estudio permitiría establecer las posibles relaciones entre la composición, en función no sólo del nivel de dopaje, sino también considerando los efectos de la carga y el tamaño del sustituyente, la estructura y la superconductividad.

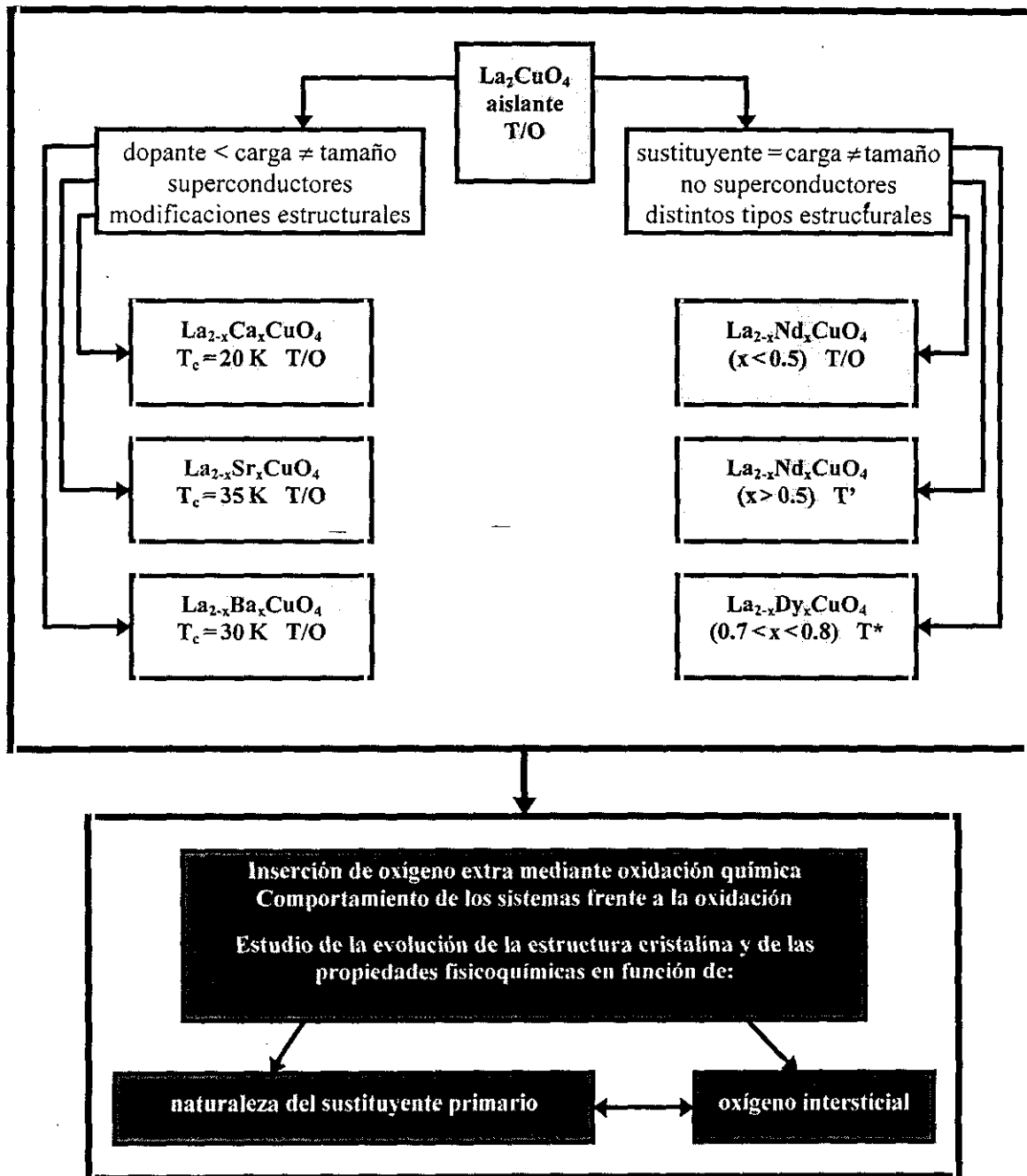
Como se ha apuntado, la inserción de un exceso de oxígeno en el La_2CuO_4 transforma este material en superconductor. Las técnicas empleadas habitualmente para realizar la oxidación son el tratamiento térmico a alta presión de oxígeno² y la oxidación electroquímica³. Sin embargo, se han desarrollado métodos de oxidación química a temperatura ambiente^{4,5} que resultan prometedores caminos alternativos para la síntesis de nuevos superconductores.

Un segundo nivel de estudio puede constituirlo, entonces, la preparación de $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ superconductor (en polvo, monocristal o película delgada) mediante oxidación química a temperatura ambiente, empleando disoluciones acuosas de hipobromito sódico⁴. Debido a que la estructura y las propiedades físicas del $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ dependen en gran medida de las condiciones de reacción empleadas, es necesaria una completa caracterización de los materiales oxidados químicamente.

De igual manera que en el La_2CuO_4 , la inserción de oxígeno extra en la estructura de los materiales de las series $\text{La}_{2-x}\text{Ln}'_x\text{CuO}_4$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Dy}$) y $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) podría llevarse a cabo mediante este procedimiento de "química suave".

El propósito último de este trabajo persigue, por tanto, profundizar en el conocimiento de los materiales oxidados químicamente. El estudio presenta dos vertientes diferenciadas: mientras en el caso de las series no superconductoras $\text{La}_{2-x}\text{Ln}'_x\text{CuO}_4$, la vía de oxidación química podría emplearse para inducir superconductividad en estos materiales, en las familias de superconductores $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ permitiría estudiar el efecto conjunto de los dopajes con un alcalinotérreo y con oxígeno extra. Resulta evidente el interés de conocer el comportamiento de las diferentes series de materiales frente a la inserción de oxígeno, comportamiento que vendría determinado por la naturaleza del "dopante primario", es decir, de los diferentes lantánidos o alcalinotérreos empleados. Por otra parte, es fundamental determinar la evolución que experimentan la estructura y las propiedades superconductoras en función del contenido de oxígeno intersticial. Desde luego, parece claro que estos dos aspectos, el comportamiento frente a la inserción de oxígeno y la modificación de las propiedades de los materiales, deben de guardar una estrecha relación. Finalmente, el análisis global de los resultados permitiría evaluar, tanto la capacidad de cada una de las diferentes fases, T/O , T' y T^* para acomodar el oxígeno extra en la estructura, como la extensión de las modificaciones que la inserción de oxígeno produce en las propiedades estructurales y fisicoquímicas de estos materiales, de manera que fuese posible definir algún parámetro que no sólo justifique las observaciones, sino que pudiera tener carácter predictivo. Se trata entonces de llevar a cabo, en primer lugar, el estudio de las posibles relaciones entre la composición, la estructura cristalina y las propiedades superconductoras de los materiales obtenidos por oxidación química y, en segundo término, de establecer las analogías y las diferencias existentes entre los materiales oxidados y los iniciales, tanto en una misma serie como entre las diferentes series, de forma que se puedan extraer "conclusiones globales" acerca de la estructura y las propiedades superconductoras de todos estos derivados del La_2CuO_4 .

Por tanto, pese a la profusión de estudios existentes, quedan aún aspectos importantes acerca de los superconductores derivados del material La_2CuO_4 que sería interesante aclarar, en unos casos, y conocer, en otros. A continuación se presenta un esquema de los diferentes estudios abordados en este trabajo y de los objetivos que se pretende alcanzar:



- ¹ J.G. Bednorz y K.A. Müller, *Z. Phys. B* 64 (1986) 189
- ² J. Beille, B. Chevalier, G. Demazeau, F. Deslandes, P. Lejay y J. Provost, *Physica B+C* 146 (1987) 307
- ³ J.C. Grenier, A. Wattiaux, N. Lagueyte, J.C. Park, E. Marquestaut, J. Etourneau y M. Pouchard, *Physica C* 173 (1991) 139
- ⁴ R. Schöhlhorn y P. Rudolf, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* (1992) 1158
- ⁵ E. Takayama-Muromachi y A. Navrotsky, *Physica C* 218 (1993) 164
- ⁶ J.D. Jorgensen, B. Dabrowski, S. Pei, D.G. Hinks, L. Soderholm, B. Morosin, J.E. Schirber, E. Venturini y D.S. Ginley, *Phys. Rev. B* 38,16 (1988) 11337
- ⁷ C. Chaillout, J. Chenavas, S.W. Cheong, Z. Fisk, M. Marezio, B. Morosin y J.E. Schirber, *Physica C* 170 (1990) 87
- ⁸ P.G. Radaelli, J.D. Jorgensen, R. Kleb, B.A. Hunter, F.C. Chou y D.C. Johnston, *Phys. Rev. B* 49,9 (1994) 6239
- ⁹ D. Vaknin, J.L. Zarestky, D.C. Johnston, J.E. Schirber y Z. Fisk, *Phys. Rev. B* 49,13 (1994) 9057
- ¹⁰ F.C. Chou y D.C. Johnston, *Phys. Rev. B* 54,1 (1996) 572
- ¹¹ A.R. Moodenbaugh, R.L. Sabatini, Y.W. Xu, J. Ochab y J.G. Huber, *Physica C* 198 (1992) 103
- ¹² J.B. Torrance, Y. Tokura, A.I. Nazzari, A. Bezingue, T.C. Huang y S.S.P. Parkin, *Phys. Rev. Lett.* 61 (1988) 1127
- ¹³ A. R. Moodenbaugh, Y. Xu, M. Suenaga, T.J. Folkerts y R.N. Shelton, *Phys. Rev. B* 38 (1988) 4596
- ¹⁴ J.B. Goodenough y A. Manthiram, *J. Solid State Chem.* 88 (1990) 115
- ¹⁵ J.F. Bringley, S.S. Trail y B.A. Scott, *J. Solid State Chem.* 88 (1990) 590
- ¹⁶ R. D. Shannon y C.T. Prewitt, *Acta Cryst. B* 25 (1969) 925

SEGUNDA PARTE

Capítulo cuarto

Inserción de oxígeno en la estructura de La_2CuO_4 : un punto de partida interesante y controvertido

Los diferentes materiales oxidados $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$	39
Un caso concreto: $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ obtenido por oxidación química a temperatura ambiente. ¿Cómo se ha preparado y caracterizado este material?	42
Estructura y propiedades fisicoquímicas del La_2CuO_4 estequiométrico y del $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ oxidado químicamente: semejanzas y diferencias	43
Algo que merece mayor atención: evolución térmica del $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$	52

Capítulo quinto

Separación de fases inducida en el $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ mediante un tratamiento térmico moderado

¿Cuál es el origen de los <i>dos</i> efectos de pérdida de masa detectados durante el análisis termogravimétrico del material $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$?	55
Diferentes tratamientos isoterms suaves sobre el material $\text{La}_2\text{CuO}_{4.103}$	56
Fases y propiedades de los materiales sometidos a tratamientos isoterms	62

Capítulo sexto

Un paso más en el conocimiento de la evolución térmica del $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$: utilización de la radiación de sincrotrón en experimentos de difracción de rayos-X en tiempo real

¿Cómo puede obtenerse más información sobre el comportamiento del $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ frente a los tratamientos térmicos?	67
Estudio dinámico de la evolución del $\text{La}_2\text{CuO}_{4.103}$ entre temperatura ambiente y 473 K: se confirman las hipótesis	69
Transformación del $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ durante tratamientos isoterms a 413 y 433 K	76
Estudio dinámico de la evolución del $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ durante un enfriamiento controlado	78
Orden del oxígeno extra en la fase $\text{La}_2\text{CuO}_{4.086}$	84

Capítulo séptimo

Una manera sencilla de obtener películas delgadas superconductoras de $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$

¿Porqué no aplicar el método de oxidación química a temperatura ambiente para inducir superconductividad en las películas delgadas de La_2CuO_4 ?	91
Preparación y caracterización de películas superconductoras de $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$	92
Propiedades estructurales y superconductoras de películas de $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$	93
Unos resultados prometedores	100

Capítulo cuarto

Inserción de oxígeno en la estructura de La_2CuO_4 : un punto de partida interesante y controvertido

Los diferentes materiales oxidados $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$

La introducción de un exceso de oxígeno en la estructura del compuesto La_2CuO_4 constituye una de las vías para transformar este material aislante en superconductor. El aumento de la densidad de portadores de carga positivos inducido por este dopaje da lugar a materiales con temperaturas críticas superiores a 40 K, las más elevadas de los superconductores con estructura tipo K_2NiF_4 . El procedimiento empleado tradicionalmente para llevar a cabo la oxidación del La_2CuO_4 implica la combinación de altas temperaturas y altas presiones de oxígeno^{1,2,3}. Sin embargo, la reciente aplicación de métodos de oxidación basados en técnicas electroquímicas^{4,5,6} y químicas^{7,8,9}, encuadrados dentro de la denominada “química suave”, ha proporcionado caminos alternativos que permiten la obtención a temperatura ambiente de $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ superconductor.

La estructura y las propiedades fisicoquímicas de los materiales oxidados dependen en gran medida de las condiciones de síntesis empleadas, ya que éstas determinan el exceso de oxígeno que se introduce en la estructura. En general, la cantidad de oxígeno extra insertado mediante las técnicas de oxidación química o electroquímica es mayor que la que se alcanza empleando alta presión de oxígeno¹⁻⁹. Por otro lado, Radaelli y col.¹⁰ apuntan que, dado que las oxidaciones por procedimientos de “química suave” tienen lugar a temperatura baja, las fases resultantes podrían ser metaestables, mientras que las obtenidas por tratamiento a alta temperatura y alta presión de oxígeno podrían estar más próximas al equilibrio. La gran variedad de materiales oxigenados obtenidos en condiciones tan diferentes puede ser la causa de la controversia existente en relación con el “diagrama de fases” del $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$. De hecho, aunque la estructura *O* del La_2CuO_4 estequiométrico a temperatura ambiente fue resuelta en 1977 por Grande y col.¹¹ empleando el grupo espacial ortorrómbico *Bmab*, la estructura de la(s) fase(s) presente(s) en los materiales oxidados $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ no está, ni mucho menos, clara. Únicamente parece bien establecido que el exceso de oxígeno se localiza en sitios intersticiales entre dos planos LaO adyacentes. En dicha posición, el oxígeno extra presenta una “doble” coordinación tetraédrica, rodeado por cuatro átomos de La y cuatro átomos de O ^{12,13}, siendo éstos los ápices de los octaedros CuO_6 . Exceptuando este punto, los diferentes estudios discrepan en cuanto a la descripción estructural de los materiales oxidados.

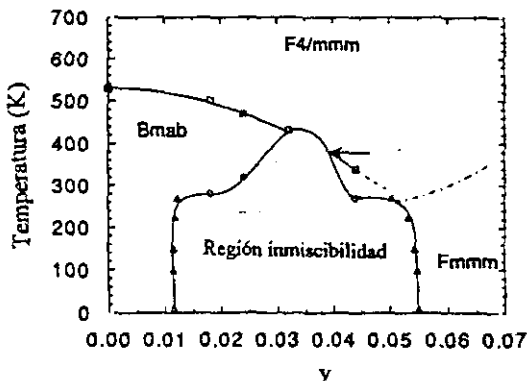
Así, los estudios realizados mediante difracción de neutrones y de rayos-X de sincrotrón sobre muestras policristalinas $\text{La}_2\text{CuO}_{4.03}$ oxidadas a alta presión de oxígeno, revelan que el material, de estructura ortorrómbica $Bmab$, experimenta una separación de fases reversible a baja temperatura, por debajo de 320 K^{14} o 290 K^{15} , según diferentes autores. Las dos fases resultantes tienen distinto contenido de oxígeno: $y_1 \sim 0.01$ e $y_2 \sim 0.08$ a 200 K^{16} . La fase pobre en oxígeno es el material estequiométrico no superconductor La_2CuO_4 , con simetría ortorrómbica $Bmab$, que presenta un orden antiferromagnético de largo alcance por debajo de una temperatura $T_N \sim 250\text{ K}$. En cuanto a la fase rica en oxígeno, su estructura se ha descrito con el grupo espacial ortorrómbico $Fmmm$, tiene comportamiento metálico y es superconductora con $T_c \sim 34\text{-}38\text{ K}$. Sin embargo, existen estudios de difracción de neutrones sobre monocristal oxidado $\text{La}_2\text{CuO}_{4.032}^{12,13,17}$, de composición pues similar a las muestras policristalinas arriba señaladas, que indican que la separación de fases ocurre por debajo de 270 K y que ambas fases resultantes, con estequiometrías de oxígeno $y_1 \sim 0$ e $y_2 \sim 0.048$ a 15 K , se describen mejor empleando el grupo espacial $Bmab$. Asimismo, se obtienen resultados diferentes a partir de los análisis realizados mediante resonancia magnética nuclear (RMN) y resonancia de cuadrupolo nuclear (RQN) sobre monocristales de fórmula $\text{La}_2\text{CuO}_{4.03}$ obtenidos igualmente a alta presión de oxígeno: estos estudios muestran que, por debajo de 200 K , la estequiometría de oxígeno de las fases que resultan de la separación es $y_1 \sim 0.01$ e $y_2 \sim 0.06^{18}$.

Respecto a la síntesis mediante oxidación electroquímica a temperatura ambiente, diversas investigaciones indican que se pueden preparar materiales oxidados $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ homogéneos, tanto policristalinos como monocristalinos, con un contenido de oxígeno extra controlado y variable en un amplio intervalo de composición hasta $y \sim 0.12$. Los estudios iniciales sugerían que todos estos materiales eran monofásicos a temperatura ambiente^{4,5,6}, lo que implicaría la existencia de una disolución sólida continua; sin embargo, estudios recientes por difracción de neutrones contradicen estos resultados^{10,19,20}, proponiéndose en ellos que los materiales $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ oxidados electroquímicamente presentan una "zona de inmiscibilidad" cuando el exceso de oxígeno se encuentra en el rango $0.010 \leq y \leq 0.055$. Dentro de esta región y por debajo de cierta temperatura T_{PS} , comprendida entre $280\text{-}420\text{ K}$ y dependiente del contenido de oxígeno, las muestras se descomponen en La_2CuO_4 estequiométrico no superconductor y de estructura ortorrómbica $Bmab$, y en una fase rica en oxígeno, superconductora y de estructura ortorrómbica $Fmmm$. Por otra parte, los materiales $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ con $0.055 \leq y \leq 0.100$ son monofásicos, con estructura ortorrómbica de simetría $Fmmm$ y no muestran separación

de fases, al menos hasta 10 K. Todos estos materiales oxidados electroquímicamente se transforman en una sola fase de estructura tetragonal con simetría $F4/mmm$ por encima de una temperatura T_i , que marca la transición de la fase O a la fase T y depende del contenido de oxígeno de la muestra (Figura 4.1)¹⁰.

Figura 4.1

Diagrama de fases de $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ donde se muestra la “zona de inmiscibilidad”, según el estudio realizado por Radaelli y col.¹⁰.



Finalmente, se han descrito dos métodos para preparar $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ policristalino empleando agentes químicos oxidantes en medio acuoso y temperaturas muy suaves:

- Takayama-Muromachi y col.^{7,8} han conseguido introducir oxígeno extra en el La_2CuO_4 mediante tratamiento con disoluciones acuosas de KMnO_4 a 323 K. Los materiales obtenidos son mezclas multifásicas que resultan de la descomposición espinodal de la muestra al enfriar a temperatura ambiente desde la temperatura de reacción.
- Schöhlhorn y col.⁹ han preparado materiales oxidados monofásicos tratando el compuesto estequiométrico en disoluciones acuosas de hipobromito sódico a temperatura ambiente.

Existen, por tanto, numerosos estudios detallados de las propiedades estructurales y fisicoquímicas de materiales $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ obtenidos, bien por técnicas de alta presión de oxígeno, bien mediante oxidación electroquímica. Sin embargo, no se han realizado investigaciones similares sobre los materiales preparados por oxidación química.

Dada la enorme influencia que tiene el método de síntesis en las propiedades de estos materiales, resulta interesante conocer con más profundidad los compuestos oxidados químicamente, de manera que se puedan establecer, por un lado, las semejanzas y diferencias entre estos materiales y los obtenidos a través de otras vías y, por otro, las ventajas y los inconvenientes de los diversos procedimientos de oxidación. Estas razones motivaron el presente estudio aunque, como se podrá constatar a lo largo de esta segunda parte de la memoria, los resultados obtenidos han dado pie al desarrollo de otros aspectos de gran interés, considerablemente distantes de los objetivos iniciales.

Un caso concreto: $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ obtenido por oxidación química a temperatura ambiente ¿Cómo se ha preparado y caracterizado este material?

La primera etapa de este trabajo engloba, por tanto, la oxidación homogénea del compuesto La_2CuO_4 policristalino según el método descrito por Schöllhorn y col.⁹, y el estudio posterior de las propiedades estructurales y superconductoras del material obtenido.

El La_2CuO_4 se preparó a partir de los correspondientes óxidos, previamente tratados a 1073K durante 12h, por reacción en estado sólido, en atmósfera de aire a 1273K durante 96 h, realizando moliendas intermedias. A continuación, se llevó a cabo la oxidación química a temperatura ambiente tratando 20 g del material La_2CuO_4 inicial, molido y tamizado ($<100\mu\text{m}$), con una disolución acuosa de hipobromito sódico durante 12h, obtenida adicionando 2ml de Br_2 a 100ml de NaOH 5M a 273K.

Los materiales inicial y oxidado se examinaron mediante difracción de rayos-X de polvo, empleando radiación monocromática Cu-K α . Así fue posible comprobar la ausencia de impurezas y evaluar, en una primera aproximación, las modificaciones estructurales inducidas por la oxidación. Los resultados de este análisis permitieron abordar la segunda vertiente del estudio: la caracterización de la estructura y las propiedades superconductoras.

Así, las muestras policristalinas estequiométrica y oxidada se analizaron mediante difracción de neutrones en el difractómetro de polvo equipado con multidetector del reactor DR3 del Laboratorio Nacional Risø²¹. Los experimentos se realizaron a temperatura ambiente empleando una longitud de onda de 1.070Å. Como portamuestras se utilizó una caña de vanadio de aproximadamente 1 cm de diámetro y 8 cm de longitud. Los datos se recogieron por pasos de 0.05° en el rango angular de 15 a 120°2 θ . El refinamiento de los difractogramas se realizó empleando el método de Rietveld con el programa Fullprof^{22,23}.

Por otra parte, las propiedades superconductoras de estos materiales se estudiaron mediante susceptibilidad magnética AC (AC- χ) en el rango de temperaturas de 5 a 50K. Los experimentos se llevaron a cabo bajo un campo magnético de 0.1 Oe oscilando a una frecuencia de 1000 Hz. La temperatura de transición al estado superconductor (T_c) se determinó por la intersección de dos líneas, la primera trazada desde el punto de mayor pendiente de la curva χ y la segunda como prolongación de la línea $\chi = 0$. La fracción superconductora en volumen (FS) se estimó directamente del valor de la señal de susceptibilidad χ a 5 K.

Por último, la estequiometría de oxígeno se determinó mediante termogravimetría. El análisis se realizó sobre ~80 mg de muestra, empleando un flujo de 65 cc/min de argón (pureza > 99.999%) en el rango de temperatura 373-873K a una velocidad de 10K/min.

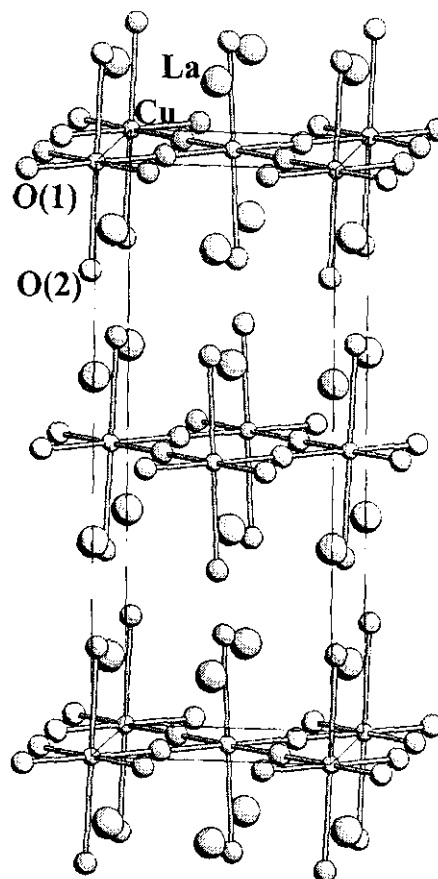
Estructura y propiedades fisicoquímicas del La_2CuO_4 estequiométrico y del $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ oxidado químicamente: semejanzas y diferencias

Como ya se ha mencionado anteriormente, es bien conocido que la estructura del material La_2CuO_4 se puede describir según el modelo de Grande y col.¹¹ empleando el grupo espacial ortorrómbico $Bmab$ ($a_0 < b_0 < c_0$), asignación no estándar del grupo espacial no. 64 $Cmca$ ($a_0 < c_0 < b_0$). Por tanto, los datos de difracción de neutrones del compuesto inicial La_2CuO_4 se han refinado usando dicho modelo. Se ha supuesto que las posiciones de los átomos La y Cu en la estructura están completamente ocupadas, mientras que se ha permitido el refinamiento de las ocupaciones de los sitios de los oxígenos. Los valores refinados de los factores de ocupación de O(1) y O(2) indican que el material es estequiométrico. En la Figura 4.2 se representan esquemáticamente la estructura O y el tipo de posiciones que los átomos ocupan en el grupo espacial $Bmab$.

Figura 4.2

Representación esquemática de la estructura O del material La_2CuO_4 . Los átomos de Cu se encuentran rodeados por seis átomos de oxígeno en configuración octaédrica. El Cu se encuentra en el centro del octaedro CuO_6 : cuatro átomos de oxígeno O(1) se disponen en un plano y otros dos oxígenos O(2) forman los ápices. Se muestran las posiciones ocupadas por los átomos en el grupo espacial $Bmab$, especificando la multiplicidad, el índice de Wyckoff, la simetría puntual y las coordenadas de la primera posición equivalente.

Atomo	Grupo espacial $Bmab$
La	(8f) $m.. 0 y z$
Cu	(4a) $2/m.. 0 0 0$
O(1)	(8e) $.. 2 \frac{1}{4} \frac{1}{4} z$
O(2)	(8f) $m.. 0 y z$



Por otro lado, en la Tabla 4.1 se recogen las constantes de red, los parámetros atómicos y algunos factores de acuerdo obtenidos del refinamiento del diagrama de difracción de neutrones a temperatura ambiente. Finalmente, en la Tabla 4.2 aparece una selección de las principales distancias interatómicas y ángulos de enlace.

Tabla 4.1

Constantes de red, parámetros de posición y ocupación, junto con algunos factores de acuerdo del refinamiento del diagrama de difracción de neutrones de polvo del material La_2CuO_4 a temperatura ambiente. Occ es el factor de ocupación. B_{eq} es el parámetro térmico isotrópico. Las desviaciones estándar se encuentran entre paréntesis como errores en el último dígito significativo; los parámetros en los que no figura la desviación estándar se consideraron fijos.

$$\text{G.E. } Bmab \quad a = 5.3562(2)\text{\AA} \quad b = 5.4024(2)\text{\AA} \quad c = 13.1494(6)\text{\AA}$$

$$R_p = 6.7\% \quad R_{wp} = 8.5\% \quad R_{\text{exp}} = 5.5\% \quad R_B = 4.8\% \quad R_F = 3.6\% \quad \chi^2 = 2.4$$

Atomo	Posición	x/a	y/b	z/c	Occ	B_{eq} (\AA^2)
La	8f (m..)	0	0.0060(6)	0.3610(1)	2	0.33(3)
Cu	4a (2/m..)	0	0	0	1	0.12(3)
O(1)	8e (..2)	0.25	0.25	0.0081(3)	1.99(2)	0.43(5)
O(2)	8f (m..)	0	-0.0332(6)	0.1839(3)	2.01(2)	0.98(6)

Tabla 4.2

Distancias atómicas seleccionadas (\AA) y ángulos de enlace ($^\circ$) calculados a partir de los datos de difracción de neutrones a temperatura ambiente para el material La_2CuO_4 . Las distancias La-O(2) se recogen en el siguiente orden: una distancia interplanar a lo largo de c , dos distancias intraplanares iguales a lo largo de a y dos distancias intraplanares diferentes a lo largo de b . También se muestran las proyecciones sobre el eje c de las distancias La-La y O(2)-O(2) (átomos que pertenecen a dos planos de tipo cloruro sódico, bien adyacentes en el bloque $[\text{LaO-LaO}]$, bien no consecutivos en el bloque $\text{LaO}[\text{CuO}_2]\text{LaO}$).

Cu-O(1)	Cu-O(2)	La-O(1)	La-O(2)
1.9049(2)×4	2.425(4)×2	2.582(3)×2	2.338(4)×1
		2.697(3)×2	2.746(1)×2
			2.558(5)×1
			2.972(5)×1
d [La-La] _c	d [La-La] _c	O(1)-Cu-O(1)	Cu-O(1)-Cu
d [O(2)-O(2)] _c	d [O(2)-O(2)] _c	ángulo	ángulo
en [LaO-LaO]	en LaO[CuO ₂]LaO	de "tijera"	de "plegamiento"
2.9192(2)	3.6555(2)	89.33(1)	173.6(2)
1.7383(2)	4.8363(2)		

En lo que concierne al estudio de la estructura del material $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ oxidado químicamente, se han tenido en cuenta la diversidad de resultados publicados y se han probado diferentes modelos para refinar los datos de difracción de neutrones a temperatura ambiente. Así, se ha considerado tanto la presencia de una fase única^{4-6,12,13,15,17} como la coexistencia de dos fases con diferentes contenidos de oxígeno^{10,14,19}. Además, se han supuesto dos grupos espaciales ortorrómbicos diferentes para la fase rica en oxígeno: *Bmab* and *Fmmm*^{10,12-14,17,19}. La diferencia en cuanto a la descripción de la estructura empleando uno u otro de estos grupos espaciales es muy sutil, ya que está relacionada principalmente con ligeros desplazamientos de los átomos de oxígeno del plano CuO_2 .

En este punto conviene recordar (Figura 2.2) que la distorsión ortorrómbica del La_2CuO_4 es consecuencia de la transición $T(F4/mmm) \Leftrightarrow O(Bmab)$, que tiene lugar al enfriar por debajo de la temperatura $T_i \sim 520 \text{ K}$ ²⁴. Dicha transición está asociada con la inclinación cooperativa de los octaedros $[\text{CuO}_6]$ en torno a la dirección $[100]$. Este mecanismo permite la relajación de la inestabilidad interna generada en la estructura por el desajuste de los enlaces en la interfase $\text{CuO}_2|\text{LaO}$. Puesto que la rotación de los octaedros produce la distorsión del plano basal CuO_2 , son necesarios dos ángulos para describir la nueva geometría (Figuras 2.2 y 4.2): el ángulo de “plegamiento”, que caracteriza su planaridad (valor ideal 180°), y el ángulo de “tijera”, relacionado con la regularidad de la coordinación plano-cuadrada del cobre (valor ideal 90°). En cuanto al $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ oxidado, el oxígeno intersticial reduce la tensión de los planos LaO y alivia la compresión de los planos CuO_2 ²⁵. Entonces, aunque la estructura del $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ oxidado es ortorrómbica a temperatura ambiente, es de esperar que los planos CuO_2 estén menos distorsionados que en el La_2CuO_4 estequiométrico. No es fácil dilucidar si la estructura de este $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ se describe mejor usando el grupo espacial *Bmab* o considerando la simetría *Fmmm*. La asignación del grupo *Bmab* permite que los ángulos de “plegamiento” y de “tijera” difieran de sus valores ideales, mientras que el *Fmmm* requiere que las capas CuO_2 sean planas, pudiendo únicamente el ángulo de “tijera” adoptar valores no ideales. En el diagrama de difracción de neutrones de polvo, la intensidad de ciertos picos ausentes sistemáticamente en el grupo espacial *Fmmm* pero consistentes con la simetría *Bmab*, está directamente asociada con el grado de distorsión, esto es, con el valor del ángulo de “plegamiento” en la capa CuO_2 . Puesto que la distorsión se atenúa al insertar oxígeno extra, la intensidad de esos picos característicos de la simetría *Bmab* disminuye a medida que el ángulo de “plegamiento” se aproxima a 180° , siendo el diagrama progresivamente más semejante al que se obtendría si fuera *Fmmm*.

En el caso presente, el modelo que mejor ajusta los datos experimentales del $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ oxidado químicamente es el que supone que el material es monofásico y de simetría $Bmab$. Esta hipótesis se hace en base a las siguientes observaciones:

- La presencia de las reflexiones (121) y (032), extinciones del grupo espacial $Fmmm$ pero permitidas en el grupo espacial $Bmab$, aunque no estén bien definidas y su intensidad sea muy baja.
- Los factores indicadores de la calidad del ajuste en el refinamiento son sensiblemente mejores para el grupo $Bmab$.
- El plegamiento del plano CuO_2 es menos pronunciado en el material oxidado que en el inicial pero, aún así, el ángulo de “plegamiento” difiere significativamente de 180° , lo que justifica el uso del grupo espacial $Bmab$ en lugar del $Fmmm$.

Así pues, el refinamiento de los datos de difracción de neutrones a temperatura ambiente del $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ oxidado químicamente se ha realizado empleando como modelo inicial el propuesto por Chaillout y col.^{12,13}, suponiendo que el material es monofásico y que su simetría es $Bmab$. Las posiciones de los átomos La y Cu se han considerado totalmente ocupadas. El oxígeno extra O(4) se localiza en la posición intersticial ($\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$, z; $z \sim \frac{1}{4}$), entre dos planos La-O(2), rodeado por cuatro átomos La y cuatro átomos O(2), cada conjunto dispuesto como un tetraedro. La introducción del intersticial O(4) afecta a la coordinación de los vecinos más cercanos, de manera que desplaza algunos de los átomos O(2) hacia las posiciones O(3) (Figura 4.3). El análisis de los datos mediante el método de Rietveld se inició con las posiciones O(4) y O(3) vacías y la posición O(2) completamente ocupada. Tras algunos ciclos de refinamiento, y en base a la evolución observada en los valores de los factores de ocupación de las posiciones y los factores de Debye-Waller de los mencionados oxígenos, se impusieron ciertas restricciones para obtener unos valores de estos parámetros con sentido físico real. Esto es necesario porque a partir de datos de difracción de neutrones de polvo es muy difícil refinar las ocupaciones y los factores térmicos isotrópicos para cantidades tan pequeñas de oxígeno, como es el caso del presente oxígeno intersticial. Por tanto, estos parámetros se han refinado empleando las restricciones: $\text{OccO}(3)=3 \times \text{OccO}(4)$, $\text{OccO}(2)+\text{OccO}(3)=2$ y $B_{\text{eq}}\text{O}(2)=B_{\text{eq}}\text{O}(3)=B_{\text{eq}}\text{O}(4)$. Así, la cantidad de oxígeno intersticial viene dada por el factor de ocupación de la posición O(4), que tras la convergencia del refinamiento es 0.105(14).

La Figura 4.4 muestra el resultado gráfico del refinamiento del diagrama de difracción de neutrones del material $\text{La}_2\text{CuO}_{4.105(14)}$ (datos experimentales, diagrama calculado y diferencia). La Tabla 4.3 resume los parámetros estructurales y algunos

factores de acuerdo del refinamiento y la Tabla 4.4 muestra una selección de distancias interatómicas y de ángulos de enlace.

Figura 4.3

Representación esquemática de la estructura O del material $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$. Los átomos de Cu se encuentran rodeados por seis átomos de oxígeno en configuración octaédrica. El Cu se encuentra en el centro del octaedro CuO_6 ; cuatro átomos de oxígeno $\text{O}(1)$ se disponen en el mismo plano y otros dos oxígenos $\text{O}(2)/\text{O}(3)$ forman los ápices. Parte del oxígeno apical $\text{O}(2)$ es desplazado a las posiciones $\text{O}(3)$ por la inserción del oxígeno intersticial, denominado $\text{O}(4)$. Se muestran los tipos de posiciones ocupadas por los átomos en el grupo espacial $Bmab$, especificando la multiplicidad, el índice de Wyckoff, la simetría puntual y las coordenadas de la primera posición equivalente.

Atomo	Grupo espacial $Bmab$		
La	(8f)	$m..$	$0yz$
Cu	(4a)	$2/m.$	000
O(1)	(8e)	$..2$	$\frac{1}{4}\frac{1}{4}z$
O(2)	(8f)	$m..$	$0yz$
O(3)	(16g)	1	xyz
O(4)	(8e)	$..2$	$\frac{1}{4}\frac{1}{4}z$

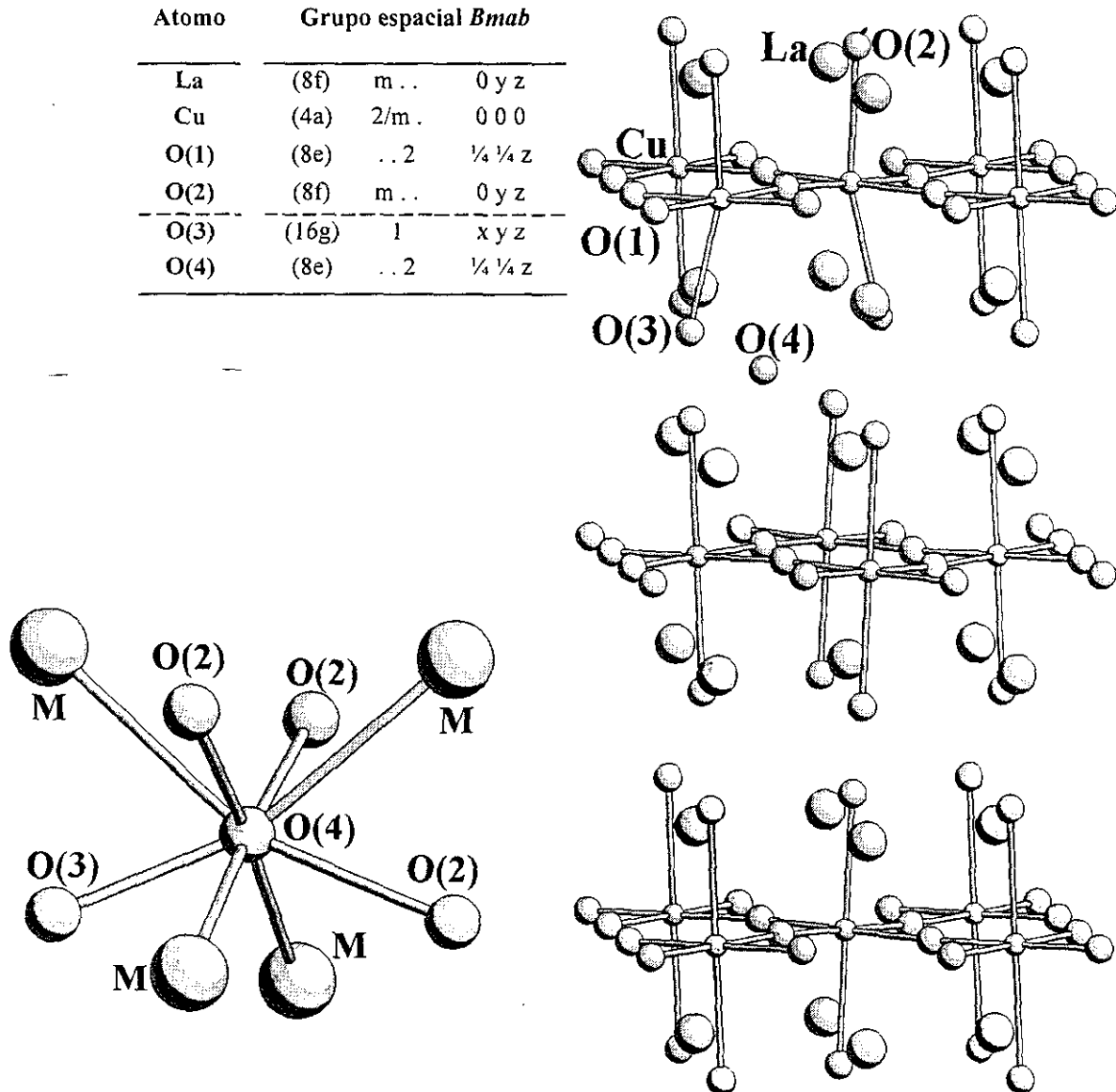


Figura 4.4

Resultados gráficos del refinamiento del diagrama de difracción de neutrones de polvo obtenido a temperatura ambiente para el material $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ oxidado químicamente. Se muestran los diagramas experimental y calculado junto con su diferencia.

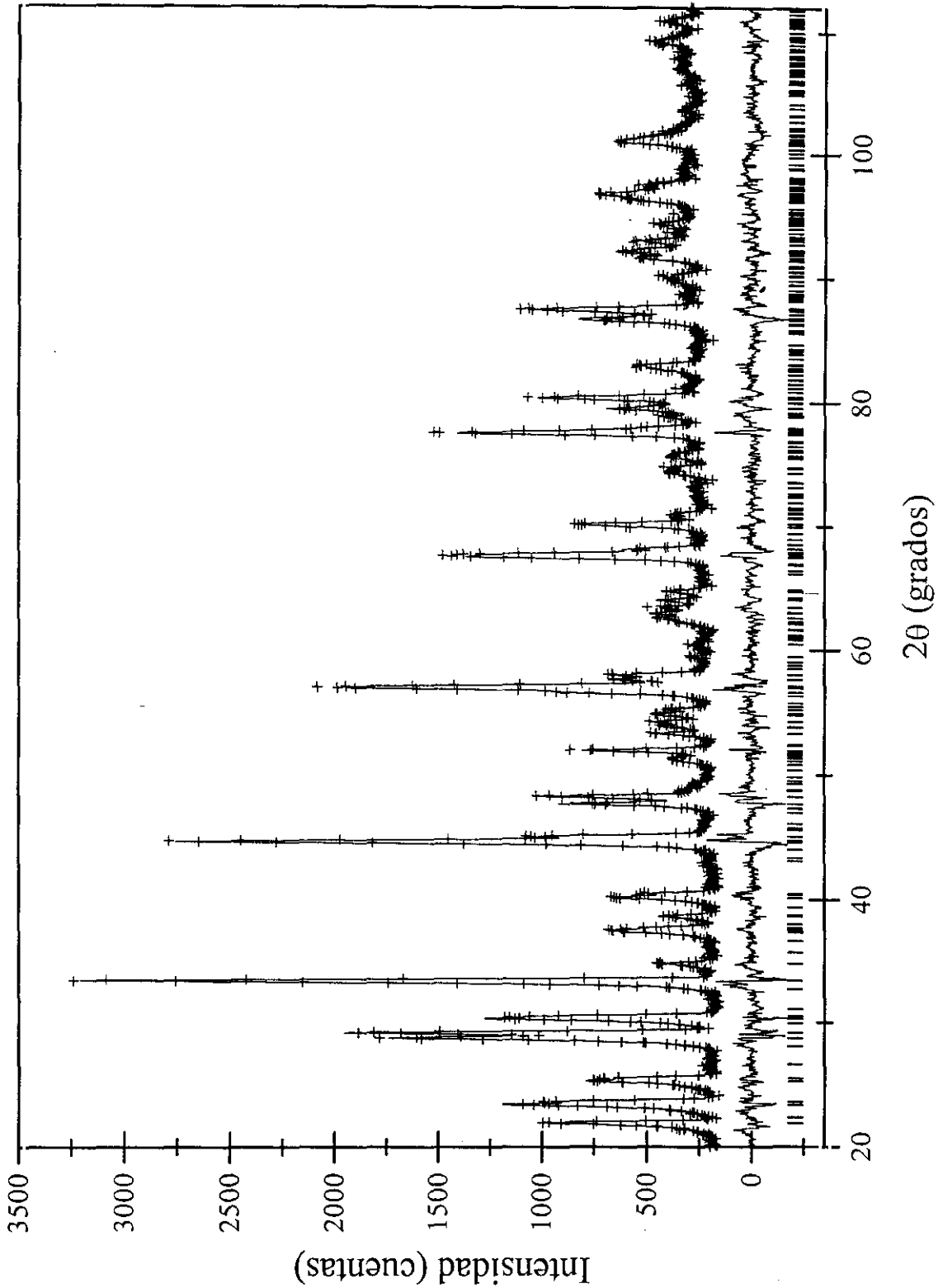


Tabla 4.3

Constantes de red, parámetros de posición y ocupación (grupo espacial $Bmab$), junto con algunos factores de acuerdo del refinamiento del diagrama de difracción de neutrones de polvo obtenido a temperatura ambiente para el material oxidado químicamente $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$. Occ es el factor de ocupación y B_{eq} es el parámetro térmico isotrópico. Estos parámetros para O(2), O(3) y O(4) se han refinado con las siguientes restricciones: $\text{OccO}(3)=3\times\text{OccO}(4)$, $\text{OccO}(2)+\text{OccO}(3) = 2$ y $B_{\text{eqO}(2)} = B_{\text{eqO}(3)} = B_{\text{eqO}(4)}$. Las desviaciones estándar se encuentran entre paréntesis como errores en el último dígito significativo; los parámetros sin desviación estándar fueron fijados.

$$\text{G.E. } Bmab \quad a = 5.3427(3)\text{Å} \quad b = 5.4040(3)\text{Å} \quad c = 13.2124(7)\text{Å}$$

$$R_p = 6.6\% \quad R_{\text{wp}} = 8.4\% \quad R_{\text{exp}} = 4.9\% \quad R_B = 6.7\% \quad R_F = 5.4\% \quad \chi^2 = 2.8$$

Atomo	Posición	x/a	y/b	z/c	Occ	B_{eq} (Å ²)
La	8f (m..)	0	-0.002(1)	0.3597(2)	2	0.49(4)
Cu	4a (2/m..)	0	0	0	1	0.20(7)
O(1)	8e (..2)	0.25	0.25	0.0043(6)	1.99(3)	0.60(7)
O(2)	8f (m..)	0	-0.019(1)	0.1825(4)	1.69(1)	0.93(7)
O(3)	16g (1)	0.029(7)	0.093(5)	0.179(3)	0.31(1)	0.93(7)
O(4)	8e (..2)	0.25	0.25	0.238(6)	0.105(14)	0.93(7)

Tabla 4.4

Distancias atómicas seleccionadas (Å) y ángulos de enlace (°) calculados a partir de los datos de difracción de neutrones a temperatura ambiente para el material $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ oxidado químicamente. Las distancias La-O(2) se recogen en el siguiente orden: una distancia interplanar a lo largo de c, dos distancias intraplanares iguales a lo largo de a y dos distancias intraplanares diferentes a lo largo de b. También se muestran las proyecciones sobre el eje c de las distancias La-La y O(2)-O(2) (átomos que pertenecen a dos planos de tipo cloruro sódico, bien a planos adyacentes en el bloque |LaO-LaO|, bien a planos no consecutivos en el bloque LaO|CuO₂|LaO), que dan una idea de la distorsión del plano La-O(2).

Cu-O(1)	Cu-O(2)	La-O(1)	La-O(2)
1.9006(3)×4	2.417(5)×2	2.607(8)×2 2.697(8)×2	2.340(6)×1 2.733(1)×2 2.669(9)×1 2.851(9)×1
d [La-La] _c d [O(2)-O(2)] _c en LaO-LaO	d [La-La] _c d [O(2)-O(2)] _c en LaO CuO ₂ LaO	O(1)-Cu-O(1) ángulo de "tijera"	Cu-O(1)-Cu ángulo de "plegamiento"
2.8988(4) 1.7836(4)	3.7074(4) 4.8225(5)	89.30(1)	176.6(4)

Por tanto, la presencia de oxígeno intersticial induce una serie de modificaciones importantes en la estructura del $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$.

Así, se observan cambios significativos en el plano CuO_2 , tales como la disminución de la distorsión del ángulo de “plegamiento” y la contracción de la distancia $\text{Cu-O}(1)$. Estos cambios sugieren que el oxígeno extra permite la relajación parcial de la tensión compresiva existente sobre dichos planos.

El plano LaO también se ve afectado. De hecho, en el bloque $|\text{LaO-LaO}|$ la proyección sobre el eje c de la distancia La-La que conecta estos dos planos consecutivos disminuye en la muestra oxidada, mientras que la proyección de la distancia análoga entre dos átomos de $\text{O}(2)$ aumenta. Asimismo, considerando el bloque $\text{LaO}|\text{CuO}_2|\text{LaO}$, es posible observar que la proyección sobre el eje c de la distancia entre dos átomos de La de planos LaO no consecutivos es mayor en el material oxidado, permaneciendo la correspondiente proyección de la distancia entre los átomos $\text{O}(2)$ prácticamente inalterada. Además, los valores de las dos distancias intraplanares diferentes $\text{La-O}(2)$ a lo largo de la dirección b se aproximan a los de las dos distancias iguales $\text{La-O}(2)$ a lo largo de la dirección a . El conjunto de estas modificaciones es indicativo de que la inserción de oxígeno extra entre dos planos LaO adyacentes alivia la distorsión de los mismos.

En cuanto a la variación de la susceptibilidad magnética AC con la temperatura de los materiales $\text{La}_2\text{CuO}_{4(+y)}$ inicial y oxidado, la Figura 4.5 muestra los resultados obtenidos. Como era de esperar, el material estequiométrico no presenta transición al estado superconductor, al menos hasta 5 K. Por otra parte, la muestra oxidada es superconductora, con una $T_c \sim 39\text{K}$ y una FS del 55%, lo que sugiere que el proceso de oxidación química es másico y confirma que el oxígeno intersticial transforma las capas CuO_2 en planos superconductores.

Por último, las estequiometrías de oxígeno de los materiales $\text{La}_2\text{CuO}_{4(+y)}$ inicial y oxidado se han determinado a partir de la pérdida de masa detectada mediante ATG. Los cambios de masa observados en el caso del compuesto inicial son despreciables, por lo que se puede considerar que no contiene oxígeno extra. Sin embargo, el material oxidado experimenta a lo largo del análisis una pérdida de masa en dos etapas, a unas temperaturas de $\sim 433\text{K}$ y $\sim 533\text{K}$ (Figura 4.6). Por consiguiente, tomando como referencia el material inicial, es posible estimar el exceso de oxígeno del material oxidado, que resulta ser $y=0.103(4)$. Ambos resultados están en buen acuerdo con los obtenidos del refinamiento de los datos de difracción de neutrones.

Figura 4.5

Variación de la susceptibilidad magnética AC frente a la temperatura para los materiales $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ inicial [$y = 0.000(4)$] y oxidado químicamente [$y = 0.103(4)$].

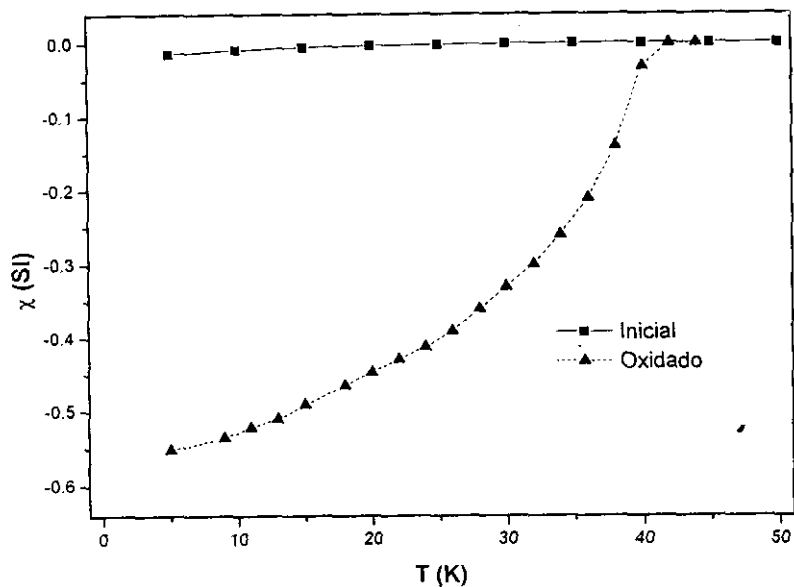
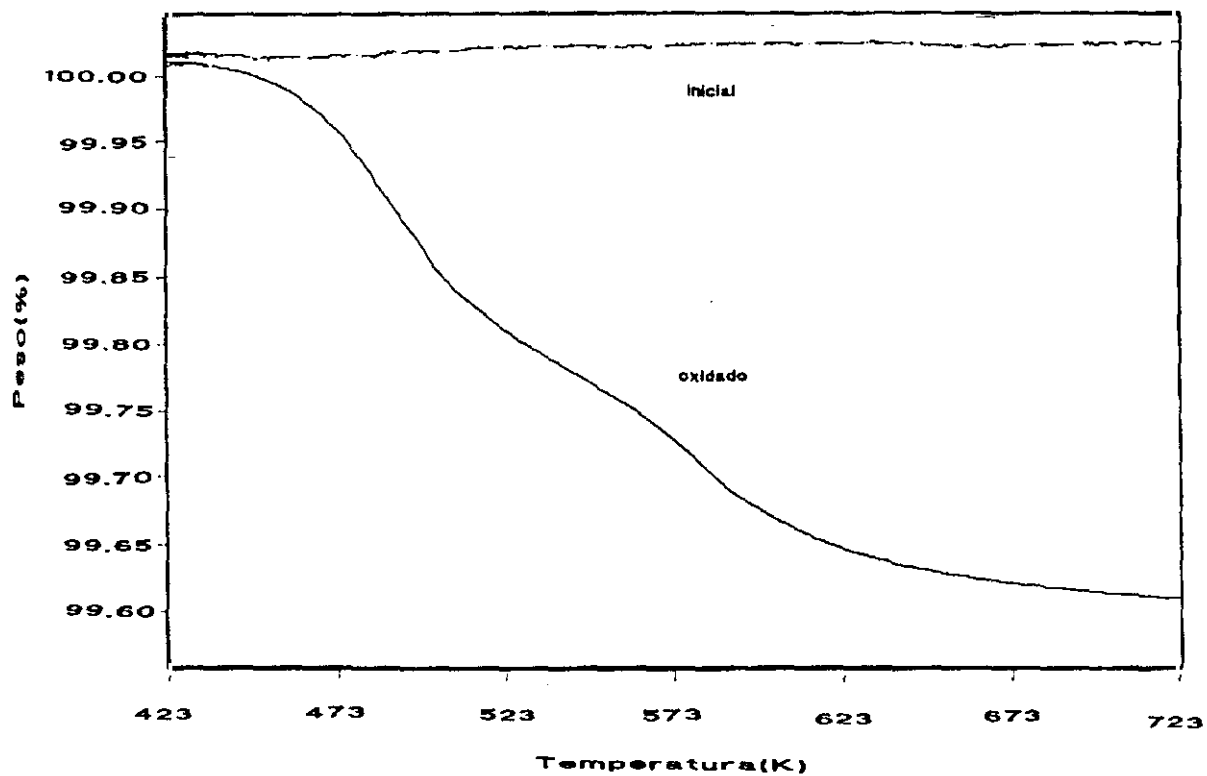


Figura 4.6

Curvas de ATG correspondientes a los materiales $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ inicial [$y = 0.000(4)$] y oxidado químicamente [$y = 0.103(4)$].



Algo que merece mayor atención: evolución térmica del $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$

La estructura del presente material policristalino oxidado $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ se ha refinado pues a partir de datos de difracción de neutrones empleando el grupo espacial $Bmab$ y considerando la presencia de oxígeno intersticial en la posición $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, z; z \sim \frac{1}{4})$. El contenido de oxígeno extra determinado a través del refinamiento de los datos de difracción de neutrones, $y=0.105(14)$, prácticamente coincide con el que se obtiene de la determinación mediante ATG, $y=0.103(4)$. Las modificaciones estructurales observadas en las láminas CuO_2 y los planos LaO son consistentes con la disminución de la distorsión de la estructura y con la alta T_c observada para este material, inducidas ambas por la presencia del oxígeno intersticial.

Sin embargo, existe un aspecto en relación con el material oxidado químicamente que resulta llamativo y permanece sin aclarar. Esto es que, durante el tratamiento térmico realizado en el análisis termogravimétrico del material $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$, se detectan dos pérdidas de masa solapadas. Se pueden señalar diferentes causas probables de este comportamiento. En primer lugar, podría ser debido a la presencia de dos especies diferentes de oxígeno intersticial que interaccionaran de manera distinta con la estructura y que, por tanto, pudieran desprenderse a temperaturas diferentes. Por otro lado, existe la posibilidad de que durante el proceso de tratamiento térmico se forme una fase estable con un contenido definido de oxígeno extra, la cual, al prolongar el calentamiento, acabaría perdiendo el resto del oxígeno intersticial. El esclarecimiento de esta cuestión reviste gran interés, por lo que a continuación será tratada con más profundidad.

- ¹ J. Beille, B. Chevalier, G. Demazeau, F. Deslandes, P. LeJay y J. Provost, *Physica B+C* 146 (1987) 307
- ² G. Demazeau, F. Tresse, T. Plante, B. Chevalier, J. Etourneau, C. Michel, M. Hervieu, B. Raveau, P. Lejay, A. Sulpice y R. Tournier, *Physica C* 153 (1988) 824
- ³ E. Schirber, B. Morosin, R.M. Merrill, P.F. Hlava, E.L. Venturini, J.F. Kubak, P.J. Nigrey, R.J. Baughman y D.S. Ginley, *Physica C* 152 (1988) 121
- ⁴ A. Wattiaux, J.C. Park, E. Marquestaut, J.C. Grenier y M. Pouchard, *C.R. Acad. Sci.* 310 (1990) 1047
- ⁵ J.C. Grenier, A. Wattiaux, N. Lagueyte, J.C. Park, E. Marquestaut, J. Etourneau y M. Pouchard, *Physica C* 173 (1991) 139
- ⁶ J.C. Grenier, N. Lagueyte, A. Wattiaux, J.P. Doumerc, P. Dordor, J. Etourneau, M. Pouchard, J.B. Goodenough y J.S. Zhou, *Physica C* 202 (1992) 209
- ⁷ E. Takayama-Muromachi, T. Sasaki y Y. Matsui, *Physica C* 207 (1993) 97
- ⁸ E. Takayama-Muromachi y A. Navrotsky, *Physica C* 218 (1993) 164
- ⁹ R. Schölnhorn y P. Rudolf, *J.Chem.Soc., Chem.Commun.* (1992) 1158
- ¹⁰ P.G. Radaelli, J.D. Jorgensen, R. Kleb, B.A. Hunter, F.C. Chou y D.C. Johnston, *Phys.Rev. B* 49, 9 (1994) 6239
- ¹¹ V.B. Grande, H. Müller-Buschbaum y M. Schweizer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 428 (1977) 120
- ¹² C. Chaillout, S.W. Cheong, Z. Fisk, M.S. Lehmann, M. Marezio, B. Morosin y J.E. Schirber, *Physica C* 158 (1989) 183
- ¹³ C. Chaillout, J. Chenavas, S.W. Cheong, Z. Fisk, M. Marezio, B. Morosin y J.E. Schirber, *Physica C* 170 (1990) 87
- ¹⁴ J.D. Jorgensen, B. Dabrowski, S. Pei, D.G. Hinks, L.Soderholm, B. Morosin, J.E. Schirber, E.L. Venturini y D.S. Ginley, *Phys.Rev. B* 38 (1988) 11337
- ¹⁵ P. Zolliker, D.E. Cox, J.B. Parise, E.M. McCarron y W.E. Farneth, *Am.Phys.Soc.* 42 (1990) 6332
- ¹⁶ B. Dabrowski, J.D. Jorgensen, D.G. Hinks, S. Pei, D.R. Richards, H.B. Vanfleet y D.L. Decker, *Physica C* 162-164 (1989) 99
- ¹⁷ D.Vaknin, J.L.Zaraestky, D.C.Johnston, J.E.Schirber y Z.Fisk, *Phys.Rev. B* 49 (1994) 9057
- ¹⁸ A.P. Reyes, P.C. Hammel, E.T. Ahrens, J.D. Thompson, P.C. Canfield, Z. Fisk y J.E. Schirber, *J. Phys. Chem. Solids* 54, 10 (1993) 1393

- ¹⁹ P.G. Radaelli, J.D. Jorgensen, A.J. Schultz, B.A. Hunter, J.L. Wagner, F.C. Chou y D.C. Johnston, *Phys.Rev. B* 48, 1 (1993) 499
- ²⁰ F.C. Chou y D.C. Johnston, *Phys. Rev. B* 54, 1 (1996) 572
- ²¹ J.Als-Nielsen, N.H.Andersen, C.Broholm, K.N.Clausen y B.Lebech, *Risø-Report: Risø-M-2720* (Risø National Laboratory, Roskilde, Denmark) (1988) 37
- ²² J. Rodríguez-Carvajal, FULLPROF version 2.4.2 December 1993, ILL
- ²³ J. Rodríguez-Carvajal, *Physica B* 192 (1993) 55
- ²⁴ J.B. Goodenough y A. Manthiram, *J.Solid State Chem.* 88 (1990) 115
- ²⁵ A. Mehta, J. DiCarlo y A. Navrotsky, *J.Solid State Chem.* 101 (1992) 173

Capítulo quinto

Separación de fases inducida en el $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ mediante un tratamiento térmico moderado

¿Cuál es el origen de los *dos* efectos de pérdida de masa detectados durante el análisis termogravimétrico del $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$?

Según se ha observado mediante análisis termogravimétrico, el compuesto $\text{La}_2\text{CuO}_{4.103(4)}$ muestra una pérdida de masa en dos etapas cuando es sometido a un tratamiento térmico (Figura 4.6). Esta meseta de la curva ATG podría ser debida, bien a la formación, durante el calentamiento, de una fase estable con una estequiometría determinada de oxígeno y/o bien a la presencia de dos especies diferentes de oxígeno intersticial que se desprenden a distintas temperaturas^{1,2,3,4}.

En relación con la primera hipótesis, la estabilidad de una fase con un contenido de oxígeno bien definido podría estar relacionada con un ordenamiento especial del oxígeno intersticial. De hecho, la existencia y el origen de las superestructuras en estos materiales oxidados, aunque presumiblemente relacionados con el procedimiento de síntesis^{5,6,7,8,9}, no están aún claros. La formación de superestructuras en el $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ fue propuesta, en principio, para explicar la variación anómala de la distorsión ortorrómbica a medida que aumenta el contenido de oxígeno intersticial de este material⁵. A esta observación se une que el análisis mediante difracción de electrones realizado sobre muestras oxidadas con disoluciones de KMnO_4 a 323K parece mostrar que los oxígenos intersticiales están ordenados de una forma muy complicada⁶. La resolución de la cuestión de la superestructura del $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ se ha abordado mediante difracción de neutrones de monocristal. Empleando esta técnica, Radaelli y col.⁷ proponen una celda de superestructura de dimensiones $10\mathbf{a} \times 10\mathbf{b} \times 6\mathbf{c}$ y, aunque no han desarrollado ningún modelo de ordenamiento de los oxígenos, un estudio posterior de Satt y col.¹⁰ proporciona una posible explicación del orden en el plano \mathbf{ab} . También Crawford y col.⁸, sobre la base de estudios previos en materiales oxidados $\text{La}_2\text{NiO}_{4+y}$ ¹¹, sugirieron un orden parcial del oxígeno intersticial a lo largo del eje \mathbf{c} que daría lugar a diferentes secuencias de apilamiento. Sin embargo, estos autores tampoco encuentran evidencias definitivas para confirmar esta hipótesis en el $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$. Finalmente, Xiong y col.⁹, empleando radiación sincrotrón, concluyen que existe un orden monodimensional del oxígeno intersticial a lo largo del eje \mathbf{c} , cada 6 planos para la composición $\text{La}_2\text{CuO}_{4.045}$ y cada 5 planos en el $\text{La}_2\text{CuO}_{4.055}$.

Respecto a la segunda posibilidad, desde hace tiempo se ha venido considerando la existencia de diferentes especies de oxígeno intersticial que podrían experimentar distintas interacciones con su entorno. Algunos autores sugieren que el oxígeno podría encontrarse en el $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ en dos formas diferentes: ión óxido (O^{2-}) y oxígeno “neutro”, este último formando en la estructura un enlace corto O-O, como en el ión peróxido (O_2^{2-})^{1-4,12,13}. Así, los dos efectos de pérdida de masa solapados podrían ser debidos al desprendimiento del oxígeno neutro, el cual contribuiría a la pérdida de masa pero no doparía los planos CuO_2 , y al desprendimiento del oxígeno que está en la estructura en forma de ión óxido, que no sólo contribuiría a la pérdida de masa, sino que sería también responsable del aumento de la concentración de huecos. Sin embargo, también se han propuesto mecanismos de intercalación de otras especies, como OH^- ¹⁴ o superóxido (O_2^-)^{15,16}.

Por tanto, ya que ni el diagrama de fases del $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ oxidado químicamente es bien conocido, ni se tienen conclusiones claras en lo que concierne a la naturaleza de la especie de oxígeno intersticial presente en la estructura, ninguna de las dos hipótesis puede descartarse inicialmente. Es más, la posibilidad de que durante el tratamiento térmico se forme una fase estable con un contenido bien definido de oxígeno intersticial es compatible con la presencia de diferentes especies de oxígeno.

Diferentes tratamientos isoterms suaves sobre el material $\text{La}_2\text{CuO}_{4.103(4)}$

En un intento de aclarar el origen de las dos pérdidas de masa observadas al calentar el material $\text{La}_2\text{CuO}_{4.103(4)}$, se ha realizado un estudio de las modificaciones que un tratamiento térmico a temperatura moderada induce en su estructura y sus propiedades físicas. Tres fracciones del material oxidado químicamente (5 g) se han tratado en aire a temperaturas próximas a la de inicio de la primera pérdida: a 413 K durante 1 h (muestra A), a 433 K durante 2 h (muestra B) y a 433 K durante 12 h (muestra C).

Con objeto de caracterizar la(s) fase(s) presente(s) en estas muestras oxidadas y posteriormente recocidas en aire, se ha llevado a cabo su análisis por difracción de rayos-X. Los ajustes de los difractogramas indican que las muestras A y B (tratamientos térmicos breves) son mezclas de dos fases ortorrómbicas (denominadas 1 y 2), mientras que la muestra C (recocido más largo) está formada por una única fase ortorrómbica. La Figura 5.1 muestra los refinamientos de los difractogramas de rayos-X correspondientes a los materiales A, B y C (datos experimentales, diagrama calculado y su diferencia), considerando la presencia de una sola fase (Figuras 5.1.a-5.1.c) y la coexistencia de dos fases (Figuras 5.1.d-5.1.f). Además, las proporciones relativas de cada fase en las

muestras A y B se han estimado a partir de los correspondientes factores de escala obtenidos en los refinamientos. El modelo estructural empleado para describir todas estas fases es el mismo que se ha usado previamente para refinar la estructura del material oxidado $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$, ya que es de esperar que las diferencias estructurales entre estas fases con contenidos semejantes de oxígeno intersticial sean muy pequeñas. El empleo del mismo modelo es factible y está justificado debido a que el factor de dispersión del oxígeno para los rayos-X es muy bajo, por lo que ni los pequeños desplazamientos de los átomos de oxígeno en la estructura, ni las ligeras diferencias en los factores de ocupación de las posiciones de los oxígenos se ven reflejadas en estos diagramas de difracción. De hecho, los parámetros atómicos para los materiales $\text{La}_2\text{CuO}_{4.08}$ y $\text{La}_2\text{CuO}_{4.12}$, calculados a partir de datos de difracción de neutrones por Radaelli y col.⁷, son tan parecidos que, sin duda, no sería posible refinarlos adecuadamente a partir de difractogramas de rayos-X convencionales (Tabla 5.1).

Tabla 5.1

Parámetros estructurales refinados de muestras policristalinas $\text{La}_2\text{CuO}_{4.08}$ y $\text{La}_2\text{CuO}_{4.12}$ obtenidos a partir de datos de difracción de neutrones a temperatura ambiente⁷

 $\text{La}_2\text{CuO}_{4.08}$
 $a = 5.35692(4)\text{Å}$ $b = 5.38138(5)\text{Å}$ $c = 13.1966(1)\text{Å}$
 $R_{\text{wp}} = 5.4\%$ $R_{\text{exp}} = 3.4\%$

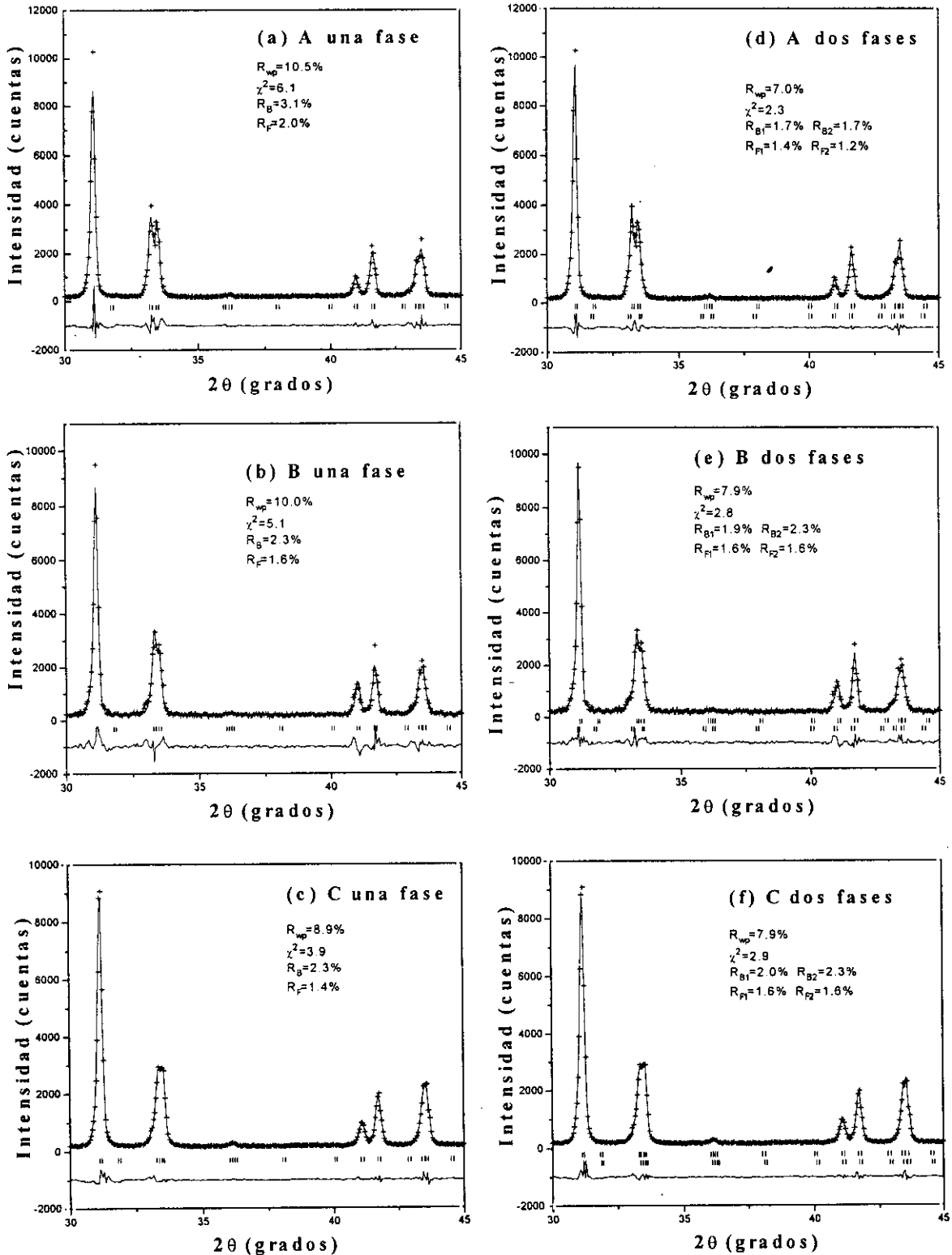
Atomo	x/a	y/b	z/c	Occ	$B_{\text{eq}} (\text{Å}^2)$
La	0	0	0.36050(5)	2	0.50(1)
Cu	0	0	0	1	0.39(2)
O(1)	0.25	0.25	0	2	0.72(2)
O(2)	0.0221(6)	0.022(1)	0.1820(4)	1.72(4)	0.35(5)
O(3)	0.050(3)	0.088(5)	0.191(1)	0.32(1)	1.0
O(4)	0.25	0.25	0.25	0.010(5)	0.7

 $\text{La}_2\text{CuO}_{4.12}$
 $a = 5.33794(8)\text{Å}$ $b = 5.4106(1)\text{Å}$ $c = 13.2155(2)\text{Å}$
 $R_{\text{wp}} = 6.4\%$ $R_{\text{exp}} = 3.5\%$

Atomo	x/a	y/b	z/c	Occ	$B_{\text{eq}} (\text{Å}^2)$
La	0	0	0.3601(1)	2	0.61(3)
Cu	0	0	0	1	0.45(3)
O(1)	0.25	0.25	0	2	0.70(3)
O(2)	0	0.029(1)	0.1820(2)	1.69(4)	0.49(6)
O(3)	0.046(4)	0.124(6)	0.187(2)	0.36(4)	0.7(6)
O(4)	0.25	0.25	0.25	0.031(8)	0.7

Figura 5.1

Resultados gráficos de los refinamientos de los diagramas de difracción de rayos-X correspondientes a las muestras A, B y C, empleando una fase (a, b, c) y dos fases (d, e, f). Se muestran los difractogramas experimental y calculado, así como su diferencia.

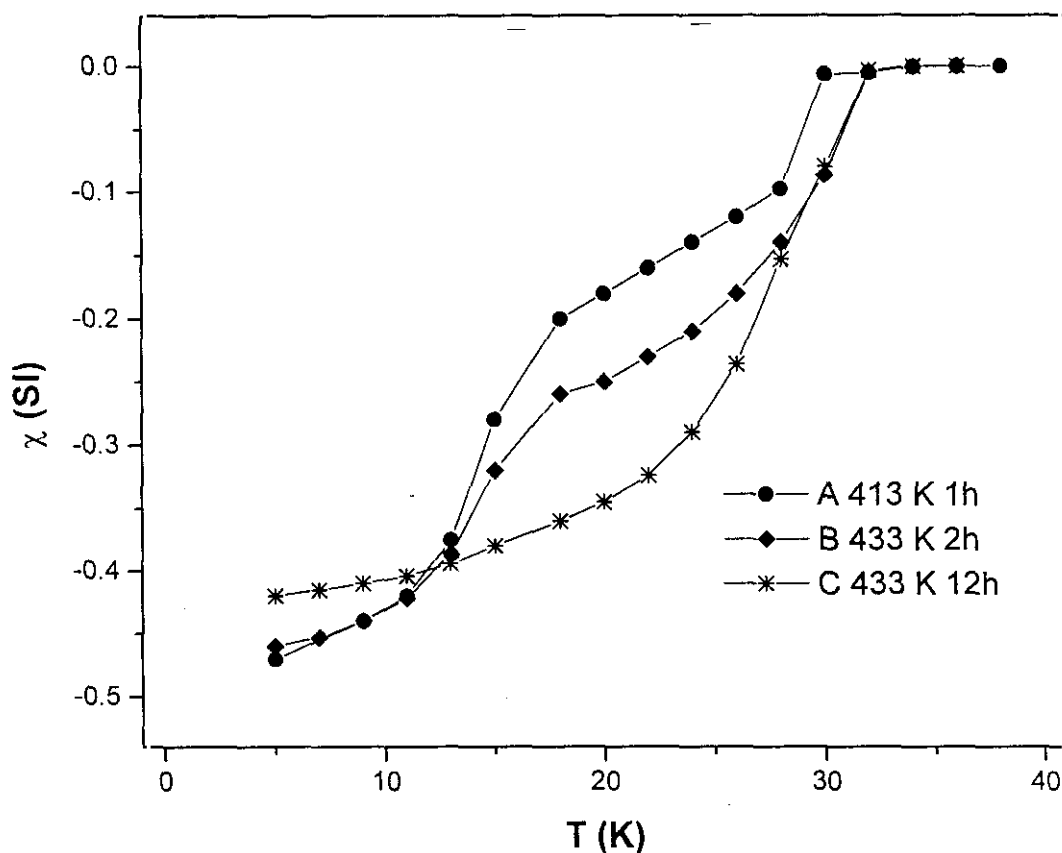


Realizando comparaciones con la información disponible en diversos estudios^{3,7} en base a las dimensiones de los parámetros de celda unidad y a la distorsión ortorrómbica, los contenidos de oxígeno intersticial se han supuesto $y_1=0.08$ para la *Fase 1* e $y_2=0.12$ para la *Fase 2*. Las coordenadas atómicas y los factores térmicos correspondientes a O(1), O(2), O(3) y O(4) en ambas fases, se han fijado a los valores obtenidos del refinamiento de los datos de neutrones del material oxidado de partida. La Tabla 5.2 recoge los parámetros de celda de las diferentes fases y la composición aproximada de cada muestra.

Por otra parte, las propiedades superconductoras de los materiales recocidos en aire se han estudiado mediante susceptibilidad magnética AC (Figura 5.2, Tabla 5.2). Las muestras A y B exhiben dos transiciones con $T_{c1}\sim 30\text{ K}$ y $T_{c2}\sim 17\text{ K}$, lo que indica que coexisten dos fases superconductoras. Por el contrario, en la muestra C sólo se observa una transición a $T_c\sim 30\text{ K}$.

Figura 5.2

Variación de la susceptibilidad magnética AC frente a la temperatura para los materiales A, B y C, obtenidos mediante diferentes tratamientos térmicos del material oxidado químicamente $\text{La}_2\text{CuO}_{4.103(4)}$.



Asimismo, se han realizado análisis termogravimétricos para determinar la cantidad de oxígeno extra que permanece en estas muestras después de los tratamientos térmicos (Figura 5.3, Tabla 5.2). En las curvas ATG de las muestras A y B son evidentes dos procesos de pérdida de masa solapados a temperaturas ~ 443 K y ~ 533 K, similares a los observados en el material completamente oxidado $\text{La}_2\text{CuO}_{4.103(4)}$. Sin embargo, estas dos etapas no se aprecian claramente en el termograma de la muestra C, donde aparece un efecto ancho a ~ 463 K y un ligerísimo cambio de la pendiente de la curva a ~ 600 K. En todos los casos el oxígeno se ha desprendido completamente a ~ 723 K.

Figura 5.3

Curvas de ATG correspondientes a los materiales A, B y C, obtenidos mediante diferentes tratamientos térmicos del material oxidado químicamente $\text{La}_2\text{CuO}_{4.103(4)}$.

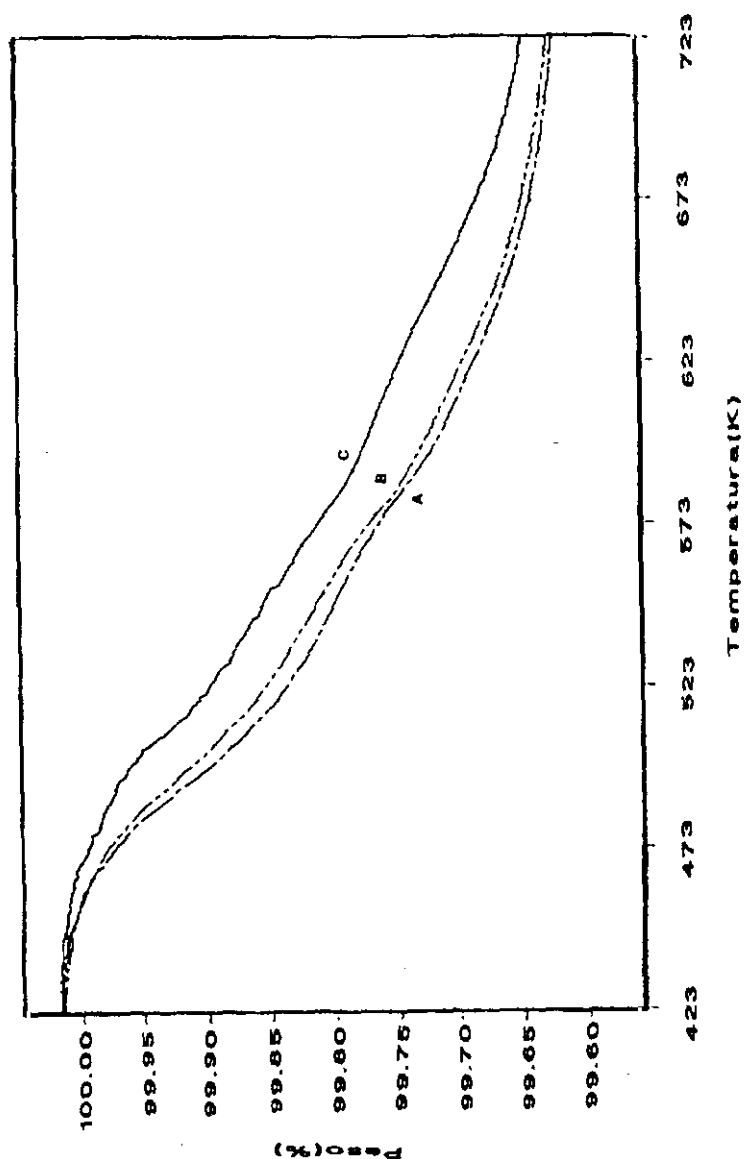


Tabla 5.2

Parámetros reticulares obtenidos del refinamiento de los datos de rayos-X correspondientes a tres fracciones del material oxidado $\text{La}_2\text{CuO}_{4.103(4)}$ sometidas a diferentes tratamientos térmicos (A, B y C). Asimismo, se muestran los parámetros correspondientes a las muestras inicial y oxidada, obtenidos de los refinamientos de los datos de difracción de neutrones. El exceso de oxígeno total de todas las muestras se ha determinado mediante ATG. Las proporciones relativas de las Fases 1 y 2 presentes en las muestras A y B se han calculado a partir de los factores de escala obtenidos en el refinamiento. La estequiometría de oxígeno de las fases componentes de las muestras A y B se ha estimado empleando la "regla de la palanca", en base a los resultados de difracción de rayos-X y ATG. Las temperaturas críticas (T_c) y las fracciones superconductoras (FS) se han obtenido de medidas de susceptibilidad AC.

	Inicial	Oxidado
a (Å)	5.3562(2)	5.3427(3)
b (Å)	5.4024(3)	5.4040(3)
c (Å)	13.1494(6)	13.2124(7)
200(a-b)/(a+b)	0.86	1.14
proporción XRD (%)	100	100
R_B (%)	4.8	6.7
R_F (%)	3.6	5.4
χ^2	2.4	2.8
exceso de oxígeno (ATG) calculado "regla palanca"	0.000(4)	0.103(4)
T_c (K)	-	39
FS (%)	-	55

	413 K 1 h (A)		433 K 2 h (B)		433 K 12 h
	A ₁	A ₂	B ₁	B ₂	C
a (Å)	5.3541(4)	5.345(1)	5.3560(8)	5.353(1)	5.3526(7)
b (Å)	5.3882(4)	5.410(1)	5.3836(8)	5.406(1)	5.3828(7)
c (Å)	13.2097(9)	13.232(2)	13.203(2)	13.231(2)	13.191(1)
200(a-b)/(a+b)	0.63	1.20	0.51	0.99	0.56
proporción XRD (%)	62(3)	38(3)	74(2)	26(2)	100
R_B (%)	1.7	1.7	1.9	2.3	2.3
R_F (%)	1.4	1.2	1.6	1.6	1.4
χ^2		2.3		2.8	3.9
exceso de oxígeno (ATG) calculado "regla palanca"		0.098(4)		0.096(4)	0.086(4)
	0.086(4)	0.118(9)	0.086(4)	0.12(1)	
T_c (K)	28	17	30	17	30
FS (%)	18	29	26	20	42
		47		46	

Fases y propiedades de los materiales sometidos a tratamientos isoterms

Los resultados de los refinamientos de los diagramas de difracción de rayos-X de las muestras A, B y C indican que las muestras A y B son mezclas de dos fases con unos parámetros considerablemente diferentes, mientras que la muestra C parece ser monofásica. La Figura 5.1 muestra los resultados de los ajustes empleando una y dos fases. Los resultados mejoran notablemente cuando se considera la existencia de una segunda fase al ajustar los difractogramas de las muestras A y B. Por el contrario, la introducción de una segunda fase para ajustar el diagrama de rayos-X de la muestra C no mejora el resultado; más aún, los valores refinados de los parámetros de red de la segunda fase son iguales, dentro de los límites de error, a los de la primera. La Tabla 5.2 recoge los parámetros de cada una de las fases y la composición de las muestras, estimada a partir de los factores de escala obtenidos de los refinamientos. Estos resultados revelan que tras breves tratamientos térmicos, es decir, en las muestras A y B, coexisten dos fases (1 y 2), muy diferentes entre sí y muy similares en ambas muestras. Para la *Fase 1* (A_1 y B_1), la ortorrombicidad es menor y el parámetro c es más corto que en el compuesto oxidado de partida, mientras que la *Fase 2* (A_2 y B_2) presenta una ortorrombicidad más alta y un parámetro c más largo que la muestra oxidada inicial. En las muestras A y B la fase mayoritaria es la *Fase 1*, disminuyendo la cantidad de *Fase 2* de la muestra A a la B. Para tratamientos isoterms más prolongados, es decir, en la muestra C, la *Fase 2* no se detecta y, además, es importante mencionar que los parámetros de red refinados de la única fase presente en esta muestra son similares a los correspondientes a las *Fases* A_1 y B_1 .

La cantidad de oxígeno intersticial de estas fases no puede determinarse mediante el refinamiento de los datos de difracción de rayos-X. Sin embargo, teniendo en cuenta los resultados publicados previamente^{5,7}, el contenido de oxígeno intersticial puede inferirse tanto de la variación de la distorsión ortorrómbica de los materiales oxidados $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$, la cual disminuye para $y \leq 0.08$ y aumenta para $y \geq 0.08$ con respecto a la del La_2CuO_4 estequiométrico, como de la elongación que experimenta el parámetro c a medida que el contenido de oxígeno intersticial del material aumenta. En base a los valores de la ortorrombicidad y del parámetro c de las fases presentes en las muestras A, B y C, y de los resultados de los análisis termogravimétricos, que permiten determinar que el contenido de oxígeno extra total de las muestras disminuye ligeramente a medida que aumenta el tiempo de recocido, se ha propuesto la siguiente secuencia para la evolución de las fases a lo largo de los tratamientos isoterms (Tabla 5.2):

Cuando se trata el material $\text{La}_2\text{CuO}_{4.103(4)}$ a una temperatura de 413-433K durante un corto periodo de tiempo (1-2 h), se produce una separación en dos fases: una fase mayoritaria, con un contenido de oxígeno menor que el de la muestra oxidada de partida (*Fase A₁*, de menor ortorrombicidad que La_2CuO_4 y parámetro *c* más corto que $\text{La}_2\text{CuO}_{4.103(4)}$) y una fase minoritaria que contiene un exceso de oxígeno mayor que 0.103(4) (*Fase A₂* de mayor ortorrombicidad y parámetro *c* más largo que $\text{La}_2\text{CuO}_{4.103(4)}$). A medida que el tratamiento térmico se prolonga, el material tiende a perder algo de oxígeno; entonces, es probable que parte del oxígeno extra de la *Fase 2* se pierda y esta fase se transforme en la *Fase 1*. Esto explicaría la disminución del contenido total de oxígeno y el aumento relativo de la *Fase 1* respecto de la *Fase 2* en la muestra B en comparación con la muestra A. Cuando el tratamiento isoterma se extiende aún más (12h), la *Fase 2* ya no se detecta: la muestra C podría ser una única fase similar a *A₁* y *B₁*. Ésto también sugeriría que, a medida que el tiempo de recocido aumenta, la *Fase 2* se transforma en la *Fase 1* por pérdida de parte del exceso de oxígeno.

Con objeto de comprobar si la hipótesis expuesta es correcta, se podrían estimar las estequiometrías de oxígeno aproximadas de estas fases. Ya que la ortorrombicidad y el parámetro *c* de las *Fases A₁, B₁ y C* son muy similares, sus contenidos de oxígeno extra deben ser muy parecidos. Asumiendo que la muestra C es monofásica, sería posible estimar el exceso de oxígeno de las *Fases 1*. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que en el termograma de la muestra C se detecta, aunque muy poco definido, un efecto de pérdida de masa a alta temperatura, lo que podría denotar la presencia de una pequeña cantidad de una segunda fase que no se observa mediante difracción de rayos-X. Entonces, si se supone que la muestra C esta constituida por una única fase para poder estimar su contenido de oxígeno extra a partir de la pérdida total de masa observada en la curva TG correspondiente, se estaría introduciendo un error en el cálculo de la estequiometría de oxígeno de la *Fase 1*. El error que se ha estimado es, no obstante, menor que la incertidumbre asociada a la determinación (± 0.004), por lo que se puede aceptar que el exceso de oxígeno en las *Fases A₁, B₁ y C* viene determinado por el contenido total de oxígeno extra calculado en la curva ATG de la muestra C, esto es, $y_1 \sim 0.086(4)$. Sobre esta base, y considerando las proporciones aproximadas de las *Fases 1 y 2* en las muestras A y B y los contenidos totales de oxígeno de estas muestras, es posible calcular las estequiometrías de las *Fases A₂ y B₂* mediante la “regla de la palanca”. Como se muestra en la Tabla 5.2, el exceso de oxígeno estimado para las *Fases A₂ y B₂* es igual dentro de los márgenes de error, y mayor que el del compuesto de partida completamente

oxidado: $y_2 \sim 0.12(1)$. Por tanto, estos contenidos de oxígeno extra de las *Fases 1 y 2*, respectivamente menor y mayor que $0.103(4)$, están de acuerdo con los esperados según los valores observados de la distorsión ortorrómbica y el parámetro c . Ya que, según estos resultados, la diferencia entre la estequiometría de oxígeno de las *Fases 1 y 2* es considerablemente pequeña, no es probable que se pueda determinar de forma más precisa empleando difracción de neutrones de polvo.

En cuanto a las propiedades superconductoras de estos materiales (Figura 5.2, Tabla 5.2), la observación de dos transiciones a $T_{c1} \sim 30\text{K}$ y $T_{c2} \sim 17\text{K}$ en las muestras A y B concuerda con la observación de dos fases cristalinas diferentes. Además, la muestra C exhibe una única transición a $T_c \sim 30\text{K}$, de acuerdo con la suposición de una sola fase. El paralelismo encontrado entre el aumento progresivo de la cantidad de *Fase 1* a medida que aumenta en tiempo de recocido en las muestras A y B, hasta que en la muestra C es la única fase presente (por difracción de rayos-X), y el continuo aumento en este mismo sentido de la cantidad de fracción superconductora de la fase con $T_{c1} \sim 30\text{K}$ (por susceptibilidad AC) sugiere que, ciertamente, la única fase presente en la muestra C es muy similar a A_1 y B_1 . Esto implica que las *Fases A₂ y B₂* serían responsables de la transición observada a $T_{c2} \sim 17\text{K}$. Este hecho resulta sorprendente, ya que el contenido de oxígeno extra estimado para estas fases es significativamente alto, $\sim 0.12(1)$, y en base a estudios previos sobre materiales con estequiometrías de oxígeno similares⁵⁻⁷ sería de esperar una temperatura crítica más alta ($T_c \sim 40\text{K}$). Sin embargo, la correspondencia existente entre la disminución progresiva de la *Fase 2* en las muestras A y B, hasta que finalmente desaparece en la muestra C, y la disminución continua de la fracción superconductora de la fase con $T_c \sim 17\text{K}$, hasta que deja de detectarse en la muestra C, indican que no es descabellado suponer que sean las *Fases A₂ y B₂* las que experimenten la transición superconductora a 17K . Entonces, la T_c anómalamente baja observada para esta fase rica en oxígeno podría deberse, bien al hecho de que la muestra está sobredopada, o bien a una distribución no homogénea del oxígeno intersticial en el plano **ab**. Teniendo en cuenta estudios anteriores sobre muestras altamente oxigenadas y que exhiben altas T_c 's ($\sim 40\text{K}$)⁵⁻⁷, la última posibilidad parece más probable. De hecho, si se considera que la longitud de coherencia superconductora intraplano es de hasta $\sim 30\text{Å}$ en este cuprato⁸, se puede pensar que las inhomogeneidades en el plano **ab** deterioran las propiedades superconductoras de las muestras $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ ¹⁷. Puesto que la *Fase 2* no sólo resulta de una separación de fases tras un breve tratamiento térmico, sino que está en constante evolución hacia la *Fase 1*, es probable que el oxígeno extra no esté distribuido

homogéneamente. Esto daría lugar a diferencias significativas en la estructura de los planos superconductores CuO_2 en la escala de muy corto alcance, lo que podría provocar la pronunciada disminución de T_c ¹⁷.

Por tanto, la presencia de una meseta en el termograma de la muestra $\text{La}_2\text{CuO}_{4.103(4)}$ parece estar relacionada con la formación de una fase estable de estequiometría de oxígeno definida. La estabilidad de esta fase, de composición estimada $\text{La}_2\text{CuO}_{4.086(4)}$, podría deberse a algún tipo de orden del oxígeno intersticial, similar a las superestructuras a lo largo del eje c encontradas por Xiong y col.⁹ en muestras con contenidos de oxígeno extra $y=0.045, 0.055$. Hay que mencionar que el orden del exceso de oxígeno en estos materiales está asociado a distorsiones ortorrómbicas pequeñas y que tanto el parámetro basal promedio como la deformación ortorrómbica son mínimos en la fase $\text{La}_2\text{CuO}_{4.086(4)}$, lo que sugiere que para esta composición podría existir igualmente algún tipo de superestructura a lo largo del eje c . Considerando que la densidad de oxígenos intersticiales por plano es en este caso la misma que la que proponen Xiong y col.⁹ y que el contenido de oxígeno de la fase es $y \sim 0.086$, se puede sugerir un orden monodimensional del oxígeno intersticial a lo largo del eje c cada 3 planos. Desafortunadamente, no se ha encontrado ninguna evidencia experimental de la presencia de esta superestructura, aunque esto puede ser consecuencia de la relativamente baja calidad de los datos de difracción de rayos-X convencional, insuficiente para detectar peculiaridades estructurales tan sutiles.

Comprobar si existe una superestructura debida al orden de los oxígenos intersticiales en la fase $\text{La}_2\text{CuO}_{4.086(4)}$ y profundizar en el conocimiento de los procesos que tienen lugar a lo largo del tratamiento térmico del material $\text{La}_2\text{CuO}_{4.103(4)}$ son cuestiones cuya resolución exige el concurso de técnicas de caracterización más potentes que las empleadas hasta el momento. Por este motivo se ha abordado el estudio de dichos problemas mediante radiación sincrotrón, estudio que se recoge en el siguiente capítulo.

- ¹ J.B. Torrance, A. Bezingue, A.I. Nazzari, T.C. Huang y S.S.P. Parkin, *Phys.Rev. B* 40 (1989) 8872
- ² J.B. Goodenough y A. Manthiram, *J.Solid State Chem.* 88 (1990) 115
- ³ J.C. Grenier, A. Wattiaux, A. Demourgues, M. Pouchard y P. Hagenmuller, *Solid State Ionics* 63, 5 (1993) 825
- ⁴ A. Mehta, J. DiCarlo y A. Navrotsky, *J.Solid State Chem.* 101 (1992) 173
- ⁵ J.C. Grenier, N. Lagueyte, A. Wattiaux, J.P. Doumerc, P. Dordor, J. Etourneau, M. Pouchard, J.B. Goodenough y J.S. Zhou, *Physica C* 202 (1992) 209
- ⁶ E. Takayama-Muromachi, T. Sasaki y Y. Matsui, *Physica C* 207 (1993) 97
- ⁷ P.G. Radaelli, J.D. Jorgensen, A.J. Schultz, B.A. Hunter, J.L. Wagner, F.C. Chou y D.C. Johnston, *Phys.Rev. B* 48, 1 (1993) 499
- ⁸ M.K.Crawford, R.L.Harlow, E.M.McCarron, N.Herron, W.E.Farneth, W.J.Donahue, B.A.Parkinson y J.Schirber, *J.Phys.Chem.Solids* 56(10) (1995) 1459
- ⁹ X.Xiong, Q.Zhu, Z.G.Li, S.C.Moss, H.H.Feng, P.H.Hor, D.E.Cox, S.Bhavaraju y J.Jacobson, *J. Mater. Res.* 11(9) (1996) 2121
- ¹⁰ B.W. Satt, P.C. Hammel, Z. Fisk, S.W. Cheong, F.C. Chou, D.C. Johnston y J.E. Schirber, *Phys. Rev. B* 52, 21 (1995) 15575
- ¹¹ J.M.Tranquada, Y.Kong, J.E.Lorenzo, D.J.Buttrey, D.E.Rice and V.Sachan, *Phys.Rev.B* 50 (1994) 6340
- ¹² C. Chaillout, S.W. Cheong, Z. Fisk, M.S. Lehmann, M. Marezio, B. Morosin y J.E. Schirber, *Physica C* 158 (1989) 183
- ¹³ C. Chaillout, J. Chenavas, S.W. Cheong, Z. Fisk, M. Marezio, B. Morosin y J.E. Schirber, *Physica C* 170 (1990) 87
- ¹⁴ A. Nemudry, P. Rudolf y R. Schöllhorn, *Chem. Mater.* 8 (1996) 2232
- ¹⁵ N. Casañ-Pastor, P. Gómez-Romero, A. Fuertes, J.M. Navarro, M.J. Sanchís y S. Ondoño, *Physica C* 216 (1993) 478.
- ¹⁶ F.C. Chou, J.H. Cho y D.C. Johnston, *Physica C* 197 (1992) 303
- ¹⁷ S.J.L.Billinge, G.H.Kwei y J.D.Thompson, "Experimental evidence for lattice effects in high-temperature superconductors" en "*Los Alamos Symposium 1993: Strongly correlated electronic materials*", editado por K.Bedell, De. Addison Wesley, N.Y. (U.S.A.), 1994

Capítulo sexto

Un paso más en el conocimiento de la evolución térmica del $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$: utilización de la radiación de sincrotrón en experimentos de difracción de rayos-X en tiempo real

¿Cómo puede obtenerse más información sobre las transformaciones que experimenta el $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ frente a los tratamientos térmicos?

Según lo expuesto en el capítulo anterior, el material $\text{La}_2\text{CuO}_{4.103(4)}$ experimentaría una separación en dos fases al ser sometido a un tratamiento a temperatura moderada (413-433 K), originándose una fase mayoritaria (*Fase 1*) y una fase minoritaria (*Fase 2*) con contenidos de oxígeno extra menor y mayor, respectivamente, que el compuesto oxidado de partida. A medida que se prolonga el tratamiento isoterma, la *Fase 2* perdería parte del oxígeno extra transformándose en la *Fase 1*, ya que ésta es la única que se detecta después de 12 h a 433 K. El exceso de oxígeno estimado y la temperatura crítica asociada a estas fases son $y_1=0.086(4)$ $T_{c1}=30\text{K}$ e $y_2=0.12(1)$ $T_{c2}=17\text{K}$. Considerando la estequiometría de oxígeno, la *Fase 2* presenta una T_c anormalmente baja, lo que podría ser debido a una distribución no homogénea del oxígeno intersticial, ya que esta fase estaría evolucionando hacia la *Fase 1*. De acuerdo con estos resultados, es probable que la meseta observada en la curva ATG del material $\text{La}_2\text{CuO}_{4.103(4)}$ se deba a la formación de una fase estable de composición $\text{La}_2\text{CuO}_{4.086(4)}$ (*Fase 1*). La estabilidad de esta fase podría estar relacionada con el ordenamiento del oxígeno intersticial, probablemente con la formación de una superestructura a lo largo del eje *c*, aunque no se ha encontrado ninguna evidencia de ello.

Con objeto de comprobar, por un lado, si el mecanismo propuesto para la evolución de las fases es correcto y, por otro, si realmente existe orden del oxígeno intersticial, se han diseñado una serie de experimentos en los que se ha empleado difracción de polvo de rayos-X de sincrotrón. Dichos experimentos se han llevado a cabo en la línea B2 del Laboratorio de Radiación Sincrotrón de Hamburgo (HASYLAB), en las instalaciones del Deutsches Elektronen-Synchrotron (DESY). En todos los casos, los materiales en polvo se han fijado con una resina epoxy sobre un portamuestras de silicio monocristalino. En la primera parte del estudio se ha empleado radiación monocromática de longitud de onda 1.1480 Å, obtenida con un cristal monocromador de Ge(111), mientras que para detectar la posible presencia de las reflexiones correspondientes a la superestructura originada por la ordenación del oxígeno extra, se ha usado radiación monocromática de mucha mayor intensidad y longitud de onda 1.5342 Å obtenida mediante un "sollier".

En primer lugar, se ha estudiado detalladamente la muestra oxidada de partida, registrando un difractograma a 298 K en el rango angular de 9.8 a $52^\circ 2\theta$, con un tamaño de paso de $6 \cdot 10^{-3}^\circ 2\theta$ y un monitor de 8000 cuentas. Seguidamente, se ha realizado un estudio dinámico de la evolución del material entre 303 y 473 K, empleando una velocidad de calentamiento de 2 K/min y adquiriendo los difractogramas en modo isoterma cada 10 K, a excepción del intervalo 413 - 433 K, en que se registraron cada 5 K. Los datos se han recogido entre 23.9 y $25.2^\circ 2\theta$, con un tamaño de paso de $6 \cdot 10^{-3}^\circ 2\theta$ y un monitor de 4000 cuentas, lo que permite observar los cambios en los picos de difracción (020) y (200) según se transforman y/o aparecen las diferentes fases que constituyen la muestra, así como determinar los parámetros **a** y **b** de las celdas. Además, a 413 y 433 K se han adquirido difractogramas entre 22 y $33^\circ 2\theta$, con un tamaño de paso de $6 \cdot 10^{-3}^\circ 2\theta$ y un monitor de 8000 cuentas, lo que permite calcular el parámetro **c** de las fases, ya que en este rango aparecen reflexiones (hkl, $l \neq 0$).

Asimismo, sería factible observar la evolución de la muestra en tiempo real registrando series de difractogramas a una temperatura determinada, por lo que se han realizado dos estudios isotermos, el primero de ellos a 413 K durante 250 min y el segundo a 433 K durante 540 min. Los difractogramas se han obtenido entre 23.9 y $25.2^\circ 2\theta$, con un tamaño de paso de $6 \cdot 10^{-3}^\circ 2\theta$ y un monitor de 4000 cuentas.

Para estudiar las posibles transformaciones del material en el curso de un enfriamiento lento (2 K/min), se han recogido series de difractogramas a temperaturas decrecientes desde 413 K y desde 433 K hasta 298 K. En estos casos las condiciones de obtención de datos han sido las mismas que las del experimento de calentamiento: rango angular de 23.9 a $25.2^\circ 2\theta$, tamaño de paso de $6 \cdot 10^{-3}^\circ 2\theta$ y monitor de 4000 cuentas.

Tanto para calcular los parámetros **a**, **b** y **c** de las fases detectadas a partir de las posiciones de las reflexiones que aparecen en el difractograma, como para determinar las proporciones relativas de las fases en la muestra a partir de las intensidades integradas de dichas reflexiones, se ha empleado el programa XRFIT¹. Este último cálculo se ha realizado asumiendo que la cristalinidad de las fases es similar y que, dada su semejanza en cuanto al resto de los aspectos composicionales y estructurales, la intensidad integrada de las reflexiones de cada una de ellas es directamente proporcional a la correspondiente fracción en peso.

Finalmente, para detectar el posible orden de los oxígenos se ha examinado la zona en torno a la posición del pico de paridad mixta (012)². El barrido se ha registrado a 110 K en el rango angular de 18 a $24^\circ 2\theta$, con un tamaño de paso de $0.01^\circ 2\theta$ y un monitor de $3 \cdot 10^7$ cuentas.

Estudio dinámico de la evolución del $\text{La}_2\text{CuO}_{4.103(4)}$ entre temperatura ambiente y 473 K: se confirman las hipótesis

Antes de comenzar el estudio en tiempo real de la transformación que experimenta el $\text{La}_2\text{CuO}_{4.103(4)}$ al ser sometido a un tratamiento térmico moderado, se ha realizado su caracterización a temperatura ambiente. Dado que los datos de difracción de rayos-X de sincrotrón obtenidos tienen mucha más resolución que los datos de difracción de neutrones de que se disponía previamente, ha sido posible descubrir algunos aspectos nuevos sobre esta muestra. Así, a diferencia de lo que refleja el refinamiento de los datos de neutrones, el ajuste del perfil del difractograma de rayos-X de sincrotrón, realizado con el programa Fullprof³, revela que en el $\text{La}_2\text{CuO}_{4.103(4)}$ coexisten dos fases con el mismo parámetro c y diferente distorsión ortorrómbica. El hecho de que la proporción de una de las fases sea mucho mayor, unido a la gran similitud de los parámetros de red de ambas fases, impide diferenciarlas con los datos disponibles de difracción de neutrones; aunque en el difractograma de rayos-X de sincrotrón se distinguen claramente (Figura 6.1).

Figura 6.1.

Resultados gráficos de los refinamientos (difractogramas experimental y calculado y su diferencia) de los diagramas de difracción de polvo a temperatura ambiente del material oxidado $\text{La}_2\text{CuO}_{4.103(4)}$:

(a) Neutrones: refinamiento de una sola fase $a = 5.3427(3)\text{Å}$ $b = 5.4040(3)\text{Å}$ $c = 13.2124(7)\text{Å}$

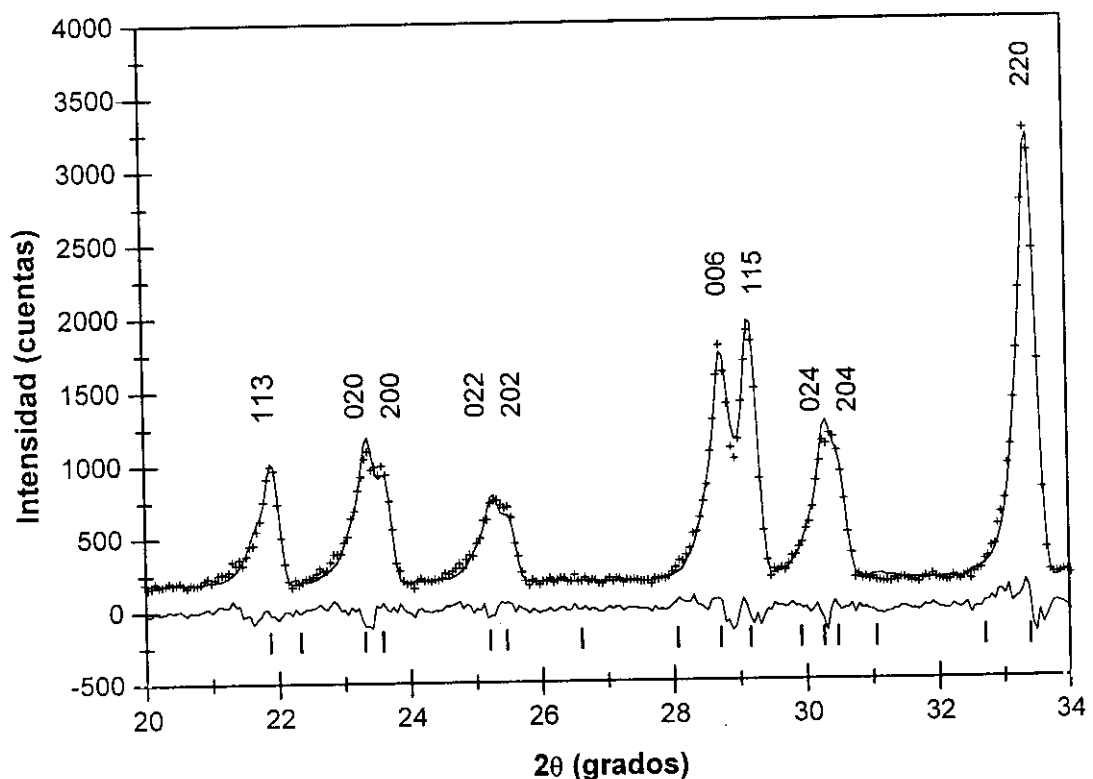
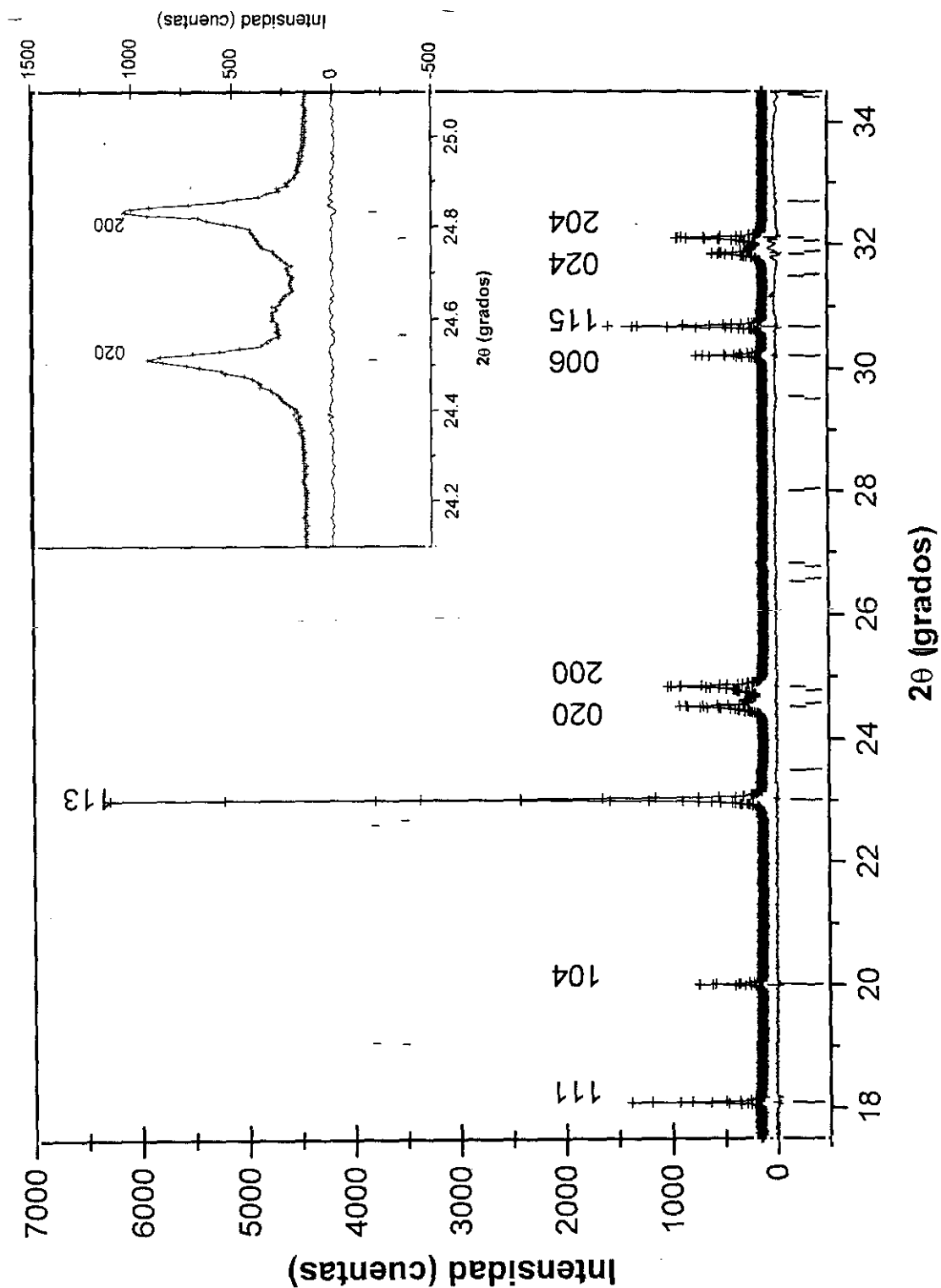


Figura 6.1.

Resultados gráficos de los refinamientos (difractogramas experimental y calculado y su diferencia) de los diagramas de difracción de polvo a temperatura ambiente del material oxidado $\text{La}_2\text{CuO}_{4.103(4)}$:

(b) Rayos-X de sincrotrón: Fase I (15 %): $a = 5.3511(5)\text{Å}$ $b = 5.3852(5)\text{Å}$ $c = 13.215(1)\text{Å}$
 Fase II (85 %): $a = 5.3383(2)\text{Å}$ $b = 5.4078(2)\text{Å}$ $c = 13.2148(5)\text{Å}$



Los picos (020) y (200) del difractograma de neutrones se ajustan con una sólo fase ortorrómbica, y lo mismo ocurre con el pico (006). Sin embargo, en el diagrama de difracción de rayos-X de sincrotrón, entre las reflexiones (020) y (200) de la fase ortorrómbica mayoritaria (85%), que en adelante se denominará *Fase II*, se aprecian otras dos reflexiones de menor intensidad que corresponderían a una fase minoritaria (15%) designada como *Fase I*. La ortorrómbica de la *Fase I* es menos acusada que la de la *Fase II*; no obstante, los parámetros c son de dimensión similar, como puede deducirse de la coincidencia de los picos (006) de ambas fases. Pero las *Fases I* y *II* no sólo presentan el mismo parámetro c , sino también unas dimensiones basales promedio muy semejantes. Esto podría indicar que la característica que las diferencia no es su contenido de oxígeno intersticial, que debe ser prácticamente igual según los anteriores indicadores, sino la distribución del mismo en la estructura. Comparando los resultados que proporcionan las dos técnicas de difracción se concluye que la *Fase I* no se detecta en el difractograma de neutrones, ya que los parámetros de la fase refinada en ese caso corresponden aproximadamente a los de la *Fase II* del refinamiento de los datos de difracción de rayos-X de sincrotrón.

La coexistencia de dos fases con diferentes grados de distorsión ortorrómbica y parámetros c similares en las muestras oxidadas no es tan extraña, puesto que ya ha sido descrita en alguna ocasión. Así, Xiong y col.² han constatado la presencia a 300 K de una fase tetragonal minoritaria en el seno de una fase ortorrómbica, ambas con el mismo parámetro c , en una muestra oxidada de estequiometría $\text{La}_2\text{CuO}_{4.045}$. Basándose en la igualdad de los parámetros c , estos autores sugieren que la fase tetragonal está correlacionada con la fase ortorrómbica y puede, dependiendo de la temperatura, transformarse en ella; de hecho, al enfriar la muestra lentamente, la fase tetragonal desaparece a 220 K.

Una vez conocidas las características de la muestra oxidada de partida se puede afrontar el estudio de la transformación que experimenta al aumentar la temperatura. Para ello se ha adquirido una serie de difractogramas entre 23.9 y $25.2^\circ 2\theta$ (Figura 6.2) a lo largo de un calentamiento a una velocidad de 2 K/min en el rango 298-473 K. Del ajuste de los picos (020) y (200) se han determinado los parámetros basales y la proporción de las fases presentes. Por otra parte, a 413 y 433 K se han obtenido difractogramas en el rango angular 22 - $33^\circ 2\theta$, lo que ha permitido calcular los parámetros c de las fases a dichas temperaturas. En la Figura 6.3 se muestran las variaciones de las constantes de red y de las proporciones de las *Fases I* y *II* a lo largo del tratamiento térmico.

Figura 6.2.

Difractogramas de rayos-X de sincrotrón de la muestra $\text{La}_2\text{CuO}_{4.103(4)}$ obtenidos entre 298 y 473 K.

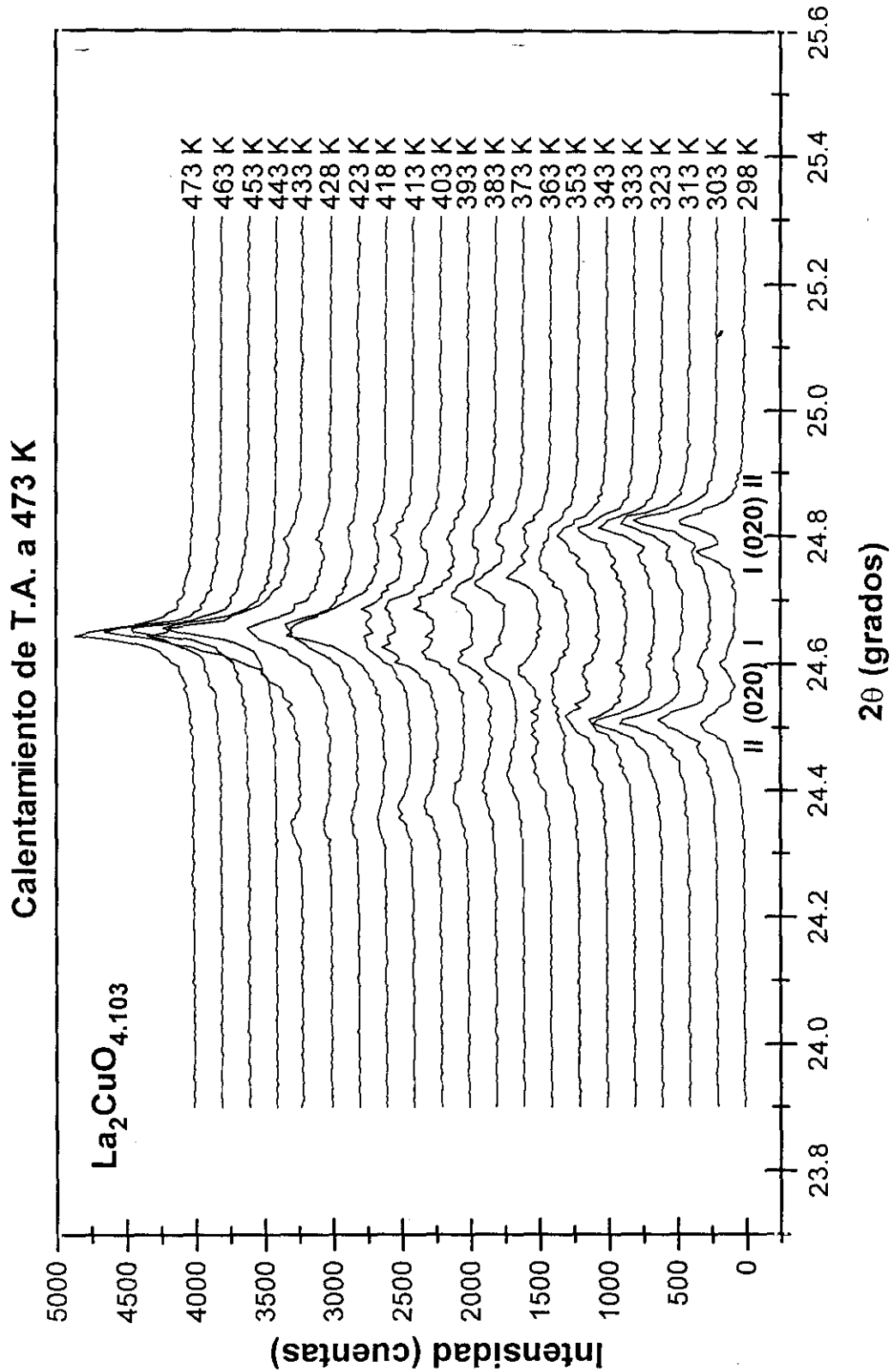
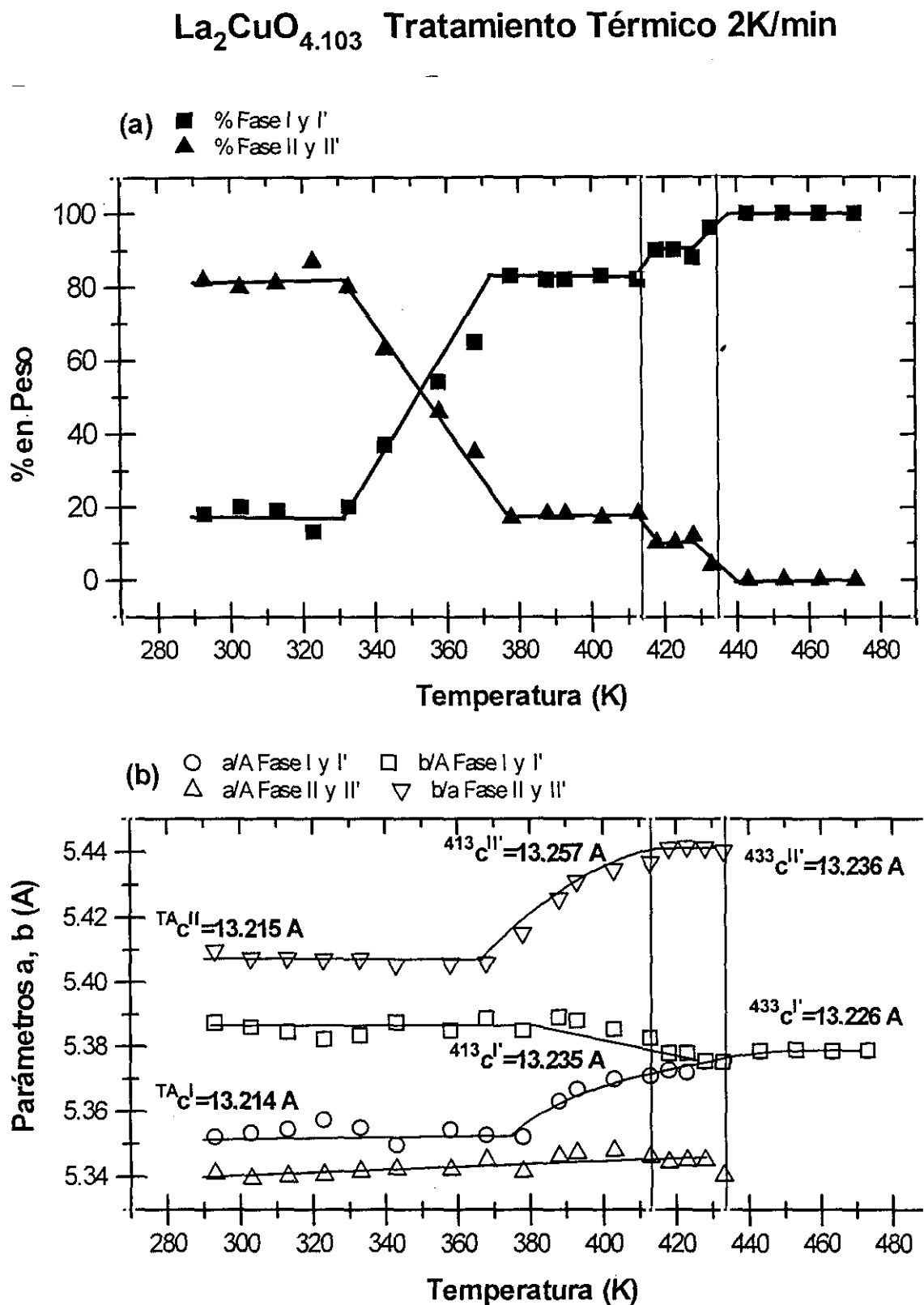


Figura 6.3.

Evolución de la relación de fases (a) y de los parámetros de red de las fases presentes (b) durante el tratamiento térmico de la muestra oxidada $\text{La}_2\text{CuO}_{4.103(4)}$.



En la situación inicial a 298 K, la muestra oxidada $\text{La}_2\text{CuO}_{4.103(4)}$ presenta dos fases, la *Fase I* (15%) y la *Fase II* (85%), cuyos contenidos de oxígeno intersticial se pueden considerar iguales a pesar de su diferente distorsión ortorrómbica. En el rango de temperatura 298-320 K, ni la proporción de las fases de la muestra, ni los parámetros de red de dichas fases se modifican (Figuras 6.2 y 6.3). Sin embargo, a partir de 330 K, se detecta una inversión de la composición de la muestra: la cantidad de *Fase II* presente tiende a disminuir mientras que la de *Fase I* aumenta, hasta que a 370 K las proporciones relativas son 15% y 85%, respectivamente. No obstante, en este intervalo de temperatura los parámetros de red de ambas fases permanecen constantes, por lo que cabe pensar que tiene lugar una transición de fase que no conlleva ni pérdida neta de oxígeno intersticial ni segregación de éste a una de las fases, ya que cualquiera de estos procesos provocaría una variación de las dimensiones de las celdas. Por el contrario, entre 370 K y 413 K la proporción de las fases permanece inalterada y los parámetros experimentan una variación notable: la ortorrómbica de la *Fase II* aumenta drásticamente, al igual que su eje *c* (0.32%), mientras que la distorsión ortorrómbica de la *Fase I* se hace cada vez menor y, en este caso, el aumento del parámetro *c* (0.16%) puede deberse sólo a un efecto de dilatación térmica. Este comportamiento indica que en el rango de temperatura 370 - 413 K, independientemente de que exista o no una pérdida neta de oxígeno, se produce una redistribución del oxígeno intersticial: la *Fase I* pierde parte del oxígeno extra, el cual se incorpora a la *Fase II*. Tras este proceso, el exceso de oxígeno de las que en adelante se denominan *Fases I'* y *II'* es, respectivamente, menor y mayor que en la muestra de partida. Continuando el calentamiento, entre 413 K y 433 K la composición de la muestra cambia: la *Fase II'* tiende a desaparecer en favor de la *Fase I'*. Esta evolución se puede interpretar como una pérdida neta de oxígeno intersticial de la *Fase II'*, que se transformaría en *Fase I'*. También la *Fase I'* experimenta una pequeña pérdida de oxígeno, ya que a 433 K el parámetro *c* es ligeramente más corto que a 413 K. Por otra parte, aunque no se observan modificaciones importantes en los parámetros basales de las fases, se produce la disminución progresiva de la ortorrómbica de la *Fase I'* y, finalmente, la transición $O \Rightarrow T$ (la estructura ortorrómbica se transforma en tetragonal). Por último, a lo largo del tratamiento desde 433 K hasta 473 K la *Fase II'* desaparece totalmente, manteniéndose constantes los parámetros de red de la *Fase I'*.

El mecanismo de la separación de fases y la formación de una fase estable con una estequiometría de oxígeno definida que, según se ha propuesto en el capítulo anterior, experimentaría el material $\text{La}_2\text{CuO}_{4.103(4)}$ al ser sometido a un tratamiento térmico suave, coincide en numerosos puntos con la evolución que se deduce del estudio dinámico realizado.

De hecho, las *Fases 1* y *2* descritas previamente se corresponden con las *Fases I'* y *II'* del presente estudio y el camino sugerido para la transformación del material no difiere en líneas generales del que se observa en la realidad. Este mecanismo de evolución de fases puede esquematizarse según las siguientes etapas:

- A 298 K coexisten dos fases íntimamente relacionadas en la muestra $\text{La}_2\text{CuO}_{4.103(4)}$ obtenida por oxidación química. Dichas fases, *I* (15%) y *II* (85%), tendrían igual contenido de oxígeno extra y sólo la distribución de éste en la estructura sería diferente. Esta consideración se basa en que, aunque las fases presentan distinto grado de ortorrómbicidad, los parámetros basales promedio y las dimensiones del eje *c* son muy similares. La caracterización previa de esta muestra por difracción de neutrones no había permitido detectar la *Fase I*.
- Entre 330 y 370 K se produce una inversión de las proporciones relativas de las fases en la muestra sin que varíen los parámetros de red: la *Fase II* se transforma parcialmente en *Fase I*, llegando a ser las proporciones respectivas 15% y 85%. Esto puede ser consecuencia del reordenamiento del oxígeno intersticial para adoptar una estructura más estable o menos distorsionada al aumentar la temperatura, lo que recuerda a la transición $O \Rightarrow T$.
- En el rango de temperatura 370-413 K, aunque la proporción relativa de las fases permanece constante, la evolución de los parámetros de red sugiere que se produce la migración de parte del oxígeno intersticial de la *Fase I* a la *Fase II*. Las *Fases I'* y *II'* resultantes tendrían contenidos de oxígeno inferior y superior, respectivamente, a la muestra inicial. Esta es la situación final que alcanzaba la denominada muestra A del capítulo anterior, y que daba pie a proponer que el material $\text{La}_2\text{CuO}_{4.103(4)}$ (que, de acuerdo con el refinamiento de los datos de difracción de neutrones, se suponía monofásico) experimentaba una separación en dos fases: la *Fase 1* con menor contenido de oxígeno extra que el material de partida, y la *Fase 2*, con un exceso de oxígeno mayor que el material de partida.
- A lo largo del calentamiento entre 413 K y 433 K los parámetros reticulares de las fases no sufren cambios importantes. No obstante, a 433 K la *Fase I'* experimenta la transición $O \Rightarrow T$ y su parámetro *c* es ligeramente más corto que a 413 K, lo que denota una pequeña pérdida de oxígeno. Además, la disminución progresiva de la cantidad de *Fase II'* sugiere la transformación de dicha fase en la *Fase I'* por pérdida neta de oxígeno intersticial.
- Por último, a partir de 433 K la *Fase II'* desaparece y la única fase detectada hasta 473 K es la *Fase I'*, que sería la fase estable con estequiometría de oxígeno bien definida $\text{La}_2\text{CuO}_{4.086(4)}$ propuesta de acuerdo con los resultados obtenidos en los experimentos descritos en el capítulo anterior (muestra C).

Transformación del $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ durante tratamientos isoterms a 413 y 433 K

Completado el estudio dinámico, las transformaciones de la muestra en torno a 413 K y 433 K siguen resultando llamativas. Los experimentos por difracción de rayos-X convencional descritos en el capítulo anterior revelan cómo es el material cuando ha sido tratado a estas temperaturas durante cierto tiempo, pero no cómo se ha producido su transformación. Para conocer este aspecto se ha estudiado la evolución del $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ en tiempo real, registrando series de difractogramas durante tratamientos isoterms a las citadas temperaturas.

Así, a 413 K coexisten dos fases en la muestra, resultado de la redistribución del oxígeno intersticial: la *Fase I'* (85%), con contenido de oxígeno extra $y < 0.103$ y parámetros $a = 5.3725(3) \text{ \AA}$, $b = 5.3849(3) \text{ \AA}$, $c = 13.235(1) \text{ \AA}$, y la *Fase II'* (15%), con un exceso de oxígeno $y > 0.103$ y constantes de red $a = 5.3477(3) \text{ \AA}$, $b = 5.4402(3) \text{ \AA}$, $c = 13.257(1) \text{ \AA}$. En la Figura 6.4 aparecen los difractogramas correspondientes a distintos momentos a lo largo del tratamiento de 250 min a 413 K. El ajuste de los picos de difracción revela que tanto la proporción relativa de las fases como sus parámetros se mantienen prácticamente constantes.

Por otra parte, a 433 K se ha producido la casi total transformación de la *Fase II'* en la *Fase I'* por pérdida neta de oxígeno, y esta última fase experimenta la transición $O \Rightarrow T$. Al inicio del tratamiento isotermo a 433 K, la composición de la muestra es: *Fase I'* (95%) de simetría tetragonal y celda $a = 5.3747(3) \text{ \AA}$, $c = 13.2259(5) \text{ \AA}$, y *Fase II'* (5%) con parámetros $a = 5.3411(7) \text{ \AA}$, $b = 5.4378(8) \text{ \AA}$, $c = 13.236(1) \text{ \AA}$. En este caso existe una evolución clara de la muestra, como se observa en los difractogramas adquiridos a lo largo del experimento (Figura 6.5). Tras 180 min a 433 K, la *Fase II'* casi ha desaparecido y transcurridos 270 min no se detecta. Por otra parte, la *Fase I'* experimenta una ligera pérdida de oxígeno desde el comienzo del tratamiento hasta 270 min, como denotan la expansión de los parámetros basales y la contracción del eje c , aunque ambas modificaciones sean de poca importancia. Durante el resto del estudio (540 min) los parámetros se mantienen constantes, por lo que la *Fase I'* sería la fase estable con estequiometría de oxígeno definida, cuya existencia se había propuesto.

Por tanto, estos experimentos revelan cómo se ha producido la transformación en las muestras estudiadas previamente por difracción de rayos-X convencional. Es importante señalar que las características de las muestras A (bifásica) y C (monofásica), obtenidas por enfriamiento rápido tras tratamientos isoterms a 413 K y 433 K, coinciden perfectamente con las de las muestras resultantes de los tratamientos isoterms estudiados en tiempo real. No obstante, ¿se observaría el mismo resultado final si, inmediatamente después de alcanzadas estas temperaturas, la muestra se somete a un enfriamiento lento y controlado?

Figura 6.4.

Difractogramas de rayos-X de sincrotrón de la muestra $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ obtenidos durante el tratamiento isoterma a 413 K.

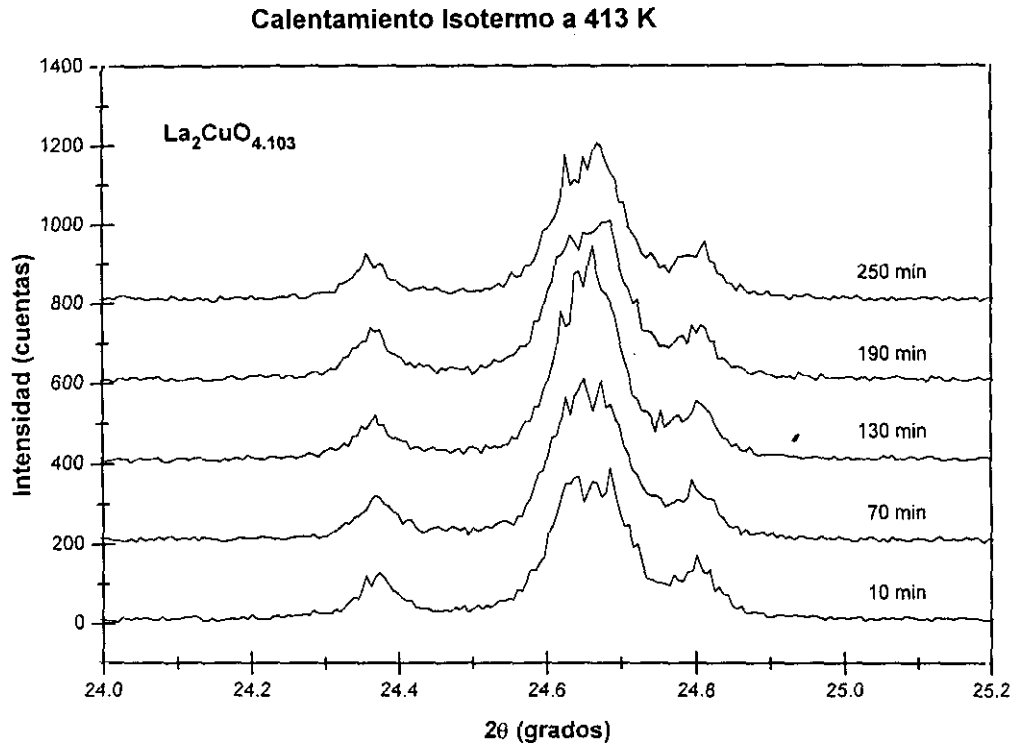
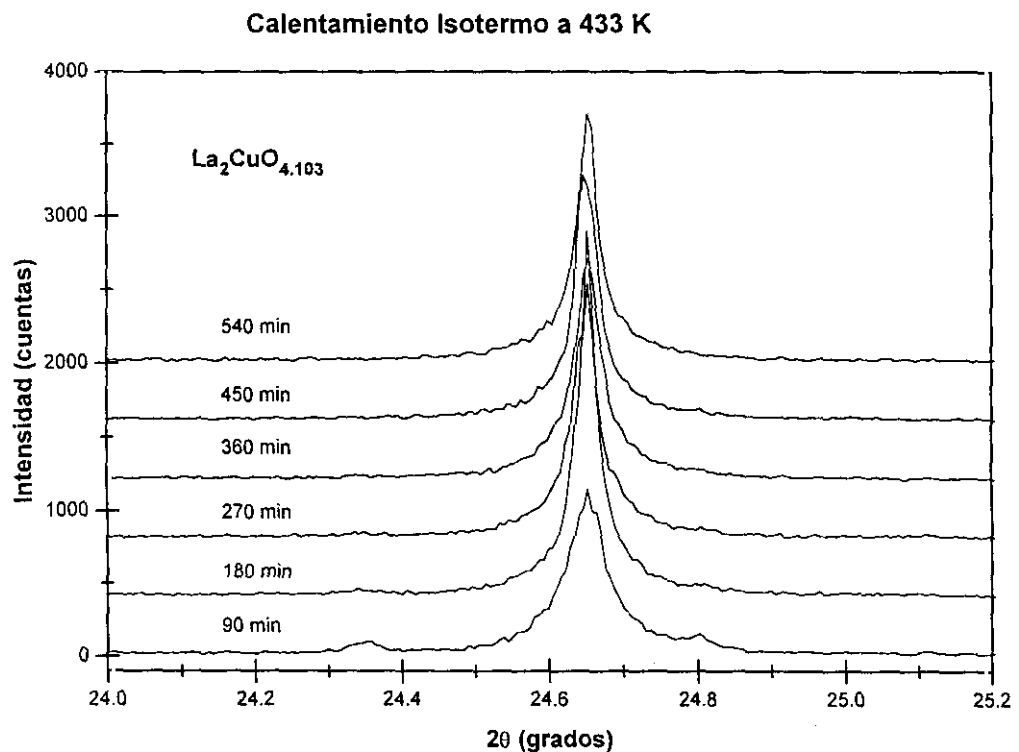


Figura 6.5.

Difractogramas de rayos-X de sincrotrón de la muestra $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ obtenidos durante el tratamiento isoterma a 433 K.



Estudio dinámico de la evolución del $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ durante un enfriamiento controlado

No sólo para conocer la respuesta a esta cuestión, sino también con objeto de analizar los procesos que tienen lugar durante el enfriamiento lento de estas muestras, se ha llevado a cabo el estudio en tiempo real de las transformaciones de la muestra enfriando a 2 K/min desde 413 K y desde 433 K hasta 298 K. La realización de los experimentos y el tratamiento de los datos son semejantes a los descritos en el caso del estudio dinámico desde 298 K a 473 K.

En primer lugar, la Figura 6.6 muestra los difractogramas registrados a distintas temperaturas entre 413 K y 310 K. Del ajuste de los picos de difracción se determinan las variaciones de los parámetros de red y de las proporciones de las *Fases I'* y *II'* a lo largo del tratamiento, información que recoge la Figura 6.7. Así, entre 413 K y 370 K ni la composición de la muestra ni los parámetros de celda de las fases experimentan modificaciones significativas. Sin embargo, en torno a 360 K tiene lugar una transformación muy acusada: mientras la *Fase II'* (~10-15%), con una distorsión ortorrómbica alta, permanece inalterada, la *Fase I'* (~90-85%), de menor ortorrómbicidad, se separa en dos fases: una mayoritaria (~55-50%) más distorsionada, denominada *Fase I₁'*, y una fase minoritaria (~30-35%) tetragonal, denominada *Fase I₂'*. Prosiguiendo el enfriamiento, no se observa modificación de la muestra hasta 345 K, en que tiene lugar la transición $T \Rightarrow O$ de la *Fase I₂'* y, asimismo, un aumento de la distorsión ortorrómbica de la *Fase I₁'*; en cuanto a la *Fase II'*, tanto su proporción en la muestra como sus parámetros reticulares continúan inalterados. Desde este punto hasta temperatura ambiente no se observan cambios importantes de la composición de la muestra o de los parámetros de las *Fases I₁'*, *I₂'* y *II'*.

Por otra parte, la Figura 6.8 recoge una serie de difractogramas a distintas temperaturas entre 433 K y 298 K. El ajuste de los picos permite establecer la evolución de los parámetros reticulares y de las proporciones de las *Fases I'* y *II'* a lo largo del enfriamiento (Figura 6.9). En el rango 433-365 K, la composición de la muestra y los parámetros de celda de las fases se mantienen constantes, aunque se observa la transición $T \Rightarrow O$ de la *Fase I'* cuando la temperatura desciende de 433 K. En torno a 360 K se produce un cambio muy brusco: la *Fase I'* (~95%), de menor ortorrómbicidad, sufre una separación en dos fases denominadas *Fases I₁'* (~50%) y *I₂'* (~45%); la primera de ellas presenta un mayor grado de distorsión que la *Fase I'* de partida y la segunda tiene simetría tetragonal. En cuanto a la *Fase II'*, no experimenta ninguna modificación en este intervalo de temperatura. Al continuar el enfriamiento no se aprecian variaciones significativas en la muestra, hasta que a 340 K se produce la transición $T \Rightarrow O$ en la *Fase I₂'*; la distorsión ortorrómbica de la *Fase I₁'* sigue una tendencia creciente al descender la temperatura y la *Fase II'* continua inalterada.

A partir de 330 K y hasta la conclusión del experimento no se detectan modificaciones ni de la composición ni de los parámetros de las Fases I_1' , I_2' y II' en la muestra.

Figura 6.6.

Difractogramas de rayos-X de sincrotrón de la muestra $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ obtenidos entre 413 y 310 K.

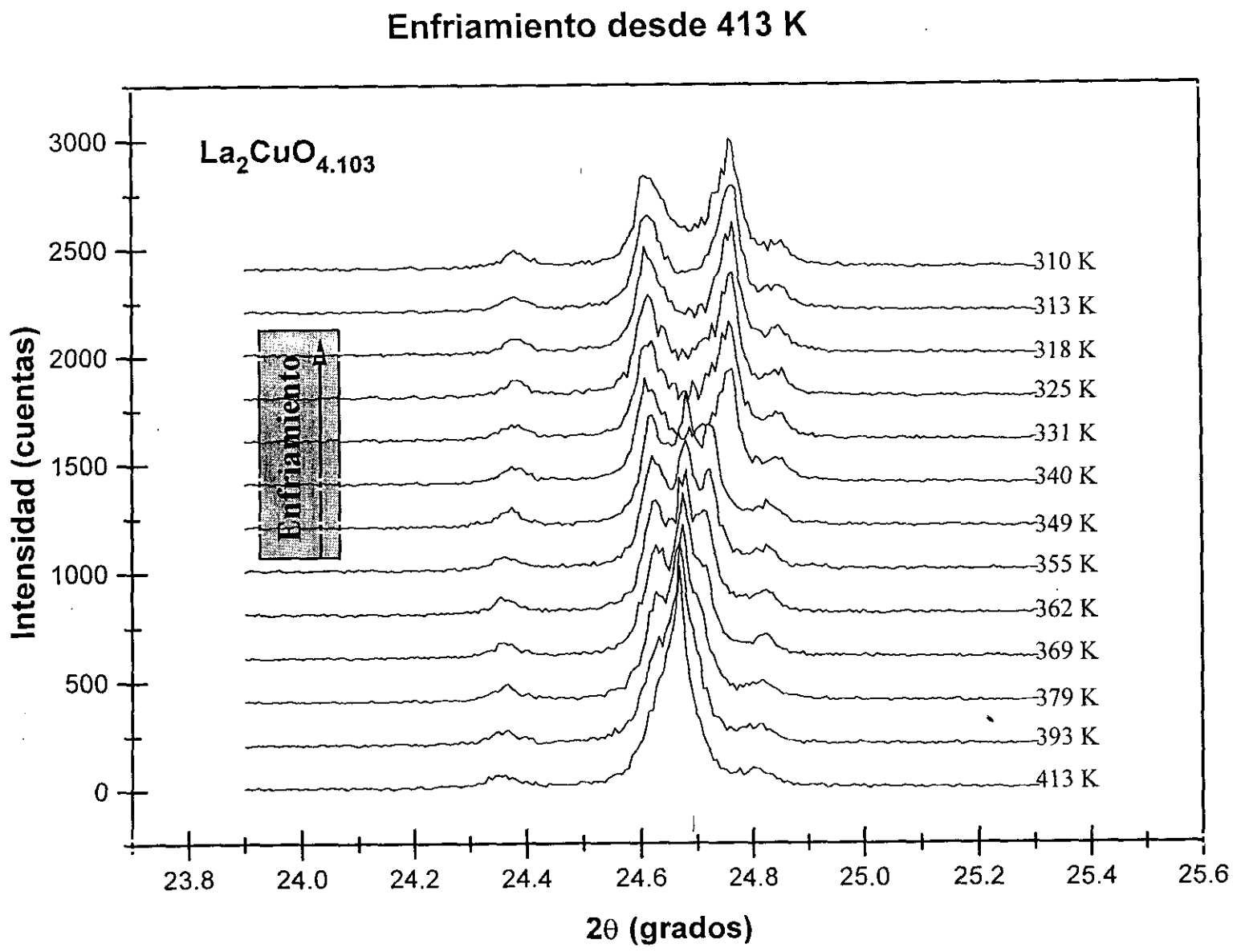


Figura 6.7.

Evolución de la relación de fases (a) y de los parámetros de red de las fases presentes (b) durante el enfriamiento de la muestra $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ desde 413 K hasta temperatura ambiente.

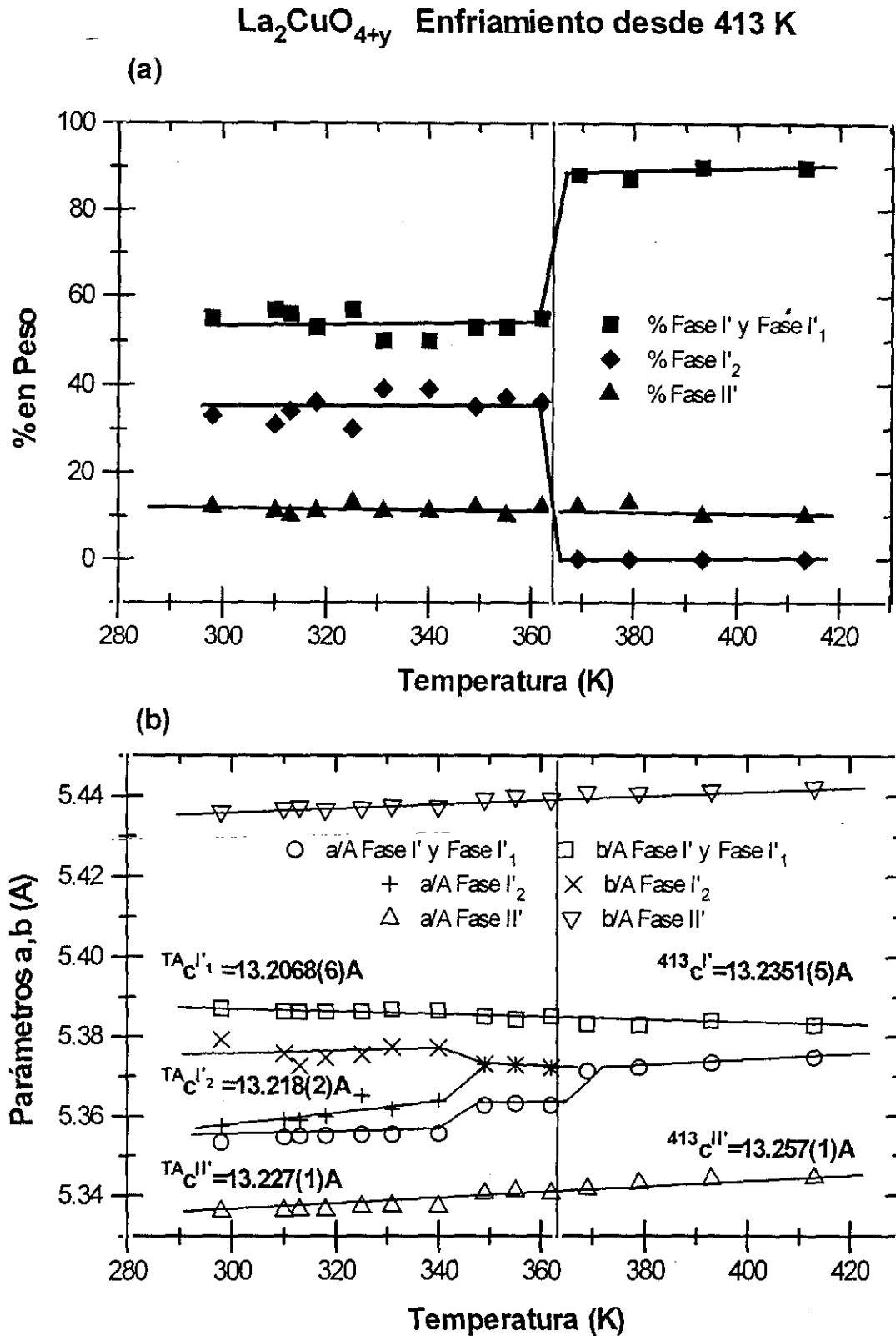


Figura 6.8.

Difractogramas de rayos-X de sincrotrón del material La_2CuO_4 , obtenidos entre 433 y 310 K.

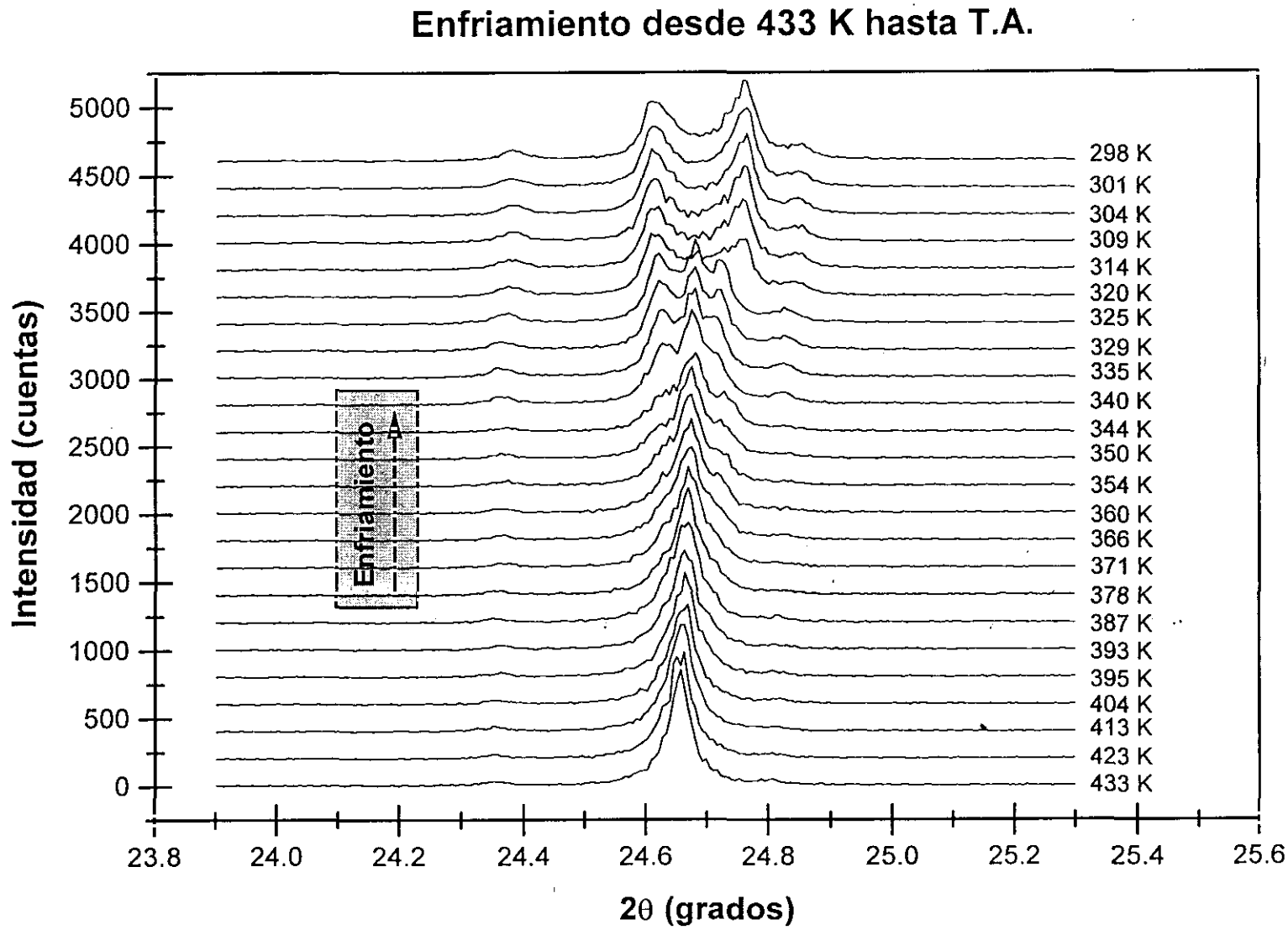
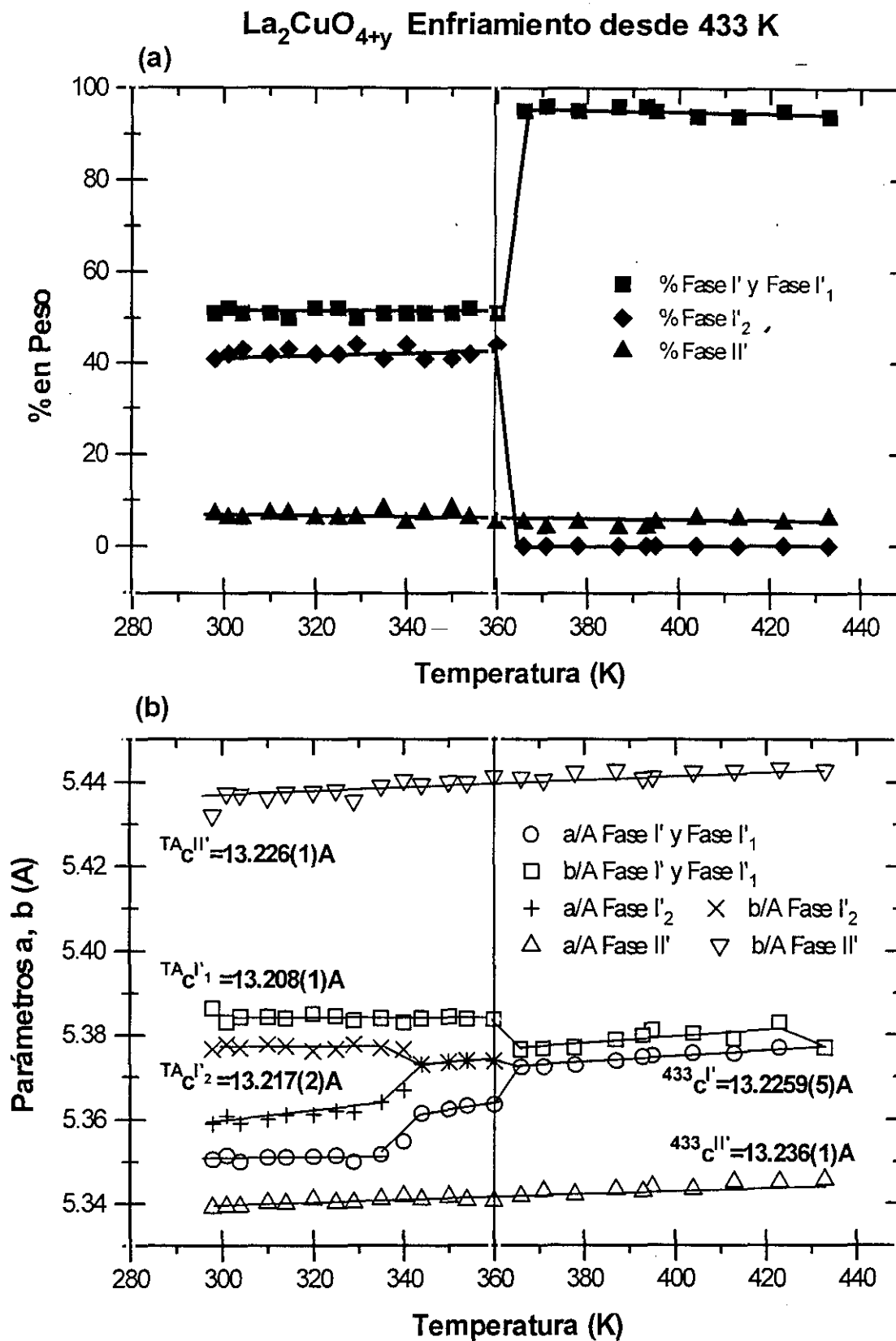


Figura 6.9.

Evolución de la relación de fases (a) y de los parámetros de red de las fases presentes (b) durante el enfriamiento del material $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ desde 433 K hasta temperatura ambiente.



La evolución de la muestra a lo largo de estos dos estudios es muy semejante. La única diferencia estriba en que la proporción de *Fase II'* a 413 K (~15%) es mayor que a 433 K (~5%). Aunque la *Fase II'* puede eliminarse por tratamiento a 433 K durante 270 minutos, la cantidad de dicha fase que aún está presente en la muestra cuando ésta se enfría inmediatamente después de alcanzar una temperatura de 413 K o 433 K, se mantiene inalterada a lo largo del enfriamiento, con lo que la diferencia de composición inicial se propaga hasta temperatura ambiente.

Sin embargo, durante el enfriamiento se detecta un comportamiento que no había sido observado anteriormente: la *Fase I'* experimenta una separación en dos fases que no se produce en las muestras obtenidas por tratamientos isoterms a 413 K y 433 K. La discrepancia encontrada en el comportamiento de la *Fase I'*, según ésta se obtenga por calentamiento hasta 413 K o 433 K y posterior enfriamiento lento, o bien por tratamiento isoterms a 413 K o 433 K y posterior enfriamiento rápido, puede tener su origen en que no se trate exactamente de la misma fase, aunque en ambos casos se denomine de la misma manera. De hecho, el contenido de oxígeno de la *Fase I'* no es igual a 413 K que a 433 K (la ligera variación de los parámetros en ese rango de temperatura denota una pequeña pérdida de oxígeno), como tampoco lo es a lo largo de todo el tratamiento isoterms a 433 K (el contenido de oxígeno no se estabiliza hasta transcurridos 270 min). La fase estable de composición definida $\text{La}_2\text{CuO}_{4.086(4)}$, que proviene de la *Fase I'*, resulta de un tratamiento térmico suficientemente prolongado de dicha fase. Este tratamiento permite alcanzar la estequiometría de oxígeno precisa y, quizás, favorezca la ordenación del oxígeno intersticial originando una superestructura, la cual podría ser responsable de la estabilidad de la fase $\text{La}_2\text{CuO}_{4.086(4)}$.

Por tanto, la separación de fases observada al enfriar esta *Fase I'* "no estabilizada" debe estar relacionada con la descomposición espinodal descrita en la literatura^{4,5}. Es bien conocido que, al disminuir la temperatura, los materiales con oxígeno extra en el intervalo $0.01 \leq y \leq 0.1$, tetragonales y monofásicos por encima de T_i , experimentan una transición a una fase ortorrómbica ($T \Rightarrow O$). A temperaturas más bajas, los materiales con $0.01 \leq y \leq 0.055$ presentan una región de inmiscibilidad, es decir, sufren una separación de fases, mientras que aquéllos con $0.055 \leq y \leq 0.1$ siguen siendo monofásicos y con estructura ortorrómbica hasta 10 K (Figura 4.1). Los presentes resultados sugieren, sin embargo, que el diagrama de fases de los materiales $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ ($y \geq 0.1$), al menos los obtenidos mediante oxidación química^{6,7,8}, se complica aún más. Así, la separación de fases observada en torno a 360 K durante el enfriamiento lento podría indicar que la región de inmiscibilidad se extiende más allá de la composición $y \geq 0.055$. En este sentido, algunos estudios apuntan que el $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ podría ser inestable frente a la descomposición espinodal en el rango $0.01 \leq y \leq 0.22$ ^{6,7}.

Orden del oxígeno intersticial en la fase $\text{La}_2\text{CuO}_{4.086(4)}$

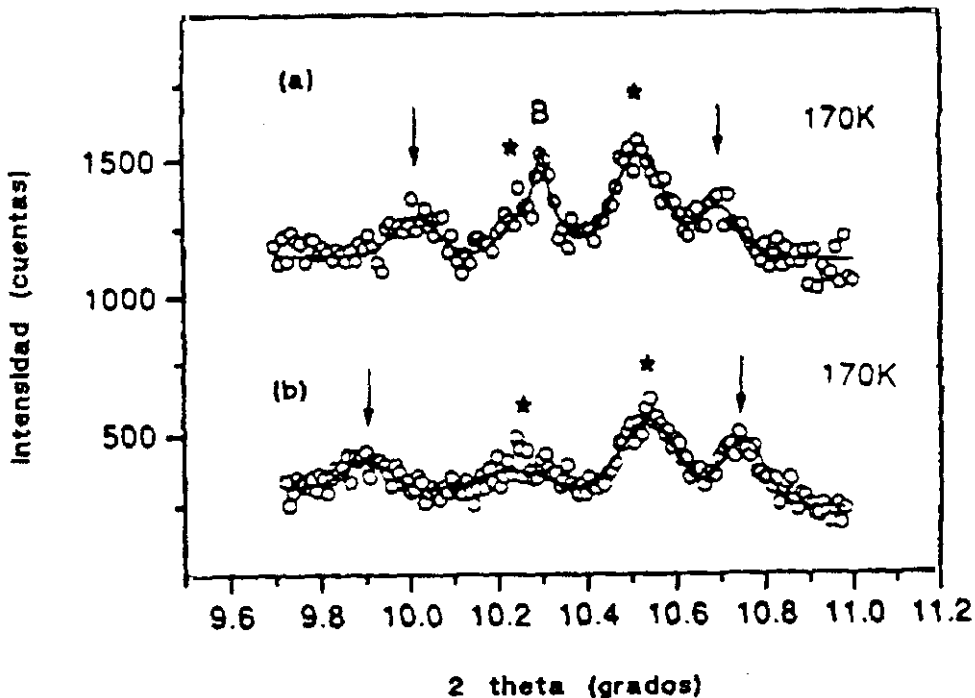
La segunda parte del presente estudio tiene como objetivo determinar si la estabilidad de la fase $\text{La}_2\text{CuO}_{4.086(4)}$ podría estar relacionada con la existencia de algún tipo de ordenamiento del oxígeno intersticial. A este respecto, Xiong y col.² han observado la aparición de satélites en torno a la posición de la reflexión (012), junto con otros picos no identificados, en los diagramas de difracción de rayos-X de sincrotrón a 170K de materiales $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ con contenidos de oxígeno extra $y=0.045$ e $y=0.055$ (Figura 6.10). La presencia de estos satélites evidencia que el oxígeno intersticial se dispone en planos intercalados en la estructura, los cuales están espaciados periódicamente a lo largo del eje *c* generando un orden monodimensional. Estos autores sugieren que, en las fases $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ $y=0.045$ e $y=0.055$, la ordenación del oxígeno extra origina superestructuras de orden 6 y de orden 5, respectivamente.

Figura 6.10

Diagramas de difracción de rayos-X de sincrotrón adquiridos a 170 K en torno a la reflexión (012) para las muestras $\text{La}_2\text{CuO}_{4.045}$ y $\text{La}_2\text{CuO}_{4.055}$. Figuras tomadas del trabajo de Xiong y col.²

(a) $\text{La}_2\text{CuO}_{4.045}$: las flechas señalan el par de satélites resultantes del apilamiento de orden 6 de los oxígenos intersticiales (0, 1, 2 ± 0.157), B denota la reflexión (012) de una fase pobre en oxígeno presente en la muestra y * marca los picos no identificados.

(b) $\text{La}_2\text{CuO}_{4.055}$: las flechas señalan el par de satélites resultantes del apilamiento de orden 5 de los oxígenos intersticiales (0, 1, 2 ± 0.2) y * marca los picos no identificados.

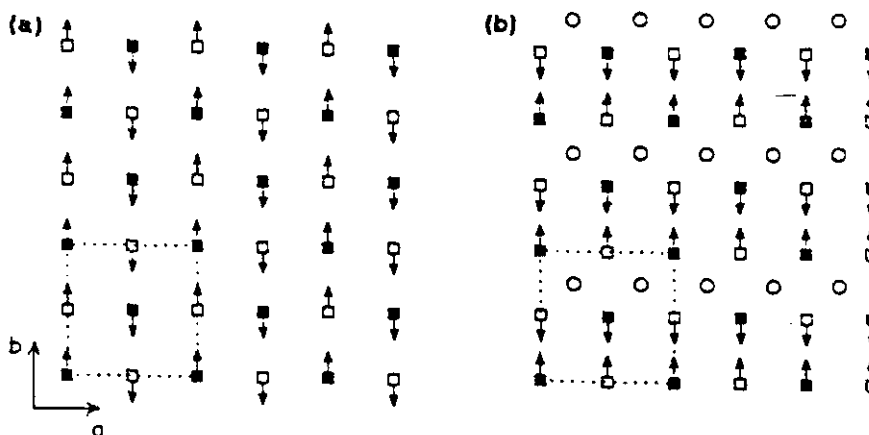


El modelo que describe el orden que adopta el oxígeno intersticial en los materiales $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ se basa enteramente en el desarrollado por Tranquada y col.⁹ para explicar la existencia de superestructuras en los materiales $\text{La}_2\text{NiO}_{4+y}$.

La idea fundamental de este modelo consiste en que los oxígenos intersticiales, localizados en las posiciones $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \sim \frac{1}{4})$ de la celda unidad ortorrómbica, se segregan en planos que crean dominios de frontera de antifase en una red de simetría local $Bmab$; esta segregación del oxígeno extra se produce porque es energéticamente favorable. Los dominios de frontera de antifase se originan como consecuencia de la acomodación del oxígeno intersticial, que implica la inversión del patrón de inclinación $Bmab$ usual de los octaedros CuO_6 al cruzar el plano en el que se ubica dicho intersticial (Figura 6.11).

Figura 6.11

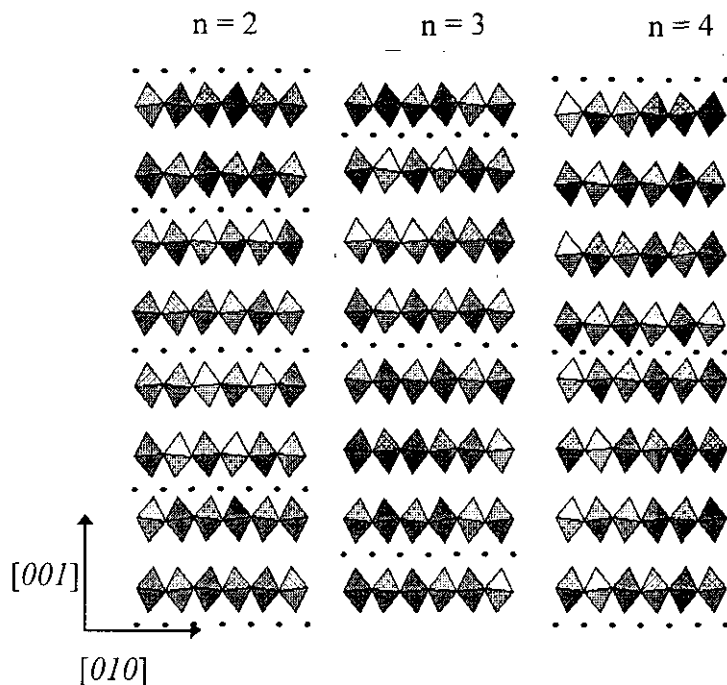
Patrones de desplazamiento de los oxígenos apicales situados inmediatamente por encima y por debajo de un plano intersticial en las fases $Bmab$ normal (a) y $Bmab$ intercalada (b). Los cuadrados blancos (negros) representan los oxígenos apicales situados bajo (sobre) un plano CuO_2 . Las flechas señalan la dirección del desplazamiento y la línea punteada indica la celda unidad ortorrómbica. Se observa que la introducción del oxígeno intersticial, representado por círculos, implica la inversión del patrón de inclinación $Bmab$ usual. Esquemas tomados del estudio de Tranquada y col.⁹.



Por esta razón, el periodo de la superestructura a lo largo del eje c , esto es, el número de celdas unidad necesarias para describir el nuevo orden, no corresponde a la separación entre los planos en los que se sitúa el oxígeno intersticial, sino a dos veces dicha magnitud (Figura 6.12). Se puede definir un número n para caracterizar el apilamiento, como el número de planos CuO_2 a lo largo del eje c que muestran el mismo patrón de inclinación, es decir, n indica que el orden consiste en que dos planos intersticiales de oxígeno están separados por n planos CuO_2 . Puesto que existen dos planos CuO_2 por celda unidad la separación entre dos planos intersticiales ocupados sería $n/2$ celdas unidad y, en consecuencia, el orden de la superestructura coincide con el valor de n .

Figura 6.12

Patrones de inclinación de los octaedros CuO_6 para diferentes órdenes de apilamiento de los planos de oxígeno intersticial. El eje vertical de los octaedros más oscuros está en el plano de la figura, mientras que el de los octaedros más claros está desplazado $\frac{1}{2}a$ perpendicularmente a dicho plano. Las posiciones intersticiales ocupadas (círculos) están desplazadas $\frac{1}{4}a$. Figuras basadas en el estudio de Tranquada y col⁹.



Por otra parte, la densidad del oxígeno en un plano intersticial es bastante baja y no existen evidencias concluyentes de que adopte un orden intraplano de largo alcance. Teniendo en cuenta la estequiometría de las muestras $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$, $y=0.045$ e $y=0.055$, la separación entre los planos en los que se localiza el oxígeno intersticial y el número de unidades de fórmula por celda unidad de estas fases, la densidad planar del oxígeno extra calculada para un área $1a \times 1b$ es, en ambos casos, 0.55. Por esta razón, la intensidad de los picos satélites no debe provenir del orden del oxígeno intersticial propiamente dicho, sino de la alternancia periódica del patrón de inclinación de los octaedros CuO_6 , esto es, de la ordenación de los dominios de frontera de antifase inducidos por el oxígeno intersticial (Figuras 6.11 y 6.12).

Considerando que el exceso de oxígeno de la fase $\text{La}_2\text{CuO}_{4.086(4)}$ es aproximadamente el doble que en el material $\text{La}_2\text{CuO}_{4.045}$, en donde los planos de oxígeno extra se ordenan a lo largo del eje c con una frecuencia $n=6$ y una densidad planar de 0.55, podrían sugerirse dos modelos para su posible ordenamiento:

- en la fase $\text{La}_2\text{CuO}_{4.086(4)}$ el oxígeno extra se ordena a lo largo del eje c dando lugar a una secuencia de orden 3, siendo su densidad planar aproximadamente 0.5,
- o bien, en la fase $\text{La}_2\text{CuO}_{4.086(4)}$ el oxígeno extra se ordena a lo largo del eje c dando lugar a una secuencia de orden 6, siendo su densidad planar aproximadamente 1.

Para comprobar si alguna de estas hipótesis es cierta, se ha registrado la zona del diagrama de difracción de rayos-X de sincrotrón en torno a la posición del pico de paridad mixta (012). La medida se ha llevado a cabo a 110K, a fin de disminuir en lo posible el efecto de vibración térmica de los átomos, el cual influye negativamente en la calidad de los datos obtenidos. En el difractograma aparecen claramente tres picos, aunque una inspección más detallada permite observar que el pico central resulta de la superposición de dos; de hecho, el ajuste realizado para determinar las posiciones de las reflexiones mejora notablemente cuando se consideran cuatro picos en lugar de tres (Figura 6.13). En primera instancia, teniendo en cuenta las posiciones de los picos, éstos se pueden asignar a la reflexión (012) de la fase $\text{La}_2\text{CuO}_{4.086(4)}$ y a un par de satélites $(0, 1, 2 \pm \delta)$ de dicha reflexión; no obstante, como en el estudio realizado por Xiong y col.², el cuarto pico no ha podido ser identificado. El cálculo de δ mediante la expresión [1] permitirá dilucidar si la asignación de los picos es correcta.

$$\frac{\frac{1}{d_3^2} - \frac{1}{d_2^2}}{\frac{1}{d_1^2} - \frac{1}{d_2^2}} = \frac{\delta + 4}{\delta - 4} \quad [1]$$

La expresión [1] deriva de una combinación de las relaciones [2], [3] y [4]:

$$\frac{1}{d_1^2} = \frac{1}{b^2} + \frac{(2 - \delta)^2}{c^2} \quad [2]$$

$$\frac{1}{d_2^2} = \frac{1}{b^2} + \frac{2^2}{c^2} \quad [3]$$

$$\frac{1}{d_3^2} = \frac{1}{b^2} + \frac{(2 + \delta)^2}{c^2} \quad [4]$$

donde d_2 es el espaciado correspondiente a la supuesta reflexión (012) y d_1 y d_3 son los espaciados correspondientes a los satélites izquierdo y derecho; aunque los parámetros de red b y c de la fase aparecen en estas relaciones, no son imprescindibles para la determinación de δ , como se observa en la expresión [1].

El valor de δ calculado es $\delta \approx 0.166$, lo que implica que los satélites se originan como consecuencia de la formación de una superestructura de orden $1/\delta = 6$ celdas unidad. Por tanto, a lo largo del eje c los planos de oxígeno intersticial están separados por $n = 6$ planos CuO_2 . Además, se puede extraer otra conclusión importante, y es que la reflexión (012) está correctamente asignada. Esto debe ser así porque si la asignación no fuera correcta se habría obtenido un valor cualquiera para δ , y no precisamente un valor que da lugar a una secuencia de apilamiento, no sólo posible, sino muy probable.

Existe otra forma de estimar el orden de la superestructura que el oxígeno extra origina a lo largo de la dirección *c* en la fase $\text{La}_2\text{CuO}_{4.086(4)}$. Así, a partir de la combinación de las relaciones [2] y [4] se obtiene la expresión [5]:

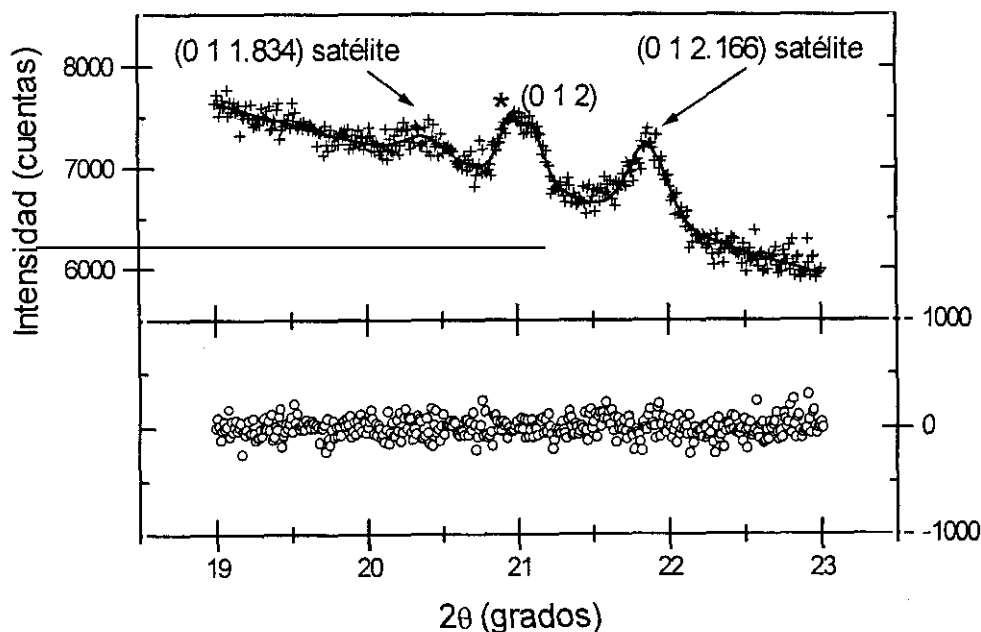
$$\frac{1}{d_3^2} - \frac{1}{d_1^2} = \frac{8\delta}{c^2} \quad [5]$$

de donde es posible calcular δ . Sin embargo, solamente se conocen los valores del parámetro *c* de la fase a 298 K (13.1965Å) y a 8 K (13.1571Å), no habiéndose determinado su valor a 110 K. Diferentes estudios^{4,5} muestran que el eje *c* de este tipo de materiales presenta una dependencia prácticamente lineal decreciente al disminuir la temperatura, por lo que se ha interpolado el valor del parámetro *c* a 110 K (13.1714Å) a partir de los dos datos disponibles. El resultado que se obtiene empleando esta estimación es $\delta = 0.17$, lo que equivale a una superestructura de orden $1/\delta = 5.9$, en buen acuerdo, pues, con el resultado obtenido anteriormente.

Figura 6.13

Diagrama de difracción de rayos-X de sincrotrón adquirido con $\lambda = 1.5342 \text{ \AA}$ a 110 K en torno a la posición de la reflexión (012) para la muestra $\text{La}_2\text{CuO}_{4.086(4)}$.

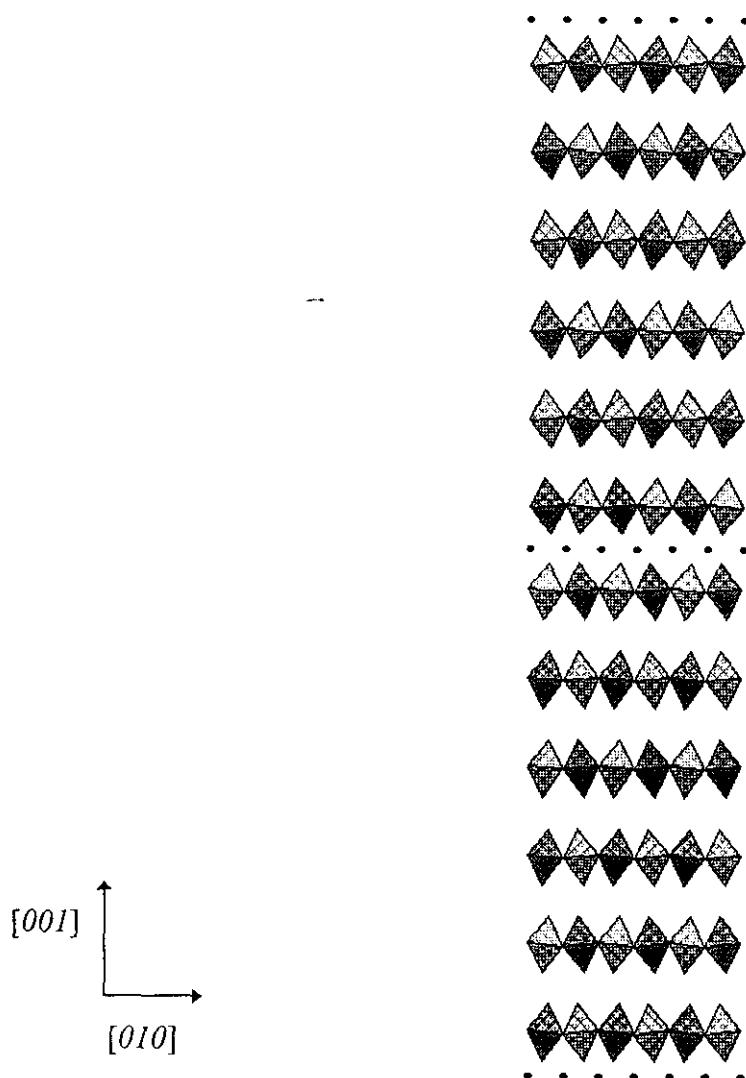
Pico	Posición (2θ)	d (Å)	Asignación
1	20.393	4.333	satélite (0, 1, 2-0.166)
2	21.113	4.187	(012) fase $\text{La}_2\text{CuO}_{4.086(4)}$
3	21.868	4.044	satélite (0, 1, 2+0.166)
4	20.958	4.218	* no asignado



Consecuentemente, el orden monodimensional que adopta el oxígeno extra en la fase $\text{La}_2\text{CuO}_{4.086(4)}$ origina una superestructura de orden 6 a lo largo de la dirección c . Teniendo en cuenta la separación entre los planos en los que se localiza el oxígeno intersticial (6), el número de dichos planos por celda unidad (2), la estequiometría de oxígeno de la fase (0.086) y el número de unidades de fórmula por celda unidad (4), la densidad planar del oxígeno extra calculada para un área $1a \times 1b$ sería 1. Esto implica que, de manera ordenada a lo largo del eje c , en una de cada tres celdas unidad, una de las cuatro posiciones posibles del plano que contiene el oxígeno intersticial está efectivamente ocupada (Figura 6.14).

Figura 6.14

Representación esquemática de la superestructura de orden 6 inducida por el ordenamiento del oxígeno intersticial en el material $\text{La}_2\text{CuO}_{4.086(4)}$.
 $n = 6$



- ¹ J. Rodríguez-Carvajal, Programa XRFIT versión 2.1 (Abril 1988)
- ² X.Xiong, Q.Zhu, Z.G.Li, S.C.Moss, H.H.Feng, P.H.Hor, D.E.Cox, S.Bhavaraju y J.Jacobson. *J. Mater. Res.* 11(9) (1996) 2121
- ³ J. Rodríguez-Carvajal, FULLPROF version 2.4.2 December 1993, ILL
- ⁴ P.G. Radaelli, J.D. Jorgensen, A.J. Schultz, B.A. Hunter, J.L. Wagner, F.C. Chou y D.C. Johnston, *Phys. Rev. B* 48, 1 (1993) 499
- ⁵ P.G. Radaelli, J.D. Jorgensen, R. Kleb, B.A. Hunter, F.C. Chou y D.C. Johnston, *Phys. Rev. B* 49, 9 (1994) 6239
- ⁶ E. Takayama-Muromachi, T. Sasaki y Y. Matsui, *Physica C* 207 (1993) 97
- ⁷ E. Takayama-Muromachi y A. Navrotsky, *Physica C* 218 (1993) 164
- ⁸ R. Schöhlhorn y P. Rudolf, *J.Chem.Soc., Chem.Comm.* (1992) 1158
- ⁹ J.M. Tranquada, Y. Kong, J.E. Lorenzo, D.J. Buttrey, D.E. Rice y V. Sachan, *Phys. Rev. B* 50, 9 (1994) 6340

Capítulo séptimo

Una manera sencilla de obtener películas delgadas superconductoras de $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$

¿Porqué no aplicar el método de oxidación química a temperatura ambiente para inducir superconductividad en las películas delgadas de La_2CuO_4 ?

Los estudios realizados confirman que el método de oxidación química a temperatura ambiente desarrollado por Schöllhorn y col.¹ constituye un mecanismo eficiente y simple para llevar a cabo la inserción de oxígeno extra en la estructura del La_2CuO_4 policristalino y, así, conseguir la introducción de los huecos necesarios para transformarlo en superconductor. Como ya se ha mencionado, el material oxidado presenta una T_c de $\sim 40\text{K}$ y una fracción superconductora en volumen de $\sim 55\%$, por lo que la oxidación de las partículas de tamaño inferior a $100\ \mu\text{m}$ no es únicamente superficial. Esto parecía indicar que, si bien investigaciones previas demostraban que esta vía no es adecuada para la inserción de oxígeno en monocristales debido, entre otros factores, a su pequeña superficie específica, podría, sin embargo, resultar útil para la oxidación de películas delgadas de La_2CuO_4 . Si el procedimiento fuera efectivo, su sencillez y su bajo coste lo harían óptimo para su aplicación.

Desde hace algún tiempo se ha empleado la oxidación electroquímica² para la obtención de películas delgadas superconductoras de $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ con una distribución homogénea de oxígeno y temperaturas críticas de hasta $50\ \text{K}$. Basándose en este método, han aparecido recientemente algunos estudios que muestran cómo la oxidación electroquímica puede llevarse a cabo a escala local, creando regiones superconductoras (ricas en oxígeno) en la matriz aislante (deficiente en oxígeno), asentando así los cimientos de una nueva técnica litográfica^{3,4}. También se ha inducido superconductividad en estas películas mediante el tratamiento de las mismas en atmósfera estática de 10% de F_2 en N_2 a 150°C durante 10 minutos. Sin embargo, las temperaturas críticas alcanzadas son más bajas ($T_c = 36\text{K}$) y la distribución del fluor en la película $\text{La}_2\text{CuO}_4\text{F}_y$ no es homogénea, puesto que se detecta una mezcla de fases⁵.

Considerando los buenos resultados que proporcionan estas técnicas, la oxidación química a temperatura ambiente podría ser un procedimiento igualmente eficaz para inducir superconductividad en películas delgadas de La_2CuO_4 , por lo que el presente apartado tiene como objetivo principal comprobar este punto. Asimismo, permitirá comparar las propiedades de los materiales obtenidos a través de los diferentes métodos y estudiar las ventajas y los inconvenientes de cada uno de ellos.

Preparación y caracterización de películas superconductoras de $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$

Las películas delgadas de La_2CuO_4 empleadas en este estudio han sido fabricadas por el grupo que el Profesor P.P. Edwards dirige en la Escuela de Química de la Universidad de Birmingham, el cual está formado por los Doctores I. Gameson, M.O. Jones y S.T. Lees.

El primer paso para la preparación de las películas delgadas es la obtención, mediante los métodos de estado sólido habituales, de un blanco policristalino de La_2CuO_4 a partir de cantidades estequiométricas de La_2O_3 y CuO de alta pureza. La mezcla de los óxidos iniciales, en forma de pastilla, se somete a un tratamiento térmico en aire a 1323 K durante 24 horas. Para confirmar la formación de La_2CuO_4 y la ausencia de impurezas, el material se analiza mediante difracción de rayos-X de polvo, usando radiación monocromática $\text{Cu-K}\alpha$.

Las películas delgadas de La_2CuO_4 se han preparado mediante ablación laser pulsada de los blancos obtenidos previamente. La fuente de luz empleada es un laser de KrF de 248 nm, con una longitud de pulso de 20 ns y una frecuencia de 10 Hz. La película se deposita sobre la cara (100) de un monocristal de SrTiO_3 a una temperatura de 1033 K. Cada depósito se realiza durante un periodo de 15 minutos a una presión de 0.4 Torr de O_2 de alta pureza. Una vez finalizado este proceso, la presión de la cámara se aumenta hasta 760 Torr de O_2 y se deja enfriar hasta temperatura ambiente. De esta manera se obtienen películas de La_2CuO_4 estequiométrico, de un grosor de ~ 3700 Å y orientadas en el eje c.

La oxidación química a temperatura ambiente empleando disoluciones acuosas de hipobromito sódico se ha llevado a cabo sobre cuatro películas distintas, denominadas A, B, C y D. Tanto las concentraciones del agente oxidante en las disoluciones como el tiempo de reacción se han variado de forma sistemática, con el fin de realizar un estudio de los cambios producidos por estos tratamientos en las propiedades de las películas en función de estas dos variables. Las condiciones de oxidación empleadas en cada uno de los casos se muestran de forma detallada en la Tabla 7.1. Tras el tratamiento de oxidación, las películas se lavan repetidamente con agua y acetona y, por último, se secan a vacío.

Las propiedades estructurales de las películas, antes y después de ser sometidas al proceso de oxidación, se han examinado mediante difracción de rayos-X de alta resolución, empleando radiación $\text{Cu-K}\alpha_1$, obtenida con un monocromador de haz incidente.

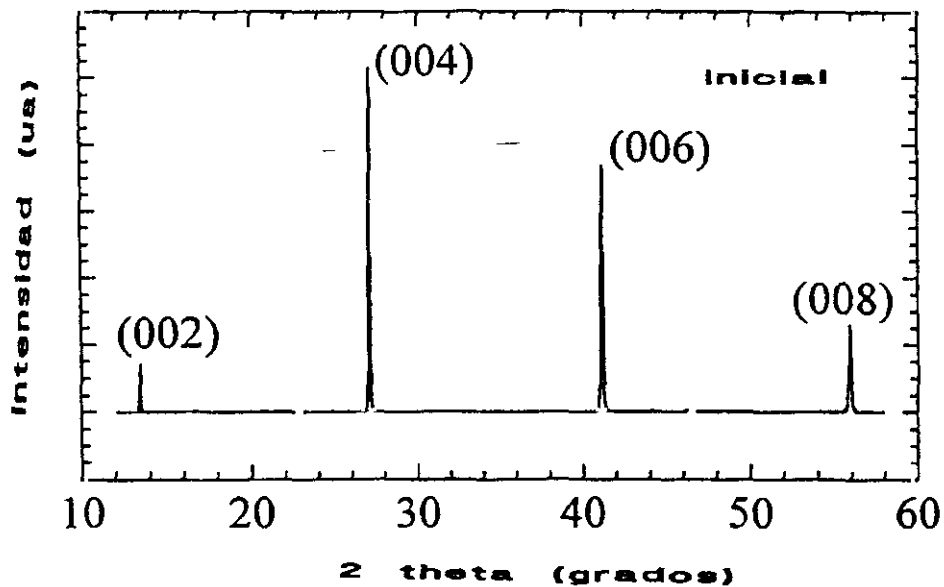
Por otra parte, el estudio de las propiedades superconductoras de estos materiales se ha llevado a cabo mediante la medida de la susceptibilidad magnética (χ) frente a la temperatura en un magnetómetro SQUID S100.

Propiedades estructurales y superconductoras de películas de $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$

La caracterización estructural detallada de las películas delgadas de partida es imprescindible para el estudio posterior de las modificaciones introducidas en estos materiales por los diferentes tratamientos oxidantes. Así, en la Figura 7.1 se muestra un difractograma de rayos-X “*indexado*” de una película de La_2CuO_4 inicial. Las zonas excluidas a ángulos $2\theta = 22.7^\circ$ y $2\theta = 46.5^\circ$ corresponden a las posiciones de los picos (100) y (200) del sustrato monocristalino de SrTiO_3 . Es posible apreciar que únicamente aparecen las reflexiones (00l) del La_2CuO_4 , lo que indica que la película está completamente orientada en la dirección del eje *c*. El refinamiento del difractograma proporciona un valor del parámetro $c = 13.141(2) \text{ \AA}$, de acuerdo tanto con el valor obtenido previamente a partir de datos de difracción de neutrones, $c = 13.1494(6) \text{ \AA}$, como con el recogido en la bibliografía⁶ para las muestras policristalinas de este material, $c = 13.149(5) \text{ \AA}$.

Figura 7.1

Díagrama de difracción de rayos-X “*indexado*” correspondiente a la película de La_2CuO_4 de partida.



Como ya se ha mencionado, las condiciones de oxidación se han variado sistemáticamente para estudiar cómo se modifican las propiedades finales de los materiales; cuatro películas (A, B, C y D) han sido oxidadas en las condiciones experimentales recogidas en la Tabla 7.1. Los diagramas de difracción de rayos-X de las películas oxidadas revelan que todas ellas retienen su orientación a lo largo del eje *c*, no observándose la formación de impurezas. A modo de ejemplo, en la Figura 7.2 aparece el difractograma “*indexado*” de la película D.

Tabla 7.1.

Condiciones de oxidación química a temperatura ambiente, parámetro de celda c y temperaturas críticas (T_c onset) para cada una de las películas delgadas de La_2CuO_4 .

La_2CuO_4	Tratamiento de oxidación (en 25 ml de NaOH 5M)	Parámetro c (Å)		T_c onset (K)
Película de partida		13.141(2)		n.s.
Película A	12 h / 1 ml Br_2	13.191(2)		18.5
Película B	a) 12 h / 1 ml Br_2	13.191(2)	-	-
	b) 24 h	13.195(1)	-	-
	c) 24 h	13.196(1)*	13.226(6)*	30.0
Película C	24 h / 1 ml Br_2	13.198(1)*	13.235(1)	33.5
Película D	24 h / 2 ml Br_2	13.197(1)*	13.254(1)	32.5

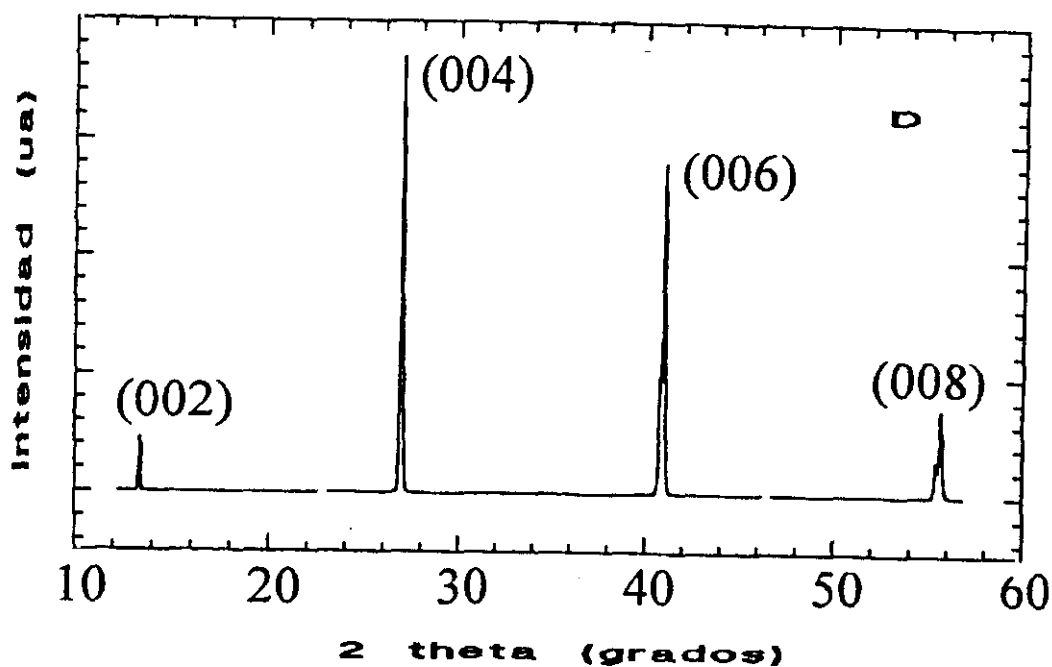
n.s. = no superconductor

• = fase mayoritaria

* = dificultad para ajustar una función pseudo-Voigt a estos datos

Figura 7.2

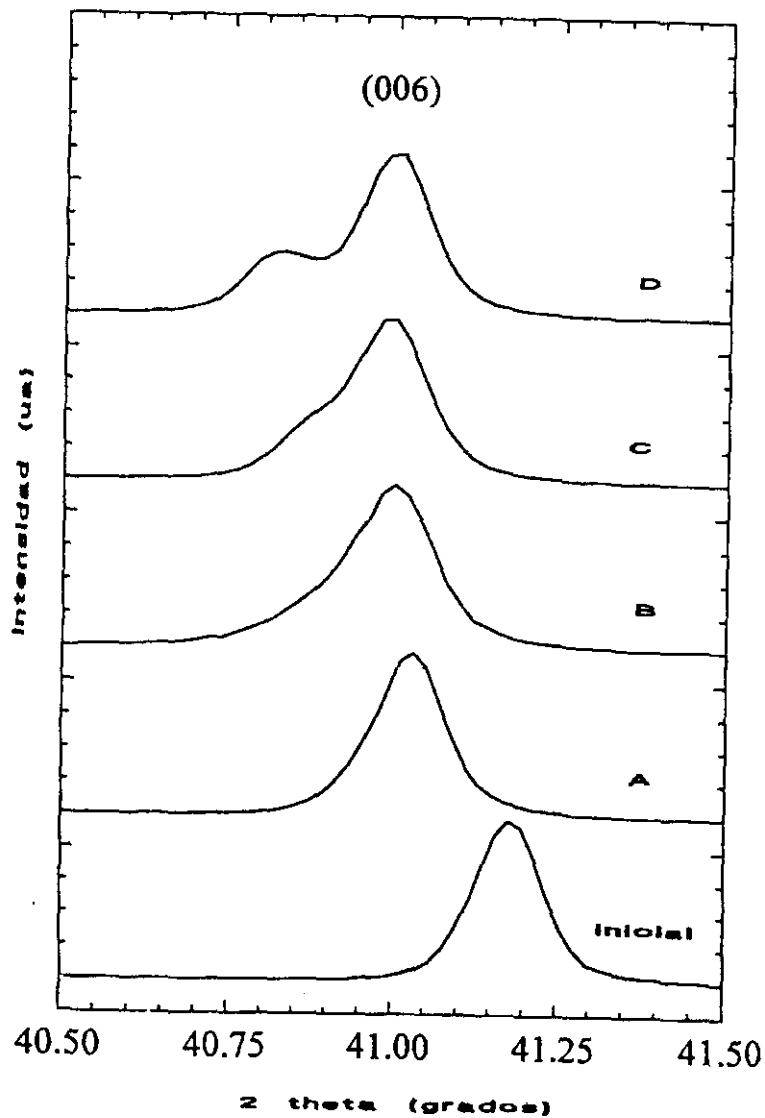
Diagrama de difracción de rayos-X "indexado" correspondiente a la película oxidada D de $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$.



Comparando los difractogramas de la película inicial y la película oxidada D, es posible detectar que, tras la oxidación, se produce un desplazamiento significativo de los picos hacia valores de ángulos 2θ más bajos, lo que corresponde a un aumento del parámetro c . Estos resultados concuerdan con los observados en las muestras policristalinas, que también experimentan una expansión del eje c cuando se introduce oxígeno extra en posiciones intersticiales de la estructura (Capítulo cuarto). En la Figura 7.3 se muestra la zona expandida correspondiente a la reflexión (006) de los difractogramas de las cuatro películas oxidadas.

Figura 7.3

Representación normalizada de la zona expandida correspondiente a la reflexión (006) en los difractogramas de rayos-X de la película inicial La_2CuO_4 y las cuatro películas oxidadas $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$.



En la representación de la Figura 7.3 se observa un claro desplazamiento de los picos de todas las películas oxidadas hacia valores de ángulos 2θ menores, por lo que en todos los casos los diferentes tratamientos de oxidación provocan el aumento de la longitud del parámetro c debido a la inserción de oxígeno. Asimismo, se detecta una interesante evolución de las propiedades estructurales de las películas en función de la variación de las condiciones de oxidación.

En el difractograma de la película A, el pico mantiene una forma simétrica y una anchura a media altura comparables a las del pico de la película inicial, lo que sugiere que la distribución del oxígeno extra debe ser homogénea. En cuanto a la película B, sometida a sucesivos tratamientos de oxidación sin renovar la disolución inicial hasta que no se observaron cambios en la longitud del parámetro c , el pico (006) se ha ensanchado con respecto al de la película de partida y presenta una forma notablemente asimétrica, lo que podría indicar que se ha producido una amorfización y, además, que la inserción del oxígeno no ha sido homogénea. Por otra parte, el pico (006) de la película C muestra un hombro, y el correspondiente a la película D aparece claramente desdoblado. Por tanto, en cada una de las muestras oxidadas C y D podrían existir dos fases con diferente contenido de oxígeno. Con objeto de determinar el parámetro de celda c de cada una de dichas fases, los picos que solapan en los diagramas de difracción de las películas C y D se han deconvolucionado y ajustado mediante funciones de tipo pseudo-Voigt para describir de forma precisa su asimetría. De manera análoga, se han intentado ajustar estas funciones a los picos de la película B. El componente principal de cada pico de esta película, situado en el valor más alto del ángulo 2θ , se ajusta satisfactoriamente; sin embargo, la zona ensanchada de valores de 2θ más bajos no ha podido ajustarse con el mismo grado de precisión. Este resultado es nuevamente indicativo de que los tratamientos de oxidación acumulativos han reducido la cristalinidad de la película B.

En la Tabla 7.1 se recogen los valores del parámetro c de cada una de las películas estudiadas. Estos resultados parecen indicar que existe una fase oxidada estable con un contenido de oxígeno determinado, ya que la fase mayoritaria en las películas B, C y D presenta un parámetro c de valor constante, $\sim 13.197(2)$ Å. Parece razonable que en la película A no se haya conseguido insertar la cantidad de oxígeno necesaria para formar dicha fase, ya que el tratamiento oxidativo al que ha sido sometida es el más corto y suave. Asimismo, tanto la exposición prolongada de la película a la acción de la disolución de hipobromito sódico como el aumento de la concentración del agente oxidante, provocan la transformación parcial de la fase estable en otra fase con un parámetro c aún mayor, es

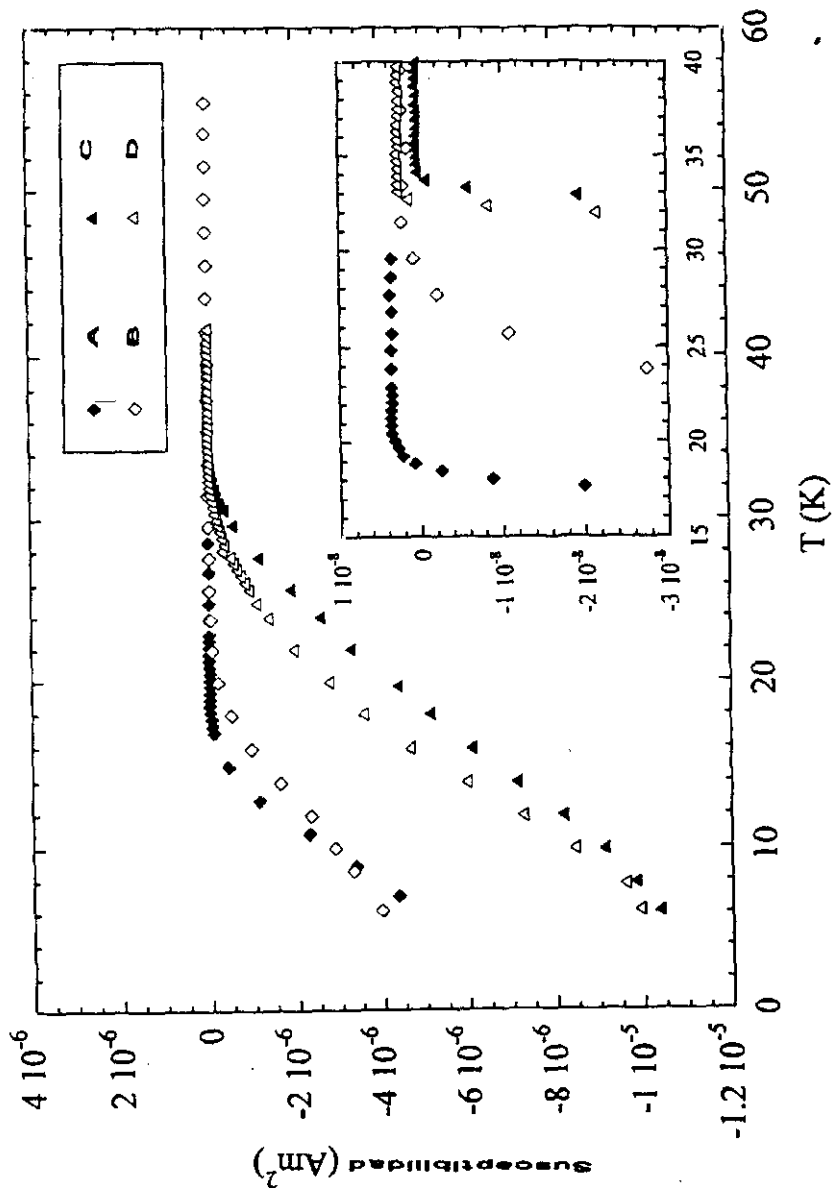
decir, con una mayor cantidad de oxígeno intersticial. El parámetro c de esta segunda fase varía según el tratamiento, de forma que las condiciones de oxidación más energéticas favorecen una mayor segregación de las fases, tal como se deduce de la comparación de las películas C y D.

Tratar de encontrar alguna relación entre los resultados de este estudio y los de otros trabajos realizados sobre muestras policristalinas y/o monocristales oxidados de $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ podría resultar de gran utilidad^{7,8,9,10,11,12}. Aunque existe controversia en torno al diagrama de fases del material $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$, las muestras mono y policristalinas oxidadas mediante técnicas de alta presión de oxígeno y electroquímica parecen presentar una región de inmiscibilidad. Así, los materiales cuyo contenido de oxígeno extra se encuentra en el rango $0.01 \leq y \leq 0.055$ experimentan, por debajo de cierta temperatura dependiente de la estequiometría de oxígeno, una separación en dos fases: una fase superconductora rica en oxígeno, por un lado, y La_2CuO_4 estequiométrico no superconductor, por otro. Puesto que en el caso de nuestras películas oxidadas ninguna de las fases presentes en los diagramas de difracción de rayos-X es La_2CuO_4 estequiométrico, dichas fases deben tener un contenido de oxígeno $y > 0.055$. Continuando la exploración del diagrama de fases, se observa que los materiales con contenidos de oxígeno $0.055 \leq y \leq 0.1$ son monofásicos y no sufren segregación de fases al menos hasta 10 K^{7,8}. En principio, nuestros resultados no concuerdan con estos datos de las muestras policristalinas, ya que en las películas se produce claramente una separación de fases. Sin embargo, como se ha mostrado en capítulos anteriores, cuando se realiza un tratamiento térmico moderado sobre muestras que se encuentran en la región monofásica del diagrama ($y \sim 0.1$), se induce una separación de fases de la que se obtiene una fase de composición $\text{La}_2\text{CuO}_{4.086(4)}$, con una estabilidad alta, y una fase con mayor contenido de oxígeno extra, que desaparece al prolongar el tratamiento. La notable estabilidad de la fase con $y \sim 0.086(4)$ podría deberse a la existencia de un orden monodimensional del oxígeno intersticial a lo largo del eje c , similar al observado en materiales con contenidos de oxígeno $y \sim 0.045$ e $y \sim 0.055$ ¹³. Es importante señalar que el parámetro c de la fase estable detectada mediante tratamiento térmico del material policristalino oxidado es muy semejante al de la fase mayoritaria de las películas delgadas oxidadas B, C y D ($c \sim 13.20$ Å). Por tanto, puesto que las películas oxidadas parecen tener contenidos de oxígeno superiores a los de las fases de la región de inmiscibilidad, una posible explicación de la segregación de fases observada es la formación de superestructuras debido al ordenamiento del oxígeno intersticial mientras las películas están sometidas a la acción de la disolución oxidante.

Para determinar si las películas oxidadas presentan propiedades superconductoras, se han realizado medidas de susceptibilidad magnética. Las películas iniciales no experimentan transición al estado superconductor, al menos hasta 5K, mientras que todas las películas oxidadas son superconductoras. La Figura 7.4 recoge las curvas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura de las películas oxidadas; el recuadro insertado muestra la región en torno a T_c con una escala de mayor sensibilidad.

Figura 7.4

Susceptibilidad magnética en función de la temperatura de las cuatro películas oxidadas $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$. El recuadro muestra una ampliación de la región en torno a T_c .



El hecho de que las películas oxidadas muestren una transición al estado superconductor (Tabla 7.1) sustenta la interpretación de los resultados de difracción de rayos-X en cuanto a que la inserción de oxígeno se ha producido con éxito en todos los casos. Las películas B, C y D presentan valores de T_c similares (30-33 K), lo que sugiere que la fase mayoritaria de parámetro $c \sim 13.197(2)\text{\AA}$ constante es la responsable de la transición superconductor. De hecho, las muestras policristalinas oxidadas de parámetro c comparable tienen $T_c \sim 32\text{ K}$ y contenidos de oxígeno $y \sim 0.08$ ⁸, por lo que esta fase principal de las películas oxidadas debe tener una estequiometría de oxígeno similar. Por otra parte, las T_c 's de las películas B, C y D son semejantes a la de la fase estable de composición $\text{La}_2\text{CuO}_{4.086(4)}$ obtenida de la segregación inducida por tratamiento térmico suave del material $\text{La}_2\text{CuO}_{4.103(4)}$. Esta coincidencia reafirma la hipótesis de que la oxidación química de las películas conduce a la formación de una fase estable similar a la obtenida por tratamiento térmico de las muestras policristalinas oxidadas con $y \sim 0.1$. Por otra parte, aunque en todas las películas la transición se produce en un rango ancho de temperatura, ésta tiene lugar en una sola etapa y, a pesar de que los datos de rayos-X muestran en algunos casos la presencia de dos fases, no existe evidencia de transiciones magnéticas solapadas. No obstante, la doble transición podría estar enmascarada por la transición de la fase mayoritaria.

En cuanto a otras peculiaridades de las películas oxidadas, cabe señalar que aunque la fase predominante en la película B tiene un parámetro c idéntico al de las fases mayoritarias de las películas C y D, su $T_c \sim 30\text{ K}$ es menor. En realidad, la película B muestra la transición más ancha de todas, la señal diamagnética más débil y una gran reducción de la cristalinidad con respecto al material de partida, por lo que parece razonable que la repetición de los tratamientos oxidativos y la larga exposición a la disolución oxidante sean la causa del deterioro de sus propiedades. Por otra parte, la película A presenta la T_c más baja, $\sim 18.5\text{ K}$, aunque su parámetro $c = 13.191(2)\text{\AA}$ es sólo ligeramente más corto que en las fases mayoritarias de las películas B, C y D. De acuerdo con los estudios realizados previamente y con los recogidos en la bibliografía⁸, esta diferencia de parámetros tan pequeña correspondería en muestras policristalinas a una variación del contenido de oxígeno de ~ 0.005 , lo que no explicaría la marcada diferencia en las T_c 's. El comportamiento de esta película no puede, por tanto, justificarse por un bajo dopaje. Asimismo, es improbable que la distribución del oxígeno intersticial no sea homogénea, ya que esto se traduciría en un ensanchamiento apreciable de los picos de difracción y, como se observa en la Figura 7.3, éste no es el caso. Aunque es posible que la corta duración del tratamiento oxidativo empleado influya decisivamente, no se ha encontrado una explicación satisfactoria de la baja T_c observada en la película A.

Unos resultados prometedores

Por tanto, la asociación de técnicas en principio tan dispares como la ablación laser pulsada y la oxidación química a temperatura ambiente permite la obtención de películas delgadas superconductoras de $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$. La ventaja de la oxidación química es que, siendo tan eficaz para la introducción de huecos en el material como la oxidación electroquímica²⁻⁴ o la inserción de fluor⁵ empleadas hasta el momento, es mucho más simple. Este procedimiento presenta un enorme potencial como método sencillo de litografía química y, una vez optimizadas las condiciones, podría tener una amplia aplicación en la preparación de películas delgadas superconductoras de otros óxidos cerámicos para componentes electrónicos.

¹ R. Schöhlhorn y P. Rudolf, *J.Chem.Soc., Chem.Comm.* (1992) 1158

² J.P. Locquet, C. Gerber, A. Cretton, Y. Jaccard, E.J. Williams y E. Mächler, *Appl. Phys. A* 57, (1993) 211

³ J.P. Locquet, F. Arrouy, E. Mächler, M. Despont, P. Bauer y E.J. Williams, *Appl. Phys. Lett.* 68, 14 (1996) 1999

⁴ J.P. Locquet, *Physica C* 263 (1996) 160

⁵ S.T. Lees, Y. Gameson, M.O. Jones, P.P. Edwards, C. Greaves, F. Wellhofer, P. Woodall, I. Langford y M. Slaski, enviado a *Physica C*

⁶ A. Moorthy, J. Schmierer y G.McCarthy, JCPDS [38-709], Grant-in-Aid Report 1987

⁷ P.G. Radaelli, J.D. Jorgensen, R. Kleb, B.A. Hunter, F.C. Chou y D.C. Johnston, *Phys.Rev. B* 49, 9 (1994) 6239

⁸ P.G. Radaelli, J.D. Jorgensen, A.J. Schultz, B.A. Hunter, J.L. Wagner, F.C. Chou y D.C. Johnston, *Phys.Rev. B* 48, 1 (1993) 499

⁹ J.D. Jorgensen, B. Dabrowski, S. Pei, D.G. Hinks, L.Soderholm, B. Morosin, J.E. Schirber, E.L. Venturini y D.S. Ginley, *Phys.Rev. B* 38 (1988) 11337

¹⁰ C. Chailout, S.W. Cheong, Z. Fisk, M.S. Lehmann, M. Marezio, B. Morosin y J.E. Schirber, *Physica C* 158 (1989) 183

¹¹ C. Chailout, J. Chenavas, S.W. Cheong, Z. Fisk, M. Marezio, B. Morosin y J.E. Schirber, *Physica C* 170 (1990) 87

¹² D.Vaknin, J.L.Zaraestky, D.C.Johnston, J.E.Schirber y Z.Fisk, *Phys.Rev. B* 49 (1994) 9057

¹³ X.Xiong, Q.Zhu, Z.G.Li, S.C.Moss, H.H.Feng, P.H.Hor, D.E.Cox, S.Bhavaraju y J.Jacobson. *J.Mater.Res.* 11(9) (1996) 2121

TERCERA PARTE

Capítulo octavo

¿Qué ocurre al introducir oxígeno extra en un material dopado con huecos?

Primer intento: oxidación química de $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$

Los sistemas $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ ($\text{M} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$)	103
Influencia de la estequiometría de oxígeno en los materiales $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4\pm y}$, especialmente en la serie $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4\pm y}$	104
Obtención y caracterización de los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4(+y)}$	106
Una aproximación inicial a las propiedades del sistema $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4(+y)}$	107
Profundizando en el conocimiento de la estructura del $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4(+y)}$	114
¿Existe alguna relación entre la composición del $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4(+y)}$ (contenidos de Sr y O) su estructura y sus propiedades físicas?	
Un nuevo punto de vista para abordar el estudio de este sistema	121
¿Cómo evoluciona la estructura de los materiales oxidados $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+y}$ al enfriar?	128
– Naturaleza del oxígeno intersticial en los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+y}$	131
En definitiva, ¿qué hay de nuevo respecto al sistema $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+y}$?	133

Capítulo noveno

Inserción química de oxígeno en el sistema $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$: consecuencias del mayor tamaño del Ba^{2+}

Las “pequeñas diferencias”	137
Peculiaridades de los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$	137
Preparación y caracterización de los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4(+y)}$	138
Un primer acercamiento al sistema oxidado $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4+y}$	140
Novedades sobre la estructura de los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4+y}$ ($x = 0.115, 0.125, 0.135$)	145
¿Qué características esenciales asemejan los sistemas $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4(+y)}$ y $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4(+y)}$ y cuáles los diferencian?	151
Relaciones composición \Leftrightarrow estructura \Leftrightarrow superconductividad en el sistema $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4(+y)}$	164

Capítulo décimo

Y, ¿si el tamaño del dopante es más pequeño?

Oxidación química de los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_4$

El menos conocido de los sistemas $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ 167

¿Materiales $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_{4+y}$ con un exceso de oxígeno? 168

Síntesis y caracterización de los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_{4+(y)}$ 169

Inspección preliminar de las características estructurales y superconductoras en el sistema $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_{4+(y)}$ 171

Un estudio estructural detallado de los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_{4+(y)}$ 175

¿Cómo influye el dopaje con Ca^{2+} en las propiedades del sistema $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_4$? Un análisis comparativo de los materiales iniciales $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 183

¿Qué relaciones pueden establecerse entre la composición, la estructura y la superconductividad en el sistema $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_{4+y}$ oxidado químicamente? Un análisis comparativo de los materiales oxidados $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4+y}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 190

Los aspectos más relevantes de la oxidación química del sistema $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_4$ 195

Capítulo octavo

¿Qué ocurre al introducir oxígeno extra en un material dopado con huecos?

Primer intento: oxidación química de $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$

Los sistemas $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ ($\text{M} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$)

Antes de que fuera conocida la posibilidad de inducir superconductividad en el material La_2CuO_4 mediante la inserción de un exceso de oxígeno en su estructura (a través de los diferentes procedimientos mencionados o descritos en los capítulos anteriores^{1,2,3,4,5}) se había descubierto, si bien indirectamente, que los huecos necesarios para transformar este material en superconductor podían introducirse mediante la sustitución parcial del La^{3+} por Ba^{2+} , ya que, de hecho, el $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ fue el primer superconductor de alta temperatura encontrado⁶. Este hallazgo hizo pensar que se podría conseguir un efecto similar reemplazando el La^{3+} por otros cationes alcalinotérreos como Ca^{2+} o Sr^{2+} ^{7,8,9,10}. Los numerosos estudios realizados desde entonces muestran que los sistemas $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ presentan unas estructuras cristalinas sencillas y una gran diversidad de propiedades electrónicas en función de su composición. Por esta razón, resultan ideales para analizar las posibles correlaciones entre las propiedades estructurales y fisicoquímicas de los cupratos superconductores, cuyo conocimiento es esencial para la comprensión del mecanismo de la superconductividad de alta temperatura. En líneas generales, el comportamiento de los sistemas $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ es bastante parecido; sin embargo, a pesar de las semejanzas, existen diferencias importantes derivadas de las características particulares de cada uno de los sustituyentes M ^{8,9,11,12,13,14,15,16,17}.

Así, los compuestos $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ adoptan dos estructuras diferentes, la denominada fase tetragonal de alta temperatura *HTT*, también designada como *T*, y la fase ortorrómbica de baja temperatura *LTO*, o simplemente *O*. Pero además, los materiales dopados con Ba, en un estrecho margen de composición en torno a $x = 0.125$ ¹⁸, experimentan al enfriar una segunda transición de fase, de la fase *LTO* a una fase tetragonal de baja temperatura *LTT*.

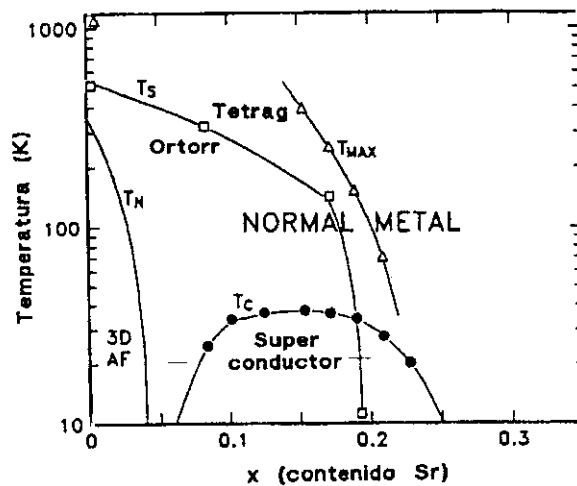
En cuanto a las propiedades fisicoquímicas, una característica común a todos estos materiales es la existencia de una composición óptima, o una concentración de huecos óptima, para la que la T_c es máxima, aunque tanto dicha temperatura como la fracción superconductora difieren notablemente en función del dopante. Además, en todos los casos existe un límite de composición por encima del cual el aumento de la concentración de huecos conduce a un deterioro o incluso a la supresión de la superconductividad; este límite depende, asimismo, de la naturaleza de *M*.

En el sistema $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ la T_c aumenta con el contenido de Sr desde $x \geq 0.06$, composición para la que el aislante antiferromagnético se transforma en superconductor, hasta $x = 0.15$, donde se alcanza el valor máximo de $T_c \sim 35$ K. Por encima de dicha concentración, T_c disminuye hasta $x \sim 0.26$, en que el superconductor se transforma en un metal normal. Este comportamiento se refleja en la Figura 8.1.

Figura 8.1

Representación esquemática de la variación de diversos parámetros de los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ en función del contenido de Sr (x):

temperatura de transición al estado superconductor (T_c), temperatura 3D de Néel (T_N), temperatura de transición $T \leftrightarrow O$ y temperatura a la que la susceptibilidad $\chi(T)$ es máxima (T_{max}). Figura tomada del estudio realizado por Torrance y col.⁹, que a pesar de su relativa antigüedad, se mantiene vigente.



Por otra parte, la serie $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ presenta dos máximos de $T_c \sim 27$ K para las composiciones $x=0.09$ y $x=0.15$ y un mínimo local de $T_c \sim 5$ K para $x \sim 0.125$ ¹².

Finalmente, en los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_4$ el límite de solubilidad es $x = 0.1$ y la máxima $T_c \sim 18$ K¹⁴; no obstante, este límite puede ser extendido hasta $x = 0.2$ y la T_c mejorada hasta ~ 34 K para $x=0.15$, cuando la síntesis se realiza a alta presión de oxígeno^{15,17}.

Influencia de la estequiometría de oxígeno en los materiales $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4\pm y}$, especialmente en la serie $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4\pm y}$

La sustitución de La^{3+} por M^{2+} no es el único mecanismo que permite modificar el estado de oxidación promedio de los planos CuO_2 en los materiales $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$. Obviamente, la estequiometría de oxígeno tiene una influencia directa en las propiedades superconductoras, ya que también condiciona el número de portadores positivos. La deficiencia de oxígeno provoca una reducción de la densidad de huecos e induce desorden

en los planos CuO_2 , lo que destruye la superconductividad¹⁸. Por otra parte, un exceso de oxígeno aumentaría la cantidad de huecos, con lo que se conseguiría transformar los materiales aislantes en superconductores o mejorar las propiedades de algunos de los que ya lo eran. De hecho, el oxígeno extra en el $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ es formalmente responsable de la superconductividad: el material se hace superconductor o pierde sus propiedades superconductoras según se oxide (inserción de oxígeno extra) o se reduzca (extracción del oxígeno intersticial)¹⁹.

De entre los sistemas considerados, el $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ presenta el mayor rango de disolución sólida y las mejores propiedades superconductoras; además, para la sustitución del La^{3+} ($r^{\text{IX}} = 1.20 \text{ \AA}$), el tamaño del ión Sr^{2+} ($r^{\text{IX}} = 1.29 \text{ \AA}$) es intermedio entre el del Ba^{2+} , más voluminoso ($r^{\text{IX}} = 1.47 \text{ \AA}$), y el del Ca^{2+} , más pequeño ($r^{\text{IX}} = 1.18 \text{ \AA}$)²⁰. Por estos motivos se ha elegido para iniciar el estudio de la influencia del contenido de oxígeno en las propiedades de los materiales $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$. A este respecto hay que señalar que, si bien la presencia de vacantes de oxígeno en el sistema $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-y}$ ha sido ampliamente discutida, hasta el comienzo de esta investigación no existía una evidencia clara de la presencia de oxígeno intersticial en estos compuestos. Mientras numerosos estudios sugieren que la sustitución parcial de La^{3+} por Sr^{2+} induce un defecto de oxígeno en la estructura, siendo mayor la concentración de vacantes creadas a medida que aumenta el nivel de dopaje^{18,21,22,23}, los materiales oxigenados $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+y}$ son prácticamente desconocidos y la escasa bibliografía existente versa sobre muestras con muy pequeña cantidad de oxígeno extra ($y < 0.025$)^{22,24}.

El objetivo del presente trabajo es pues proporcionar un estudio comparativo y sistemático de los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4(+y)}$ iniciales y oxidados. De esta forma se tratará de determinar qué modificaciones induce el oxígeno intersticial y establecer correlaciones entre la composición química, las características estructurales y las propiedades físicas.

Otro aspecto importante a considerar en los materiales oxidados es la separación en dos fases con diferentes contenidos de oxígeno al disminuir la temperatura, tal como se observa en el caso del $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ ²⁵. Con el fin de dilucidar si los compuestos oxidados $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+y}$ experimentan dicha segregación de fases, se han llevado a cabo estudios estructurales a baja temperatura.

Cabe por último mencionar que, debido al comportamiento anómalo de los superconductores $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ con composiciones $x > 0.15$, relacionado probablemente con la inhomogeneidad química que estos materiales presentan a partir de dicho grado de sustitución, el estudio se ha realizado sobre muestras con contenidos de Sr $x < 0.15$.

Obtención y caracterización de los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4(+y)}$

Los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($x = 0.05, 0.09, 0.12, 0.125, 0.13, 0.14$) se prepararon mediante reacción en estado sólido, empleando las cantidades apropiadas de SrCO_3 y de los óxidos La_2O_3 y CuO , previamente tratados a 1073 K. Las mezclas homogéneas de los reactivos se calentaron en aire durante 24 h a 1173 K. Tras este pretratamiento, las muestras fueron molidas, conformadas en pastillas y calentadas en aire a 1383 K, repitiendo esta secuencia varias veces a lo largo de una semana. Seguidamente se realizó la oxidación química de los compuestos $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ aplicando un procedimiento similar al descrito para la preparación de $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$: 20 g de las muestras molidas y tamizadas ($< 100 \mu\text{m}$) se trataron mediante agitación a temperatura ambiente durante 12 h en una disolución de hipobromito sódico obtenida por adición de 3 ml de Br_2 a 100 ml de NaOH 5M a 273 K. A continuación los productos se filtraron, se lavaron con agua y acetona y, finalmente, se secaron a vacío.

Los materiales obtenidos se examinaron por difracción de rayos-X, empleando radiación $\text{CuK}\alpha$. De esta manera se descartó la presencia de impurezas y fue posible realizar una estimación preliminar de las modificaciones estructurales inducidas por la oxidación. Los resultados positivos de este examen reafirmaron la importancia de profundizar en el conocimiento de la estructura y las propiedades superconductoras de esta serie de materiales.

Con objeto de estudiar en detalle sus características estructurales, los compuestos $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4(+y)}$ se analizaron mediante difracción de neutrones a temperatura ambiente. Las muestras oxidadas se inspeccionaron también a 10 K. Los experimentos fueron realizados en el difractómetro de polvo con multidetector del reactor DR3 del Laboratorio Nacional de Risø²⁶. Se emplearon neutrones de longitud de onda 1.070 \AA calibrada con una referencia de Al_2O_3 , alcanzando una resolución mejor que $\Delta Q < 0.08 \text{ \AA}^{-1}$ para $Q < 5 \text{ \AA}^{-1}$. El enfriamiento a 10 K se consiguió mediante un circuito cerrado de refrigeración por helio. Como portamuestras se empleó una caña de vanadio de 1 cm de diámetro y 8 cm de longitud, sellada con indio en atmósfera de helio para asegurar una buena transferencia térmica durante las medidas a baja temperatura. Los difractogramas, obtenidos en el rango $15 - 120^\circ 2\theta$ con un tamaño de paso de 0.05° , se refinaron con el programa Fullprof^{27,28} basado en el método de Rietveld

Las propiedades superconductoras de estos materiales fueron estudiadas a través de la variación de la susceptibilidad magnética AC (χ -AC) frente a la temperatura entre 5 y 50 K, empleando un campo magnético de 0.1 Oe oscilando a una frecuencia de 1000 Hz.

Para finalizar la caracterización, la estequiometría de oxígeno se determinó mediante el análisis termogravimétrico de ~ 80 mg de muestra en el rango de temperatura 373-873 K, a una velocidad de calentamiento de 10 K/min y bajo un flujo de argón de 65 cc/min.

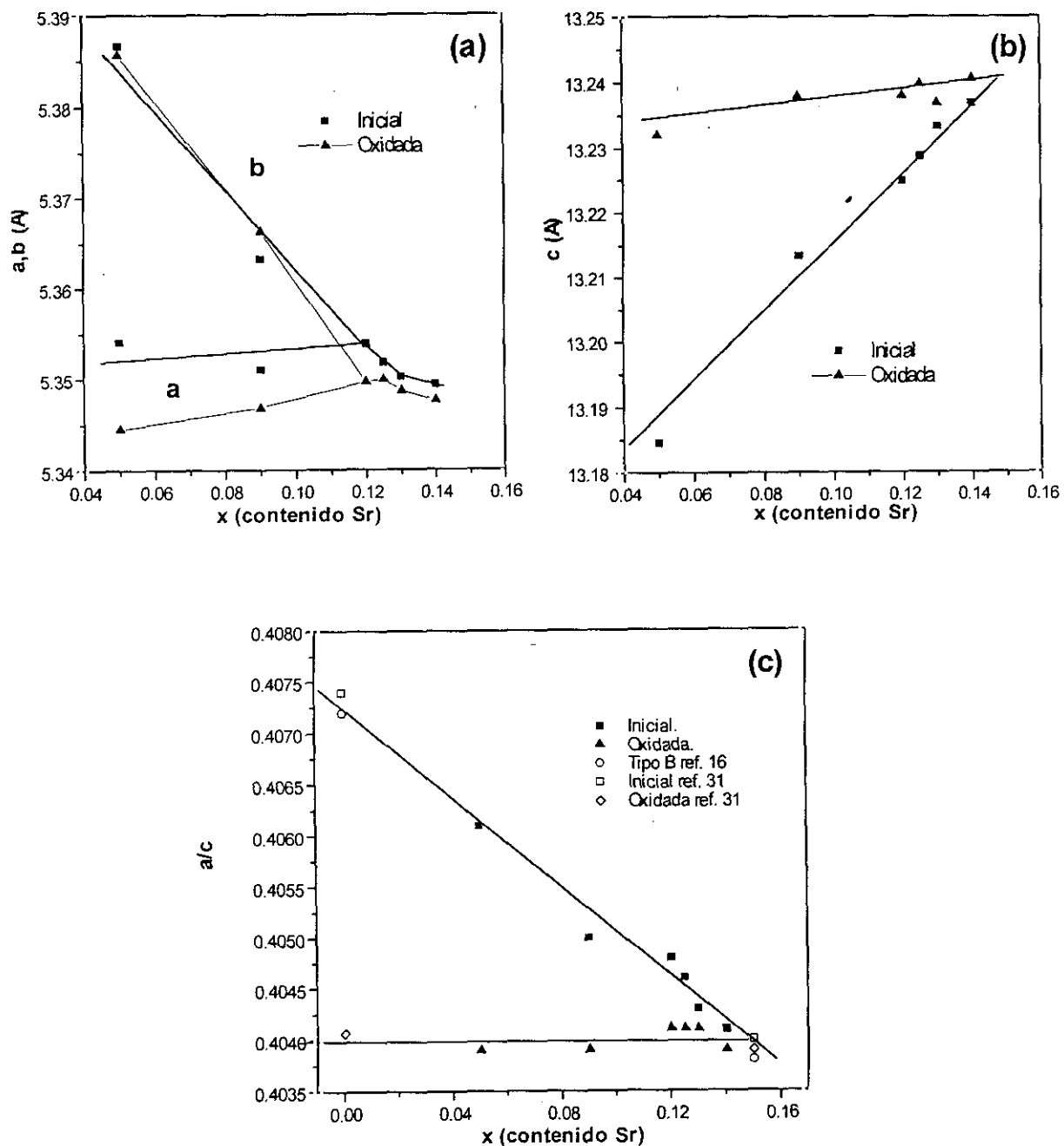
Una aproximación inicial a las propiedades del sistema $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4(+y)}$

La primera etapa del estudio de las modificaciones estructurales producidas por la oxidación consiste en la determinación de los parámetros de red de los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4(+y)}$ iniciales y oxidados. Para ello, se ha realizado el ajuste del perfil de los difractogramas de neutrones. Los materiales oxidados, como los sistemas La_2CuO_4 y $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ^{29,30}, presentan dos fases diferentes dependiendo de la temperatura y del contenido en Sr: la fase tetragonal de alta temperatura (*T* ó *HTT*) y la fase ortorrómbica de baja temperatura (*O* ó *LTO*). La simetría de las fases *HTT* y *LTO* se asigna a los grupos espaciales estándar n. 139 *I4/mmm* ($a_T = b_T < c_T$) y n. 64 *Cmca* ($a_O < c_O < b_O$), respectivamente. Sin embargo, por simplicidad y para establecer una comparación directa de los parámetros a través de todo el diagrama de fases, los refinamientos se han realizado empleando descripciones no estándar de dichos grupos. Así, la fase *HTT* se ha asignado al grupo *F4/mmm* ($a_T = b_T < c_T$) y la *LTO* al *Bmab* ($a_O < b_O < c_O$). Las relaciones entre los ejes de ambas descripciones se esquematizan como: $(a_O + b_O)/2 \sim a_T$, ($a_T = a_T\sqrt{2}$) y $c_O = c_T = c_T = b_O$. Los parámetros de red de los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4(+y)}$ iniciales y oxidados, referidos a las descripciones no estándar, se muestran en la Figura 8.2. En los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ iniciales se produce una contracción del plano basal y una expansión del parámetro *c* según aumenta el contenido de Sr. En los materiales oxidados, el principal cambio respecto a las correspondientes muestras iniciales consiste en un aumento de la longitud del parámetro *c*, resultando las dimensiones del plano basal menos afectadas, ya que, aunque se detecta una contracción del parámetro *a*, el parámetro *b* se mantiene prácticamente inalterado. Estas modificaciones son menos pronunciadas a medida que aumenta el grado de sustitución de Sr.

Es posible encontrar la justificación de estos cambios estructurales tomando como base estudios previos. Por un lado, Torrance y col.⁹ pusieron de manifiesto la relación existente entre la disminución del parámetro *a* al aumentar el grado de sustitución de Sr en la serie $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ y la retirada de carga de la banda antienlazante 2D. La disminución del número de electrones antienlazantes favorece el fortalecimiento del enlace Cu-O y, en consecuencia, la contracción del plano basal. Por otra parte, Takayama-Muromachi y col.¹⁸ estudiaron el efecto producido por la deficiencia de oxígeno en muestras del mismo sistema, observando que, para un contenido de Sr dado, las dimensiones de los parámetros *a* y *c* varían linealmente al aumentar la cantidad de vacantes de oxígeno, aunque sus variaciones se producen en sentidos opuestos: el primero aumenta mientras que el segundo disminuye. Esto indica que no sólo la dimensión de *a* depende de la concentración de huecos, sino que en la dimensión de *c* también influye este factor.

Figura 8.2

Variación de los parámetros reticulares a y b (a) y c (b) y de la relación a/c (c) frente al contenido de Sr (x) a temperatura ambiente para los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+y}$ iniciales y oxidados. Para establecer comparaciones, se recogen también las relaciones a/c correspondientes a las muestras de tipo B $x=0$ y $x=0.15$ de la referencia¹⁶ y las de las muestras $x=0$ y $x=0.15$ iniciales y oxidadas químicamente de la referencia³¹. Las líneas son guías visuales.



Habida cuenta de que la concentración neta de huecos del sistema $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4(+y)}$ proviene de la combinación del grado de sustitución de Sr y de la estequiometría de oxígeno, es de esperar que la variación del contenido de cualquiera de estos dos dopantes, o de ambos, provoque cambios en los parámetros reticulares.

Las modificaciones observadas en las dimensiones de la celda unidad de los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, tras ser sometidos a la oxidación química a temperatura ambiente, son opuestas a las que se han descrito cuando se crean vacantes de oxígeno en este sistema, lo que sugiere que el proceso de oxidación introduce oxígeno en la estructura. El exceso de oxígeno sería pues responsable del aumento de la concentración de huecos en los materiales oxidados, induciendo una contracción de las dimensiones del plano basal y una expansión del eje c, al contrario de lo que ocurre cuando hay una deficiencia de oxígeno. Sin embargo, considerando que esta estructura admite cierta inclinación de los octaedros CuO_6 , la observación de estos cambios en los parámetros de red no implicaría necesariamente que se produjeran cambios en las longitudes de enlace Cu-O(1), es decir, en la concentración de huecos, por lo que, para confirmar este punto, se hace necesario un estudio estructural más profundo.

Paralelamente, la determinación de la cantidad de oxígeno extra que se habría insertado en estos materiales se ha realizado mediante análisis termogravimétrico. A partir de la cuantificación de las pérdidas de masa que se producen durante el tratamiento térmico en argón es posible estimar el exceso de oxígeno del material. Los resultados de estas experiencias muestran que, mientras los compuestos iniciales no experimentan cambios de masa apreciables en el proceso de reducción, las muestras oxidadas sufren pérdidas de masa de magnitudes decrecientes según aumenta el dopaje con Sr, las cuales son asignables a la pérdida del exceso de oxígeno. Esta tendencia podría indicar la existencia de un límite para la inserción, ya que cuanto mayor es el grado de sustitución de Sr, menor es la cantidad de oxígeno extra del material. En la Figura 8.3 se muestran las curvas de ATG correspondientes a los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+y}$ oxidados; los contenidos de oxígeno extra, calculados a partir de la pérdida total de masa aparecen en la Figura 8.4. Asimismo, es importante señalar que, al igual que el material $\text{La}_2\text{CuO}_{4.103}$ (capítulo cuarto), las muestras oxidadas con $x=0.05$ y $x=0.09$ experimentan dos procesos solapados de pérdida de masa. En capítulos anteriores se ha propuesto que el material $\text{La}_2\text{CuO}_{4.103}$ forma una fase estable de composición aproximada $\text{La}_2\text{CuO}_{4.086}$ al ser sometido a un tratamiento térmico suave. Algo semejante podría estar ocurriendo en estos dos materiales oxidados ya que, además, son los únicos de la serie que tienen un exceso de oxígeno $y > 0.086$.

Figura 8.3

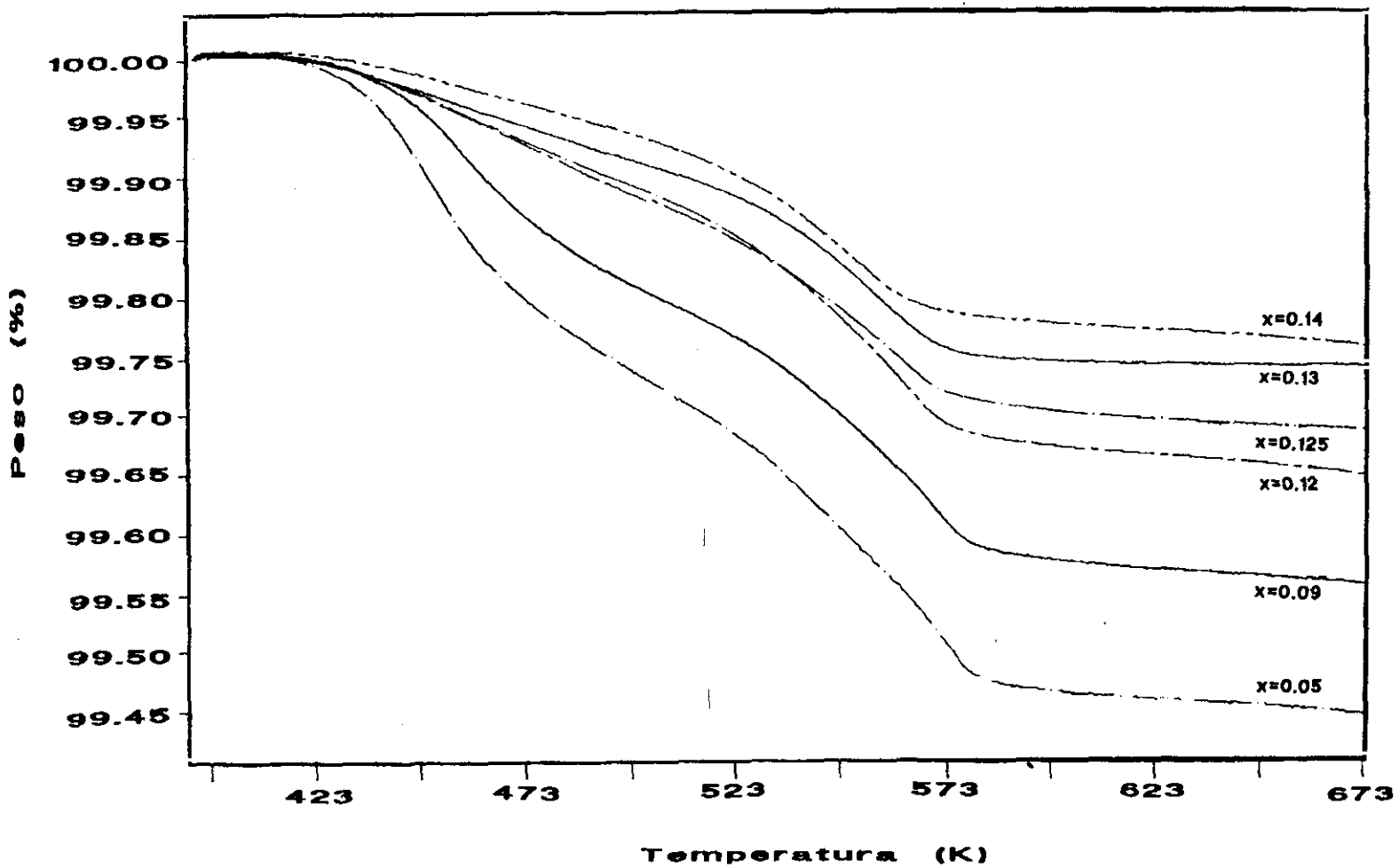
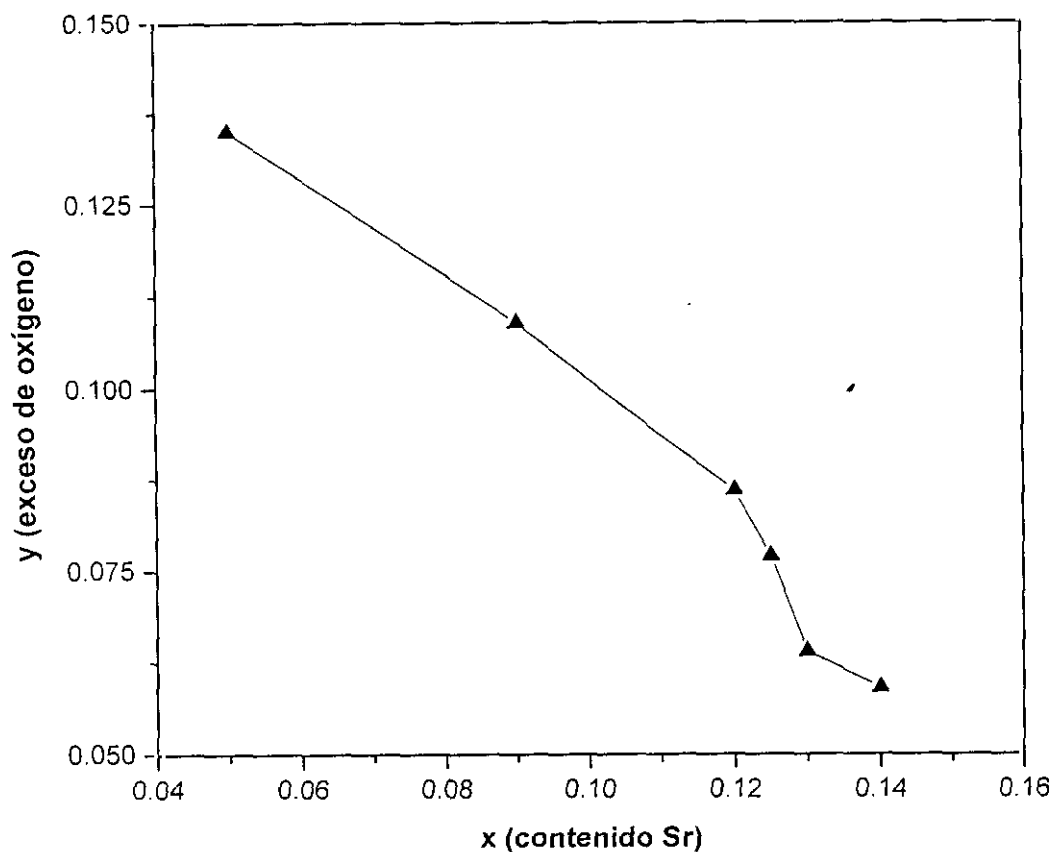
Curvas ATG correspondientes a los materiales oxidados $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+y}$.

Figura 8.4

Exceso de oxígeno (y) calculado a partir de la pérdida de masa determinada por ATG, frente al contenido de Sr (x) para los materiales oxidados $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+y}$. Las líneas son guías visuales.



Las propiedades superconductoras en el sistema $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4(+y)}$ se han estudiado a través de la variación de la susceptibilidad magnética χ -AC en función de la temperatura. La temperatura crítica se ha determinado como el punto de intersección entre la línea de máxima pendiente de la curva χ y la línea $\chi=0$, mientras que la fracción superconductoras en volumen se ha estimado directamente de la señal de χ a 5 K. Las muestras oxidadas presentan una importante mejora de su T_c en relación con las muestras iniciales, especialmente en el rango de bajo dopaje de Sr, donde la T_c de partida es más baja. La T_c de todos los materiales oxidados es prácticamente constante, ~ 39 K, e igual a la observada cuando la concentración de huecos de este sistema es óptima. En la Figura 8.5 se compara la evolución de T_c frente a x para los materiales iniciales y oxidados. Por otra parte, aunque la fracción superconductoras experimenta un aumento muy importante en las muestras oxidadas con bajo contenido de Sr (Figura 8.6), en los materiales con mayor grado de sustitución este parámetro no varía significativamente.

Figura 8.5

Temperaturas críticas (T_c) frente a x determinadas a partir de medidas de susceptibilidad AC, correspondientes a los materiales iniciales y oxidados $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4(+y)}$. Las líneas son guías visuales.

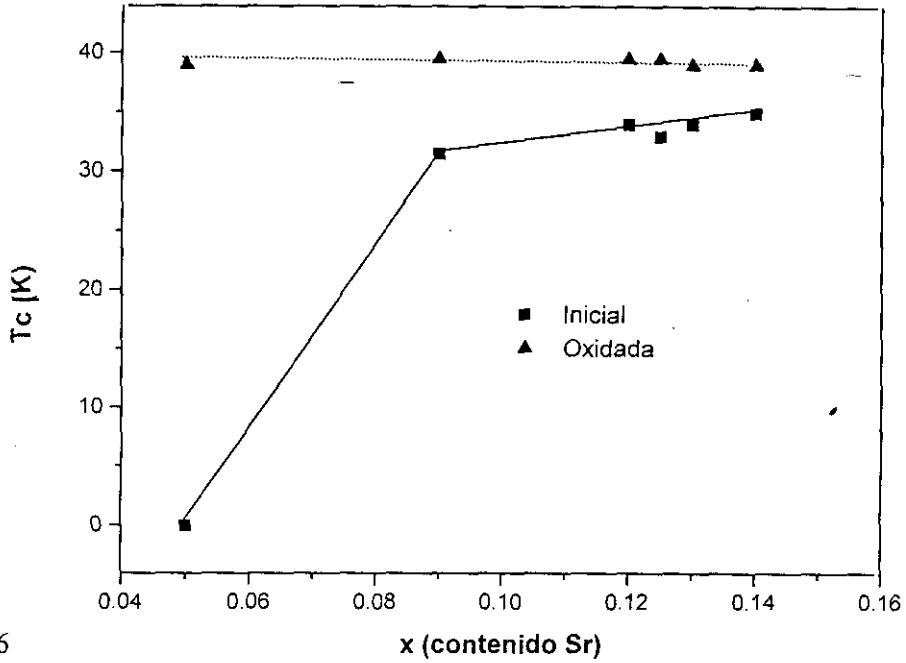
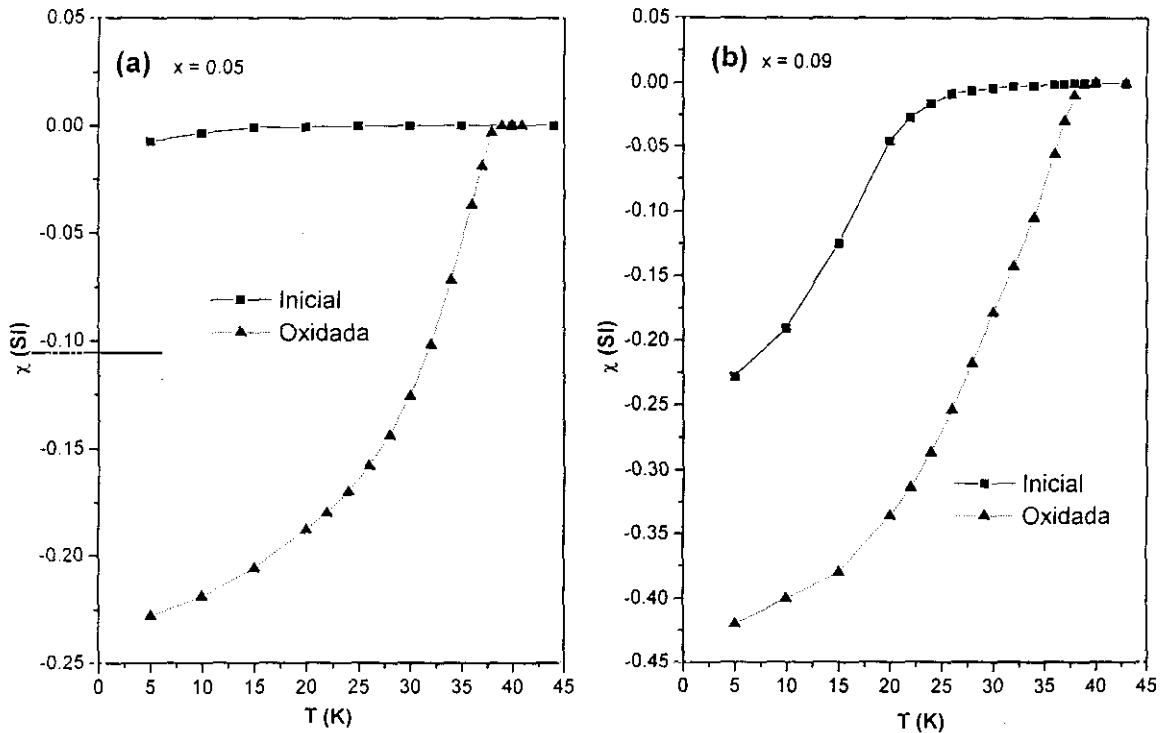


Figura 8.6

Variación de la susceptibilidad AC con la temperatura en los materiales iniciales y oxidados $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4(+y)}$ $x=0.05$ (a) y $x=0.09$ (b); es posible observar la importante mejora experimentada por las temperaturas críticas y las fracciones superconductoras tras el proceso de oxidación.



El conjunto de los estudios realizados hasta el momento indica que la oxidación química a temperatura ambiente permite la introducción de oxígeno intersticial en la estructura de los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, aumentando así su concentración de huecos. Brevemente, los resultados que conducen a esta conclusión son, en primer lugar, los cambios en las dimensiones de la celda unidad tras la oxidación, opuestos a los observados cuando se crean vacantes de oxígeno en este sistema, es decir, cuando la concentración de huecos disminuye¹⁸, y en el mismo sentido en que se producirían si se llevara a cabo una sustitución adicional de La^{3+} por Sr^{2+} , esto es, si existiera un aumento adicional de la densidad de portadores positivos⁹; además, en los materiales oxidados se detectan, mediante termogravimetría, pérdidas de masa que no se observan en los materiales iniciales y, por último, las propiedades superconductoras mejoran considerablemente tras la oxidación.

La inspección de la relación entre los parámetros reticulares a y c de estos materiales, prácticamente exenta de errores sistemáticos, proporciona aún más información sobre los cambios que han tenido lugar. Radaelli y col.¹⁶ han empleado la relación a/c para reflejar la presencia de vacantes de oxígeno en varias series de muestras de $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+y}$ obtenidas en diferentes condiciones, ya que, para el mismo contenido de Sr, el valor de a/c en las muestras con deficiencia de oxígeno es mayor que el correspondiente al compuesto estequiométrico. En el caso que nos ocupa, la presencia de oxígeno intersticial también puede ponerse de manifiesto comparando la evolución de la relación a/c frente al contenido de Sr en las muestras iniciales y oxidadas. En la Figura 8.2 se observa que en los materiales iniciales la relación a/c decrece linealmente a medida que aumenta x , mientras que en las muestras oxidadas adopta un valor menor y aproximadamente constante en todo el rango de composición. Este comportamiento podría indicar la existencia de un límite estructural relacionado con los contenidos de Sr y O de estos materiales. Esta hipótesis se sustenta, además, en la disminución de la cantidad de oxígeno insertada al aumentar el contenido de Sr, lo que sugiere que el límite estructural, más cercano cuanto mayor es x , controla la posibilidad de introducir oxígeno extra.

Por otro lado, resulta muy llamativa la coincidencia existente entre el valor constante que adquiere la relación $a/c \sim 0.4040(5)$ en todos los materiales tras ser sometidos al proceso de oxidación (valor muy próximo a los valores $0.4038(5)$ y $0.4040(5)$ correspondientes a materiales iniciales de estequiometría $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ descritos en la bibliografía^{16,31}) y el hallazgo de una T_c alta y constante en dichas muestras oxidadas (T_c muy semejante a la máxima del sistema, correspondiente asimismo a un nivel de dopaje óptimo de 0.15 huecos por fórmula).

Profundizando en el conocimiento de la estructura del $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4(+y)}$

Desde luego, sería muy interesante poder establecer si existe algún factor que controle la inserción de oxígeno en los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, ya que así se justificarían el comportamiento de este sistema frente a la oxidación y la evolución de sus propiedades. Es, por tanto, imprescindible realizar un estudio detallado de las características estructurales a lo largo de la serie, en función del contenido de Sr y de la estequiometría de oxígeno. Para ello, se han refinado las estructuras de los materiales iniciales y oxidados a partir de los datos de difracción de neutrones de polvo, haciendo uso de los grupos espaciales $F4/mmm$ y $Bmab$ para las fases HTT y LTO , respectivamente. La Tabla 8.1 muestra las posiciones de Wyckoff que ocupan los átomos en estos grupos.

Tabla 8.1

Posiciones atómicas en los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4(+y)}$ iniciales y oxidados para los grupos espaciales $F4/mmm$ (HTT) y $Bmab$ (LTO). La y Sr ocupan el sitio M; las posiciones O(3) y O(4) únicamente se encuentran ocupadas en las muestras oxidadas. Asimismo se indican la multiplicidad, los índices de Wyckoff de los sitios, la simetría puntual y las coordenadas de la primera posición equivalente.

Atomo	Grupo espacial $F4/mmm$			Grupo espacial $Bmab$		
M	(8e)	4 m m	0 0 z	(8f)	m . .	0 y z
Cu	(4a)	4/m m m	0 0 0	(4a)	2/m . .	0 0 0
O(1)	(8c)	m m m	$\frac{1}{4} \frac{1}{4} 0$	(8e)	. . 2	$\frac{1}{4} \frac{1}{4} z$
O(2)	(8e)	4 m m	0 0 z	(8f)	m . .	0 y z
O(3)	(32n)	. . m	x x z	(16g)	1	x y z
O(4)	(16g)	2m . m	$\frac{1}{4} \frac{1}{4} z$	(8e)	. . 2	$\frac{1}{4} \frac{1}{4} z$

Tanto en los materiales iniciales como en los oxidados, la distribución de los metales es la misma. La y Sr están distribuidos aleatoriamente en un único sitio totalmente ocupado, al que en adelante se denominará M, siendo la relación de ocupación La : Sr igual a $2-x : x$; por otra parte, el sitio del Cu también se encuentra completamente ocupado.

En cuanto a la distribución del oxígeno, se han adoptado modelos diferentes dependiendo de que se trate de un material inicial o uno oxidado.

En el caso de los materiales iniciales $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, los átomos de oxígeno se localizan en las posiciones O(1) y O(2), considerando bien el grupo $Bmab$, bien el grupo $F4/mmm$, según el grado de dopaje no alcance o sobrepase el valor $x = 0.1$ ^{29,30}. El refinamiento de los factores de ocupación correspondientes indica que estos materiales pueden considerarse estequiométricos, ya que la ocupación de dichos sitios es completa

dentro de los márgenes de error. Estos resultados justifican los obtenidos mediante análisis termogravimétrico, donde no se observaba variación apreciable de masa a lo largo del experimento. La información estructural obtenida de los refinamientos de los difractogramas registrados a temperatura ambiente se recoge en la Tabla 8.2, mientras que en la Tabla 8.3 se muestran algunas distancias interatómicas y los ángulos de enlace más importantes.

Tabla 8.2

Constantes de red, volumen y distorsión ortorrómbica [$d = 200 (a-b)/(a+b)$], parámetros de posición y de ocupación (Occ), junto con algunos factores indicadores de la calidad del refinamiento para los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ iniciales a temperatura ambiente. Las desviaciones estándar de cada uno de los parámetros refinados aparecen entre paréntesis, como errores de la última cifra significativa; aquellos parámetros que no tienen asociada desviación estándar se han mantenido fijos. Los átomos de La y Sr se denotan como M.

x	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	d	R_{wp} / R_{exp}	χ^2
0.05	5.3541(4)	5.3866(4)	13.1846(8)	380.25(2)	0.60(1)	9.9 / 5.6	2.5
0.09	5.3510(5)	5.3633(5)	13.2133(8)	379.21(2)	0.23(1)	10.9 / 6.2	3.1
0.12	5.3539(2)		13.2249(7)	379.08(2)		11.1 / 5.5	4.0
0.125	5.3518(2)		13.2287(7)	378.89(2)		11.1 / 5.6	3.9
0.13	5.3502(2)		13.2333(7)	378.80(2)		11.1 / 5.5	4.0
0.14	5.3493(2)		13.2368(7)	378.77(2)		11.3 / 5.7	3.9

x	y (M)	z (M)	z [O(1)]	Occ[O(1)]	y [O(2)]	z [O(2)]	Occ[O(2)]
0.05	0.0047(9)	0.3612(2)	0.0067(5)	2.01(2)	-0.0279(8)	0.1823(3)	1.99(2)
0.09	0.004(1)	0.3608(2)	0.0051(6)	2.01(2)	-0.021(1)	0.1817(3)	1.98(2)
0.12	0.0	0.3610(1)	0.0	2.01(2)	0.0	0.1813(3)	2.01(2)
0.125	0.0	0.3609(1)	0.0	2.02(2)	0.0	0.1814(3)	2.00(2)
0.13	0.0	0.3609(1)	0.0	2.02(2)	0.0	0.1813(3)	2.01(2)
0.14	0.0	0.3609(1)	0.0	2.02(2)	0.0	0.1815(3)	2.01(2)

Tabla 8.3

Distancias interatómicas (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados, calculados a partir de los datos de difracción de neutrones para los materiales iniciales $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ a temperatura ambiente. El ángulo Cu-O(1)-Cu se denomina de “plegamiento” y el ángulo O(1)-Cu-O(1) de “tijera”. Los átomos de La y Sr se denotan como M. Las distancias M-O(2) se recogen en el siguiente orden: para las fases *LTO*, una distancia interplanar a lo largo del eje c, dos distancias intraplanares iguales a lo largo del eje a y dos distancias intraplanares distintas (1) y (2) a lo largo del eje b; para las fases *HTT*, una distancia interplanar a lo largo del eje c y cuatro distancias intraplanares iguales.

x	Cu-O(1)	Cu-O(2)	Cu-O(1)-Cu “plegamiento”	O(1)-Cu-O(1) “tijera”	M-O(1)	M-O(2)
0.05	1.9028(3)×4	2.411(4)×2	174.7 (2)	89.53(1)	2.593(5)×2 2.689(5)×2	2.368(5)×1 2.743(1)×2 2.584(6)×1 2.929(6)×1
0.09	1.8973(3)×4	2.406(4)×2	175.9(4)	89.80(2)	2.607(7)×2 2.680(7)×2	2.373(5)×1 2.738(1)×2 2.601(9)×1 2.880(9)×1
0.12	1.8929(1)×4	2.400(4)×2	180.00(4)	90.000(5)	2.6386(9)×4	2.376(4)×1 2.7348(9)×4
0.125	1.8922(1)×4	2.400(4)×2	180.00(4)	90.000(5)	2.6394(9)×4	2.375(4)×1 2.7338(9)×4
0.13	1.8916(1)×4	2.399(4)×2	180.00(4)	90.000(5)	2.6394(9)×4	2.377(4)×1 2.7328(9)×4
0.14	1.8913(1)×4	2.405(4)×2	180.00(4)	90.000(5)	2.639(2)×4	2.372(5)×1 2.733(1)×4

Por otra parte, la distribución de los átomos de oxígeno en la estructura de las muestras oxidadas se basó inicialmente en los diversos modelos estructurales propuestos en la bibliografía para otros materiales semejantes, como $\text{La}_2\text{NiO}_{4+y}$ ^{32,33,34} y $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ ^{25,35,36}. El modelo propuesto por Chailout y col.²⁵ para refinar la estructura del $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ monocristal oxidado se ha considerado para describir la fase *LTO* de los materiales oxidados $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+y}$ ($x < 0.1$), mientras que el modelo que sugieren Rodríguez-Carvajal y col.³⁴ para la fase *LTT* del $\text{La}_2\text{NiO}_{4+y}$ se ha empleado para refinar la fase *HTT* de los presentes compuestos oxidados con un dopaje de Sr $x > 0.1$. En ambos casos el oxígeno extra, O(4), se encuentra en la posición intersticial ($1/4, 1/4, z$; $z \sim 1/4$) entre dos planos M-O(2), rodeado por cuatro átomos M y cuatro átomos O(2), cada serie dispuesta como un tetraedro (Figura 4.3). La introducción del intersticial O(4) afecta la coordinación de los vecinos más próximos, ya que desplaza parte de los átomos O(2) a la posición O(3). Los refinamientos de los datos se han iniciado suponiendo completa la ocupación del sitio O(2) y vacías las posiciones O(3) y O(4).

En base a las tendencias que siguen los valores refinados de estos parámetros de ocupación tras algunos ciclos de refinamiento, se han considerado dos patrones diferentes: en la fase *LTO*, la presencia de un átomo O(4) produce el desplazamiento de los tres átomos O(2) más cercanos hacia las posiciones O(3)^{25,35}, mientras que en la fase *HTT* la introducción de un O(4) induce el desplazamiento de los cuatro oxígenos apicales O(2) más próximos hacia los sitios O(3)^{33,34}. Puesto que de los datos de difracción de neutrones de polvo no es posible refinar independientemente los parámetros correspondientes a pequeñas cantidades de oxígeno, como es el caso de los oxígenos en O(3) y O(4), se han impuesto una serie de restricciones a los factores de ocupación y, a lo largo de los ciclos de refinamiento subsiguientes, se ha permitido la variación de dichos parámetros verificando las relaciones: $OccO(3) = 3 \times OccO(4)$ y $OccO(2) + OccO(3) = 2$ para la fase *LTO* y $OccO(3) = 4 \times OccO(4)$ y $OccO(2) + OccO(3) = 2$ para la fase *HTT*. Además, para obtener valores físicamente aceptables de los factores térmicos isotrópicos $B_{eq}O(2)$, $B_{eq}O(3)$ y $B_{eq}O(4)$, éstos se han refinado con la condición de ser iguales. Conseguida la convergencia del refinamiento, el oxígeno intersticial viene determinado por la ocupación del sitio O(4). Los resultados obtenidos concuerdan en todos los casos con la estequiometría de oxígeno estimada mediante análisis termogravimétrico. Como ejemplo representativo de los refinamientos realizados, la Figura 8.7 muestra los resultados gráficos (difractogramas experimental y calculado y diferencia) para el material $\text{La}_{1.91}\text{Sr}_{0.09}\text{CuO}_{4+y}$ a temperatura ambiente y a 10 K. En la Tabla 8.4 aparecen los parámetros estructurales y algunos factores indicadores de la calidad del refinamiento para las muestras oxidadas, a temperatura ambiente y a 10 K. Puesto que los factores térmicos isotrópicos de cada átomo no experimentan ninguna variación sistemática en función del contenido de Sr, a una temperatura dada y para un determinado tipo de muestra, se han promediado para todas las composiciones de Sr. Dichos valores promedio $\langle B_{eq} \rangle$, para cada átomo en las muestras iniciales y oxidadas y a las diferentes temperaturas consideradas, se recogen en la Tabla 8.5. Por último, la Tabla 8.6 resume algunas distancias interatómicas y algunos ángulos seleccionados, calculados a partir de los refinamientos de los datos obtenidos a temperatura ambiente y a 10 K.

Finalmente, cabe mencionar que a diferencia de lo observado en estudios previos de difracción de neutrones y de rayos-X sobre materiales oxidados $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ (polvo y monocristal)^{25,32,36} y $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+y}$ ($x < 0.03$ y $y < 0.02$)²⁴, el refinamiento de los difractogramas de neutrones a baja temperatura de los presentes materiales oxidados indica que no se produce separación en dos fases con diferente contenido de oxígeno por debajo de temperatura ambiente.

Figura 8.7

Representación gráfica de los refinamientos de los diagramas de difracción de neutrones de polvo del material $\text{La}_{1.91}\text{Sr}_{0.09}\text{CuO}_{4+y}$ oxidado químicamente, obtenidos a temperatura ambiente y 10 K. Se muestran los difractogramas experimental y calculado junto con su diferencia.

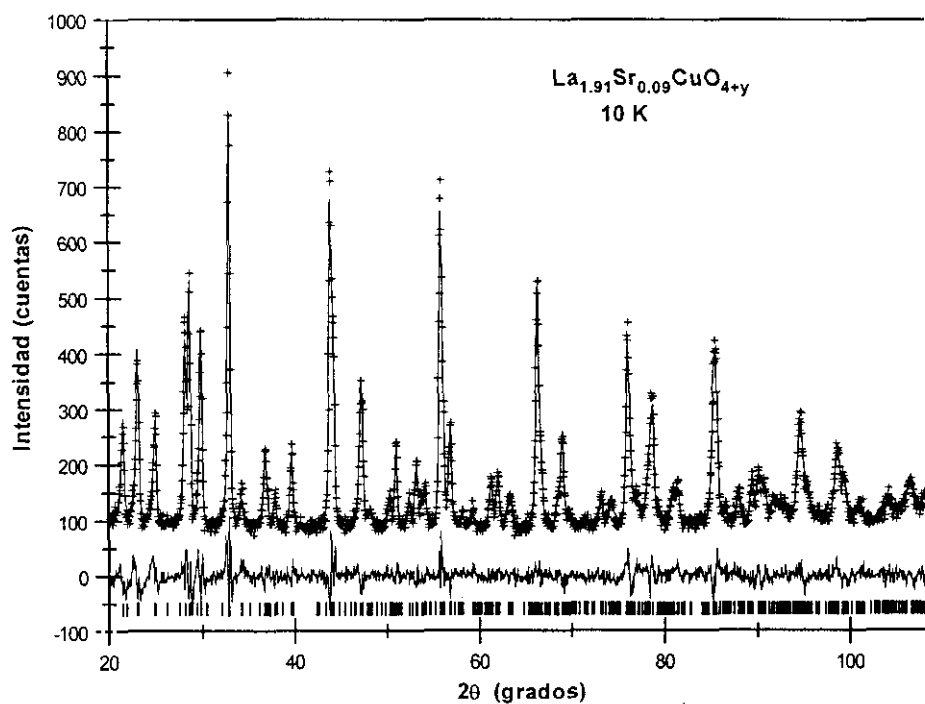
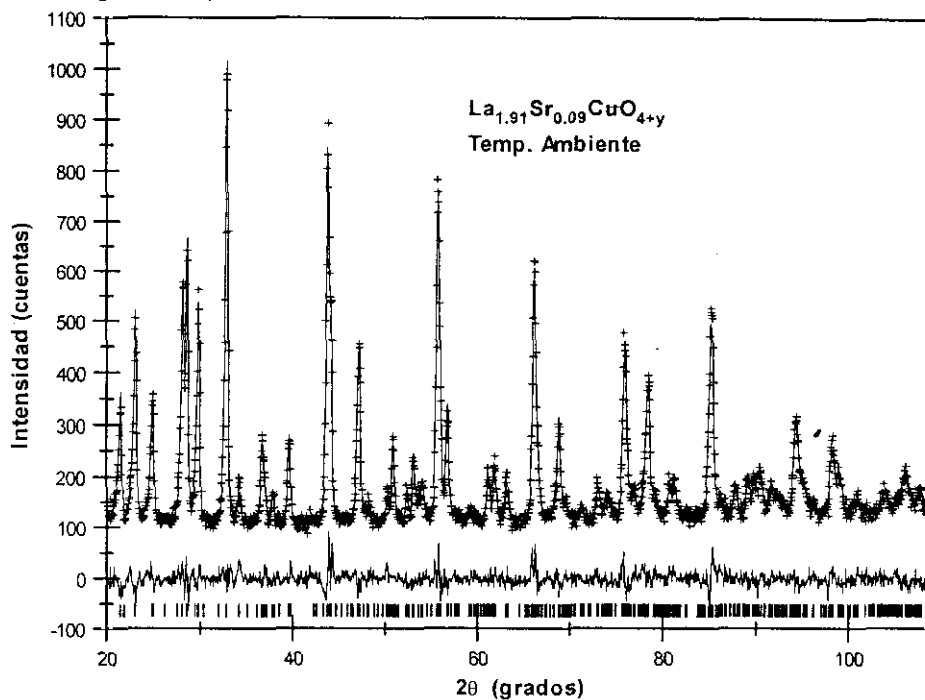


Tabla 8.4

Constantes de red, volumen y distorsión ortorrómbica [$d = 200 (a-b)/(a+b)$], parámetros estructurales y factores indicadores de la calidad del refinamiento para los materiales oxidados $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+y}$ a temperatura ambiente (a) y 10 K (b). Las desviaciones estándar aparecen entre paréntesis como errores de la última cifra significativa; los parámetros sin desviación estándar se han mantenido fijos. Los átomos de La y Sr se denotan como M.

(a) Temperatura ambiente									(b) 10 K					
x	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	d	R_{wp}/R_{exp}	χ^2	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	d	R_{wp}/R_{exp}	χ^2
0.05	5.3545(4)	5.3856(5)	13.232(1)	381.57(2)	0.58(1)	8.0 / 7.4	1.2	5.3312(4)	5.3793(5)	13.201(1)	378.58(2)	0.90(1)	9.2 / 8.4	1.2
0.09	5.3468(5)	5.3663(5)	13.2378(9)	379.83(2)	0.37(1)	8.3 / 7.5	1.2	5.3333(4)	5.3548(5)	13.1976(9)	376.91(2)	0.40(1)	8.6 / 7.6	1.1
0.12	5.3496(3)		13.2377(9)	378.84(2)	0	8.2 / 7.7	1.1	5.3274(5)	5.3505(5)	13.1968(9)	376.16(2)	0.43(1)	8.8 / 8.7	1.0
0.125	5.3499(3)		13.2397(9)	378.94(2)	0	8.3 / 7.6	1.2	5.3301(4)	5.3482(5)	13.1947(8)	376.13(2)	0.34(1)	8.9 / 8.3	1.2
0.13	5.3486(3)		13.2370(8)	378.68(2)	0	8.4 / 7.6	1.2							
0.14	5.3476(3)		13.2405(8)	378.63(2)	0	8.5 / 7.4	1.3	5.3245(4)	5.3473(9)	13.1935(8)	375.64(2)	0.42(1)	9.2 / 8.3	1.2

(a) Temperatura ambiente

x	y (M)	z(M)	z[O(1)]	y[O(2)]	z[O(2)]	Occ[O(2)]	x[O(3)]	y[O(3)]	z[O(3)]	Occ[O(3)]	z[O(4)]	Occ[O(4)]
0.05	-0.001(2)	0.3602(2)	-0.003(1)	-0.016(2)	0.1815(5)	1.60(2)	0.02(1)	0.089(5)	0.177(3)	0.40(2)	0.218(5)	0.13(2)
0.09	0.003(2)	0.3603(2)	-0.002(1)	-0.021(2)	0.1813(6)	1.64(2)	0.02(1)	0.078(7)	0.179(4)	0.36(2)	0.216(5)	0.12(2)
0.12	0.0	0.3602(2)	0.0	0.0	0.1812(6)	1.63(1)	0.056(5)	0.056(5)	0.181(4)	0.37(1)	0.226(7)	0.09(1)
0.125	0.0	0.3605(2)	0.0	0.0	0.1809(6)	1.65(1)	0.056(5)	0.056(5)	0.181(4)	0.35(1)	0.217(7)	0.09(1)
0.13	0.0	0.3602(2)	0.0	0.0	0.1812(6)	1.72(2)	0.055(6)	0.055(6)	0.182(5)	0.28(2)	0.222(8)	0.07(2)
0.14	0.0	0.3605(2)	0.0	0.0	0.1813(6)	1.65(2)	0.052(3)	0.052(3)	0.182(4)	0.35(2)	0.216(7)	0.08(2)

(b) 10 K

x	y (M)	z(M)	z[O(1)]	y[O(2)]	z[O(2)]	Occ[O(2)]	x[O(3)]	y[O(3)]	z[O(3)]	Occ[O(3)]	z[O(4)]	Occ[O(4)]
0.05	0.005(2)	0.3603(2)	0.004(1)	-0.014(3)	0.1819(6)	1.61(2)	-0.01(1)	0.087(6)	0.179(3)	0.39(2)	0.224(5)	0.13(2)
0.09	0.009(1)	0.3604(2)	0.003(1)	-0.016(2)	0.1814(6)	1.63(2)	-0.02(1)	0.077(7)	0.179(3)	0.37(2)	0.219(5)	0.12(2)
0.12	0.009(1)	0.3602(2)	-0.0047(8)	-0.022(2)	0.1818(5)	1.67(1)	0.033(9)	0.074(9)	0.179(4)	0.30(2)	0.225(7)	0.10(2)
0.125	0.007(1)	0.3604(2)	-0.0033(9)	-0.026(2)	0.1818(7)	1.73(2)	0.04(1)	0.03(1)	0.179(6)	0.27(2)	0.213(7)	0.09(2)
0.14	0.009(1)	0.3604(2)	-0.0033(9)	-0.025(2)	0.1819(6)	1.74(2)	0.04(1)	0.05(1)	0.181(6)	0.26(2)	0.216(7)	0.09(2)

Tabla 8.5

Factores térmicos isotrópicos promedio a temperatura ambiente y a 10 K. La y Sr se denotan por M.

Atomo	$\langle B_{eq} \rangle$ (Å ²) muestras iniciales temperatura ambiente	$\langle B_{eq} \rangle$ (Å ²) muestras oxidadas temperatura ambiente	$\langle B_{eq} \rangle$ (Å ²) muestras oxidadas 10 K
M	0.22 (2)	0.37 (8)	0.12 (8)
Cu	0.15 (1)	0.24 (7)	0.19 (7)
O(1)	0.53(7)	0.57(4)	0.27 (7)
O(2) inicial	1.0 (2)		
O(2), O(3), O(4) oxidado		0.5 (1)	0.2 (1)

Tabla 8.6

Distancias interatómicas (Å) y ángulos de enlace (°) calculados para los materiales oxidados $La_{2-x}Sr_xCuO_{4+y}$ a temperatura ambiente (a) y 10 K (b). Detalles de los parámetros en la Tabla 8.3.

(a) Temperatura ambiente						
x	Cu-O(1)	Cu-O(2)	Cu-O(1)-Cu	O(1)-Cu-O(1)	M-O(1)	M-O(2)
0.05	1.8973(4)×4	2.403(8)×2	177.5(9)	89.53(2)	2.62(1)×2 2.67(1)×2	2.366(8)×1 2.730(1)×2 2.67(1)×1 2.83(1)×1
0.09	1.8942(4)×4	2.403(8)×2	177.9(8)	89.76(2)	2.62(1)×2 2.68(1)×2	2.373(8)×1 2.731(1)×2 2.61(1)×1 2.86(1)×1
0.12	1.8914(1)×4	2.400(8)×2	180.0(6)	90.000(8)	2.646(2)×4	2.368(8)×1 2.7306(9)×4
0.125	1.8915(1)×4	2.395(8)×2	180.0(6)	90.000(7)	2.644(2)×4	2.378(8)×1 2.730(2)×4
0.13	1.8910(1)×4	2.401(8)×2	180.0(7)	90.000(6)	2.646(2)×4	2.367(8)×1 2.730(2)×4
0.14	1.8907(1)×4	2.400(8)×2	180.0(6)	90.000(6)	2.643(2)×4	2.373(8)×1 2.730(2)×4
(b) 10 K						
x	Cu-O(1)	Cu-O(2)	Cu-O(1)-Cu	O(1)-Cu-O(1)	M-O(1)	M-O(2)
0.05	1.8942(4)×4	2.404(9)×2	176.8(6)	89.43(2)	2.62(1)×2 2.67(1)×2	2.35(1)×1 2.723(2)×2 2.65(2)×1 2.84(2)×1
0.09	1.8904(3)×4	2.396(8)×2	177.7(8)	89.71(2)	2.64(1)×2 2.64(1)×2	2.366(8)×1 2.723(1)×2 2.60(1)×1 2.87(1)×1
0.12	1.8886(4)×4	2.402(7)×2	177.2(5)	89.69(2)	2.623(8)×2 2.658(9)×2	2.360(7)×1 2.721(2)×2 2.57(1)×1 2.90(1)×1
0.125	1.8882(3)×4	2.403(9)×2	177.4(5)	89.78(2)	2.626(9)×2 2.650(9)×2	2.363(9)×1 2.724(2)×2 2.56(1)×1 2.90(1)×1
0.14	1.8870(3)×4	2.404(9)×2	177.3(5)	89.72(2)	2.630(9)×2 2.644(9)×2	2.362(9)×1 2.722(2)×2 2.55(1)×1 2.91(1)×1

¿Existe alguna relación entre la composición de los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+y}$ (contenidos de Sr y O) su estructura y sus propiedades físicas?

Un nuevo punto de vista para abordar el estudio de este sistema

La más característica de las modificaciones estructurales que se observan en el sistema $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ es la transición $T \leftrightarrow O$, de la que ya se ha hablado en capítulos anteriores pero que conviene recordar. La reducción de simetría que se produce de la fase *HTT* a la fase *LTO* es fácilmente comprensible considerando la estructura del $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ como el intercrecimiento de un bloque de tipo perovskita entre dos capas de tipo cloruro sódico^{16,37}. La secuencia a lo largo del eje *c* se esquematiza por $\text{MO} | \text{CuO}_2 | \text{MO-MO} | \text{CuO}_2 | \text{MO}$. Los planos CuO_2 se hacen superconductores mediante dopaje con huecos y los bloques *MO-MO* son aparentemente inactivos, aunque admiten una variación de su contenido de oxígeno. Sin embargo, el apilamiento de las sucesivas capas no es perfecto y el desajuste entre las longitudes de enlace en la interfase $\text{MO} | \text{CuO}_2$ hace que los planos *MO* estén sometidos a tensión, mientras que los planos CuO_2 se encuentran comprimidos. Este desajuste disminuye al aumentar la temperatura debido a que la expansión térmica del enlace *M-O* es mayor que la del enlace *Cu-O*. Pero, además, la distorsión de la estructura también se alivia a medida que aumenta el contenido de Sr del material: la sustitución del La^{3+} por Sr^{2+} , de mayor tamaño y menor carga, favorece la relajación la tensión de los planos *MO* y elimina electrones antienlazantes de las láminas CuO_2 , aliviando así su compresión³⁷. En conexión con esto, y como se ha mostrado en capítulos precedentes, la presencia de oxígeno intersticial entre dos bloques de tipo cloruro sódico en el material oxidado $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ produce cambios en su estructura y sus propiedades físicas, semejantes a los inducidos por la sustitución parcial de La^{3+} por Sr^{2+} . De hecho, también la presencia del oxígeno intersticial favorece la reducción de la tensión de las láminas *LaO* y produce la oxidación de los planos CuO_2 , relajando su compresión y transformándolos en superconductores. Teniendo esto en cuenta, a continuación se discuten los resultados de la combinación de los efectos de los dopajes con Sr^{2+} y con oxígeno extra en las propiedades estructurales y superconductoras de los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+y}$.

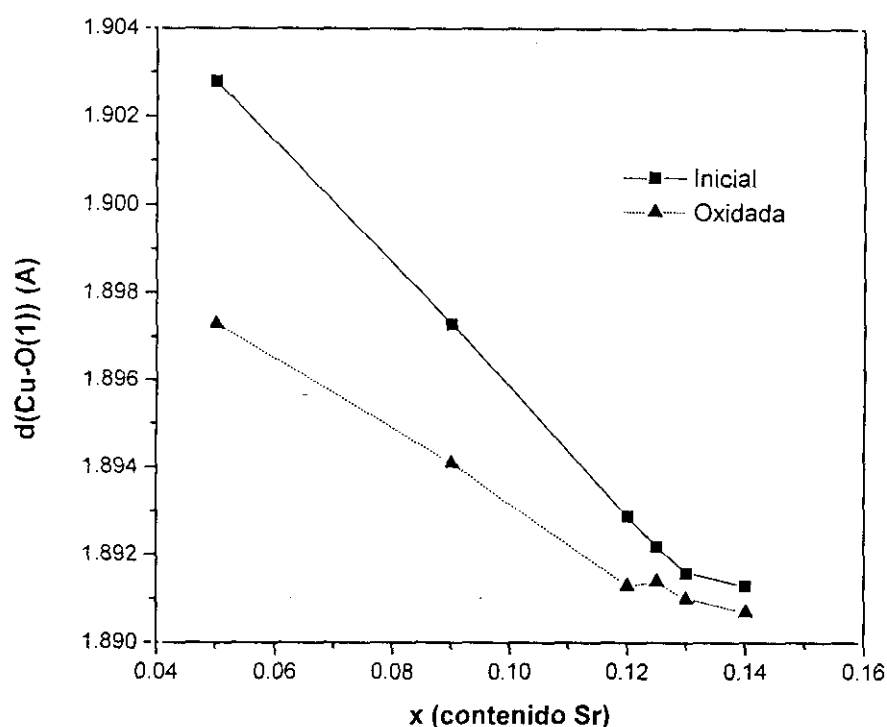
Como es de esperar de las consideraciones anteriores, la inserción de oxígeno en la posición intersticial ($1/4, 1/4, z$; $z \sim 1/4$) de la estructura del $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+y}$ induce modificaciones tanto en los bloques de tipo perovskita como en las láminas de tipo cloruro sódico. Los cambios más importantes en los planos CuO_2 conciernen a la distancia *Cu-O*(1) y al ángulo de “plegamiento” *Cu-O*(1)-*Cu*. Es bien sabido^{16,37} que las capas CuO_2 del $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ son perfectamente planas en la fase *HTT*, estando el átomo de cobre rodeado por cuatro átomos *O*(1) distribuidos en un cuadrado; por el contrario, las capas CuO_2 en la fase *LTO* se

encuentran distorsionadas de manera que permiten acomodar las tensiones estructurales originadas por el desajuste entre las longitudes de enlace. En primer lugar, la rotación cooperativa de los octaedros CuO_6 en torno a un eje coincidente con la dirección a $[100]$ provoca que los átomos $\text{O}(1)$ se sitúen fuera del plano CuO_2 , plegando el ángulo $\text{Cu-O}(1)\text{-Cu}$ que se hace menor de 180° ; este ángulo de “plegamiento” caracteriza la planaridad de dichas capas. En segundo término, el ángulo $\text{O}(1)\text{-Cu-O}(1)$ de los planos CuO_2 difiere de 90° ; este ángulo define la distorsión de la red cuadrada y se ha denominado de “tijera”.

Uno de los efectos provocados por la inserción de oxígeno se ilustra en la Figura 8.8, donde se muestra la evolución de la distancia $\text{Cu-O}(1)$ en función del contenido de Sr para los materiales iniciales y oxidados a temperatura ambiente.

Figura 8.8

Distancias $\text{Cu-O}(1)$ frente al contenido de Sr a temperatura ambiente para los materiales iniciales y oxidados $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+y}$. Las líneas son guías visuales.



Las distancias $\text{Cu-O}(1)$ correspondientes a los materiales iniciales disminuyen al aumentar el contenido de Sr, siguiendo las distancias $\text{Cu-O}(1)$ de las muestras oxidadas la misma tendencia. Sin embargo, es importante señalar que en un material con un contenido de Sr dado, la distancia $\text{Cu-O}(1)$ es aún menor tras insertar un exceso de oxígeno.

Generalmente se acepta la hipótesis de que la contracción del enlace $\text{Cu-O}(1)$ está relacionada con un aumento de la concentración de huecos, por lo que, en estos casos, el oxígeno intersticial estaría realmente introduciendo portadores positivos en los planos CuO_2

de las muestras oxidadas. Puesto que, cualitativamente, la superconductividad en este sistema se explica en términos de la carga promedio sobre los iones de cobre, directamente relacionada con la concentración de huecos e influida por el grado de sustitución de Sr y la estequiometría de oxígeno^{8,9,11}, esta hipótesis parece sustentada por la notable mejora que experimentan las propiedades superconductoras de los materiales tras la oxidación. El cálculo de la suma de valencias de enlace para el catión $\text{Cu}^{[2+p]+}$, empleando el procedimiento propuesto por Brown y Altermatt³⁸, proporciona otra forma de comprobar que el oxígeno intersticial contribuye a incrementar la densidad de huecos del sistema:

$$V_i = \sum_j s_{ij} = \sum_j \exp [(r'_0 - r_{ij}) / B] \quad [1]$$

V_i : estado de oxidación del catión i; $\text{Cu}^{[2+p]+}$

s_{ij} : valencia de enlace entre el catión i y el anión j

r'_0 : parámetro de enlace de valencia del enlace seleccionado; $r(\text{Cu}^{2+} - \text{O}^{2-}) = 1.679(2)$

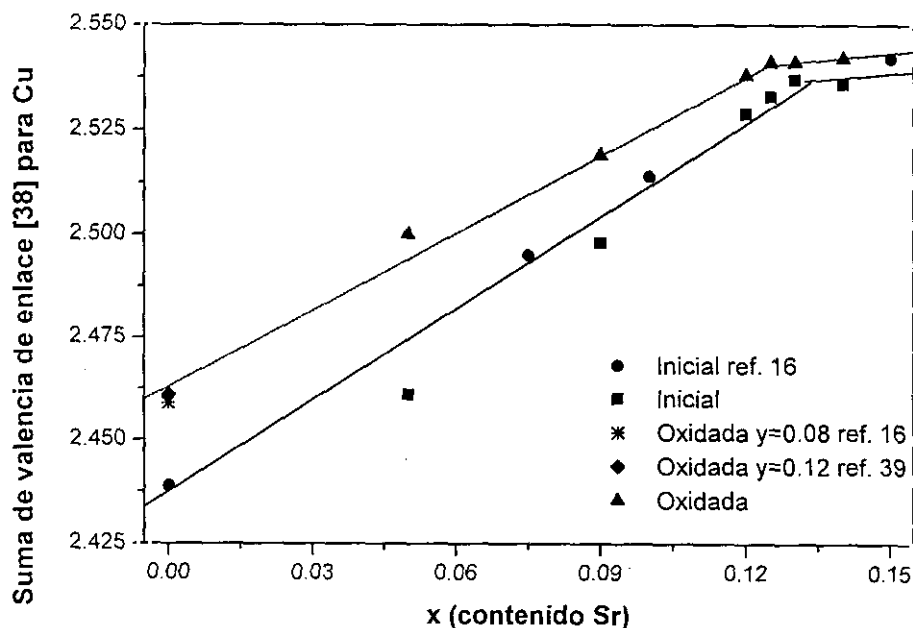
r_{ij} : distancia de enlace entre el catión i y el anión j; distancias calculadas $r[\text{Cu}-\text{O}(1)]$ y $r[\text{Cu}-\text{O}(2)]$

B: parámetro empírico que adopta el valor 0.37

Así, se ha estimado la carga sobre el cobre en los materiales iniciales y oxidados y, a modo de comparación, también en las muestras iniciales $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($x = 0, 0.075, 0.1, 0.15$) y en las muestras oxidadas $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ ($y = 0.08, 0.12$) preparadas por Radaelli y col.^{16,39}. El resultado obtenido se representa en la Figura 8.9.

Figura 8.9

Suma de valencias de enlace para el cobre calculadas con la expresión de Brown y Altermatt³⁸ para los materiales iniciales y oxidados $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4(+y)}$. Los valores obtenidos se comparan con los calculados para otras muestras iniciales y oxidadas de Radaelli y col.^{16,39}.



Aunque los valores absolutos de las sumas de valencias de enlace para el cobre no sean reales, puesto que son extremadamente altos, es posible extraer conclusiones interesantes de su evolución frente a los contenidos de Sr y de oxígeno intersticial de los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4(+y)}$. En las muestras iniciales, tanto del presente estudio como de la referencia¹⁶, este parámetro aumenta linealmente al aumentar el contenido de Sr. Asimismo, los valores calculados para los materiales oxidados de este trabajo y de la referencia³⁹ observan una tendencia creciente con el Sr, pero son significativamente mayores de lo que cabría esperar si procedieran únicamente de dicho dopaje. Este hecho sugiere que el oxígeno extra contribuye al aumento de la valencia sobre el cobre y, por tanto, al de la concentración de huecos de estos materiales.

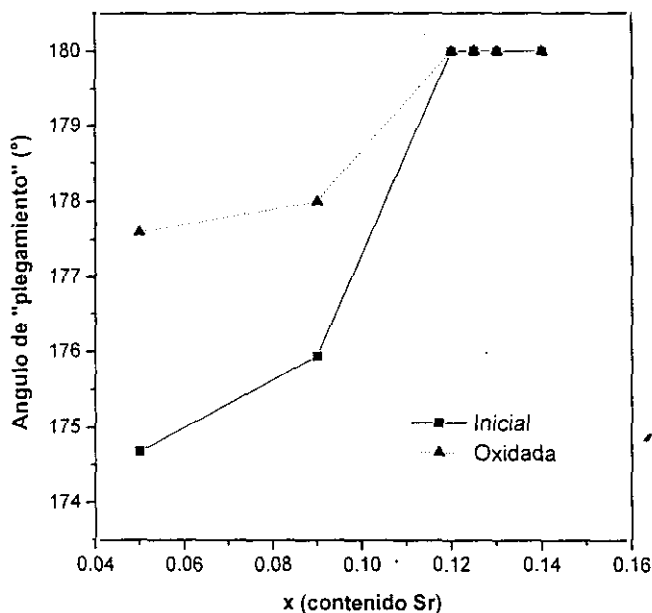
Continuando con las modificaciones que produce la inserción de oxígeno en el sistema $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4(+y)}$, en la Figura 8.10 se compara la evolución a temperatura ambiente de los ángulos de “plegamiento” de los materiales iniciales y oxidados en función del contenido de Sr. A esta temperatura, algunos de los materiales presentan la fase *HTT*, por lo que su ángulo Cu-O(1)-Cu es 180°. Puede observarse que la inserción de oxígeno alivia parcialmente la distorsión de la fase *LTO*: para una muestra con un contenido de Sr determinado, el ángulo de “plegamiento” está más próximo a 180° en el material oxidado que en la muestra inicial. La menor distorsión de este ángulo en los materiales oxidados podría permitir un mejor solapamiento de los orbitales $\bar{d}_{x^2-y^2}$ del cobre y los orbitales p_x , p_y del oxígeno que componen la banda 2D cercana al nivel de Fermi. En relación con lo anterior, existen algunos estudios que demuestran, a través de medidas realizadas en materiales $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ bajo presión^{40,41}, que, para un determinado contenido de Sr, la T_c aumenta según disminuye la distorsión del ángulo Cu-O(1)-Cu. Teniendo esto en cuenta y puesto que la presencia del oxígeno intersticial reduce la distorsión de dicho ángulo, es de esperar que la T_c de las muestras oxidadas sea mayor que la de las iniciales, tal como ocurre en estos casos.

Sin embargo, a diferencia de las modificaciones observadas en la distancia Cu-O(1) y en el ángulo de “plegamiento”, tanto en función del contenido de Sr como tras la inserción de oxígeno extra, ni la longitud de enlace Cu-O(2) ni el ángulo de “tijera” se ven tan fuertemente afectados por una variación de la cantidad de cualquiera de estos dos dopantes.

No obstante, además de las modificaciones que tienden a eliminar la distorsión de las capas CuO_2 y otros cambios estructurales, tales como el aumento de la distancia entre los planos sucesivos CuO_2 , la inserción de oxígeno provoca alteraciones importantes en los planos $[\text{La}/\text{Sr}]\text{O}$, también denotados por MO.

Figura 8.10

Evolución del ángulo de "plegamiento" frente al contenido de Sr a temperatura ambiente para los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4(+y)}$ iniciales y oxidados. Las líneas son guías visuales.



En primer lugar, es posible observar que las diferentes distancias M-O se ven afectadas de manera distinta (Tablas 8.3 y 8.6). Así, mientras la distancia M-O(1) aumenta tras la oxidación, las cuatro distancias intraplanares M-O(2), iguales en la fase *HTT* pero diferentes en la fase *LTO*, sólo se modifican muy ligeramente: en la fase *LTO* las distancias (1) y (2) a lo largo de la dirección **b** aumentan y disminuyen, respectivamente, convergiendo hacia el valor de las dos distancias iguales a lo largo del eje **a**, las cuales permanecen prácticamente inalteradas por el proceso de oxidación. Los cambios inducidos por el oxígeno extra son, por tanto, similares a los que se detectan en las muestras iniciales a medida que aumenta el grado de sustitución de La por Sr. Por último, si se considera la distancia interplanar M-O(2) a lo largo del eje **c**, se observa que la presencia del oxígeno intersticial entre dos planos MO consecutivos no parece modificarla.

Por otra parte, la modificación de los planos MO puede describirse considerando las diferentes distancias M-M y O(2)-O(2) entre dos planos MO consecutivos y entre dos planos MO separados por una lámina CuO_2 .

En cuanto a la variación de las distancias en el bloque [MO-MO], la proyección sobre el eje **c** de la distancia M-M disminuye en las muestras oxidadas respecto a los materiales iniciales, tal como puede observarse en la Figura 8.11.a. La distancia entre los átomos metálicos de dos planos MO consecutivos aumenta ligeramente con el contenido de Sr en los materiales iniciales y, a pesar del acercamiento que se detecta tras la oxidación, se

sigue observando la tendencia levemente creciente al aumentar el contenido de Sr en las muestras oxidadas. Por otro lado, la proyección sobre el eje *c* de la distancia análoga O(2)-O(2) aumenta al aumentar el grado de sustitución de Sr en las muestras iniciales, produciendo también la oxidación un aumento significativo, tal como muestra la Figura 8.12.a.

Resulta también interesante observar las modificaciones de las distancias entre los átomos de los planos MO en el bloque MO|CuO₂|MO. Así, la proyección sobre el eje *c* de la distancia M-M entre dos átomos pertenecientes a planos MO separados por una capa CuO₂ aumenta en función del contenido de Sr de los materiales iniciales, mientras que en todas las muestras oxidadas esta distancia es significativamente mayor y prácticamente constante (Figura 8.11.b). Por otro lado, las distancias análogas entre átomos O(2), que no varían significativamente con el contenido de Sr en los materiales iniciales, permanecen inalteradas tras el proceso de oxidación (Figura 8.12.b).

Figura 8.11

(a) Proyección sobre el eje *c* de la distancia M-M (átomos M pertenecientes a los dos planos MO consecutivos del bloque |MO-MO|) y (b) Proyección sobre el eje *c* de la distancia M-M (átomos M pertenecientes a los dos planos MO no consecutivos del bloque MO|CuO₂|MO) frente al contenido de Sr a temperatura ambiente, para los materiales iniciales y oxidados La_{2-x}Sr_xCuO_{4(+y)}. Las líneas son guías visuales.

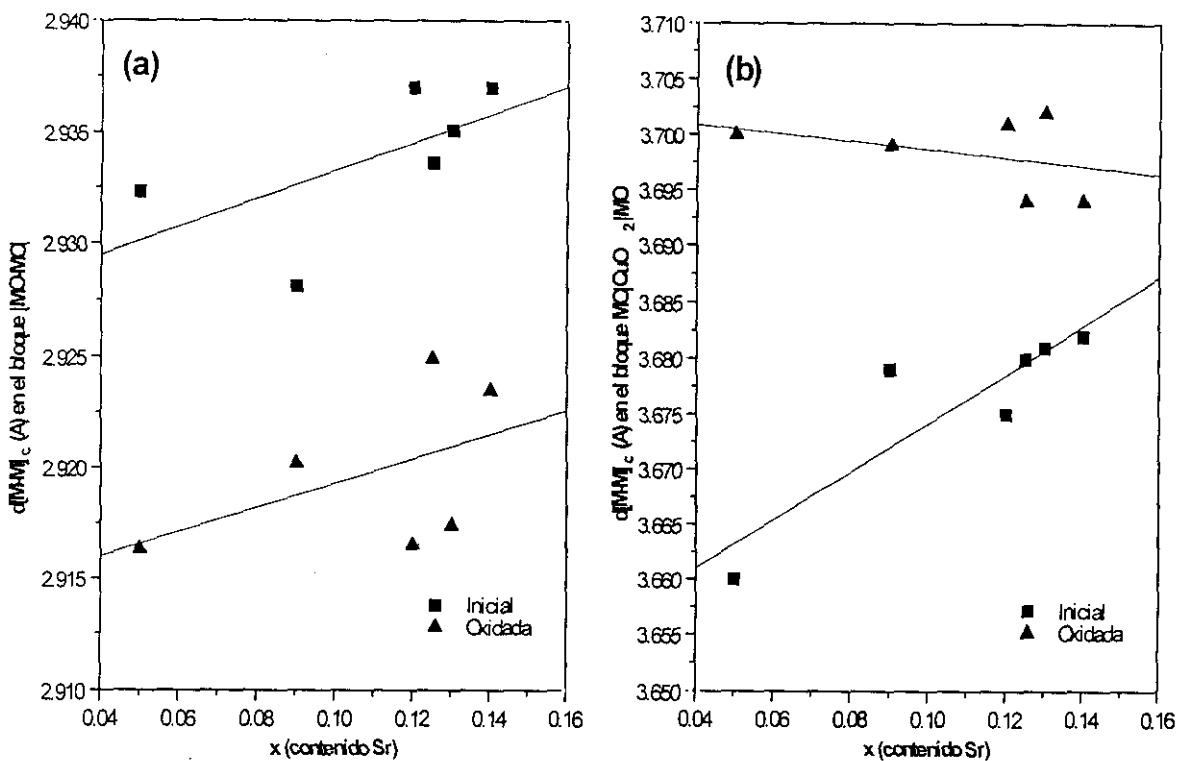
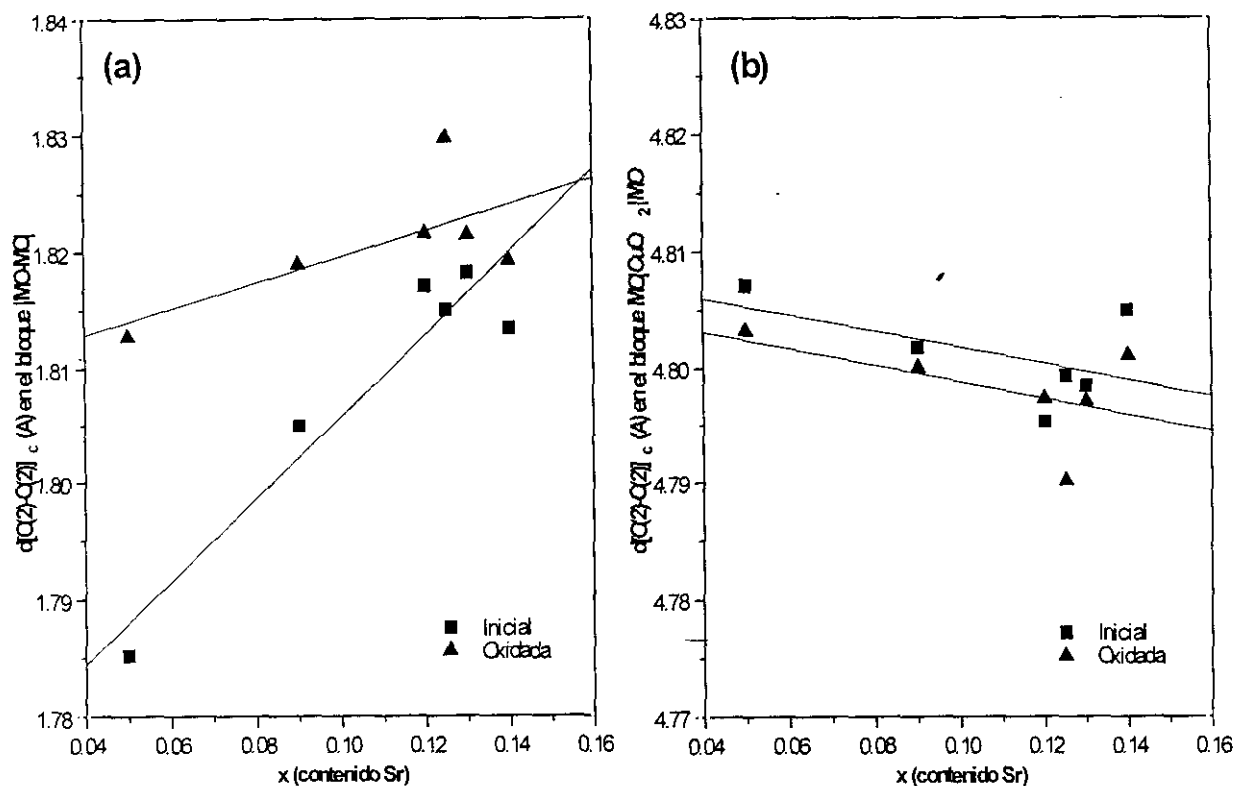


Figura 8.12

(a) Proyección sobre el eje c de la distancia O(2)-O(2) (átomos O(2) pertenecientes a los dos planos MO consecutivos del bloque [MO-MO]) y (b) Proyección sobre el eje c de la distancia O(2)-O(2) (átomos O(2) pertenecientes a los dos planos MO no consecutivos del bloque $\text{MO}[\text{CuO}_2]_2\text{MO}$) frente al contenido de Sr a temperatura ambiente, para los materiales iniciales y oxidados $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4(+y)}$. Las líneas son guías visuales.



Considerando la estructura de un plano MO (Figura 8.13.a), la proyección sobre el eje c de la distancia entre los átomos M y O en dicha capa sería representativa de su grado de distorsión respecto de un plano ideal de tipo cloruro sódico, en donde esta proyección es, obviamente, cero. Se puede elegir, por tanto, este parámetro como característico de la deformación del plano MO y, en adelante, se denominará Δ (Figura 8.13.b). En la Figura 8.13.c se observa que Δ disminuye al aumentar del contenido de Sr en los materiales iniciales, mientras que es considerablemente menor y prácticamente constante en todos los materiales oxidados. Este hecho es consecuencia de la relajación que experimenta la estructura debida a la presencia del oxígeno extra, el cual, como ya se ha mencionado, alivia la compresión de los planos CuO_2 mediante dopado con huecos y disminuye la tensión de las láminas MO de tipo cloruro sódico.

Sobre la base de las tendencias de la relación a/c y la cantidad de oxígeno extra insertada frente al contenido de Sr de las muestras, información obtenida en la etapa preliminar de este estudio, resultaba razonable postular la existencia de un límite estructural para la inserción de oxígeno en estos materiales. El hallazgo de un valor constante del parámetro Δ para todos los materiales oxidados podría reflejar dicho límite y representar además una “distorsión estructural mínima”.

Por tanto, la oxidación a temperatura ambiente proporciona un mecanismo que permite reducir la distorsión interna de los materiales estequiométricos $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($x < 0.15$). Puesto que la compresión de los planos CuO_2 y la tensión de las láminas MO dependen del contenido de Sr de las muestras y disminuyen cuando éste aumenta, la cantidad de oxígeno que sería necesario insertar para alcanzar el mismo grado final de distorsión depende también de este parámetro: las muestras con dopaje bajo de Sr, altamente distorsionadas, incorporan mayor cantidad de oxígeno extra que los materiales con mayor contenido de Sr para alcanzar el límite de “distorsión estructural mínima”. Resulta además extremadamente interesante que todos los materiales oxidados muestren una T_c constante y muy alta, próxima a la correspondiente a un grado óptimo de dopaje en este sistema. Este hecho sugiere que podría existir una relación entre el límite estructural para la inserción química de oxígeno a temperatura ambiente y la consecución de una concentración de huecos óptima, o lo que es igual, de un grado de oxidación o una composición óptimos.

¿Cómo evoluciona la estructura de los materiales oxidados $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+y}$ al enfriar?

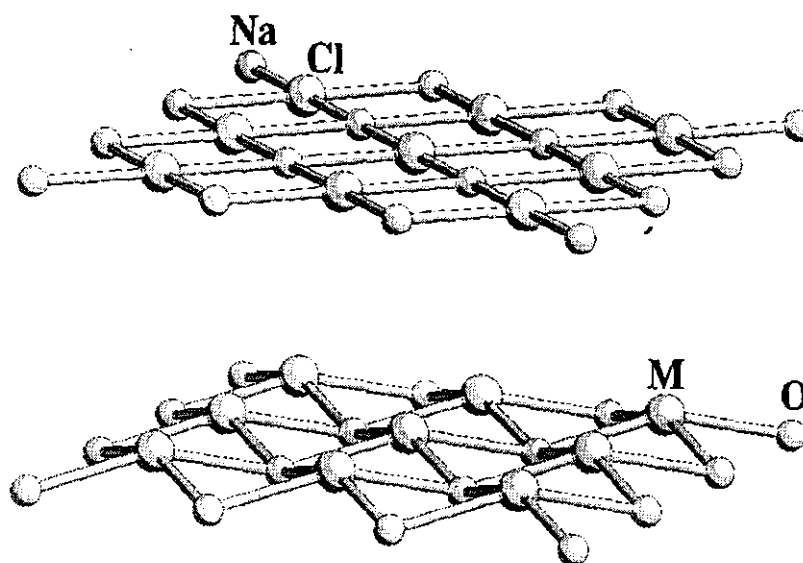
El análisis de las características estructurales que los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+y}$ oxidados presentan a 10 K permite establecer que su evolución al disminuir la temperatura es muy similar a la propuesta en otros estudios para los compuestos sin oxidar¹⁶. Los cambios más significativos son la contracción térmica y el aumento de la distorsión estructural, reflejadas en las transformaciones de los parámetros de red, los ángulos de “plegamiento” y de “tijera” y las distancias M-O(2) (Tablas 8.4 y 8.6).

En el sistema $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+y}$ tanto los planos MO no consecutivos como los adyacentes se aproximan al enfriar, como indica la reducción de las proyecciones en el eje c de las distancias M-M y O(2)-O(2) en los bloques $\text{MO|CuO}_2|\text{MO}$ y $|\text{MO-MO}|$ (Figuras 8.14 y 8.15). No obstante, la contracción térmica se refleja sobre todo en el acercamiento de los planos MO adyacentes, sobre todo en la aproximación de los átomos O(2). Al enfriar, la separación entre los átomos O(2) y M del bloque $|\text{MO-MO}|$ se reduce el 1% y el 0.3%, respectivamente, mientras que en el bloque $\text{MO|CuO}_2|\text{MO}$ la correspondiente separación disminuye el 0.1% y 0.3%.

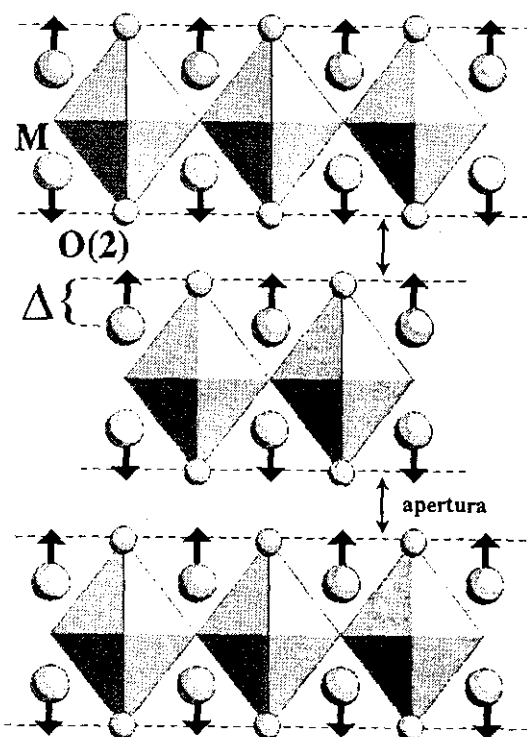
Figura 8.13

- (a) Distorsión del plano MO respecto a un plano de tipo cloruro sódico ideal.
 (b) Vista de la estructura del material $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+y}$ mostrando cómo los átomos M se aproximan hacia el plano en que se encuentran los átomos O(2), relajándose así la distorsión de la lámina de tipo cloruro sódico y alcanzándose un valor de Δ constante en las muestras oxidadas.
 (c) Valores de 2Δ frente al contenido de Sr a temperatura ambiente para los materiales iniciales y oxidados $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+y}$. Las líneas son guías visuales.

(a)



(b)



(c)

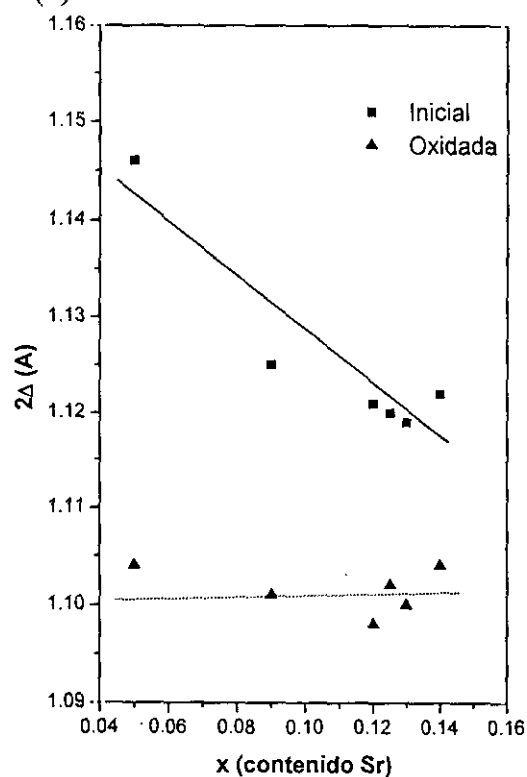


Figura 8.14

(a) Proyección sobre el eje c de la distancia M-M (átomos M pertenecientes a los dos planos MO consecutivos del bloque |MO-MO|) y (b) Proyección sobre el eje c de la distancia M-M (átomos M pertenecientes a los dos planos MO no consecutivos del bloque MO|CuO₂|MO) frente al contenido de Sr a temperatura ambiente y a 10 K para los materiales oxidados La_{2-x}Sr_xCuO_{4(+y)}. Las líneas son guías visuales.

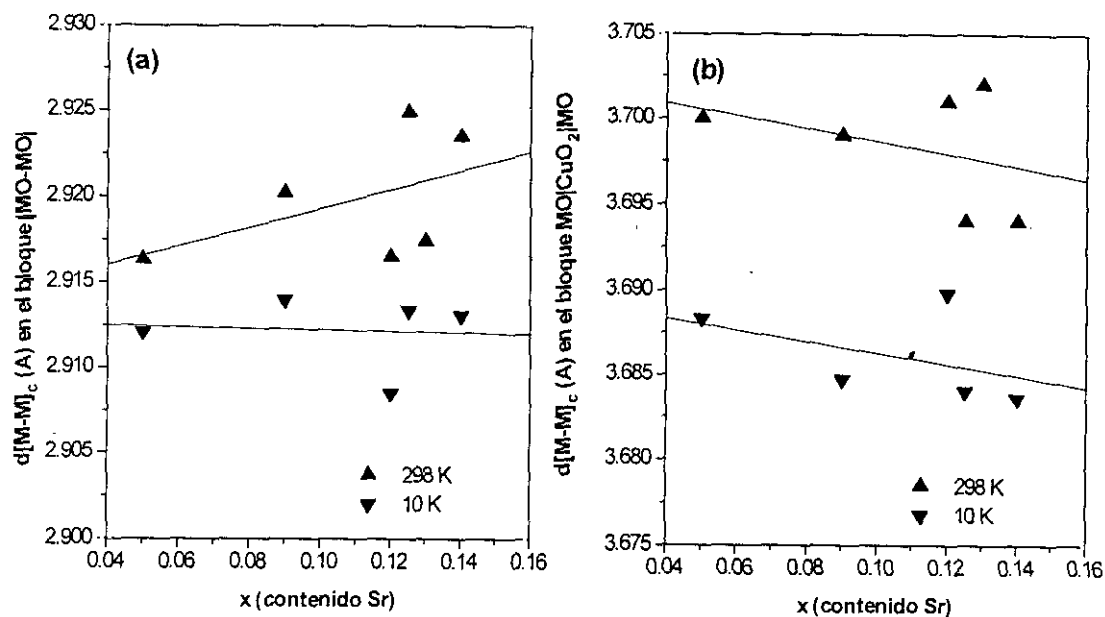
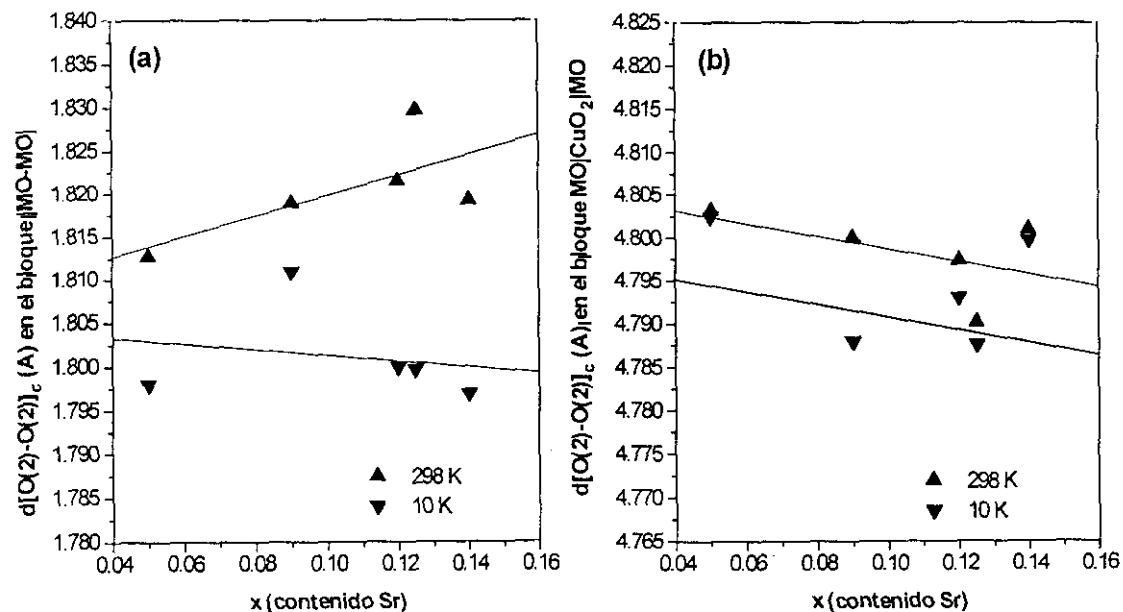


Figura 8.15

(a) Proyección sobre el eje c de la distancia O(2)-O(2) (átomos O(2) pertenecientes a los dos planos MO consecutivos del bloque |MO-MO|) y (b) Proyección sobre el eje c de la distancia O(2)-O(2) (átomos O(2) pertenecientes a los dos planos MO no consecutivos del bloque MO|CuO₂|MO) frente al contenido de Sr a temperatura ambiente y a 10 K para los materiales oxidados La_{2-x}Sr_xCuO_{4(+y)}. Las líneas son guías visuales.



Por otra parte, numerosos estudios de difracción de neutrones y de rayos-X de sincrotrón realizados sobre $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ ^{25,32,36} y $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+y}$ ($x < 0.03$ y < 0.02)²⁴ oxidados, demuestran que por debajo de temperatura ambiente se produce una separación reversible en dos fases con diferente contenido de oxígeno. Sin embargo, los datos de difracción de neutrones de los presentes materiales oxidados recogidos a 10 K no muestran evidencias de tal separación, como puede observarse en el resultado gráfico del refinamiento del difractograma correspondiente al material $\text{La}_{1.91}\text{Sr}_{0.09}\text{CuO}_{4+y}$ (Figura 8.7). Aunque Ueda y col.²⁴ han señalado que la supresión de la separación de fases podría deberse a la ligera disminución del contenido de oxígeno que acompaña al aumento del dopaje con Sr, esta creación de vacantes sólo es significativa para grados de sustitución elevados ($x > 0.15$) y, en cualquier caso, los presentes resultados contradicen esta propuesta, ya que las muestras oxidadas tienen unos contenidos de oxígeno relativamente grandes y, á pesar de ello, no dan lugar a dos fases a baja temperatura. Se pueden señalar dos posibles causas para que la separación de fases esté inhibida: bien porque el nivel de dopaje de Sr sea demasiado alto (las muestras sobre las que se ha observado la separación presentan grados de sustitución mucho menores que las que nos ocupan), bien porque el contenido de oxígeno intersticial sea demasiado elevado (se ha observado que los materiales $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ con $y \geq 0.055$ no muestran separación de fases al menos hasta 10 K^{39,42,43}, y lo mismo o algo semejante podría ocurrir en el sistema $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+y}$).

Naturaleza del oxígeno intersticial en los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+y}$

El presente estudio no deja lugar a dudas en cuanto a que se pueda insertar un exceso de oxígeno en los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ mediante oxidación química a temperatura ambiente y a que dicho oxígeno extra oxide los planos CuO_2 . Sin embargo, como se ha discutido en otros capítulos de este trabajo, existe una gran controversia acerca de la naturaleza del enlace entre el oxígeno intersticial y otros átomos de oxígeno en la estructura del $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$, que desde luego puede extenderse al caso del $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+y}$. A pesar de la abundancia de estudios al respecto, no se ha llegado a una conclusión definitiva sobre si la especie presente en estos materiales oxidados es O^{2-} (óxido), O_2^{2-} (peróxido) o bien O_2^- (superóxido).

Una de las primeras propuestas fue formulada por Chaillout y col.^{25,35} a partir del refinamiento de los datos de difracción de neutrones de un monocristal de $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$. La existencia de una distancia corta entre el oxígeno intersticial y uno de los oxígenos apicales (~ 1.59 Å) denotaba la posible presencia en la estructura de especies de tipo peróxido, ya que dicha distancia es similar a la del enlace O-O en algunos peróxidos metálicos (~ 1.49 Å).

Por otro lado, los resultados de una serie de análisis realizados por microsonda electrónica, valoración iodométrica y termogravimetría, llevaron a Schirber y col.⁴⁴ a sugerir que el exceso de oxígeno se podría incorporar en forma de ión superóxido. Rogers y col.⁴⁵ apoyaron estos resultados mediante medidas de XPS, y aún hay otros autores que han sustentado esta hipótesis^{43,46}. Sin embargo, más tarde Zhou y col.⁴⁷ mostraron que esta especie superóxido está asociada al oxígeno superficial. Para concluir esta revisión, sólo mencionar que se han propuesto incluso otros mecanismos de intercalación⁴⁸, como la inserción de OH⁻.

La posibilidad que resulta más verosímil, de acuerdo con lo que se deduce de los presentes resultados, es que el oxígeno intersticial se encuentre presente en estas muestras en dos formas diferentes^{9,37,49,50}: óxido y peróxido. A partir de los datos de difracción de neutrones de polvo de que se dispone no es posible dilucidar si el sitio intersticial está o no ocupado por dos especies distintas de oxígeno, ya que su refinamiento únicamente proporciona información acerca de la estructura promedio y, por tanto, sólo se obtiene un conjunto de distancias O(4)-O(N) (N=2,3). En este caso, la distancia más corta O(4)-O(N) es 1.88(2) Å, considerablemente más larga que la de la mencionada longitud de enlace de tipo peróxido. Sin embargo, puesto que se trata de una distancia promedio y también podrían estar presentes otras especies óxido o dióxido, la formación de la unión peróxido entre el oxígeno intersticial y los oxígenos apicales no puede rechazarse tajantemente. De hecho, si se estima la concentración de huecos de estas muestras oxidadas a partir de la combinación del dopaje de Sr y del exceso total de oxígeno, considerando éste como óxido, resultaría en todas ellas demasiado elevada, especialmente teniendo en cuenta las altas T_c 's de estos materiales. Esto podría explicarse suponiendo que el oxígeno intersticial existe como óxido (O^{2-}) y como oxígeno "neutro", formando en la estructura un enlace corto O-O semejante al del peróxido (O_2^{2-}). El oxígeno "neutro" contribuiría a la pérdida de masa que se detecta mediante termogravimetría, pero no doparía los planos CuO_2 , es decir, no tendría influencia sobre la carga $[CuO_2]^{p-2}$. Por otro lado, el oxígeno extra en forma de ión óxido contribuiría a la pérdida de masa y, junto con el contenido de Sr, sería responsable del aumento de la concentración de huecos.

En cualquier caso, la técnica de difracción de neutrones de polvo no es adecuada para discriminar entre la formación de diferentes especies de oxígeno distribuidas de manera aleatoria, aunque la estructura local en torno al intersticial sea diferente dependiendo de la naturaleza del oxígeno que se incorpore. La resolución de esta cuestión requiere el empleo de técnicas espectroscópicas y/o la realización de otro tipo de estudios estructurales, como las medidas de "scattering difuso" de neutrones y la posterior simulación del difractograma obtenido por el método de Montecarlo y dinámica molecular⁵¹, que están aún en curso.

En definitiva, ¿qué hay de nuevo respecto al sistema $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+y}$?

El proceso de oxidación química a temperatura ambiente permite la inserción de un exceso de oxígeno en los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($x < 0.15$), induciendo modificaciones tanto en su estructura como en sus propiedades físicas. Esto es debido a que la presencia del oxígeno intersticial proporciona mecanismos suplementarios a los del dopaje con Sr para relajar la distorsión interna de la estructura y aumentar la densidad de portadores de carga positivos.

A continuación se resumen algunos puntos fundamentales del estudio realizado:

El exceso de oxígeno se localiza en la posición intersticial $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, z; z \sim \frac{1}{4})$. La cantidad de oxígeno extra disminuye a medida que aumenta el contenido de Sr de las muestras. Las estequiometrías de oxígeno estimadas mediante termogravimetría y a partir del refinamiento de los datos de difracción de neutrones están en excelente acuerdo.

La inserción de oxígeno produce modificaciones importantes en las características estructurales de los planos CuO_2 y de las láminas MO. El acortamiento de la longitud de enlace Cu-O(1) y la disminución de la distorsión del ángulo de “plegamiento” en las muestras oxidadas son indicativos de la relajación de la compresión de los planos CuO_2 y del aumento de la densidad de portadores de tipo p. Además, en los materiales oxidados el parámetro Δ adquiere un valor pequeño y constante, lo que sugiere que el oxígeno intersticial relaja la tensión de los planos MO, y lo hace hasta que se alcanza un mismo grado de distorsión en todas las muestras.

Asimismo, se observa una notable mejora de las propiedades superconductoras de estos materiales tras el proceso de oxidación. Las T_c 's de todos los materiales oxidados son muy similares y muy próximas a la T_c máxima del sistema, correspondiente a una concentración de huecos óptima ~ 0.15 . Esto sugiere que no todo el oxígeno insertado en la estructura contribuye al aumento de la densidad de portadores positivos, ya que si así fuera las muestras estarían sobredopadas. Por tanto, parece probable que existan dos especies diferentes de oxígeno intersticial: óxido y oxígeno “neutro” en forma de peróxido.

Cabe, por último, señalar que la inserción de oxígeno en las condiciones empleadas parece estar controlada fundamentalmente por algún mecanismo estructural. Puesto que la cantidad de oxígeno intersticial disminuye al aumentar el contenido de Sr, es decir, según decrece la distorsión de la muestra inicial, y todas las muestras oxidadas presentan una distorsión Δ similar, que se podría considerar mínima, el exceso de oxígeno introducido para alcanzarla depende del grado inicial de distorsión. Además, este límite estructural podría estar relacionado con el valor constante de $T_c \sim 39$ K de las muestras oxidadas que, curiosamente, corresponde al del nivel óptimo de dopaje de huecos en el sistema $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$.

- ¹ J. Beille, B. Chevalier, G. Demazeau, F. Deslandes, P. LeJay y J. Provost, *Physica B+C* 146 (1987) 307
- ² B.G. Bagley, L.H. Greene, J.M. Tarascon y G.W. Hull, *Appl.Phys.Lett.* 51(8) (1987) 622
- ³ J.C. Grenier, A. Wattiaux, N. Lagueyte, J.C. Park, E. Marquestaut, J. Etourneau y M. Pouchard, *Physica C* 173 (1991) 139
- ⁴ R. Schöhlhorn y P. Rudolf, *J.Chem.Soc., Chem.Commun.* (1992) 1158
- ⁵ E. Takayama-Muromachi y A. Navrotsky, *Physica C* 218 (1993) 164
- ⁶ J.G. Bednorz y A.K. Muller, *Z.Phys. B* 64 (1986) 189
- ⁷ R.J. Cava, R.B. van Dover, B. Batlogg y E.A. Reitman, *Phys. Rev. Lett.* 58 (1987) 408
- ⁸ J.B. Torrance, Y. Tokura, A.I. Nazzal, A. Bezinge, T.C. Huang y S.P. Parkin, *Phys. Rev. Lett.* 61 (1988) 1127
- ⁹ J.B. Torrance, A. Bezinge, A.I. Nazzal, T.C. Huang y S.P. Parkin, *Phys. Rev. B* 40 (1989) 8872
- ¹⁰ J.D. Axe, A.H. Moudden, D. Hohlwein, D.E. Cox, K.M. Mohanty, A.R. Moodenbaugh e Y. Xu, *Phys. Rev. Lett.* 62 (1989) 2751
- ¹¹ M.W. Shafer, T. Penney y B.L. Olson, *Phys.Rev. B* 36 (1987) 4047
- ¹² A.R. Moodenbaugh, Y. Xu, M. Suenaga, T. Folkerts y R. Shelton, *Phys. Rev. B* 38 (1988) 4596
- ¹³ H. Takagi, T. Ido, S. Ishibashi, M. Uota, S. Uchida y Y. Tokura, *Phys. Rev. B* 40 (1989) 2254
- ¹⁴ A.R. Moodenbaugh, R.L. Sabatini, Y. Xu, J. Ochab y J.G. Huber, *Physica C* 198 (1992) 103
- ¹⁵ B. Dabrowski, Z. Wang, J.D. Jorgensen, R.L. Hitterman, J.L. Wagner, B. Hunter y D.G. Hinks, *Physica C* 217 (1993) 455
- ¹⁶ P.G. Radaelli, D.G. Hinks, A.W. Mitchell, B. Hunter, B. Dabrowski, K.G. Vandervoort, J.L. Wagner, H.K. Viswanathan y J.D. Jorgensen, *Phys. Rev. B* 49, 6 (1994) 4163
- ¹⁷ B. Dabrowski, Z. Wang, K. Rogacki, J.D. Jorgensen, R.L. Hitterman, J.L. Wagner, B. Hunter, P.G. Radaelli y D.G. Hinks, *Phys. Rev. Lett.* 76 (1996) 1348
- ¹⁸ E. Takayama-Muromachi y D. Rice, *Physica C* 177 (1991) 195
- ¹⁹ C. Rial, U. Amador, A. Várez, E. Morán, M.A. Alario-Franco, A. González y J.M. Pingarrón, *Solid State Ionics* 63-65 (1993) 907
- ²⁰ R.D. Shannon y C.T. Prewitt, *Acta Cryst. B* 25 (1969) 925
- ²¹ Z. Tan, M.E. Filipkowski, J. Budnick, E.K. Heller, D. Brewé, B.L. Chamberland, C.E. Bouldin, J.C. Woicik y D. Shi, *Am. Phys. Soc.* 64 (1990) 2715
- ²² T. Kamiyama, F. Izumi, H. Asano, H. Tagaki, S. Uchida, Y. Tokura, E. Takayama-Muromachi, M. Matsuda, K. Yamada, Y. Endoh y Y. Hidayat, *Physica C* 172 (1990) 120

- ²³ D.G. Hinks, B. Dabrowski, K. Zhang, C.U. Segre, J.D. Jorgensen, L. Soderholm y M.A. Beno, *HTSC MRS Symposia Proc.* No.99 p.9 Pittsburgh, PA (1988)
- ²⁴ Y. Ueda, Y. Fujiwara, A. Hayashi, K. Shibusaki y R. Ogawa, *Physica C* 198 (1992) 237
- ²⁵ C. Chailout, J. Chenavas, S.W. Cheong, Z. Fisk, M. Marezio, B. Morosin y J.E. Schirber, *Physica C* 170 (1990) 87
- ²⁶ J. Als-Nielsen, N.H. Andersen, C. Broholm, K.N. Clausen y B. Lebech, *Risø-Report: Risø-M-2720* (Risø National Laboratory, Roskilde, Denmark) (1988) 37
- ²⁷ J. Rodríguez-Carvajal, FULLPROF version 2.3 Junio 1993, ILL
- ²⁸ J. Rodríguez-Carvajal, *Physica B* 192 (1993) 55
- ²⁹ V.B. Grande, H. Müller-Buschbaum y M. Schweizer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 428(1977)120
- ³⁰ R.M. Fleming, B. Batlogg, R.J. Cava y E.A. Rietman, *Phys. Rev. B* 35,13 (1987) 7191
- ³¹ C. Rial, E. Morán y M.A. Alario-Franco, *J. Superconduct.* 7, 6 (1994) 913
- ³² J.D. Jorgensen, B. Dabrowski, S. Pei, D.R. Richards y D.G. Hinks, *Phys. Rev. B* 40(1989)2189
- ³³ M.T. Fernández-Díaz, Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, 1991
- ³⁴ J. Rodríguez-Carvajal, M.T. Fernández-Díaz y J.L. Martínez, *J. Phys. Condens. Matter* 3 (1991) 3215
- ³⁵ C. Chailout, S.W. Cheong, Z. Fisk, M.S. Lehmann, M. Marezio, B. Morosin y J.E. Schirber, *Physica C* 158 (1989) 183
- ³⁶ P. Zolliker, D.E. Cox, J.B. Parise, E.M. McCarron y W.E. Farneth, *Am. Phys. Soc.* 42 (1990) 6332
- ³⁷ J.B. Goodenough y A. Manthiram, *J. Solid State Chem.* 88 (1990) 115
- ³⁸ I.D. Brown y D. Altermatt, *Acta Cryst. B* 41 (1985) 244
- ³⁹ P.G. Radaelli, J.D. Jorgensen, A.J. Schultz, B.A. Hunter, J.L. Wagner, F.C. Chou y D.C. Johnston, *Phys. Rev. B* 48, 1 (1993) 499
- ⁴⁰ N. Yamada y M. Ido, *Physica C* 203 (1992) 240
- ⁴¹ B. Dabrowski, J.D. Jorgensen, R.L. Hitterman, J.L. Wagner, Z. Wang, B.A. Hunter, P.G. Radaelli y D.G. Hinks, *Physica C* 235-240 (1994)
- ⁴² P.G. Radaelli, J.D. Jorgensen, R. Kleb, B.A. Hunter, F.C. Chou y D.C. Johnston, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 6239
- ⁴³ F.C. Chou, J.H. Cho y D.C. Johnston, *Physica C* 197 (1992) 303
- ⁴⁴ E. Schirber, B. Morosin, R.M. Merrill, P.F. Hlava, E.L. Venturini, J.F. Kubak, P.J. Nigrey, R.J. Baughman y D.S. Ginley, *Physica C* 152 (1988) 121
- ⁴⁵ J.W. Rogers, N.D. Shiu, J.E. Schirber, E.L. Venturini, D.S. Ginley y B. Morosin, *Phys. Rev. B* 38 (1988) 5021
-

- ⁴⁶ N. Casañ-Pastor, P. Gómez-Romero, A. Fuertes, J.M. Navarro, M.J. Sanchís y S. Ondoño, *Physica C* 216 (1993) 478
- ⁴⁷ J. Zhou, S. Sinha y J.B. Goodenough, *Phys. Rev. B* 39 (1989) 12331
- ⁴⁸ A. Nemudry, P. Rudolf y R. Schöllhorn, *Chem. Mater.* 8 (1996) 2232
- ⁴⁹ J.C.Grenier, A. Wattiaux, A.Demourgues, M.Pouchard y P.Hagenmuller, *Solid State Ionics* 63, 5 (1993) 825
- ⁵⁰ A. Mehta, J. DiCarlo y A. Navrotsky, *J.Solid State Chem.* 101 (1992) 173
- ⁵¹ R.L. McGreevy, "RMC: progress, problems and prospects", *Nucl. Inst. Methods in Phys. Res. A* 354 (1995) 1

Capítulo noveno

Inserción química de oxígeno en el sistema $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$: consecuencias del mayor tamaño del Ba^{2+}

Las “pequeñas diferencias”

En reiteradas ocasiones a lo largo de este trabajo se ha puesto de manifiesto la gran relevancia de la carga del dopante en las propiedades de los sistemas $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4+y}$. De hecho, la inserción de un exceso de oxígeno, caso del $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$, la sustitución parcial del La^{3+} por un metal divalente, caso de las series $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ ($\text{M} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$) o incluso la combinación de ambos dopajes, como se ha demostrado en los compuestos $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+y}$, transforman estos materiales en superconductores. Sin embargo, existen otros factores específicos de cada dopante que, si bien tienen menor influencia que su carga, condicionan las propiedades de estos cupratos. Así, la ligera variación del tamaño del catión M^{2+} en las series $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ es el origen de muchas de las diferencias que, en cuanto a composición, estructura y características superconductoras, se observan entre ellas.

Continuando la línea iniciada con el estudio del proceso de oxidación química de los superconductores $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ y de las modificaciones que éste induce, surgen inmediatamente las cuestiones de cómo se comportan y qué cambios experimentan los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ y $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_4$ frente a la inserción de oxígeno. El radio del catión Sr^{2+} es intermedio entre los del Ba^{2+} y el Ca^{2+} , mayor y menor, respectivamente¹. Esta pequeña diferencia podría tener como consecuencia que la capacidad de los sistemas $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ para incorporar oxígeno intersticial fuera distinta y que las propiedades de los materiales oxidados difirieran notablemente en función del sustituyente M^{2+} . De las series $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ y $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_4$, la primera presenta mayor rango de disolución sólida y mejores propiedades superconductoras, por lo que se ha elegido para proseguir el estudio de las relaciones entre la composición, la estructura y la superconductividad en este tipo de materiales.

Peculiaridades de los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$

Los numerosos estudios realizados sobre los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ y $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ en función de sus contenidos de Sr o de Ba^{2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14} muestran diferencias significativas en sus propiedades estructurales y fisicoquímicas. Estos sistemas son superconductores en el rango de dopaje $0.06 \leq x \leq 0.25$. No obstante, mientras en la serie $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ la T_c máxima de $\sim 35\text{K}$ se alcanza para $x=0.15$ ¹⁵, en el sistema $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ se observan dos máximos de $T_c \sim 27\text{K}$ para las composiciones $x=0.09$ y $x=0.15$, entre las

cuales se detecta un mínimo local de $T_c \sim 5$ K en torno a $x = 0.125$ ¹⁶. Diversas medidas de resistividad eléctrica, poder termoeléctrico y efecto Hall han mostrado que, en la región de composición en que se observa la mencionada disminución de T_c , se produce una transición electrónica a $T \sim 60$ K^{16,17}. Otra característica de estos materiales es que, para contenidos de Ba próximos a $x = 0.125$, experimentan una transición estructural al enfriar, de la fase ortorrómbica de baja temperatura (*LTO*) a la denominada fase tetragonal de baja temperatura (*LTT*), la cual no se observa en las muestras análogas dopadas con Sr^{18,19,20,21,22}. Estas dos peculiaridades de los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$, la práctica supresión de la superconductividad a $x \sim 0.125$ y la aparición de la fase *LTT*, supuestamente no superconductora¹⁸, han tratado de relacionarse. Sin embargo, dicha modificación cristalográfica no parece ser la responsable de la baja T_c de las muestras en torno a la composición $x = 0.125$, ya que la presencia de la fase *LTT* se extiende al menos hasta $x = 0.15$, y en ese rango de dopaje la T_c de los materiales es alta²³.

Ya se ha mencionado que la variación de la estequiometría de oxígeno proporciona un camino alternativo para modificar la densidad de portadores de los materiales $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ y que, en particular, los efectos de la deficiencia de oxígeno sobre la estructura y las propiedades físicas de estos sistemas son relativamente conocidos. Las vacantes de oxígeno tienen una influencia negativa en la superconductividad del $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-y}$, puesto que las muestras con deficiencia de oxígeno presentan menor T_c que las estequiométricas. En cuanto a los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4-y}$ reducidos, existen dos aspectos interesantes: la transición de fase $LTO \Leftrightarrow LTT$ se mantiene y la depresión de T_c detectada a $x \sim 0.125$ tiende a desaparecer, desplazándose dicho mínimo hacia valores mayores de x según aumenta el número de vacantes de oxígeno^{21,22}. Sin embargo, como ocurría en el caso del $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, los efectos de la presencia de un exceso de oxígeno sobre la estructura y la superconductividad de los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ han sido muy poco investigados^{24,25}, por lo que es interesante llevar a cabo su estudio.

Preparación y caracterización de los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4(+y)}$

Los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ ($x = 0.05, 0.09, 0.115, 0.125, 0.135, 0.15$) se sintetizaron empleando el método cerámico estándar, por reacción de las cantidades estequiométricas de BaCO_3 y de los óxidos La_2O_3 y CuO , previamente deshidratados y descarbonatados a 1073 K. Las mezclas homogéneas de estos reactivos se calentaron en aire a 1173 K durante 24 h y los productos de pre-reacción resultantes fueron molidos, conformados en pastillas y calentados en aire hasta 1223-1243 K, repitiendo esta última secuencia de operaciones varias veces a lo largo de una semana. A continuación se realizó la oxidación química a temperatura ambiente

de los compuestos obtenidos, mediante un procedimiento²⁶ similar al descrito en el caso de la oxidación del $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$. Los materiales (20 g de muestra molida y tamizada, con un tamaño de partícula menor de 100 μm) se agitaron durante 24 h en una disolución acuosa de hipobromito sódico, obtenida por adición de 4.5 ml de Br_2 a 100 ml de NaOH 5M a 273 K. Dicho tratamiento oxidativo fue realizado dos veces. Por último, los productos se filtraron, se lavaron con agua y acetona y se secaron a vacío.

Seguidamente, los materiales iniciales y oxidados se examinaron mediante difracción de rayos-X de polvo, empleando radiación monocromática $\text{Cu-K}\alpha$. Este análisis permitió comprobar la ausencia de impurezas y realizar un estudio, aunque no en profundidad, de las modificaciones estructurales producidas por la oxidación. El refinamiento de los difractogramas se llevó a cabo mediante el método de Rietveld, usando el programa Fullprof²⁷.

A fin de conocer más detalladamente las características estructurales de algunas de las muestras, se realizaron medidas de difracción de neutrones de polvo a temperatura ambiente sobre los materiales iniciales $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ ($x = 0.115, 0.125, 0.135$) y, sobre los correspondientes materiales oxidados, a temperatura ambiente, 120 K y 10 K. Dichos experimentos se llevaron a cabo en el difractómetro de polvo con multidetector del reactor DR3 en el Laboratorio Nacional de Risø²⁸, empleando neutrones de longitud de onda $\lambda = 1.070 \text{ \AA}$. La longitud de onda fue calibrada con una referencia de Al_2O_3 y la resolución conseguida es mejor que $\Delta Q < 0.08 \text{ \AA}^{-1}$ para $Q < 5 \text{ \AA}^{-1}$. Las bajas temperaturas se alcanzaron mediante un circuito de refrigeración por helio. Como portamuestras se empleó una caña de vanadio de 1 cm de diámetro y 8 cm de longitud, sellada con indio en atmósfera de helio para asegurar una buena transferencia térmica durante los experimentos a baja temperatura. Los difractogramas se recogieron en el rango 15-120° 2 θ con un tamaño de paso de 0.05° y se analizaron con el programa Fullprof²⁷.

El estudio de las propiedades superconductoras de estos materiales se llevó a cabo mediante medidas de susceptibilidad magnética AC ($\text{AC-}\chi$) frente a la temperatura, en el rango 5-50 K bajo un campo magnético de 0.1 Oe oscilando a una frecuencia de 1000 Hz.

Para completar la caracterización, las muestras iniciales y oxidadas se analizaron mediante termogravimetría. De la información que proporciona este estudio se puede estimar el exceso de oxígeno de los materiales oxidados. Los experimentos se realizaron sobre 80 mg de muestra, en el intervalo de temperatura 373-873 K a una velocidad de calentamiento de 10K/min, empleando un flujo dinámico de argón de 65cc/min.

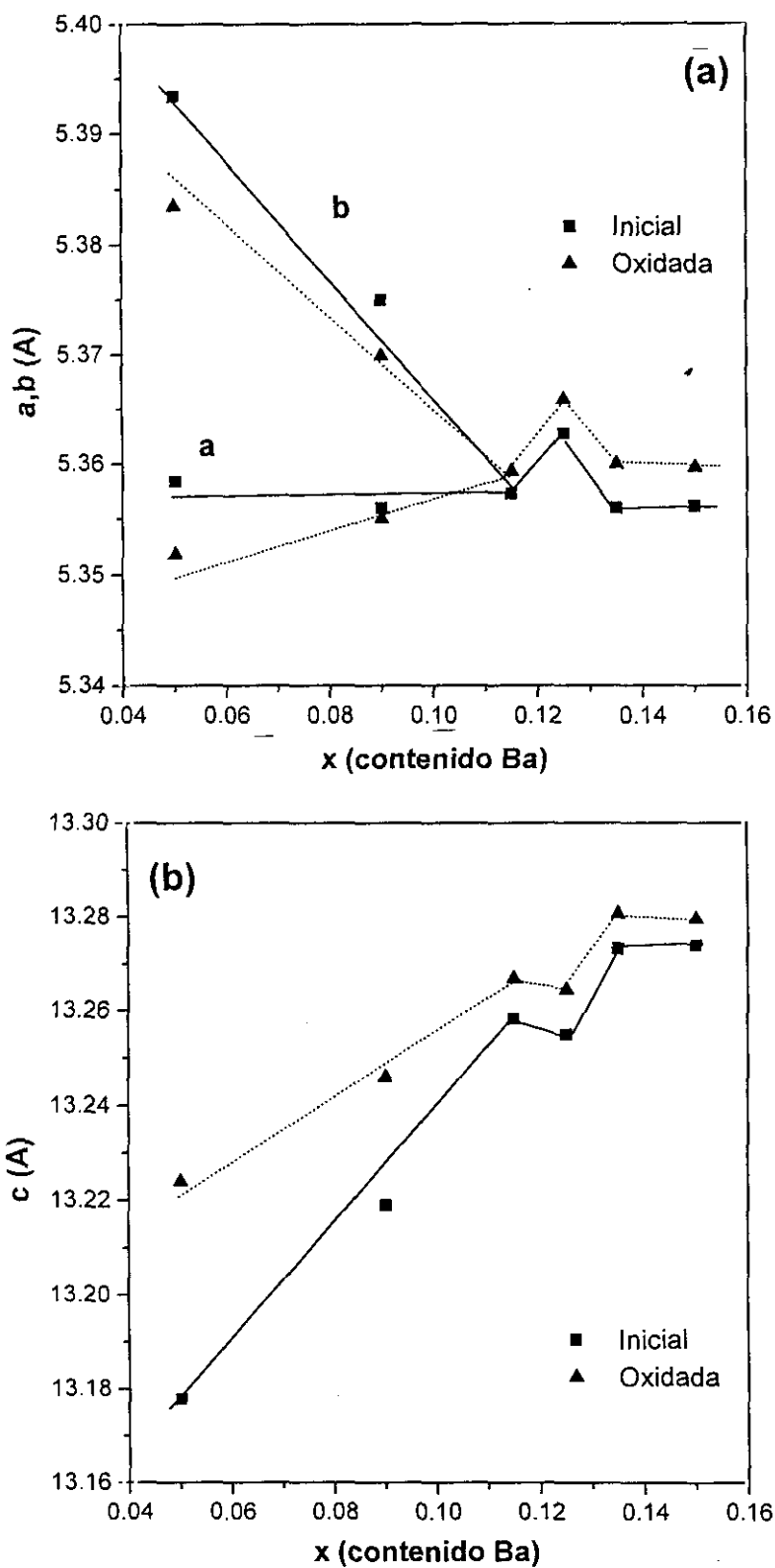
Un primer acercamiento al sistema oxidado $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4+y}$

Los estudios realizados en los materiales oxidados $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ y $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+y}$ han mostrado que la inserción de un exceso de oxígeno produce una serie de cambios estructurales cuya inspección inicial puede abordarse mediante difracción de rayos-X. Siguiendo el mismo esquema de trabajo, se han examinado las modificaciones causadas por el oxígeno intersticial en la serie $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4+y}$ ($0.05 \leq x \leq 0.15$). El refinamiento de los difractogramas de rayos-X muestra que los materiales oxidados, al igual que los iniciales, presentan dos fases a temperatura ambiente según el contenido de Ba: la estructura de los materiales ortorrómbicos (*LTO* para $x < 0.1$) se ha asignado al grupo espacial *Bmab* ($a < b < c$, descripción no estándar del grupo n.64 *Cmca*), mientras que las muestras tetragonales (*HTT* para $x > 0.1$) se han descrito usando el grupo *F4/mmm* ($a = b < c$, descripción no estándar del grupo n.139 *I4/mmm*).

Los primeros resultados obtenidos del análisis de los diagramas de difracción son los parámetros reticulares de los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4(+y)}$, que, como puede apreciarse en la Figura 9.1, presentan un comportamiento muy interesante. Las modificaciones producidas por la inserción de oxígeno siguen dos tendencias diferentes en función del contenido de Ba: así, en los materiales oxidados de composición $x < 0.1$ con estructura *LTO*, se observa una contracción de las dimensiones del plano basal y una elongación significativa del parámetro *c* respecto a las muestras iniciales; por otra parte, los parámetros *a* y *c* correspondientes a los materiales oxidados *HTT* de composición $x > 0.1$, son ligeramente más largos que los de los compuestos de partida. Es también importante resaltar el comportamiento anómalo del material $\text{La}_{1.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuO}_4$, cuyos parámetros basales son mayores de lo que cabría esperar según la tendencia general; sin embargo, los cambios apreciados tras la oxidación se producen en el mismo sentido que en el resto de los materiales tetragonales. Las modificaciones estructurales de los materiales oxidados $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4+y}$ con simetría *LTO* parecen seguir la misma tónica que en la serie $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+y}$, descrita con detalle en el capítulo anterior, aunque en este caso las variaciones son menos pronunciadas. Por tanto, los criterios considerados previamente para explicar la influencia del oxígeno intersticial en la estructura de los materiales dopados con Sr podrían también aplicarse al sistema $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4+y}$ en el rango de composición $x < 0.1$. Sin embargo, la ligera elongación que experimentan los parámetros basales de los materiales oxidados con contenidos de Ba $x > 0.1$ no se ha observado en muestras análogas dopadas con Sr y, consecuentemente, no existe aún explicación de esta modificación. A fin de conocer mejor los cambios estructurales relacionados con el oxígeno extra en dichos materiales, deben realizarse estudios más profundos empleando técnicas más adecuadas, como la difracción de neutrones.

Figura 9.1

Variación de los parámetros reticulares a y b (a) y c (b) frente a x a temperatura ambiente para los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4(+y)}$ iniciales y oxidados. Las líneas son guías visuales.



Desde luego, el proceso de oxidación parece introducir un exceso de oxígeno en la estructura de los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$, al menos en aquéllos de composición $x < 0.1$. Para comprobar este punto se han realizado análisis termogravimétricos, que permiten estimar la cantidad de oxígeno extra a partir de las pérdidas de masa observadas durante un calentamiento en atmósfera de argón hasta 873 K. Los resultados de estas determinaciones indican que, mientras los materiales iniciales no experimentan cambios apreciables de masa a lo largo del tratamiento, en los materiales oxidados el exceso de oxígeno se desprende completamente por debajo de 600 K, siendo menores las pérdidas de masa según aumenta el dopaje con Ba (Figura 9.2). Por tanto, la cantidad de oxígeno extra de los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4+y}$ disminuye con el contenido de Ba (Figura 9.3), de manera similar a lo que se observa en la serie de materiales oxidados dopados con Sr. A pesar de este paralelismo, los contenidos de oxígeno extra en el sistema $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4+y}$ son menores que los correspondientes a muestras análogas dopadas con Sr, y esto aún siendo mucho más energéticas las condiciones de oxidación aplicadas en el presente caso. Este hecho justifica que los cambios de los parámetros reticulares sean menos pronunciados en el sistema $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4+y}$, y podría indicar la existencia de un impedimento estructural para acomodar el oxígeno intersticial más importante que en los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+y}$.

Las propiedades superconductoras de estos materiales se han estudiado mediante susceptibilidad magnética χ -AC. La temperatura crítica se ha elegido como el punto de intersección entre la línea de máxima pendiente de la curva de susceptibilidad χ y la línea $\chi = 0$. La fracción superconductora se ha estimado directamente de la señal de χ obtenida a 5 K. En la Figura 9.4 se muestra la comparación de las T_c 's de las muestras iniciales y oxidadas. A diferencia de la serie de materiales oxidados $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+y}$, que exhiben una T_c constante próxima al valor máximo de ~ 40 K, las muestras dopadas con Ba no siguen esta tendencia; de hecho, es posible distinguir tres comportamientos distintos. En primer lugar, los materiales de contenidos de Ba $x < 0.1$ muestran una ostensible mejora de las T_c 's y las fracciones superconductoras tras la oxidación. Por el contrario, estas propiedades no se modifican sustancialmente cuando el grado de sustitución de Ba es mayor, caso de la muestra oxidada de dopaje $x = 0.15$. Y finalmente, los compuestos en torno al mínimo anómalo de T_c ¹⁶, es decir, aquéllos de composiciones $x = 0.115$, 0.125 y 0.135 que presentan unas T_c 's y unas fracciones superconductoras muy bajas, experimentan tras la inserción de oxígeno un aumento significativo de las T_c 's, aunque la del material $\text{La}_{1.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuO}_{4+y}$ siga siendo menor que la de las demás muestras oxidadas.

Figura 9.2

Curvas ATG correspondientes a los materiales oxidados $\text{La}_2\text{xBa}_x\text{CuO}_{4+y}$ ($0.05 \leq x \leq 0.15$)

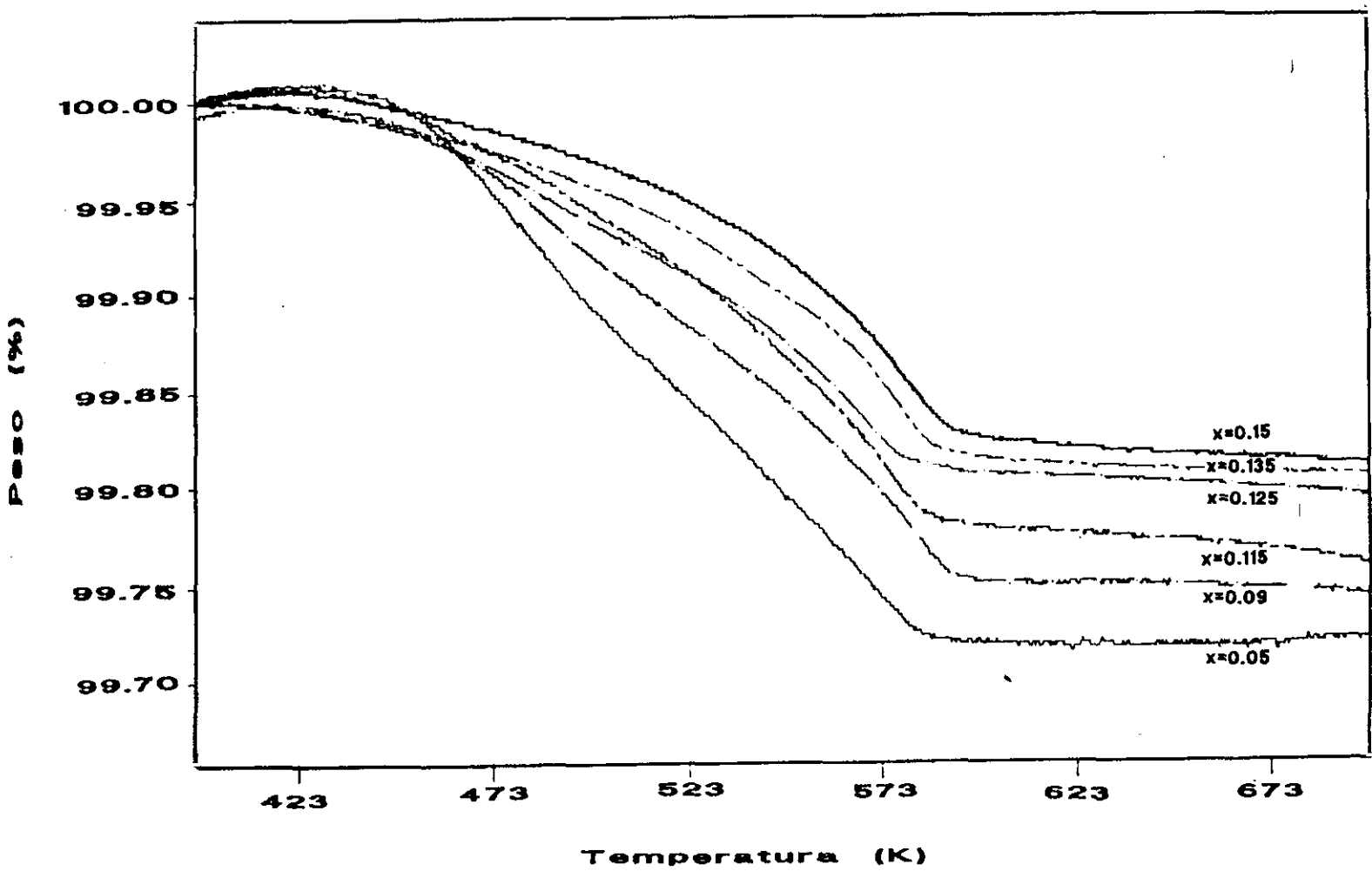


Figura 9.3

Exceso de oxígeno (y) calculado a partir de la pérdida de masa detectada por termogravimetría, frente al contenido de Sr (x) en los materiales oxidados $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4+y}$. Las líneas son guías visuales.

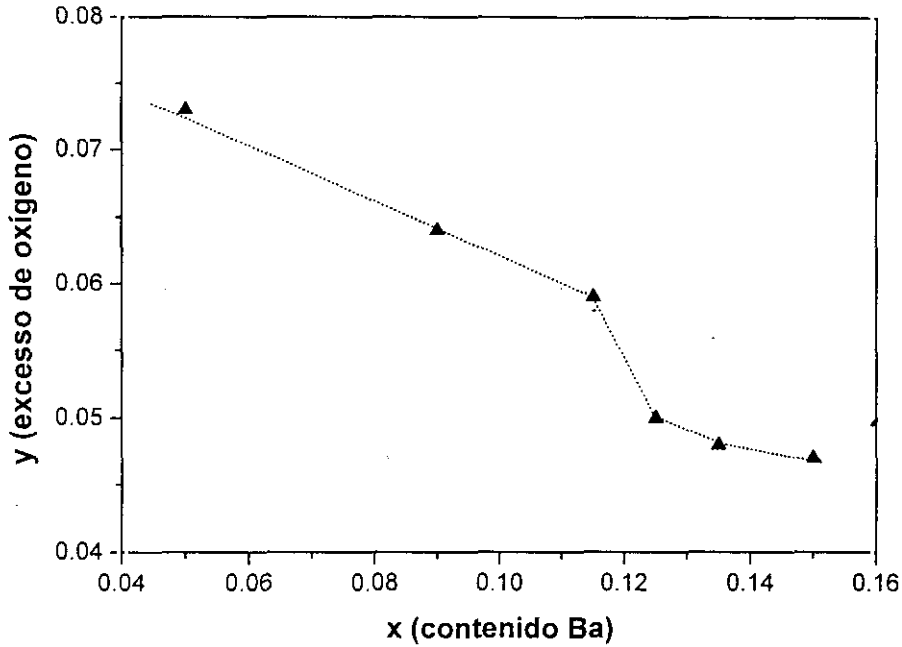
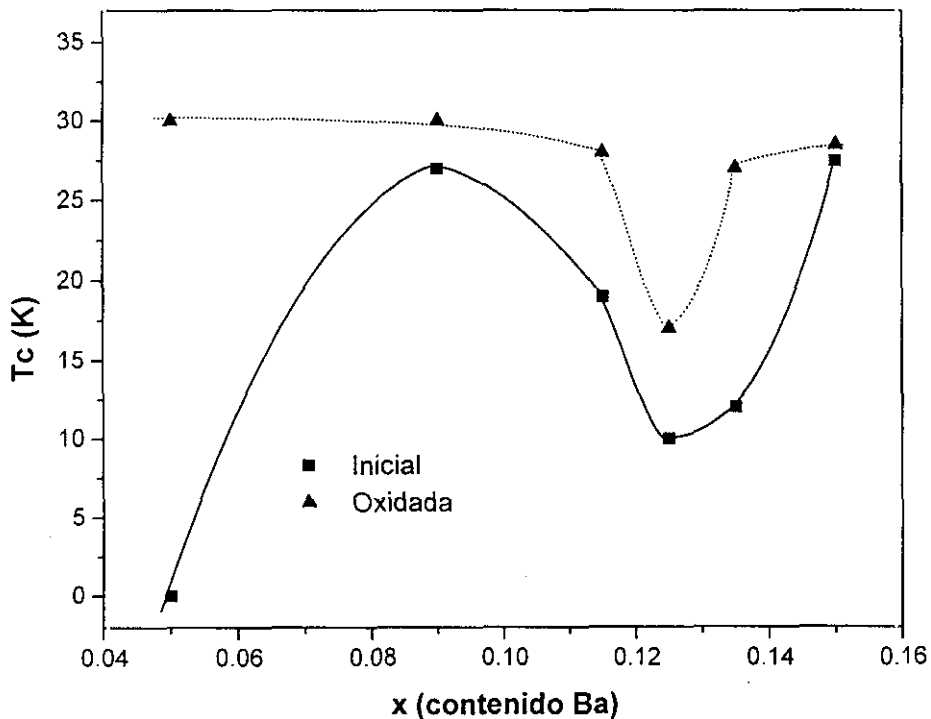


Figura 9.4

Temperaturas críticas (T_c) frente a x determinadas a partir de medidas de susceptibilidad AC, correspondientes a los materiales iniciales y oxidados $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4+y}$. Las líneas son guías visuales.



Novedades sobre la estructura de los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4+y}$ ($x=0.115, 0.125, 0.135$)

En base a los diversos cambios observados en el sistema $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ tras el proceso de oxidación química a temperatura ambiente, se puede concluir que, en efecto, se introduce un exceso de oxígeno en la estructura. Sin embargo, mientras que las muestras con contenidos de $\text{Ba } x < 0.1$ se comportan frente a la inserción de manera similar a los materiales análogos $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+y}$, las muestras con grados de dopaje superiores exhiben un comportamiento diferente. Para obtener más información acerca de los cambios que provoca el oxígeno intersticial en los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4+y}$ ($x > 0.1$) y así tratar de establecer si existe alguna característica estructural responsable de que se comporten de manera especial, se han realizado estudios mediante difracción de neutrones a diferentes temperaturas.

En primer lugar, las estructuras de los materiales iniciales y oxidados $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4(+y)}$ ($x=0.115, 0.125, 0.135$) se han refinado a partir de datos de difracción de neutrones recogidos a temperatura ambiente. Los refinamientos se realizaron empleando el grupo espacial $F4/mmm$, ya que en todos estos casos la estructura de las muestras es la de la fase *HTT*. En la Tabla 9.1 se muestran las posiciones de Wyckoff que ocupan los átomos en dicho grupo.

Tabla 9.1

Posiciones atómicas en los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4(+y)}$ iniciales y oxidados para los grupos espaciales $F4/mmm$ (*HTT*), $Bmab$ (*LTO*) y $P4_2/ncm$ (*LTT*). La y Sr ocupan el sitio M; las posiciones O(3) y O(4) únicamente se encuentran ocupadas en las muestras oxidadas. Se incluyen la multiplicidad y el índice Wyckoff de los sitios junto con la simetría puntual y las coordenadas de la primera posición equivalente.

Atomo	$F4/mmm$			$Bmab$			$P4_2/ncm$		
M	(8e)	4 m m	0 0 z	(8f)	m . .	0 y z	(8i)	. . m	x x z
Cu	(4a)	4/m m m	0 0 0	(4a)	2/m . .	0 0 0	(4d)	. . 2/m	0 0 0
O(1)	(8c)	m m m	¼ ¼ 0	(8e)	. . 2	¼ ¼ z	(4e)	2 . m m	¼ ¼ z
O(1')							(4a)	2 . 2 2	¼ ¼ 0
O(2)	(8e)	4 m m	0 0 z	(8f)	m . .	0 y z	(8i)	. . m	x x z
O(3)	(32n)	. . m	x x z	(16g)	1	x y z	(8i)	. . m	x x z
O(4)	(16g)	2m . m	¼ ¼ z	(8e)	. . 2	¼ ¼ z	(4e)	2 . m m	¼ ¼ z

Una característica común a los materiales iniciales y oxidados es la distribución de los metales. La y Ba están distribuidos aleatoriamente en un sólo sitio completamente ocupado, que en adelante se designará por M, donde la relación La:Ba es $2-x : x$. Asimismo, se ha supuesto que el sitio del Cu está totalmente ocupado.

En cuanto a la disposición de los átomos de oxígeno en la estructura, se han considerado dos patrones de distribución diferentes para los materiales iniciales y oxidados.

En el caso de los materiales iniciales $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$, los átomos de oxígeno se sitúan en las posiciones O(1) y O(2). Refinados los factores de ocupación de estos sitios, es posible asumir que los compuestos son estequiométricos, puesto que, dentro de los intervalos de error, la ocupación es completa. Este resultado justifica que las variaciones de masa registradas por termogravimetría sean despreciables. Los parámetros estructurales más importantes y algunas distancias de enlace seleccionadas se recogen en la Tabla 9.2.

Tabla 9.2

Constantes de red, parámetros de posición y de ocupación (Occ), factores indicadores de la bondad del refinamiento y distancias de enlace seleccionadas para los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ iniciales a temperatura ambiente. Las desviaciones estándar de los parámetros refinados aparecen entre paréntesis, como errores de la última cifra significativa; aquellos parámetros que no tienen asociada ninguna desviación estándar se han mantenido fijos. Los átomos de La y Ba se denotan como M.

x	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	R_{wp}	R_B	R_F	χ^2
0.115	5.3573(2)	13.2583(6)	380.52(2)	8.9	6.2	4.2	2.6
0.125	5.3628(3)	13.2550(8)	381.21(2)	8.6	5.6	4.2	2.2
0.135	5.3560(3)	13.2733(8)	380.78(2)	8.8	6.3	4.5	2.4

x	z [M]	z [O(2)]	Occ [O(1)]	Occ [O(2)]
0.115	0.3609(1)	0.1816(2)	2.01(2)	2.01(2)
0.125	0.3611(1)	0.1817(3)	2.01(2)	2.01(2)
0.135	0.3610(1)	0.1817(3)	2.01(2)	2.01(2)

x	Cu-O(1)	Cu-O(2)	M-O(1)	M-O(2)
0.115	1.8927(1)×4	2.406(4)×2	2.6417(9)×4	2.375(4)×1 2.7352(9)×4
0.125	1.8938(1)×4	2.405(4)×2	2.6397(9)×4	2.375(4)×1 2.7375(9)×4
0.135	1.8920(1)×4	2.410(4)×2	2.6416(9)×4	2.378(5)×1 2.7350(9)×4

Por otra parte, la estructura de los compuestos oxidados $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4+y}$ se ha refinado usando el modelo estructural propuesto previamente para las fases *HTT* de los materiales dopados con Sr, esto es, un modelo basado en la descripción que Rodríguez-Carvajal y col.²⁹ hacen de la fase tetragonal de baja temperatura del $\text{La}_2\text{NiO}_{4+y}$. Como en los mencionados casos, el oxígeno extra O(4) se encuentra en la posición intersticial ($1/4, 1/4, z; z \sim 1/4$), entre dos planos M-O(2), y desplaza parte de los átomos O(2) hacia los sitios O(3). El refinamiento Rietveld se inició con los sitios O(4) y O(3) vacíos y la posición O(2) totalmente ocupada. Los factores de ocupación se dejaron variar a lo largo de algunos ciclos de refinamiento, resultando que por cada O(4) parece inducirse el desplazamiento de cuatro de los O(2) apicales más próximos hacia las posiciones O(3). Con objeto de obtener unos valores con significado físico real, tanto de las ocupaciones como de los factores térmicos isotrópicos, para las pequeñas cantidades presentes de oxígeno intersticial y oxígeno desplazado, se han impuesto algunas restricciones al refinamiento. Así, en los últimos ciclos se han introducido las relaciones: $\text{OccO}(3) = 4 \times \text{OccO}(4)$, $\text{OccO}(2) + \text{OccO}(3) = 2$ y $B_{\text{eq}}\text{O}(2) = B_{\text{eq}}\text{O}(3) = B_{\text{eq}}\text{O}(4)$. Una vez alcanzada la convergencia del refinamiento, la cantidad de oxígeno intersticial del material viene dada por el factor de ocupación resultante del sitio O(4). Es importante resaltar el buen acuerdo existente entre las estequiometrías de oxígeno estimadas mediante el análisis termogravimétrico (Figura 9.3) y las obtenidas del refinamiento de los datos de difracción de neutrones. En la Tabla 9.3 se recogen los parámetros estructurales, algunos factores de acuerdo del refinamiento y las principales distancias interatómicas de los materiales oxidados $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4+y}$ a temperatura ambiente.

Pero además, como han mostrado numerosos estudios, los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ experimentan una serie de transiciones estructurales a medida que desciende la temperatura. Dichas transiciones y la estructura promedio de las fases resultantes pueden denotarse como $\text{HTT} (F4/mmm) \Leftrightarrow \text{LTO} (Bmab) \Leftrightarrow \text{LTT} (P4_2/ncm)^{18-23}$. Lo excepcional de este caso es que la fase *LTT*, y en consecuencia la transición $\text{LTO} \Leftrightarrow \text{LTT}$, no se observa en los sistemas dopados con Sr o con Ca, sino únicamente en el que ahora nos ocupa. Se ha mencionado anteriormente que a temperatura ambiente los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ presentan la fase *LTO* para las composiciones $x < 0.1$ y la fase *HTT* en el rango de dopaje $x > 0.1$. Esto se debe a que a medida que aumenta el contenido de Ba del material, su estructura *HTT* es estable hasta temperatura más baja, es decir, la transición $\text{HTT} \Leftrightarrow \text{LTO}$ (o simplemente $T \Leftrightarrow O$) se desplaza hacia menores temperaturas. Los datos de difracción de rayos-X revelan que los grados de ortorrombicidad de los materiales oxidados $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4+y}$ ($x < 0.1$) con estructura *LTO* son menores que los de las correspondientes muestras iniciales. Por tanto, resulta

evidente que, aunque la transición $HTT \Leftrightarrow LTO$ se sigue produciendo en dichos materiales oxidados con bajo contenido de Ba, la inserción de oxígeno reduce la distorsión asociada a esta transformación. En base a la atenuación de la distorsión de los materiales oxidados con bajo dopaje de Ba y simetría LTO , podría esperarse que la combinación de mayores contenidos de Ba y la presencia de oxígeno intersticial en los materiales $La_{2-x}Ba_xCuO_{4+y}$ ($x > 0.1$) de estructura HTT , desplazara a temperaturas notablemente más bajas o incluso impidiera las mencionadas transiciones de fase. Con objeto de verificar este punto se han realizado medidas de difracción de neutrones a 120 K y 10 K sobre los materiales oxidados $La_{2-x}Ba_xCuO_{4+y}$ ($x = 0.115, 0.125, 0.135$).

Tabla 9.3

Constantes de red, parámetros de posición y ocupación (Occ), índices de la calidad del refinamiento y distancias de enlace de los materiales oxidados $La_{2-x}Ba_xCuO_{4+y}$ a temperatura ambiente. Las desviaciones estándar de los parámetros refinados aparecen entre paréntesis como errores de la última cifra; los parámetros sin desviación estándar se han mantenido fijos. Los átomos La y Ba se denotan por M.

x	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	R_{wp}	R_B	R_F	χ^2
0.115	5.3593(3)	13.2669(9)	381.05(2)	9.4	6.9	4.6	1.7
0.125	5.3659(3)	13.2645(9)	381.92(2)	8.8	6.5	4.6	2.0
0.135	5.3600(3)	13.2806(9)	381.55(2)	8.9	6.1	4.0	1.9

x	z [M]	z [O(2)]	x [O(3)]	z [O(3)]	Occ [O(2)]	Occ [O(3)]	Occ [O(4)]
0.115	0.3609(1)	0.1815(5)	0.055(7)	0.182(6)	1.74(1)	0.25(1)	0.06(1)
0.125	0.3608(1)	0.1816(5)	0.057(7)	0.182(6)	1.77(1)	0.23(1)	0.06(1)
0.135	0.3608(1)	0.1815(5)	0.052(8)	0.183(6)	1.80(1)	0.20(1)	0.05(1)

x	Cu-O(1)	Cu-O(2)	M-O(1)	M-O(2)
0.115	1.8945(1)×4	2.408(8)×2	2.644(1)×4	2.380(8)×1 2.738(2)×4
0.125	1.8956(1)×4	2.407(7)×2	2.6453(9)×4	2.375(6)×1 2.739(1)×4
0.135	1.8946(1)×4	2.410(8)×2	2.6468(9)×4	2.381(8)×1 2.738(1)×4

Estas temperaturas se han elegido atendiendo a diversos estudios¹⁸⁻²³ donde se muestra que en los compuestos $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ ($x \sim 0.125$) la fase *LTO* se detecta por debajo de ~ 200 K y la fase *LTT* a temperaturas inferiores a ~ 70 K. Teniendo esto en cuenta, se han considerado diferentes posibilidades para analizar los diagramas de difracción de neutrones.

Los difractogramas obtenidos a 120 K se han refinado en primer lugar usando el grupo espacial ortorrómbico *Bmab* (Tabla 9.1), lo que supone que la presencia de oxígeno intersticial no altera significativamente la temperatura de transición $T \leftrightarrow O$ respecto a la del material inicial y que a esta temperatura el material oxidado presenta la estructura *LTO*. Estos refinamientos se han realizado con el modelo empleado en el capítulo anterior para describir los materiales oxidados $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+y}$ de simetría ortorrómbica, basado en el propuesto por Chaillout y col.³⁰ para el $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$. En resumen, las restricciones impuestas para refinar los factores de ocupación y los factores térmicos isotrópicos de los diferentes oxígenos son: $\text{OccO}(3) = 3 \times \text{OccO}(4)$, $\text{OccO}(2) + \text{OccO}(3) = 2$ y $\text{B}_{\text{eq}}\text{O}(2) = \text{B}_{\text{eq}}\text{O}(3) = \text{B}_{\text{eq}}\text{O}(4)$. Asimismo, los difractogramas se han refinado considerando el modelo tetragonal adoptado para describir la estructura *HTT* de la fase de temperatura ambiente. Este modelo sería el adecuado, bien si la transición $T \leftrightarrow O$ se hubiera desplazado a una temperatura inferior a 120 K, o bien si estuviera impedida por la presencia del oxígeno intersticial. Sin embargo, los resultados no son completamente satisfactorios en ninguno de los dos casos. De hecho, aunque de los ajustes con el modelo ortorrómbico se obtienen mejores factores de acuerdo para el refinamiento que con modelo tetragonal, dichas mejoras no justifican el empleo del grupo espacial *Bmab* en lugar del *F4/mmm*, ya que el refinamiento con el grupo *Bmab* supone la introducción de un número elevado de parámetros adicionales. No obstante, el refinamiento con el grupo *F4/mmm* no es tan bueno como cabría desear. Considerando ambos resultados, la estructura de los materiales oxidados a 120 K se ha descrito finalmente como una red cuya simetría promedio es tetragonal *F4/mmm*, con la peculiaridad de que presenta distorsiones locales ortorrómbicas²⁷. Estas microdeformaciones ortorrómbicas, que serían las responsables del ensanchamiento de los picos de difracción y, por tanto, del pobre ajuste obtenido cuando únicamente se considera el grupo tetragonal *F4/mmm*, pueden tenerse en cuenta a través de un parámetro refinable denominado ϵ , según el modelo propuesto por Rodríguez-Carvajal y col. para describir la estructura del $\text{La}_2\text{NiO}_{4+y}$ a baja temperatura^{29,31}. En la Figura 9.5.a se establece una comparación de los resultados gráficos de los refinamientos del difractograma del material oxidado $\text{La}_{1.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuO}_{4.05(1)}$ a 120 K, empleando los diferentes modelos mencionados. En la Tabla 9.4 se recogen los parámetros estructurales y algunas distancias de enlace, junto con los factores de acuerdo del

refinamiento realizado con el grupo espacial $F4/mmm$ considerando la presencia de microdeformaciones ortorrómbicas en los materiales oxidados $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4+y}$ ($x > 0.1$) a 120 K.

Tabla 9.4

Parámetros reticulares, parámetros de posición y de ocupación (Occ), factores indicadores de la calidad del refinamiento y algunas distancias de enlace seleccionadas para los materiales oxidados $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4+y}$ ($x > 0.1$) a 120 K. Los refinamientos se han realizado con el grupo espacial $F4/mmm$ teniendo en cuenta la presencia de microdeformaciones ortorrómbicas, caracterizadas por el parámetro ϵ . Las desviaciones estándar de los parámetros refinados aparecen entre paréntesis, como errores de la última cifra significativa; aquellos parámetros que no tienen asociada desviación estándar se han mantenido fijos. Los átomos de La y Ba se denotan como M.

x	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	$\epsilon \cdot 10^3$	R_{wp}	R_{B}	R_{F}	χ^2
0.115	5.3568(3)	13.2452(8)	380.08(2)	1.70(4)	8.5	5.7	4.2	1.8
0.125	5.3601(3)	13.2312(8)	380.14(2)	1.56(4)	9.3	6.2	4.4	1.8
0.135	5.3556(3)	13.2499(8)	380.04(2)	1.60(4)	8.1	5.7	3.9	1.6

x	z [M]	z [O(2)]	x [O(3)]	z [O(3)]	Occ [O(2)]	Occ [O(3)]	Occ [O(4)]
0.115	0.3610(1)	0.1818(4)	0.059(6)	0.184(4)	1.75(1)	0.25(1)	0.06(1)
0.125	0.3609(1)	0.1819(5)	0.059(6)	0.181(8)	1.80(1)	0.20(1)	0.05(1)
0.135	0.3611(1)	0.1817(5)	0.053(8)	0.183(6)	1.78(1)	0.22(1)	0.05(1)

x	Cu-O(1)	Cu-O(2)	M-O(1)	M-O(2)
0.115	1.8939(1)×4	2.408(5)×2	2.6413(9)×4	2.373(5)×1 2.738(1)×4
0.125	1.8951(1)×4	2.407(7)×2	2.6417(9)×4	2.368(7)×1 2.739(1)×4
0.135	1.8935(1)×4	2.409(7)×2	2.6405(9)×4	2.376(7)×1 2.737(1)×4

Los resultados expuestos sugieren que la transición $HTT \leftrightarrow LTO$ está inhibida por la presencia del oxígeno extra en las muestras oxidadas con contenido de Ba $x > 0.1$, ya que ésta no se produce al menos hasta 120 K. No obstante, la transición podría tener lugar a temperaturas más bajas.

Para verificar esta posibilidad se han registrado difractogramas de neutrones a 10 K, los cuales se han refinado empleando el grupo espacial ortorrómbico $Bmab$ (Tabla 9.1) y aplicando las restricciones mencionadas anteriormente. Sin embargo, los compuestos iniciales $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ ($x = 0.115, 0.125, 0.135$) muestran una segunda transición de fase $LTO \Leftrightarrow LTT$ al descender la temperatura. Esta transición implica la rotación de los octaedros CuO_6 en torno al eje $[110]$, describiéndose la simetría resultante con el grupo espacial tetragonal $P4_2/ncm$ ²⁰ y la distribución de átomos recogida en la Tabla 9.1. Considerando también la posibilidad de que a 10 K los materiales oxidados hubieran ya experimentado dicha transición, se ha realizado el refinamiento de su estructura con el grupo $P4_2/ncm$. No obstante, los resultados del empleo de estos dos modelos no fueron satisfactorios. Los análisis se abordaron entonces suponiendo una red cuya simetría promedio fuera tetragonal $F4/mmm$, teniendo en cuenta la presencia de microdeformaciones ortorrómbicas a través del parámetro refinable ϵ . Como en el caso de los datos registrados a 120 K, los factores de acuerdo de los refinamientos con este modelo resultaron comparativamente mejores que los obtenidos usando los grupos espaciales $Bmab$ o $P4_2/ncm$, siendo además mucho menor el número de parámetros que se refinan. Por tanto, la estructura promedio de los materiales oxidados $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4+y}$ ($x > 0.1$) puede seguir describiéndose a 10 K como tetragonal $F4/mmm$, aunque a nivel local presenta mayor grado de distorsión del plano basal. El aumento de la deformación se refleja en los valores del parámetro ϵ , significativamente más altos a esta temperatura que a 120 K. Los resultados gráficos de los refinamientos empleando los diferentes modelos para el diagrama de difracción del material $\text{La}_{1.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuO}_{4.06(1)}$ registrado a 10 K, aparecen en la Figura 9.5.b. Por otra parte, en la Tabla 9.5, se muestran los principales parámetros estructurales, algunas distancias de enlace y los factores indicadores de la calidad del refinamiento, realizado con el grupo $F4/mmm$ y considerando la presencia de microdeformaciones ortorrómbicas, para los materiales oxidados $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4+y}$ a 10 K.

¿Qué características esenciales asemejan los sistemas $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4(+y)}$ y $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4(+y)}$ y cuáles los diferencian?

La comparación de la evolución de las características estructurales y las propiedades superconductoras de los sistemas $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4(+y)}$ y $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4(+y)}$ en función del nivel de dopaje, es decir, de la variación del contenido de Sr o de Ba y/o de la estequiometría de oxígeno, puede resultar muy útil para poner de manifiesto la influencia que ejerce la estructura cristalina sobre la superconductividad, ambas directamente relacionadas con la composición.

Tabla 9.5

Constantes de red, parámetros de posición y de ocupación (Occ), factores de acuerdo del refinamiento y distancias de enlace seleccionadas para los materiales oxidados $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4+y}$ ($x > 0.1$) a 10 K. Los refinamientos se han realizado con el grupo espacial $F4/mmm$ teniendo en cuenta la presencia de microdeformaciones ortorrómbicas, caracterizadas por el parámetro ϵ . Las desviaciones estándar de los parámetros refinados aparecen entre paréntesis, como errores de la última cifra significativa; aquellos parámetros que no tienen asociada desviación estándar se han mantenido fijos. Los átomos de La y Ba se denotan como M.

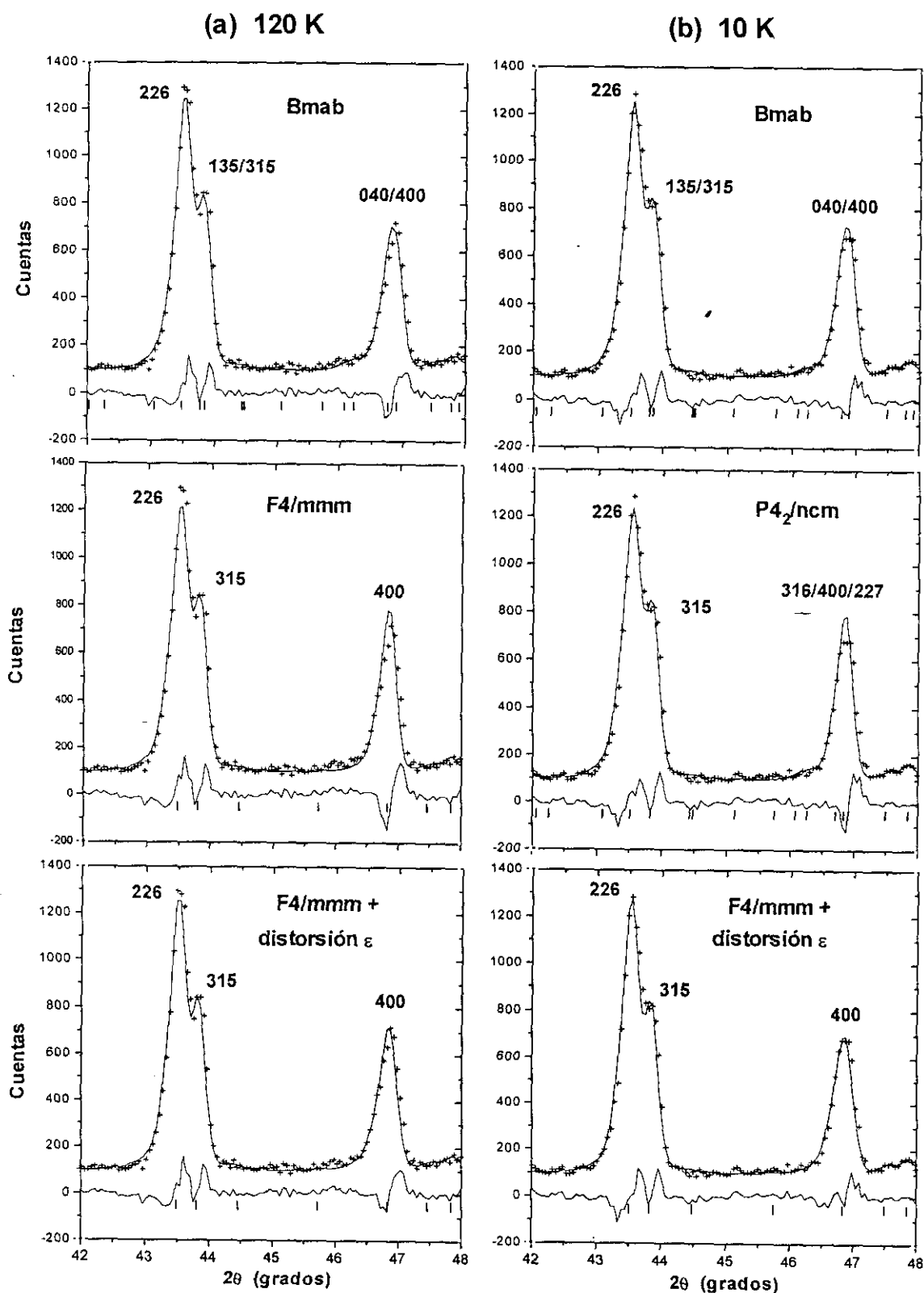
x	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	$\epsilon \cdot 10^3$	R_{wp}	R_B	R_F	χ^2
0.115	5.3569(3)	13.2385(9)	379.90(2)	2.36(4)	10.1	6.6	4.8	2.0
0.125	5.3593(3)	13.2236(8)	379.81(2)	1.83(4)	9.2	5.5	3.8	1.8
0.135	5.3555(3)	13.2438(8)	379.85(2)	1.72(4)	9.5	5.6	4.1	1.7

x	z [M]	z [O(2)]	x [O(3)]	z [O(3)]	Occ [O(2)]	Occ [O(3)]	Occ [O(4)]
0.115	0.3610(1)	0.1819(5)	0.054(7)	0.182(6)	1.77(1)	0.23(1)	0.06(1)
0.125	0.3609(1)	0.1820(5)	0.057(5)	0.181(5)	1.74(1)	0.26(1)	0.06(1)
0.135	0.3609(1)	0.1821(5)	0.056(8)	0.182(6)	1.83(1)	0.17(1)	0.04(1)

x	Cu-O(1)	Cu-O(2)	M-O(1)	M-O(2)
0.115	1.8940(1)×4	2.409(7)×2	2.6407(9)×4	2.370(5)×1 2.738(1)×4
0.125	1.8948(1)×4	2.407(7)×2	2.6408(9)×4	2.366(7)×1 2.739(1)×4
0.135	1.8934(1)×4	2.412(5)×2	2.6408(9)×4	2.368(7)×1 2.738(1)×4

Figura 9.5

Refinamientos de los diagramas de difracción de neutrones del material oxidado $\text{La}_{1.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuO}_{4.05(1)}$ empleando diferentes modelos. (a) Datos recogidos a 120 K, (b) Datos recogidos a 10 K.



La confrontación de los sistemas $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ y $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ puede iniciarse con el análisis de las modificaciones que experimentan los parámetros de red al realizar la sustitución parcial del La^{3+} por el catión de mayor tamaño Sr^{2+} o por el aún más voluminoso Ba^{2+} . En ambos casos, el cambio más llamativo es la elongación del eje c a medida que aumenta el nivel de dopaje (Figuras 8.2.b y 9.1.b). Sin embargo, mientras en la serie $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($x < 0.15$) se observa una contracción continua, aunque progresivamente menos pronunciada, de la dimensión promedio del plano basal al aumentar el contenido de Sr (Figura 8.2.a), los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ muestran un parámetro basal prácticamente constante para los contenidos de Ba $x > 0.1$, exceptuando el comportamiento anómalo de la muestra $x = 0.125$ (Figura 9.1.a). Esta diferencia podría ser debida a que, en el caso del Ba^{2+} , los efectos de la carga (responsable del dopaje con huecos y de la contracción del plano CuO_2) y del tamaño (responsable de la expansión del plano MO) actúan en sentido opuesto y entran en competencia para los dopajes Ba $x > 0.1$. Así, cuando el grado de sustitución es pequeño, estos dos efectos colaboran en el sentido de estabilizar la estructura, produciéndose como resultado neto una contracción del plano basal. Sin embargo, cuando el contenido de Ba^{2+} supera cierto límite, la expansión del plano MO impide parcialmente la contracción del plano CuO_2 y viceversa.

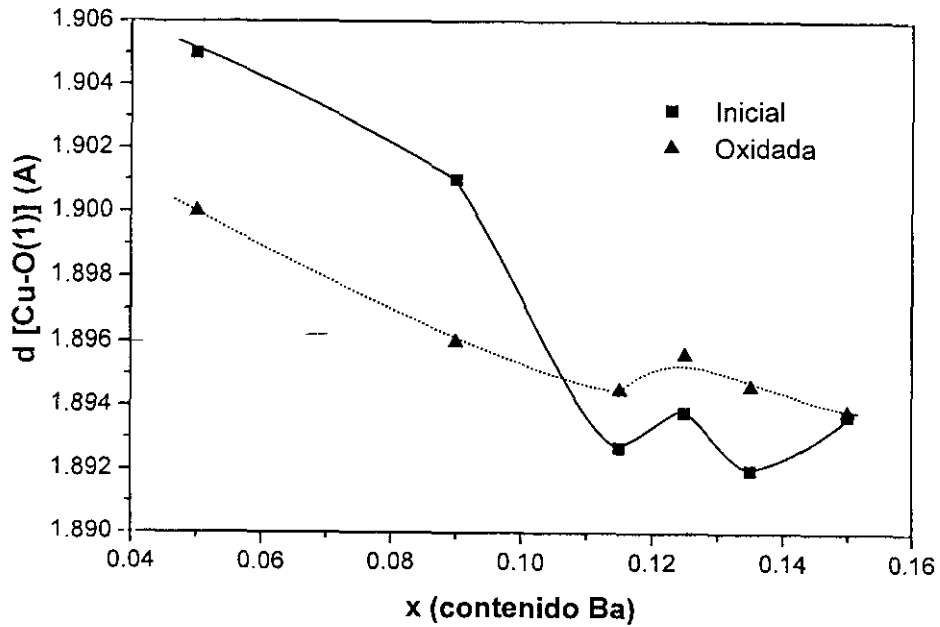
También el estudio de los materiales oxidados $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4+y}$ ($0.05 \leq x \leq 0.15$) revela que las modificaciones inducidas por el oxígeno intersticial son diferentes en función del nivel de dopaje de las muestras. Según el comportamiento observado, es posible distinguir dos grupos de materiales: los de composición $x < 0.1$ y los de composición $x > 0.1$.

En primer lugar, los cambios estructurales en las fases *LTO* de los materiales oxidados $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4+y}$ ($0.05 \leq x < 0.1$) son muy similares a los encontrados en los materiales dopados con Sr y tienden, asimismo, a eliminar la distorsión interna. En cuanto a los planos CuO_2 , las longitudes de enlace Cu-O(1) sufren un acortamiento tras la oxidación (Figura 9.6), lo que concuerda tanto con el aumento de la densidad de huecos esperable de un dopaje efectivo con oxígeno extra, como con la ostensible mejora de las T_c 's (Figura 9.4). Respecto a los planos MO, la proyección en el eje c de la distancia M-M que conecta dos planos MO adyacentes en el bloque |MO-MO| disminuye en las muestras oxidadas (Figura 9.7.a) e, inversamente, la proyección sobre el eje c de la distancia entre los átomos M pertenecientes a dos planos MO separados por una lámina CuO_2 en el bloque MO| CuO_2 |MO es notablemente mayor en los materiales oxidados (Figura 9.7.b). Aunque estas distancias se han calculado a partir de refinamientos de difractogramas de rayos-X de polvo, su determinación resulta posible, puesto que relacionan elementos de número atómico alto cuyas posiciones están

perfectamente establecidas. Por el contrario, los valores del parámetro Δ , aunque han sido estimados, no son fiables, pues su determinación implica conocer con exactitud la localización del oxígeno O(2) en la posición (0 0 z) y, dado que el factor de forma del oxígeno para los rayos-X es pequeño, el valor de la coordenada z podría estar afectado de bastante error. En cualquier caso, en los materiales iniciales $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ ($x < 0.1$) el valor de Δ es menor que en los análogos $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ y la evolución de las distancias consideradas sugiere claramente que, igual que en el sistema $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+y}$ ($0.05 \leq x \leq 0.15$), en los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4+y}$ ($x < 0.1$) Δ disminuye al introducir el oxígeno extra.

Figura 9.6

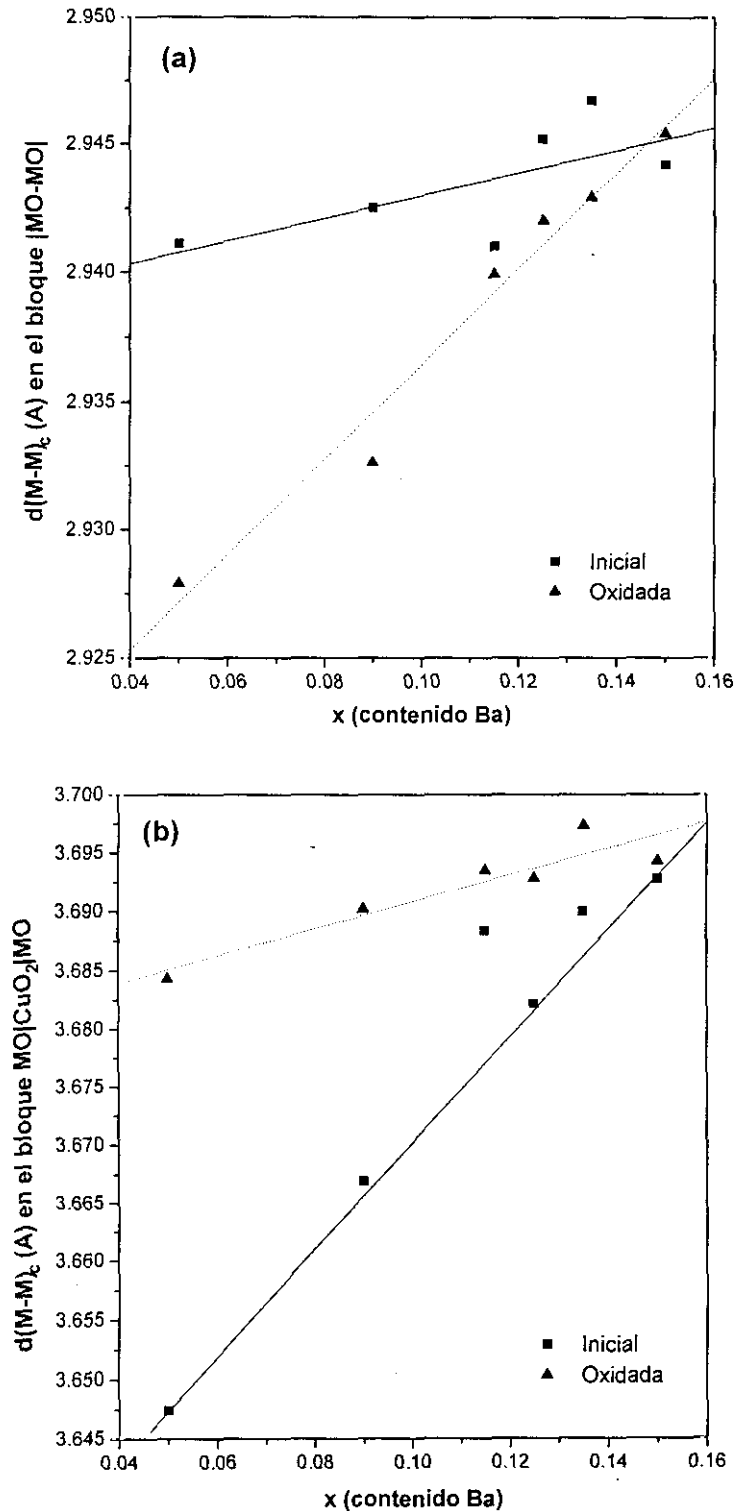
Distancias Cu-O(1) frente al contenido de Ba (x) a temperatura ambiente para los materiales iniciales y oxidados $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4+y}$. Las líneas son guías visuales.



Sin embargo, existe una característica que diferencia a los materiales oxidados $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4+y}$ ($0.1 < x \leq 0.15$) de estructura *HTT* respecto de los de menor contenido de Ba, y ésta es la expansión que sufre el plano basal tras la inserción de oxígeno. A consecuencia de ello, las distancias de enlace Cu-O(1) de las muestras oxidadas experimentan una elongación (Figura 9.6), aunque sus T_c 's son más altas que en las muestras iniciales (Figura 9.4). Esto indica que el oxígeno intersticial aumenta la densidad de portadores positivos y mejora las propiedades superconductoras, incluso a pesar de que las distancias en el plano CuO_2 de los materiales oxidados son más largas. Esta respuesta de la estructura a la inserción de oxígeno extra podría deberse a la actuación contrapuesta de los efectos del tamaño y de la carga del Ba^{2+} , combinada con la influencia del propio oxígeno intersticial.

Figura 9.7

(a) Proyección sobre el eje c de la distancia M-M (átomos M pertenecientes a los dos planos MO consecutivos del bloque $[\text{MO}-\text{MO}]$) y (b) Proyección sobre el eje c de la distancia M-M (átomos M pertenecientes a los dos planos MO no consecutivos del bloque $[\text{MO}|\text{CuO}_2|\text{MO}]$) frente al contenido de Ba a temperatura ambiente, para los materiales iniciales y oxidados $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4+y}$. Las líneas son guías visuales.



Otras particularidades de la estructura de los materiales iniciales y oxidados $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4(+y)}$ ($x = 0.115, 0.125, 0.135$) se descubren al inspeccionar el plano MO.

A lo largo de la serie $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($0.05 \leq x < 0.15$), la distorsión Δ de la lámina [La/Sr]O disminuye al aumentar x , mientras que en las muestras oxidadas Δ es mucho menor y prácticamente constante (Figura 8.13).

Por el contrario, los valores de Δ en los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4(+y)}$ presentan una tendencia creciente con x , siendo la distorsión del plano en los materiales oxidados $x > 0.1$ sólo ligeramente menor que en los iniciales (Figura 9.8.a).

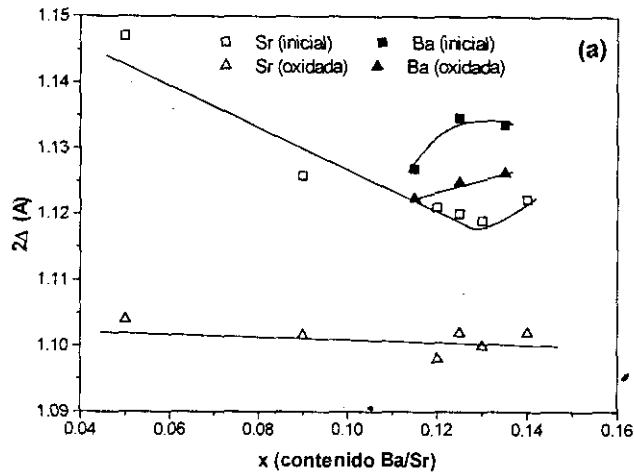
Estos comportamientos sugieren que, mientras un contenido creciente de Sr, hasta al menos $x < 0.15$, favorece la relajación de la distorsión del plano [La/Sr]O, en el caso del plano [La/Ba]O la distorsión, pequeña para grados pequeños de dopaje, aumenta con x hasta que, cuando el contenido de Ba supera $x > 0.1$, es mayor que en los materiales análogos dopados con Sr. Además, aunque el oxígeno intersticial resulta muy eficiente para aliviar la distorsión de los planos [La/Sr]O, en el caso de los planos [La/Ba]O sólo es capaz de reducirla un poco. La comparación de la estructura ideal de tipo NaCl de los óxidos SrO y BaO con la estructura de los planos [La/Sr]O y [La/Ba]O en los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4(+y)}$ y $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4(+y)}$ permite explicar estas diferencias (Figura 9.8.b).

Así, la distancia entre dos átomos de oxígeno en el óxido SrO (O-Sr-O) viene dada por el parámetro de red $a(\text{SrO}) = 5.139 \text{ \AA}^{32}$, y la distancia análoga O(2)-[La/Sr]-O(2) en el plano [La/Sr]O vendría determinada por la dimensión del plano basal en la serie $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($0.05 \leq x < 0.15$), que oscila entre 5.349 \AA y 5.387 \AA . La disminución de la distorsión Δ del plano [La/Sr]O debida a la sustitución parcial del La^{3+} por Sr^{2+} y/o a la inserción de un exceso de oxígeno implica una aproximación de los átomos La/Sr hacia el plano en el que se sitúan los átomos O(2). Puesto que la distancia entre los átomos de oxígeno O(2) en el plano [La/Sr]O es notablemente más larga que en plano ideal de tipo cloruro sódico del compuesto SrO, existe espacio suficiente entre ellos para que se acomode el átomo de Sr, por lo que el alivio de la distorsión resulta posible. Más aún, la inserción de oxígeno extra permite alcanzar un grado de distorsión Δ "mínimo" del plano [La/Sr]O en todas las muestras oxidadas. Por tanto, el tamaño del plano basal de la estructura de los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4(+y)}$ es suficientemente grande para compatibilizar la expansión que experimenta la lámina [La/Sr]O a medida que su distorsión Δ disminuye y la contracción simultánea que sufre la lámina CuO_2 debida al dopaje con huecos. El resultado neto a medida que los contenidos de Sr^{2+} y/o de oxígeno intersticial aumentan es, entonces, un acortamiento de la dimensión del plano basal.

Figura 9.8

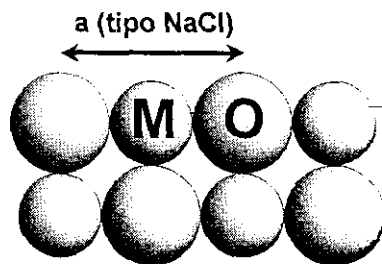
(a) Valores de 2Δ frente a los contenidos de Sr y de Ba a temperatura ambiente para los materiales iniciales y oxidados $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4(+y)}$ y $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4(+y)}$. Las líneas son guías visuales.

(b) Comparación de la distorsión de un plano MO en los sistemas $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ y $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ con los planos de estructura ideal cloruro sódico de los óxidos SrO y BaO.

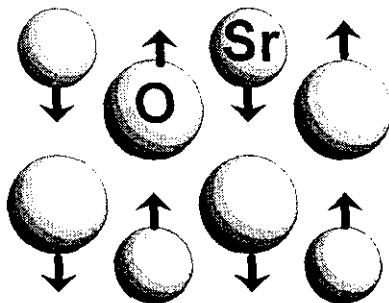


(b) Distorsión capas MO M=(La/Sr) o (La/Ba)

Capa MO ideal (tipo NaCl)

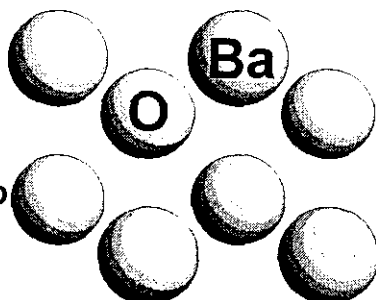


Parámetros plano basal en $\text{La}_{2-x}(\text{Sr/Ba})_x\text{CuO}_{4+y}$: 5.343-5.404 Å



$a(\text{SrO}) = 5.139 \text{ Å}$
 $a(\text{SrO}) < \langle a \rangle$ o $\langle b \rangle$
 Desplazamiento posible

$a(\text{BaO}) = 5.496 \text{ Å}$
 $a(\text{BaO}) > \langle a \rangle$ o $\langle b \rangle$
 Desplazamiento impedido

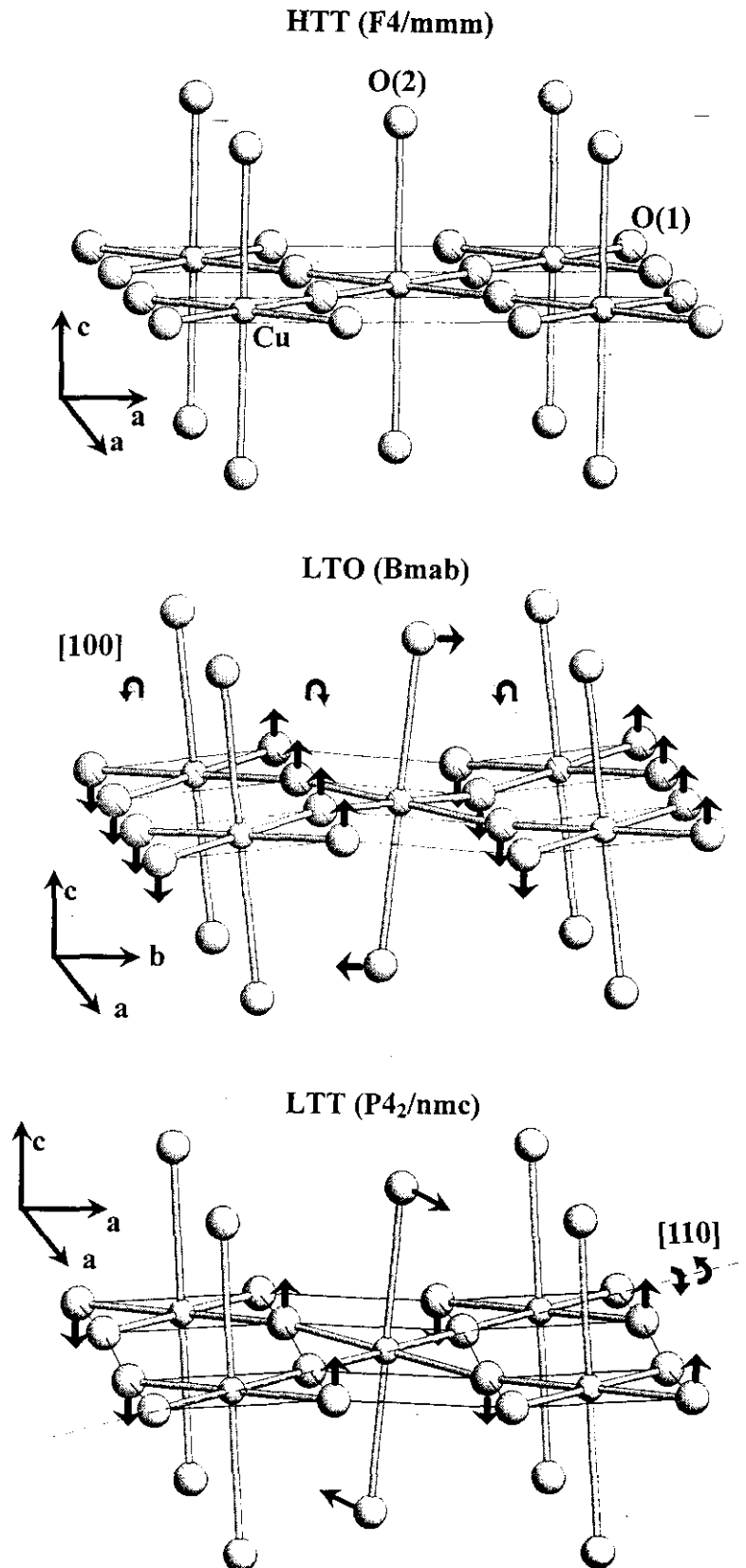


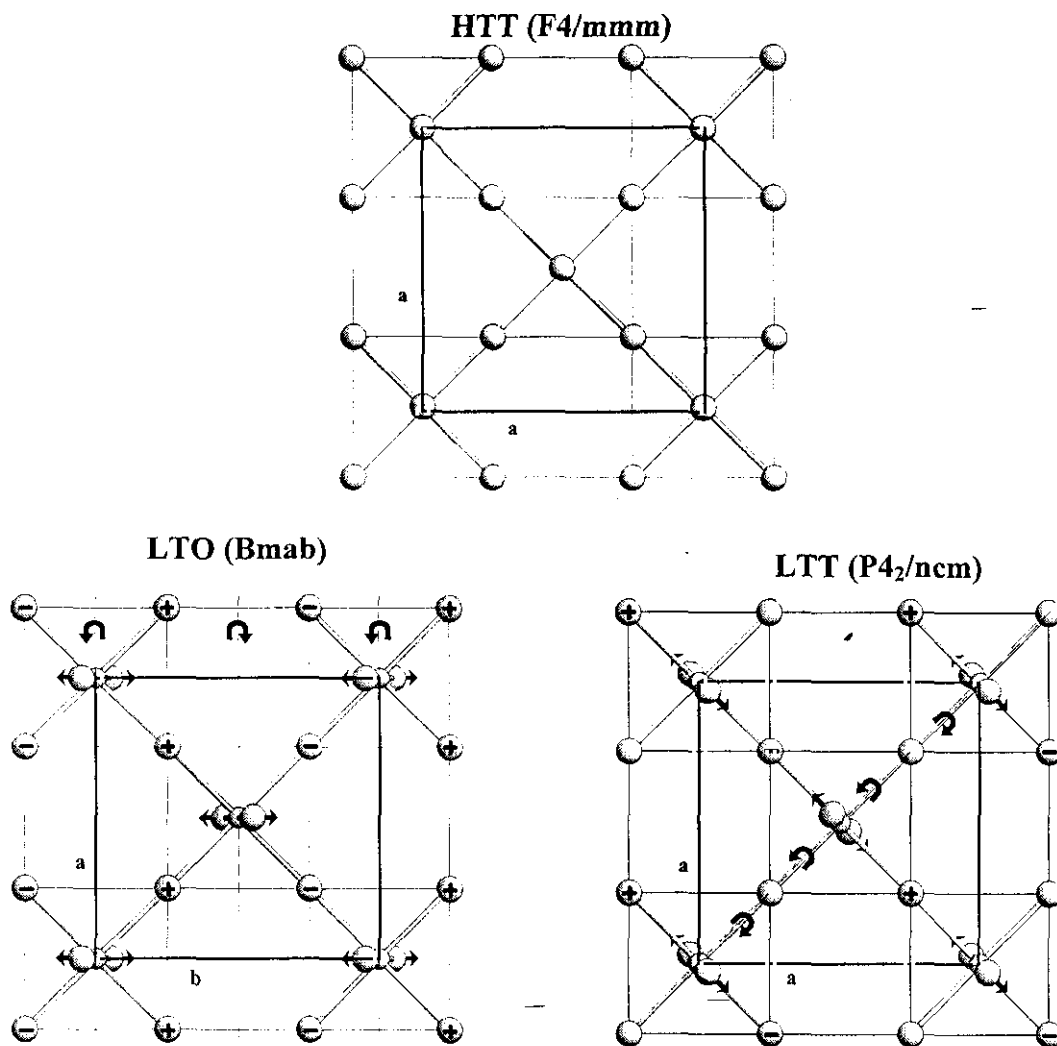
En el sistema $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4(+y)}$ la situación es radicalmente diferente. La distancia entre dos átomos de oxígeno en el óxido BaO ($\text{O}-\text{Ba}-\text{O}$) está determinada por el parámetro a y resulta ser $a(\text{BaO}) = 5.496 \text{ \AA}$ ³³, mientras que la distancia correspondiente $\text{O}(2)-[\text{La}/\text{Ba}]-\text{O}(2)$ en un plano $[\text{La}/\text{Ba}]\text{O}$ para los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ ($x > 0.1$) es $\sim 5.360 \text{ \AA}$. La disminución de la distorsión Δ de la lámina $[\text{La}/\text{Ba}]\text{O}$ debida a la introducción de Ba^{2+} implica el acercamiento de los átomos La/Ba hacia el plano donde se sitúan los átomos de $\text{O}(2)$. Puesto que la distancia entre los átomos de oxígeno en el plano $[\text{La}/\text{Ba}]\text{O}$ es significativamente más corta que en el plano ideal de tipo cloruro sódico del óxido BaO , esta relajación de la distorsión sólo será posible cuando el nivel de dopaje sea pequeño ($x < 0.1$). A medida que aumenta el contenido de Ba^{2+} de los materiales, el alivio de la distorsión Δ del plano $[\text{La}/\text{Ba}]\text{O}$ es progresivamente menos efectivo y, de hecho, a partir de $x > 0.1$ el grado de distorsión Δ es muy importante. Por tanto, el tamaño del plano basal de esta estructura no es lo suficientemente grande para compatibilizar la expansión que supondría la colocación del Ba^{2+} en el espacio existente entre los átomos $\text{O}(2)$, dando lugar a un plano de tipo cloruro sódico ideal. Hay que tener en cuenta, además, que la expansión de la capa $[\text{La}/\text{Ba}]\text{O}$ está limitada por la contracción simultánea del plano CuO_2 a medida que aumenta el nivel de dopaje con Ba^{2+} . La contraposición de estos dos efectos, expansión del plano $[\text{La}/\text{Ba}]\text{O}$ y contracción del plano CuO_2 , tiene como consecuencia que las dimensiones del plano basal sean prácticamente constantes para las composiciones $x > 0.1$. No obstante, la presencia de oxígeno intersticial provoca una ligera relajación de la distorsión de los planos $[\text{La}/\text{Ba}]\text{O}$, lo que se refleja en la disminución de los valores de Δ en los materiales oxidados respecto a los iniciales. Esto indica que los átomos La/Ba se desplazan hacia el plano donde se sitúan los átomos $\text{O}(2)$ para acomodar el oxígeno intersticial, favoreciendo la expansión del plano $[\text{La}/\text{Ba}]\text{O}$ y, consecuentemente, forzando el aumento de las dimensiones del plano basal y de la distancia $\text{Cu}-\text{O}(1)$.

Como ya se ha mencionado, otra de las peculiaridades que diferencian los sistemas $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ y $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ es la secuencia de transformaciones que éste último experimenta al enfriar: $\text{HTT}(\text{F4}/\text{mmm}) \leftarrow (\sim 200 \text{ K}) \Rightarrow \text{LTO}(\text{Bmab}) \leftarrow (\sim 80 \text{ K}) \Rightarrow \text{LTT}(\text{P4}_2/\text{ncm})$ ¹⁸⁻²². En primer lugar, la transición de fase $\text{HTT} \Leftrightarrow \text{LTO}$, observada también en los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, implica el giro de los octaedros CuO_6 en torno al eje $[100]$ de la estructura, mientras que la transición $\text{LTO} \Leftrightarrow \text{LTT}$, exclusiva de los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$, supone una rotación de dichas unidades en torno a un eje a lo largo de la dirección $[110]$. En la Figura 9.9 se representan detalladamente estas transiciones.

Figura 9.9

Transformaciones estructurales $HTT(F4/mmm) \leftarrow (\sim 200\text{ K}) \Rightarrow LTO(Bmab) \leftarrow (\sim 80\text{ K}) \Rightarrow LTT(P4_2/nmc)$ en los materiales $La_{2-x}Ba_xCuO_4$.





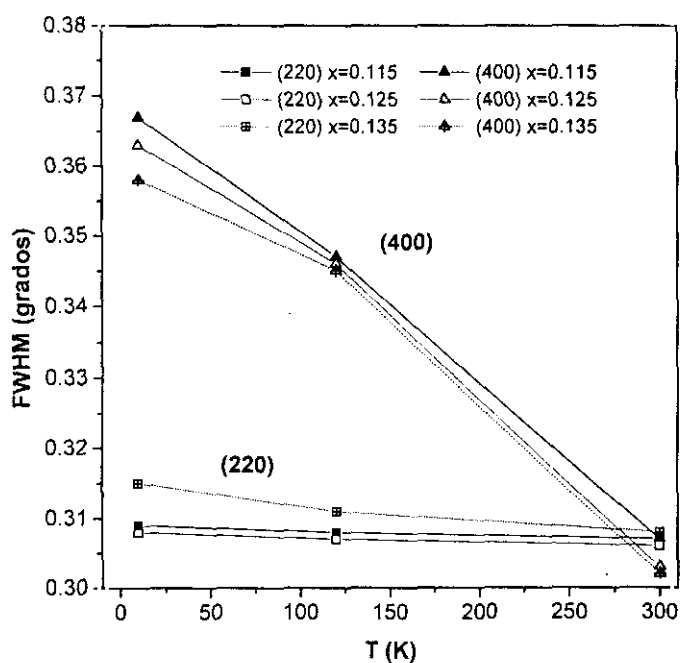
Un aspecto muy interesante de este estudio es la influencia que ejerce el oxígeno intersticial sobre las sucesivas transiciones de fase de los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4+y}$ ($0.1 < x < 0.15$) a baja temperatura, ya que los refinamientos de los diagramas de difracción de neutrones de los materiales oxidados $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4+y}$ ($x = 0.115, 0.125, 0.135$) a 120 K y a 10 K muestran que su estructura promedio puede describirse como tetragonal $F4/mmm$, teniendo en cuenta la presencia de microdeformaciones ortorrómbicas (Figura 9.5). Esto sugiere que la inserción del oxígeno extra en la posición intersticial ($\frac{1}{4}\frac{1}{4}z$; $z \sim \frac{1}{4}$) impide de alguna manera el movimiento cooperativo de los octaedros CuO_6 . Así, la adopción de este modelo para describir la estructura de estos materiales a 120 K implica que el oxígeno intersticial inhibe la rotación de las unidades CuO_6 en torno al eje $[100]$, lo que está directamente relacionado con el impedimento de la transición $\text{HTT} \Leftrightarrow \text{LTO}$. Puesto que el oxígeno extra se distribuye de forma aleatoria, la estructura promedio puede describirse como tetragonal de simetría $F4/mmm$ y, de hecho, a esta temperatura no se observa el desdoblamiento de la reflexión (400), característico de la simetría ortorrómbica (Figura 9.5). Sin embargo, la estructura local podría presentar diferentes grados de distorsión dependiendo

de la proximidad al oxígeno intersticial, lo que originaría fluctuaciones de las dimensiones del plano basal y, en consecuencia, provocaría las mencionadas microdeformaciones ortorrómbicas. Por otra parte, la adopción de este mismo modelo para describir la estructura de los materiales oxidados a 10 K supone que, al menos hasta esta temperatura, la rotación de los octaedros CuO_6 está parcialmente impedida por el oxígeno intersticial. Esta hipótesis puede justificarse considerando dos puntos fundamentales. Por un lado, la transición $LTO \Leftrightarrow LTT$ no ha debido tener lugar, puesto que el refinamiento con el grupo $P4_2/ncm$ no proporciona buenos resultados. Por otra parte, la transición $HTT \Leftrightarrow LTO$ no ha debido completarse, puesto que aunque se aprecia un aumento de las microdeformaciones ortorrómbicas (Tablas 9.4 y 9.5), no se observa claramente el desdoblamiento de la reflexión (400) que se asociaría a la fase LTO (Figura 9.5). En resumen, la estructura que presentan estos materiales oxidados a 10 K es semejante a la observada a 120 K, aunque el descenso de temperatura trae consigo un aumento significativo del grado de deformación ortorrómbica a escala local de la red de simetría promedio tetragonal $F4/mmm$.

Para ilustrar este hecho puede considerarse la evolución con la temperatura de la anchura a media altura (FWHM) de las reflexiones (220) y (400) (índices basados en el grupo espacial $F4/mmm$), tal como se representa en la Figura 9.10.

Figura 9.10

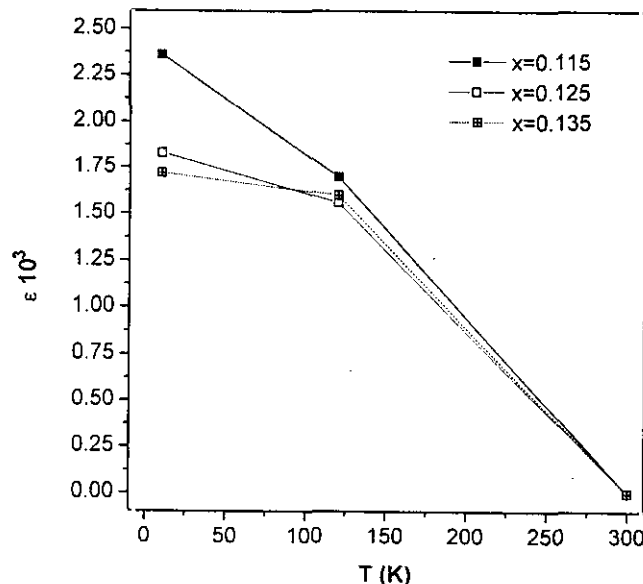
Evolución de la anchura a media altura (FWHM) de las reflexiones (220) y (400) ($F4/mmm$) frente a la temperatura para los materiales oxidados $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4+y}$ ($x = 0.115, 0.125, 0.135$). Las líneas son guías visuales.



La reflexión (220) es una reflexión que no se desdoblaría si la simetría se transformara de tetragonal a ortorrómbica y, en efecto, su FWHM permanece prácticamente constante en todo el rango de composición y a cualquier temperatura. Por otra parte, la reflexión (400) originaría las reflexiones (040) y (400) si se produjera la transición $\text{HTT} \Leftrightarrow \text{LTO}$ al disminuir la temperatura; estas dos reflexiones colapsarían de nuevo si, en el curso del enfriamiento hasta 10 K, el material experimentara la transición $\text{LTO} \Leftrightarrow \text{LTT}$. Sin embargo, el pico (400) muestra un ensanchamiento progresivo a lo largo de toda la experiencia, según descende la temperatura, aunque en ningún momento se observa un desdoblamiento claro. Este comportamiento confirma que el oxígeno intersticial desplaza hacia temperaturas más bajas la transición de fase $\text{HTT} \Leftrightarrow \text{LTO}$, impidiéndola parcialmente, mientras que la transición $\text{LTO} \Leftrightarrow \text{LTT}$ no parece producirse, al menos hasta 10 K, a diferencia de lo observado en muestras análogas sin oxidar^{11,18}. La inspección de los valores refinados del parámetro que caracteriza las microdeformaciones ortorrómbicas ϵ (Figura 9.11) revela las mismas tendencias. Partiendo de la situación a temperatura ambiente, en que ninguna de las muestras presenta este tipo de distorsión, los valores de ϵ aumentan considerablemente al descender la temperatura: el hecho de que exista mayor grado de deformación a 10 K que a 120 K sugiere que la transición $\text{LTO} \Leftrightarrow \text{LTT}$ no ha tenido lugar, ya que de haberse producido se observaría una disminución del parámetro ϵ . Por otra parte, y como era de esperar, las microdeformaciones ortorrómbicas resultantes del impedimento parcial de la inclinación de las unidades CuO_6 disminuyen a medida que aumenta el contenido de Ba de la muestra

Figura 9.11

Variación de los valores refinados del parámetro de microdeformaciones ortorrómbicas (ϵ) frente a la temperatura para los materiales oxidados $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4+y}$ ($x = 0.115, 0.125, 0.135$). Las líneas son guías visuales.



Relaciones composición \leftrightarrow estructura \leftrightarrow superconductividad en el sistema $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4+y}$

La inserción de un exceso de oxígeno en los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ ($0.05 \leq x \leq 0.15$) mediante oxidación química a temperatura ambiente induce, pues, modificaciones en sus características estructurales y sus propiedades físicas.

Así, el oxígeno extra se encuentra en la posición intersticial ($1/4, 1/4, z$; $z \sim 1/4$). El exceso de oxígeno introducido disminuye a medida que aumenta el contenido de Ba de los materiales. Las estequiometrías de oxígeno determinadas a partir del refinamiento de los datos de difracción de neutrones y de la estimación realizada mediante termogravimetría muestran un buen acuerdo.

Dependiendo del contenido de Ba, las modificaciones estructurales que origina el oxígeno intersticial son de dos tipos. En los materiales oxidados $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4+y}$ ($x < 0.1$) los cambios originados en la estructura son similares a los que se observan en la serie $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+y}$ ($0.05 \leq x < 0.15$), siendo los más importantes el acortamiento de la longitud del enlace Cu-O(1) y la relajación de la tensión del plano MO. Por otra parte, los materiales oxidados $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4+y}$ ($x > 0.1$) experimentan un aumento de la distancia Cu-O(1), lo que puede ser explicado por la competencia que surge entre los efectos de la carga y del tamaño del Ba^{2+} para estos niveles de dopaje, y el efecto adicional del oxígeno intersticial. Estos efectos del Ba^{2+} ejercen influencias opuestas sobre los planos MO y CuO_2 , lo que en los materiales iniciales de composición $x > 0.1$ resulta en unas dimensiones del plano basal prácticamente constantes. Puesto que la inserción de oxígeno extra elimina parcialmente la tensión del plano MO, favorece la expansión del plano basal, forzando un aumento de longitud de enlace Cu-O(1). Además, las transiciones de fase que se observan al enfriar en los materiales dopados con Ba, a saber $HTT \leftrightarrow LTO \leftrightarrow LTT$, están impedidas por la presencia del oxígeno intersticial.

Se observa, además, una importante mejora en las T_c 's de los materiales oxidados. Por tanto, el oxígeno intersticial dopa de forma efectiva los planos CuO_2 , aún cuando las distancias Cu-O(1) de las muestras oxidadas con $x > 0.1$ son más largas que las de las muestras iniciales.

El comportamiento anómalo del material $\text{La}_{1.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuO}_4$, reflejado tanto en los valores especiales de sus parámetros reticulares como en el valor de T_c mínimo que presenta, no pueden explicarse mediante los presentes resultados: los cambios que se observan tras la inserción de oxígeno siguen exactamente las mismas tendencias que en el resto de los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4+y}$ con $x > 0.1$. Es preciso señalar que, tanto la creación de vacantes^{21,22} como la introducción de un exceso de oxígeno aumenta la T_c de este material. Entonces, el mínimo de T_c parece estar relacionado con el dopaje $x = 0.125$.

La diferencia observada entre los sistemas $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4+y}$ y $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+y}$ en relación con la capacidad de incorporar oxígeno extra en su estructura reside en los diferentes tamaños de los dopantes Ba^{2+} y Sr^{2+} . El oxígeno intersticial induce cambios en los planos de tipo cloruro sódico que no se acomodan fácilmente en la estructura del $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4+y}$ debido al mayor tamaño del Ba^{2+} , con lo que la inserción de oxígeno resulta considerablemente más complicada que en el caso de los materiales dopados con Sr^{2+} . Además, el efecto del tamaño parece ser indirectamente responsable de las diferencias de T_c 's: mientras que los materiales oxidados dopados con Sr muestran una T_c constante, próxima al valor máximo (~ 40 K), las T_c 's de los materiales oxidados dopados con Ba no alcanzan un valor constante y son bastante más bajas. La T_c alta y constante observada a lo largo de la serie oxidada $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+y}$ podría relacionarse con el grado de distorsión pequeño y constante de los planos $[\text{La}/\text{Sr}]\text{O}$. Puesto que en las muestras oxidadas dopadas con Ba la distorsión de los planos $[\text{La}/\text{Ba}]\text{O}$ no es constante y es mucho mayor que en los planos análogos $[\text{La}/\text{Sr}]\text{O}$, es de esperar que la T_c en la serie $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4+y}$ no sea constante y sea mucho menor, como de hecho se observa experimentalmente.

¹ R.D. Shannon y C.T. Prewitt, *Acta Cryst. B* 25 (1969) 925

² R.M.Fleming, B.Batlogg, R.J.Cava y E.A.Rietman, *Phys. Rev. B* 35 (1987) 7191

³ M.W. Shafer, T. Penney y B.L. Olson, *Phys. Rev. B* 36 (1987) 4047

⁴ H. Takagi, T. Ido, S. Ishibashi, M. Uota, S. Uchida y Y. Tokura, *Phys. Rev. B* 40 (1989) 2254

⁵ J.B. Torrance, A. Bezinge, A.I. Nazzari, T.C. Huang y S.S.P. Parkin, *Phys. Rev. B* 40 (1989) 8872

⁶ H. Takagi, R.J. Cava, M. Marezio, B. Batlogg, J.J. Krajewski, W.F. Peck, P. Bordet y D.E. Cox, *Phys. Rev. Lett.* 68,25 (1992) 3777

⁷ T. Nagano, Y. Tomioka, Y. Nakayama, K. Kishio y K. Kitazawa, *Phys. Rev. B* 48 (1993) 9689

⁸ P.G. Radaelli, D.G. Hinks, A.W. Mitchell, B.A. Hunter, J.L. Wagner, B. Dabrowski, K.G. Vandervoort, H.K. Viswanathan y J.D. Jorgensen, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 4163

⁹ J.S. Zhou, H. Chen y J.B. Goodenough, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 9084

¹⁰ D. Haskel, E.A. Stern, D.G. Hinks, A.W. Mitchell, J.D. Jorgensen y J.I. Budnick, *Phys. Rev. Lett.* 76,3 (1996) 439

¹¹ D. McK. Paul, G. Balakrishnan, N.R. Bernhoeft, W.I.F. David y W.T.A. Harrison, *Phys. Rev. Lett.* 58,19 (1987) 1976

-
- ¹² Y.Okajima, K.Yamaya, N.Yamada, M.Oda y M.Ido, *Solid State Comm.* 74,8 (1990) 767
- ¹³ M. Oda, T. Nakano, Y. Kamada y M. Ido, *Physica C* 183 (1991) 234
- ¹⁴ T. Egami y S.J.L. Billinge, *Progress in Materials Science* 38 (1994) 359
- ¹⁵ J.B. Torrance, Y. Tokura, A.I. Nazzal, A. Bezinge, T.C. Huang y S.S.P. Parkin, *Phys. Rev. Lett.* 61 (1988) 1127
- ¹⁶ A.R. Moodenbaugh, Y. Xu, M. Suenaga, T.J. Folkerts y R.N. Shelton, *Phys. Rev. B* 38 (1988) 4596
- ¹⁷ M. Sera, Y. Ando, S. Kondoh, K. Fukuda y M. Sato, *Solid State Comm.* 69,8 (1989) 851
- ¹⁸ J.D. Axe, A.H. Moudden, D. Hohlwein, D.E. Cox, K.M. Mohanty, A.R. Moodenbaugh y Y. Xu, *Phys. Rev. Lett.* 62,23 (1989) 2751
- ¹⁹ N. Momono, M.Ido, M.Oda, N.Yamada, A.Onodera, Y.Okajima y K. Yamaya, *Physica C* 183 (1991) 241
- ²⁰ S. Katano, J.A. Fernández-Baca, S. Funahashi, N. Mori, Y. Ueda y K. Koga, *Physica C* 214 (1993) 64
- ²¹ E. Takayama-Muromachi y D. Rice, *Physica C* 177 (1991) 195
- ²² A.R. Moodenbaugh, U. Wildgruber, Y.L. Wang y Y. Xu, *Physica C* 245 (1995) 347
- ²³ S.J.L. Billinge, G.H. Kwei, A.C. Lawson, J.D. Thompson y H. Takagi, *Phys. Rev. Lett.* 71,12 (1993) 190—
- ²⁴ Y. Ueda, Y. Fujiwara, A.Hayashi, K. Shibusaki y R. Ogawa, *Physica C* 198 (1992) 237
- ²⁵ A. Hayashi, Y. Ueda y Y. Takeda, *Physica C* 235-240 (1994) 831
- ²⁶ R. Schöhlhorn y P. Rudolf, *J.Chem.Soc., Chem.Comm.* (1992) 1158
- ²⁷ J. Rodríguez-Carvajal, FULLPROF version 2.4.2 December 1993, ILL
- ²⁸ J.Als-Nielsen, N.H.Andersen, C.Broholm, K.N.Clausen y B.Lebech, *Risø-Report: Risø-M-2720* (Risø National Laboratory, Roskilde, Denmark) (1988) 37
- ²⁹ J. Rodríguez-Carvajal, M.T. Fernández-Díaz y J.L. Martínez, *J.Phys.: Condens. Matter* 3 (1991) 3215
- ³⁰ C. Chailout, J. Chenavas, S.W. Cheong, Z. Fisk, M. Marezio, B. Morosin y J.E. Schirber, *Physica C* 170 (1990) 87
- ³¹ M.T. Fernández-Díaz, Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, 1991
- ³² W. Primak, H. Kaufman y R. Ward, *JACS A* 70 (1948) 2043
- ³³ W. Gerlach, *Z. Phys.* 9 (1922) 184
-

Capítulo décimo

Y, ¿si el tamaño del dopante es más pequeño?

Oxidación química de los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_4$

El menos conocido de los sistemas $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$

El estudio de las series de cupratos $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4(+y)}$ ($\text{M} = \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$) recogido en los dos capítulos precedentes ha permitido establecer algunas relaciones entre las propiedades superconductoras de estos materiales, sus características estructurales y su composición, atendiendo tanto al grado de sustitución del La^{3+} por el alcalinotérreo como a la estequiometría de oxígeno. Sin embargo, existe otro sistema superconductor isoestructural cuyo estudio es esencial para ampliar el conocimiento de estos aspectos: se trata del sistema $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_{4(+y)}$, en donde el Ca^{2+} tiene un tamaño iónico menor que el La^{3+} , a diferencia de los materiales $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4(+y)}$ ($\text{M} = \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$) en los que el La^{3+} se sustituye por cationes divalentes de mayor tamaño¹. Esta peculiaridad tiene como consecuencia que, si bien en el caso de la sustitución del La^{3+} por Ba^{2+} o Sr^{2+} tanto el tamaño del sustituyente como su carga contribuyen a la relajación de la distorsión interna de la estructura, cuando se reemplaza La^{3+} por Ca^{2+} únicamente el efecto de la carga favorece el ajuste entre las láminas CuO_2 y $(\text{La}/\text{Ca})\text{O}$. De hecho, la solubilidad que se alcanza para el Ca^{2+} en la serie $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_4$ mediante síntesis en aire es tan limitada que este sistema ha sido mucho menos estudiado, y resulta por ello mucho más desconocido, que los dopados con Sr^{2+} o Ba^{2+} .

Una de las primeras investigaciones sistemáticas sobre los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_4$ fue realizada por Oh-ishi y Syono². A partir de datos de difracción de rayos-X, estos autores propusieron que las muestras de composición $x \leq 0.20$ eran monofásicas y que la frontera entre las fases *HTT* y *LTO* a temperatura ambiente se encontraba en torno a $x \sim 0.10$. Asimismo, las medidas de susceptibilidad magnética revelaron que los materiales con dopaje $x \geq 0.10$ presentaban una $T_c \sim 20\text{K}$, mientras que en las muestras de composición $x < 0.10$ no se observaba la transición al estado superconductor, al menos hasta 12 K. El contenido de oxígeno de estos materiales fue determinado por yodometría y termogravimetría, detectándose una ligera deficiencia dependiente del grado de sustitución de Ca, la cual puede expresarse por $y = 0.15 \cdot x$. El defecto de oxígeno fue propuesto como causa de la baja T_c de los compuestos $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_{4-y}$, aunque dicha deficiencia fuera prácticamente despreciable para los niveles pequeños de dopaje. Posteriormente se empleó la alta presión de oxígeno en la síntesis de estos materiales³, lo que permitió la obtención de muestras de composiciones nominales $x \geq 0.13$ con T_c 's $\sim 35\text{K}$. En cualquier caso, los resultados de estos estudios son

cuestionables, sobre todo considerando las evidencias aportadas por otros trabajos, tanto anteriores como posteriores. En primer lugar, en los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_4$ con grados de sustitución $x \geq 0.13$ se había observado la presencia de $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_{1+x}\text{Cu}_2\text{O}_6$ ^{3,4}, siendo además conocido que la T_c de dicha fase preparada en alta presión de oxígeno es ~ 35 K. La transición superconductor de las muestras $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_4$ ($x \geq 0.13$) sintetizadas bajo presión podría entonces deberse a esta impureza. Por otra parte, más recientemente Moodenbaugh y col.⁵ han demostrado que en la serie $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_4$ las T_c 's aumentan con x , desde valores inferiores a 5 K para $x = 0.05$ hasta valores próximos a 18 K para $x \geq 0.09$. El empleo de una microsonda electrónica de longitudes de onda dispersivas permitió determinar el contenido de Ca de la fase mayoritaria en estos materiales, encontrándose que, para contenidos nominales $x \geq 0.10$, la T_c y el contenido medido de Ca son independientes del valor nominal de x . Además, en los difractogramas de rayos-X de muestras con contenidos nominales de Ca $x > 0.12$ aparecen picos indicativos de fases adicionales, lo que sugiere que el límite de solubilidad del Ca debe estar próximo a $x = 0.10$. Pero, sin lugar a dudas, los estudios más completos sobre el sistema $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_4$ son los realizados por Dabrowski y col.⁶, que consiguieron extender el límite de la disolución sólida hasta $x = 0.2$ mediante un procedimiento de síntesis que combina la alta presión de oxígeno y la alta temperatura. Estos autores muestran que la temperatura de transición al estado superconductor se incrementa según aumenta el grado de sustitución de Ca, hasta alcanzar un máximo de $T_c \sim 34$ K para $x = 0.15$. Asimismo, en investigaciones posteriores⁷ han conseguido separar las influencias de la estructura y del dopaje sobre la temperatura a la que se produce la transición superconductor, a través de la comparación de las propiedades estructurales y físicas de las series $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ ($M = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$).

¿Materiales $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_{4+y}$ con un exceso de oxígeno?

Sin embargo, hasta el momento de iniciar esta investigación, únicamente se conocían muestras estequiométricas o deficientes en oxígeno de $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_{4(-y)}$; ni siquiera los materiales obtenidos a 600 atm de presión parecen presentar contenidos de oxígeno por encima del valor estequiométrico⁶. El efecto del exceso de oxígeno sobre la estructura y la superconductividad de los materiales $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4+y}$ ($M = \text{Sr}, \text{Ba}; 0 \leq x \leq 0.15$) se ha mostrado en detalle en capítulos anteriores, discutiendo las semejanzas y las diferencias entre estos sistemas; no obstante, se desconoce cuál sería la influencia del oxígeno intersticial en las propiedades de los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_{4+y}$.

Por ello, la continuación del presente estudio se centra en el comportamiento del sistema $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_4$ frente al proceso de oxidación química y en las modificaciones que dicho proceso induce en estos materiales. Se completaría así la panorámica acerca de las características particulares que los diferentes dopantes M^{2+} confieren a la estructura y las propiedades superconductoras de los sistemas $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4(+y)}$ iniciales y oxidados, permitiendo establecer las causas de su diferente capacidad para acomodar el oxígeno extra.

Síntesis y caracterización de los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_{4(+y)}$

Debido a que el rango de solubilidad del Ca en la disolución sólida $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ es mucho menor que el del Sr o el Ba cuando la síntesis se realiza empleando el método cerámico tradicional, los materiales de la serie $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_4$ ($x=0.03, 0.05, 0.08, 0.10, 0.12$) se han preparado mediante un procedimiento basado en la técnica de "liquid-mix"^{8,9}, que permite, al menos, una mejor y más íntima homogeneización de los reactivos, disminuyendo la posibilidad de aparición de otras fases no deseadas. En este tipo de técnica la síntesis se realiza por formación de complejos de los cationes metálicos involucrados a partir de disoluciones concentradas de ácidos orgánicos polifuncionales, siendo estos complejos los precursores del óxido metálico mixto que se pretende obtener. Brevemente, el proceso consta de las siguientes etapas. En primer lugar, se disuelve la cantidad apropiada de La_2O_3 , previamente deshidratado, en el mínimo volumen necesario de ácido nítrico concentrado. Seguidamente, se añaden una disolución acuosa saturada de ácido cítrico y las cantidades adecuadas de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, obteniéndose una mezcla homogénea y transparente. Esta disolución se evapora hasta aproximadamente el 50% del volumen inicial y, a continuación, mediante adición de etilenglicol (2% v/v), se forma una resina polimérica que contiene todos los cationes metálicos en la relación estequiométrica deseada. Esta resina orgánica se descompone por tratamiento térmico a 873 K, lo que da lugar a un sólido pulverulento de estructura tipo K_2NiF_4 . La cristalinidad de este producto $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_4$ puede mejorarse por tratamientos sucesivos en aire, a 1073 K durante 12 h y a 1273 K durante 24 h, seguidos de un enfriamiento rápido hasta temperatura ambiente. Como en los casos ya descritos, el proceso de oxidación química se ha llevado a cabo sobre 20 g del material inicial, molido y tamizado a un tamaño $< 100 \mu\text{m}$. El producto se mantiene en agitación a temperatura ambiente durante 24 h en una disolución oxidante obtenida por adición de 4.5 ml de Br_2 a 100 ml de NaOH 5M, repitiendo este tratamiento dos veces. Finalmente, el producto se filtra y se lava varias veces con agua y con acetona antes de ser secado a vacío.

A continuación, los materiales iniciales y oxidados se analizaron mediante difracción de rayos-X de polvo, empleando radiación monocromática Cu-K α . Esta inspección preliminar permitió descartar la presencia de impurezas, incluso en los compuestos La_{1,88}Ca_{0,12}CuO_{4(+y)}.

Para profundizar en el análisis de la estructura de estas muestras, se ha empleado la información obtenida a partir de experimentos de difracción de neutrones de polvo a diferentes temperaturas. En primer lugar, se llevaron a cabo medidas a temperatura ambiente en dos difractómetros de polvo del reactor Orphée en el Laboratorio Léon Brillouin. La caracterización de los materiales iniciales se realizó en el difractómetro G4.2, eligiendo neutrones de longitud de onda $\lambda = 1.997 \text{ \AA}$ con un cristal monocromador de Ge (115). Los difractogramas se registraron en el rango angular 9-152° 2 θ , con un tamaño de paso de 0.1°. Para el estudio de los materiales oxidados, los datos se obtuvieron en el difractómetro 3T2, empleando un haz de neutrones de longitud de onda $\lambda = 1.227 \text{ \AA}$, conseguido con un monocromador de Ge (335). Los diagramas de difracción fueron recogidos en el rango angular 1-125° 2 θ , con un tamaño de paso de 0.05°. Asimismo, la estructura de los materiales iniciales y oxidados ha sido estudiada a baja temperatura. Para ello se han realizado experimentos a 20 K en el difractómetro de polvo con multidetector del reactor DR3 en el Laboratorio Nacional de Risø¹⁰, eligiendo neutrones de longitud de onda $\lambda = 1.543 \text{ \AA}$. La longitud de onda fue calibrada con Al₂O₃ patrón y la resolución conseguida es mejor que $\Delta Q < 0.08 \text{ \AA}^{-1}$ para $Q < 5 \text{ \AA}^{-1}$. Esta temperatura de 20 K se alcanzó mediante un circuito de refrigeración por helio. Para conseguir una buena transferencia térmica durante los experimentos, la caña de vanadio de 1 cm de diámetro y 8 cm de longitud empleada como portamuestras se selló con indio en atmósfera de helio. Los difractogramas se recogieron en el rango 15-120° 2 θ con un tamaño de paso de 0.05°. En todos los casos los datos se han analizado empleando el programa Fullprof^{11,12}.

Las propiedades superconductoras de los materiales iniciales y oxidados, temperatura de transición al estado superconductor (T_c) y fracción superconductor en volumen (FS), se estudiaron a través de medidas de susceptibilidad magnética AC (AC- χ) frente a la temperatura. Las medidas se realizaron bajo un campo magnético de 0.1 Oe de amplitud oscilando a una frecuencia de 1000 Hz en el rango de temperatura 5-50 K.

Por último, el exceso de oxígeno de las muestras se determinó mediante análisis termogravimétrico. Los experimentos se llevaron a cabo sobre 80 mg del material, en el rango de temperatura 373 - 873 K a una velocidad de 10 K/min bajo un flujo dinámico de argón de 65 cc/min (pureza >99,999 %).

Inspección preliminar de las características estructurales y superconductoras en el sistema $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_{4(+y)}$

Los estudios previos de los materiales $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4+y}$ ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}; 0 \leq x \leq 0.15$) oxidados químicamente indican que cuando se produce la inserción de oxígeno extra se inducen cambios estructurales, los cuales se reflejan en la modificación de las constantes de red y pueden examinarse mediante difracción de rayos-X.

Según se deduce del ajuste de los difractogramas de rayos-X correspondientes, los materiales iniciales y oxidados $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_{4(+y)}$, igual que los compuestos análogos dopados con Sr y Ba, adoptan a temperatura ambiente dos fases cristalográficas diferentes dependiendo del grado de sustitución, ambas relacionadas con el tipo estructural K_2NiF_4 ¹³. La fase ortorrómbica de baja temperatura (*LTO*) asignada al grupo espacial *Bmab*, se observa para composiciones $x \leq 0.10$, mientras que los materiales con $x = 0.12$ presentan la fase tetragonal de alta temperatura (*HTT*), descrita con el grupo espacial *F4/mmm*. Las principales modificaciones observadas en los parámetros reticulares tras la oxidación son una elongación significativa del eje *c* y una considerable reducción de la distorsión ortorrómbica del plano basal de la fase *LTO*: la dimensión *a* se alarga, adquiriendo un valor prácticamente constante en los materiales oxidados, mientras que el parámetro *b* se contrae. Estos cambios son progresivamente menos pronunciados al aumentar el contenido de Ca, siendo muy pequeños en el material $x = 0.12$.

En este nivel tan superficial del estudio, únicamente es posible señalar que el comportamiento de los materiales dopados con Ca frente al proceso de oxidación parece similar al de los sistemas $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4(+y)}$ ($x < 0.15$) y $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4(+y)}$ ($x < 0.1$). Para confirmar que la oxidación química es efectiva, los compuestos $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_{4(+y)}$ iniciales y oxidados se han analizado mediante termogravimetría. El contenido de oxígeno extra puede ser estimado a partir de las pérdidas de masa que experimentan los materiales durante un tratamiento térmico en argón hasta 873 K. Así, mientras las muestras iniciales no sufren cambios de masa significativos a lo largo del calentamiento en atmósfera reductora, lo que es indicativo de que no contienen oxígeno extra, los materiales oxidados presentan pérdidas importantes en el rango de temperaturas comprendido entre 430 y 750 K (Figura 10.1). El exceso de oxígeno en la serie de materiales oxidados $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_{4+y}$ disminuye a medida que aumenta el contenido de Ca (Figura 10.2), de la misma forma que ocurre en los sistemas dopados con Sr y Ba. Por tanto, la atenuación de los cambios estructurales de los materiales oxidados al aumentar el dopaje con Ca coincide con la disminución del contenido de oxígeno extra en ese mismo sentido.

Figura 10.1

Curvas ATG correspondientes a los materiales oxidados $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_{4+y}$ ($0.03 \leq x \leq 0.12$).

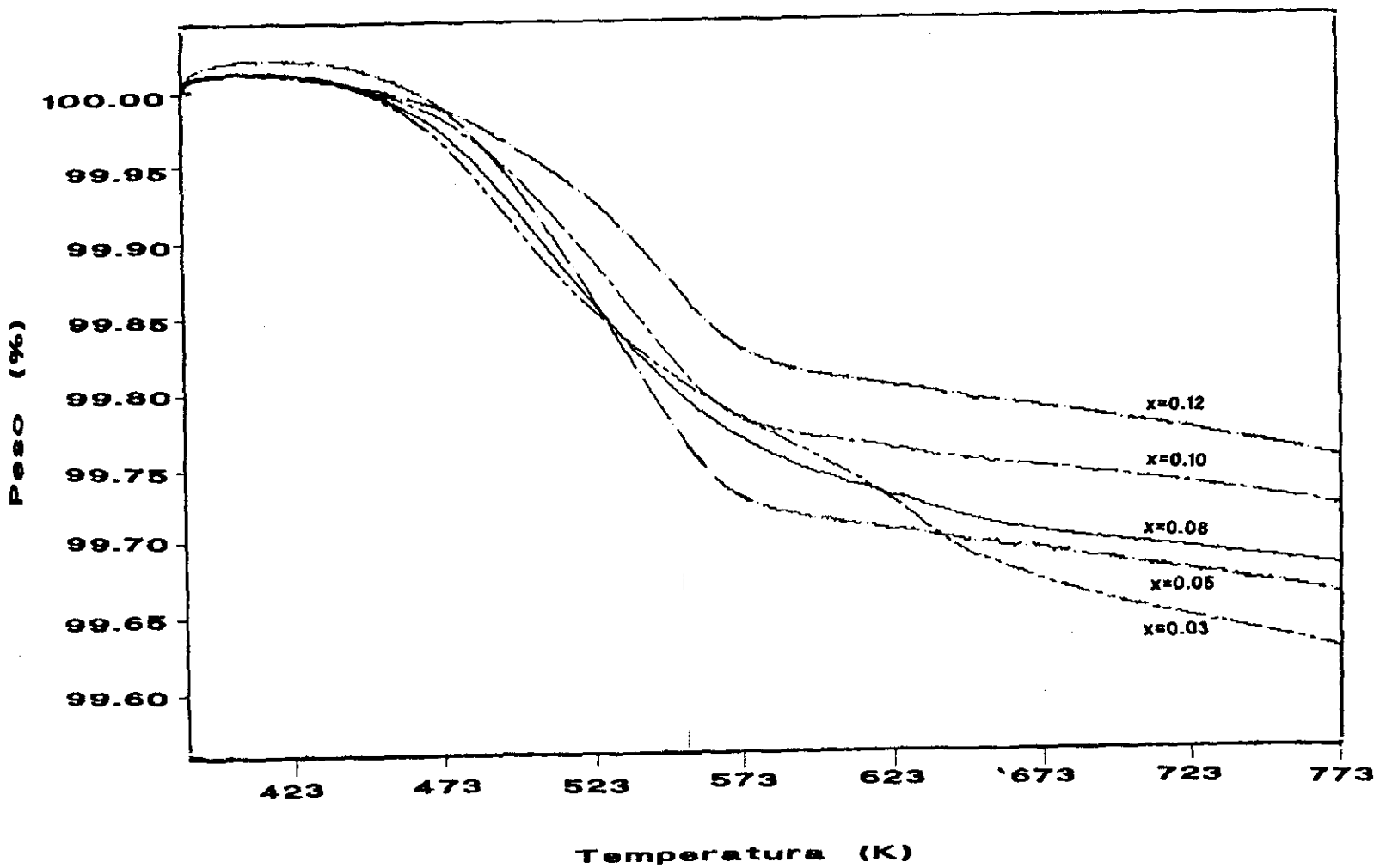
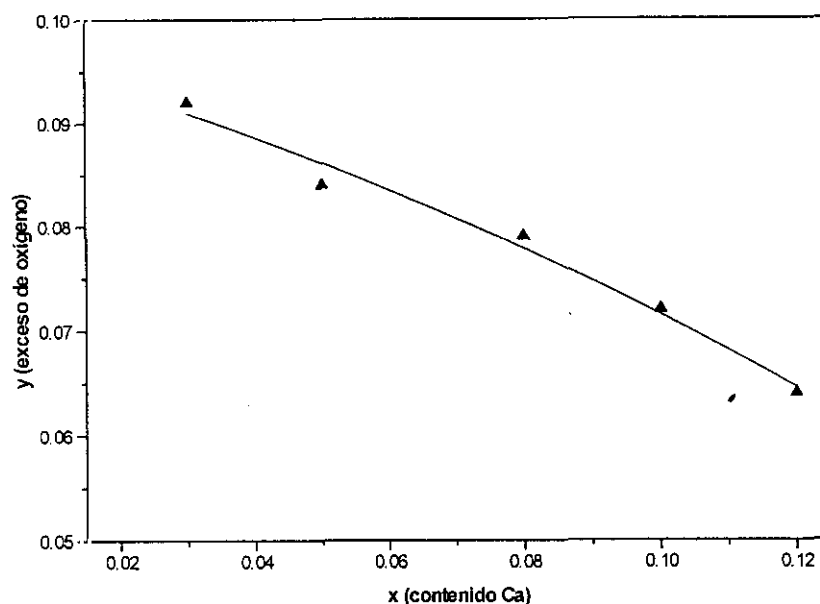


Figura 10.2

Exceso de oxígeno (y) calculado a partir de la pérdida de masa determinada por termogravimetría, frente al contenido de Sr (x) para los materiales oxidados $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_{4+y}$. Las líneas son guías visuales.



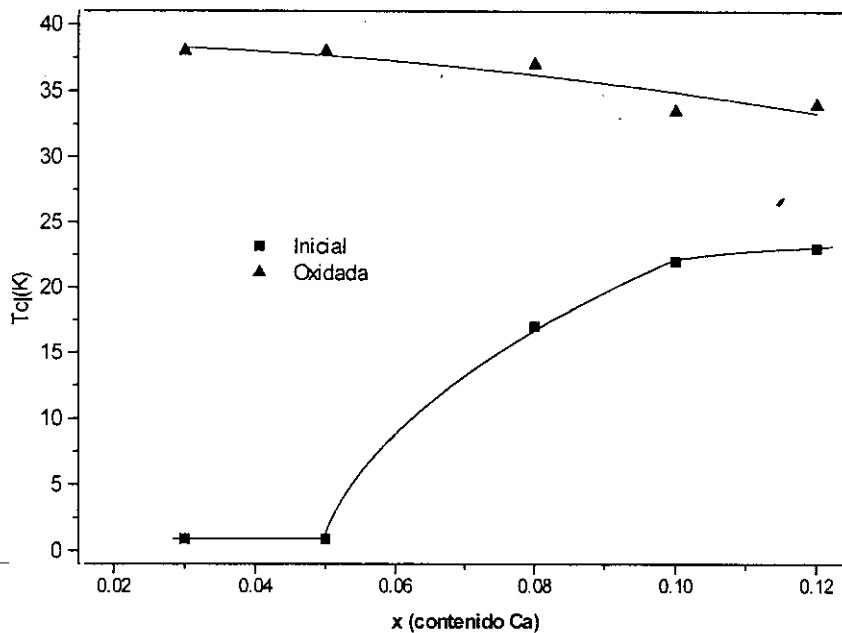
La disminución del contenido de oxígeno insertado a medida que aumenta el nivel de dopaje con el alcalinotérro en las series $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4+y}$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) es, pues, una línea común de comportamiento de estos sistemas. Sin embargo, el exceso de oxígeno que es posible introducir no es igual en las distintas series para un grado de sustitución determinado, sino que depende de la naturaleza del sustituyente M^{2+} . De hecho, empleando las mismas condiciones de oxidación, los contenidos de oxígeno de los materiales de la serie $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4+y}$ son menores que en los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_{4+y}$, y éstos a su vez menores que en los compuestos del sistema $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+y}$, incluso aunque en este último caso se hayan empleado unas condiciones de oxidación más suaves.

Por otra parte, las propiedades superconductoras de los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_{4+y}$ iniciales y oxidados se han estudiado mediante medidas de susceptibilidad magnética AC, realizando la determinación de los parámetros de interés según los criterios ya descritos para los sistemas dopados con Sr y Ba. Aunque los compuestos iniciales de composiciones $x < 0.08$ no son superconductores y los de grados de sustitución $x \geq 0.08$ presentan unas temperaturas de transición al estado superconductor bastante bajas, todos los materiales oxidados son superconductores con T_c 's significativamente más altas (Figura 10.3). Sin embargo, mientras las T_c 's de las muestras oxidadas con contenidos bajos de Ca son prácticamente constantes y próximas al valor máximo de estos sistemas ($\sim 38 \text{ K}$), para dopajes $x \geq 0.10$ la T_c decrece

ligeramente. Además, la fracción superconductora de los materiales $x < 0.1$ experimenta una mejora notable tras la oxidación, a diferencia de la de los materiales con niveles de dopaje mayores, que se mantiene inalterada.

Figura 10.3

Temperaturas críticas (T_c) frente a x determinadas a partir de medidas de susceptibilidad AC, correspondientes a los materiales iniciales y oxidados $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_{4+y}$. Las líneas son guías visuales.



El aumento de la T_c tras el proceso de oxidación es, por tanto, otra de las características comunes de los sistemas $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4+y}$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$). No obstante, este aumento no se produce en todas las series de la misma manera, sino que depende del dopante M . Así, dejando a un lado la serie $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4+y}$, cuyas T_c 's son significativamente menores por las razones expuestas en el capítulo anterior, en los sistemas $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+y}$ y $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_{4+y}$ se alcanzan T_c 's próximas al valor máximo de los superconductores de esta familia. No obstante, mientras la T_c es constante en los materiales dopados con Sr, en la serie $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_{4+y}$ se detecta una ligera disminución de T_c cuando $x \geq 0.10$.

Tanto la capacidad de los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_{4+y}$ para acomodar el oxígeno intersticial, como la evolución de las temperaturas críticas de los compuestos oxidados en función de los contenidos de Ca y de oxígeno, son características que distinguen este sistema de las series $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+y}$ y $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4+y}$. Estas diferencias tienen probablemente un origen estructural, por lo que resulta interesante emprender un estudio más detallado de su estructura.

Un estudio estructural detallado de los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_{4(+y)}$

Conocer la influencia del oxígeno intersticial en la estructura y analizar los factores que controlan el proceso de inserción de oxígeno son puntos claves para comprender el comportamiento de los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_{4(+y)}$ frente a la oxidación y justificar el cambio de sus propiedades. El estudio de estas cuestiones se ha abordado mediante difracción de neutrones, realizando los experimentos a temperatura ambiente y a una temperatura inferior a la de transición al estado superconductor.

Las estructuras de los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_{4(+y)}$ ($0.03 \leq x \leq 0.12$) iniciales y oxidados se han refinado con los mismos modelos empleados en la descripción de las fases del sistema $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4(+y)}$. La fase *LTO*, adoptada por los materiales de composición $x \leq 0.10$ a temperatura ambiente y presente en todo el rango de composición a 20 K, se ha descrito con el grupo *Bmab*. Por otra parte, para la descripción de la fase *HTT*, observada en los materiales inicial y oxidado de grado de sustitución $x = 0.12$ a temperatura ambiente, se ha empleado el grupo *F4/mmm*. Las posiciones de Wyckoff que ocupan los átomos en estos grupos espaciales se muestran en la Tabla 10.1

Tabla 10.1

Posiciones atómicas en los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_{4(+y)}$ iniciales y oxidados para los grupos espaciales *F4/mmm* (*HTT*) y *Bmab* (*LTO*). La y Ca ocupan el sitio M; las posiciones O(3) y O(4) únicamente se encuentran ocupadas en las muestras oxidadas. Se indican también la multiplicidad, los índices de Wyckoff de los sitios, la simetría puntual y las coordenadas de la primera posición equivalente.

Atomo	Grupo espacial <i>F4/mmm</i>			Grupo espacial <i>Bmab</i>		
M	(8e)	4 m m	0 0 z	(8f)	m . .	0 y z
Cu	(4a)	4/m m m	0 0 0	(4a)	2/m . .	0 0 0
O(1)	(8c)	m m m	¼ ¼ 0	(8e)	. . 2	¼ ¼ z
O(2)	(8e)	4 m m	0 0 z	(8f)	m . .	0 y z
O(3)	(32n)	. . m	x x z	(16g)	1	x y z
O(4)	(16g)	2m . m	¼ ¼ z	(8e)	. . 2	¼ ¼ z

Como en casos anteriores, la ordenación de los metales es igual en los materiales iniciales y oxidados: La y Ca se encuentran distribuidos aleatoriamente en un sólo sitio totalmente ocupado denominado M, siendo su relación de ocupación $2-x : x$; asimismo, la ocupación del único sitio del Cu es completa.

En lo que respecta a la distribución de los átomos de oxígeno, se han considerado modelos diferentes según se trate de un material inicial o de un material oxidado.

En los materiales iniciales $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_4$, los átomos de oxígeno están ubicados en los sitios O(1) y O(2), independientemente de que el grupo asignado sea $Bmab$ o $F4/mmm$ ^{13,14}. El refinamiento de los factores de ocupación de estas posiciones indica que los compuestos pueden considerarse estequiométricos, ya que los valores obtenidos corresponden, dentro del margen de error, a una ocupación completa de los sitios. No obstante, la muestra de composición $x = 0.12$ podría presentar una ligera deficiencia de oxígeno. Estos resultados concuerdan con que los materiales iniciales no experimenten variaciones de masa apreciables durante el análisis termogravimétrico. La información estructural obtenida del refinamiento de los datos de neutrones a temperatura ambiente y a 20 K aparece en la Tabla 10.2; algunos ángulos y distancias de enlace seleccionados se recogen en la Tabla 10.3.

La distribución de los átomos de oxígeno en la estructura de los materiales oxidados $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_{4+y}$ se ha refinado partiendo de dos patrones diferentes, similares a los empleados para el sistema $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+y}$. La disposición de los átomos de oxígeno en la fase *LTO* ($Bmab$) se ha basado en el modelo propuesto por Chaillout y col.^{15,16} para el $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ oxidado. Asimismo, la fase *HTT* ($F4/mmm$) se ha descrito inicialmente con el modelo supuesto por Rodríguez-Carvajal y col.¹⁷ para la fase *LTT* del $\text{La}_2\text{NiO}_{4+y}$ oxidado. En ambos casos el oxígeno extra O(4) se ubica en la posición intersticial ($1/4, 1/4, z; z \sim 1/4$) y desplaza algunos de los átomos O(2) hacia los sitios O(3). El análisis Rietveld se ha iniciado con los sitios O(4) y O(3) vacíos y el sitio O(2) completamente ocupado. En el curso del refinamiento, y en base a la evolución de los valores refinados preliminares de los factores de ocupación, se han impuesto las siguientes restricciones: en la fase *LTO* $\text{OccO}(3) = 3 \times \text{OccO}(4)$ y $\text{OccO}(2) + \text{OccO}(3) = 2$; en la fase *HTT* $\text{OccO}(3) = 4 \times \text{OccO}(4)$ y $\text{OccO}(2) + \text{OccO}(3) = 2$. Además, para obtener unos valores razonables de los factores térmicos isotrópicos, se ha aplicado la condición $B_{\text{eq}}\text{O}(2) = B_{\text{eq}}\text{O}(3) = B_{\text{eq}}\text{O}(4)$. Cuando el refinamiento converge, la cantidad de oxígeno intersticial presente en el material viene dada por el factor de ocupación del sitio O(4), que en todos los casos es muy similar al exceso de oxígeno determinado mediante termogravimetría. Algunos resultados gráficos de los refinamientos, en concreto los correspondientes a los materiales $\text{La}_{1.97}\text{Ca}_{0.03}\text{CuO}_{4+y}$ y $\text{La}_{1.88}\text{Ca}_{0.12}\text{CuO}_{4+y}$ a temperatura ambiente y a 20 K, se muestran en las Figuras 10.4 y 10.5. La Tabla 10.4 resume los parámetros estructurales y algunos factores de acuerdo de los refinamientos y la Tabla 10.5 recoge las distancias y los ángulos de enlace más importantes, tanto a temperatura ambiente como a 20 K. Por último, destacar que, como en los materiales oxidados dopados con Sr y con Ba, en el sistema $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_{4+y}$ no se observa la separación en dos fases con diferentes contenidos de oxígeno a bajas temperaturas.

Tabla 10.2

Constantes de red, volumen y ortorrombicidad [$d = 200 (a-b)/(a+b)$], junto con los parámetros estructurales y algunos factores indicadores de la bondad del refinamiento de los materiales iniciales $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_4$ a temperatura ambiente (a) y 20 K (b). Las desviaciones estándar aparecen entre paréntesis como errores de la última cifra significativa; los parámetros sin desviación estándar se han mantenido fijos durante el refinamiento. Los átomos de La y Ca se denotan como M.

(a)									(b)								
x	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V(Å ³)	d	R _{wp} /R _{exp}	χ ²		a (Å)	b (Å)	c (Å)	V(Å ³)	d	R _{wp} /R _{exp}	χ ²		
0.03	5.3513(1)	5.3907(1)	13.1603(3)	379.64(2)	0.73(1)	5.2 / 3.6	2.0		5.3336(3)	5.4000(3)	13.1256(6)	378.04(3)	1.24(2)	10.4 / 5.4	3.7		
0.05	5.3490(1)	5.3822(1)	13.1638(2)	378.98(2)	0.62(1)	4.9 / 2.5	3.8		5.3291(4)	5.3946(4)	13.1282(9)	377.42(3)	1.22(2)	10.8 / 6.2	3.0		
0.08	5.3456(1)	5.3673(1)	13.1698(3)	377.87(2)	0.40(1)	5.3 / 3.7	2.0		5.3271(3)	5.3793(3)	13.1327(6)	376.34(3)	0.97(2)	11.0 / 6.3	3.0		
0.10	5.3440(1)	5.3580(1)	13.1752(2)	377.25(2)	0.26(1)	4.6 / 2.6	3.1		5.3239(2)	5.3709(2)	13.1446(6)	375.86(3)	0.88(2)	10.1 / 5.4	3.5		
0.12	5.3491(1)	-	13.1846(3)	377.24(2)	-	6.0 / 3.0	4.0		5.3304(3)	5.3663(3)	13.1464(7)	376.04(3)	0.67(2)	11.1 / 6.4	2.9		

(a)

x	y (M)	z (M)	z[O(1)]	y[O(2)]	z[O(2)]	Occ[O(1)]	Occ[O(2)]
0.03	0.0049(4)	0.36131(9)	0.0071(2)	-0.0319(5)	0.1833(1)	1.99(1)	2.01(1)
0.05	0.0053(3)	0.36108(8)	0.0062(2)	-0.0294(4)	0.1832(1)	2.01(1)	2.02(1)
0.08	0.0041(4)	0.36084(9)	0.0057(3)	-0.0240(5)	0.1831(1)	1.99(1)	2.00(1)
0.10	0.0028(4)	0.36067(7)	0.0051(2)	-0.0192(6)	0.1828(1)	2.00(1)	2.00(1)
0.12	0	0.36035(9)	0	0	0.1824(2)	1.98(1)	2.00(1)

(b)

x	y (M)	z (M)	z[O(1)]	y[O(2)]	z[O(2)]	Occ[O(1)]	Occ[O(2)]
0.03	0.0062(5)	0.3617(1)	0.0075(3)	-0.0368(5)	0.1827(2)	2.02(2)	1.99(2)
0.05	0.0064(6)	0.3614(2)	0.0070(3)	-0.0368(6)	0.1828(3)	2.02(2)	2.00(2)
0.08	0.0049(6)	0.3613(2)	0.0069(3)	-0.0325(6)	0.1824(2)	2.02(2)	1.99(2)
0.10	0.0062(6)	0.3612(1)	0.0070(3)	-0.0293(7)	0.1821(3)	2.02(2)	1.99(2)
0.12	0.0036(7)	0.3611(2)	0.0063(4)	-0.0276(7)	0.1821(3)	2.02(2)	1.99(2)

Tabla 10.3

Distancias interatómicas (Å) y ángulos de enlace (°) calculados a partir de los datos de difracción de neutrones para los materiales iniciales $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_4$ a temperatura ambiente (a) y 20 K (b). El ángulo Cu-O(1)-Cu se denomina de "plegamiento" y el ángulo O(1)-Cu-O(1) de "tijera". Los átomos de La y Ca se denotan como M. Las distancias M-O(2) se recogen en el siguiente orden: para las fases *LTO*, una distancia interplanar a lo largo del eje c, dos distancias intraplanares iguales a lo largo del eje a y dos distancias intraplanares distintas (1) y (2) a lo largo del eje b; para las fases *HTT*, una distancia interplanar a lo largo del eje c y cuatro distancias intraplanares iguales.

(a)						
x	Cu-O(1)	Cu-O(2)	Cu-O(1)-Cu	O(1)-Cu-O(1)	M-O(1)	M-O(2)
0.03	1.9012(2)×4	2.418(2)×2	174.374(8)	89.442(2)	2.584(3)×2 2.686(3)×2	2.351(2)×1 2.7431(5)×2 2.565(3)×1 2.953(3)×1
0.05	1.8988(1)×4	2.417(2)×2	175.105(6)	89.542(6)	2.594(2)×2 2.678(2)×2	2.349(2)×1 2.7404(5)×2 2.572(3)×1 2.936(3)×1
0.08	1.8953(1)×4	2.415(2)×2	175.444(7)	89.678(7)	2.595(3)×2 2.677(3)×2	2.346(2)×1 2.7368(5)×2 2.598(4)×1 2.893(4)×1
0.10	1.8931(1)×4	2.411(2)×2	175.916(6)	89.788(6)	2.597(3)×2 2.676(3)×2	2.346(2)×1 2.7341(4)×2 2.625(4)×1 2.855(4)×1
0.12	1.8912(1)×4	2.404(2)×2	180	90	2.6395(9)×4	2.347(3)×1 -2.7332(5)×4

(b)						
x	Cu-O(1)	Cu-O(2)	Cu-O(1)-Cu	O(1)-Cu-O(1)	M-O(1)	M-O(2)
0.03	1.9000(2)×4	2.407(3)×2	174.08(1)	89.14(1)	2.577(3)×2 2.678(3)×2	2.361(4)×1 2.7349(9)×2 2.536(4)×1 2.990(4)×1
0.05	1.8979(2)×4	2.408(3)×2	174.47(5)	89.17(1)	2.584(4)×2 2.675(4)×2	2.356(4)×1 2.732(1)×2 2.532(4)×1 2.987(4)×1
0.08	1.8949(2)×4	2.402(3)×2	174.49(5)	89.31(1)	2.579(4)×2 2.678(4)×2	2.358(4)×1 2.7286(9)×2 2.553(4)×1 2.947(4)×1
0.10	1.8929(2)×4	2.399(3)×2	174.46(5)	89.36(1)	2.582(4)×2 2.676(4)×2	2.362(4)×1 2.7250(9)×2 2.559(5)×1 2.932(4)×1
0.12	1.8927(2)×4	2.398(4)×2	174.98(5)	89.51(1)	2.582(4)×2 2.677(4)×2	2.359(4)×1 2.7280(9)×2 2.579(5)×1 2.907(5)×1

Figura 10.4

Resultados gráficos de los refinamientos de los diagramas de difracción de neutrones de polvo del material $\text{La}_{1.97}\text{Ca}_{0.03}\text{CuO}_{4+y}$ oxidado químicamente, obtenidos a temperatura ambiente (a) y 20 K (b). Se muestran los difractogramas experimental y calculado junto con su diferencia.

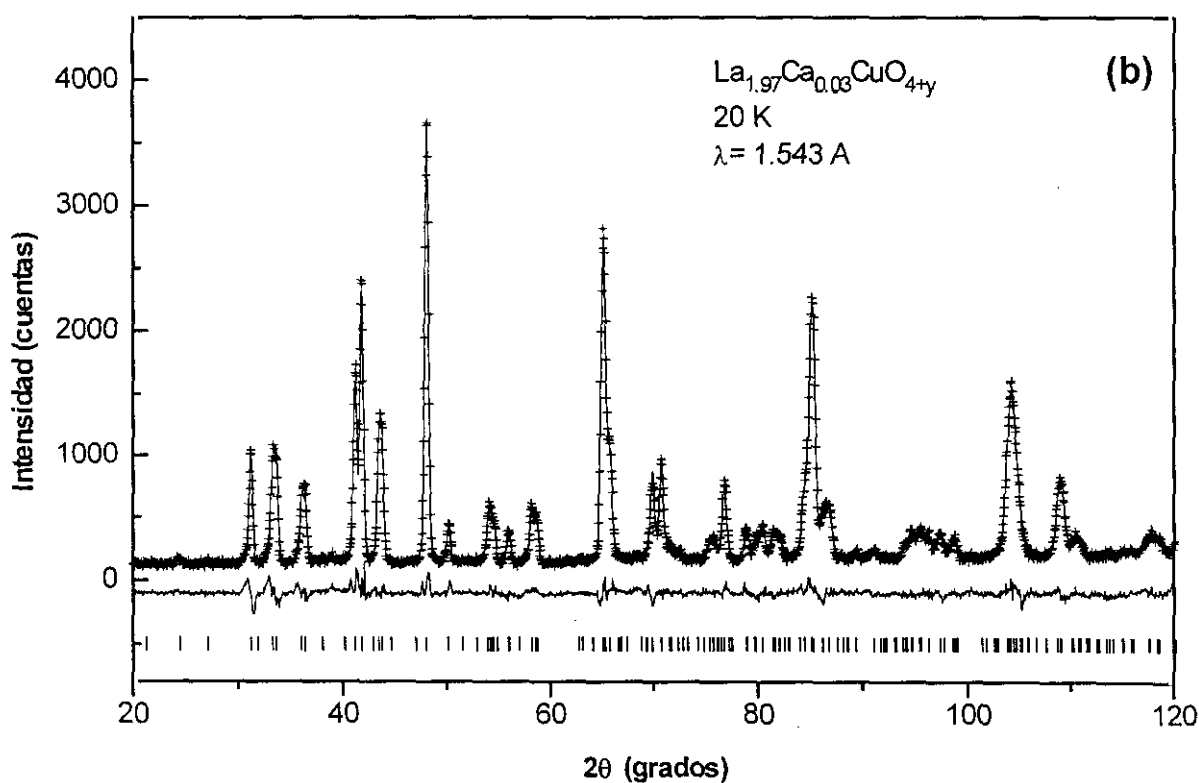
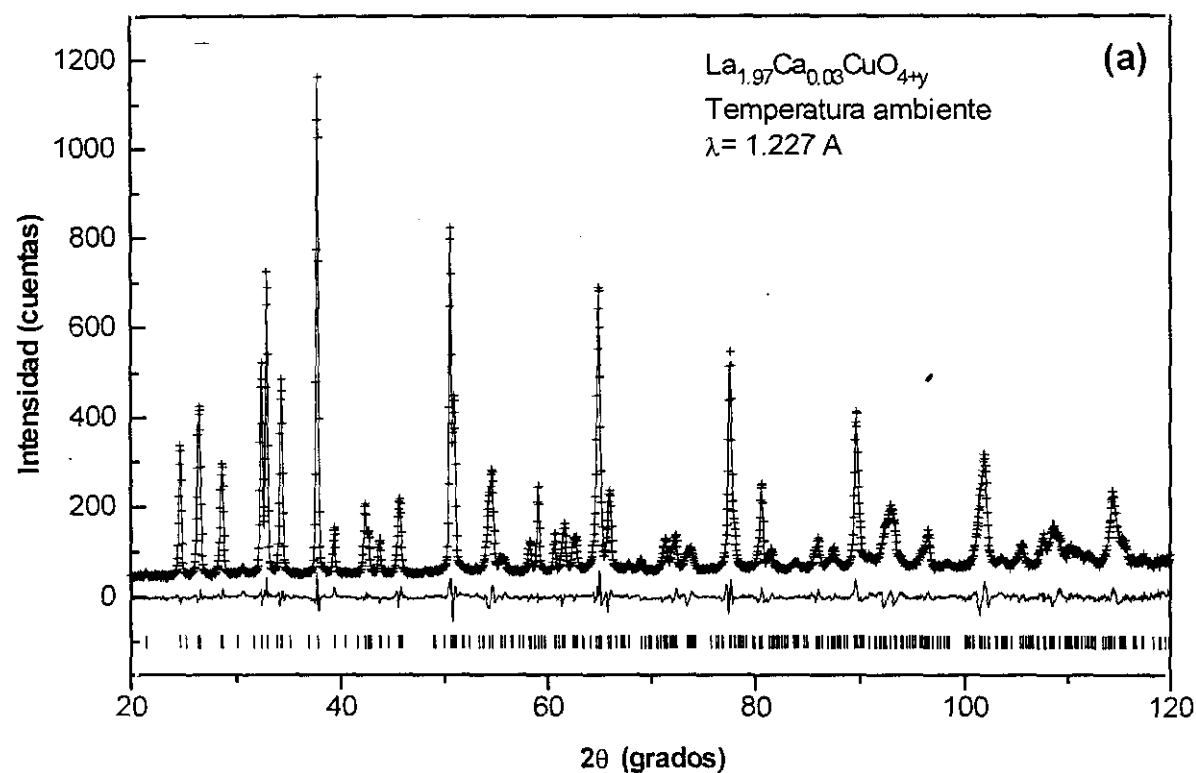


Figura 10.5

Resultados gráficos de los refinamientos de los diagramas de difracción de neutrones de polvo del material $\text{La}_{1.88}\text{Ca}_{0.12}\text{CuO}_{4+y}$ oxidado químicamente, obtenidos a temperatura ambiente (a) y 20 K (b). Se muestran los difractogramas experimental y calculado junto con su diferencia.

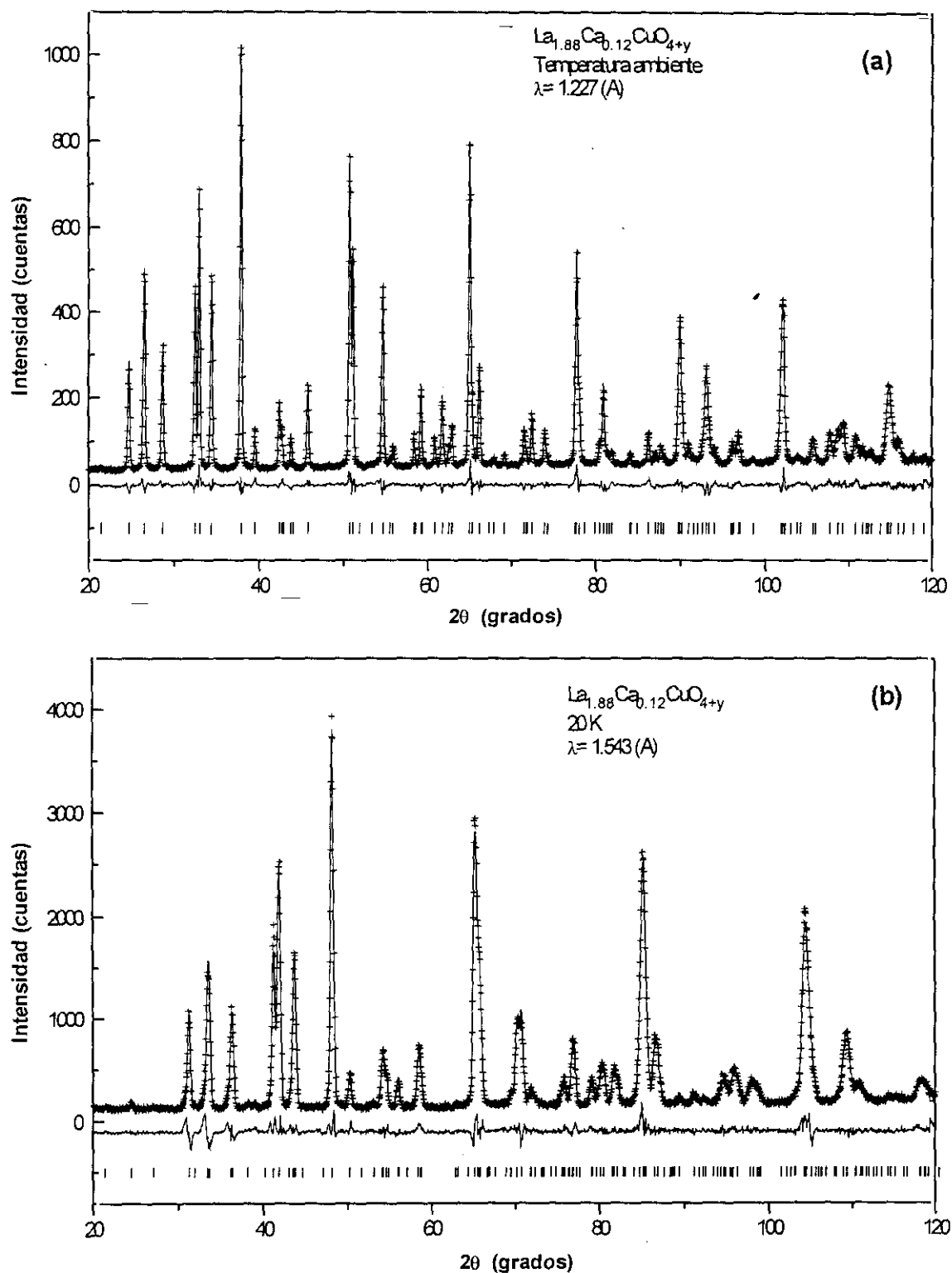


Tabla 10.4

Constantes de red, volumen y ortorrombicidad [$d = 200 (a-b)/(a+b)$], junto con los parámetros estructurales y algunos factores indicadores de la bondad del refinamiento de los materiales oxidados $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_{d+y}$ a temperatura ambiente (a) y 20 K (b). Las desviaciones estándar aparecen entre paréntesis como errores de la última cifra significativa; los parámetros sin desviación estándar se han mantenido fijos durante el refinamiento. Los átomos de La y Ca se denotan como M.

(a)								(b)							
x	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	d	R _{wp} /R _{exp}	χ ²	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	d	R _{wp} /R _{exp}	χ ²	
0.03	5.3510(2)	5.3801(2)	13.1940(5)	379.84(3)	0.54(1)	6.2/2.8	4.8	5.3299(3)	5.3870(3)	13.1614(6)	377.90(3)	1.06(1)	9.3/5.4	2.9	
0.05	5.3514(2)	5.3730(2)	13.1945(5)	379.38(3)	0.40(2)	7.1/3.1	5.4	5.3310(3)	5.3826(3)	13.1623(6)	377.69(3)	0.96(1)	9.3/5.7	2.7	
0.08	5.3508(3)	5.3640(3)	13.1925(5)	378.65(3)	0.25(1)	7.0/3.0	5.5	5.3360(3)	5.3671(3)	13.1638(7)	377.00(3)	0.58(1)	10.2/5.7	3.1	
0.10	5.3474(2)	5.3581(2)	13.1870(3)	377.83(3)	0.20(1)	6.3/3.2	3.9	5.3311(3)	5.3653(3)	13.1570(5)	376.33(3)	0.64(1)	9.1/4.9	3.4	
0.12	5.3497(1)	-	13.1874(2)	377.42(3)	-	5.7/3.1	3.5	5.3313(3)	5.3666(3)	13.1531(6)	376.32(3)	0.66(1)	9.6/5.2	3.4	

(a)

x	y (M)	z(M)	z[O(1)]	y[O(2)]	z[O(2)]	Occ[O(2)]	x[O(3)]	y[O(3)]	z[O(3)]	Occ[O(3)]	z[O(4)]	Occ[O(4)]
0.03	0.0020(8)	0.3602(1)	0.0050(3)	-0.0226(7)	0.1825(2)	1.726(7)	0.029(5)	0.097(2)	0.181(2)	0.274(7)	0.227(8)	0.091(7)
0.05	0.0015(8)	0.3601(1)	0.0044(4)	-0.0218(9)	0.1825(2)	1.789(7)	0.018(9)	0.098(5)	0.182(3)	0.211(7)	0.244(8)	0.070(7)
0.08	0.0018(8)	0.3601(1)	0.0031(5)	-0.0216(9)	0.1824(2)	1.792(8)	0.029(8)	0.094(6)	0.183(3)	0.208(8)	0.231(9)	0.069(8)
0.10	0.0018(5)	0.3602(1)	0.0037(3)	-0.0217(6)	0.1824(2)	1.826(6)	0.039(6)	0.086(6)	0.184(3)	0.174(6)	0.243(8)	0.058(6)
0.12	0	0.3604(1)	0	0	0.1821(2)	1.770(8)	0.064(3)	0.064(3)	0.184(3)	0.230(7)	0.238(7)	0.058(8)

(b)

x	y (M)	z(M)	z[O(1)]	y[O(2)]	z[O(2)]	Occ[O(2)]	x[O(3)]	y[O(3)]	z[O(3)]	Occ[O(3)]	z[O(4)]	Occ[O(4)]
0.03	-0.0007(9)	0.3609(2)	0.0050(6)	-0.028(1)	0.1824(5)	1.69(1)	0.058(3)	0.071(6)	0.183(4)	0.31(1)	0.225(4)	0.10(1)
0.05	0.0007(9)	0.3608(1)	0.0049(5)	-0.025(1)	0.1821(5)	1.76(1)	0.055(5)	0.088(8)	0.182(4)	0.24(1)	0.234(6)	0.08(1)
0.08	0.0003(9)	0.3607(2)	0.0045(5)	-0.022(1)	0.1823(4)	1.80(1)	0.032(9)	0.111(9)	0.183(5)	0.20(1)	0.234(9)	0.07(1)
0.10	0.0039(8)	0.3608(1)	0.0056(4)	-0.0265(8)	0.1823(4)	1.84(1)	0.042(9)	0.087(9)	0.185(6)	0.16(1)	0.219(8)	0.05(1)
0.12	0.0024(8)	0.3608(1)	0.0052(4)	-0.0271(8)	0.1823(4)	1.84(1)	0.039(9)	0.085(9)	0.184(6)	0.16(1)	0.243(7)	0.05(1)

Tabla 10.5

Distancias interatómicas (Å) y ángulos de enlace ($^{\circ}$) calculados a partir de los datos de difracción de neutrones para los materiales oxidados $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_{4+y}$ a temperatura ambiente (a) y 20 K (b). El ángulo Cu-O(1)-Cu se denomina de "plegamiento" y el ángulo O(1)-Cu-O(1) de "tijera". Los átomos de La y Ca se denotan como M. Las distancias M-O(2) se recogen en el siguiente orden: para las fases *LTO*, una distancia interplanar a lo largo del eje c, dos distancias intraplanares iguales a lo largo del eje a y dos distancias intraplanares distintas (1) y (2) a lo largo del eje b; para las fases *HTT*, una distancia interplanar a lo largo del eje c y cuatro distancias intraplanares iguales.

(a)

x	Cu-O(1)	Cu-O(2)	Cu-O(1)-Cu	O(1)-Cu-O(1)	M-O(1)	M-O(2)
0.03	1.8981(1)×4	2.411(3)×2	176.20(2)	89.619(8)	2.606(4)×2 2.687(4)×2	2.348(3)×1 2.7363(7)×2 2.618(6)×1 2.879(6)×1
0.05	1.8967(2)×4	2.411(3)×2	176.52(1)	89.717(9)	2.611(4)×2 2.683(4)×2	2.346(3)×1 2.7362(8)×2 2.622(6)×1 2.867(6)×1
0.08	1.8946(2)×4	2.409(3)×2	177.54(1)	89.83(1)	2.621(5)×2 2.668(5)×2	2.347(4)×1 2.7357(8)×2 2.617(6)×1 2.863(6)×1
0.10	1.8931(1)×4	2.408(3)×2	177.06(1)	89.848(6)	2.613(3)×2 2.671(3)×2	2.348(3)×1 2.7343(6)×2 2.614(4)×1 2.860(4)×1
0.12	1.8914(1)×4	2.402(3)×2	180	90	2.6398(8)×4	2.350(3)×1 2.7330(7)×4

(b)

x	Cu-O(1)	Cu-O(2)	Cu-O(1)-Cu	O(1)-Cu-O(1)	M-O(1)	M-O(2)
0.03	1.8957(3)×4	2.405(7)×2	176.00(1)	89.32(1)	2.587(6)×2 2.683(6)×2	2.354(6)×1 2.729(1)×2 2.609(6)×1 2.897(8)×1
0.05	1.8950(2)×4	2.401(5)×2	176.10(1)	89.38(1)	2.593(6)×2 2.678(6)×2	2.356(5)×1 2.728(1)×2 2.612(8)×1 2.888(8)×1
0.08	1.8930(2)×4	2.403(5)×2	176.41(9)	89.61(1)	2.595(6)×2 2.675(6)×2	2.352(6)×1 2.730(1)×2 2.624(9)×1 2.861(9)×1
0.10	1.8924(2)×4	2.403(5)×2	175.5(1)	89.54(1)	2.592(5)×2 2.674(5)×2	2.354(6)×1 2.728(1)×2 2.582(6)×1 2.902(6)×1
0.12	1.8924(2)×4	2.402(5)×2	175.7(1)	89.54(1)	2.592(5)×2 2.674(5)×2	2.353(6)×1 2.728(1)×2 2.588(6)×1 2.898(6)×1

El análisis de las modificaciones que el exceso de oxígeno provoca en la estructura y la superconductividad de los materiales oxidados $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_{4+y}$ requiere un conocimiento exhaustivo de las características de los materiales iniciales. Por tanto, aunque existen algunos trabajos recientes sobre este tema^{6,7}, debe abordarse en primer lugar el examen de las variaciones que introduce la sustitución gradual de La^{3+} por Ca^{2+} en las propiedades de la disolución sólida $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_4$, ya que este sistema no es tan bien conocido como aquéllos en los que el sustituyente es Sr^{2+} o Ba^{2+} . Asimismo, puesto que ahora ya se dispone de la información necesaria, será posible establecer las semejanzas y las diferencias existentes entre dicho sistema y los ya estudiados $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ y $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$.

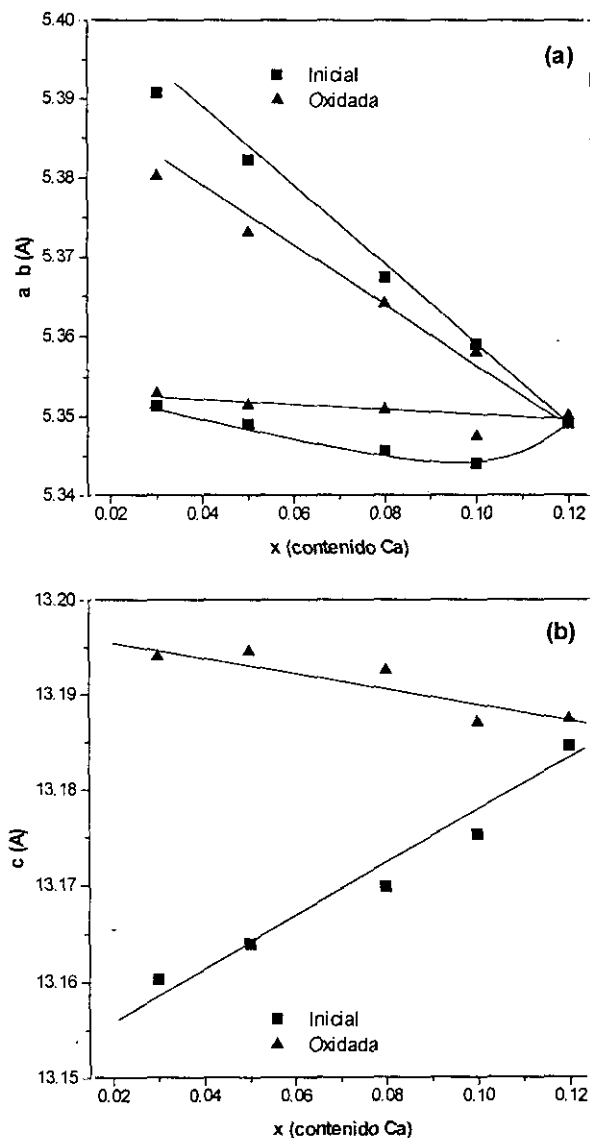
**¿Cómo influye el dopaje con Ca^{2+} en las propiedades del sistema $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_4$?
Un análisis comparativo de los materiales iniciales $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)**

El desajuste entre las longitudes de enlace en la interfase $\text{LaO}|\text{CuO}_2$, responsable de la transición de fase $\text{HTT} \Leftrightarrow \text{LTO}$ en el material La_2CuO_4 , puede reducirse mediante la sustitución parcial de La^{3+} por Ca^{2+} , Sr^{2+} o Ba^{2+} . La menor carga de estos dopantes introduce portadores positivos en los planos CuO_2 , reduciendo su compresión y transformándolos en superconductores; en consecuencia, se produce simultáneamente una relajación de la tensión sobre los planos MO (denotando por MO el plano $[\text{La}/\text{M}]\text{O}$)^{18,19}. No obstante, aunque tanto la estabilización de la estructura como la densidad de huecos necesaria para transformar el La_2CuO_4 en superconductor se consiguen mediante cualquiera de estas sustituciones catiónicas, es importante tener en cuenta el efecto del tamaño de los dopantes. Así, cuando se reemplaza el La^{3+} por Sr^{2+} o Ba^{2+} , el mayor tamaño de estos sustituyentes induce una relajación adicional de la tensión de los planos MO, al menos para grados de dopaje pequeños, mientras que en el caso particular de la sustitución gradual del La^{3+} por un alcalinotérreo de menor tamaño como el Ca^{2+} , esta estabilización suplementaria no debe tener lugar. Esta característica podría ser origen de las diferencias de comportamiento entre estos sistemas, por lo que se ha analizado la evolución de la estructura y las propiedades físicas de la serie $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_4$ en función del nivel de dopaje, tanto a temperatura ambiente como a baja temperatura.

En primer lugar, los estudios estructurales realizados a temperatura ambiente indican que a medida que aumenta el dopaje con Ca a lo largo de la disolución sólida $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_4$, las constantes de red, el volumen y la distorsión ortorrómbica experimentan cambios significativos. Así, la ortorrómbicidad disminuye y, aunque se produce una elongación considerable del parámetro c, el volumen de la celda muestra una reducción neta debida a la contracción del plano basal (Figura 10.6, Tabla 10.2).

Figura 10.6

Variación de los parámetros reticulares a y b (a) y c (b) a temperatura ambiente frente a x, para los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_{4(y)}$ iniciales y oxidados. Las líneas son guías visuales.



En realidad, estas modificaciones reflejan los cambios experimentados por los planos CuO_2 y MO. En las láminas CuO_2 , la sustitución progresiva de Ca^{2+} por La^{3+} tiene como consecuencia el acortamiento de la distancia Cu-O(1), mientras que los ángulos de “plegamiento” y de “tijera” se hacen cada vez más semejantes a 180° y 90° , respectivamente (Figura 10.7). En cuanto a los planos MO, las dos distancias intraplanares M-O(2) a lo largo del eje b tienden a converger al valor de las dos distancias intraplanares iguales a lo largo del eje a (Figura 10.8.a). Todas estas transformaciones son análogas a las que se observan cuando se realiza la sustitución parcial de La^{3+} por Sr^{2+} o Ba^{2+} y sugieren que el dopaje con Ca^{2+} resulta efectivo para reducir la distorsión estructural de los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_4$.

Figura 10.7

Evolución de la distancia de enlace Cu-O(1) (a), del ángulo de "plegamiento" (b) y del ángulo de "tijera" (c) frente al contenido de Ca a temperatura ambiente y a 20 K para los materiales iniciales y oxidados $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_{4(+y)}$. Las líneas son guías visuales.

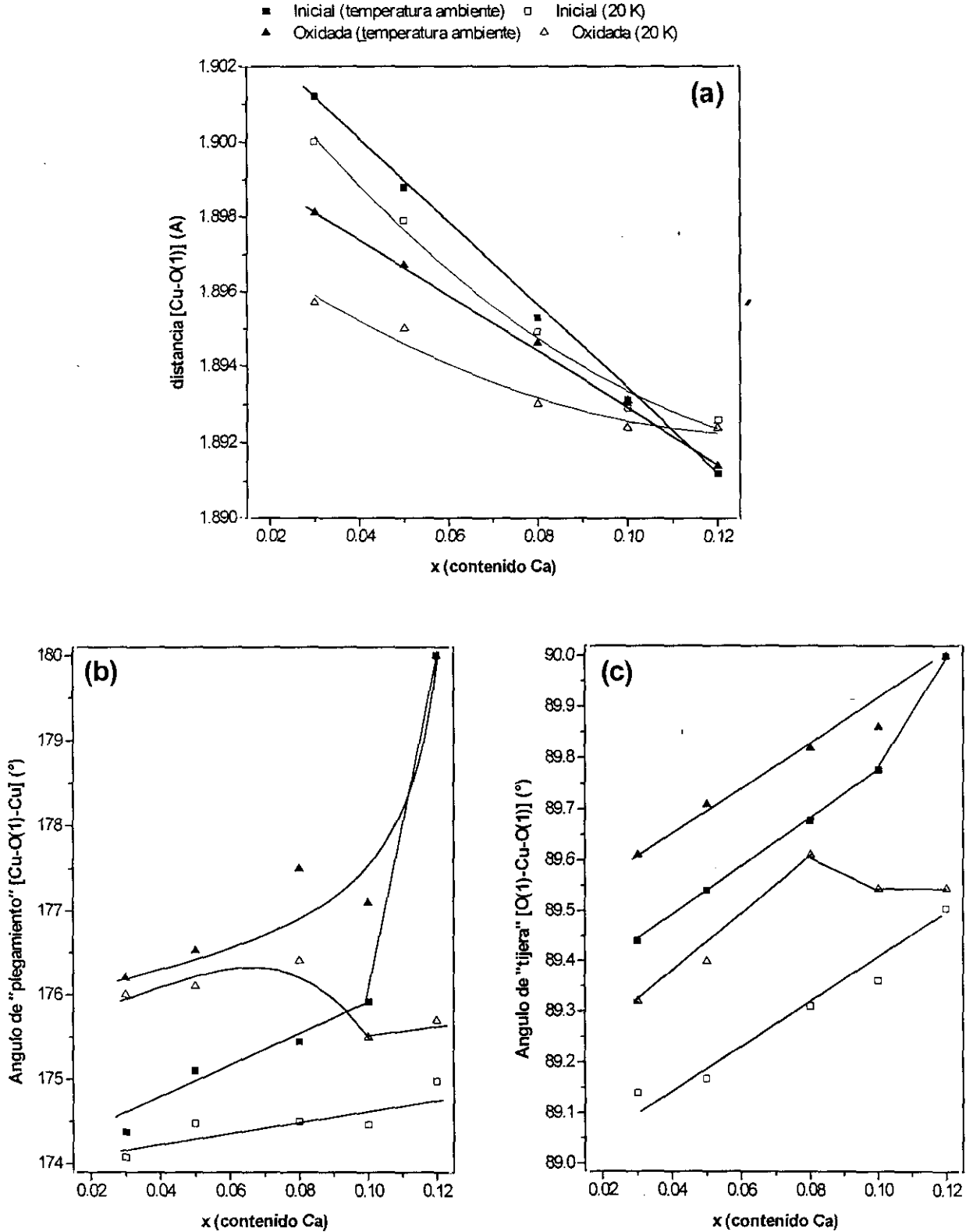
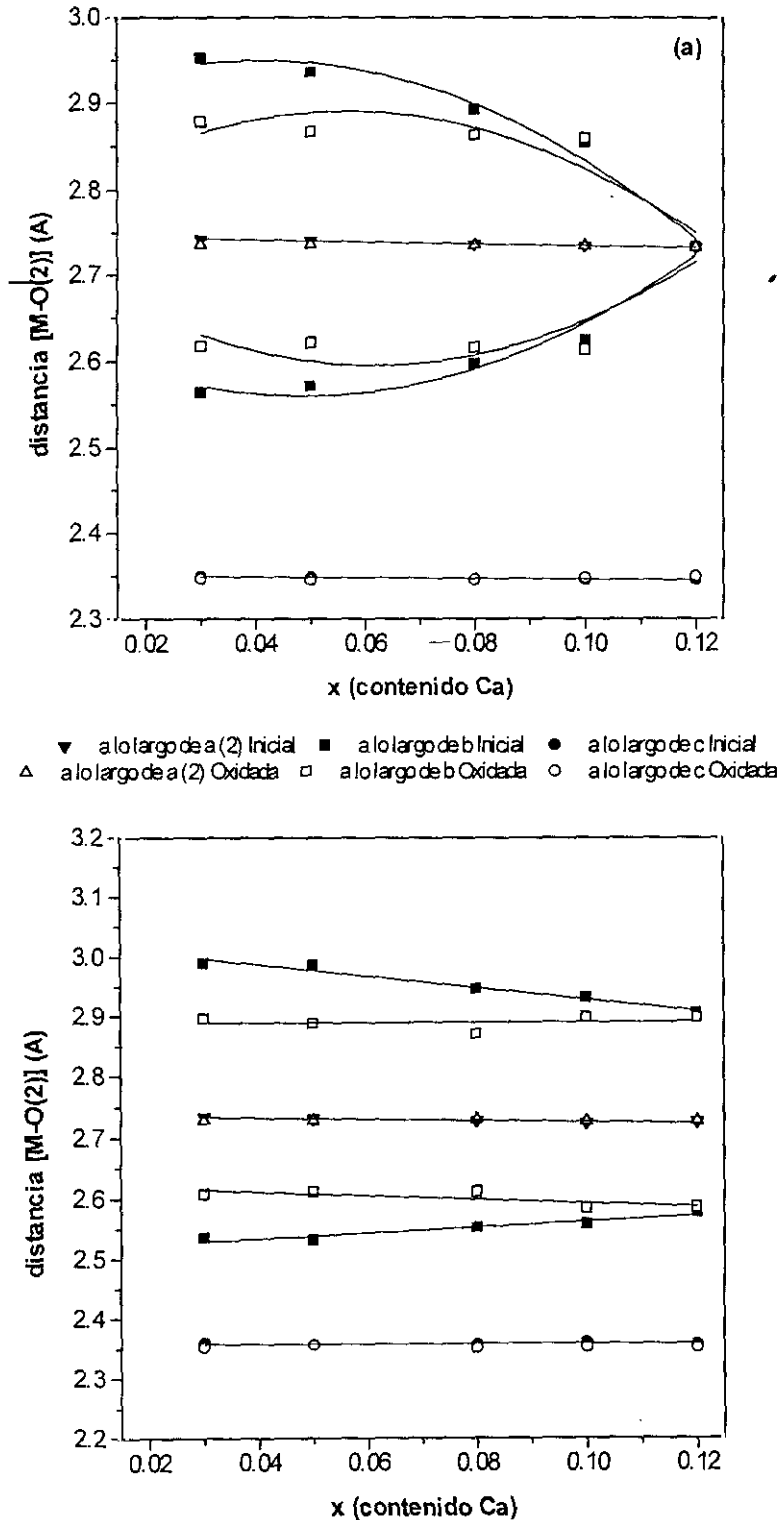


Figura 10.8

Evolución de las distancias de enlace M-O(2) frente al contenido de Ca a temperatura ambiente (a) y a 20 K (b) para los materiales iniciales y oxidados $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_{4(+y)}$. Las distancias M-O(2) recogidas son: para las fases *LTO*, una distancia interplanar a lo largo del eje *c*, dos distancias intraplanares iguales a lo largo del eje *a* y dos distancias intraplanares distintas (1) y (2) a lo largo del eje *b*; para las fases *HTT*, una distancia interplanar a lo largo del eje *c* y cuatro distancias intraplanares iguales. Las líneas son guías visuales.



Sin embargo, a medida que aumenta el contenido de Ca, los bloques $|\text{MO-MO}|$ y las unidades $\text{MO}|\text{CuO}_2|\text{MO}$ muestran un comportamiento que diferencia este sistema del resto. Así, la modificación de los bloques $|\text{MO-MO}|$ se refleja en la contracción progresiva de la proyección en el eje c de la distancia M-M entre dos planos MO adyacentes (Figura 10.9.a) y en el aumento gradual de la proyección en el eje c de la distancia interplanar O(2)-O(2) (Figura 10.10.a). En relación con los bloques $\text{MO}|\text{CuO}_2|\text{MO}$, los átomos M de los planos MO no consecutivos se separan, como se deduce de la elongación de la proyección en el eje c de la correspondiente distancia M-M (Figura 10.9.b), permaneciendo la distancia análoga O(2)-O(2) prácticamente inalterada (Figura 10.10.b).

Figura 10.9

(a) Proyección sobre el eje c de la distancia M-M (átomos M pertenecientes a los dos planos MO consecutivos del bloque $|\text{MO-MO}|$) y (b) Proyección sobre el eje c de la distancia M-M (átomos M pertenecientes a los dos planos MO no consecutivos del bloque $\text{MO}|\text{CuO}_2|\text{MO}$) frente al contenido de Ca a temperatura ambiente y a 20 K, para los materiales iniciales y oxidados $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_{4(+y)}$. Las líneas son guías visuales.

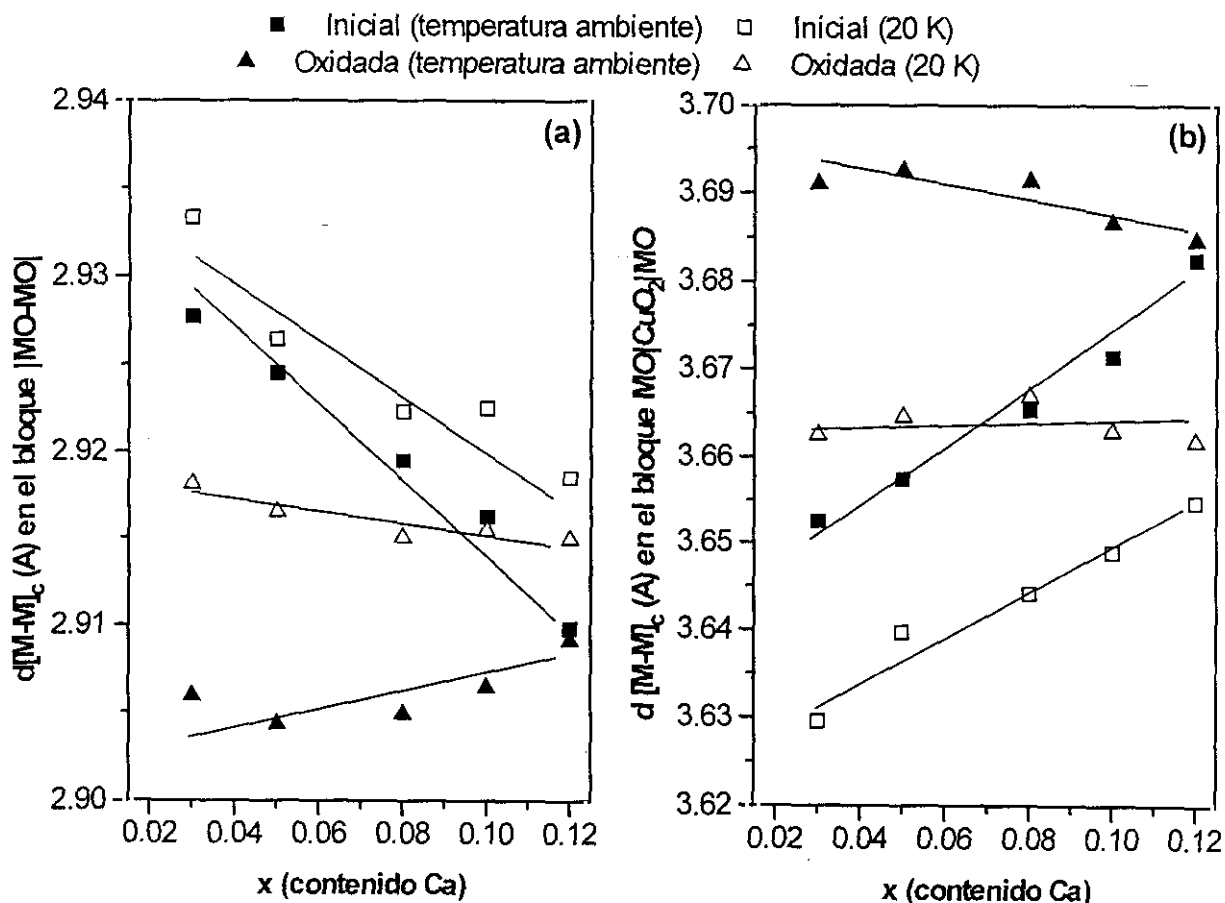
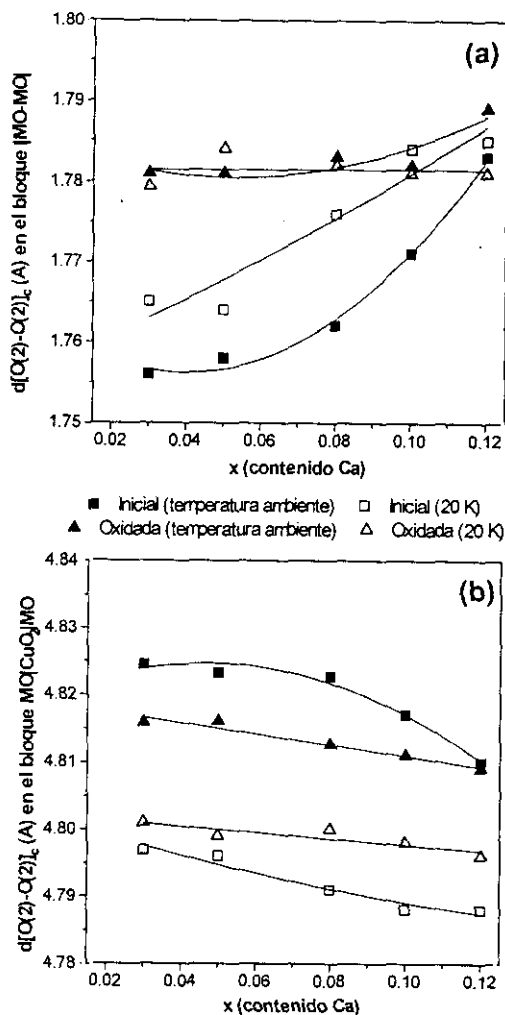


Figura 10.10

(a) Proyección sobre el eje c de la distancia O(2)-O(2) (átomos O(2) pertenecientes a los dos planos MO consecutivos del bloque |MO-MO|) y (b) Proyección sobre el eje c de la distancia O(2)-O(2) (átomos O(2) pertenecientes a los dos planos MO no consecutivos del bloque MO|CuO₂|MO) frente al contenido de Ca a temperatura ambiente y a 20 K para los materiales iniciales y oxidados La_{2-x}Ca_xCuO_{4(+y)}. Las líneas son guías visuales.



El balance de estas transformaciones supone un alargamiento del parámetro c al aumentar el contenido de Ca²⁺ a lo largo de la serie La_{2-x}Ca_xCuO₄. No obstante, si únicamente se considerara el efecto del tamaño del Ca²⁺ se esperaría una contracción del parámetro c a medida que aumenta el nivel de dopaje. La expansión del eje c debe estar inducida, entonces, por el efecto de la carga del Ca²⁺. De hecho, en los sistemas dopados con Sr²⁺ y Ba²⁺, donde el tamaño del dopante es mayor y la carga es menor que en el La³⁺, tanto los planos MO adyacentes como los no consecutivos experimentan una separación neta según aumenta el grado de sustitución (Figuras 8.11 y 8.12), no observándose la aproximación de los átomos M del bloque |MO-MO| como en el caso del dopaje con Ca²⁺ (Figura 10.9.a).

Este comportamiento sugiere que, mientras la distancia entre dos planos MO consecutivos parece estar controlada por el tamaño y la carga del dopante, la separación de los planos MO no consecutivos parece estar únicamente controlada por la carga. Así, el progresivo acercamiento de los átomos M del bloque $|\text{MO-MO}|$ a medida que aumenta el contenido de Ca^{2+} en la serie $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_4$, opuesto a la tendencia observada en las series $\text{La}_{2-x}(\text{Sr}/\text{Ba})_x\text{CuO}_4$, es consecuencia del menor tamaño del Ca^{2+} , y la separación de los átomos O(2) en dicho bloque, igual a la detectada en los sistemas $\text{La}_{2-x}(\text{Sr}/\text{Ba})_x\text{CuO}_4$, estaría inducida por su carga. Puesto que la separación de los átomos M en el bloque $\text{MO}|\text{CuO}_2|\text{MO}$ es una característica común a todas estas series independientemente del tamaño que tenga el dopante, ésta debe ser consecuencia de la carga, igual en todos ellos.

Asimismo, se han realizado estudios estructurales a baja temperatura. En general, los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_4$ muestran a 20 K el mismo comportamiento al aumentar el contenido de Ca que a temperatura ambiente. Las características más relevantes observadas a temperatura baja son la contracción térmica de la estructura y el aumento de la distorsión estructural, como se deduce de los valores de los parámetros de red, los ángulos de “plegamiento” y de “tijera y las distancias M-O(2) (Tabla 10.2, Figuras 10.6, 10.7 y 10.8).

Más interesante aún que las características mencionadas es que, a medida que disminuye la temperatura, se producen sutiles modificaciones que diferencian este sistema de aquéllos en los que el tamaño del dopante es más grande. Así, en las series $\text{La}_{2-x}(\text{Sr}/\text{Ba})_x\text{CuO}_4$, tanto los planos MO separados por una lámina CuO_2 como los planos MO adyacentes, se aproximan al descender la temperatura, mientras que en el caso del $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_4$ la distancia entre planos MO adyacentes aumenta. Esta tendencia se aprecia por la elongación de las proyecciones en el eje c de las correspondientes distancias M-M (Figura 10.9.a) y O(2)-O(2) (Figura 10.10.a). Si se considera el sistema $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ es posible observar que la contracción térmica de la estructura afecta principalmente al bloque $|\text{MO-MO}|$: se produce una aproximación de los planos MO adyacentes puesto que la distancia entre átomos O(2) de los planos MO consecutivos se reduce en torno a 0.65%, mientras que la separación entre los átomos O(2) apicales de las unidades CuO_6 disminuye solamente el 0.15% (esta última observación se hace de acuerdo a datos publicados por Radaelli y col.¹⁹). Por el contrario, en el sistema $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_4$ la contracción térmica afecta básicamente al bloque $\text{MO}|\text{CuO}_2|\text{MO}$, ya que la proyección sobre el eje c de la distancia entre los átomos O(2) apicales se reduce alrededor del 0.60% (Figura 10.10.b). Sorprendentemente, en este caso la separación entre los átomos O(2) en el bloque $|\text{MO-MO}|$ aumenta un 0.50% en vez de disminuir (Figura 10.10.a). La diferente respuesta de estos dos sistemas al disminuir la temperatura podría explicarse

tomando como referencia la magnitud de la separación entre planos MO adyacentes a temperatura ambiente. Así, en los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ esta separación es suficientemente grande para tolerar una ligera disminución, con lo que la contracción de la estructura puede acomodarse fácilmente reduciendo esta distancia. En la serie $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_4$, sin embargo, la distancia entre dos planos MO consecutivos es considerablemente corta y una mayor aproximación de estos planos daría lugar a interacciones repulsivas entre los átomos de oxígeno. Preferiblemente, los planos MO no consecutivos, entre los que la separación es mayor, se aproximan para ajustar la contracción de estructura, permitiendo entonces una separación relativa de los planos MO adyacentes.

En cuanto a las propiedades superconductoras inducidas mediante dopaje con Ca en el sistema $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_4$, los materiales con $x=0.03$ y 0.05 no son superconductores, pero las muestras con $x \geq 0.08$ son superconductoras con T_c creciente según aumenta x (Figura 10.3). Sin embargo, las T_c 's de los materiales dopados con Ca son menores que las de las muestras análogas dopadas con Sr. En capítulos previos se ha mostrado que el acortamiento de la longitud de enlace Cu-O(1) y la disminución de la distorsión de los planos CuO_2 y MO están relacionados con la eficiencia del dopaje con huecos y , en consecuencia, relacionados con el aumento de T_c . Puesto que, en comparación con los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, los materiales sustituidos con Ca están más distorsionados, sus temperaturas críticas más bajas pueden probablemente asociarse a su mayor grado de distorsión estructural.

¿Qué relaciones pueden establecerse entre la composición, la estructura y la superconductividad en el sistema $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_{4+y}$ oxidado químicamente?

Un análisis comparativo de los materiales oxidados $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4+y}$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)

La inserción de oxígeno en los materiales $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ ($M = \text{Sr}, \text{Ba}$) proporciona un mecanismo adicional para reducir la distorsión interna de la estructura y mejorar sus propiedades superconductoras mediante el alivio de las distorsiones de los planos MO y CuO_2 y el aumento de la densidad de huecos. No obstante, estos sistemas presentan importantes diferencias tanto en relación con su capacidad para incorporar oxígeno extra como en cuanto a las modificaciones inducidas por dicho oxígeno intersticial. Sería por tanto muy interesante analizar estos aspectos en los materiales oxidados $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_{4+y}$.

Un examen somero de la información estructural obtenida a temperatura ambiente proporciona la primera evidencia del efecto del oxígeno extra en la estructura de los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_{4+y}$. La presencia del oxígeno intersticial se manifiesta en la disminución de la distorsión ortorrómbica y en la expansión del eje c con respecto a los

materiales iniciales (Tablas 10.2 y 10.4, Figura 10.6). Sin embargo, un estudio más profundo de las modificaciones de los planos CuO_2 y MO es la clave para correlacionar las propiedades estructurales y superconductoras a lo largo de la serie de materiales oxidados $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_{4+y}$.

La influencia del oxígeno extra en los planos CuO_2 se refleja en un acortamiento de la distancia Cu-O(1) y en una relajación de las distorsiones de los ángulos de “plegamiento” y de “tijera” (Figura 10.7). Además, el oxígeno intersticial reduce la tensión de los planos MO, ya que los valores de las distancias intraplanares M-O(2) a lo largo de la dirección **b** se hacen más semejantes a los valores de las distancias equivalentes a lo largo del eje **a** (Figura 10.8.a). Estas transformaciones sugieren que el oxígeno intersticial estabiliza la estructura y dopa con huecos los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_{4+y}$.

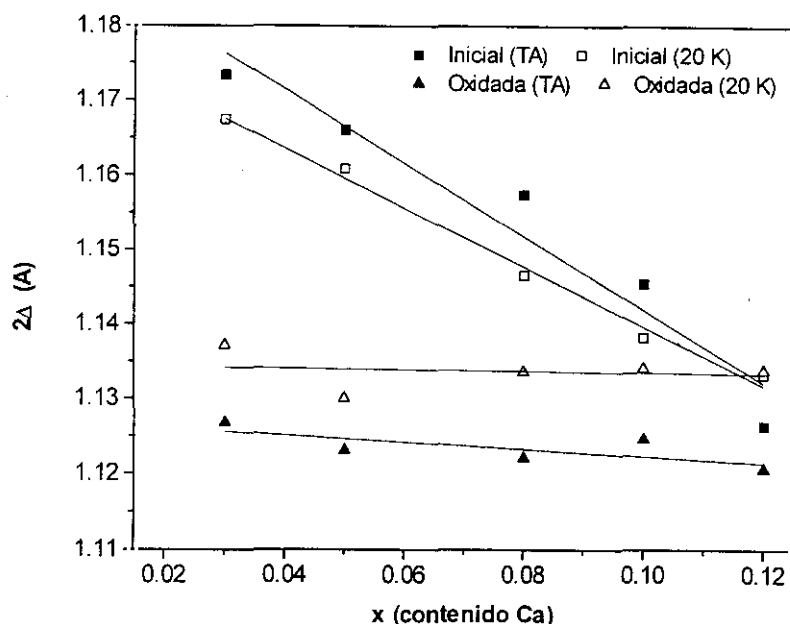
Un análisis pormenorizado de las características de las láminas MO en estos materiales oxidados permite revelar cómo se atenúa la distorsión de estos planos con la introducción de oxígeno extra.

Como en el sistema análogo $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+y}$ (Figuras 8.11.a y 8.12.a), las interacciones del oxígeno intersticial con los alrededores en el bloque |MO-MO| favorecen la aproximación de los átomos M e inducen la separación de los átomos O(2) de los planos MO consecutivos (Figuras 10.9.a y 10.10.a). En cuanto al bloque MO| CuO_2 |MO, mientras que la distancia entre los átomos M de planos MO no adyacentes aumenta, la distancia entre los átomos O(2) permanece inalterada en ambos sistemas (Figuras 10.9.b, 10.10.b, 8.11.b y 8.12.b).

Es importante señalar que en todos los materiales oxidados, la estructura final que adquieren los planos MO es prácticamente independiente del dopaje con Ca. A este respecto, se ha establecido en capítulos precedentes que la distorsión de un plano MO en relación con un plano cloruro sódico ideal se puede representar por la proyección sobre el eje **c** de la distancia M-O(2) en el plano MO; esta magnitud se ha denominado Δ (Figura 8.13). Igual que en las series $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+y}$ y $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4+y}$ (ésta última para dopajes bajos), el valor de Δ en los materiales iniciales disminuye a medida que aumenta el contenido de Ca, lo que indica que estos planos están progresivamente menos distorsionados. Por el contrario, el valor de Δ estimado para los materiales oxidados es mucho menor (lo que sugiere que el oxígeno intersticial alivia aún más la tensión de estos planos) y casi constante (lo que refleja la estructura final similar de los planos MO mencionada anteriormente). Asimismo, todos los cambios observados tras la oxidación son menos pronunciados a medida que el dopaje con Ca aumenta, es decir, según disminuye la distorsión estructural de los materiales iniciales (Figura 10.11).

Figura 10.11

Valores de 2Δ frente al contenido de Ca a temperatura ambiente para los materiales iniciales y oxidados $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_{4+y}$. Las líneas son guías visuales.



Por otro lado, los estudios realizados a 20 K muestran que los materiales oxidados $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_{4+y}$ evolucionan de manera similar a los iniciales cuando disminuye la temperatura. Modificaciones obvias son la contracción térmica y el aumento de la distorsión, como se deduce de las transformaciones experimentadas por los parámetros de red, los ángulos de “plegamiento” y de “tijera” y las distancias M-O(2) (Tablas 10.2 y 10.4, Figuras 10.6, 10.7 y 10.8).

Aún así, es posible señalar un comportamiento característico de los compuestos oxidados $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_{4+y}$, que hace este sistema diferente, no sólo de otros materiales oxidados, como los $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+y}$, sino incluso de las muestras iniciales $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_4$.

Se ha mostrado que los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+y}$ presentan al enfriar el mismo comportamiento que los iniciales¹⁹, esto es, tanto lo planos MO no adyacentes como los consecutivos se acercan (Figuras 8.14 y 8.15). En cuanto a los compuestos iniciales dopados con Ca, los planos MO adyacentes se separan claramente, mientras que los no consecutivos se aproximan al disminuir la temperatura. Sin embargo, en el sistema oxidado $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_{4+y}$, aunque los planos MO separados por una lámina CuO_2 también se aproximan a temperatura baja (Figuras 10.9.b, 10.10.b), las transformaciones del bloque |MO-MO| muestran una tendencia distinta: mientras la distancia entre los átomos M aumenta (Figura 10.9.a), la distancia entre átomos O(2) se mantiene inalterada (Figura 10.10.a). El diferente comportamiento de los materiales iniciales y oxidados al enfriar debe provenir de la distinta separación entre los dos planos MO consecutivos del bloque |MO-MO|. Así, puesto que en

las muestras oxidadas $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_{4+y}$ dicha separación es significativamente mayor que en los materiales iniciales, este bloque podría absorber el efecto de la contacción térmica, como ocurre en los materiales iniciales y oxidados $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+y}$, y al contrario de lo que sucede en los materiales iniciales $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_4$, donde se observa una separación relativa de estos planos. Sin embargo, esta distancia entre los planos MO consecutivos no es tan grande como en las muestras dopadas con Sr por lo que, para evitar la repulsión entre los aniones, el oxígeno intersticial impide la aproximación de estos planos y mantiene constante (a una distancia “óptima”) la separación entre los átomos O(2)-O(2) en el bloque |MO-O(4)-MO| a medida que decrece la temperatura. Entonces, la contracción térmica del $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_{4+y}$ afecta esencialmente a las unidades MO |CuO₂| MO: las proyecciones en el eje c de las distancias entre los átomos O(2) y entre los átomos M de dos planos MO no consecutivos se reducen en torno a un 0.30% y un 0.80%, respectivamente. El conjunto de estos cambios resulta en una separación neta de los átomos M de los planos MO adyacentes, mientras que la distancia entre los correspondientes átomos O(2) no se modifica.

Pero el exceso de oxígeno de los materiales oxidados $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_{4+y}$ no está únicamente relacionado con la extensión de las modificaciones estructurales, sino también con la temperatura a la que se produce la transición al estado superconductor. La eficiencia del dopaje con huecos puede correlacionarse con el acortamiento de la longitud de enlace Cu-O(1) y con la disminución de las distorsiones de los planos CuO₂ y MO y, puesto que la cantidad de oxígeno extra insertada disminuye a medida que aumenta el grado de sustitución de Ca (Figuras 10.1 y 10.2), se observan progresivamente un menor grado de contracción de la distancia Cu-O(1) y un alivio menos eficaz de las distorsiones de los planos CuO₂ y MO. El exceso de oxígeno transforma en superconductores los materiales iniciales que no lo eran y mejora sustancialmente las propiedades superconductoras de aquellos con $x \geq 0.08$. No obstante, aunque la T_c de los materiales oxidados con bajo contenido de Ca es alta y próxima al máximo valor en los sistemas $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4+y}$, experimenta un ligero descenso en las muestras con niveles altos de sustitución de Ca (Figura 10.3). Considerando la información estructural obtenida a 20K, puede observarse que los ángulos de “plegamiento” y de “tijera” de los materiales oxidados $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_{4+y}$ ($x \geq 0.10$) están significativamente más distorsionados que los de las muestras de menor dopaje (Figura 10.7); por tanto, su menor T_c puede justificarse por una mayor distorsión estructural debida probablemente a su menor contenido de oxígeno intersticial, que no es capaz de atenuar la creciente distorsión estructural que se origina a medida que disminuye la temperatura. Debe señalarse que en los materiales oxidados $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4+y}$ ($x \leq 0.15$; M = Sr, Ba) análogos, aunque el exceso de

oxígeno insertado en la estructura sigue la misma tendencia decreciente según aumenta la sustitución del La por el alcalinotérreo, el grado de distorsión a baja temperatura en los materiales con menor dopaje es mayor que en las muestras con dopaje alto (Tablas 8.4, 8.6, 9.3, 9.4 y 9.5). La estabilización creciente de la estructura a medida que aumenta el contenido de Sr^{2+} o de Ba^{2+} , debido a los efectos de la carga y del tamaño de estos dopantes, compensa entonces el menor contenido de oxígeno intersticial de los materiales oxidados. Por el contrario, en el sistema $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_{4+y}$, el mecanismo estabilizador del Ca^{2+} proviene únicamente de su carga, resultando menos efectivo que en los casos de los materiales dopados con Sr^{2+} o Ba^{2+} . De hecho, puede observarse que, a 20K, la distorsión del ángulo de “plegamiento” de todos los materiales iniciales es muy grande y no mejora sustancialmente con el contenido de Ca^{2+} . Por tanto, en los materiales oxidados, la estabilización inducida por una mayor cantidad de Ca^{2+} no resulta suficiente para compensar el menor exceso de oxígeno de los compuestos con $x \geq 0.10$, de manera que, a baja temperatura, la estructura de estos materiales se encuentra más distorsionada que la de las muestras con menor grado de sustitución de Ca^{2+} pero mayor contenido de oxígeno extra.

Finalmente, en relación con la capacidad de los sistemas $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4+y}$ para incorporar oxígeno extra, pueden señalarse algunas peculiaridades que los diferencian. Así, todos los materiales oxidados $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+y}$ muestran una distorsión Δ de los planos MO pequeña y constante, lo que puede indicar la existencia de un límite estructural para la inserción de oxígeno (Figura 8.13). Esto podría, además, explicar que los materiales con bajo contenido en Sr y altamente distorsionados acepten un mayor exceso de oxígeno que los materiales con mayor cantidad de dopante y menor distorsión. Por otro lado, en el sistema $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4+y}$ los cambios inducidos por el oxígeno intersticial no son fáciles de acomodar en la estructura debido al mayor tamaño de este dopante, por lo que la cantidad de oxígeno extra insertado en estos materiales es significativamente menor que en el caso del Sr, aún cuando se empleen condiciones de oxidación mucho más enérgicas. Este efecto del tamaño del Ba provoca, además, que la inserción de oxígeno extra se haga progresivamente más difícil a medida que aumenta el grado de sustitución del La en la serie. Finalmente, en el sistema $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_{4+y}$, una de las características estructurales que controla la inserción de oxígeno parece ser la adopción de una distorsión Δ “mínima”, como en los materiales oxidados de Sr. No obstante, al igual que en los compuestos sustituidos con Ba, la cantidad de oxígeno que es posible insertar en estos materiales es considerablemente menor que en los materiales dopados con Sr. La menor separación entre los planos MO consecutivos del bloque $[\text{MO}-\text{MO}]$, junto con la aproximación progresiva de los átomos M de los planos MO

adyacentes según aumenta el nivel de dopaje con Ca pueden ser las causas de este mayor impedimento a la inserción de oxígeno. De hecho, en la serie $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ se observa una separación neta de los planos MO adyacentes a medida que aumenta el dopaje con Sr y, consecuentemente, la cantidad de oxígeno extra que podrá introducirse bajo las mismas condiciones de oxidación será menor en el caso de los materiales dopados con Ca.

Los aspectos más relevantes de la oxidación química del sistema $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_4$

se refieren, pues, a que la introducción del oxígeno intersticial constituye un mecanismo adicional al dopaje con Ca para favorecer la relajación de la distorsión estructural y producir un aumento de la densidad de portadores positivos de estos materiales.

El oxígeno intersticial se localiza en el sitio ($1/4, 1/4, z; z \sim 1/4$). Según aumenta el grado de dopaje con Ca en la serie $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_{4+y}$, el contenido de oxígeno extra de los materiales disminuye. El exceso de oxígeno estimado mediante análisis termogravimétrico guarda un buen acuerdo con el determinado a partir del refinamiento de los datos de difracción de neutrones.

Tras la inserción del oxígeno extra se observan modificaciones importantes de los planos CuO_2 y MO. El acortamiento de la longitud del enlace Cu-O(1) y el alivio de las distorsiones de los ángulos de “plegamiento” y de “tijera” son indicativos de que el dopaje con huecos resulta efectivo y de que se produce una estabilización de la estructura a través de la disminución de la compresión existente sobre las láminas CuO_2 . Además, la convergencia de los valores de las dos distancias M-O(2) a lo largo de eje b hacia el valor de las distancias análogas a lo largo del eje a, junto con una distorsión Δ pequeña y constante, indican la reducción de la tensión sobre los planos MO.

Por otra parte, el efecto del exceso de oxígeno se pone de manifiesto en la mejora considerable que experimentan las propiedades superconductoras de estos materiales una vez oxidados. Las T_c 's de los materiales oxidados de composición $x \leq 0.08$ son próximas a la T_c máxima observada en los cupratos $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ (38 K). Cuando el grado de dopaje con Ca es $x \geq 0.10$, la T_c disminuye ligeramente (34 K). Esto es debido a que, al aumentar el grado de sustitución con Ca, los materiales presentan un menor contenido de oxígeno extra, lo que resulta en un mayor grado de distorsión estructural a baja temperatura.

Finalmente, la capacidad de los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_4$ para incorporar oxígeno extra en su estructura parece estar controlada por dos mecanismos diferentes, responsables de la disminución de la cantidad de oxígeno intersticial a medida que aumenta el dopaje con Ca. En primer lugar, la inserción de oxígeno está relacionada con la consecución de un grado de distorsión de los planos MO, caracterizado por Δ , pequeño y constante. Puesto que

el valor de este parámetro disminuye en las muestras iniciales al aumentar el contenido de Ca, la cantidad de oxígeno extra necesaria para alcanzar esa distorsión Δ "mínima" y constante en los correspondientes materiales oxidados es progresivamente menor. Por otra parte, en los materiales iniciales se observa una aproximación gradual de los átomos M de los planos-MO adyacentes a medida que aumenta el dopaje con Ca, lo que podría suponer una dificultad añadida a la inserción de oxígeno.

-
- ¹ R.D. Shannon y C.T. Prewitt, *Acta Cryst. B* 25 (1969) 925
 - ² K.Oh-Ishi e Y. Syono, *J. Solid State Chem.* 95 (1991) 136
 - ³ M.Fukuoka, Y. Nakayama, Y. Tomioka, K. Kishio y K. Kitazawa, *Physica C* 190 (1991) 91
 - ⁴ N. Nguyen, C. Michel, F. Studer y B. Raveau, *Mater. Chem.* 7 (1982) 413.
 - ⁵ A.R.Moodenbaugh, R.L. Sabatini, Y. Su, J. Ochab y J.G. Huber, *Physica C* 198 (1992) 103
 - ⁶ B. Dabrowski, Z. Wang, J.D. Jorgensen, R.L. Hitterman, J.L. Wagner, B.A. Hunter y D.G. Hinks, *Physica C* 217 (1993) 455
 - ⁷ B. Dabrowski, Z. Wang, K. Rogacki, J.D. Jorgensen, R.L. Hitterman, J.L. Wagner, B.A. Hunter, P.G. Radaelli y D.G. Hinks, *Phys. Rev. Lett.* 76, 8 (1996) 1348
 - ⁸ M. Vallet-Regí, E. García y J.M. González-Calbet, *J.Chem.Soc., Dalton Trans.* (1988) 775
 - ⁹ M. Pechini, *U.S.P.* 3 231 328/1966
 - ¹⁰ J. Als-Nielsen, N.H. Andersen, C. Broholm, K.N. Clausen y B. Lebech, *Risø-Report: Risø-M-2720* (Risø National Laboratory, Roskilde, Denmark) (1988) 37
 - ¹¹ J. Rodríguez-Carvajal, *Physica B* 192 (1993) 55
 - ¹² J. Rodríguez-Carvajal, FULLPROF version 3.1d July 1996, LLB
 - ¹³ R.M. Fleming, B. Batlogg, R.J. Cava y E.A. Rietman, *Phys. Rev. B* 35 (1987) 7191
 - ¹⁴ V.B. Grande, H. Müller-Buschbaum y M. Schweizer, *Z.Anorg.Allg.Chem.* 428 (1977) 120
 - ¹⁵ C. Chailout, S.W. Cheong, Z. Fisk, M.S. Lehmann, M. Marezio, B. Morosin y J.E. Schirber, *Physica C* 158 (1989) 183
 - ¹⁶ C. Chailout, J. Chenavas, S.W. Cheong, Z. Fisk, M. Marezio, B. Morosin y J.E. Schirber, *Physica C* 170 (1990) 87
 - ¹⁷ J. Rodríguez-Carvajal, M.T. Fernández-Díaz y J.L. Martínez, *J. Phys.: Condens. Matter.* 3 (1991) 3215
 - ¹⁸ J.B. Goodenough y A. Manthiram, *J. Solid State Chem.* 88 (1990) 115
 - ¹⁹ P.G. Radaelli, D.G. Hinks, A.W. Mitchell, B.A. Hunter, J.L. Wagner, B. Dabrowski, K.G. Vandervroot, H.K. Wiswanathan y J.D. Jorgensen, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 4163
-

CUARTA PARTE

Capítulo undécimo

¿Es posible inducir superconductividad en los diferentes sistemas $\text{La}_{2-x}\text{Ln}'_x\text{CuO}_4$ mediante la inserción de un exceso de oxígeno?

Primer caso: oxidación química de los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$ de estructura T/O

Los sistemas $\text{La}_{2-x}\text{Ln}'_x\text{CuO}_4$ ($\text{Ln}' = \text{Nd}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$)	199
Dopaje con huecos en los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$ de estructura T/O : antecedentes	201
Preparación y caracterización de los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_{4(+y)}$ ($x \leq 0.5$)	202
Un análisis somero de las características estructurales y fisicoquímicas de los sistemas $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_{4(+y)}$ ($x \leq 0.5$)	203
Análisis minucioso de la estructura de los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_{4(+y)}$ ($x \leq 0.5$)	206
Influencia del dopaje con Nd en la evolución estructural de los materiales iniciales $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$ ($x \leq 0.5$) desde la fase T/O hasta la fase T'	212
Relaciones entre los dopajes con Nd y oxígeno intersticial, la estructura y las propiedades superconductoras en los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_{4+y}$ ($x \leq 0.5$) oxidados químicamente	219
La respuesta de los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_{4+y}$ ($x \leq 0.5$) de estructura T/O al proceso de oxidación química	223

Capítulo duodécimo

Del comportamiento de los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$ con estructura T' frente a la oxidación química

La polémica en torno a los materiales de composición $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$ ($x \geq 0.5$)	227
Influencia de la presión hidrostática y de la presión de oxígeno en la estructura y las propiedades de la disolución sólida $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$ ($x \geq 0.5$)	230
Otros caminos para la obtención de los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_{4+2y}$ ($x \geq 0.5$)	232
Algunas nuevas hipótesis acerca de las posibles estructuras de los materiales del sistema $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$ ($0.5 \leq x \leq 1$)	233
¿Modifica el proceso de oxidación química las propiedades estructurales y fisicoquímicas de los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$ ($x \geq 0.5$)?	243
T'' frente a T' , o el predominio del efecto del O intersticial sobre el efecto del Nd	249

Capítulo decimotercero

Y, por último, ¿permite la oxidación química insertar oxígeno extra en la estructura híbrida T^* de los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Dy}_x\text{CuO}_4$?

La fase T^* : estabilidad, características estructurales y propiedades fisicoquímicas	253
Síntesis y caracterización de muestras de composición nominal $\text{La}_{2-x}\text{Dy}_x\text{CuO}_{4(+y)}$ ($0.2 \leq x \leq 1$)	255
Breve estudio de las propiedades fisicoquímicas del sistema $\text{La}_{2-x}\text{Dy}_x\text{CuO}_{4(+y)}$	256
Modificaciones estructurales de la fase T^* inducidas por la presencia de oxígeno intersticial	262
¿Qué factores dificultan la introducción de oxígeno intersticial en la estructura T^* ? Un análisis estructural comparado de las fases T^* , T/O y T' iniciales y oxidadas	266

Capítulo undécimo

¿Es posible inducir superconductividad en los diferentes sistemas $\text{La}_{2-x}\text{Ln}'_x\text{CuO}_4$ mediante la inserción de un exceso de oxígeno?

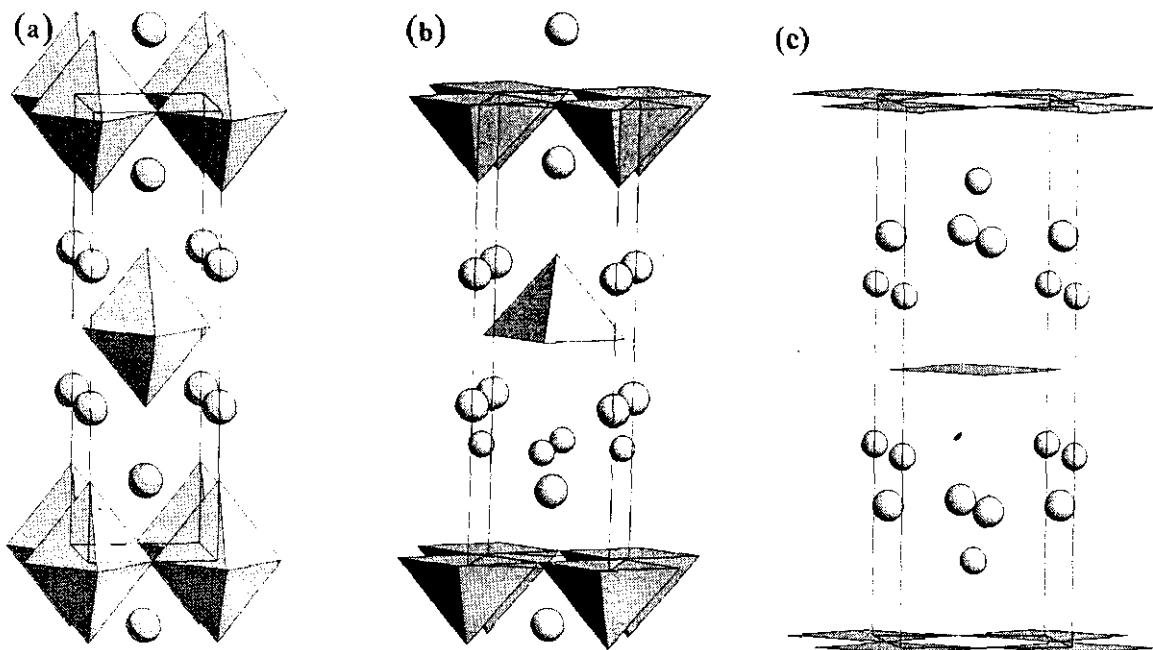
Primer caso: Oxidación química de los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$ de estructura T/O

Los sistemas $\text{La}_{2-x}\text{Ln}'_x\text{CuO}_4$ ($\text{Ln}' = \text{Nd}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$)

Los cupratos de lantánidos de fórmula general Ln_2CuO_4 adoptan dos estructuras diferentes dependiendo del tamaño de Ln: así, la estructura del material La_2CuO_4 , para el lantánido de mayor tamaño, es una variante con distorsión ortorrómbica del tipo estructural K_2NiF_4 denominada fase T/O (Figura 2.1)¹, mientras que los lantánidos de tamaño intermedio (Nd, Pr, Eu, Gd) dan lugar a una fase de simetría tetragonal denominada T' (Figura 2.3)². Estas estructuras, estrechamente relacionadas, difieren en la posición de los átomos de oxígeno O(2), lo que origina diferentes poliedros de coordinación para los dos metales: Ln y Cu están rodeados, respectivamente, por nueve y seis oxígenos en la fase T/O , siendo ocho y cuatro los correspondientes índices de coordinación en la fase T' .

Por otra parte, si en el material La_2CuO_4 se sustituye parcialmente el La^{3+} por un lantánido de tamaño intermedio, los óxidos ternarios $\text{La}_{2-x}\text{Ln}'_x\text{CuO}_4$ resultantes adoptan cualquiera de las dos formas estructurales, T/O o T' , según el tamaño promedio de los lantánidos. La estabilidad de una u otra fase puede predecirse a partir del factor de tolerancia de Goldschmidt: $t = (r_{\text{Ln}^{3+}} + r_{\text{O}^{2-}}) / \sqrt{2} (r_{\text{Cu}^{2+}} + r_{\text{O}^{2-}})$, donde r es el radio iónico empírico a temperatura ambiente^{3,4}. La estructura T/O se observa en el intervalo $0.865 \leq t \leq 1$, mientras que, cuando el tamaño promedio de los lantánidos es más pequeño y el ajuste entre las longitudes de enlace en la fase T/O ya no es posible, se estabiliza la distribución atómica de la estructura T' , lo que ocurre en el rango de valores $0.83 \leq t \leq 0.865$. No obstante, si el La^{3+} se reemplaza por un lantánido de tamaño significativamente menor, los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Ln}'_x\text{CuO}_4$ adoptan una nueva estructura, híbrida de las fases T/O y T' , denominada T^* (Figura 2.4)^{5,6}. La estructura T^* se detecta en la frontera de estabilidad entre las fases T/O y T' , en el estrecho intervalo $0.85 \leq t \leq 0.86$. En la estructura T^* el entorno del cobre es piramidal cuadrado, siendo su coordinación intermedia entre la octaédrica de la fase T/O y la cuadrada plana de la fase T' ; por otra parte, los lantánidos ocupan dos sitios diferentes: un sitio de coordinación nueve similar al de la fase T/O , ocupado únicamente por La^{3+} , y otro sitio de coordinación ocho semejante al de la fase T' , ocupado por Ln'^{3+} y La^{3+} . En la Figura 11.1 se representan esquemáticamente las tres principales estructuras de los sistemas $\text{La}_{2-x}\text{Ln}'_x\text{CuO}_4$.

Figura 11.1

Estructuras tipo T/O (a), T^* (b) y T' (c) en los materiales $\text{Ln}_{2-x}\text{Ln}'_x\text{CuO}_4$ 

En los estudios que hasta el momento constituyen este trabajo se han analizado el comportamiento de los diferentes sistemas $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ ($M = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$) frente a la inserción de oxígeno por vía química y las modificaciones que el exceso de oxígeno insertado induce en la estructura y las propiedades superconductoras de dichos materiales. Los sistemas considerados tienen en común la estructura de tipo T/O y el dopaje con huecos previo a la inserción de oxígeno, debido a la sustitución del La^{3+} por un alcalinotérreo M^{2+} . Sin embargo, presentan diferencias importantes en cuanto a su capacidad para incorporar oxígeno extra, diferencias debidas fundamentalmente a causas estructurales, aún cuando el tipo estructural de todas las fases es el mismo, por lo que deben estar originadas por el diferente tamaño de los cationes M^{2+} .

Resulta oportuno abordar ahora el estudio del comportamiento frente a la oxidación química de otros óxidos ternarios semejantes a las series $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ ya consideradas, como son los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Ln}'_x\text{CuO}_4$. Estos sistemas difieren de los ya estudiados en dos aspectos principales: en primer lugar, no están dopados con carga, por lo que será el oxígeno que se inserte por vía química el único que aporte los huecos necesarios para inducir la superconductividad de tipo p y, en segundo lugar, en función del tamaño promedio de los sustituyentes lantánidos los materiales adoptarán las estructuras T/O , T' o T^* , por lo que será posible observar la respuesta de las diferentes fases frente al proceso de oxidación.

De entre estos materiales, los sistemas $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$ ^{5,7,8,9} y $\text{La}_{2-x}\text{Dy}_x\text{CuO}_4$ ^{5,6} proporcionan dos buenos ejemplos para conocer la evolución de la estructura desde la fase T/O hasta las fases T' y T^* a medida que aumenta el contenido de Nd o de Dy a lo largo de las disoluciones sólidas. Además, la característica más importante de los materiales de estructuras T/O y T' es que se hacen superconductores mediante dopaje de tipo p o de tipo n, respectivamente^{8,10,11}: en la estructura T/O , las capas CuO_2 se encuentran bajo compresión y pueden doparse con huecos; por el contrario, en la fase T' las capas CuO_2 están en tensión y pueden doparse con electrones. En cuanto a la estructura T^* , híbrida de las dos anteriores, podría en principio admitir cualquiera de los dos tipos de dopaje.

Por tanto, para completar el estudio, deben analizarse el comportamiento de los sistemas $\text{La}_{2-x}\text{Ln}'_x\text{CuO}_4$ frente a la inserción de oxígeno y las modificaciones que experimentan sus propiedades estructurales y fisicoquímicas, según el tipo de estructura que presentan. Así, pueden establecerse tres líneas diferentes:

- los materiales de estructura T/O , representados por la serie $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$ ($0 < x \leq 0.5$),
- los materiales de estructura T' , ampliando el grado de sustitución $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$ ($0.5 \leq x \leq 1$)
- y los sistemas en los que se estabiliza la fase T^* , como la serie $\text{La}_{2-x}\text{Dy}_x\text{CuO}_4$ ($0 < x \leq 1$).

Dopaje con huecos en los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$ de estructura T/O : antecedentes

La introducción de huecos en los planos CuO_2 de la fase T/O del La_2CuO_4 transforma este material en superconductor con $T_c \leq 40$ K y se lleva a cabo, bien por sustitución parcial del La^{3+} por un metal alcalino o alcalinotérreo^{10,12,13,14,15}, bien mediante la inserción de oxígeno, flúor o cloro intersticial^{16,17,18,19,20}, o combinando ambas técnicas de dopaje. Análogamente, se induce superconductividad en la fase T/O del sistema $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$ empleando cualquiera de los procedimientos mencionados, tal como se observa en los materiales dopados con Ca^{2+} $\text{La}_{2-x-y}\text{Ca}_y\text{Nd}_x\text{CuO}_4$ ²¹, fluorados $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4\text{F}_y$ ($x \leq 0.3$)²² y oxidados $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_{4+y}$ ($x \leq 0.5$), tanto a alta presión como electroquímicamente^{23,24,25,26}.

Conocidos el comportamiento frente a la oxidación y la influencia del oxígeno extra en la estructura y la superconductividad de los materiales $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4(+y)}$ ($\text{M} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$), el objetivo que se persigue es correlacionar el dopaje, las características estructurales y las propiedades superconductoras en los materiales iniciales y oxidados $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_{4(+y)}$ ($x \leq 0.5$). La comparación de estos sistemas de similar estructura T/O y dopante primario de diferente naturaleza (Nd^{3+} frente M^{2+}) podría permitir separar los efectos meramente estructurales (tamaño del sustituyente) de los propios del dopaje (carga) sobre la superconductividad.

Preparación y caracterización de los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_{4(y)}$ ($x \leq 0.5$)

Los materiales de la disolución sólida $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) se han obtenido mediante el método basado en la técnica de "liquid-mix"^{27,28} descrita anteriormente, a partir de las cantidades apropiadas de los óxidos La_2O_3 , Nd_2O_3 y CuO . Los sólidos obtenidos, examinados por difracción de rayos-X de polvo, presentan una estructura de tipo T/O . La cristalinidad de estos productos se mejora mediante un tratamiento térmico en aire en dos etapas: a 1073 K durante 24 h y a 1323 K durante 24 h, seguido de un enfriamiento rápido hasta temperatura ambiente. No obstante, el material de composición $x=0.5$ cuando es sometido a dicho tratamiento adopta la estructura de la fase T' (Figura 11.1), o bien de una fase similar denominada T'' ⁷⁻⁹, por lo que para obtener la fase de estructura T/O únicamente se lleva a cabo el recocido en aire a 1073 K. La oxidación química de 20 g del material en polvo se lleva a cabo con una disolución acuosa de hipobromito sódico, obtenida por adición de 6 ml de Br_2 a 100 ml de NaOH , en la que se mantiene en agitación durante 24 h. Seguidamente el producto se filtra, se lava repetidas veces con agua y con acetona y, por último, se seca a vacío.

El análisis mediante difracción de rayos-X de polvo se realizó empleando radiación monocromática $\text{Cu-K}\alpha$ y confirmó que los materiales iniciales y oxidados son monofásicos.

Asimismo, los materiales se caracterizaron mediante difracción de neutrones de polvo a temperatura ambiente. Estos experimentos se realizaron en el difractómetro equipado con multidetector del reactor DR3 en el Laboratorio Nacional de Riso²⁹, empleando neutrones de longitud de onda 1.070 Å calibrada con una referencia de Al_2O_3 . Como portamuestras se emplearon células cilíndricas de vanadio. Los diagramas de difracción se registraron en el rango angular 15-120° 2θ con un tamaño de paso de 0.05°. La resolución conseguida es mejor que $\Delta Q < 0.08 \text{ \AA}^{-1}$ para $Q < 5 \text{ \AA}^{-1}$.

Tanto los datos de difracción de rayos-X como los de difracción de neutrones se han analizado empleando programa Fullprof³⁰, basado en el método de refinamiento de estructuras a partir de diagramas de polvo desarrollado por Rietveld.

El exceso de oxígeno de las muestras oxidadas se determinó mediante termogravimetría, empleando 80 mg de muestra y realizando el análisis a 10 K/min bajo flujo dinámico de argón (65 cc/min, pureza >99.999%) en el rango de temperatura 273-873 K. El oxígeno extra se calculó a partir de las pérdidas de masa detectadas en las muestras oxidadas, habiendo comprobado previamente que los materiales iniciales no experimentan cambios de masa apreciables en el intervalo de temperaturas considerado. La incertidumbre de la estimación del contenido de oxígeno extra es ± 0.004 .

Finalmente, las propiedades superconductoras se estudiaron mediante medidas de susceptibilidad magnética AC ($\text{AC-}\chi$). Las medidas se realizaron en el rango de temperatura 5-50 K bajo un campo magnético de 0.1 Oe oscilando a 1000 Hz. La temperatura de transición al estado superconductor (T_c) se calculó en el punto de intersección entre la línea tangente trazada desde el punto de máxima pendiente de la curva χ y la línea $\chi=0$. La fracción superconductoras en volumen (FS) se determinó a partir de la señal de χ a 5 K.

Un análisis somero de las características estructurales y fisicoquímicas de los sistemas $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_{4(+y)}$ ($x \leq 0.5$)

Con objeto de dilucidar si mediante el proceso de oxidación química se ha conseguido introducir oxígeno intersticial en la estructura de los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$ ($x \leq 0.5$), las muestras iniciales y oxidadas se han examinado, en primer lugar, mediante difracción de rayos-X. El ajuste de los perfiles de los difractogramas indica que todos los materiales presentan la estructura de la fase T/O , asignada al grupo espacial ortorrómbico $Bmab$ ($a < b < c$, descripción no estándar del G.E. n. 64 $Cmca$). Las modificaciones observadas tras la oxidación son una elongación significativa del eje c y una considerable contracción de las dimensiones del plano basal. Estos cambios, aunque menos pronunciados al aumentar el contenido de Nd , denotan que la inserción de oxígeno extra ha sido efectiva.

Los resultados del análisis termogravimétrico muestran que los materiales iniciales no sufren cambios de masa apreciables a lo largo del tratamiento hasta 900 K. En cuanto a los materiales oxidados, las pérdidas de masa detectadas durante el calentamiento indican que el exceso de oxígeno se pierde completamente por debajo de 800 K (Figura 11.2). La cantidad de oxígeno extra insertado en la serie $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_{4+y}$ disminuye a medida que el contenido de Nd aumenta, especialmente por encima de $x > 0.3$ (Figura 11.3). Este comportamiento coincide con la atenuación de los cambios observados en los parámetros de red de los materiales oxidados cuando el grado de sustitución de Nd sobrepasa dicha composición.

Por otra parte, las medidas de susceptibilidad AC revelan que, aunque los materiales iniciales no son superconductores, las muestras oxidadas de composición $x < 0.5$ presentan una transición al estado superconductor a alta temperatura crítica, siendo la fracción superconductoras del orden del 60-40%, lo que indica que el proceso de oxidación es másico. La T_c de los materiales oxidados disminuye ligeramente al aumentar el contenido de Nd hasta $x = 0.3$. Las muestras con mayor grado de sustitución de Nd presentan una T_c significativamente menor; de hecho, el material oxidado de composición $x = 0.5$ no es superconductor, al menos a temperaturas superiores a 5 K (Figura 11.4).

Figura 11.2

Curvas ATG correspondientes a los materiales oxidados $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_{4+y}$ ($0.1 \leq x \leq 0.5$).

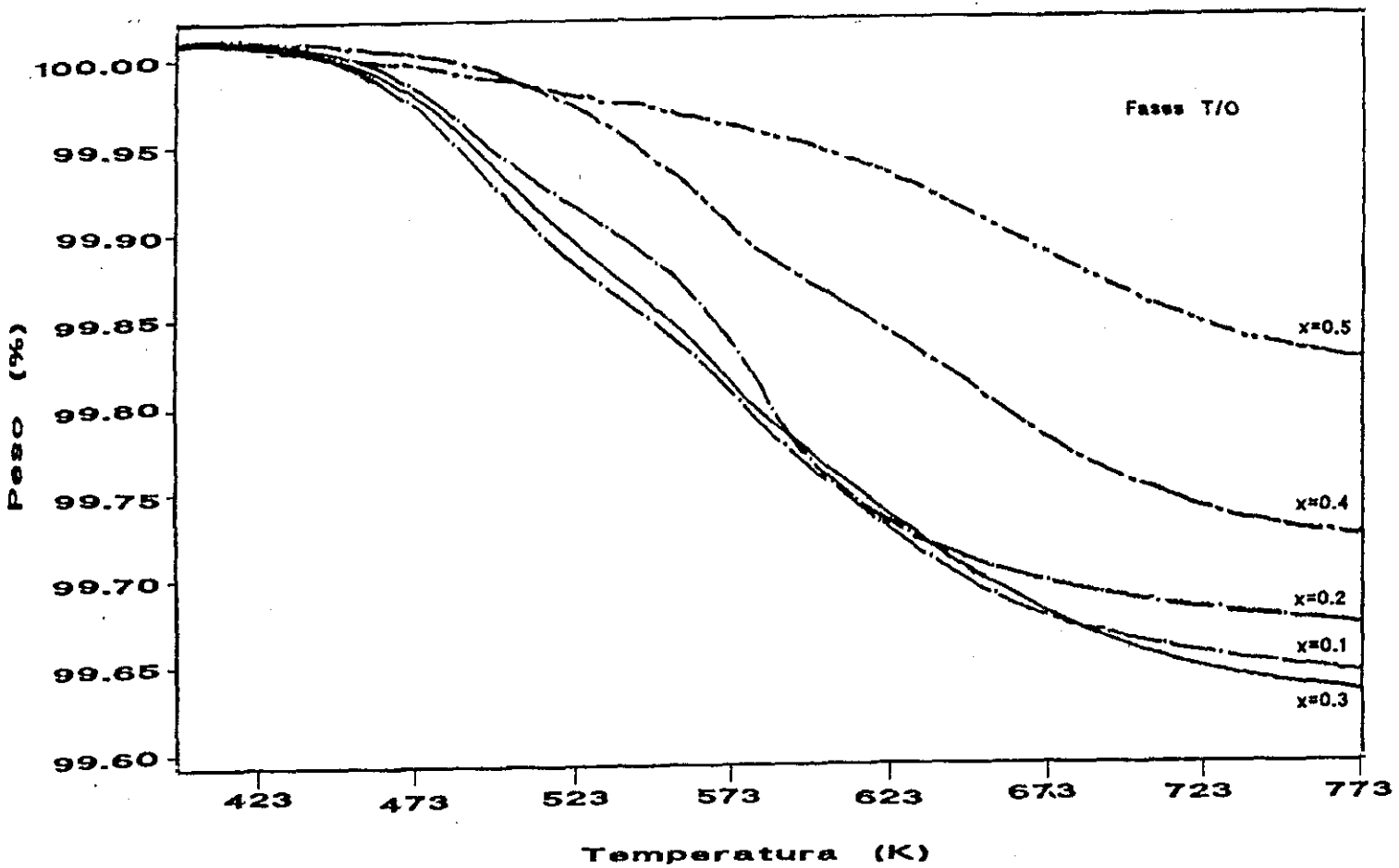


Figura 11.3

Exceso de oxígeno (y) calculado a partir de la pérdida de masa determinada por termogravimetría para los materiales oxidados $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_{4+y}$ ($0.1 \leq x \leq 0.5$). Las líneas son guías visuales.

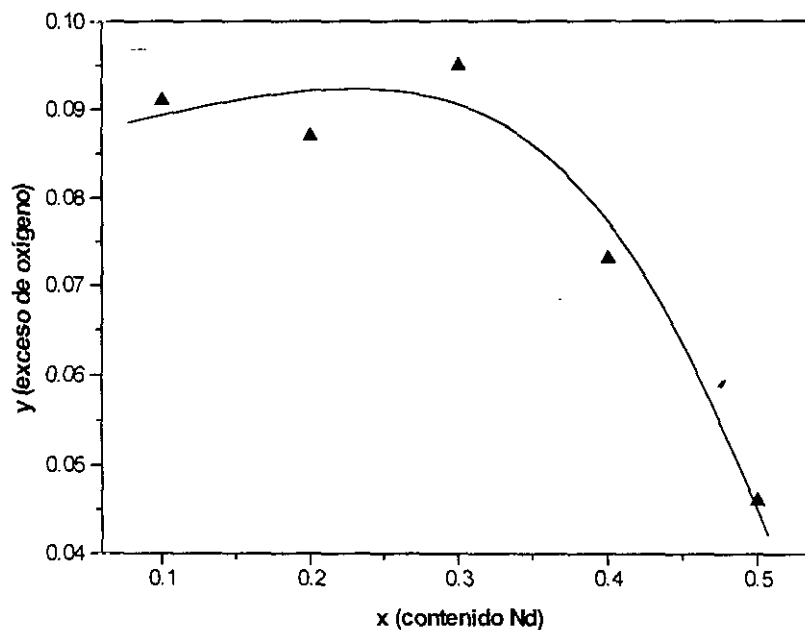
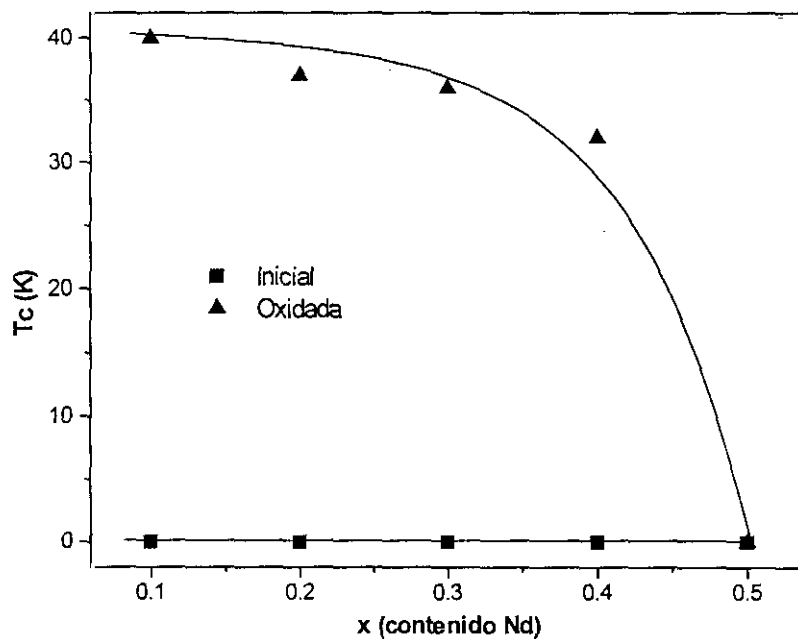


Figura 11.4

Temperaturas críticas (T_c) determinadas a partir de medidas de susceptibilidad AC, correspondientes a los materiales oxidados $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_{4+y}$ ($0.1 \leq x \leq 0.5$). Las líneas son guías visuales.



Este comportamiento puede justificarse, en líneas generales, por la disminución del contenido de oxígeno extra insertado a medida que aumenta el grado de sustitución con Nd en la serie $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$ ($x \leq 0.5$): en un material superconductor de tipo p cuya concentración de huecos está por debajo del nivel óptimo, cuanto más pequeño es el exceso de oxígeno menor es la T_c . En el caso del material oxidado $\text{La}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}\text{CuO}_{4.046(4)}$, el contenido de oxígeno extra no es siquiera suficiente para aumentar la densidad de portadores de carga positivos por encima del nivel mínimo para transformar dicho material en superconductor.

Un análisis minucioso de la estructura de los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_{4(+y)}$ ($x \leq 0.5$)

La evolución de los parámetros de red, junto con los resultados que proporcionan la termogravimetría y la medida de la susceptibilidad magnética, indican que la cantidad de oxígeno insertado mediante el proceso de oxidación química en la estructura T/O de los compuestos de la serie $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$ disminuye al aumentar el dopaje con Nd.

Para estudiar las modificaciones estructurales inducidas por la inserción de oxígeno y establecer los factores que controlan dicho proceso, se han realizado experimentos de difracción de neutrones sobre los materiales iniciales y oxidados $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_{4(+y)}$. El análisis de los difractogramas registrados ha permitido refinar las estructuras empleando el grupo espacial ortorrómbico $Bmab$. Las posiciones de Wyckoff ocupadas por los átomos en dicho grupo se recogen en la Tabla 11.1.

Tabla 11.1

Posiciones atómicas de los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_{4(+y)}$ iniciales y oxidados en el grupo espacial $Bmab$ (LTO). La y Nd ocupan el sitio M; las posiciones O(3) y O(4) sólo se ocupan en las muestras oxidadas. Se indican la multiplicidad, los índices Wyckoff, la simetría puntual y las coordenadas de cada sitio.

Atomo	Grupo espacial $Bmab$		
M	(8f)	m . .	0 y z
Cu	(4a)	2/m . .	0 0 0
O(1)	(8e)	. . 2	$\frac{1}{4} \frac{1}{4} z$
O(2)	(8f)	m . .	0 y z
O(3)	(16g)	1	x y z
O(4)	(8e)	. . 2	$\frac{1}{4} \frac{1}{4} z$

En todos los casos se ha asumido que los átomos de La y Nd se distribuyen en un único sitio de ocupación mixta, denotado por M. Tanto el sitio M como el sitio en el que se encuentra el átomo de Cu se han considerado completamente ocupados.

En lo que concierne a la distribución de los átomos de oxígeno, se han empleado dos modelos diferentes según se trate de los materiales iniciales u oxidados.

Así, el patrón de ordenamiento de los átomos de oxígeno en los materiales iniciales $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$ es el propuesto por Grande y col.¹ para describir el material estequiométrico La_2CuO_4 , donde los átomos de oxígeno se localizan en los sitios O(1) y O(2). Los valores refinados de los factores de ocupación correspondientes sugieren que los materiales de composición $x < 0.5$ pueden considerarse estequiométricos, puesto que la ocupación de dichos sitios es completa dentro de los márgenes de error. No obstante, los factores de ocupación del sitio del átomo apical O(2), aunque muy próximos al valor estequiométrico, tienden a disminuir ligeramente según aumenta el contenido de Nd de estos materiales. De hecho, la muestra de composición $x=0.5$ presenta una deficiencia de oxígeno significativa en esta posición apical. La información estructural proporcionada por el análisis de los difractogramas de neutrones, fundamentalmente los parámetros y el volumen de la celda y la distorsión ortorrómbica, junto con los parámetros atómicos más importantes, se recogen en la Tabla 11.2, donde también aparecen algunos indicadores de la bondad del refinamiento; en la Tabla 11.3 se muestra una selección de distancias y ángulos de enlace en estos materiales.

Tabla 11.2

Constantes de red, volumen y ortorrómbicidad [$d = 200 (a-b)/(a+b)$], junto con algunos factores indicadores de la bondad del refinamiento para los materiales iniciales $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$ ($0.1 \leq x \leq 0.5$) de estructura T/O a temperatura ambiente. Las desviaciones estándar aparecen entre paréntesis como errores de la última cifra significativa.

x	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	d	$R_{wp}/R_B/R_F$	χ^2
0.1	5.3536(2)	5.4066(3)	13.1325(6)	380.11(5)	0.98(1)	8.4 / 4.6 / 3.5	2.4
0.2	5.3501(3)	5.4086(3)	13.1140(6)	379.47(5)	1.09(1)	8.5 / 4.8 / 3.5	2.3
0.3	5.3482(2)	5.4117(3)	13.0986(6)	379.10(5)	1.18(1)	8.2 / 4.9 / 3.5	2.1
0.4	5.3462(3)	5.4147(3)	13.0854(7)	378.80(5)	1.27(1)	8.3 / 4.7 / 3.4	2.1
0.5	5.3452(3)	5.4150(3)	13.0834(8)	378.69(5)	1.30(1)	9.2 / 6.3 / 4.0	3.1

Tabla 11.2 (continuación)

Parámetros estructurales de los materiales iniciales de estructura T/O $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$ ($0.1 \leq x \leq 0.5$) a temperatura ambiente. Las desviaciones estándar aparecen entre paréntesis como errores de la última cifra significativa. Los átomos de La y Nd se denotan por M.

x	y (M)	z (M)	z [O(1)]	y [O(2)]	z [O(2)]	Occ[O(1)]	Occ[O(2)]
0.1	0.0064(6)	0.3609(1)	0.0082(3)	-0.0358(5)	0.1841(3)	2.00(2)	2.00(2)
0.2	0.0070(6)	0.3609(1)	0.0089(3)	-0.0370(5)	0.1844(3)	1.99(2)	2.02(2)
0.3	0.0069(6)	0.3609(1)	0.0091(3)	-0.0393(5)	0.1844(3)	2.00(2)	1.99(2)
0.4	0.0074(6)	0.3609(1)	0.0089(3)	-0.0413(6)	0.1845(3)	1.99(2)	1.98(2)
0.5	0.0078(8)	0.3608(2)	0.0089(3)	-0.0406(6)	0.1836(3)	2.02(2)	1.96(3)

Tabla 11.3

Distancias interatómicas (Å) y ángulos de enlace ($^\circ$) calculados a partir de los datos de difracción de neutrones para los materiales iniciales $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$ a temperatura ambiente. El ángulo Cu-O(1)-Cu se denomina de "plegamiento" y el ángulo O(1)-Cu-O(1) de "tijera". Los átomos de La y Nd se denotan como M. Las distancias M-O(2) se recogen en el siguiente orden: una distancia interplanar a lo largo del eje c , dos distancias intraplanares iguales a lo largo del eje a y dos distancias intraplanares distintas (1) y (2) a lo largo del eje b .

X	Cu-O(1)	Cu-O(2)	Cu-O(1)-Cu	O(1)-Cu-O(1)	M-O(1)	M-O(2)
0.1	1.9052(2)×4	2.425(4)×2	173.5(2)	89.25(1)	2.582(3)×2 2.696(3)×2	2.333(4)×1 2.7459(9)×2 2.545(4)×1 2.990(4)×1
0.2	1.9056(3)×4	2.425(4)×2	172.9(2)	89.16(1)	2.574(2)×2 2.699(2)×2	2.328(2)×1 2.7453(9)×2 2.537(4)×1 3.002(4)×1
0.3	1.9059(3)×4	2.425(4)×2	172.8(2)	89.10(1)	2.574(3)×2 2.700(3)×2	2.324(4)×1 2.7445(9)×2 2.526(4)×1 3.015(4)×1
0.4	1.9059(3)×4	2.425(4)×2	172.9(2)	89.06(1)	2.572(3)×2 2.695(3)×2	2.323(5)×1 2.7445(9)×2 2.515(4)×1 3.030(4)×1
0.5	1.9058(3)×4	2.412(5)×2	172.9(2)	89.04(1)	2.577(4)×4 2.694(4)×4	2.333(5)×1 2.741(1)×2 2.513(5)×1 3.026(5)×1

Por otra parte, las posiciones de los átomos de oxígeno en los materiales oxidados $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_{4+y}$ se ha refinado empleando como modelo inicial el usado previamente para describir la fase *LTO* del sistema oxidado $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+y}$. Este modelo se basa en el propuesto por Chaillout y col. para refinar la estructura del material oxidado $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ ^{31,32}. El oxígeno extra O(4), localizado en la posición intersticial ($\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, z; z \sim \frac{1}{4}$), desplaza algunos de los átomos O(2) vecinos hacia los sitios O(3) (Tabla 11.1). El refinamiento Rietveld se inició con las posiciones O(4) y O(3) vacías y el sitio O(2) completamente ocupado. Después de algunos ciclos, y en base a la evolución experimentada por los valores refinados de los factores de ocupación, se impusieron ciertas condiciones al refinamiento con objeto de obtener valores físicamente razonables, tanto para las ocupaciones de los sitios de los oxígenos como para los correspondientes factores térmicos isotrópicos; dichas condiciones son: $\text{OccO}(3)=3 \times \text{OccO}(4)$, $\text{OccO}(2)+\text{OccO}(3)=2$ y $B_{\text{eq}}\text{O}(2)=B_{\text{eq}}\text{O}(3)=B_{\text{eq}}\text{O}(4)$. Una vez alcanzada la convergencia del refinamiento, la cantidad de oxígeno intersticial viene dada por el factor de ocupación resultante del sitio O(4). Como ejemplo representativo de los resultados gráficos de los refinamientos, en la Figura 11.5 se muestran los correspondientes a los materiales oxidados $\text{La}_{1.9}\text{Nd}_{0.1}\text{CuO}_{4+y}$ y $\text{La}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}\text{CuO}_{4+y}$. En la Tabla 11.4 se recogen los parámetros estructurales finales y algunos indicadores estándar de la bondad de los refinamientos; en la Tabla 11.5 se muestran algunos ángulos y distancias de enlace seleccionados.

Tabla 11.4

Constantes de red, volumen y ortorrombicidad [$d = 200(a-b)/(a+b)$], junto con algunos factores indicadores de la bondad del refinamiento para los materiales oxidados $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_{4+y}$ ($0.1 \leq x \leq 0.5$) a temperatura ambiente. Las desviaciones estándar aparecen entre paréntesis como errores de la última cifra significativa.

x	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	d	$R_w / R_B / R_F$	χ^2
0.1	5.3465(3)	5.3938(3)	13.1927(7)	380.45(5)	0.88(1)	8.6 / 6.4 / 5.6	2.4
0.2	5.3436(3)	5.3909(3)	13.1724(9)	379.45(5)	0.88(1)	9.0 / 6.3 / 5.4	2.9
0.3	5.3401(2)	5.3906(3)	13.1599(7)	378.82(5)	0.94(1)	8.3 / 6.4 / 5.7	2.5
0.4	5.3380(3)	5.3884(3)	13.1267(7)	377.57(5)	0.94(1)	8.0 / 6.3 / 5.3	2.3
0.5	5.3439(3)	5.3915(3)	13.0996(7)	377.42(5)	0.89(1)	7.5 / 4.9 / 3.4	2.1

Tabla 11.4 (continuación)

Parámetros estructurales de los materiales oxidados $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_{4+y}$ ($0.1 \leq x \leq 0.5$) a temperatura ambiente. Las desviaciones estándar aparecen entre paréntesis como errores de la última cifra significativa. Los átomos de La y Nd se denotan por M.

x	y (M)	z(M)	z[O(1)]	y[O(2)]	z[O(2)]	Occ[O(2)]	x[O(3)]	y[O(3)]	z[O(3)]	Occ[O(3)]	z[O(4)]	Occ[O(4)]
0.1	-0.001(1)	0.3598(2)	0.0055(5)	-0.019(1)	0.1828(4)	1.67(1)	0.041(5)	0.094(5)	0.179(3)	0.33(1)	0.266(5)	0.11(1)
0.2	-0.001(1)	0.3595(2)	0.0046(7)	-0.020(1)	0.1831(4)	1.74(1)	0.054(7)	0.088(8)	0.179(5)	0.26(1)	0.261(9)	0.09(1)
0.3	-0.001(1)	0.3595(2)	0.0046(6)	-0.019(2)	0.1825(4)	1.66(1)	0.050(5)	0.096(6)	0.179(3)	0.33(1)	0.263(6)	0.11(1)
0.4	-0.001(1)	0.3598(2)	0.0062(5)	-0.022(1)	0.1834(4)	1.69(1)	0.044(6)	0.096(5)	0.176(3)	0.31(1)	0.262(7)	0.10(1)
0.5	0.003(1)	0.3604(2)	0.0076(4)	-0.034(1)	0.1842(4)	1.82(1)	0.055(8)	0.110(9)	0.182(6)	0.18(1)	0.263(9)	0.06(1)

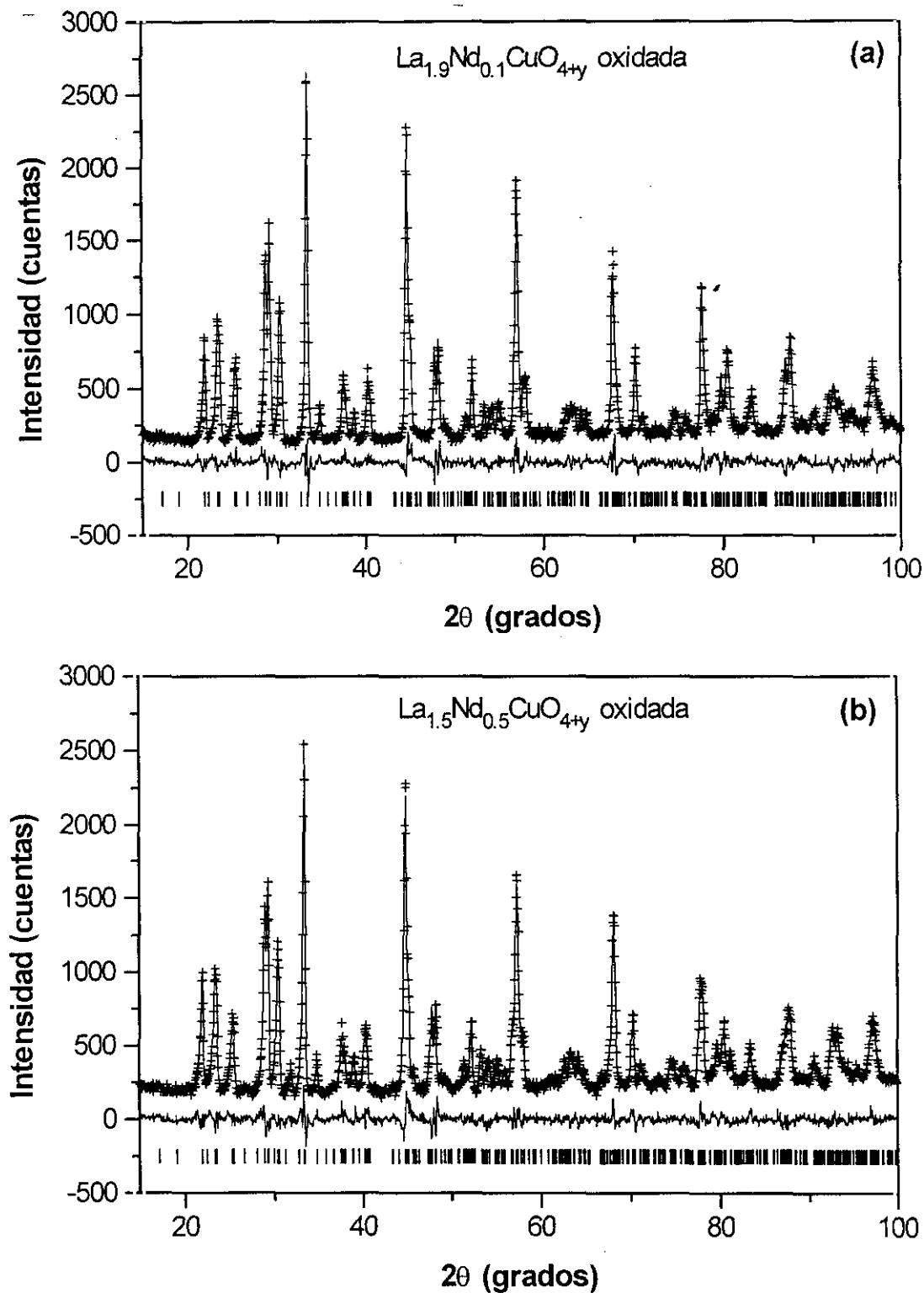
Tabla 11.5

Distancias interatómicas (Å) y ángulos de enlace ($^\circ$) calculados a partir de los datos de difracción de neutrones para los materiales oxidados $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_{4+y}$ ($0.1 \leq x \leq 0.5$) a temperatura ambiente. El ángulo Cu-O(1)-Cu se denomina de "plegamiento" y el ángulo O(1)-Cu-O(1) de "tijera". Los átomos de La y Nd se denotan como M. Las distancias M-O(2) se recogen en el siguiente orden: una distancia interplanar a lo largo del eje c, dos distancias intraplanares iguales a lo largo del eje a y dos distancias intraplanares distintas (1) y (2) a lo largo del eje b.

x	Cu-O(1)	Cu-O(2)	Cu-O(1)-Cu	O(1)-Cu-O(1)	M-O(1)	M-O(2)
0.1	1.9000(3)×4	2.408(5)×2	175.9(3)	89.41(1)	2.597(6)×2 2.705(6)×2	2.342(6)×1 2.733(1)×2 2.660(9)×1 2.847(9)×1
0.2	1.8986(3)×4	2.414(5)×2	176.3(3)	89.44(1)	2.604(6)×2 2.695(6)×2	2.326(6)×1 2.732(1)×2 2.648(8)×1 2.859(8)×1
0.3	1.8979(3)×4	2.404(5)×2	176.3(3)	89.40(1)	2.606(7)×2 2.693(7)×2	2.331(6)×1 2.729(1)×2 2.655(9)×1 2.848(9)×1
0.4	1.8979(3)×4	2.412(5)×2	175.1(3)	89.36(1)	2.585(6)×2 2.701(6)×2	2.318(6)×1 2.731(1)×2 2.643(9)×1 2.864(9)×1
0.5	1.9004(3)×4	2.419(5)×2	174.0(2)	89.34(1)	2.576(5)×2 2.697(5)×2	2.317(6)×1 2.740(1)×2 2.565(6)×1 2.952(6)×1

Figura 11.5

Resultados gráficos de los refinamientos de los diagramas de difracción de neutrones de polvo obtenidos a temperatura ambiente de los materiales de estructura T/O $\text{La}_{1.9}\text{Nd}_{0.1}\text{CuO}_{4+y}$ (a) y $\text{La}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}\text{CuO}_{4+y}$ (b) oxidados químicamente. Se muestran los difractogramas experimental y calculado junto con su diferencia.



Influencia del dopaje con Nd en la evolución estructural de los materiales iniciales $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$ ($x \leq 0.5$) desde la fase T/O hasta la fase T'

En la serie $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$ la estructura se transforma de la fase T/O a la fase T' cuando el grado de sustitución de La^{3+} por Nd^{3+} supera el valor $x \sim 0.5$ ^{5-9,23-25}. Sin embargo, existe cierta controversia en relación con los dominios de estabilidad de dichas fases, los cuales dependen en gran medida de las condiciones de síntesis y de recocido empleadas. De hecho, se ha propuesto la existencia de otras fases de estructuras diferentes de la T/O y la T' en el diagrama de fases de estos materiales (Figura 11.1). Así, se ha descrito⁷⁻⁹ la aparición de la denominada fase T'' en torno al rango de composición $x \sim 0.5$, cuya estructura sería similar a la fase T' aunque con unos parámetros reticulares ligeramente más grandes; también se ha apuntado⁵ la formación de una fase metaestable correspondiente al tipo estructural T^* para $x \sim 1$. Esto revela que el diagrama de fases de este sistema es considerablemente más complejo de lo que se podría pensar en principio.

Teniendo en cuenta esta diversidad de resultados, se trata en primer lugar de realizar un análisis minucioso de la influencia de un dopaje creciente de Nd en las características estructurales de la fase T/O de los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$ ($x \leq 0.5$). Los efectos de la sustitución gradual del La^{3+} por Nd^{3+} , un dopante con la misma carga pero de menor tamaño, se observan claramente en la evolución de los parámetros de red, de la distorsión ortorrómbica y del volumen de la celda (Tabla 11.2, Figura 11.6): el parámetro a se contrae mientras que el parámetro b se expande, lo que supone un aumento significativo de la distorsión ortorrómbica de los materiales; simultáneamente, se produce un acortamiento del parámetro c , lo que justifica la disminución neta observada en el volumen de la celda.

Sin embargo, estas modificaciones son el reflejo de cambios estructurales más profundos y mucho más relevantes: aquéllos que se producen en los planos CuO_2 y $[\text{La/Nd}]\text{O}$ (en adelante denotado por MO).

Así, en los planos CuO_2 la distancia de enlace Cu-O(1) experimenta una elongación, mientras que los ángulos de “plegamiento” O(1)-Cu-O(1) (relacionado con la planaridad de la capa) y de “tijera” Cu-O(1)-Cu (relacionado con la regularidad de la red cuadrada) difieren cada vez más de 180° y de 90° , respectivamente (Figura 11.7).

En cuanto a los planos MO, los valores de las dos distancias intraplanares M-O(2) a lo largo del eje b divergen progresivamente (la mayor aumenta y la menor disminuye) del valor de las dos distancias iguales a lo largo del eje a (Figura 11.8). Por otra parte, el análisis de la modificación de las distancias entre los planos MO, tanto en los bloques $|\text{MO-MO}|$ como en los bloques $\text{MO}|\text{CuO}_2|\text{MO}$, aporta información de gran interés.

Figura 11.6

Variación de los parámetros reticulares a y b (a) y c (b) a temperatura ambiente frente a x , para los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_{4(+y)}$ ($0.1 \leq x \leq 0.5$) iniciales y oxidados. Las líneas son guías visuales.

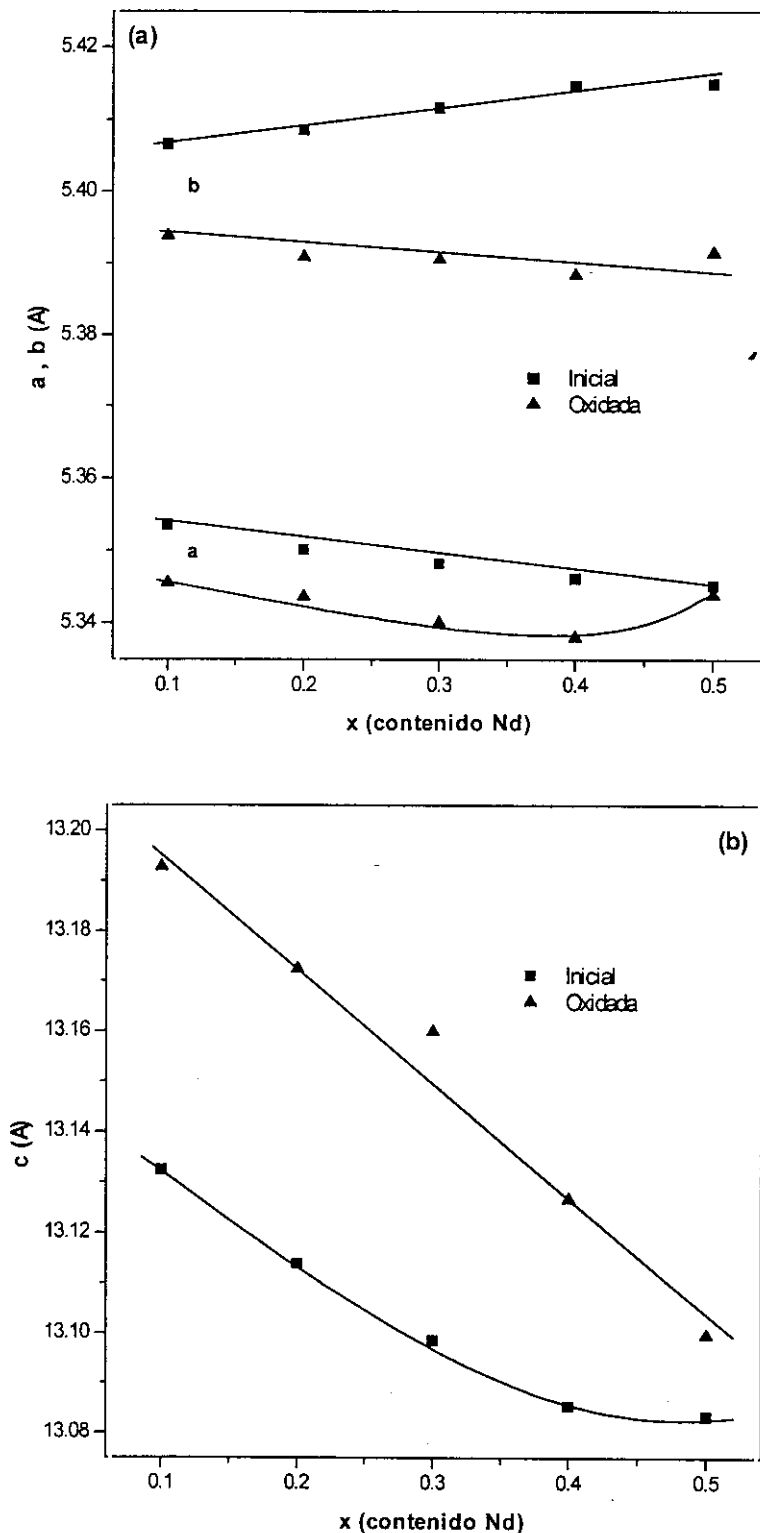


Figura 11.7

Evolución de la distancia de enlace Cu-O(1) (a), del ángulo de "plegamiento" (b) y del ángulo de "tijera" (c) frente al contenido de Nd a temperatura ambiente para los materiales $La_{2-x}Nd_xCuO_{4(+y)}$ iniciales y oxidados. Las líneas son guías visuales.

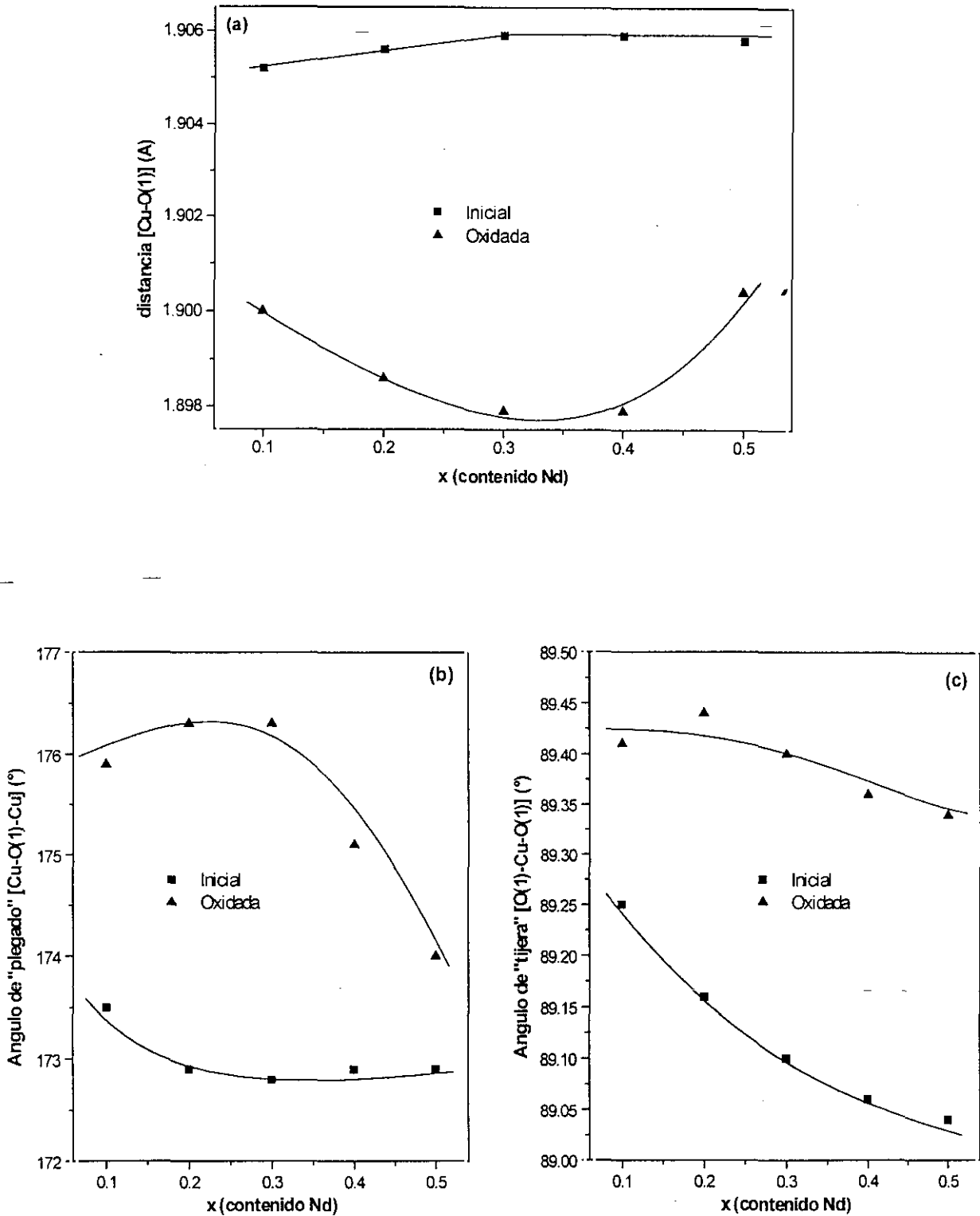
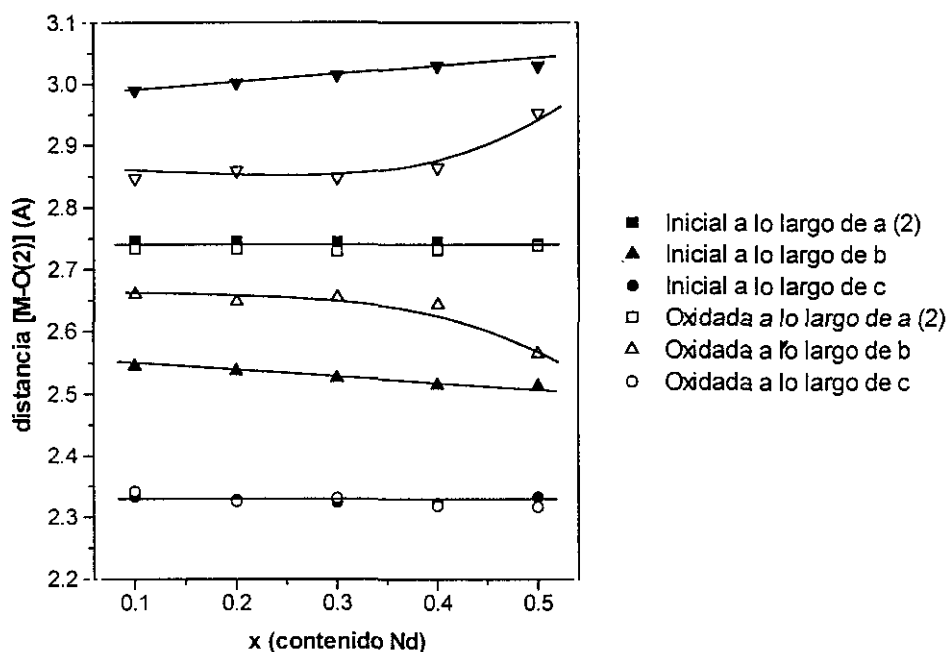


Figura 11.8

Evolución de las distancias de enlace M-O(2) frente al contenido de Nd a temperatura ambiente para los materiales LTO iniciales y oxidados $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_{4+y}$ ($0.1 \leq x \leq 0.5$). Las distancias M-O(2) son: una distancia interplanar a lo largo del eje c , dos distancias intraplanares iguales a lo largo del eje a y dos distancias intraplanares distintas (1) y (2) a lo largo del eje b . Las líneas son guías visuales.



En primer lugar, es posible observar una aproximación de los planos MO adyacentes a medida que aumenta el dopaje con Nd. Esta tendencia se pone de manifiesto en el acortamiento de las proyecciones en el eje c de las distancias entre los átomos M y entre los átomos O(2) en el bloque $|\text{MO-MO}|$ (Figuras 11.9.a y 11.10.a). Asimismo, los planos MO no consecutivos se aproximan, como se deduce de la contracción progresiva de las proyecciones en el eje c de las distancias entre los átomos M y entre los átomos O(2) pertenecientes a los dos planos MO del bloque $\text{MO}|\text{CuO}_2|\text{MO}$ (Figuras 11.9.b y 11.10.b).

Este conjunto de transformaciones tienen como resultado global una contracción del parámetro c a lo largo de la serie $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$ ($x \leq 0.5$), lo que confirma las suposiciones establecidas en capítulos anteriores en cuanto a la influencia que ejercen la carga y el tamaño del dopante en la evolución de la estructura de tipo T/O .

Así, en el caso de los sistemas $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ dopados con Sr^{2+} o Ba^{2+} , donde el tamaño del dopante es mayor y la carga menor que los del La^{3+} , se observa una expansión del eje c según aumenta el nivel de dopaje, ya que se produce una separación tanto de los planos MO adyacentes como de los planos MO no consecutivos (Figuras 8.11 y 8.12). Por el contrario, en el sistema $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$, donde el efecto de la carga no está presente y el

tamaño del Nd^{3+} es menor que el del La^{3+} , se produce una contracción neta de la estructura a lo largo de la dirección c : tanto los planos MO consecutivos como los no adyacentes se aproximan (Figuras 11.9 y 11.10). Teniendo esto en cuenta, la clave para separar los efectos de la carga y el tamaño del dopante la proporciona el análisis de la evolución estructural en la serie $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_4$, donde tanto el tamaño como la carga del dopante son menores que los del La^{3+} . De estas características del Ca^{2+} es de esperar que el comportamiento del sistema sea "intermedio" entre los de $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ ($\text{M} = \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$) y $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$. De hecho, según aumenta el grado de sustitución de La^{3+} por Ca^{2+} en los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_4$ se produce una separación de los planos MO no consecutivos, mientras que en el bloque $|\text{MO-MO}|$ los átomos M de los planos adyacentes se aproximan y las distancias interplanares $\text{O}(2)\text{-O}(2)$ aumentan (Figuras 10.9 y 10.10). El balance global de estas modificaciones se traduce en un alargamiento neto del parámetro c aunque, si sólo se atendiera al tamaño del dopante, sería predecible una contracción de dicho eje; por tanto, la expansión del parámetro c debe estar inducida, en este caso, por el efecto de la carga.

Figura 11.9

(a) Proyección sobre el eje c de la distancia M-M (átomos M pertenecientes a los dos planos MO consecutivos del bloque $|\text{MO-MO}|$) y (b) Proyección sobre el eje c de la distancia M-M (átomos M pertenecientes a los dos planos MO no consecutivos del bloque $\text{MO}|\text{CuO}_2|\text{MO}$) frente al contenido de Nd para los materiales iniciales y oxidados $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_{4+(y)}$. Las líneas son guías visuales.

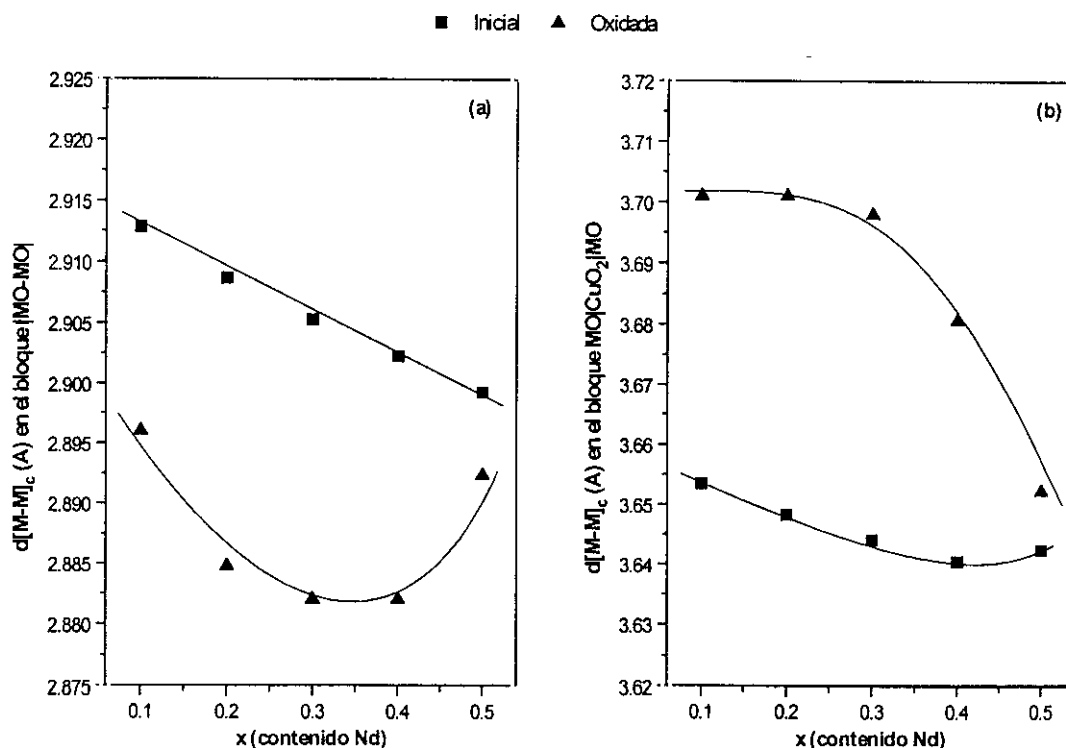
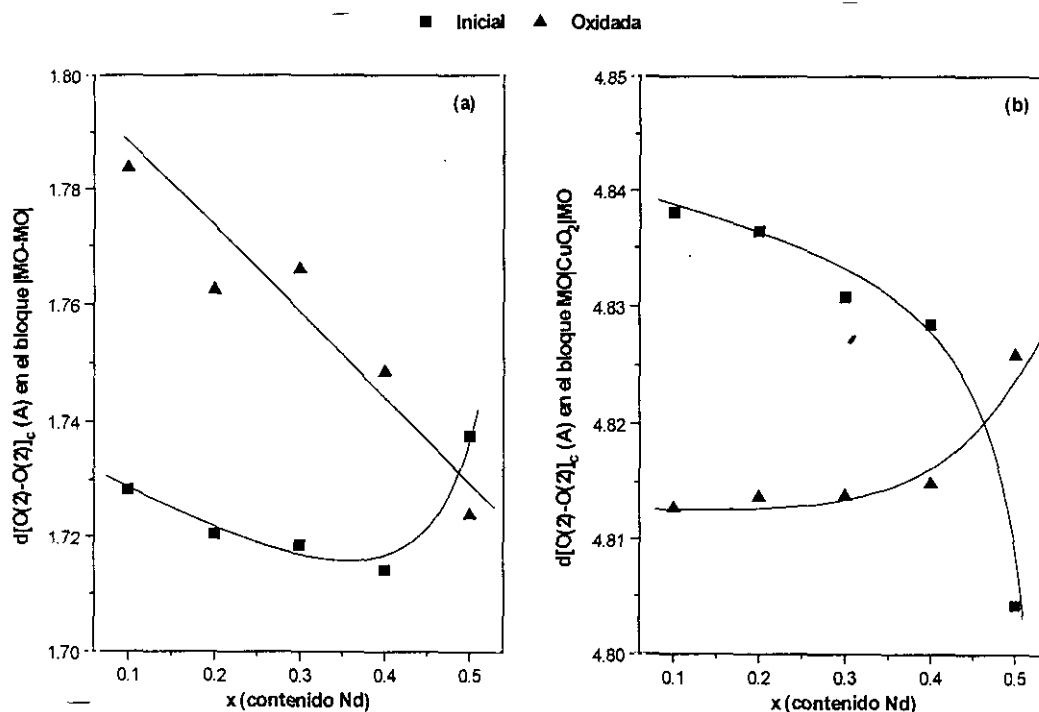


Figura 11.10

(a) Proyección sobre el eje c de la distancia $\text{O}(2)\text{-O}(2)$ (átomos $\text{O}(2)$ pertenecientes a los dos planos MO consecutivos del bloque $|\text{MO-MO}|$) y (b) Proyección sobre el eje c de la distancia $\text{O}(2)\text{-O}(2)$ (átomos $\text{O}(2)$ pertenecientes a los dos planos MO no consecutivos del bloque $\text{MO}|\text{CuO}_2|\text{MO}$) frente al contenido de Nd para los materiales iniciales y oxidados $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_{4(+y)}$. Las líneas son guías visuales.



De estos diferentes comportamientos se puede concluir que un dopante de menor tamaño que el La^{3+} , como Ca^{2+} o Nd^{3+} , provoca la aproximación de los átomos M de los dos planos MO consecutivos en el bloque $|\text{MO-MO}|$, mientras que un dopante de mayor tamaño, como Sr^{2+} o Ba^{2+} , induce la separación de dichos átomos. Por otra parte, si la carga del dopante es menor que la del La^{3+} , casos de las sustituciones con Ca^{2+} , Sr^{2+} o Ba^{2+} , se observa la separación de los átomos $\text{O}(2)$ de los planos MO adyacentes, mientras que cuando no existe el efecto de la carga, como en el caso del Nd^{3+} , la distancia interplanar $\text{O}(2)\text{-O}(2)$ disminuye. En relación con el bloque $\text{MO}|\text{CuO}_2|\text{MO}$, mientras que la distancia $\text{O}(2)\text{-O}(2)$ no se modifica significativamente con el dopaje, se ha observado que los átomos M pertenecientes a los dos planos MO no consecutivos se alejan según aumenta el grado de sustitución en los materiales $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ ($\text{M} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$). Puesto que dicha separación se produce independientemente del tamaño que tenga el dopante, debe estar inducida por el efecto de la carga. Esta hipótesis se confirma al observar que las distancias M-M y $\text{O}(2)\text{-O}(2)$ entre dos planos MO no adyacentes disminuyen al aumentar el grado de dopaje en el sistema $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$, donde no existe el efecto de la carga del dopante.

Por tanto, en la estructura T/O la separación entre los planos MO consecutivos está controlada tanto por el tamaño como por la carga del dopante, mientras que la separación entre dos planos MO no consecutivos únicamente está controlada por la carga.

Los cambios estructurales inducidos por el dopaje con Nd^{3+} son pues, en muchos aspectos, opuestos a los que provoca la sustitución análoga de La^{3+} por Ca^{2+} , Sr^{2+} o Ba^{2+} . Así, mientras los mencionados alcalinotérreos estabilizan la fase T/O , la transformación que sufre dicha estructura al aumentar el contenido de Nd^{3+} evidencia su progresiva desestabilización, produciéndose, a partir de cierto nivel de dopaje, la transición $T/O \Rightarrow T' (T'')$.

De hecho, el material $\text{La}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}\text{CuO}_4$ presenta la estructura de la fase T/O o de la fase $T' (T'')$, según las condiciones de síntesis empleadas. La existencia de la fase T'' fue propuesta por Goodenough y col.⁷⁻⁹ para justificar la mayor longitud de los parámetros de red del material $\text{La}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}\text{CuO}_4$ respecto de lo que cabría esperar para una fase de estructura T' convencional. La fase T'' se ha venido considerando como una fase de estructura T' que poseyera algún tipo de orden del La y el Nd. Sin embargo, puesto que el ordenamiento de los lantánidos no ha sido observado experimentalmente, es posible proponer otros modelos estructurales que contemplen y justifiquen las peculiaridades de esta fase.

Ganguly y Rao³³ han interpretado la transición de fase $T/O \Rightarrow T'$ como resultado de la competencia existente entre los iones M y Cu para enlazarse con los oxígenos apicales O(2) en la unión Cu-O(2)-M. En el sistema $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$ el ión Nd^{3+} , de menor tamaño que el La^{3+} , presenta un potencial iónico mayor. Por ello, el enlace Cu-O(2) en los materiales dopados podría alargarse respecto al del La_2CuO_4 , favoreciendo la reducción del número de coordinación del Cu^{2+} y la transformación de su entorno octaédrico en cuadrado plano. Por otra parte, Bringley y col.⁵ consideran que la fuerza causante de la transición se origina en los planos MO. La sustitución progresiva de La^{3+} por Nd^{3+} haría necesaria la optimización de las distancias M-O(2), más cortas en la estructura T' que en la T/O . No obstante, la transformación de los planos MO de tipo cloruro sódico en capas M-O₂ de tipo fluorita daría lugar a contactos O(2)-O(2) mucho más próximos, lo que provocaría una expansión de la capa fluorita para disminuir la repulsión aniónica. Esta expansión también afectaría a los planos CuO_2 , ya que la distancia intraplano Cu-O(1) debería elongarse para ajustarse a la periodicidad de las capas M-O₂.

Estas dos hipótesis sobre el posible mecanismo de la transición $T/O \Rightarrow T'$ justifican las características estructurales de las fases T/O y $T' (T'')$. De hecho, como se deduce de los estudios recogidos en el siguiente capítulo, en la estructura T'' del material $\text{La}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}\text{CuO}_{4-y}$ las distancias $\text{Cu-O}(2)=3.7019(1)\text{Å}\times 8$, $\text{M-O}(2)=2.3645(7)\text{Å}\times 4$ y $\text{Cu-O}(1)=1.9956(1)\text{Å}\times 4$

(Tabla 12.4) son, respectivamente, más larga, más corta y más larga que las observadas en la estructura T/O del $\text{La}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}\text{CuO}_4$: $\text{Cu-O}(2) = 2.412(5)\text{Å} \times 2$, $\text{M-O}(2)_{\text{promedio}} = 2.755(5)\text{Å} \times 4$ (distancias intraplanares a lo largo de a y b) y $\text{Cu-O}(1) = 1.9058(3)\text{Å} \times 4$ (Tabla 11.3). Sin embargo, aunque las características diferenciales de estas dos fases podrían ser el resultado de cualquiera de estos procesos de transformación, en el presente análisis de la evolución de la estructura T/O a lo largo de la serie $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$ ($x \leq 0.5$) al aumentar el dopaje con Nd^{3+} , no se detecta ni una progresiva elongación de las distancias de enlace $\text{Cu-O}(2)$, esperable si la transición se produjera según el mecanismo propuesto por Ganguly y Rao³³ (Tabla 11.3), ni un acortamiento gradual importante de la distancia *promedio* $\text{M-O}(2)$, esperable si la transición se produjera a través del mecanismo descrito por Bringley y col.⁵ (Tabla 11.3, Figura 11.8).

Relaciones entre los dopajes con Nd y oxígeno intersticial, la estructura y las propiedades superconductoras en los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_{4+y}$ ($x \leq 0.5$) oxidados químicamente

Por tanto, la sustitución gradual de La^{3+} por Nd^{3+} en la serie $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$ desestabiliza la estructura T/O , ya que este tipo de dopaje incrementa el desajuste de las longitudes de enlace en la interfase $\text{CuO}_2 | \text{MO}$ ⁸. Como ya se ha comentado en repetidas ocasiones, el ajuste entre los bloques de tipo perovskita y los planos de tipo cloruro sódico y en consecuencia la estabilización de la estructura T/O , se favorece mediante la sustitución parcial del La^{3+} por Ca^{2+} , Sr^{2+} o Ba^{2+} : la menor carga y/o el mayor radio de estos iones hacen posible la relajación de la tensión de los planos MO y la eliminación de electrones antienlazantes de las capas CuO_2 , reduciendo su compresión y transformándolas en superconductoras. Por otro lado, en este estudio se ha comprobado que mediante la inserción de oxígeno extra en los materiales $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ ($\text{M} = \text{Ca}^{2+}$, Sr^{2+} , Ba^{2+}) también se consigue un alivio efectivo de la distorsión interna de la estructura T/O , reduciendo la distorsión de los planos MO y CuO_2 y aumentando la densidad de portadores de carga positivos. Como continuación de dichas investigaciones, seguidamente se analiza la influencia del oxígeno intersticial en la estructura y las propiedades físicas de la fase T/O de los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$ ($x \leq 0.5$).

La inspección de las constantes de red proporciona la primera evidencia de los cambios inducidos por la inserción de oxígeno extra en la estructura de estos materiales. Respecto a los materiales iniciales, en los materiales oxidados se observa la contracción de las dimensiones del plano basal, que resulta en una disminución de la distorsión ortorrómbica, y la elongación del eje c (Tabla 11.4, Figura 11.6). No obstante, si se pretende correlacionar las características estructurales con las propiedades superconductoras, las modificaciones más importantes a considerar son las que afectan directamente a los planos CuO_2 y MO .

En cuanto a las capas CuO_2 , las distancias $\text{Cu-O}(1)$ muestran un acortamiento significativo, mientras que las distorsiones de los ángulos de “plegamiento” y de “tijera” experimentan una reducción considerable, siendo los cambios menos pronunciados en los materiales oxidados de composición $x > 0.3$ (Tabla 11.5, Figura 11.7).

Por otra parte, la presencia del oxígeno intersticial entre dos planos MO consecutivos hace que los valores de las distancias intraplanares $\text{M-O}(2)$ a lo largo del eje b se aproximen a los valores de las dos distancias iguales a lo largo del eje a , con lo que se reduce la distorsión de los planos MO (Tabla 11.5, Figura 11.8).

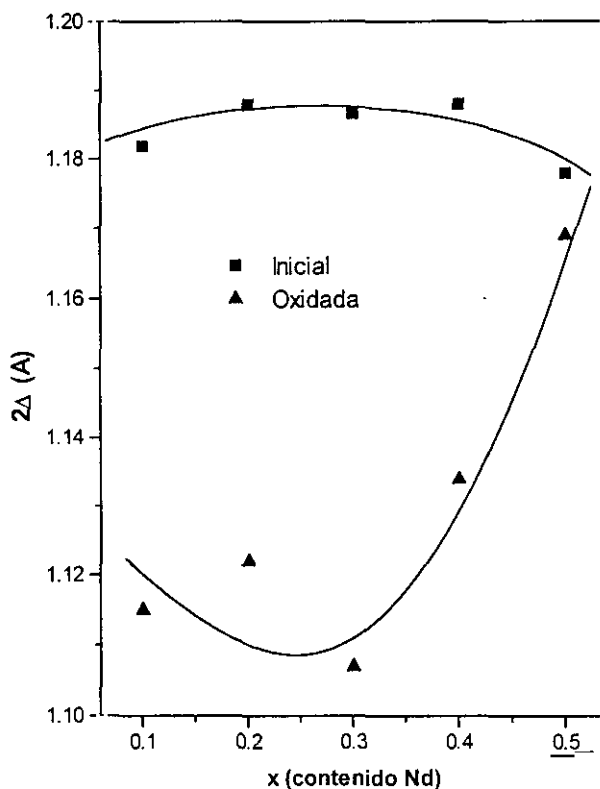
Es también posible observar el alivio de la distorsión estructural consecuencia de la introducción del oxígeno extra en la transformación que experimentan los bloques $|\text{MO-MO}|$ y los bloques $\text{MO}|\text{CuO}_2|\text{MO}$. Entre los dos planos MO consecutivos del bloque $|\text{MO-MO}|$ se produce una aproximación relativa de los átomos M, mientras que los átomos $\text{O}(2)$ se alejan (Figuras 11.9.a y 11.10.a). Entre los dos planos MO no adyacentes del bloque $\text{MO}|\text{CuO}_2|\text{MO}$, las distancias que separan los átomos M aumentan, no modificándose sustancialmente las distancias análogas $\text{O}(2)\text{-O}(2)$ (Figuras 11.9.b y 11.10.b).

Además, como en los sistemas $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4+y}$, la distorsión del plano MO respecto de un plano ideal de tipo cloruro sódico puede estimarse mediante el parámetro Δ , definido como la proyección en el eje c de la distancia $\text{M-O}(2)$ en el plano MO. El valor de Δ en todos los materiales iniciales $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$ es alto y prácticamente constante, lo que indica que los planos MO están tan distorsionados que el aumento del contenido de Nd no incrementa de forma apreciable dicha distorsión. Por el contrario, el valor de Δ estimado para los materiales oxidados es mucho menor, lo que sugiere que el oxígeno intersticial relaja considerablemente la tensión de los planos MO (Figura 11.11). No obstante, el alivio de las distorsiones de los planos MO es menos eficaz a medida que aumenta el contenido de Nd, probablemente debido a que en ese sentido se produce también una disminución de la cantidad de oxígeno insertado.

Según se ha demostrado en los estudios previos de oxidación química de los sistemas $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4+y}$ ($\text{M} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$), tanto la disminución de la distancia de enlace $\text{Cu-O}(1)$ como la relajación de las distorsiones de los planos CuO_2 y MO en los materiales oxidados $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_{4+y}$ son indicativos de la eficacia del dopaje con huecos introducido por el oxígeno intersticial. En realidad, la cantidad de oxígeno extra insertada en estos compuestos ejerce una influencia directa en la extensión de las modificaciones estructurales, la aparición de la transición al estado superconductor y la temperatura a la que se produce dicha transición.

Figura 11.11

Valores de 2Δ frente al contenido de Nd a temperatura ambiente para los materiales iniciales y oxidados $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_{4+y}$. Las líneas son guías visuales.



En este punto, conviene recordar que, mientras el exceso de oxígeno de los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_{4+y}$ ($x \leq 0.3$) es $y \sim 0.09$, el contenido de oxígeno extra disminuye notoriamente para mayores grados de sustitución con Nd: así, para el material $\text{La}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}\text{CuO}_{4+y}$ el oxígeno intersticial es $y \sim 0.04$ (Figura 11.2). El efecto de la disminución del contenido de oxígeno extra en las características estructurales se refleja en la menor *contracción de la distancia Cu-O(1)* y en el *alivio menos eficaz de las distorsiones de los planos CuO_2 y MO* para los materiales de composición $x > 0.3$ (Figuras 11.7-11.11). En relación con las propiedades físicas, el oxígeno extra insertado transforma todos estos materiales en superconductores, a excepción del material $\text{La}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}\text{CuO}_{4.04}$, disminuyendo T_c al aumentar el contenido de Nd. En los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_{4+y}$ ($x > 0.3$) este comportamiento puede justificarse, puesto que presentan menores contenidos de oxígeno extra y mayores grados de distorsión. Sin embargo, la disminución de T_c en función de x en los materiales de $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_{4+y}$ ($x \leq 0.3$) no puede interpretarse de la misma forma, ya que el exceso de oxígeno y el grado de distorsión para todos estos materiales son semejantes.

En la serie de materiales dopados con Sr^{2+} $\text{La}_{2-x-z}\text{Nd}_x\text{Sr}_z\text{CuO}_4$ ($z = \text{cte}$)³⁴ y en los oxidados electroquímicamente $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_{4.08}$ ²⁵, se ha observado una disminución análoga de T_c . Esta tendencia se ha atribuido a la reducción del volumen de la celda unidad al aumentar el dopaje con Nd, de manera análoga a lo que sucede en las fases de Chevrel LnMo_6Se_8 ³⁵. También se ha señalado el mayor potencial iónico del Nd^{3+} respecto al La^{3+} como posible causa del descenso gradual de T_c al aumentar x , ya que esto podría provocar la formación de defectos en los que el Nd^{3+} estaría rodeado de ocho átomos de oxígeno mientras que algunos Cu^{2+} presentarían índices de coordinación menores de seis, lo que afectaría negativamente a las propiedades superconductoras de estos materiales²⁵.

En cualquier caso, la cantidad de oxígeno insertado en los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_{4+y}$ ($x \leq 0.5$) de estructura T/O sigue la misma tendencia decreciente para niveles crecientes de dopante que en los materiales $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4+y}$ ($x \leq 0.15$) y, además, causa modificaciones similares a las observadas en dichos sistemas. Sin embargo, a pesar de las analogías, existen importantes diferencias asociadas a las peculiaridades estructurales de cada serie de compuestos que condicionan su capacidad para incorporar oxígeno extra.

Así, en el caso de los materiales dopados con Ca^{2+} o Sr^{2+} , un valor de Δ constante en todas las muestras oxidadas puede indicar que mediante la inserción de oxígeno se alcanza un grado de distorsión "óptimo", lo que justificaría que los materiales con bajo dopaje y altamente distorsionados incorporen mayor cantidad de oxígeno extra que las muestras con mayor dopaje y menos distorsionadas. Por otra parte, los cambios inducidos por el oxígeno intersticial en los compuestos sustituidos con Ba^{2+} no se acomodan tan fácilmente en la estructura debido al mayor tamaño de este dopante. Entonces, la inserción de oxígeno se hace progresivamente más difícil a medida que aumenta el contenido de Ba^{2+} , siendo el efecto de su mayor tamaño el responsable del descenso gradual de la cantidad de oxígeno insertada. Finalmente, a lo largo de la serie $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_{4+y}$, ni la consecución de un valor "óptimo" de Δ , ni el efecto del tamaño del dopante parecen ser los condicionantes estructurales que controlan la inserción de oxígeno. Más bien, la progresiva contracción del eje c según aumenta el nivel de dopaje con Nd^{3+} podría ser la razón del creciente impedimento a la incorporación del oxígeno. De hecho, esta contracción se refleja principalmente en la aproximación de los planos MO consecutivos, entre los cuales se inserta el oxígeno intersticial y, en consecuencia, la cantidad de oxígeno extra que podría introducirse empleando las mismas condiciones experimentales disminuiría a medida que aumenta el contenido de Nd^{3+} del material.

La respuesta de los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$ ($x \leq 0.5$) de estructura T/O al proceso de oxidación química

es, en líneas generales, semejante a la observada en los materiales $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$, aunque existen aspectos dependientes del dopante que diferencian claramente el comportamiento de los distintos sistemas.

La presencia del oxígeno intersticial proporciona un mecanismo para aliviar la creciente distorsión interna observada en la estructura T/O de los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$ a medida que aumenta el grado de sustitución de La^{3+} por Nd^{3+} y, simultáneamente, introduce el dopaje con huecos necesario para la superconductividad.

El exceso de oxígeno se localiza en la posición intersticial $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, z; z \sim \frac{1}{4})$. La estequiometría de oxígeno estimada mediante análisis termogravimétrico coincide con la determinada mediante el refinamiento de los datos de difracción de neutrones.

La introducción de oxígeno extra provoca modificaciones estructurales en los planos CuO_2 , donde se observa un acortamiento significativo de la distancia de enlace $\text{Cu-O}(1)$ y un alivio considerable de las distorsiones de los ángulos de “plegamiento” y de “tijera”. Estos cambios indican que el dopaje con huecos resulta eficaz y que la estructura T/O se estabiliza a través de la relajación de la compresión de los planos CuO_2 . Asimismo, se inducen modificaciones estructurales en las capas MO , donde la convergencia de los valores de las dos distancias diferentes $\text{M-O}(2)$ a lo largo del eje b hacia los valores de las dos distancias iguales a lo largo del eje a , junto con la disminución del parámetro Δ , reflejan el alivio de la tensión de los planos MO .

Todos los materiales inicialmente semiconductores se transforman en superconductores mediante oxidación química, a excepción del material de composición $\text{La}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}\text{CuO}_{4.04}$; en este caso particular, el exceso de oxígeno insertado no es suficiente para inducir superconductividad. Las temperaturas de transición de los materiales oxidados disminuyen al aumentar el contenido de Nd^{3+} . En efecto, aunque los materiales oxidados de composición $x \leq 0.3$ presentan un exceso de oxígeno y un grado de distorsión prácticamente iguales, T_c disminuye al aumentar x . Esta disminución de T_c podría estar relacionada, bien con la reducción del volumen de la celda, bien con la formación de defectos en los que los iones Cu^{2+} presentarían una coordinación de oxígeno menor que la octaédrica. En cuanto a los materiales oxidados con dopaje $x > 0.3$, la pronunciada degradación de sus propiedades superconductoras puede justificarse, tanto por la disminución de la cantidad de oxígeno extra insertado, como por la mayor distorsión estructural observada a medida que aumenta el contenido de Nd^{3+} .

Finalmente, la capacidad para incorporar oxígeno extra de la estructura de la fase *T/O* de los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$ parece estar limitada por la contracción de la estructura a lo largo del eje *c* según aumenta el contenido de Nd^{3+} . Esta contracción gradual provoca la aproximación de los planos MO consecutivos, entre los cuales se inserta el oxígeno intersticial, lo que hace que el proceso de inserción sea progresivamente más difícil, como indica el hecho de que los materiales con mayor grado de sustitución de La^{3+} por Nd^{3+} presenten menores contenidos de oxígeno extra.

- ¹ V.B.Grande, H. Müller-Buschbaum y M. Schweizer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 428 (1977) 120
 - ² H. Müller-Buschbaum y W. Wollschläger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 414 (1975) 76
 - ³ V.M.Goldschmidt, T.Bath, G.Lundey W.Zachariasen, *Die Gesetze der Kristallchem.* 2 (1926)
 - ⁴ R.D. Shannon, *Acta Cryst. A* 32 (1976) 751
 - ⁵ J.F. Bringley, S.S. Trail y B.A. Scott, *J. Solid State Chem.* 86 (1990) 310
 - ⁶ J.F. Bringley, S.S. Trail y B.A. Scott, *J. Solid State Chem.* 88 (1990) 590
 - ⁷ A. Manthiram y J.B. Goodenough, *J. Solid State Chem.* 87 (1990) 402
 - ⁸ J.B. Goodenough y A. Manthiram, *J. Solid State Chem.* 88 (1990) 115
 - ⁹ A. Manthiram y J.B. Goodenough, *J. Solid State Chem.* 92 (1991) 231
 - ¹⁰ J.B. Bednorz y K.A. Müller, *Z. Phys. B* 64 (1986) 189
 - ¹¹ Y. Tokura, H. Takaji y S. Ushida, *Nature* 337 (1989) 345
 - ¹² J.B. Torrance, A. Bezingé, A.I. Nazzari, T.C. Huang y S.S. Parkin, *Phys. Rev. B* 40 (1989) 8872
 - ¹³ J.D. Axe, A.H. Moudén, D. Hohlwein, D.E. Cox, R.M. Mohanty, A.R. Moodenbaugh y Y. Xu, *Phys. Rev. Lett.* 62 (1989) 2751
 - ¹⁴ M.A. Subramanian, J. Gopalakrishnan, C.C. Torardi, T. Askew, R.B. Flippen, A.W. Sleight, J.J. Lin y S.J. Poon, *Science* 240 (1988) 495
 - ¹⁵ C.C. Torardi, M.A. Subramanian, J. Gopalakrishnan y A.W. Sleight, *Physica C* 158 (1989) 465
 - ¹⁶ J. Beille, B. Chevalier, G. Demazeau, F. Deslandes, P. LeJay y J. Provost, *Physica B+C* 146 (1987) 307
 - ¹⁷ J.C. Grenier, N. Lagueyte, A. Wattiaux, J.P. Doumerc, P. Dordor, J. Etourneau, M. Pouchard, J.B. Goodenough y J.S. Zhou, *Physica C* 202 (1992) 209
 - ¹⁸ R. Schöhlhorn y P. Rudolf, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* (1992) 1158
 - ¹⁹ B. Chevalier, A. Tressaud, B. Lépine, K. Amine, J.M. Dance, L. Lozano, E. Hickey y J. Etourneau, *Physica C* 167 (1990) 97
 - ²⁰ A. Tressaud, C. Robin, B. Chevalier, L. Lozano y J. Etourneau, *Physica C* 177 (1990) 330
 - ²¹ B. Dabrowski, Z. Wang, K. Rogacki, J.D. Jorgensen, R.L. Hitterman, J.L. Wagner, B. Hunter, P.G. Radaelli y D.G. Hinks, *Phys. Rev. Lett.* 76, 8 (1996) 1348
 - ²² A. Tressaud, B. Chevalier, C. Robin, E. Hickey y J. Etourneau, *Physica C* 185-189 (1992) 583
 - ²³ Y. Takeda, K. Yoshikawa, O. Yamamoto y M. Takano, *J. Solid State Chem.* 92 (1991) 241
 - ²⁴ F. Arrouy, A. Wattiaux, C. Cros, G. Demazeau, J.C. Grenier, M. Pouchard y J. Etourneau, *Physica C* 175 (1991) 342
 - ²⁵ F. Arrouy, A. Wattiaux, E. Marquestaut, C. Cros, G. Demazeau, J.C. Grenier y M. Pouchard, *J. Solid State Chem.* 115 (1995) 540
-

- ²⁶ M.K Crawford, R.L. Harlow, E.M.McCarron, N. Herron, W.E. Farneth, W.J. Donahue, B.A. Parkinson y J. Schirber, *J. Phys. Chem. Solids* 56, 10 (1995) 1459
- ²⁷ M. Vallet-Regí, E. García y J.M. González-Calbet, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1988) 775
- ²⁸ M. Pechini, U.S.P. 3 231 328/1966
- ²⁹ J.Als-Nielsen, N.H.Andersen, C.Broholm, K.N.Clausen y B.Lebech, *Risø Report: Risø-M-2720* (Risø National Laboratory, Roskilde, Denmark) (1988) 37
- ³⁰ J. Rodríguez-Carvajal, FULLPROF versión 2.5 Junio 1994, ILL
- ³¹ C. Chaillout, S.W. Cheong, Z. Fisk, M.S. Lehmann, M. Marezio, B. Morosin y J.E. Schirber, *Physica C* 158 (1989) 183
- ³² C. Chaillout, J. Chenavas, S.W. Cheong, Z. Fisk, M. Marezio, B. Morosin y J.E. Schirber, *Physica C* 170 (1990) 87
- ³³ P. Ganguly y C.N.R. Rao, *J. Solid State Chem.* 53 (1984) 193
- ³⁴ J.M. Tarascon, L.H. Greene, W. McKinnon y G.W. Hull, *Solid State Comm.* 63,6(1987)499
- ³⁵ M. Sergent, R. Chevrel, C. Rossel y O. Fisher, *J. Less-Common Metals* 58 (1978) 179

Capítulo duodécimo

Del comportamiento de los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$ con estructura T' frente a la oxidación química

La polémica en torno a los materiales de composición $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$ ($x \geq 0.5$)

Aunque los numerosos estudios realizados sobre el sistema $\text{La}_2\text{CuO}_4\text{-Nd}_2\text{CuO}_4$ coinciden en que los cupratos $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$ adoptan la estructura de la fase T/O , para las composiciones $0 \leq x \leq 0.4$, y la de la fase T' , cuando los grados de sustitución de La^{3+} por Nd^{3+} son $1.2 \leq x \leq 2$, existen desacuerdos en cuanto al diagrama de fases de esta disolución sólida en el rango intermedio de composición $0.5 \leq x \leq 1.1$ ^{1,2,3}.

Así, Bringley y col.¹ sugieren que el diagrama de fases en equilibrio del $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$, obtenido a 1323 K en aire, es un sistema binario simple en el que los materiales $0 \leq x \leq 0.4$ muestran la estructura T/O y los materiales $0.5 \leq x \leq 2$ presentan la estructura T' , separadas ambas regiones por una estrecha zona bifásica $T/O + T'$.

También Manthiram y Goodenough² han estudiado el diagrama de fases del sistema $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$ (Figura 12.1.a), realizando la síntesis mediante tratamiento en aire, a diferentes temperaturas, de precursores obtenidos por coprecipitación de hidróxidos y carbonatos. Dichos autores establecen que el campo de estabilidad de la fase T/O se extiende hacia valores crecientes de x al aumentar la temperatura de síntesis. Esto se debe a que la expansión térmica del enlace Ln-O es mayor que la del enlace Cu-O, con lo que un aumento de la temperatura reduce el desajuste entre las capas y favorece la adopción de la estructura T/O . Si no existiera diferencia en la expansión térmica de estos dos enlaces, la frontera de fases ocurriría a un valor fijo de composición y sería independiente de la temperatura de síntesis. Por otra parte, la formación de la fase T' se extiende hacia valores menores de x al disminuir la temperatura de reacción, ya que aumenta el desajuste entre las capas desfavoreciéndose la estabilización de la fase T/O . Para temperaturas inferiores a 1123 K, los campos de existencia de las fases T/O y T' se encuentran separados por una región bifásica de anchura constante $\Delta x = 0.2$, mientras que por encima de dicha temperatura la relación de fases es muy compleja. De hecho, la movilidad de los cationes a alta temperatura parece propiciar la estabilización de una nueva fase, denominada T'' , dentro de la región de la fase T/O . La fase T'' , de composición definida $\text{La}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}\text{CuO}_4$, presenta un diagrama de difracción de rayos-X similar al de la fase T' , aunque los parámetros de red a y c son ligeramente más grandes que los que cabría esperar para una fase T' normal. En la estructura T'' podría existir un orden intraplano de los iones La^{3+} y Nd^{3+} ; sin embargo, los estudios por difracción de neutrones no han

revelado la presencia de ningún tipo de orden. En cualquier caso esta hipótesis se basa en que la aparición de una fase T' normal de composición $x=0.5$ en el campo de estabilidad de la fase T/O resulta extraña, a menos que exista una fuerza estabilizadora adicional. El orden de los cationes $La:Nd$ en los planos $(La,Nd)_2O_2$ podría suponer una disminución neta de la energía del sistema, lo que favorecería la formación de la fase T'' en detrimento de la T/O . Además, la fase T'' únicamente es accesible cuando la temperatura de síntesis es superior a 1123 K: a temperatura alta se facilita una mayor movilidad de los cationes y, por tanto, la posibilidad de que se ordenen durante el enfriamiento, mientras que a temperatura baja los cationes no tienen suficiente movilidad para ordenarse. La movilidad catiónica permite alcanzar el equilibrio en el diagrama de fases a 1323 K, aunque la temperatura de equilibrio disminuye hasta 1223 K en torno a $x \approx 0.5$ debido a la estabilización extra asociada con la fase T'' . Se observa también una región de no-equilibrio entre 1123 y 1323 K para $x \sim 0.5$ en la que coexisten las fases T'' , T' y T/O . No obstante, alcanzado el equilibrio a 1323 K, es posible retener la composición de fases hasta temperatura ambiente sin que ocurra la descomposición de T'' en T' y T/O . Además, el material $La_{1.5}Nd_{0.5}CuO_4$ se estabiliza como fase única de estructura T' (<698 K), T/O (1048-1123 K) o T'' (>1223 K) dependiendo de las condiciones de síntesis.

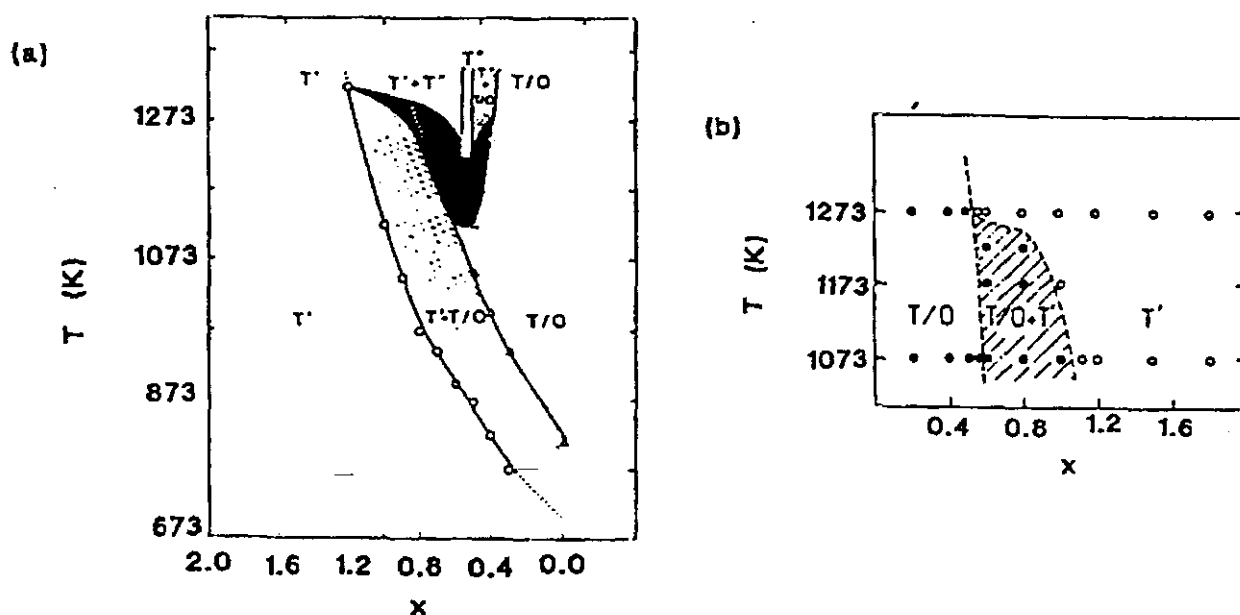
Manthiram y Goodenough² proponen, pues, que en el diagrama de fases del sistema $La_{2-x}Nd_xCuO_4$ se distinguen cinco regiones, con lo que existen diferencias muy importantes respecto al esquema propuesto por Bringley y col.¹. Para las composiciones $0 \leq x \leq 0.35$ los materiales adoptan la estructura T/O y en el rango de composición $1.2 \leq x \leq 2$ aparece la fase T' ; sin embargo, para $x=0.5$ se obtiene una nueva fase cuya estructura se designa como T'' , y para los grados de sustitución $0.35 \leq x \leq 0.5$ y $0.55 < x < 1.2$ aparecen regiones bifásicas, en las que se observan mezclas de las fases $T/O + T''$ y $T'' + T'$, respectivamente.

Por otra parte, Arrouy y col.³ han realizado un estudio más reciente de los dominios de estabilidad de las diferentes fases de la disolución sólida $La_{2-x}Nd_xCuO_4$ (Figura 12.1.b). La síntesis también se ha llevado a cabo mediante recocido en aire de los precursores obtenidos por coprecipitación en forma de hidróxidos y carbonatos. En el diagrama de fases establecido se observa que el límite superior de composición de la fase T/O decrece al aumentar la temperatura de síntesis desde 1073 hasta 1273 K, mientras que el límite inferior de composición para el cual se detecta la fase T' es $x=0.6$ a 1273 K. En líneas generales, los resultados concuerdan con los obtenidos por Manthiram y Goodenough², aunque a alta temperatura haya discrepancias importantes: en este caso la fase T' se estabiliza al aumentar la temperatura, mientras que en el estudio previo se muestra el comportamiento opuesto.

Figura 12.1

(a) Diagrama de fases del sistema $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$. Los materiales se han obtenido mediante síntesis en aire a temperaturas crecientes hasta 1323 K y posterior enfriamiento a temperatura ambiente. El área sombreada en negro entre 1123 y 1323 K y $x \approx 0.5$ representa una región de no equilibrio en la que se detectan las fases T/O , T' y T'' . Estudio realizado por Manthiram y Goodenough².

(b) Diagrama de fases parcial del sistema $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$. Los materiales se han obtenido mediante síntesis en aire a temperaturas crecientes en el intervalo 1073-1273 K y posterior enfriamiento a temperatura ambiente. Estudio realizado por Arrouy y col.³



Esta diferencia proviene de que Manthiram y Goodenough² proponen la aparición a alta temperatura de una nueva fase T'' , de estructura similar a la fase T' , lo que no ha sido observado por Arrouy y col.³. Consecuentemente, estos autores no hacen distinciones entre la “posible” fase T'' y la fase T' . En cualquier caso, la parte del diagrama comprendida en los intervalos de temperatura 1173-1323 K y de composición $0.5 \leq x \leq 1$ es bastante complicada, ya que el rango de homogeneidad de las fases no depende exclusivamente de la composición y la temperatura, sino también del tiempo de reacción y de la naturaleza de los precursores. De hecho, se ha demostrado que cuando las muestras se preparan por reacción en estado sólido de los óxidos a 1273 K, el límite composicional superior para la fase T/O es tan sólo $x=0.35^4$.

Influencia de la presión hidrostática y de la presión de oxígeno en la estructura y las propiedades de la disolución sólida $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$ ($x \geq 0.5$)

Pese a que los diversos estudios realizados sobre la serie $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$ proporcionan resultados en algunos casos contrapuestos, todos coinciden en que la transición de fase $T/O \Leftrightarrow T'$ se produce para diferentes grados de sustitución de La^{3+} por Nd^{3+} dependiendo de la naturaleza de los precursores y de las condiciones de síntesis, esto es, del tiempo y de la temperatura de reacción. Sin embargo, existe otro factor que afecta notablemente a esta transformación reversible: la presión, bien sea presión hidrostática^{5,6}, bien sea presión de oxígeno³.

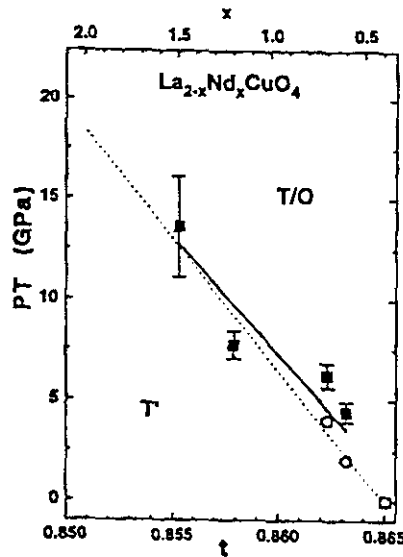
El cambio estructural que caracteriza la transición $T/O \Rightarrow T'$ (Figura 11.1) consiste, fundamentalmente, en una reorganización de los átomos de oxígeno O(2) que supone una reducción del índice de coordinación de los metales: el entorno de coordinación nueve del Ln^{3+} se transforma en pseudocúbico, mientras que el entorno octaédrico del Cu^{2+} pasa a ser cuadrado plano. Como consecuencia de la menor coordinación de los cationes, en la estructura T' se produce un aumento de volumen por unidad de fórmula del 4% respecto a la fase T/O , a pesar de que el Nd^{3+} es de menor tamaño que el La^{3+} y esta transformación estructural de los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$ ocurre precisamente al aumentar el dopaje con Nd^{3+} . Dadas estas diferencias entre las fases T' y T/O , es probable que la estructura T' pueda ser transformada en la estructura T/O , más compacta y con mayor grado de coordinación de los metales, mediante la aplicación de presión.

De hecho, el material de composición $\text{La}_{1.4}\text{Nd}_{0.6}\text{CuO}_4$, que en condiciones normales se encuentra próximo a la frontera de estabilidad de la estructura T' , experimenta la transición $T' \Rightarrow T/O$ cuando es sometido a una presión hidrostática inferior a 10 Gpa⁷. Asimismo, se ha comprobado^{5,6} que al aumentar el contenido de Nd en los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$, la estructura T' se hace más estable (disminuye el valor del factor de tolerancia, t) y la presión hidrostática necesaria para provocar esta transición aumenta con el grado de sustitución de Nd en dicha serie (Figura 12.2). La influencia de la alta presión en la estructura T' puede entenderse cualitativamente considerando la coordinación de los lantánidos y la densidad de la estructura: al aplicar presión, la densidad aumenta y se favorece un índice de coordinación más alto, haciendo posible la transición $T' \Rightarrow T/O$. Pero para comprender que a medida que disminuye el factor de tolerancia del material, la presión que hay que aplicar para conseguir la transición es más alta, es preciso tener en cuenta que en la estructura T' los enlaces Ln-O(2) de los bloques de tipo fluorita $|\text{Ln}-\text{O}_2-\text{Ln}|$ se encuentran bajo compresión: la longitud de dichos enlaces es más corta que la suma de los radios iónicos de las especies

involucradas. La compresión disminuye cuando decrece el tamaño promedio de los lantánidos, por lo que la estructura T' se estabiliza al aumentar el contenido en Nd, haciéndose más difícil su transformación en la estructura T/O . Además, la existencia de una fuerte repulsión electrostática entre los iones $\text{O}(2)\text{-O}(2)$ hace que el plano basal tenga una compresibilidad baja; este efecto crece según aumenta el grado de sustitución de Nd a lo largo de la serie, por lo que la compresibilidad también se hace progresivamente más pequeña.

Figura 12.2

Presión hidrostática (P_T) necesaria para producir la transición $T' \Rightarrow T/O$ en el sistema $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$ ($0.4 \leq x \leq 2$) en función del factor de tolerancia (t) y del contenido en Nd (x). Se representa un ajuste lineal de los datos experimentales incluyendo el punto a $t = 0.865$. La extrapolación a $P = 0$ Gpa proporciona un valor máximo para la estructura T' de $t = 0.8662$. Estudio realizado por Wilhelm y col.⁵.



Por otra parte, se ha comprobado que en algunos materiales $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$ se puede transformar la estructura T' en T/O mediante la aplicación combinada de alta presión de oxígeno y alta temperatura³. En efecto, cuando los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$ ($0.6 \leq x \leq 2$) son sometidos a un tratamiento a 40 MPa de presión de oxígeno a 1213 K durante 15 h, las muestras del rango de composición $0.6 \leq x \leq 1$ experimentan una conversión total o parcial a la fase T/O , aunque los materiales de composición $x > 1$ no sufren alteración alguna. Esta transformación estructural se ha asociado con el aumento significativo del contenido de oxígeno de los materiales con $x < 1$ tras el proceso de oxidación; asimismo, la hipótesis de que la estructura T/O se estabiliza por la presencia de oxígeno extra se demuestra por la extensión del dominio de estabilidad de dicha fase hasta $x = 0.7$ mediante este tratamiento. Sin embargo, estas muestras oxidadas no presentan transición al estado superconductor, ya que para ello se requeriría la inserción de una mayor cantidad de oxígeno intersticial.

Otros caminos para la obtención de los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_{4+y}$ ($x \geq 0.5$)

La complejidad del diagrama de fases de la disolución sólida $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$ ($x \geq 0.5$)¹⁻³ y las diferencias encontradas según las condiciones experimentales en las que se lleva a cabo su preparación, hacen interesante la exploración de nuevas vías de obtención de estos materiales, lo que además permitiría realizar un estudio comparativo entre los resultados que proporcionan los diferentes métodos de síntesis.

Por este motivo, los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$ ($x=0.5, 0.6, 0.7, 1.0$) se han preparado empleando el método basado en la técnica de "liquid-mix"^{8,9} descrito en el capítulo anterior. Los precursores obtenidos se calientan en aire a 873 K durante 2 h, para eliminar la mayor parte de la materia orgánica que contienen. A continuación, todos ellos se someten a un tratamiento térmico en aire en dos etapas: a 1073 K durante 24 h y a 1323 K durante 24 h, seguido de un enfriamiento rápido hasta temperatura ambiente.

Por otra parte, puesto que los tratamientos a alta presión de oxígeno se han revelado eficaces para la transformación de la estructura T' en la estructura T/O y la inserción simultánea de oxígeno extra en estos materiales, siempre que presenten grados intermedios de sustitución de Nd^{3+} ($0.5 \leq x \leq 1$)³, el estudio del efecto que podría producir la oxidación química a temperatura ambiente reviste interés. Así, 20 g del material en polvo se ha tratado con una disolución acuosa de hipobromito sódico, obtenida por adición de 6 ml de Br_2 a 100 ml de NaOH , manteniéndolo en agitación durante 24 h. Este proceso de oxidación se ha repetido dos veces. Seguidamente el producto se filtra, se lava con agua y con acetona y, por último, se seca a vacío.

La caracterización preliminar de los materiales se realizó mediante difracción de rayos-X de polvo, empleando radiación monocromática $\text{Cu-K}\alpha$. Este análisis mostró que únicamente los materiales inicial y oxidado de composición $\text{La}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}\text{CuO}_{4+y}$ pueden ser considerados monofásicos; el resto de los productos son mezclas de dos fases, ambas con estructuras diferentes de la fase T/O observada previamente en los materiales de composición $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$ ($0.1 \leq x \leq 0.5$). En este punto, conviene recordar que el material $\text{La}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}\text{CuO}_4$ con estructura T/O se obtiene por reacción a 1073 K, mientras que, como se puede comprobar en este caso, es posible obtener este material con una estructura diferente cuando el tratamiento se realiza a 1323 K.

Con objeto de conocer más en profundidad la estructura de estos materiales y estudiar las posibles variaciones de la estequiometría de oxígeno antes y después del proceso de oxidación, se ha llevado a cabo su análisis mediante difracción de neutrones de polvo a temperatura ambiente. Los experimentos se realizaron en el difractor con

multidetector del reactor DR3 en el Laboratorio Nacional de Risø¹⁰, seleccionando neutrones de longitud de onda 1.070 Å calibrada con una referencia de Al_2O_3 . Como portamuestras se emplearon células cilíndricas de vanadio. La adquisición de los difractogramas se realizó en el rango angular 15 - 120° 2θ con un tamaño de paso de 0.05°. La resolución conseguida es mejor que $\Delta Q < 0.08 \text{ \AA}^{-1}$, para $Q < 5 \text{ \AA}^{-1}$.

Para el tratamiento de los datos de difracción de polvo, tanto de rayos-X como de neutrones, se empleó el programa Fullprof¹¹, basado en el método de refinamiento de estructuras desarrollado por Rietveld.

Por último, con el fin de verificar si las propiedades físicas de estos materiales experimentan algún cambio tras el proceso de oxidación, se ha estudiado la variación de la susceptibilidad magnética AC ($\text{AC}-\chi$) con la temperatura en el rango 5-50 K, bajo un campo magnético de 0.1 Oe oscilando a 1000 Hz.

Algunas nuevas hipótesis acerca de las posibles estructuras de los materiales del sistema $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$ ($0.5 \leq x \leq 1$)

El análisis preliminar de las características estructurales de los materiales iniciales $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$ ($x \geq 0.5$) mediante difracción de rayos-X ya revela algunos aspectos de interés: así pues, a excepción del material $\text{La}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}\text{CuO}_4$, monofásico, los productos obtenidos son mezclas de dos fases, con estructuras distintas de la fase T/O y aparentemente similares.

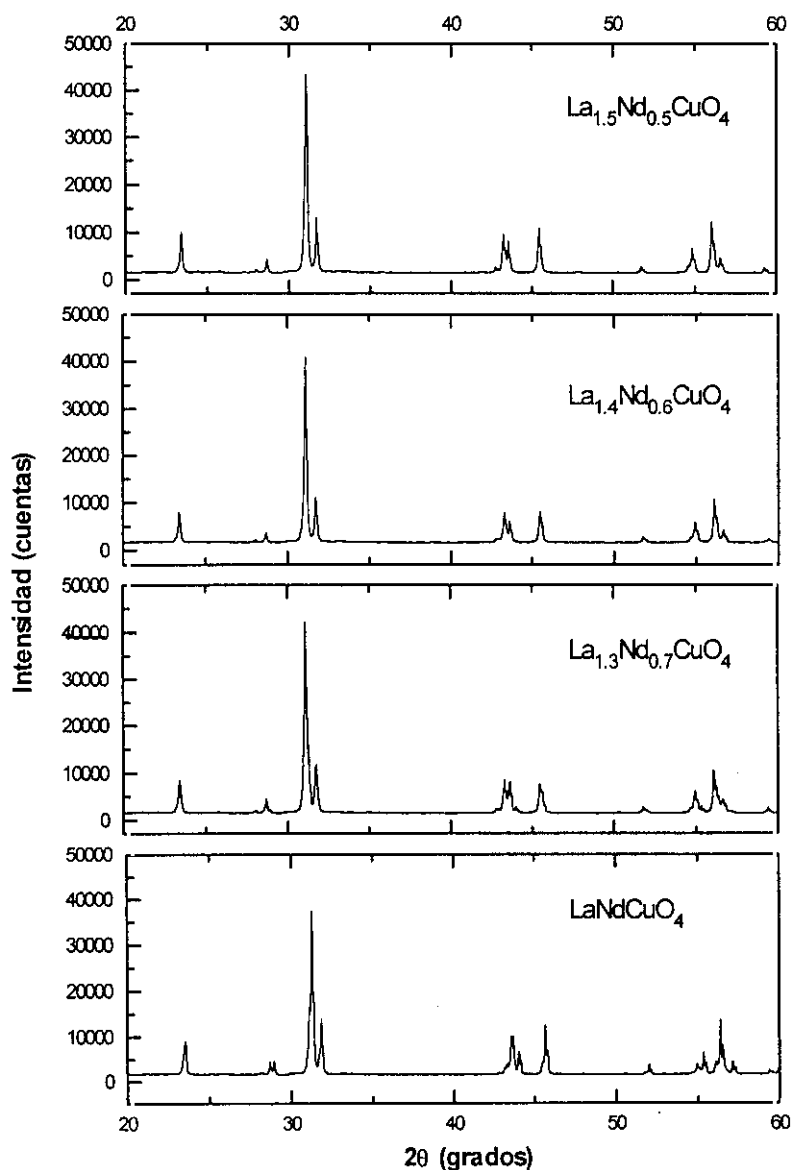
Estos resultados, aunque difieren de los obtenidos por Bringley y col.¹ y Arrouy y col.³, concuerdan, en principio, con los de los estudios realizados por Manthiram y Goodenough^{2,4}. Estos últimos autores proponen la aparición de una nueva fase T'' , de composición definida $\text{La}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}\text{CuO}_4$, y la existencia en el diagrama de fases de una región bifásica $T''+T'$ para los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$ con grados de sustitución $0.55 < x < 1.2$. Asimismo, señalan que el diagrama de difracción de rayos-X de la fase T'' es semejante al de la fase T' , aunque sus parámetros reticulares son ligeramente mayores que los esperados para una fase T' normal, punto en el que también podría haber coincidencia con los presentes resultados. En cuanto a la estabilización de la fase T'' para la composición $x = 0.5$, sugieren que ésta podría producirse por algún tipo de ordenación que los metales La y Nd, en una relación 3 : 1, adoptarían en los planos $(\text{La,Nd})_2\text{O}_2$ cuando la síntesis se realiza a temperatura elevada. Sin embargo, dicha hipótesis no ha podido ser probada, por lo que queda abierta la posibilidad de que la aparición de la fase T'' se deba a otras causas.

Considerando, entonces, que el material de composición $\text{La}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}\text{CuO}_4$ es monofásico y presenta la supuesta estructura T'' , la inspección de los diagramas de

difracción de rayos-X del resto de las muestras de la serie $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$ ($0.6 \leq x \leq 1$), permite inferir que dicha fase T'' también está presente en ellas, en proporciones progresivamente decrecientes según aumenta el contenido de Nd, junto con otra fase de supuesta estructura T' , cuya proporción aumenta al aumentar el nivel de dopaje con Nd (Figura 12.3).

Figura 12.3

Diagramas de difracción de rayos-X de las muestras iniciales $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$ ($0.5 \leq x \leq 1$); se aprecia la evolución que experimenta la relación de fases presentes en función del contenido en Nd (x).



En cualquier caso, el análisis de los datos de difracción de neutrones proporciona información más relevante, no sólo en cuanto a la relación de fases que componen las muestras y sus posibles estructuras, sino también en cuanto a su estequiometría de oxígeno.

En primer lugar, el ajuste de los perfiles de los difractogramas de neutrones indica que las fases presentes en todos los materiales tienen simetría tetragonal y pueden asignarse al grupo espacial $F4/mmm$ ($a=b < c$, descripción no estándar del G.E. n.139 $I4/mmm$). Salvo en el material monofásico $\text{La}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}\text{CuO}_4$, las fases que componen las muestras se diferencian en que la primera de ellas, mayoritaria para las composiciones nominales $\text{La}_{1.4}\text{Nd}_{0.6}\text{CuO}_4$ y $\text{La}_{1.3}\text{Nd}_{0.7}\text{CuO}_4$ y que se podría asociar a la estructura T'' , tiene los parámetros reticulares más grandes que la segunda, correspondiente a la fase T' y mayoritaria en la muestra de composición nominal LaNdCuO_4 . No obstante, se observa una diferencia crucial respecto de los resultados publicados por Manthiram y Goodenough^{2,4}: tanto en el caso de la supuesta fase T'' como en el de la fase T' se detecta una clara modificación de las constantes de red al aumentar el contenido en Nd de los materiales. Esta evolución consiste en una contracción gradual de los parámetros a y c de ambas fases que, aunque es más pronunciada en las designadas como T' , es apreciable en las supuestas fases T'' (Figura 12.4). La variación de los parámetros reticulares de las fases T'' de los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$ ($0.5 \leq x \leq 1$) sugiere que su composición no debe de ser fija, $\text{La}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}\text{CuO}_4$ y, en consecuencia, que su aparición podría no estar relacionada con la ordenación de los metales en los bloques fluorita $(\text{La,Nd})_2\text{O}_2$.

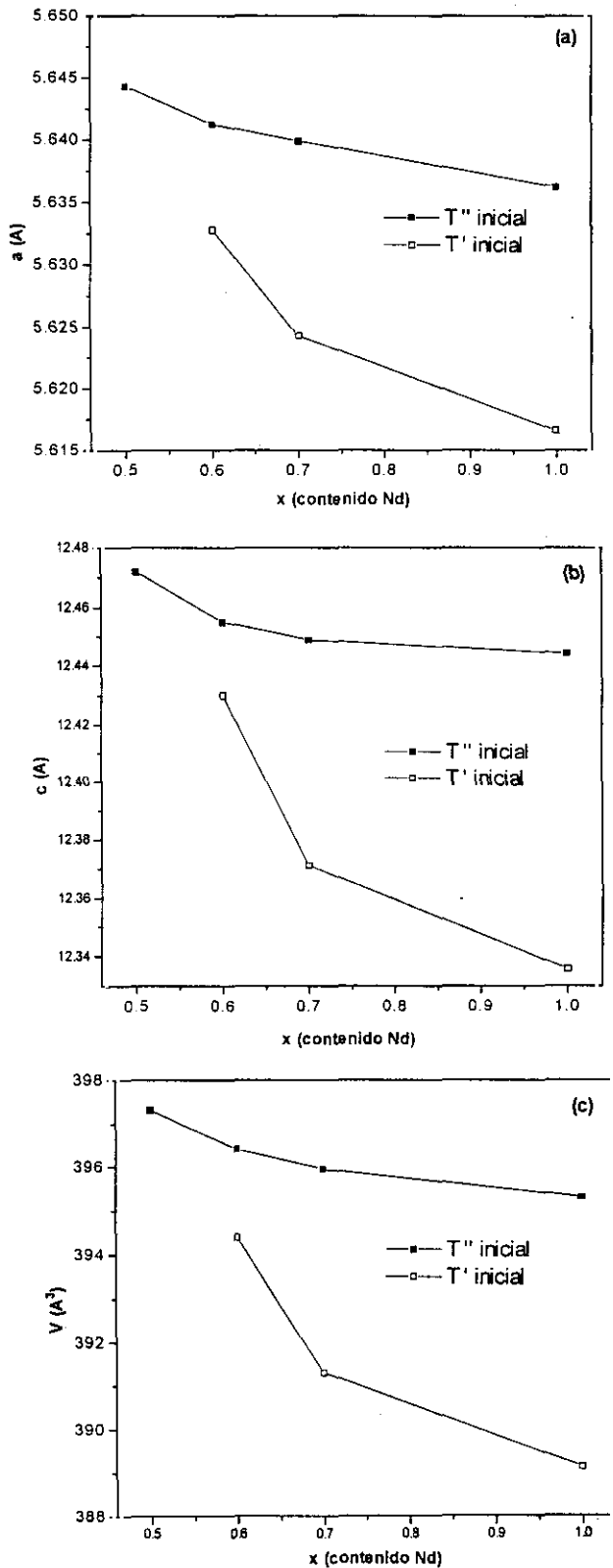
Con esta observación, el análisis detallado de las características estructurales de estos materiales cobra mayor interés: si la fase T'' es de composición variable y su aparición no se debe a la ordenación de los cationes La^{3+} y Nd^{3+} , entonces, ¿cuales son las peculiaridades que diferencian la estructura T'' de la estructura T' ? Los refinamientos de ambas estructuras a partir de los diagramas de neutrones podrían aportar las claves para resolver esta cuestión.

Para iniciar el estudio se ha elegido el caso más simple: el refinamiento de la fase T'' del material $\text{La}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}\text{CuO}_4$. Puesto que el diagrama de difracción de la fase T'' es semejante al de la fase T' , la estructura del material $\text{La}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}\text{CuO}_4$ se ha comenzado a refinar como si de una fase de estructura T' se tratara, empleando el grupo $F4/mmm$. Las posiciones de Wyckoff ocupadas por los átomos en dicho grupo y para dicha estructura T' se recogen en la Tabla 12.1.

Así, puesto que en estudios previos no se había detectado ningún tipo de orden a largo alcance de La y Nd^{2,4}, se ha asumido que estos cationes se distribuyen en un único sitio de ocupación mixta $2-x : x$, denotado por M. Tanto el sitio M de los metales como la posición en la que se encuentra el Cu se han considerado completamente ocupados.

Figura 12.4

Variación de los parámetros reticulares a (a) y c (b) y del volumen de la celda (c) de las fases T' y T'' de las muestras iniciales $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$ ($0.5 \leq x \leq 1$) en función de x . Las líneas son guías visuales.



Para la disposición de los átomos de oxígeno se ha tomado como referencia el material Nd_2CuO_4 , donde existen dos sitios diferenciados O(1) y O(2) ¹². Finalizado el refinamiento de la estructura del material $\text{La}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}\text{CuO}_4$ en base a la fase T' , los valores de los factores de ocupación de los sitios O(1) y O(2) sugieren que es ligeramente deficiente en oxígeno. Puesto que este modelo representa con bastante fidelidad la estructura del material, según los valores de los índices de acuerdo alcanzados tras la convergencia del refinamiento y sus resultados gráficos, ¿qué característica estructural omitida en dicho modelo es la que hace sutilmente diferente a la fase T'' ? El que los parámetros de la fase T'' sean de mayores dimensiones que los esperados para una fase T' normal podría ser consecuencia de la presencia de oxígeno en una posición intersticial. En concreto, este oxígeno intersticial podría localizarse en la posición (0 0 z; $z \sim 0.18$), ésto es, en el sitio ocupado por el oxígeno O(2) en la estructura T/O .

Tabla 12.1

Posiciones atómicas de los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_{4+x}$ ($x \geq 0.5$) en el G.E. $F4/mmm$ (fases T' y T''). La y Nd ocupan el sitio M; la posición O(3) sólo se ocupa en la fase T'' . Se indican la multiplicidad, los índices Wyckoff, la simetría puntual y las coordenadas de la primera posición equivalente.

Atomo	Grupo espacial $F4/mmm$		
M	(8e)	4mm	0 0 z
Cu	(4a)	4 /mmm	0 0 0
O(1)	(8c)	mmm .	$\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ 0
O(2)	(8d)	-4m2	$\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$
O(3)	(8e)	4mm	0 0 z

Suponiendo esta nueva distribución de oxígenos para la fase T'' en los sitios O(1), O(2) y O(3), y comenzando el refinamiento con el sitio del oxígeno intersticial O(3) vacío, el modelo converge a unos resultados interesantes: mientras la ocupación de las posiciones O(1) y O(2) es levemente inferior a la estequiométrica, localizándose la mayoría de las vacantes en el sitio O(2) del bloque fluorita, la posición O(3) se encuentra parcialmente ocupada.

En general, cuando en un proceso de ajuste de este tipo se utiliza un modelo estructural en el que se considera ocupada una posición que en realidad no lo está, se producen diferentes problemas fácilmente detectables. Por un lado, bien los factores térmicos isotrópicos, bien los propios factores de ocupación de las posiciones, o bien ambas series de parámetros, adquieren valores físicamente irreales. Por otra parte, se puede alcanzar un mínimo falso, lo que se pone de manifiesto variando ligeramente el modelo inicial y comprobando que no siempre se obtiene el mismo modelo final, o constatar que el refinamiento no es estable, es decir, que los parámetros varían de forma anómala de un ciclo

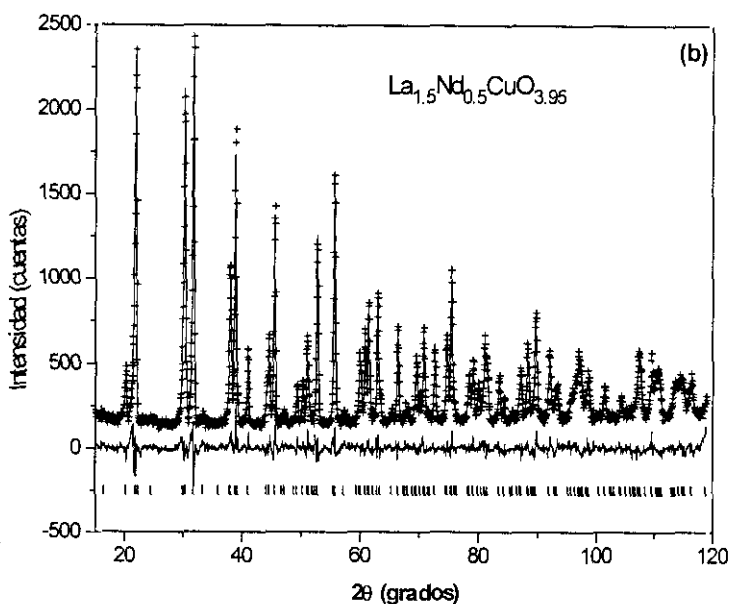
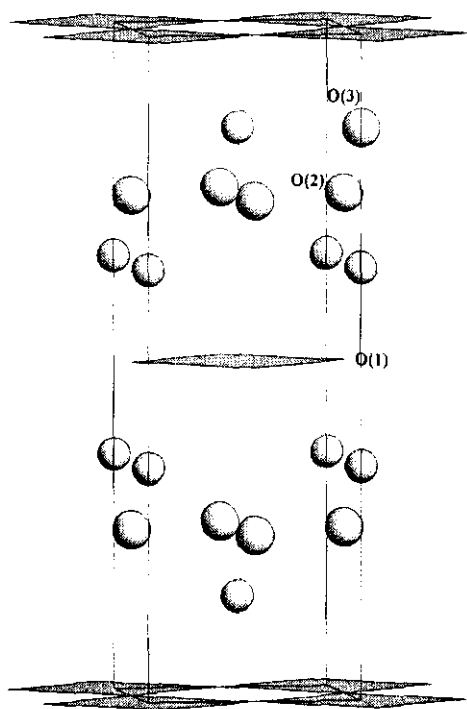
a otro. Ninguno de estos inconvenientes se ha presentado en este caso; de hecho, cuando se refina el factor de ocupación del sitio correspondiente al oxígeno O(3), aunque su factor térmico isotrópico se haya ligado en el refinamiento al del oxígeno O(2), práctica común cuando la ocupación de un sitio es muy baja, la evolución de las coordenadas atómicas y de los factores térmicos y de ocupación del conjunto de los oxígenos es coherente. Por esta razón, se puede proponer como matiz diferencial entre las fases T' y T'' la presencia de una pequeña cantidad de oxígeno en una posición intersticial de la estructura T'' . No obstante, el oxígeno intersticial no es un oxígeno en exceso sobre la cantidad estequiométrica, como lo es en los materiales oxidados de estructura T/O , ya que la fase T'' presenta una deficiencia neta de oxígeno. En la Figura 12.5 se muestra un esquema de la estructura propuesta para la fase T'' junto con los resultados gráficos del refinamiento del difractograma del material $\text{La}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}\text{CuO}_{3.95}$.

Figura 12.5

(a) Representación esquemática de la propuesta de estructura para la fase T'' , donde existen vacantes en los sitios O(2) y una ocupación parcial de los sitios O(3).

(b) Resultados gráficos del refinamiento del diagrama de difracción de neutrones de polvo obtenido a temperatura ambiente para el material inicial $\text{La}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}\text{CuO}_{3.95}$ de estructura T'' . Se muestran los difractogramas experimental y calculado junto con su diferencia.

(a)



Una vez establecido el modelo de la estructura T'' para el material monofásico $\text{La}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}\text{CuO}_4$, es posible refinar los diagramas de difracción de neutrones del resto de los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$ ($0.6 \leq x \leq 1$), en los que, como ya se ha mencionado, se distinguen dos fases tetragonales con diferentes parámetros de celda y estructuras muy semejantes. Se ha supuesto que la fase de parámetros reticulares más grandes corresponde a la estructura T'' y que la fase de constantes de red más pequeñas corresponde a la estructura T' , y ambas se han refinado empleando los dos modelos descritos anteriormente.

En primer lugar, a partir de los factores de escala resultantes del refinamiento se puede establecer la proporción de fases de las muestras. Así, la fase T'' es mayoritaria en las muestras de composición $x = 0.6$ y 0.7 (85 y 80%, respectivamente), mientras que es minoritaria en la muestra LaNdCuO_4 (25%).

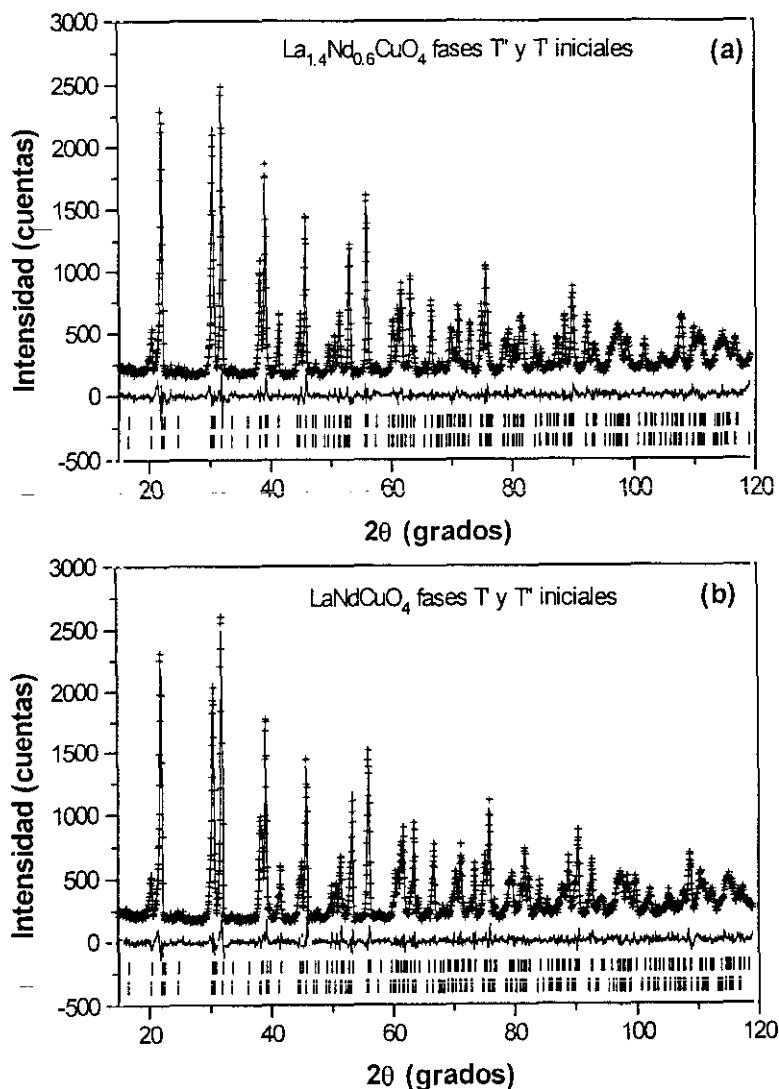
En cuanto a los factores de ocupación de los sitios de los oxígenos O(1), O(2) y O(3) de las fases T'' , al igual que los correspondientes factores térmicos isotrópicos, han sido refinados en todos los casos y se han obtenido resultados satisfactorios. Por el contrario, únicamente se ha permitido la variación de los factores de ocupación de los sitios de los oxígenos O(1) y O(2) de la estructura T' en la muestra LaNdCuO_4 , en que esta fase es mayoritaria. En el resto de los casos se han mantenido fijos, dada la dificultad que entrañaría el refinamiento de dichos parámetros en unas fases que se encuentran en tan pequeña proporción en las muestras. Ambas estructuras presentan una clara deficiencia de oxígeno, estando las vacantes localizadas preferentemente en el sitio correspondiente al oxígeno O(2). Por otra parte, se observa una contracción de los parámetros de red de las fases T'' y T' al aumentar el contenido de Nd de las muestras, lo que podría ser indicativo de que la fase T'' no es de composición fija $\text{La}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}\text{CuO}_4$. Para comprobar este punto se han refinado los factores de ocupación relativos La:Nd del sitio M en la fase T'' , tomando como valores iniciales los de la composición nominal de cada muestra, ésto es, 1.4:0.6, 1.3:0.7 y 1:1. En todos los casos los valores resultantes para la relación de ocupación La:Nd se han mantenido muy próximos a los nominales, no observándose una tendencia hacia la relación 1.5:0.5, que sería lo esperado si la composición de la fase T'' fuera constante. Este comportamiento sugiere que el grado de sustitución de Nd en las fases T' y T'' debe ser muy semejante y, en consecuencia, similar al de la composición nominal de la muestra. Además, teniendo en cuenta la relación de fases en cada una de las muestras y suponiendo que la fase T'' tiene una composición $\text{La}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}\text{CuO}_4$, las conclusiones a las que se llega son absurdas. Así, en la muestra de composición nominal $\text{La}_{1.4}\text{Nd}_{0.6}\text{CuO}_4$, el 85% sería la fase $\text{La}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}\text{CuO}_4$, mientras que el 15% restante correspondería a una fase de composición

aproximada $\text{La}_{0.8}\text{Nd}_{1.2}\text{CuO}_4$; en la muestra $\text{La}_{1.3}\text{Nd}_{0.7}\text{CuO}_4$ el 80% sería $\text{La}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}\text{CuO}_4$ y el 20% $\text{La}_{0.5}\text{Nd}_{1.5}\text{CuO}_4$; por último, en la muestra LaNdCuO_4 el 25% correspondería a la fase $\text{La}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}\text{CuO}_4$ y el 75% tendría la composición aproximada $\text{La}_{0.8}\text{Nd}_{1.2}\text{CuO}_4$. Del análisis de los datos de difracción resulta evidente que los parámetros de red de las fases T' identificadas en estas muestras no corresponden en ningún caso a materiales con los contenidos de Nd que se deducen de las estimaciones realizadas suponiendo la composición fija $\text{La}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}\text{CuO}_4$ para la fase T'' .

En la Figura 12.6 se representan los resultados gráficos del refinamiento de los diagramas de difracción de neutrones correspondientes a las muestras de composiciones nominales $\text{La}_{1.4}\text{Nd}_{0.6}\text{CuO}_4$ (fase T'' mayoritaria) y LaNdCuO_4 (fase T' mayoritaria).

Figura 12.6

Resultados gráficos de los refinamientos de los difractogramas de neutrones de polvo obtenidos a temperatura ambiente para las muestras iniciales $\text{La}_{1.4}\text{Nd}_{0.6}\text{CuO}_4$ (a) y LaNdCuO_4 (b), mezclas de fases $T'' + T'$. Se recogen los diagramas experimental y calculado junto con su diferencia.



La relación de fases T'' y T' en las muestras $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$ ($0.5 \leq x \leq 1$), así como la información estructural obtenida del análisis de los difractogramas de neutrones y algunos parámetros atómicos, aparecen en la Tabla 12.2. Asimismo, la Tabla 12.3 recoge los factores térmicos isotrópicos de todos los átomos que constituyen las fases mayoritarias. Por último, la Tabla 12.4 proporciona una selección de distancias interatómicas en estos materiales.

Tabla 12.2

Composición de las muestras iniciales $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$ ($0.5 \leq x \leq 1$), parámetros estructurales y atómicos y factores indicadores de la bondad del refinamiento de los difractogramas de neutrones. Las desviaciones estándar aparecen entre paréntesis como errores de la última cifra significativa; los parámetros sin desviación estándar no han sido refinados. Los átomos La y Nd se denotan por M.

x	fases (%)	a (Å)	c (Å)	V(Å ³)	$R_{wp}/\hat{R}_B/R_F$	χ^2
0.5	T'' 100	5.6443(2)	12.4717(6)	397.32(5)	8.7 / 3.9 / 2.9	2.4
0.6	T'' 85(3)	5.6412(5)	12.455(1)	396.4(1)	7.6 / 3.8 / 2.6	2.1
0.6	T' 15(3)	5.6328(6)	12.430(2)	394.4(1)	7.6 / 5.2 / 3.1	2.1
0.7	T'' 80(1)	5.6399(2)	12.4486(7)	395.95(5)	7.5 / 3.6 / 2.5	1.9
0.7	T' 20(1)	5.6243(7)	12.371(2)	391.3(1)	7.5 / 7.4 / 4.6	1.9
1.0	T'' 25(2)	5.6362(5)	12.444(1)	395.3(1)	7.6 / 4.8 / 3.0	2.1
1.0	T' 75(2)	5.6166(2)	12.3357(6)	389.14(5)	7.6 / 3.7 / 2.5	2.1

x	fase	z (M)	Occ[La/Nd]	z[O(3)]	Occ[O(1)]	Occ[O(2)]	Occ[O(3)]
0.5	T''	0.3516(1)	1.5(1) / 0.5(1)	0.194(6)	1.997(10)	1.902(30)	0.046(13)
0.6	T''	0.3513(2)	1.4(1) / 0.6(1)	0.190(9)	1.991(10)	1.921(34)	0.036(13)
0.6	T'	0.3536(8)	1.4 / 0.6		2.00	2.00	
0.7	T''	0.3515(1)	1.3(1) / 0.7(1)	0.198(7)	1.989(33)	1.909(40)	0.048(16)
0.7	T'	0.3524(6)	1.3(1) / 0.7(1)		2.00	2.00	
1.0	T''	0.3516(3)	1 / 1	0.192(7)	1.987(45)	1.924(46)	0.038(35)
1.0	T'	0.3515(1)	1.0 (1) / 1.0(1)		1.996(36)	1.955(33)	

Tabla 12.3

Factores térmicos isotrópicos refinados de todos los átomos de las fases mayoritarias (T'' y T') que componen las muestras iniciales $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$ ($0.5 \leq x \leq 1$). Las desviaciones estándar aparecen entre paréntesis como errores de la última cifra significativa. Los átomos La y Nd se denotan por M.

x	fase	$B_{\text{eq}} \text{ M}$	$B_{\text{eq}} \text{ Cu}$	$B_{\text{eq}} \text{ O}(1)$	$B_{\text{eq}} \text{ O}(2)=B_{\text{eq}} \text{ O}(3)$
0.5	T''	0.28(2)	0.29(5)	0.52(3)	0.36(5)
0.6	T''	0.28(5)	0.38(6)	0.62(6)	0.41(7)
0.7	T''	0.25(3)	0.40(4)	0.61(6)	0.40(7)
1.0	T'	0.30(4)	0.31(6)	0.51(6)	0.44(6)

Tabla 12.4

Distancias interatómicas (Å) calculadas a partir de los datos de difracción de neutrones para las fases T' y T'' de las muestras iniciales $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$ ($0.5 \leq x \leq 1$). Los átomos de La y Nd se denotan como M. Asimismo, se muestran la proyección a lo largo del eje c de la distancia entre los átomos M correspondientes a los dos planos del bloque fluorita, denotada por $[\text{M-M}]_c$ en $|\text{M-O}_2\text{-M}|$, y la proyección a lo largo del eje c de la distancia entre los átomos M correspondientes a los planos separados por un plano CuO_2 , denotada por $[\text{M-M}]_c$ en $|\text{CuO}_2|\text{M}$.

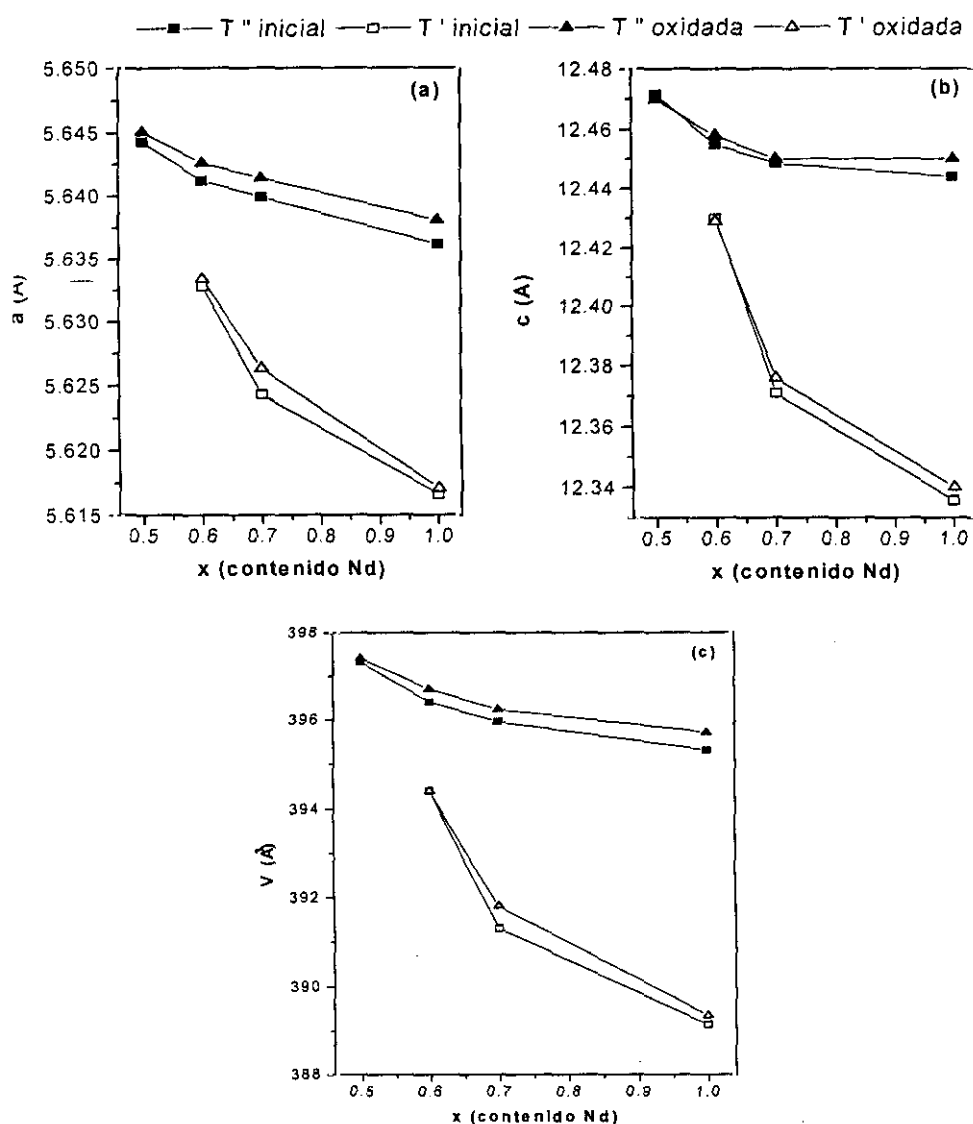
x	fase	$\text{Cu-O}(1)$	$\text{Cu-O}(3)$	$\text{M-O}(1)$	$\text{M-O}(2)$	$\text{M-O}(3)$	$[\text{M-M}]_c$ $ \text{M-O}_2\text{-M} $	$[\text{M-M}]_c$ $ \text{CuO}_2 \text{M}$
0.5	T''	1.9956(1)×4	2.4(1)×1	2.721(1)×4	2.364(1)×4	2.0(1)×1 2.88(1)×4	2.534(1)	3.702(1)
0.6	T''	1.9945(1)×4	2.4(1)×1	2.721(2)×4	2.360(1)×4	2.0(1)×1 2.87(2)×4	2.523(1)	3.704(1)
0.6	T'	1.9915(2)×4		2.698(6)×4	2.372(5)×4		2.575(5)	3.639(5)
0.7	T''	1.9940(1)×4	2.5(1)×1	2.719(1)×4	2.360(1)×4	1.9(1)×1 2.89(2)×4	2.527(1)	3.697(1)
0.7	T'	1.9885(2)×4		2.699(5)×4	2.358(4)×4		2.534(5)	3.652(5)
1.0	T''	1.9927(1)×4	2.4(1)×1	2.717(3)×4	2.359(2)×4	2.0(1)×1 2.87(5)×4	2.528(1)	3.693(1)
1.0	T'	1.9858(1)×4		2.701(5)×4	2.347(1)×4		2.504(1)	3.664(1)

¿Modifica el proceso de oxidación química las propiedades estructurales y fisicoquímicas de los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$ ($x \geq 0.5$)?

Una vez estudiadas las peculiaridades estructurales de los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$ ($0.5 \leq x \leq 1$) es posible abordar el análisis de las transformaciones que éstos hayan podido experimentar tras ser sometidos al proceso de oxidación química. Una inspección preliminar de los diagramas de difracción de neutrones de las muestras oxidadas revela que son semejantes a los de las correspondientes muestras de partida. Dicha semejanza se pone de manifiesto en la Figura 12.7, donde se comparan las variaciones de los parámetros de red y del volumen de la celda en función del grado de dopaje con Nd en ambas series de muestras.

Figura 12.7

Variación de los parámetros reticulares a (a) y c (b) y del volumen de la celda (c) de las fases T' y T'' de las muestras iniciales y oxidadas $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ ($0.5 \leq x \leq 1$) en función de x . Las líneas son guías visuales.



Tras la oxidación se observa, como única diferencia significativa, un pequeño aumento de las dimensiones de la celda, tanto en las fases de estructura T'' como en las de estructura T' . Estos resultados son muy diferentes de los que se obtienen mediante tratamiento a alta presión, bien sea hidrostática, bien sea de oxígeno^{3,5,6}, y similares a los obtenidos en los estudios de oxidación electroquímica realizados por Arrouy y col.³ en muestras de $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$ ($0.6 \leq x \leq 2$) con estructura T' . No obstante, dichos autores no detectan ningún cambio en los parámetros reticulares ni en la estequiometría de oxígeno de los materiales oxidados electroquímicamente y, dado que en el presente caso se produce una ligera elongación de las constantes de red de las fases en las muestras oxidadas, podría ser interesante comprobar si dicho cambio está producido por una variación de su estequiometría de oxígeno.

Para establecer si existe una modificación del contenido de oxígeno de las fases oxidadas respecto de las iniciales, se han analizado los difractogramas de neutrones de las muestras oxidadas empleando el mismo esquema de refinamiento y los mismos modelos estructurales descritos anteriormente. Sobre la base de los valores de los índices de discrepancia y las representaciones gráficas de los refinamientos, los resultados obtenidos son satisfactorios. Además, los conjuntos de parámetros atómicos que proporcionan los refinamientos son coherentes, con lo que se pueden hacer las mismas consideraciones que en las correspondientes muestras iniciales. De nuevo, en la fase T'' se detecta la presencia de oxígeno en la posición intersticial O(3) y, en todos los casos, la ocupación resultante para este sitio en las muestras oxidadas es mayor que en las iniciales. Asimismo, los factores de ocupación de los sitios O(1) y O(2) (en aquellas fases en que han sido refinados, esto es, en las fases de estructura T'' de todas las muestras y en la fase de estructura T' del $\text{LaNdCuO}_{4\pm y}$) son mayores en las muestras oxidadas que en las iniciales, siendo el aumento más pronunciado en la ocupación del sitio O(2), que presenta mayor deficiencia de oxígeno. En la Figura 12.8 se muestra la ocupación de las posiciones O(1), O(2) y O(3) de las fases de estructura T'' de las muestras $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_{4(\pm y)}$ antes y después de la oxidación, junto con el contenido total de oxígeno de dichas fases y de la fase T' del $\text{LaNdCuO}_{4(\pm y)}$. Por tanto, el contenido de oxígeno de las muestras aumenta apreciablemente tras la oxidación, aunque apenas supera en algún caso la cantidad estequiométrica.

La Figura 12.9 recoge unos ejemplos representativos de los resultados gráficos de los refinamientos de los diagramas de difracción de las muestras oxidadas, en concreto los correspondientes a los materiales $\text{La}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}\text{CuO}_4$ (monofásico T''), $\text{La}_{1.4}\text{Nd}_{0.6}\text{CuO}_4$ (fase T'' mayoritaria) y LaNdCuO_4 (fase T' mayoritaria).

La relación de fases T'' y T' en las muestras $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_{4\pm y}$ ($0.5 \leq x \leq 1$), inalterada por el proceso de oxidación, junto con algunos de los parámetros estructurales y atómicos más importantes, se recogen en la Tabla 12.5. En la Tabla 12.6 aparecen los factores térmicos isotrópicos de todos los átomos que constituyen las fases mayoritarias y, finalmente, la Tabla 12.7 proporciona una selección de las distancias interatómicas.

Figura 12.8

Factores de ocupación de las posiciones O(1), O(2) y O(3) de las fases T'' de las muestras iniciales y oxidadas $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_{4(\pm y)}$ (a) (b) y contenido de oxígeno total de dichas fases, junto con el correspondiente a la fase T' de la muestra $\text{LaNdCuO}_{4(\pm y)}$ (c).

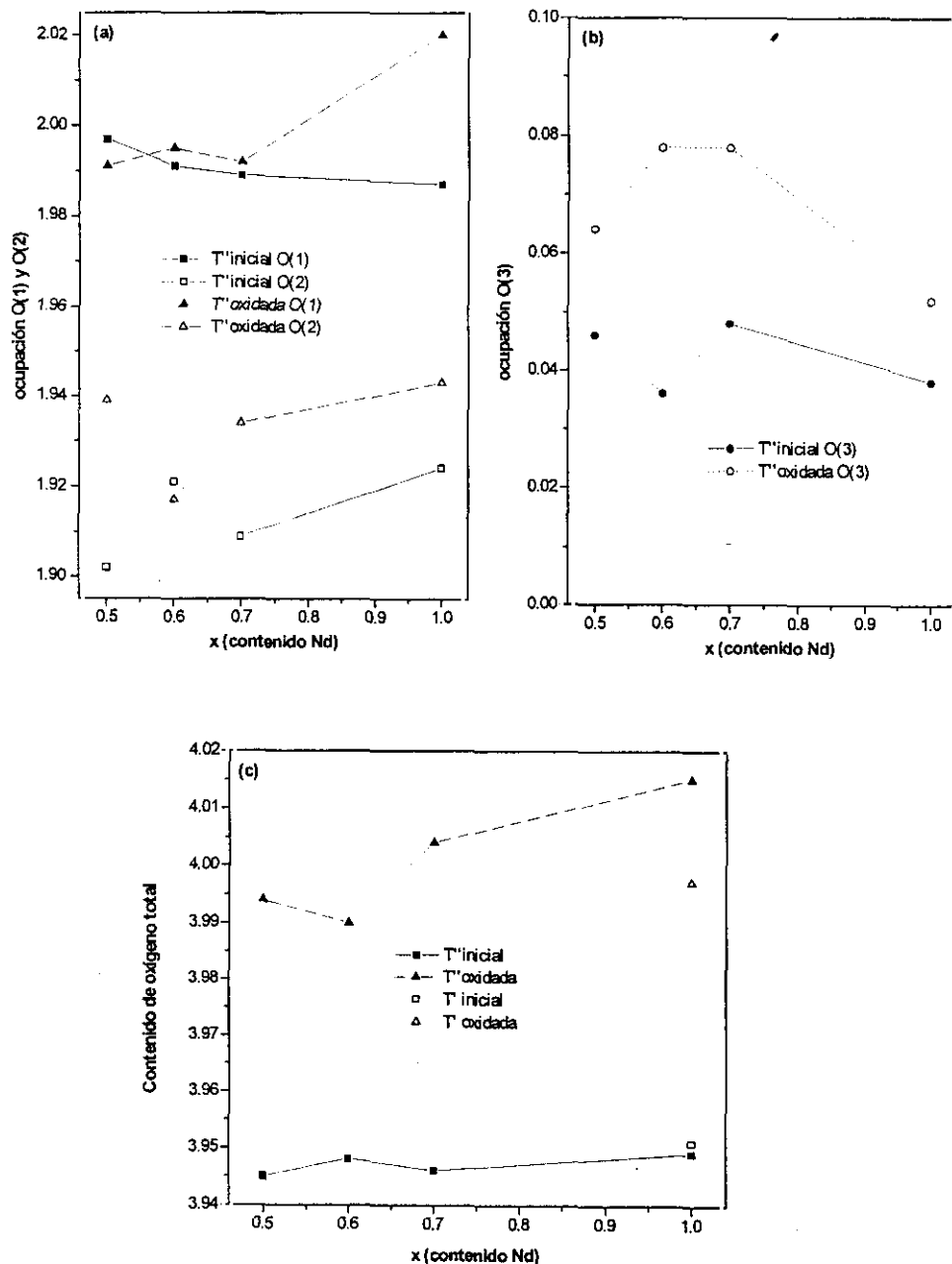


Figura 12.9

Resultados gráficos de los refinamientos de los difractogramas de neutrones de polvo obtenidos a temperatura ambiente para las muestras oxidadas $\text{La}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}\text{CuO}_{4\pm y}$ (a) $\text{La}_{1.4}\text{Nd}_{0.6}\text{CuO}_{4\pm y}$ (b) y LaNdCuO_4 (c). Se recogen los diagramas experimental y calculado junto con su diferencia.

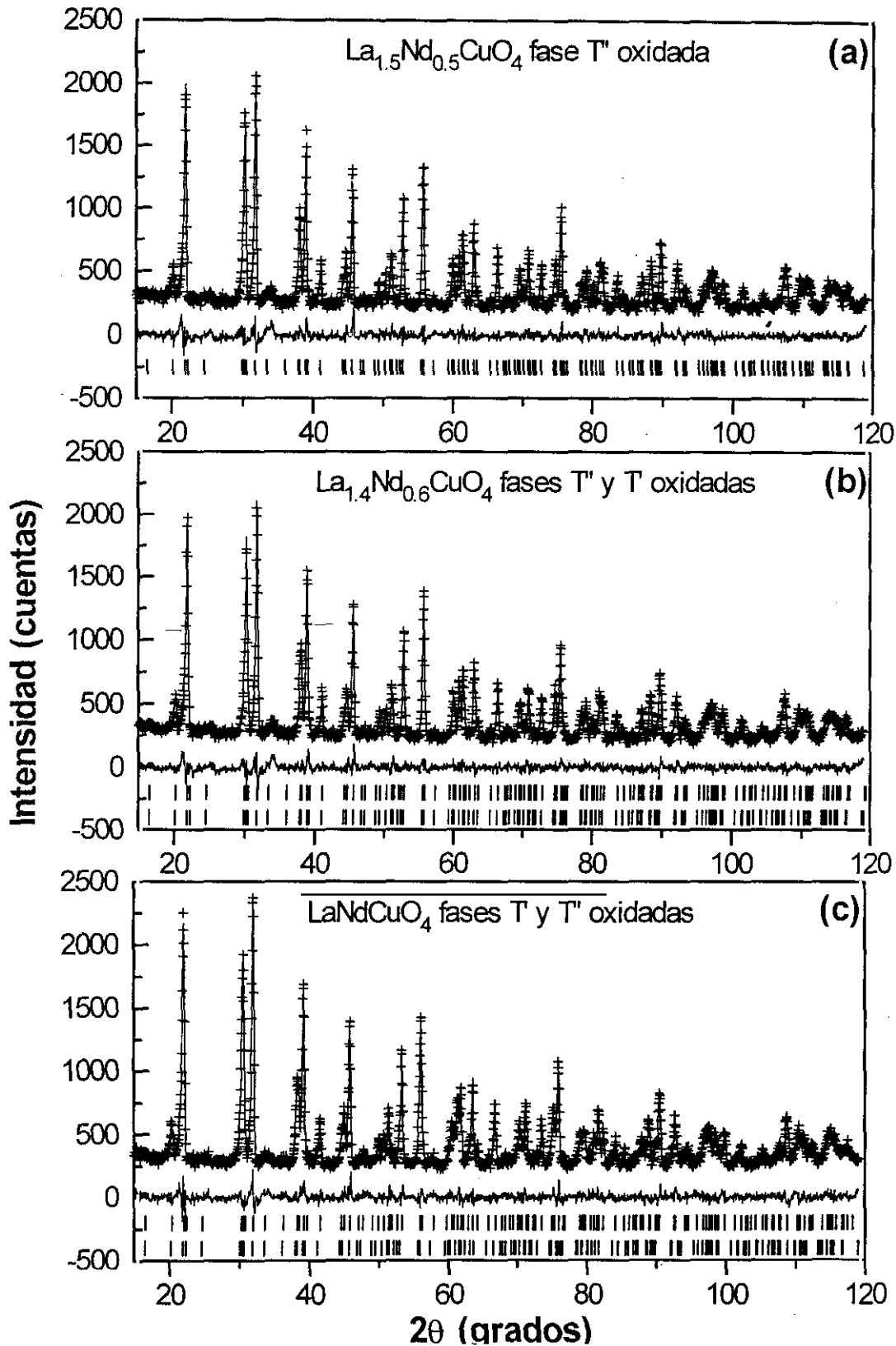


Tabla 12.5

Composición de las muestras oxidadas $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_{4+y}$ ($0.5 \leq x \leq 1$), constantes de red y volumen, junto con algunos parámetros estructurales y factores indicadores de la bondad del refinamiento de los datos de difracción de neutrones. Las desviaciones estándar aparecen entre paréntesis como errores de la última cifra significativa; los parámetros sin desviación estándar no han sido refinados. Los átomos La y Nd se denotan por M.

x	fases (%)	a (Å)	c (Å)	V(Å ³)	$R_{wp}/R_B/R_F$	χ^2
0.5	T'' 100	5.6451(2)	12.4700(7)	397.40(5)	7.6 / 4.9 / 3.7	2.1
0.6	T'' 85(4)	5.6426(5)	12.458(1)	396.7(1)	7.2 / 4.3 / 3.3	1.9
0.6	T' 15(4)	5.6334(8)	12.429(2)	394.4(1)	7.2 / 6.1 / 3.8	1.9
0.7	T'' 80(2)	5.6414(3)	12.4500(8)	396.23(6)	6.7 / 4.0 / 2.7	1.8
0.7	T' 20(2)	5.6263(7)	12.376(2)	391.8(1)	6.7 / 7.4 / 4.5	1.8
1.0	T'' 25(2)	5.6381(6)	12.450(2)	395.7(1)	6.8 / 6.1 / 3.9	1.9
1.0	T' 75(2)	5.6171(2)	12.3401(6)	389.35(5)	6.8 / 4.4 / 2.9	1.9

x	fase	z (M)	Occ[La/Nd]	z[O(3)]	Occ[O(1)]	Occ[O(2)]	Occ[O(3)]
0.5	T''	0.3517(1)	1.5(1) / 0.5(1)	0.196(5)	1.991(10)	1.939(37)	0.064(16)
0.6	T''	0.3514(2)	1.4(1) / 0.6(1)	0.192(5)	1.995(10)	1.917(43)	0.078(19)
0.6	T'	0.3524(8)	1.4 / 0.6		2.00	2.00	
0.7	T''	0.3517(1)	1.3(1) / 0.7(1)	0.204(5)	1.992(10)	1.934(39)	0.078(18)
0.7	T'	0.3513(5)	1.3(1) / 0.7(1)		2.00	2.00	
1.0	T''	0.3514(4)	1 / 1	0.189(5)	2.009(22)	1.943(46)	0.052(28)
1.0	T'	0.3514(1)	1.0(1) / 1.0(1)		2.010(40)	1.971(27)	

Tabla 12.6

Factores térmicos isotrópicos refinados de todos los átomos en las fases mayoritarias (T'' o T') que componen las muestras oxidadas $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_{4+y}$ ($0.5 \leq x \leq 1$). Las desviaciones estándar aparecen entre paréntesis como errores de la última cifra significativa. Los átomos La y Nd se denotan por M.

x	fase	$B_{\text{eq}} \text{ M}$	$B_{\text{eq}} \text{ Cu}$	$B_{\text{eq}} \text{ O(1)}$	$B_{\text{eq}} \text{ O(2)}=B_{\text{eq}} \text{ O(3)}$
0.5	T''	0.22(3)	0.28(6)	0.45(4)	0.36(6)
0.6	T''	0.24(6)	0.28(7)	0.60(7)	0.37(8)
0.7	T''	0.22(4)	0.28(6)	0.51(5)	0.56(7)
1.0	T'	0.23(4)	0.36(6)	0.54(6)	0.46(6)

Tabla 12.7

Distancias interatómicas (Å) calculadas a partir de los datos de difracción de neutrones de las muestras oxidadas $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_{4+y}$ ($0.5 \leq x \leq 1$). Los átomos de La y Nd se denotan como M. Asimismo, se muestran la proyección a lo largo del eje c de la distancia entre los átomos M correspondientes a los dos planos del bloque fluorita, denotada por $[\text{M-M}]_c$ en $|\text{M-O}_2\text{-M}|$, y la proyección a lo largo del eje c de la distancia entre los átomos M correspondientes a los planos separados por un plano CuO_2 , denotada por $[\text{M-M}]_c$ en $\text{M}|\text{CuO}_2|\text{M}$.

x	fase	Cu-O(1)	Cu-O(3)	M-O(1)	M-O(2)	M-O(3)	$[\text{M-M}]_c$ $ \text{M-O}_2\text{-M} $	$[\text{M-M}]_c$ $\text{M} \text{CuO}_2 \text{M}$
0.5	T''	1.9958(1)×4	2.4(1)×1	2.721(1)×4	2.365(1)×4	1.9(1)×1 2.88(1)×4	2.536(1)	3.699(1)
0.6	T''	1.9950(1)×4	2.4(1)×1	2.722(2)×4	2.361(1)×4	2.0(1)×1 2.87(1)×4	2.526(1)	3.703(1)
0.6	T'	1.9917(2)×4		2.707(6)×4	2.364(5)×4		2.545(5)	3.669(5)
0.7	T''	1.9945(1)×4	2.6(1)×1	2.718(1)×4	2.362(1)×4	1.8(1)×1 2.90(2)×4	2.532(1)	3.693(1)
0.7	T'	1.9892(2)×4		2.712(5)×4	2.349(4)×4		2.500(5)	3.688(5)
1.0	T''	1.9934(2)×4	2.4(2)×1	2.719(4)×4	2.359(3)×4	2.0(2)×1 2.86(5)×4	2.525(3)	3.700(3)
1.0	T'	1.9859(1)×4		2.703(2)×4	2.347(1)×4		2.502(1)	3.667(1)

De estos resultados puede concluirse que el proceso de oxidación química no modifica significativamente la estructura de las fases T'' y T' de los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_{4\pm y}$; no obstante, cabe destacar el ligero aumento del contenido de oxígeno total que se detecta en las fases oxidadas respecto de las iniciales. En relación con este punto hay que señalar que, a diferencia de lo observado en los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_{4+y}$ de estructura T/O , la sutil variación de la estequiometría de oxígeno de las presentes fases T'' y T' no conlleva una transformación de sus propiedades físicas: de hecho, ni en las muestras de partida ni en las muestras oxidadas se produce transición al estado superconductor, al menos hasta 5 K.

T'' frente a T' , o el predominio del efecto del O intersticial sobre el efecto del Nd

De acuerdo con el estudio realizado, se puede sugerir que las muestras $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$ de composiciones $0.5 \leq x \leq 1$ preparadas empleando una técnica de "liquid mix", presentan la siguiente relación de fases a temperatura ambiente: para $x = 0.5$ se tiene un material monofásico de estructura T'' , mientras que para $0.6 \leq x \leq 1$ existe una región bifásica $T''+T'$, donde la proporción de fase T'' disminuye a medida que aumenta el contenido nominal de Nd de la muestra. Ambas fases presentan una estructura muy similar, diferenciándose en los parámetros reticulares, de mayores dimensiones en la fase T'' .

Estos resultados son similares a los obtenidos por Manthiram y Goodenough^{2,4}, aunque estos autores proponen que la fase T'' tiene una composición fija $\text{La}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}\text{CuO}_4$ y presenta algún tipo de orden de los metales La:Nd en el plano $(\text{La},\text{Nd})_2\text{O}_2$, aspectos que en este caso no resultan evidentes. Más bien, en cada una de las muestras $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$, la fase de estructura T'' parece tener una composición catiónica muy semejante a la de la fase T' y, en consecuencia, muy próxima a la composición nominal. Esta hipótesis se basa en las observaciones que se recogen a continuación:

- en primer lugar, la contracción que experimentan los parámetros de red de las fases T'' y T' al aumentar el contenido de Nd de las muestras es indicativa de una variación en la composición, no sólo de las fases T' sino también de las fases T'' ;
- en segundo término, los valores que adoptan en el refinamiento los factores de ocupación relativos La:Nd del sitio M en las fases T'' resultan ser muy semejantes a los de la composición nominal de cada muestra
- y, por último, las composiciones calculadas para las fases T' en función de las proporciones relativas de las fases T'' y T' de cada muestra, suponiendo que la fase T'' es de composición fija $\text{La}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}\text{CuO}_4$, resultan inverosímiles.

De acuerdo con estas observaciones se ha propuesto un modelo estructural para la fase T'' en el que se considera:

- que la composición de dicha fase varía según la composición nominal de la muestra y
- que presenta vacantes en la posición del oxígeno O(2) y una ocupación parcial de la posición intersticial del oxígeno O(3) en (0, 0, z; z~0.18).

Estas características podrían justificar, tanto que los parámetros reticulares de las fases T'' varíen al modificarse el contenido de Nd de la muestra, como que dicha variación sea tan sutil y, asimismo, que las dimensiones de red sean mayores que las de las correspondientes fases T' . De hecho, en la fase T' , donde no existe oxígeno en sitios intersticiales, se observa una notable contracción de los parámetros de celda y, consecuentemente del volumen, a medida que crece en las muestras el grado de sustitución del La^{3+} por Nd^{3+} (Figura 12.4). En la fase T'' , sin embargo, dicha contracción es mucho menor.

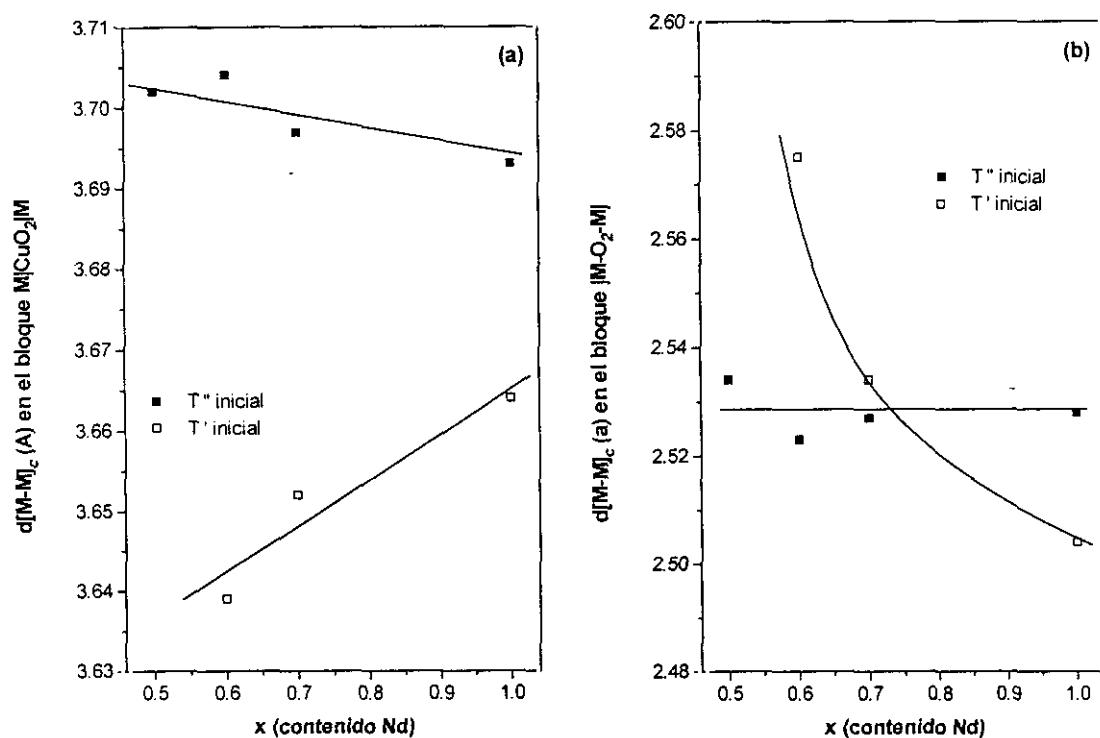
Por otra parte, si se considera la proyección a lo largo del eje c de la distancia entre los átomos M de dos bloques fluorita separados por una capa CuO_2 en la fase T'' , se observa que la separación es grande y permanece constante con el contenido de Nd, mientras que en el caso de la fase T' , donde esta separación es considerablemente más pequeña, dicha proyección aumenta ligeramente al aumentar el contenido de Nd (Figura 12.10.a). A este respecto, cabe señalar que el entorno de los átomos M y Cu en la fase T'' guarda relación con el entorno de los átomos M y Cu en los materiales oxidados de estructura T/O . Así, el oxígeno del sitio intersticial O(3), parcialmente ocupado en la estructura T'' , se corresponde con el oxígeno del sitio O(2), completamente ocupado en la fase T/O oxidada (por simplicidad, se considera únicamente el oxígeno apical O(2) de la fase T/O oxidada, y no se tiene en cuenta el oxígeno apical O(3) de dicha fase, ligeramente desplazado); por otra parte, el oxígeno del sitio O(2), parcialmente vacante en la estructura T'' , se corresponde con el oxígeno del sitio intersticial O(4), parcialmente ocupado en la fase T/O oxidada (Figura 12.11). Teniendo esto en cuenta, es importante constatar que la separación de los átomos M en el bloque $\text{MO}|\text{CuO}_2|\text{MO}$ de los materiales de estructura T/O con alto contenido de oxígeno intersticial estudiados anteriormente (Figuras 8.11.b, 9.7.b y 10.9.b) y la separación de los átomos M en el bloque $\text{O-M}|\text{CuO}_2|\text{M-O}$ de las fases iniciales de estructura T'' (Figura 12.10.a) son, además de prácticamente independientes del contenido y del tipo de dopante, de magnitud muy similar ($\sim 3.70 \text{ \AA}$). Por tanto, esta separación parece estar directamente relacionada con la presencia de oxígeno en las posiciones O(2) y O(4) de la estructura de la fase T/O oxidada y en las posiciones análogas O(2) y O(3) de la estructura T'' .

Asimismo, mientras que en la fase T' se observa una clara aproximación de los átomos M en el bloque $[\text{M}-\text{O}_2-\text{M}]$, debida a la disminución progresiva del tamaño promedio de M al aumentar el contenido de Nd, la separación de dichos átomos en la fase T'' se mantiene prácticamente inalterada (Figura 12.10.b). También en este caso, la presencia de oxígeno en la posición intersticial O(3) de la fase T'' podría ser la responsable de que dicha separación permanezca constante.

Figura 12.10

(a) Proyección sobre el eje c de la distancia M-M (átomos M pertenecientes a los dos planos M no consecutivos del bloque $\text{O}-\text{M}[\text{CuO}_2]\text{M}-\text{O}$) frente al contenido de Nd para los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$ iniciales. Las líneas son guías visuales.

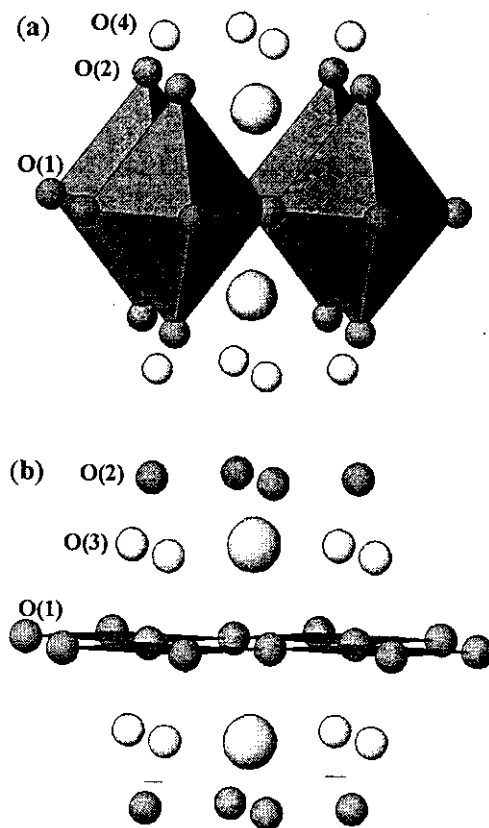
(b) Proyección sobre el eje c de la distancia M-M (átomos M pertenecientes a los dos planos M del bloque fluorita $[\text{M}-\text{O}_2-\text{M}]$) frente al contenido de Nd para los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$ iniciales. Las líneas son guías visuales.



El modelo estructural propuesto para la fase T'' podría, por tanto, justificar las observaciones experimentales. No obstante, no se ha encontrado ninguna explicación plausible de porqué, en el rango de composición $0.6 \leq x \leq 1$, los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$ sufren una separación en dos fases $T''+T'$, las cuales, teniendo una composición catiónica muy semejante, presentan diferentes distribuciones de los oxígenos.

Figura 12.11

Representación esquemática del bloque $OM[CuO_2]_zMO$ en las fases T/O oxidada (a) y T'' inicial (b), con las posiciones de los oxígenos intersticiales (color claro) parcialmente ocupadas.



¹ J.F. Bringley, S.S. Trail y B.A. Scott, *J. Solid State Chem.* 88 (1990) 590

² A. Manthiram y J.B. Goodenough, *J. Solid State Chem.* 92 (1991) 231

³ F. Arrouy, A. Wattiaux, E. Marquestaut, C. Cros, G. Demazeau, J.C. Grenier y M. Pouchard, *J. Solid State Chem.* 115 (1995) 540

⁴ A. Manthiram y J.B. Goodenough, *J. Solid State Chem.* 87 (1990) 402

⁵ H. Wilhelm, C. Cros, F. Arrouy y G. Demazeau, *J. Solid State Chem.* 126 (1996) 88

⁶ H. Wilhelm, C. Cros, F. Arrouy y G. Demazeau, *C. R. Acad. Sci. Paris II b* (1996) 437

⁷ F. Arrouy, C. Cros, G. Demazeau, O. Schulte y W.B. Holzapfel, *Physica C* 184 (1991) 74

⁸ M. Vallet-Regí, E. García y J.M. González-Calbet, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1988) 775

⁹ M. Pechini, U.S.P. 3 231 328/1966

¹⁰ J. Als-Nielsen, N.H. Andersen, C. Broholm, K.N. Clausen y B. Lebech, *Report Risø-M-2720* (Risø National Laboratory, Roskilde, Denmark) (1988) 37

¹¹ J. Rodríguez-Carvajal, FULLPROF versión 2.5 Junio 1994, ILL

¹² H. Müller-Buschbaum y W. Wollschläger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 414 (1975) 76.

Capítulo decimotercero

Y, por último, ¿permite la oxidación química insertar oxígeno extra en la estructura híbrida T^* de los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Dy}_x\text{CuO}_4$?

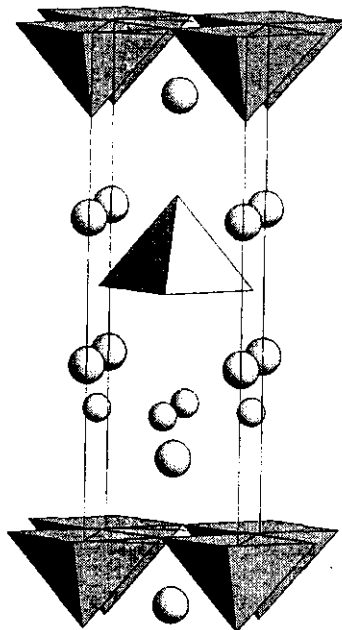
La fase T^* : estabilidad, características estructurales y propiedades fisicoquímicas

De entre los sistemas $\text{La}_{2-x}\text{Ln}'_x\text{CuO}_4$, que adoptan los tipos estructurales T/O , T' y/o T^* en función del grado de sustitución y de las características del sustituyente Ln' , los materiales de estructura T^* son los menos abundantes y los menos estudiados. De hecho, la mayoría de las fases T^* conocidas requieren la presencia de Sr^{2+} para la estabilización de dicha estructura, como sucede, entre otros casos, en los materiales $\text{LaSr}_{0.2}\text{Gd}_{0.8}\text{CuO}_4$ ¹, $\text{La}_{0.82}\text{Sr}_{0.18}\text{SmCuO}_4$ ² y $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ln}'\text{CuO}_4$ ($\text{Ln}' = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$)³, habiéndose descrito tan sólo unos pocos materiales T^* “no dopados”: $\text{La}_{2-x}\text{Tb}_x\text{CuO}_4$ ($x=0.6, 0.7$)⁴ y $\text{La}_{2-x}\text{Dy}_x\text{CuO}_4$ ($0.75 \leq x \leq 1$)^{3,5,6,7}.

Como ya se ha comentado, la estructura T^* es una fase híbrida de las fases T/O y T' que aparece en una estrecha región adyacente a las fronteras de los campos de estabilidad de dichas fases. En la estructura T^* existen capas de pirámides cuadradas CuO_2 compartiendo vértices en el plano (001) , separadas por planos LaO de tipo cloruro sódico y planos $(\text{La}, \text{Ln}')\text{O}_2$ de tipo fluorita, los cuales alternan a lo largo de la dirección c (Figura 13.1)^{8,9}.

Figura 13.1

Estructura T^* en los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Ln}'_x\text{CuO}_4$



La dificultad de obtener fases puras de estructura T^* y su estrecho rango de estabilidad residen en la periodicidad que deben adoptar los dos planos LaO y Ln'O diferentes: la estabilización de la fase T^* requiere el ajuste de los enlaces (La-O), en tensión en la fase T/O , y los enlaces (Ln'-O), comprimidos en la fase T' , en presencia de las pirámides cuadradas CuO₂. Para ello, los cationes La³⁺ y Ln'³⁺ deben ser de tamaño suficientemente distinto, en concreto, la relación de radios iónicos ha de encontrarse en el rango $1.12 \leq (r_{\text{La}^{3+}}/r_{\text{Ln}'^{3+}}) \leq 1.19$ ⁶, de manera que se genere un orden catiónico interplanar preferencial: los cationes La³⁺, de mayor tamaño, ocupan los "sitios T/O " de coordinación nueve, mientras que los cationes Ln'³⁺, menos voluminosos, se encuentran en los "sitios T' " octacoordinados. Esta disparidad de tamaños puede considerarse como la causa última de la estabilización de la fase T^* , ya que es la responsable de la preferencia que muestran los cationes La³⁺ y Ln'³⁺ por sitios específicos y, por tanto, la que posibilita el orden catiónico requerido para la formación de la estructura T^* . De hecho, los únicos materiales del sistema La_{2-x}Ln'_xCuO₄ para los que se obtienen fases T^* puras son los sustituidos con Ln' = Tb³⁺ y Dy³⁺, y solamente para ciertos grados de sustitución cercanos a $x \sim 1$ ^{6,10}, ya que éstos son los únicos cationes que, frente al La³⁺, verifican la relación de radios imprescindible para la estabilización de la estructura T^* .

Por otra parte, resulta evidente que los materiales T^* La_{2-x}Ln'_xCuO₄ no presentan propiedades superconductoras, puesto que no se encuentran dopados, ni con huecos, ni con electrones. No obstante, dada su estructura híbrida de las fases T/O y T' , las cuales aceptan el dopaje de tipo p por sustitución de M²⁺ en T/O -Ln₂CuO₄ o de tipo n por sustitución de Ln'⁴⁺ en T' -Ln₂CuO₄, respectivamente, es de esperar que la fase T^* muestre propiedades físicas de ambas fases. Así pues, se han tratado de preparar sistemas T^* en los que fuera posible llevar a cabo un dopaje continuo desde huecos hasta electrones. Sin embargo, aunque tanto el Sr²⁺ como el Ce⁴⁺ pueden sustituirse en la estructura T^* , sólo se han encontrado muestras superconductoras que presentan una concentración neta de huecos¹¹, resultando fallidos hasta el momento todos los intentos de inducir superconductividad de tipo n en la fase T^* .

Asimismo, se ha logrado inducir superconductividad en los materiales de estructura T^* dopados con Sr²⁺ ($T_c \sim 30$ K) mediante recocido en alta presión de oxígeno². No existe, empero, en la bibliografía, ninguna evidencia de la presencia de oxígeno extra en las fases T^* La_{2-x}Ln'_xCuO₄ "no dopadas", por lo que resulta de gran interés estudiar el comportamiento de dichos materiales frente al proceso de oxidación química a temperatura ambiente, de la misma manera que se ha llevado a cabo en los sistemas relacionados La_{2-x}M_xCuO₄ (M = Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺) y La_{2-x}Nd_xCuO₄ ($x \leq 0.5$) de estructura T/O y La_{2-x}Nd_xCuO₄ ($x \geq 0.5$) de estructura T' .

Síntesis y caracterización de muestras de composición nominal $\text{La}_{2-x}\text{Dy}_x\text{CuO}_{4(+y)}$ ($0.2 \leq x \leq 1$)

A pesar de que en el sistema $\text{La}_{2-x}\text{Dy}_x\text{CuO}_4$ únicamente se ha descrito la existencia de fases T^* puras en el intervalo de composición $0.75 \leq x \leq 1$, dado el escaso número de estudios realizados^{5,6,7,12} y, en consecuencia, la escasa variedad de técnicas de síntesis empleadas en la obtención de estos materiales, resulta conveniente ensayar otras estrategias de preparación con objeto de intentar ampliar el rango de dicha disolución sólida. Así, la síntesis de las muestras de composiciones nominales $\text{La}_{2-x}\text{Dy}_x\text{CuO}_4$ ($x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$) se ha llevado a cabo empleando un método basado en la técnica de "liquid-mix"^{13,14}, similar al detallado en capítulos precedentes para la síntesis de las muestras $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$ ($0.1 \leq x \leq 1$).

Por otra parte, aunque se han descrito algunos superconductores de tipo p con estructura T^* , en ninguno de ellos los huecos necesarios para la superconductividad provienen únicamente de la presencia de un exceso de oxígeno^{2,5}. No obstante, se ha comprobado que en los sitios intersticiales existentes entre los dos planos de tipo cloruro sódico que constituyen la parte T/O de la estructura híbrida T^* pueden acomodarse aniones extra; tal es el caso del compuesto no superconductor $\text{La}_{1.25}\text{Dy}_{0.75}\text{CuO}_{3.75}\text{F}_{0.5}$ ⁷. Es por esto que, quizás, mediante oxidación química a temperatura ambiente sea posible insertar el exceso de oxígeno suficiente para inducir superconductividad en los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Dy}_x\text{CuO}_{4+y}$ de estructura T^* . Para llevar a cabo el proceso de oxidación, la muestra en polvo (20 g, tamaño $< 100 \mu\text{m}$) se trata con una disolución acuosa de hipobromito sódico, obtenida por adición de 6 ml de Br_2 a 100 ml de NaOH , y se mantiene en agitación durante 24 h. Este tratamiento se repite dos veces. Finalmente, el producto se filtra, se lava varias veces con agua y con acetona y se seca a vacío.

Las muestras así preparadas fueron caracterizadas, en primer lugar, mediante difracción de rayos-X de polvo, empleando radiación monocromática $\text{Cu-K}\alpha$. Este análisis mostró que únicamente los materiales inicial y oxidado de composición $\text{La}_{1.2}\text{Dy}_{0.8}\text{CuO}_{4(+y)}$ son monofásicos de estructura T^* y, a pesar de que los parámetros reticulares no experimentan cambios pronunciados tras la oxidación, la ligera modificación observada podría ser indicativa de la presencia de oxígeno extra en el material oxidado. En cuanto al resto de los productos, todos son mezclas de, al menos, dos fases, por lo que con el método de preparación empleado no se consigue mejorar los resultados obtenidos mediante el procedimiento cerámico estándar^{5,7} o la síntesis por coprecipitación de hidróxidos⁶.

Puesto que resulta interesante determinar si, en efecto, los materiales inicial y oxidado $\text{La}_{1.2}\text{Dy}_{0.8}\text{CuO}_{4(+y)}$ presentan diferencias estructurales, aunque sean sutiles, relacionadas con la variación de la estequiometría de oxígeno, han sido analizados mediante

difracción de neutrones de polvo a temperatura ambiente. Los experimentos se llevaron a cabo en el difractómetro con multidetector del reactor DR3 en el Laboratorio Nacional de Risø¹⁵, empleando neutrones de longitud de onda 1.020 Å calibrada con una referencia de Al₂O₃ y adquiriendo los difractogramas en el rango angular 15-120° 2θ con un tamaño de paso de 0.05°. Sin embargo, debido al elevado coeficiente de absorción que presenta el Dy para los neutrones ($\mu/\rho=2.1\text{ cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$), los diagramas de difracción obtenidos no son de muy buena calidad.

Los datos de difracción de polvo, tanto de rayos-X como de neutrones, se analizaron empleando el programa Fullprof¹⁶, basado en el método de Rietveld.

Asimismo, el exceso de oxígeno del material oxidado La_{1.2}Dy_{0.8}CuO_{4+y} se determinó mediante termogravimetría. El análisis se realizó sobre 80 mg de muestra, en el rango de temperatura 373-873 K a una velocidad de calentamiento de 10 K/min bajo un flujo dinámico de argón (65 cc/min, pureza >99.999 %). El oxígeno extra se calculó a partir de las pérdidas de masa que experimenta el material oxidado, habiendo comprobado previamente que el material inicial no sufre cambios de masa apreciables en el intervalo de temperaturas considerado. La incertidumbre de la estimación del contenido de oxígeno extra es ± 0.004 .

Finalmente, se ha estudiado la variación de la susceptibilidad magnética AC ($AC-\chi$) con la temperatura, con objeto de comprobar si mediante el tratamiento de oxidación realizado se ha introducido la concentración de huecos necesaria para inducir superconductividad en la fase T^* . Las medidas se han registrado en el rango 5-50 K, bajo un campo magnético de 0.1 Oe oscilando a 1000 Hz.

Breve estudio de las propiedades fisicoquímicas del sistema La_{2-x}Dy_xCuO_{4(+y)} (0.2 ≤ x ≤ 1)

Como ya se ha mencionado, el análisis mediante difracción de rayos-X de las muestras iniciales de composiciones nominales La_{2-x}Dy_xCuO₄ (0.2 ≤ x ≤ 1) pone de manifiesto que, salvo el material La_{1.2}Dy_{0.8}CuO₄, cuyo difractograma coincide con el esperado para una fase de estructura T^* , los productos obtenidos son mezclas de dos fases. Así, el refinamiento del diagrama de rayos-X del La_{1.2}Dy_{0.8}CuO₄ se ha realizado empleando el grupo espacial de simetría tetragonal $P4/nmm$, según el modelo estructural propuesto por Izumi y col.⁸. Por otra parte, el refinamiento de los difractogramas de polvo de las muestras con grados de sustitución de Dy³⁺ en el intervalo 0.2 ≤ x ≤ 0.6 permite establecer que están constituidas por una fase ortorrómbica de estructura T/O , aparentemente La₂CuO₄ estequiométrico, y otra fase de estructura T^* , cuyos parámetros reticulares son similares a los del material de composición La_{1.2}Dy_{0.8}CuO₄. En dichas muestras, la proporción en peso de la supuesta fase La₂CuO₄ T/O disminuye en favor de la supuesta fase La_{1.2}Dy_{0.8}CuO₄ T^* al aumentar el

contenido de Dy^{3+} en la composición nominal. Finalmente, en el diagrama de la muestra LaDyCuO_4 se detecta una fase mayoritaria de estructura T^* y composición aproximada $\text{La}_{1.2}\text{Dy}_{0.8}\text{CuO}_4$, junto con otra/s fase/s que no ha/n sido identificada/s. En la Figura 13.2 se representan los parámetros reticulares y las proporciones de las diferentes fases en las muestras $\text{La}_{2-x}\text{Dy}_x\text{CuO}_4$, estimadas a partir de los factores de escala obtenidos en los refinamientos, junto con las proporciones calculadas como si, en efecto, las muestras de composición nominal $\text{La}_{2-x}\text{Dy}_x\text{CuO}_4$ ($0.2 \leq x \leq 0.8$) estuvieran formadas por La_2CuO_4 y $\text{La}_{1.2}\text{Dy}_{0.8}\text{CuO}_4$. En la Figura 13.3 aparecen los resultados gráficos de los refinamientos (diagramas experimental y calculado, junto con su diferencia).

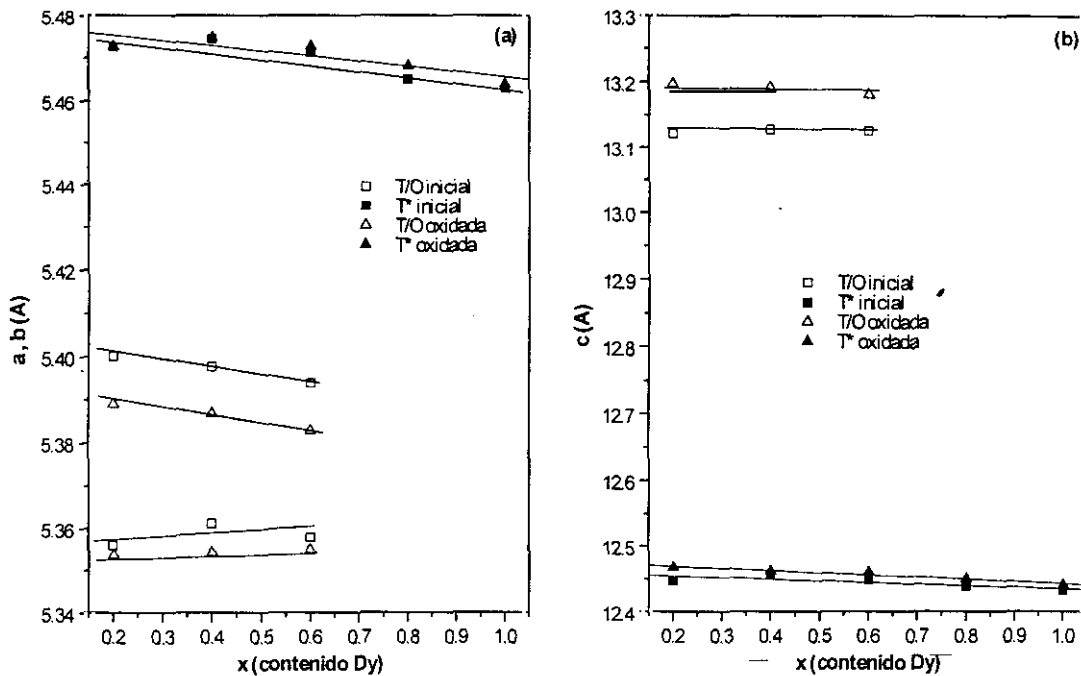
En cuanto al resultado del análisis de las muestras oxidadas por difracción de rayos-X, únicamente cabe destacar que, mientras los parámetros reticulares de la fase T/O de las muestras $\text{La}_{2-x}\text{Dy}_x\text{CuO}_{4+y}$ ($0.2 \leq x \leq 0.6$) experimentan modificaciones significativas, debidas sin duda a la inserción de oxígeno en la estructura del $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$, las constantes de red de las fases T^* de dichas muestras y del material $\text{La}_{1.2}\text{Dy}_{0.8}\text{CuO}_{4+y}$ sólo sufren una ligera variación. No obstante, este pequeño cambio puede ser indicativo de que se ha conseguido introducir oxígeno extra en la estructura T^* . La Figura 13.2 muestra los parámetros reticulares y las proporciones de las fases en las muestras oxidadas $\text{La}_{2-x}\text{Dy}_x\text{CuO}_{4+y}$, estimadas a partir de los factores de escala obtenidos de los refinamientos. Por otra parte, la Figura 13.4 muestra los resultados gráficos de dichos refinamientos: difractogramas experimental y calculado, junto con su diferencia.

Asimismo, se ha estudiado la variación de la susceptibilidad magnética de las muestras frente a la temperatura. Estos experimentos revelan que, como es de esperar, ninguna de las muestras iniciales presenta superconductividad, al menos por encima de 5 K. Además, aunque las muestras oxidadas de composiciones nominales $\text{La}_{2-x}\text{Dy}_x\text{CuO}_{4+y}$ ($x \leq 0.6$), esto es, aquellas que contienen $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ T/O , son superconductoras con alta T_c , la fase T^* $\text{La}_{1.2}\text{Dy}_{0.8}\text{CuO}_{4+y}$ no muestra transición al estado superconductor. Por tanto, el procedimiento de oxidación química a temperatura ambiente no resulta eficaz para introducir en la fase de estructura T^* la cantidad de oxígeno necesaria para transformarla en superconductor.

No obstante, los resultados del análisis termogravimétrico muestran que, mientras el material inicial $\text{La}_{1.2}\text{Dy}_{0.8}\text{CuO}_4$ no sufre cambios de masa apreciables a lo largo del tratamiento térmico hasta hasta 900K, el material oxidado $\text{La}_{1.2}\text{Dy}_{0.8}\text{CuO}_{4+y}$ experimenta una pérdida de masa que se puede asociar a la pérdida del exceso de oxígeno introducido mediante oxidación química (Figura 13.5). Sin embargo, la cantidad estimada de oxígeno extra en este material es tan sólo $y=0.015(4)$, lo que explica que no sea superconductor.

Figura 13.2

(a) y (b) Parámetros reticulares a y c de las fases T/O y T^* de las muestras iniciales y oxidadas $\text{La}_{2-x}\text{Dy}_x\text{CuO}_{4(y)}$ ($0.2 \leq x \leq 1$) en función de x . Aunque el refinamiento de la estructura de la fase T^* se ha realizado con el grupo tetragonal $P4/nmm$, en el que el parámetro a se corresponde con la dimensión $a \sim 3.9 \text{ \AA}$ de la estructura perovskita, aquí aparece como $a \times \sqrt{2}$ (tomando la diagonal de la celda primitiva), con objeto de que la magnitud sea directamente comparable a los parámetros a de las fases T/O y T' descritas en los capítulos precedentes. Las líneas son guías visuales.



(c) Proporciones en peso de las fases T/O y T^* en las muestras $\text{La}_{2-x}\text{Dy}_x\text{CuO}_4$ ($0.2 \leq x \leq 0.8$) en función de x , estimadas a partir de los factores de escala de los refinamientos. Se representan como referencia las proporciones de dichas fases calculadas suponiendo que las muestras estuvieran constituidas por La_2CuO_4 y $\text{La}_{1.2}\text{Dy}_{0.8}\text{CuO}_4$. Las líneas son guías visuales.

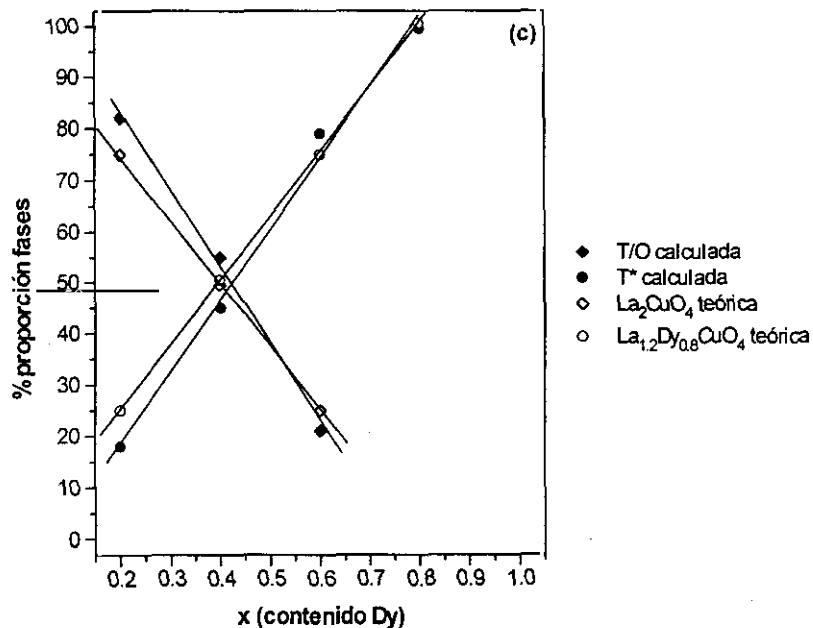


Figura 13.3

Resultados gráficos de los refinamientos de los diagramas de difracción de rayos-X de polvo de las muestras iniciales $\text{La}_{2-x}\text{Dy}_x\text{CuO}_4$ ($0.2 \leq x \leq 0.8$). En las muestras de composiciones nominales $x \leq 0.6$ se distinguen dos fases de estructuras T/O y T^* , mientras el material $\text{La}_{1.2}\text{Dy}_{0.8}\text{CuO}_4$ es monofásico T^* . Se muestran los difractogramas experimental y calculado junto con su diferencia.

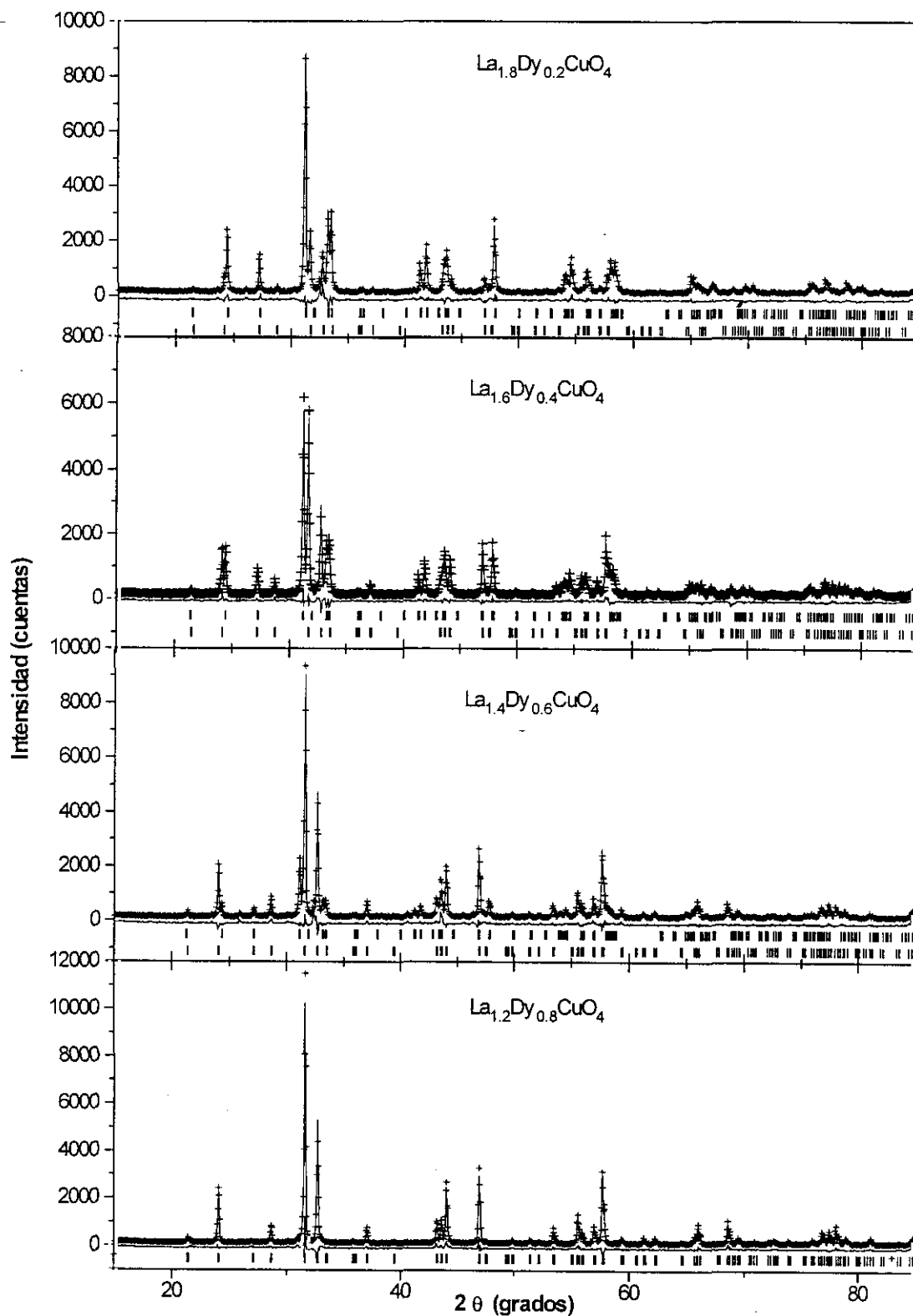


Figura 13.4

Resultados gráficos de los refinamientos de los diagramas de difracción de rayos-X de polvo de las muestras oxidadas $\text{La}_{2-x}\text{Dy}_x\text{CuO}_{4+y}$ ($0.2 \leq x \leq 0.8$). En las muestras de composiciones nominales $x \leq 0.6$ se distinguen dos fases de estructuras T/O y T^* , mientras el material $\text{La}_{1.2}\text{Dy}_{0.8}\text{CuO}_{4+y}$ es monofásico T^* . Se muestran los difractogramas experimental y calculado junto con su diferencia.

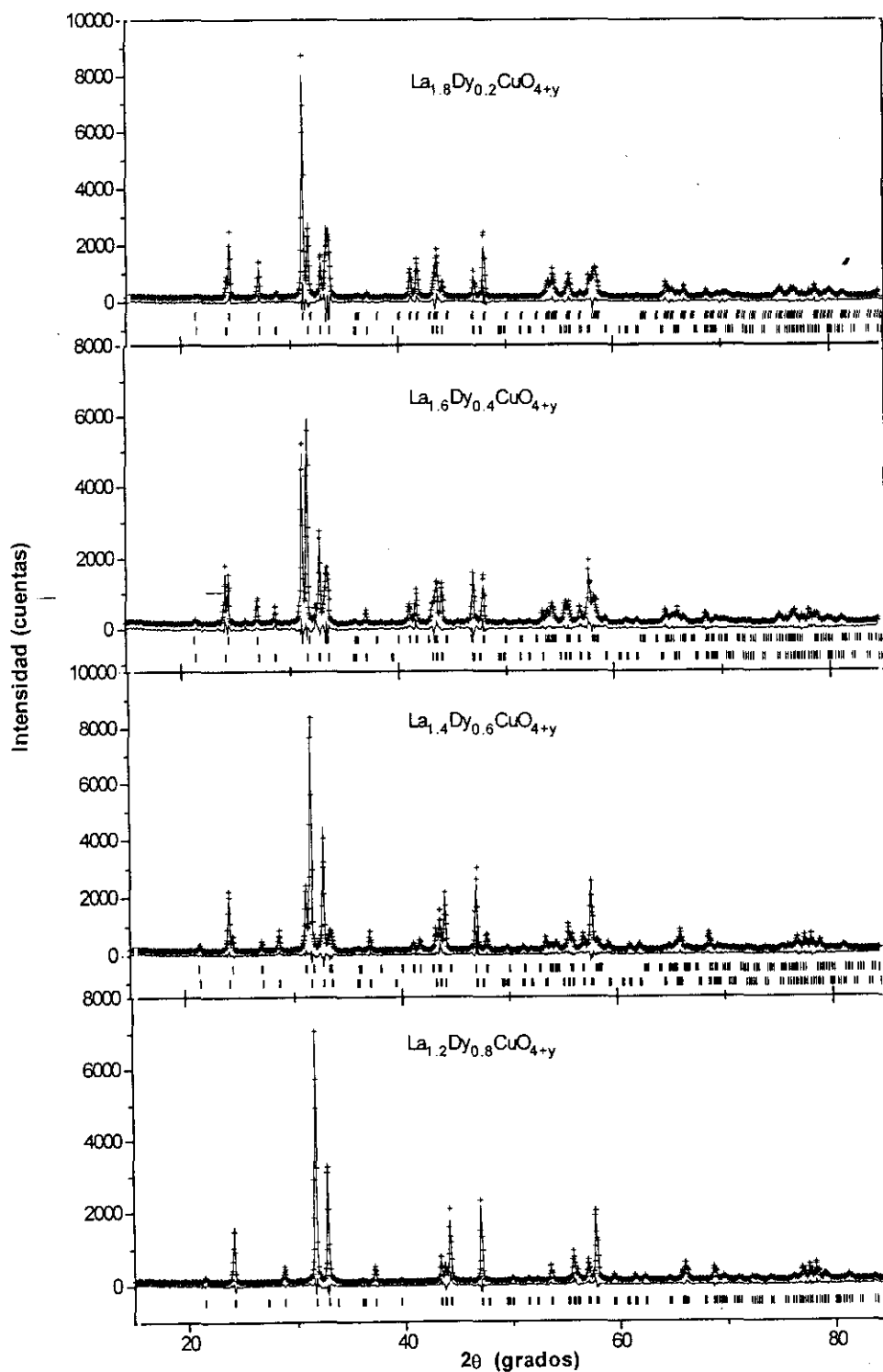
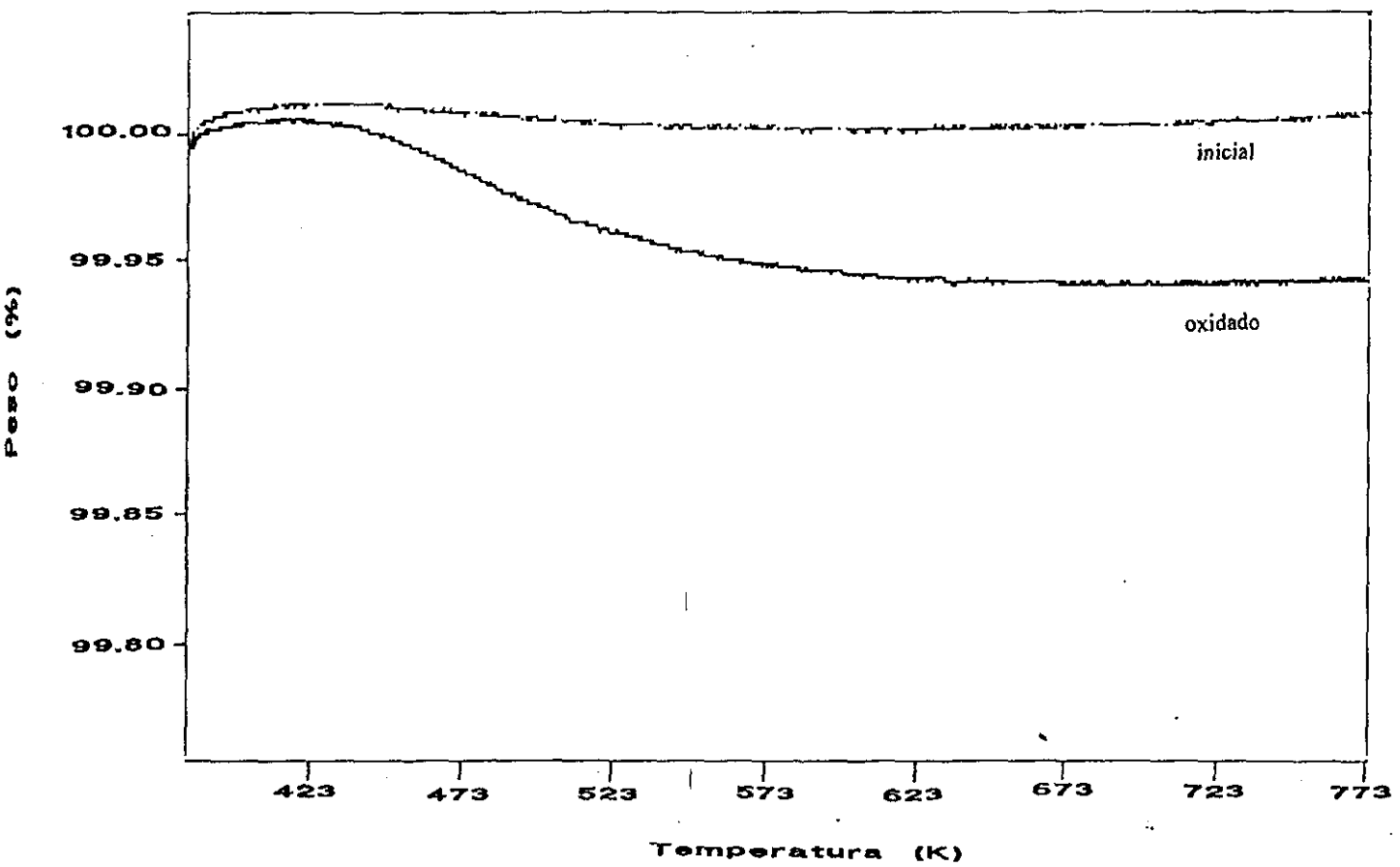


Figura 13.5

Curvas ATG correspondientes a los materiales inicial y oxidado $\text{La}_{1.2}\text{Dy}_{0.8}\text{CuO}_{4(+?)}$.



Modificaciones estructurales de la fase T^* inducidas por la presencia de oxígeno intersticial

Para conocer con más detalle las diferencias estructurales existentes entre los materiales T^* inicial y oxidado $\text{La}_{1.2}\text{Dy}_{0.8}\text{CuO}_{4(+y)}$ se ha llevado a cabo su análisis por difracción de neutrones. Asimismo, este estudio puede permitir identificar las características estructurales que constituyen un impedimento para la inserción de oxígeno en esta fase y establecer comparaciones con las fases estructuralmente relacionadas T/O y T' .

El refinamiento de los difractogramas correspondientes a los materiales inicial y oxidado $\text{La}_{1.2}\text{Dy}_{0.8}\text{CuO}_{4(+y)}$ se ha realizado empleando un modelo estructural basado en el propuesto por Izumi y col.⁸ para describir la fase T^* . En ambos casos la estructura tiene simetría tetragonal y se ha refinado con el grupo espacial $P4/nmm$. Las posiciones de Wyckoff ocupadas por los átomos en dicho grupo se recogen en la Tabla 13.1. Por otra parte, puesto que en el grupo tetragonal $P4/nmm$ los parámetros basales a corresponden a la dimensión $a \sim 3.9 \text{ \AA}$ de la estructura perovskita, se ha considerado un segundo sistema de referencia para describir la celda unidad. Así, se ha tomado como parámetro basal la diagonal de la celda primitiva $a\sqrt{2}$, de manera que los parámetros reticulares y las coordenadas atómicas de la fase T^* puedan ser directamente comparables a los de las fases T/O y T' , descritas anteriormente con los grupos espaciales $Bmab$ y $F4/mmm$.

Tanto en el material inicial como en el oxidado, el sitio denominado M está ocupado únicamente por átomos de La, mientras que en el sitio M' , de ocupación mixta, se localizan La y Dy. Los sitios M y M' y el sitio en el que se encuentra el átomo de Cu se han considerado completamente ocupados.

En cuanto a los átomos de oxígeno, se han utilizado dos distribuciones diferentes según se trate del material inicial o del oxidado.

Así, los átomos de oxígeno en el material inicial ocupan las mismas posiciones, O(1), O(2) y O(3), que en el modelo descrito por Izumi y col.⁸. Los valores refinados de los factores de ocupación correspondientes indican que el material puede considerarse estequiométrico, ya que la ocupación de los sitios es completa dentro de los márgenes de error. La información estructural obtenida del análisis del difractograma aparece en la Tabla 13.2, junto con algunos indicadores de la calidad del refinamiento; en la Tabla 13.3 se recoge una selección de distancias y ángulos de enlace en este material. Los resultados gráficos del refinamiento (diagramas experimental y calculado, junto con su diferencia) se muestran en la Figura 13.6.a.

Por otro lado, en el material oxidado, además de considerar las mismas posiciones de los átomos de oxígeno que en el material inicial, se ha supuesto la presencia de oxígeno

extra O(5) en una posición intersticial ($\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}$), entre los dos planos MO de tipo cloruro sódico, análoga a la que ocupa el oxígeno extra en los materiales de estructura T/O . Asimismo, se ha tenido en cuenta que el oxígeno intersticial podría desplazar parte de los átomos de oxígeno O(2) más cercanos hacia las posiciones O(4) (Tabla 13.1). El refinamiento Rietveld se inició con las posiciones O(5) y O(4) vacías y el sitio O(2) completamente ocupado. Tras algunos ciclos, y sobre la base de la evolución experimentada por los valores refinados de los factores de ocupación, se impusieron ciertas condiciones al refinamiento. Así, es posible obtener valores físicamente razonables para las ocupaciones de los sitios de los oxígenos y los correspondientes factores térmicos isotrópicos; dichas condiciones son: $\text{OccO}(4)=4\times\text{OccO}(5)$, $\text{OccO}(2)+\text{OccO}(4)=1$ y $B_{\text{eq}}\text{O}(2)=B_{\text{eq}}\text{O}(4)=B_{\text{eq}}\text{O}(5)$. Una vez alcanzada la convergencia del refinamiento, la cantidad de oxígeno intersticial viene determinada por el factor de ocupación resultante del sitio $\text{O}(5) = 0.019(18)$. Cabe destacar que la ocupación de este sitio intersticial, aunque muy pequeña y afectada de un alto margen de variabilidad relativa en el refinamiento, según indica su desviación estándar, coincide con el contenido de oxígeno extra de la fase oxidada $y=0.015(4)$ determinado por termogravimetría. En la Tabla 13.2 se recogen los parámetros estructurales y algunos indicadores estándar de la calidad del refinamiento; en la Tabla 13.3 se muestran los ángulos y distancias de enlace seleccionados. Los resultados gráficos del refinamiento (diagramas experimental y calculado, junto con su diferencia) se muestran en la Figura 13.6.b

Tabla 13.1

Posiciones atómicas de los materiales T^* $\text{La}_{1.2}\text{Dy}_{0.8}\text{CuO}_{4+y}$ inicial y oxidado en el grupo espacial $P4/nmm$. El sitio M está únicamente ocupado por La, mientras que el sitio M' está ocupado por La y Dy; las posiciones O(4) y O(5) sólo se ocupan en la muestra oxidada. Se indican la multiplicidad, los índices de Wyckoff, la simetría puntual y las coordenadas de cada sitio.

Asimismo, se incluyen las coordenadas transformadas resultantes de tomar el parámetro basal (a) de la celda unidad a lo largo de la diagonal de la celda primitiva ($a\times\sqrt{2}$), de manera que las nuevas coordenadas atómicas sean comparables a las de las fases T/O y T' (grupos espaciales $Bmab$ y $F4/mmm$).

Atomo	Grupo espacial $P4/nmm$		Coordenadas transformadas	
M	(2c)	4mm	$\frac{3}{4} \frac{3}{4} z$	0 0 z (z~0.63)
M'	(2c)	4mm	$\frac{3}{4} \frac{3}{4} z$	0 0 z (z~0.35)
Cu	(2c)	4mm	$\frac{1}{4} \frac{1}{4} z$	0 0 z (z~0)
O(1)	(4f)	2mm	$\frac{3}{4} \frac{1}{4} z$	$\frac{1}{4} \frac{1}{4} z$ (z~0)
O(2)	(2c)	4mm	$\frac{1}{4} \frac{1}{4} z$	0 0 z (z~0.18)
O(3)	(2a)	-4mm	$\frac{3}{4} \frac{1}{4} 0$	$\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}$
O(4)	(8j)	. . m	x x z	x x z (x~0, z~0.18)
O(5)	(2b)	-4m2	$\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{2}$	$\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$

Figura 13.6

Resultados gráficos de los refinamientos de los difractogramas de neutrones de polvo obtenidos a temperatura ambiente para las muestras inicial $\text{La}_{1.2}\text{Dy}_{0.8}\text{CuO}_4$ (a) y $\text{La}_{1.2}\text{Dy}_{0.8}\text{CuO}_{4+y}$ (b) de estructura T^* . Se muestran los diagramas experimental y calculado junto con su diferencia.

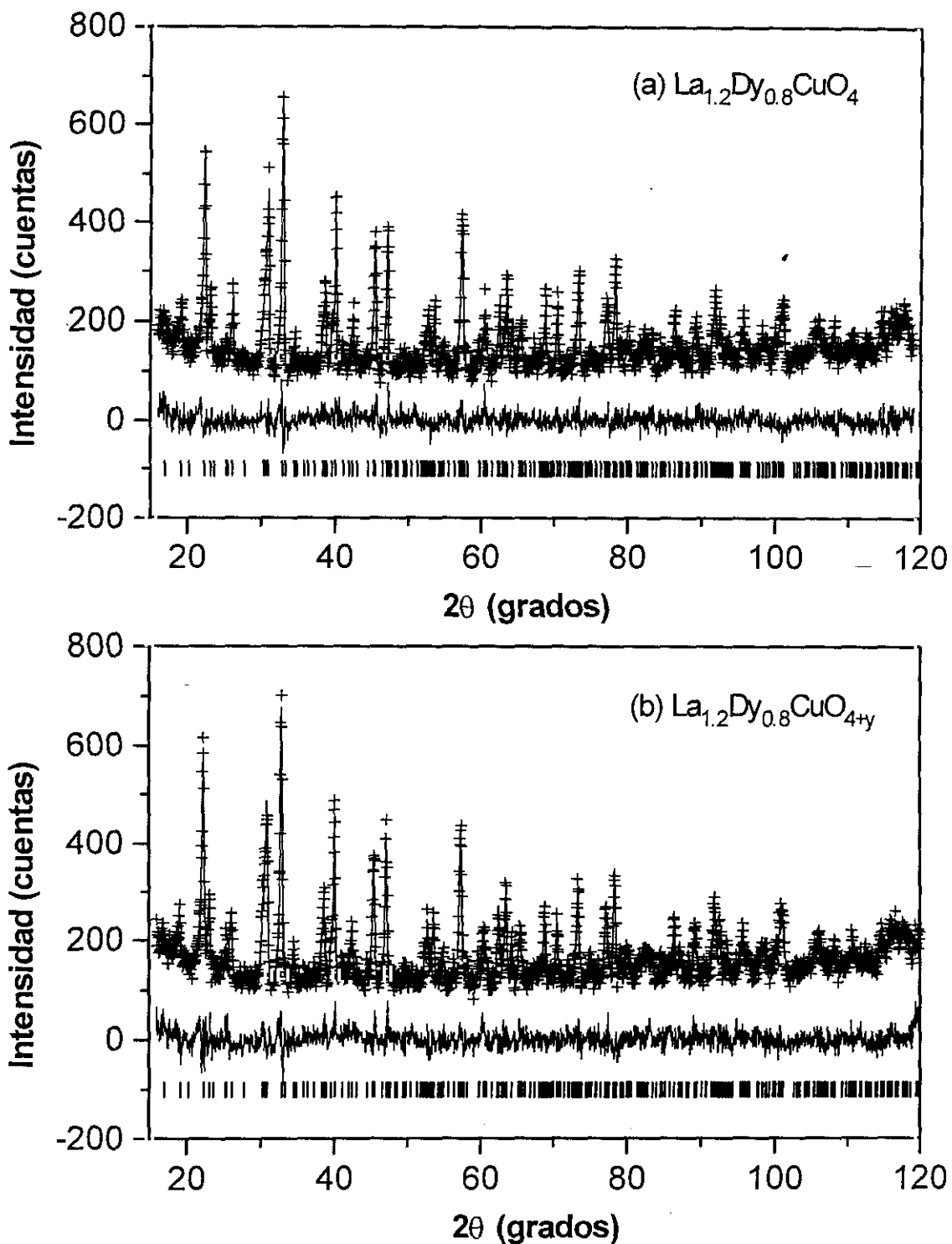


Tabla 13.2

Resultados de los refinamientos de los diagramas de difracción de neutrones para los materiales $\text{La}_{1.2}\text{Dy}_{0.8}\text{CuO}_{4(+y)}$ inicial y oxidado de estructura T^* a temperatura ambiente: constantes de red, volumen de celda, factores indicadores de la calidad del refinamiento y parámetros estructurales. El sitio M se encuentra ocupado únicamente por La, mientras el sitio M' lo ocupan La y Dy. Los sitios O(4) y O(5) están parcialmente ocupados en el material oxidado. Las desviaciones estándar de los parámetros aparecen entre paréntesis como errores de la última cifra significativa.

	$a \times \sqrt{2}$ (Å)	c (Å)	V(Å ³)	$R_w/R_B/R_F$	χ^2
inicial	5.4650(2)	12.438(1)	371.5(1)	9.4/9.7/6.5	1.4
oxidado	5.4681(3)	12.444(1)	372.1(1)	9.4/10.3/6.5	1.5

	z (M)	z (M')	z (Cu)	z[O(1)]	z[O(2)]	x[O(4)]	z[O(4)]
inicial	0.3831(4)	0.0958(3)	0.2453(5)	0.2421(6)	0.433(1)		
oxidado	0.3832(4)	0.0951(1)	0.2453(5)	0.2398(6)	0.432(1)	0.251(1)	0.432(1)

	Occ[O(1)]	Occ[O(2)]	Occ[O(3)]	Occ[O(4)]	Occ[O(5)]
inicial	1.989(53)	0.993(37)	0.993(49)		
oxidado	1.998(55)	0.925(18)	1.000(55)	0.075(18)	0.019(18)

Tabla 13.3

Distancias interatómicas (Å) y ángulos de enlace (°) calculados a partir de los datos de difracción de neutrones para los materiales $\text{La}_{1.2}\text{Dy}_{0.8}\text{CuO}_{4(+y)}$ inicial y oxidado a temperatura ambiente. El ángulo Cu-O(1)-Cu se denomina de "plegamiento" y el ángulo O(1)-Cu-O(1) de "tijera". Los átomos de La del bloque estructural de tipo T/O se denotan como M y los átomos de La y Dy del bloque estructural de tipo T' se denotan como M'. Las distancias M-O(2) corresponden a una distancia interplanar a lo largo del eje c y cuatro distancias intraplanares en el plano basal. Los oxígenos denotados en la estructura T^* como O(1) y O(2) se encuentran en sitios equivalentes a los oxígenos O(1) y O(2) de la estructura T/O ; el oxígeno denotado como O(3) se encuentra en una posición equivalente al oxígeno O(2) de la estructura T' .

	Cu-O(1)	Cu-O(2)	Cu-O(1)-Cu	O(1)-Cu-O(1)	M-O(1)	M-O(2)	M'-O(1)	M'-O(3)
inicial	1.9326(2)×4	2.33(1)×1	177.6(6)	89.98(1)	2.609(6)×4	2.29(1)×1 2.802(3)×4	2.654(5)×4	2.270(2)×4
oxidado	1.9345(4)×4	2.32(1)×1	175.9(5)	89.93(1)	2.631(7)×4	2.30(1)×1 2.799(4)×4	2.642(6)×4	2.267(2)×4

¿Qué factores dificultan la introducción de oxígeno intersticial en la estructura T^* ?

Un análisis estructural comparado de las fases T^* , T/O y T' iniciales y oxidadas

El procedimiento de oxidación química a temperatura ambiente permite, pues, insertar una pequeña cantidad de oxígeno extra en la estructura T^* del material $\text{La}_{1.2}\text{Dy}_{0.8}\text{CuO}_4$; pero, ¿porqué la cantidad de oxígeno intersticial que puede introducirse es tan limitada, si uno de los bloques constituyentes de la estructura T^* es análogo a la estructura T/O , en la que la inserción de oxígeno resulta tan sencilla?

Una vez que se dispone de los resultados de los refinamientos estructurales es necesario interpretarlos para comprender porqué la fase T^* presenta un comportamiento diferente de las fases T/O y T' frente a la oxidación química. Como ya se ha comentado, la inserción de oxígeno extra en la estructura T^* provoca una ligera variación de las constantes de red: los parámetros a y c aumentan ligeramente tras la oxidación. El alargamiento del parámetro c debido a la inserción de oxígeno extra no resulta extraño, ya que es común a todos los sistemas estudiados hasta el momento, dependiendo la magnitud de la elongación del tipo de estructura considerada y del tipo y del grado de dopaje para una misma estructura, esto es, dependiendo en última instancia de la cantidad de oxígeno insertada. Por otra parte, se ha observado que la longitud de los parámetros basales puede aumentar o disminuir al oxidar en función del tipo de estructura y del dopante de que se trate: en las fases de estructura T/O se detecta, en general, una contracción del plano basal, mientras que en las fases de tipo T' se produce una ligera expansión. En cualquier caso, estos cambios deben estar correlacionados con modificaciones más reveladoras de los planos CuO_2 y MO .

Así, resulta sorprendente que en los planos CuO_2 de la fase T^* tanto las distancias $\text{Cu-O}(1)$ como las distorsiones de los ángulos de “plegamiento” y de “tijera” aumenten cuando se introduce el oxígeno intersticial (Tabla 13.3). Este comportamiento es contrario al observado en los demás sistemas con este tipo de distorsiones del plano CuO_2 ; de hecho, en los materiales $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ ($\text{M} = \text{Ca}^{2+}$, Sr^{2+} , Ba^{2+}) y $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$ de estructura T/O , la inserción de oxígeno extra favorece el acortamiento de la distancia de enlace $\text{Cu-O}(1)$ y la relajación de las distorsiones de los ángulos (Tablas 8.3, 8.6, 10.3, 10.5, 11.3, 11.5).

Sin embargo, la presencia del oxígeno intersticial en la fase T^* entre los dos planos MO consecutivos del bloque estructural $|\text{MO-MO}|$ induce la aproximación relativa de los átomos M , mientras que los átomos $\text{O}(2)$ se alejan (Tabla 13.4), siendo este comportamiento análogo al de los sistemas de estructura T/O estudiados (Figuras 8.14.a, 8.15.a, 9.7.a, 10.9.a, 10.10.a, 11.9.a, 11.10.a). Esta modificación supondría, como en los mencionados sistemas, una disminución de la distorsión Δ del plano MO al oxidar. En efecto, el valor de Δ , definido

como la proyección en el eje c de la distancia $\text{M-O}(2)$ en el plano MO y característico de su distorsión respecto a un plano ideal de tipo cloruro sódico, es menor en el material oxidado que en el inicial (Tabla 13.4). En cuanto al resto de la estructura T^* , la distancia que separa los metales M' y M en el bloque $\text{M}'|\text{CuO}_2|\text{M}$ aumenta al oxidar (Tabla 13.4), de la misma forma que aumenta la separación de los dos planos MO no adyacentes del bloque $\text{MO}|\text{CuO}_2|\text{MO}$ en las fases T/O descritas anteriormente (Figuras 8.11.b, 9.7.b, 10.9.b, 11.9.b).

Tabla 13.4

Diversas proyecciones a lo largo del eje c (Å) entre los átomos M , M' y $\text{O}(2)$ calculadas a partir de los datos de difracción de neutrones para los materiales $\text{La}_{1.2}\text{Dy}_{0.8}\text{CuO}_{4(y)}$ inicial y oxidado:

- Proyecciones de las distancias entre los átomos M y los átomos $\text{O}(2)$ correspondientes a los dos planos constituyentes del bloque de tipo cloruro sódico (bloque T/O), denotadas, respectivamente, por $[\text{M-M}]_c$ en $|\text{MO-MO}|$ y $[\text{O}(2)-\text{O}(2)]_c$ en $|\text{MO-MO}|$. Se recoge también el parámetro 2Δ , que caracteriza la distorsión del plano $\text{M-O}(2)$ respecto de un plano de tipo cloruro sódico ideal.
- Proyección de la distancia entre los átomos M' y M correspondientes a los dos planos de los bloques de tipo fluorita y cloruro sódico separados por un plano CuO_2 (unión bloques $T'-T/O$), denotada por $[\text{M}'-\text{M}]_c$ en $\text{M}'|\text{CuO}_2|\text{M}$.
- Proyección de la distancia entre los átomos M' correspondientes a los dos planos constituyentes del bloque fluorita (bloque T'), denotada por $[\text{M}'-\text{M}']_c$ en $|\text{M}'-\text{O}_2-\text{M}'|$.

	$[\text{M-M}]_c$ $ \text{MO-MO} $	$[\text{O}(2)-\text{O}(2)]_c$ $ \text{MO-MO} $	2Δ	$[\text{M}'-\text{M}]_c$ $\text{M}' \text{CuO}_2 \text{M}$	$[\text{M}'-\text{M}']_c$ $ \text{M}'-\text{O}_2-\text{M}' $
inicial	2.9080	1.6751	1.2328	3.5729	2.3841
oxidado	2.9069	1.7035	1.2035	3.5850	2.3665

Por tanto, si las modificaciones que el oxígeno intersticial provoca en el bloque estructural $|\text{MO-MO}|$ de la fase T^* son similares a las que se observan en el bloque análogo de la fase T/O , las razones de que el proceso de oxidación a temperatura ambiente permita introducir tan sólo una pequeña cantidad de oxígeno extra en la estructura T^* no deben provenir, estrictamente, de la respuesta de dicho bloque, sino que, más bien, podrían derivarse de sus peculiaridades estructurales. En este sentido, comparando la separación existente entre los átomos M de los dos planos del bloque $|\text{MO-MO}|$ en los distintos sistemas de estructura T/O se observa que, si bien en los materiales $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ ($\text{M} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$) esta separación es mayor que en el material $\text{La}_{1.2}\text{Dy}_{0.8}\text{CuO}_4$, lo que podría justificar la mayor facilidad de los sistemas dopados con alcalinotérreos para acomodar el oxígeno intersticial, en los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$, donde esta distancia es muy similar a la de la fase T^* , es posible insertar una cantidad considerable de oxígeno extra. Por otra parte, si se considera la separación existente entre los átomos $\text{O}(2)$ en los dos planos de dicho bloque

|MO-MO|, se observa que en los sistemas de estructura T/O $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ ($\text{M}=\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$) y $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$ la distancia oscila en el rango 1.73 - 1.81 Å, mientras que en la fase $\text{La}_{1.2}\text{Dy}_{0.8}\text{CuO}_4$ es tan sólo 1.67 Å. Así pues, el factor que limita la introducción del oxígeno en la estructura T^* no parece ser la separación de los átomos M en el bloque |MO-MO|, sino la separación de los átomos O(2), significativamente menor en el material $\text{La}_{1.2}\text{Dy}_{0.8}\text{CuO}_4$ que en los sistemas estudiados.

En cualquier caso, también hay que tener en cuenta que la introducción de oxígeno extra en la fase T^* produce un aumento de la distorsión del plano CuO_2 , frontera entre los bloques de tipo T/O y T' . El requisito de que la estructura T^* aumente su grado de distorsión para acomodar el oxígeno intersticial, efecto opuesto al que el oxígeno extra induce en la fase T/O , podría constituir un impedimento adicional para la inserción de oxígeno.

-
- ¹ S.W. Cheong, Z. Fisk, J.D. Thompson y R.B. Schwarz, *Physica C* 159 (1989) 407
- ² M.F. Hundley, J.D. Thompson, S.W. Cheong, Z. Fisk, R.B. Schwarz y J.E. Schirber, *Phys. Rev. B* 40 (1989) 5251
- ³ Y.Y. Xue, P.H. Hor, R.L. Meng, Y.K. Tao, Y.Y. Sun, Z.J. Huang, L. Gao y C.W. Chu, *Physica C* 165 (1990) 357
- ⁴ T. Kenjo y S. Yajima, *Bull. Chem. Soc. Japan* 50 (1977) 2847
- ⁵ Y.K. Tao, Y.Y. Sun, J. Paredes, P.H. Hor y C.W. Chu, *J. Solid State Chem.* 82 (1989) 176
- ⁶ J. F. Bringley, S.S. Trail y B.A. Scott, *J. Solid State Chem.* 86 (1990) 310
- ⁷ P. Lightfoot, S. Pey, J.D. Jorgensen, X. Tang, A. Manthiram y J.B. Goodenough, *Physica C* 169 (1990) 15
- ⁸ F. Izumi, E. Takayama-Muromachi, A. Fujimori, T. Kamiyama, H. Asano, J. Akimitsu y H. Sawa, *Physica C* 158 (1989) 440
- ⁹ E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, M. Kobayashi y K. Kato, *Physica C* 158 (1989) 449
- ¹⁰ J.B. Goodenough y A. Manthiram, *J. Solid State Chem.* 88 (1990) 115
- ¹¹ E. Takayama-Muromachi, Y. Matsui, Y. Uchida, F. Izumi, M. Onoda y K. Kato, *Japan. J. Appl. Phys.* 27 (1988) L2283
- ¹² J.F. Bringley, S.S. Trail y B.A. Scott, *J. Solid State Chem.* 88 (1990) 590
- ¹³ M. Vallet-Regí, E. García y J.M. González-Calbet, *J.Chem.Soc. Dalton Trans.* (1988) 775
- ¹⁴ M. Pechini, U.S.P. 3 231 328/1966
- ¹⁵ J.Als-Nielsen, N.H.Andersen, C.Broholm, K.N.Clausen y B.Lebech, *Report Risø-M-2720* (Risø National Laboratory, Roskilde, Denmark) (1988) 37
- ¹⁶ J. Rodríguez-Carvajal, FULLPROF versión 2.5 Junio 1994, ILL
-

QUINTA PARTE

Capítulo decimocuarto

Un análisis global de las relaciones existentes entre la composición, la estructura y las propiedades fisicoquímicas de los sistemas $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ ($\text{M}=\text{Ca}^{2+}$, Sr^{2+} , Ba^{2+}) y $\text{La}_{2-x}\text{Ln}'_x\text{CuO}_4$ ($\text{Ln}'=\text{Nd}^{3+}$, Dy^{3+}), de su comportamiento frente al proceso de oxidación química y de las modificaciones que provoca el oxígeno intersticial

271

Capítulo decimocuarto

Un análisis global de las relaciones existentes entre la composición, la estructura y las propiedades fisicoquímicas de los sistemas $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ ($\text{M}=\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$) y $\text{La}_{2-x}\text{Ln}'_x\text{CuO}_4$ ($\text{Ln}'=\text{Nd}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$), de su comportamiento frente al proceso de oxidación química y de las modificaciones que provoca el oxígeno intersticial

A lo largo de los diferentes capítulos que constituyen este trabajo se ha puesto de manifiesto la evolución de la estructura y de las propiedades fisicoquímicas en cada una de las disoluciones sólidas obtenidas mediante la sustitución parcial y progresivamente creciente del La^{3+} en el material aislante La_2CuO_4 , bien por un lantánido de menor tamaño ($\text{Ln}' = \text{Nd}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$), lo que origina los sistemas $\text{La}_{2-x}\text{Ln}'_x\text{CuO}_4$ con diferentes tipos de estructuras (T/O , T' y T^*), bien por un metal alcalinotérreo ($\text{M} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$), lo que da lugar a los sistemas T/O $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ que, junto con ligeras modificaciones estructurales dependientes del tamaño del dopante, presentan una concentración neta de portadores de carga positivos que los hace superconductores.

Por otra parte, se han estudiado el comportamiento del “material base” La_2CuO_4 frente al proceso de oxidación química a temperatura ambiente y las modificaciones que la inserción de oxígeno provoca, no sólo en su estructura, sino también en sus propiedades fisicoquímicas, ya que el oxígeno extra introduce los huecos necesarios para inducir superconductividad. Asimismo, se han analizado las transformaciones que experimenta la muestra oxidada $\text{La}_2\text{CuO}_{4.103(4)}$ cuando es sometida a tratamientos térmicos moderados, encontrándose que por tratamiento isoterma a 433 K es posible obtener una fase estable de composición aproximada $\text{La}_2\text{CuO}_{4.086(4)}$. La estabilidad de dicha fase podría estar relacionada con el ordenamiento del oxígeno intersticial a lo largo del eje c dando lugar a una superestructura de orden 6.

Posteriormente, el estudio acerca del comportamiento frente al proceso de oxidación química, se ha extendido a los sistemas derivados de La_2CuO_4 : $\text{La}_{2-x}\text{Ln}'_x\text{CuO}_4$ y $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$.

Así pues, aunque cada uno de los capítulos esté planteado para que pueda considerarse como una unidad independiente, es conveniente realizar una comparación global entre las series de materiales iniciales y oxidados $\text{La}_2\text{CuO}_{4(+y)}$, $\text{La}_{2-x}\text{Ln}'_x\text{CuO}_{4(+y)}$ y $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4(+y)}$, de forma que se establezcan las características que les son comunes y los aspectos que los distinguen. Esta comparación permite, además, determinar cómo influyen las peculiaridades de cada sistema en las transformaciones que en ellos promueve el oxígeno intersticial y, por tanto, inferir las razones de su distinta capacidad para acomodar el exceso de oxígeno, esto es, de su diferente comportamiento frente al proceso de oxidación.

Como clave para el inicio de esta comparación puede señalarse que tan sólo es factible la inserción de un exceso de oxígeno en aquellos materiales que presentan los tipos estructurales T/O y T^* . La característica común a estas dos estructuras, y que las diferencia de la fase T' (en la que la inserción de oxígeno extra no es posible, al menos mediante este procedimiento de oxidación), es la existencia de bloques $[MO-MO]$ entre cuyos planos se localiza el sitio que ocupa el oxígeno intersticial. En las estructuras T/O y T^* los planos MO se encuentran en tensión, mientras los planos CuO_2 están sometidos a una compresión. Dicha peculiaridad estructural se ha relacionado con la capacidad de estos materiales para aceptar el dopaje con huecos¹, lo que los transforma en superconductores de tipo p y alivia su distorsión interna, estando pues favorecida la introducción de oxígeno extra. Por el contrario, en la fase T' no existen bloques $[MO-MO]$, sino que los bloques correspondientes son $[M-O_2-M]$ y, además, los planos CuO_2 se encuentran en tensión. Estas características se han relacionado con la posibilidad de estos materiales de aceptar el dopaje con electrones¹, lo que relaja su distorsión y los transforma en superconductores de tipo n, por lo que la introducción de oxígeno extra no estaría favorecida en este caso.

Sin embargo, en las estructuras T/O y T^* el grado de eficacia del proceso de oxidación es diferente según el tipo de sustituyente del sistema. Entonces, si los bloques $[MO-MO]$ están presentes en todos los casos, ¿porqué no se inserta la misma cantidad de oxígeno intersticial en todos los materiales? Desde luego, la razón más simple podría ser que la cantidad de oxígeno que se introduce depende de las características particulares que los diferentes dopantes imprimen a los bloques $[MO-MO]$, tanto en lo que concierne a la separación existente entre los dos planos que constituyen el bloque, como en lo referente a la distorsión de los propios planos. Pero, ¿depende la inserción de oxígeno únicamente de estos factores?

En primer lugar, la separación de los planos del bloque $[MO-MO]$ está condicionada por la carga y el tamaño del dopante empleado. Así, en los sistemas $La_{2-x}M_xCuO_4$ dopados con Sr^{2+} o Ba^{2+} , cationes de mayor tamaño y de menor carga que el La^{3+} , se produce una separación neta de los planos MO adyacentes al aumentar el grado de dopaje. Al contrario, en el sistema $La_{2-x}Nd_xCuO_4$ ($x < 0.5$), donde no existe el efecto de la carga y el tamaño del Nd^{3+} es menor que el del La^{3+} , se produce una aproximación neta de los planos MO consecutivos al aumentar el grado de sustitución. Por otra parte, en la serie $La_{2-x}Ca_xCuO_4$, donde tanto el tamaño como la carga del Ca^{2+} son menores que los del La^{3+} , la transformación del bloque $[MO-MO]$ al aumentar el dopaje consiste en que los átomos M de los planos adyacentes se aproximan y las distancias interplanares $O(2)-O(2)$ aumentan; por lo tanto, dicho sistema muestra un comportamiento "intermedio" entre los anteriormente descritos, de acuerdo al

tamaño y a la carga del dopante. Por último, en el material de estructura T^* $\text{La}_{1.2}\text{Dy}_{0.8}\text{CuO}_4$, donde el Dy^{3+} es de tamaño significativamente menor que el La^{3+} y tiene su misma carga, sólo cabe señalar que la separación de estos planos es muy pequeña: menor que la observada en cualquiera de los sistemas T/O . De esto se deduce que el tamaño de los sustituyentes (mayor o menor que el del La^{3+}) determina la distancia entre los metales de los planos consecutivos (se separan o se aproximan, respectivamente), mientras que el efecto de la carga de los sustituyentes (menor o igual que la del La^{3+}) se refleja en la distancia entre los oxígenos de los planos adyacentes (se separan o se aproximan, respectivamente).

Una vez comprobado que las características del dopante influyen en la magnitud de la separación de los planos entre los que se inserta el oxígeno intersticial, y decreciendo dicha separación en el sentido $\text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Nd}^{3+} > \text{Dy}^{3+}$, es de esperar que la cantidad de oxígeno introducida en estos materiales disminuya en ese mismo sentido. Sin embargo, el exceso de oxígeno insertado no sigue dicha tendencia decreciente, sino que disminuye según la secuencia $\text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} \approx \text{Nd}^{3+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Dy}^{3+}$. El comportamiento observado para los materiales dopados con Sr^{2+} , Ca^{2+} , Nd^{3+} y Dy^{3+} sería, pues, el previsible atendiendo únicamente a la separación entre los planos MO, pero no así el que muestran los materiales dopados con Ba^{2+} . Esto indica que, además del factor considerado, debe existir alguna otra característica que determine la capacidad de estos materiales para acomodar el oxígeno extra.

Este otro factor podría ser, como se ha mencionado, la distorsión de los planos MO. En las estructuras T/O y T^* , los planos MO están en tensión, pero hay que tener en cuenta que los planos CuO_2 se encuentran a su vez bajo compresión y que las distorsiones de ambos tipos de planos están relacionadas. La distorsión de los planos MO respecto de un plano ideal de tipo cloruro sódico puede estimarse a través de la proyección sobre el eje c de la distancia intraplano $\text{M-O}(2)$, parámetro que se ha denominado Δ , mientras que la distorsión de los planos CuO_2 se puede expresar en términos del ángulo $\text{Cu-O}(1)\text{-Cu}$ de "plegamiento", cuya divergencia de 180° caracteriza grado de planaridad, y del ángulo $\text{O}(1)\text{-Cu-O}(1)$ de "tijera", cuya divergencia de 90° define el grado de regularidad de la coordinación cuadrada.

Así, en los materiales $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ dopados con Sr^{2+} o Ca^{2+} , el valor de Δ disminuye al aumentar el grado de sustitución, si bien la distorsión de los planos MO es mayor en el sistema $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_4$ que en la serie $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$. Por el contrario, aunque en el sistema $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ el valor de Δ estimado para los materiales con $x < 0.1$ es pequeño, éste aumenta cuando el dopaje con Ba^{2+} sobrepasa $x > 0.1$, haciéndose mayor que los de las otras series $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$. En cuanto a la distorsión de los planos MO en la serie $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$ ($x < 0.5$), Δ presenta valores altos (mayores que los de los sistemas $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$) y prácticamente

constantes, esto es, el grado de dopaje no modifica significativamente el grado de distorsión. Por último, la fase T^* $\text{La}_{1.2}\text{Dy}_{0.8}\text{CuO}_4$ presenta los planos MO más distorsionados, ya que Δ adquiere el valor más alto. Por tanto, en estos sistemas T/O y T^* la distorsión Δ del plano MO varía en función el sustituyente $\text{Dy}^{3+} > \text{Nd}^{3+} > \text{Ba}^{2+} (x > 0.1) > \text{Ca}^{2+} > \text{Ba}^{2+} (x \leq 0.1) \approx \text{Sr}^{2+}$.

Por otro lado, en todos los sistemas $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ ($M = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$) el grado de distorsión del plano CuO_2 , tanto en lo que se refiere al ángulo de “plegamiento” como al ángulo de “tijera”, disminuye al aumentar el grado de sustitución. En cuanto a los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$ ($x < 0.5$), el plano CuO_2 presenta un grado de distorsión alto (mayor que en los sistemas $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$) y prácticamente constante, por lo que, como en el caso de Δ , el nivel de sustitución no lo modifica significativamente. Por su parte, el material $\text{La}_{1.2}\text{Dy}_{0.8}\text{CuO}_4$ de estructura T^* es un caso especial, ya que el plano CuO_2 es el plano de separación entre los bloques T/O y T' que constituyen la estructura y no es estrictamente comparable con el resto; cabe, no obstante, mencionar que, debido a su calidad de “frontera”, su grado de distorsión es pequeño, menor que en cualquiera de los sistemas T/O . Por tanto, la distorsión del plano CuO_2 varía de la siguiente forma según el tipo de sustituyente $\text{Nd}^{3+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} (> \text{Dy}^{3+})$.

Este comportamiento se explica si se tiene en cuenta que la carga y el tamaño de los dopantes ejercen una influencia importante sobre el grado de distorsión estructural y que, como ya se ha señalado, las distorsiones de los planos MO y CuO_2 están relacionadas, de manera que la actuación sobre una de ellas tiene efecto en la otra. Así, un sustituyente de mayor tamaño que el La^{3+} favorece una ligera expansión del plano MO, disminuyendo la tensión a la que está sometido y, adicionalmente, haciendo posible la relajación de la compresión del plano CuO_2 ; por otra parte, un sustituyente con menor carga que el La^{3+} introduce portadores de carga positivos, lo que, además de inducir superconductividad, revierte, en general, en una contracción de las distancias en el plano CuO_2 y una disminución de las distorsiones de los ángulos de “plegamiento” y de “tijera”, reduciendo su compresión y, en consecuencia, aliviando la tensión existente sobre el plano MO. Es comprensible, entonces, que un sustituyente como el Dy^{3+} , de tamaño bastante menor que el La^{3+} y que no introduce huecos en el plano CuO_2 , sea el que dé lugar a la mayor distorsión del plano MO, ya que aumenta su tensión sin favorecer, en contrapartida, el alivio de la compresión del plano CuO_2 , aunque éste, por las características estructurales anteriormente descritas de la fase T^* , no presente una distorsión importante. Asimismo, se entiende que al dopar con Nd^{3+} , también de menor tamaño que el La^{3+} aunque mayor que el Dy^{3+} , y que, como éste, no introduce portadores de carga positivos, las distorsiones de los planos MO y CuO_2 sean grandes: de hecho, están tan distorsionados que un aumento del grado de sustitución no los

modifica. Por el contrario, si se realiza la sustitución de La^{3+} por Ca^{2+} o Sr^{2+} , las distorsiones de los planos MO y CuO_2 disminuyen a medida que aumenta el grado de dopaje, siendo más notorio el efecto en el caso del Sr^{2+} que en el del Ca^{2+} . Esto es así debido a que ambos cationes tienen menor carga que el La^{3+} , lo que supone una introducción de huecos en el plano CuO_2 que disminuye la compresión, lo que a su vez favorece el alivio de la tensión en el plano MO y mejora las propiedades superconductoras de los materiales en los rangos de composición considerados. El que el efecto sea más marcado con el Sr^{2+} que con el Ca^{2+} se debe a que, mientras el tamaño del Sr^{2+} es mayor que el del La^{3+} , el tamaño del Ca^{2+} es menor, por lo que al realizar el dopaje con Sr^{2+} existe un efecto de relajación adicional de la tensión sobre el plano MO. Sin embargo, en el caso de los materiales $La_{2-x}Ba_xCuO_4$, aunque a medida que aumenta el dopaje se producen un alivio de la distorsión del plano CuO_2 y una mejora de las propiedades superconductoras, se observa un aumento de la distorsión del plano MO y, si bien la distorsión para los grados de sustitución $x < 0.1$ es baja, ésta va aumentando hasta hacerse significativamente mayor que en los sistemas análogos al aumentar el dopaje.

En principio, el comportamiento del sistema $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ no tiene explicación de acuerdo con las premisas consideradas, ya que el Ba^{2+} no sólo introduce portadores de carga positivos en el plano CuO_2 , sino que es el mayor de los dopantes empleados, por lo que debería favorecer enormemente la relajación de la estructura. Para explicar esta anomalía es necesario recurrir a la comparación de los planos [La/Ba]O de los materiales $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ y, por ejemplo, los planos [La/Sr]O de los materiales $La_{2-x}Sr_xCuO_4$, donde se observa el comportamiento esperado, con las estructuras ideales de tipo NaCl de los óxidos BaO y SrO. Así, en el óxido SrO la distancia entre dos oxígenos (O-Sr-O) viene dada por el parámetro de red $a(\text{SrO}) = 5.139 \text{ \AA}^2$, mientras la distancia análoga (O(2)-[La/Sr]-O(2)) del plano [La/Sr]O está determinada por la dimensión del plano basal en el sistema $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ ($0.05 \leq x < 0.15$), que oscila entre 5.349 \AA y 5.387 \AA . La disminución de la distorsión Δ del plano [La/Sr]O debida a la sustitución parcial de La^{3+} por Sr^{2+} implica un acercamiento de los La/Sr hacia el plano en el que se sitúan los O(2). Puesto que la distancia entre los O(2) en el plano [La/Sr]O es significativamente mayor que en plano ideal de tipo cloruro sódico del compuesto SrO, existe espacio suficiente entre ellos para que el Sr^{2+} pueda acomodarse a medida que aumenta el grado de dopaje, por lo que el alivio de la distorsión resulta posible. Esto es, al aumentar el grado de sustitución en los materiales $La_{2-x}Sr_xCuO_4$, el plano basal es de tamaño suficientemente grande para hacer compatibles la expansión que experimenta la capa [La/Sr]O a medida que su distorsión Δ disminuye y la contracción simultánea que sufre la

capa CuO_2 debida al aumento de la densidad de huecos. El resultado neto a medida que el contenido de Sr^{2+} aumenta es, como se ha observado, un acortamiento de la dimensión del plano basal. Sin embargo, en el sistema $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ la situación es muy diferente. En el óxido BaO la distancia entre dos átomos de oxígeno ($\text{O}-\text{Ba}-\text{O}$) está determinada por el parámetro a y es $a(\text{BaO}) = 5.496 \text{ \AA}$, mientras que la distancia correspondiente en un plano $[\text{La}/\text{Ba}]\text{O}$ de los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ ($x > 0.1$) es $\text{O}(2)-[\text{La}/\text{Ba}]-\text{O}(2) \sim 5.360 \text{ \AA}$. Como en el caso anterior, la disminución de la distorsión Δ de la lámina $[\text{La}/\text{Ba}]\text{O}$ debida a la introducción de Ba^{2+} supondría la aproximación de los La/Ba hacia el plano donde se sitúan los $\text{O}(2)$. Puesto que la distancia entre los $\text{O}(2)$ en el plano $[\text{La}/\text{Ba}]\text{O}$ es significativamente más corta que en el plano ideal de tipo cloruro sódico del óxido BaO , la relajación de la distorsión sólo es posible cuando el grado de sustitución es pequeño. Sin embargo, al aumentar el contenido de Ba^{2+} de los materiales, el alivio de la distorsión Δ del plano $[\text{La}/\text{Ba}]\text{O}$ resulta progresivamente menos efectivo y, de hecho, el grado de distorsión Δ aumenta con x . En este caso, el tamaño del plano basal de la estructura no es lo suficientemente grande para admitir la expansión que supondría la colocación del Ba^{2+} en el espacio existente entre los átomos $\text{O}(2)$, dando lugar a un plano de tipo cloruro sódico ideal. Además, la expansión de la capa $[\text{La}/\text{Ba}]\text{O}$ está limitada por la contracción simultánea del plano CuO_2 a medida que aumenta el nivel de dopaje con Ba^{2+} . La contraposición de los efectos de expansión del plano $[\text{La}/\text{Ba}]\text{O}$ y de contracción del plano CuO_2 hace que las dimensiones del plano basal sean prácticamente constantes para las composiciones $x > 0.1$.

En resumen, dependiendo de la naturaleza del sustituyente, la distorsión Δ del plano MO decrece en estos sistemas según $\text{Dy}^{3+} > \text{Nd}^{3+} > \text{Ba}^{2+} (x > 0.1) > \text{Ca}^{2+} > \text{Sr}^{2+} \approx \text{Ba}^{2+} (x < 0.1)$ y la distorsión del plano CuO_2 disminuye según $\text{Nd}^{3+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} (> \text{Dy}^{3+})$.

Teniendo en cuenta el grado de deformación estructural de estos sistemas, y que los sustituyentes Nd^{3+} y Dy^{3+} no introducen huecos, es posible justificar las diferentes propiedades superconductoras que presentan. Obviamente, los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$ y $\text{La}_{1.2}\text{Dy}_{0.8}\text{CuO}_4$ no son superconductores, puesto que carecen de portadores de carga positivos, mientras que en los sistemas $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ ($x \leq 0.15$), superconductores a partir de cierto nivel de dopaje con alcalinotérreos ($x \approx 0.05$), las T_c 's decrecen para $\text{Sr}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$, de acuerdo con el aumento del grado de distorsión estructural en ese mismo sentido.

Entonces, no sólo se demuestra que en los sistemas $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ y $\text{La}_{2-x}\text{Ln}'_x\text{CuO}_4$ de estructuras T/O y T^* , tanto las distorsiones de los planos MO y CuO_2 como las propiedades superconductoras dependen del sustituyente, sino que además es posible justificar los comportamientos observados. Sin embargo, todavía no se ha abordado la cuestión planteada

acerca de la influencia del grado de distorsión de los planos MO en el proceso de inserción de oxígeno intersticial, aunque tras el análisis realizado convenga replantear esta cuestión considerando nuevos aspectos. Así pues, ¿cómo afecta el dopaje previo y el grado de distorsión de los planos MO y CuO_2 , o mejor, el mecanismo de relajación de dichas distorsiones, al proceso de inserción de oxígeno intersticial?

La introducción de oxígeno extra provoca modificaciones importantes en la estructura y las propiedades fisicoquímicas de todos los sistemas T/O y T^* . Así, se observa que la distorsión Δ del plano MO disminuye: la presencia del oxígeno intersticial induce la aproximación de los metales y el alejamiento de los oxígenos entre los dos planos MO consecutivos del bloque $[\text{MO-MO}]$, lo que supone una relajación de la tensión de dichos planos. Realizada la inserción de oxígeno, la deformación del plano MO en los sistemas estudiados disminuye según $\text{Dy}^{3+} \gg \text{Ba}^{2+} \approx \text{Nd}^{3+} \approx \text{Ca}^{2+} > \text{Sr}^{2+}$. Por otra parte, la introducción de huecos que conlleva la oxidación favorece un alivio de la compresión del plano CuO_2 y modifica las propiedades superconductoras de estos sistemas. La deformación del plano CuO_2 en los materiales oxidados decrece en el sentido $\text{Dy}^{3+} \approx \text{Nd}^{3+} \approx \text{Ba}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Sr}^{2+}$. No obstante, no sólo se trata de que al introducir el oxígeno intersticial se produzcan estas modificaciones, sino que el que la estructura pueda en mayor o menor grado acomodar dichas modificaciones determina que el oxígeno intersticial se introduzca en mayor o menor medida. Anteriormente se ha mencionado que el exceso de oxígeno insertado disminuye según el sustituyente sea $\text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} \approx \text{Nd}^{3+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Dy}^{3+}$, lo que parece razonable considerando únicamente la separación existente entre los planos del bloque $[\text{MO-MO}]$, a excepción del caso del Ba^{2+} . No obstante, este comportamiento anómalo se explica teniendo en cuenta que, a diferencia del resto de los sistemas estudiados, en los materiales $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ la distorsión Δ del plano MO aumenta al aumentar el grado de sustitución. Esta tendencia ya indica que la relajación adicional del plano MO que induzca el exceso de oxígeno insertado no va a ser fácilmente acomodada en la estructura, puesto que las dimensiones del plano basal no permiten la expansión del plano MO y, más aún, la introducción simultánea de huecos en el plano CuO_2 operaría en el sentido de propiciar la contracción del plano basal, por lo que la inserción de oxígeno extra en los materiales del sistema $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ está claramente desfavorecida.

Además, las propiedades superconductoras experimentan, en general, una mejora notable tras la inserción del oxígeno. De hecho, en todos los sistemas $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4+y}$ se observa un aumento significativo de T_c y FS en los materiales oxidados. Por otra parte, todos los materiales oxidados $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_{4+y}$ ($x \leq 0.5$) muestran transición al estado superconductor,

excepto el de composición $\text{La}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}\text{CuO}_{4+y}$, no superconductor al igual que el material oxidado T^* $\text{La}_{1.2}\text{Dy}_{0.8}\text{CuO}_{4+y}$: en ambos casos la cantidad de oxígeno extra introducida no es suficiente para inducir superconductividad. Las T_c 's de los sistemas oxidados disminuyen para $\text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} \approx \text{Nd}^{3+} > \text{Ba}^{2+}$ (Dy^{3+} no superconductor), exactamente en el mismo sentido en que decrece la cantidad de oxígeno intersticial insertada y en que aumenta el grado de distorsión estructural.

Por tanto, de una manera global, puede concluirse que el comportamiento frente a la inserción de oxígeno intersticial de los sistemas $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ ($\text{M} = \text{Ca}^{2+}$, Sr^{2+} , Ba^{2+} *T/O*) y $\text{La}_{2-x}\text{Ln}'_x\text{CuO}_4$ ($\text{Ln}' = \text{Nd}^{3+}$, Dy^{3+} *T/O*, *T'* y *T**) está determinado por los siguientes factores:

- • La presencia en la estructura de bloques $|\text{MO-MO}|$, entre cuyos planos se sitúa el oxígeno intersticial: la inserción de oxígeno es posible en los materiales con estructuras *T/O* y *T**, donde los planos CuO_2 se encuentran bajo compresión, lo que está relacionado con la tendencia de estos materiales a aceptar el dopaje con huecos, estando favorecida, entonces, la introducción de oxígeno extra. Por el contrario, en la fase *T'* existen bloques $|\text{M-O}_2\text{-M}|$ y los planos CuO_2 se encuentran sometidos a una tensión, característica relacionada con la tendencia de estos materiales a aceptar el dopaje con electrones, por lo que la introducción de oxígeno extra no está favorecida.
- Cuanto mayor sea la separación de los planos del bloque $|\text{MO-MO}|$ en las estructuras *T/O* y *T**, (la cual decrece para $\text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Nd}^{3+} > \text{Dy}^{3+}$, ya que depende del tamaño y la carga del sustituyente) más fácil es la inserción de oxígeno intersticial, siempre y cuando:
- resulte posible el alivio de la distorsiones de los planos MO y CuO_2 (dependientes ambas del tamaño y la carga del sustituyente), lo que ocurre en todos los sistemas tratados salvo en la serie $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$, por lo que en realidad la cantidad de oxígeno que puede insertarse disminuye para $\text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} \approx \text{Nd}^{3+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Dy}^{3+}$.

La cantidad de oxígeno extra insertado determina, a su vez, la modificación de la estructura y las propiedades superconductoras de estos sistemas, de modo que se ha observado que en los materiales oxidados

- la distorsión Δ del plano MO disminuye en los sistemas estudiados según que el sustituyente sea $\text{Dy}^{3+} \gg \text{Ba}^{2+} \approx \text{Nd}^{3+} \approx \text{Ca}^{2+} > \text{Sr}^{2+}$,
- mientras que la distorsión de los planos CuO_2 sigue en las diferentes series la tendencia decreciente $\text{Dy}^{3+} \approx \text{Nd}^{3+} \approx \text{Ba}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Sr}^{2+}$,
- por lo que las temperaturas críticas de los materiales oxidados decrecen en el mismo sentido en que disminuye su contenido de oxígeno extra y aumenta su grado de distorsión estructural: $\text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} \approx \text{Nd}^{3+} > \text{Ba}^{2+}$ (Dy^{3+} no superconductor).

Finalmente, la evolución de los sistemas $La_{2-x}M_xCuO_4$ ($M = Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$ T/O) y $La_{2-x}Ln'_xCuO_4$ ($Ln' = Nd^{3+}, Dy^{3+}$ T/O, T' y T^*) en función del grado y la naturaleza del dopaje y el comportamiento de los mismos frente al proceso de oxidación química se resume en dos diagramas que se recogen a continuación. En dichos esquemas se ha empleado el fondo de color blanco para designar los materiales iniciales, el fondo de color gris para los materiales oxidados y el fondo de color negro en aquellos cuadros en los que se establecen las diferencias existentes entre los materiales iniciales y oxidados, esto es, para señalar los cambios provocados por el proceso de oxidación. Asimismo, junto con la nomenclatura para las constantes de red, distancias, distorsiones, y demás parámetros, que se ha venido usando a lo largo de este trabajo, se ha recurrido al empleo de algunos símbolos para representar esquemáticamente algunas características estructurales, los cuales deben ser definidos:

- \uparrow indica una tendencia creciente
- \downarrow indica una tendencia decreciente
- $\langle a, b \rangle$ designa la dimensión promedio del plano basal
- AP por ángulo de “plegamiento” Cu-O(1)-Cu
- AT por ángulo de “tijera” O(1)-Cu-O(1)
- las distancias $d(La-O_2)$ son dos distancias iguales a lo largo de la dirección **a** (a) y dos distancias diferentes a lo largo de la dirección **b** (b_1) y (b_2)
- la proyección a lo largo del eje **c** de la distancia entre los metales de dos planos distintos, bien del bloque |MO-MO|, bien del bloque MO|CuO₂|MO, se designa por (M-M)_c
- la proyección a lo largo del eje **c** de la distancia entre los oxígenos de dos planos distintos, bien del bloque |MO-MO|, bien del bloque MO|CuO₂|MO, se designa por (O2-O2)_c

La_2CuO_4 : aislante, T/O Bmab $\langle a,b \rangle = 5.3793 \text{ \AA}$ $c = 13.1494 \text{ \AA}$ d.o. = 0.86 \AA $V = 380.5 \text{ \AA}^3$ $d(CuO1) = 1.9049 \text{ \AA}$ $AP = 173.6^\circ$ $AT = 89.3^\circ$ $d(LaO2) = 2.746(a) 2.558(b_1) 2.972(b_2) \text{ \AA}$ $2\Delta = 1.181 \text{ \AA}$ en $ LaO-LaO $ $(La-La)_c = 2.9192 \text{ \AA}$ $(O2-O2)_c = 1.7383 \text{ \AA}$ en $LaO CuO_2 LaO$ $(La-La)_c = 3.6555 \text{ \AA}$ $(O2-O2)_c = 4.8363 \text{ \AA}$	Cambios provocados por la oxidación $\downarrow \langle a,b \rangle \uparrow c \uparrow V$ $\downarrow d(CuO1): \uparrow$ dopaje plano CuO_2 $\uparrow AP: \downarrow$ distorsión CuO_2 $d(LaO2) \uparrow b_1 \downarrow b_2 \downarrow 2\Delta: \downarrow$ distorsión MO en $ LaO-LaO : \downarrow (La-La)_c \uparrow (O2-O2)_c$ en $LaO CuO_2 LaO: \uparrow (La-La)_c$ INSERCIÓN FÁCIL DEL OXÍGENO EXTRA
$La_2Cu_{4.105}$: superconductor $T_c 39K$, T/O Bmab $\langle a,b \rangle = 5.3733 \text{ \AA}$ $c = 13.2124 \text{ \AA}$ d.o. = 1.14 \AA $V = 381.5 \text{ \AA}^3$ $d(CuO1) = 1.9006 \text{ \AA}$ $AP = 176.6^\circ$ $AT = 89.3^\circ$ $d(LaO2) = 2.733(a) 2.669(b_1) 2.851(b_2) \text{ \AA}$ $2\Delta = 1.115 \text{ \AA}$ en $ LaO-LaO $ $(La-La)_c = 2.8988 \text{ \AA}$ $(O2-O2)_c = 1.7836 \text{ \AA}$ en $LaO CuO_2 LaO$ $(La-La)_c = 3.7074 \text{ \AA}$ $(O2-O2)_c = 4.8225 \text{ \AA}$	

Sustitución parcial de La^{3+} ($r^{IX} = 1.20 \text{ \AA}$) por M^{2+} : Ca^{2+} ($r^{IX} = 1.18 \text{ \AA}$), Sr^{2+} ($r^{IX} = 1.29 \text{ \AA}$), Ba^{2+} ($r^{IX} = 1.47 \text{ \AA}$) [O^{2-} $r^{VI} = 1.40 \text{ \AA}$]
 Efecto de la menor carga de los dopantes: introducción de huecos en el plano $CuO_2 \rightarrow$ SUPERCONDUCTIVIDAD
 Efecto de los diferentes tamaños de los dopantes: ligeras modificaciones estructurales de las fases T/O (Bmab y F4/mmm)
EVOLUCIÓN DE LAS CARACTERÍSTICAS DE LOS SISTEMAS $La_{2-x}M_xCuO_4$ EN FUNCIÓN DE x

$La_{2-x}Ca_xCuO_4$: T_c máxima = $20K$ ($x=0.12$) Bmab $\downarrow \langle a,b \rangle$ F4/mmm $\downarrow a \uparrow c \downarrow d.o. \downarrow V$ $\downarrow d(CuO1): \uparrow$ dopaje plano CuO_2 $\uparrow AP \uparrow AT: \downarrow$ distorsión CuO_2 $d(MO2) \uparrow b_1 \downarrow b_2 \downarrow 2\Delta: \downarrow$ distorsión MO en $ MO-MO : \downarrow (M-M)_c \uparrow (O2-O2)_c$ en $MO CuO_2 MO: \uparrow (M-M)_c$	$La_{2-x}Sr_xCuO_4$: T_c máxima = $35K$ ($x=0.15$) Bmab $\downarrow \langle a,b \rangle$ F4/mmm $\downarrow a \uparrow c \downarrow d.o. \downarrow V$ $\downarrow d(CuO1): \uparrow$ dopaje plano CuO_2 $\uparrow AP \uparrow AT: \downarrow$ distorsión CuO_2 $d(MO2) \uparrow b_1 \downarrow b_2 \downarrow 2\Delta: \downarrow$ distorsión MO en $ MO-MO : \uparrow (M-M)_c \uparrow (O2-O2)_c$ en $MO CuO_2 MO: \uparrow (M-M)_c$	$La_{2-x}Ba_xCuO_4$: T_c máxima = $27K$ ($x=0.15$) Bmab $\downarrow \langle a,b \rangle$ F4/mmm $a \approx cte \uparrow c \downarrow d.o.$ $\downarrow V$ para $x \leq 0.125$ $\uparrow V$ para $x > 0.125$ $\downarrow d(CuO1): \uparrow$ dopaje plano CuO_2 $\uparrow AP \uparrow AT: \downarrow$ distorsión CuO_2 $\uparrow 2\Delta: \uparrow$ distorsión MO ($2\Delta x = 0.05$ pequeño) en $ MO-MO : \uparrow (M-M)_c$ en $MO CuO_2 MO: \uparrow (M-M)_c$
---	---	--

COMPARACIÓN DE LAS CARACTERÍSTICAS DE LOS SISTEMAS $La_{2-x}M_xCuO_4$ EN FUNCIÓN DE M^{2+}
 $T_c: Sr^{2+} > Ba^{2+} > Ca^{2+}; La^{3+}$ no superconductor
 $\langle a,b \rangle: La^{3+} > Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+}$ $c: Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > La^{3+}$ $d.o.: La^{3+} > Ca^{2+} > Ba^{2+} > Sr^{2+}$ $V: Ba^{2+} \approx La^{3+} > Sr^{2+} > Ca^{2+}$
 $d(CuO1): La^{3+} \geq Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+}$ AP y AT (distorsión del plano CuO_2): $La^{3+} > Ca^{2+} > Ba^{2+} > Sr^{2+}$
 2Δ (distorsión del plano MO): $La^{3+} > Ba^{2+}$ ($x \geq 0.115$) $> Ca^{2+} > Ba^{2+}$ ($x < 0.115$) $\approx Sr^{2+}$
 separación en $|MO-MO|: (M-M)_c Ba^{2+} \uparrow > Sr^{2+} \uparrow >> Ca^{2+} \downarrow > La^{3+}$ $(O2-O2)_c Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > La^{3+}$ controlada por carga y tamaño
 separación en $MO|CuO_2|MO: (M-M)_c Ba^{2+} \approx Sr^{2+} \approx Ca^{2+} > La^{3+}$ (al aumentar el grado de dopaje) controlada sólo por carga

OXIDACIÓN QUÍMICA A TEMPERATURA AMBIENTE
EVOLUCIÓN DE LAS CARACTERÍSTICAS DE LOS SISTEMAS OXIDADOS $La_{2-x}M_xCuO_{4+y}$ EN FUNCIÓN DE x

$La_{2-x}Ca_xCuO_{4+y}$: Inserción fácil $T_c = 37-35 K$ ($\uparrow x \downarrow T_c$) $y = 0.09-0.06$ ($\uparrow x \downarrow y$) Bmab $\downarrow \langle a,b \rangle$ F4/mmm $\downarrow a \downarrow c \downarrow d.o. \downarrow V$ $\downarrow d(CuO1): \uparrow$ dopaje plano CuO_2 $\uparrow AP \uparrow AT: \downarrow$ distorsión CuO_2 2Δ cte: distorsión MO cte en $ MO-MO : (M-M)_c \approx cte$ $(O2-O2)_c \approx cte$ en $MO CuO_2 MO: (M-M)_c \approx cte$	$La_{2-x}Sr_xCuO_{4+y}$: Inserción muy fácil $T_c = 39 K$ cte $y = 0.13-0.08$ ($\uparrow x \downarrow y$) Bmab $\downarrow \langle a,b \rangle$ F4/mmm $\downarrow a \uparrow c \downarrow d.o. \downarrow V$ $\downarrow d(CuO1): \uparrow$ dopaje plano CuO_2 $\uparrow AP \uparrow AT: \downarrow$ distorsión CuO_2 2Δ cte: distorsión MO cte en $ MO-MO : (M-M)_c \approx cte$ $(O2-O2)_c \approx cte$ en $MO CuO_2 MO: (M-M)_c \approx cte$	$La_{2-x}Ba_xCuO_{4+y}$: Inserción difícil $T_c = 30-20 K$ (mínimo en torno $x = 0.125$) $y = 0.07-0.04$ ($\uparrow x \downarrow y$) Bmab $\downarrow \langle a,b \rangle$ F4/mmm $a \approx cte \uparrow c \downarrow d.o. \uparrow V$ $\downarrow d(CuO1): \uparrow$ dopaje plano CuO_2 $\uparrow 2\Delta: \uparrow$ distorsión MO en $ MO-MO : \uparrow (M-M)_c$ en $MO CuO_2 MO: \uparrow (M-M)_c$
--	---	---

COMPARACIÓN DE LAS CARACTERÍSTICAS DE LOS SISTEMAS OXIDADOS $La_{2-x}M_xCuO_{4+y}$ EN FUNCIÓN DE M^{2+}
 $T_c: Sr^{2+} \approx La^{3+} > Ca^{2+} > Ba^{2+}$ $y: Sr^{2+} > La^{3+} > Ca^{2+} > Ba^{2+}$
 $\langle a,b \rangle: La^{3+} \approx Ba^{2+} > Sr^{2+} \geq Ca^{2+}$ $c: Ba^{2+} > Sr^{2+} > La^{3+} > Ca^{2+}$ $d.o.: La^{3+} > Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+}$ $V: Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+}$
 $d(CuO1): La^{3+} > Ba^{2+} > Sr^{2+} \geq Ca^{2+}$ AP y AT (distorsión del plano CuO_2): $La^{3+} \approx Ba^{2+} > Ca^{2+} > Sr^{2+}$
 2Δ (distorsión del plano MO): Ba^{2+} ($x \geq 0.115$) $> Ca^{2+} > La^{3+} > Ba^{2+}$ ($x < 0.115$) $\approx Sr^{2+}$
 en $|MO-MO|: (M-M)_c Ba^{2+} > Sr^{2+} >> Ca^{2+} > La^{3+}$ $(O2-O2)_c Ba^{2+} > Sr^{2+} > La^{3+} > Ca^{2+}$ en $MO|CuO_2|MO: (M-M)_c Ba^{2+} \approx Sr^{2+} \approx Ca^{2+} \approx La^{3+}$

CAMBIOS PROVOCADOS POR LA OXIDACIÓN

$La_{2-x}Ca_xCuO_4 - La_{2-x}Ca_xCuO_{4+y}$ $\downarrow \langle a,b \rangle (x < 0.1) \uparrow c \downarrow d.o. \uparrow V$ $\downarrow d(CuO1): \uparrow$ dopaje plano CuO_2 $\uparrow AP \uparrow AT: \downarrow$ distorsión CuO_2 $d(MO2) \uparrow b_1 \downarrow b_2 \downarrow 2\Delta: \downarrow$ distorsión MO en $ MO-MO : \downarrow (M-M)_c \uparrow (O2-O2)_c$ en $MO CuO_2 MO: \uparrow (M-M)_c$ Efectos del dopaje con Ca^{2+} similares a los efectos del dopaje con O extra	$La_{2-x}Sr_xCuO_4 - La_{2-x}Sr_xCuO_{4+y}$ $\downarrow \langle a,b \rangle \uparrow c \downarrow d.o. \uparrow V (x \leq 0.125)$ $\downarrow d(CuO1): \uparrow$ dopaje plano CuO_2 $\uparrow AP \uparrow AT: \downarrow$ distorsión CuO_2 $d(MO2) \uparrow b_1 \downarrow b_2 \downarrow 2\Delta: \downarrow$ distorsión MO en $ MO-MO : \downarrow (M-M)_c \uparrow (O2-O2)_c$ en $MO CuO_2 MO: \uparrow (M-M)_c$ Diferencia dopaje con Sr^{2+} y O extra en: $ MO-MO Sr^{2+}: \uparrow (M-M)_c$ O: $\downarrow (M-M)_c$	$La_{2-x}Ba_xCuO_4 - La_{2-x}Ba_xCuO_{4+y}$ $\langle a,b \rangle \downarrow x < 0.1 \uparrow x > 0.1 \uparrow c \downarrow d.o. \uparrow V$ $d(CuO1): \downarrow x < 0.1 \uparrow x > 0.1$ (\uparrow dopaje CuO_2) $\downarrow 2\Delta: \downarrow$ distorsión MO en $ MO-MO : \downarrow (M-M)_c$ en $MO CuO_2 MO: \uparrow (M-M)_c$ Diferencias dopaje con Ba^{2+} y O extra en: $ MO-MO Ba^{2+}: \uparrow (M-M)_c$ O: $\downarrow (M-M)_c$ y en $d(CuO1): \uparrow x > 0.1$
---	---	---

COMPARACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE LOS SISTEMAS $La_{2-x}M_xCuO_4$ FRENTE A LA OXIDACIÓN
 $La_{2-x}Sr_xCuO_{4+y}$: Inserción muy fácil, separación $|MO-MO|$ adecuada, 2Δ pequeño y cte relacionado con $T_c \approx 39 K$ alta y cte
 $La_{2-x}Ca_xCuO_{4+y}$: Inserción fácil, limitada por separación $|MO-MO|$ pequeña, $2\Delta Ca^{2+} \approx cte > 2\Delta Sr^{2+}$ relacionado con T_c alta $< T_c Sr^{2+}$
 $La_{2-x}Ba_xCuO_{4+y}$: Inserción difícil, limitada para altos valores de x por el mayor tamaño del Ba^{2+} , que impide la relajación de la distorsión del bloque $|MO-MO|$, $2\Delta Ba^{2+}$ grande y no cte $> 2\Delta Ca^{2+} > 2\Delta Sr^{2+}$ relacionado con $T_c Ba^{2+}$ baja y no cte $< T_c Ca^{2+} < T_c Sr^{2+}$

La_2CuO_4 : aislante, T/O Bmab $\langle a,b \rangle = 5.3793 \text{ \AA}$ $c = 13.1494 \text{ \AA}$, d.o. = 0.86 \AA $V = 380.5 \text{ \AA}^3$ $d(CuO1) = 1.9049 \text{ \AA}$ AP = 173.6° AT = 89.3° $d(LaO2) = 2.746(a) 2.558(b_1) 2.972(b_2) \text{ \AA}$ $2\Delta = 1.181 \text{ \AA}$ en $ LaO-LaO $ $(La-La)_c = 2.9192 \text{ \AA}$ $(O2-O2)_c = 1.7383 \text{ \AA}$ en $LaO CuO_2 LaO$ $(La-La)_c = 3.6555 \text{ \AA}$ $(O2-O2)_c = 4.8363 \text{ \AA}$	Cambios provocados por la oxidación $\downarrow \langle a,b \rangle \uparrow c \uparrow V$ $\downarrow d(CuO1)$: \uparrow dopaje plano CuO_2 $\uparrow AP$: \downarrow distorsión CuO_2 $d(LaO2) \uparrow b_1 \downarrow b_2 \downarrow 2\Delta$: \downarrow distorsión MO en $ LaO-LaO $: $\downarrow (La-La)_c \uparrow (O2-O2)_c$ en $LaO CuO_2 LaO$: $\uparrow (La-La)_c$ INSERCIÓN FÁCIL DEL OXÍGENO EXTRA
$La_2CuO_{4.105}$: superconductor $T_c 39 \text{ K}$, T/O Bmab $\langle a,b \rangle = 5.3733 \text{ \AA}$ $c = 13.2124 \text{ \AA}$ d.o. = 1.14 \AA $V = 381.5 \text{ \AA}^3$ $d(CuO1) = 1.9006 \text{ \AA}$ AP = 176.6° AT = 89.3° $d(LaO2) = 2.733(a) 2.669(b_1) 2.851(b_2) \text{ \AA}$ $2\Delta = 1.115 \text{ \AA}$ en $ LaO-LaO $ $(La-La)_c = 2.8988 \text{ \AA}$ $(O2-O2)_c = 1.7836 \text{ \AA}$ en $LaO CuO_2 LaO$ $(La-La)_c = 3.7074 \text{ \AA}$ $(O2-O2)_c = 4.8225 \text{ \AA}$	

Sustitución parcial de La^{3+} ($r^{IX} = 1.20 \text{ \AA}$) por Ln^{3+} : Nd^{3+} ($r^{IX} = 1.09 \text{ \AA}$), Nd^{3+} ($r^{VIII} = 1.12 \text{ \AA}$), Dy^{3+} ($r^{VIII} = 1.03 \text{ \AA}$) [O^{2-} $r^{VI} = 1.40 \text{ \AA}$]
Efecto de los diferentes tamaños de los dopantes: modificaciones estructurales significativas en función de x
 Nd^{3+} $x \leq 0.5$ fase T/O (Bmab); Nd^{3+} $x \geq 0.5$ fase T' (F4/mmm); Dy^{3+} $x = 0.8$ fase T^* (P4/nmm)
EVOLUCIÓN DE LAS CARACTERÍSTICAS DE LOS SISTEMAS $La_{2-x}Ln_xCuO_4$ EN FUNCIÓN DE x

$La_{2-x}Nd_xCuO_4$ ($x \leq 0.5$) T/O Bmab $\downarrow a \uparrow b \downarrow c \uparrow$ d.o. $\downarrow V \uparrow d(CuO1)$ $\downarrow AP \downarrow AT$: \uparrow distorsión CuO_2 $d(MO2) \downarrow b_1 \uparrow b_2 \downarrow 2\Delta \approx \uparrow cte$: \uparrow distorsión MO en $ MO-MO $: $\downarrow (M-M)_c \downarrow (O2-O2)_c$ en $MO CuO_2 MO$: $\downarrow (M-M)_c \downarrow (O2-O2)_c$ Desestabilización progresiva de la estructura T/O	$La_{2-x}Nd_xCuO_4$ ($x \geq 0.5$) mezcla de fases $T' + T''$: $x = 0.5$ T'' ; $x > 0.5$ $\downarrow T'' \uparrow T'$ F4/mmm $\downarrow a \downarrow c \downarrow V$ $\downarrow d(CuO1)$ en $ M-O_2-M $: $(M-M)_c T'' \downarrow y T' \downarrow$ en $M CuO_2 M$: $(M-M)_c T'' \approx \downarrow cte T' \uparrow$ Estabilización progresiva de la fase T'	$La_{2-x}Dy_xCuO_4$ ($0.2 \leq x \leq 0.8$) mezcla T/O (La_2CuO_4) + T^* ($La_{1.2}Dy_{0.8}CuO_4$) $\uparrow x$: $\downarrow T/O \uparrow T^*$; $x = 0.8$ T^* pura (P4/nmm) $x = 0.8$ T^* $a = 5.4650 \text{ \AA}$ $c = 12.438 \text{ \AA}$ $V = 371.5 \text{ \AA}^3$ $d(CuO1) = 1.933 \text{ \AA}$ AP = 177.6° AT = 89.98 \AA $2\Delta = 1.233 \text{ \AA}$ $ MO-MO $: $(M-M)_c = 2.908$ $(O2-O2)_c = 1.675 \text{ \AA}$ $M'O CuO_2 M$: $(M'-M)_c = 3.573 \text{ \AA}$
---	--	---

COMPARACIÓN DE LAS CARACTERÍSTICAS DE LOS SISTEMAS $La_{2-x}Ln_xCuO_4$ EN FUNCIÓN DE Ln^{3+}
 $\langle a,b \rangle$: $T'' > T' >> T^* > T/O > La^{3+}$ c : $La^{3+} > T/O >> T^* \approx T'' > T'$ V : $T'' > T' >> La^{3+} > T/O > T^*$
 $d(CuO1)$: $T'' > T' >> T^* > T/O > La^{3+}$ AP y AT (distorsión plano CuO_2): $T/O > La^{3+} > T^*$ 2Δ (distorsión plano MO): $T^* > T/O \approx La^{3+}$
en $|MO-MO|$ (T/O y T^*): $(M-M)_c La^{3+} > T/O > T^*$ $(O2-O2)_c La^{3+} > T/O >> T^*$ en $|M-O_2-M|$ (T^* , T' y T''): $(M-M)_c T' > T'' > T^*$
separación $|MO-MO| > |M-O_2-M|$: controlada por grado de sustitución y tamaño del sustituyente
en $M|CuO_2|M$: $(M-M)_c T'' > La^{3+} \approx T/O \approx T' >> T^*$ separación $M|CuO_2|M$: controlada por tamaño del sustituyente y O intersticial en T''

OXIDACIÓN QUÍMICA A TEMPERATURA AMBIENTE
EVOLUCIÓN DE LAS CARACTERÍSTICAS DE LOS SISTEMAS OXIDADOS $La_{2-x}Ln_xCuO_{4+y}$ EN FUNCIÓN DE x

$La_{2-x}Nd_xCuO_{4+y}$ T/O ($x \leq 0.5$): Inserción fácil $T_c = 40-30 \text{ K}$ ($x = 0.5$ n.s.) ($\uparrow x \downarrow T_c$) $y = 0.09-0.04$ ($\uparrow x \downarrow y$) Bmab $\downarrow a \downarrow b \downarrow c \uparrow$ d.o. $\downarrow V \downarrow d(CuO1)$ $\downarrow AP \downarrow AT$: \uparrow distorsión CuO_2 $\uparrow 2\Delta$: \uparrow distorsión MO en $ MO-MO $: $\downarrow (M-M)_c \downarrow (O2-O2)_c$ en $MO CuO_2 MO$: $\downarrow (M-M)_c$	$La_{2-x}Nd_xCuO_{4+y}$ T' / T'' ($x \geq 0.5$) No es posible la inserción de oxígeno en las posiciones intersticiales: el oxígeno extra ocupa parcialmente las vacantes de las posiciones O(1) y O(2); no superconductores F4/mmm $\downarrow a \downarrow c \downarrow V \downarrow d(CuO1)$ en $ M-O_2-M $: $(M-M)_c T'' \approx cte T' \downarrow$ en $M CuO_2 M$: $(M-M)_c \approx cte$	$La_{1.2}Dy_{0.8}CuO_{4+y}$ T^* : Inserción muy difícil no superconductor $y < 0.02$ $a = 5.4681 \text{ \AA}$ $c = 12.444 \text{ \AA}$ $V = 372.1 \text{ \AA}^3$ $d(CuO1) = 1.935 \text{ \AA}$ AP = 175.9° AT = 89.93 \AA $2\Delta = 1.203 \text{ \AA}$ $ MO-MO $: $(M-M)_c = 2.907$ $(O2-O2)_c = 1.70 \text{ \AA}$ $M'O CuO_2 M$: $(M'-M)_c = 3.585 \text{ \AA}$ $ M'-O_2-M $: $(M'-M)_c = 2.366 \text{ \AA}$
---	--	---

COMPARACIÓN DE LAS CARACTERÍSTICAS DE LOS SISTEMAS OXIDADOS $La_{2-x}Ln_xCuO_{4+y}$ EN FUNCIÓN DE Ln^{3+}
 T_c : $La^{3+} \approx T/O$ ($x < 0.5$) superconductores, T^* y T'/T'' no superconductores y : $La^{3+} > T/O >> T^* > T'/T''$
 $\langle a,b \rangle$: $T'' > T' >> T^* > T/O > La^{3+}$ c : $La^{3+} > T/O >> T^* \approx T'' > T'$ V : $T'' > T' >> La^{3+} > T/O > T^*$
 $d(CuO1)$: $T'' > T' >> T^* > T/O \approx La^{3+}$ AP y AT (distorsión plano CuO_2): $T^* \approx T/O > La^{3+}$ 2Δ (distorsión plano MO): $T^* >> T/O \approx La^{3+}$
en $|MO-MO|$ (T/O y T^*): $(M-M)_c T^* > La^{3+} \approx T/O$ $(O2-O2)_c La^{3+} > T/O >> T^*$ en $|M-O_2-M|$ (T^* , T' y T''): $(M-M)_c T' > T'' > T^*$
en $MO|CuO_2|MO$: $(M-M)_c T/O \approx T'' > T' >> T^*$

CAMBIOS PROVOCADOS POR LA OXIDACIÓN

$La_{2-x}Nd_xCuO_4 - La_{2-x}Nd_xCuO_{4+y}$ (T/O) $\downarrow a \downarrow b \uparrow c \downarrow$ d.o. $\downarrow V$ $\downarrow d(CuO1)$: \uparrow dopaje plano CuO_2 $\uparrow AP \uparrow AT$: \downarrow distorsión CuO_2 $d(MO2) \uparrow b_1 \downarrow b_2 \downarrow 2\Delta$: \downarrow distorsión MO en $ MO-MO $: $\downarrow (M-M)_c \uparrow (O2-O2)_c$ en $MO CuO_2 MO$: $\uparrow (M-M)_c$ Efectos del dopaje con O intersticial similares al dopaje con M^{2+}	$La_{2-x}Nd_xCuO_4 - La_{2-x}Nd_xCuO_{4+y}$ (T'/T'') $\uparrow a \uparrow c \uparrow V \uparrow d(CuO1)$ (muy ligeramente) en $ M-O_2-M $: $(M-M)_c T'' \approx cte T' \downarrow$ en $M CuO_2 M$: $(M-M)_c T'' \approx cte T' \uparrow$ Admite una pequeña cantidad de oxígeno que no ocupa posiciones intersticiales, sino las vacantes oxígeno de la estructura. En ningún caso los materiales oxidados parecen presentar oxígeno en exceso (y)	$La_{1.2}Dy_{0.8}CuO_4 - La_{1.2}Dy_{0.8}CuO_{4+y}$ (T^*) $\uparrow a \uparrow c \uparrow V \uparrow d(CuO1)$ (aunque \uparrow dopaje) $\downarrow AP \downarrow AT$: \uparrow distorsión CuO_2 $\downarrow 2\Delta$: \downarrow distorsión MO en $ MO-MO $: $\downarrow (M-M)_c \uparrow (O2-O2)_c$ en $M' CuO_2 M$: $\uparrow (M'-M)_c$ en $ M'-O_2-M $: $\downarrow (M'-M)_c$ Dificultad para insertar oxígeno extra por la pequeña separación $MO-MO$
--	---	---

COMPARACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE LOS SISTEMAS $La_{2-x}Ln_xCuO_4$ FRENTE A LA OXIDACIÓN
 $La_{2-x}Nd_xCuO_{4+y}$ (T/O): Inserción fácil, separación $|MO-MO|$ progresivamente menor, 2Δ pequeños relacionados con T_c altas ($x < 0.5$)
 $La_{2-x}Nd_xCuO_4$ (T'/T''): No es posible la inserción de oxígeno extra ya que no supone una estabilización adicional de la estructura
 $La_{1.2}Dy_{0.8}CuO_{4+y}$ (T^*): Inserción muy difícil, limitada por la pequeña separación de los planos del bloque $|MO-MO|$

Los diferentes estudios que constituyen este trabajo han dado lugar, principalmente, a las siguientes publicaciones en revistas internacionales:

- “Evidence of interstitial oxygen in room temperature oxidized $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+y}$ ($0 < x < 0.1$)” –
C. Rial, U. Amador, E. Morán, M.A. Alario-Franco y N.H. Andersen
Physica C 234 (1994) 237-248
- “Structural and superconducting properties of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+y}$ ($0 < x < 0.15$) prepared by room temperature chemical oxidation”
C. Rial, E. Morán, M.A. Alario-Franco, U. Amador y N.H. Andersen
Physica C 254 (1995) 233-248
- “On the structural properties and superconductivity of room temperature chemically oxidized $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4+y}$ ($0 \leq x \leq 0.15$)”
C. Rial, E. Morán, M.A. Alario-Franco, U. Amador y N.H. Andersen
Physica C 270 (1996) 51-67
- “Room temperature chemically oxidized $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$: Phase separation induced by thermal treatment”
C. Rial, E. Morán, M.A. Alario-Franco, U. Amador y N.H. Andersen—
Physica C 278 (1997) 122-134
- “Induction of high-temperature superconductivity in pulsed laser ablated La_2CuO_4 thin films by room temperature chemical oxidation”
S.T. Lees, P.P. Edwards, I. Gameson, M.O. Jones, M. Slaski, C. Rial, U. Amador y E. Morán
Advanced Materials 9, 10 (1997) 823-830
- “Structure and superconductivity of room temperature chemically oxidized $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_{4+y}$ ($0 \leq x \leq 0.5$)”
C. Rial, E. Morán, M.A. Alario-Franco, U. Amador y N.H. Andersen
Physica C 288 (1997) 91-104
- “Effects of extra oxygen on the structure and superconductivity of $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_{4+y}$ prepared by chemical oxidation”
C. Rial, E. Morán, M.A. Alario-Franco, U. Amador, J.L. Martínez, J. Rodríguez-Carvajal y N.H. Andersen
Physica C 297 (1998) 277-293

¹ J.B. Goodenough y A. Manthiram, *J. Solid State Chem.* 88 (1990) 115

² W. Primak, H. Kaufman y R. Ward, *JACS A* 70 (1948) 2043

³ W. Gerlach, *Z. Phys.* 9 (1922) 184