

UNIVERSITAT AUTÒNOMA
DE BARCELONA



CONSEJO SUPERIOR DE
INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

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

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

Bellaterra, novembre de 1995.

6. ESTRATEGIES DE DOPATGE DE $Ln_2Ba_2Cu_2Ti_2O_{11}$

Els ions $Ln_2Ba_2Cu_2Ti_2O_{11}$ representen la consecució de l'objectiu principal de la tesi doctoral recollida en aquesta memòria: la inducció de la dimensionalitat estructural i dels seus propietats mixtes de coneu i mani. D'altra banda, l'interès del disseny i la síntesi d'aquests compostos es deriva també de llurs propietats de conducció elèctrica. Així doncs, un tipus d'estructura bàsica, s'ha escollit la preparació de compostos de valència mixta a partir d'aquests sistemes. La inducció d'aquesta valència mixta equival a la introducció de càrregues (electrons o bé forats) a la banda corresponent. El treball de Plaça (dopatge), del qual fa el tipus de dopatge a aplicar en aquest òxid, cal remarcar que, tant un dopatge de tipus p (amb forats) com un de tipus n (amb electrons) seria en principi possible i indesejable. En el primer cas es formaria un compost de valència mixta $Cu(II)-Cu(III)$ mentre que en el segon es donaria en principi la possibilitat d'un sistema $Cu(I)-Cu(II)$, $Ti(III)-Ti(IV)$ o fins i tot d'un equilibre entre ells.

L'existència de valència mixta del $Cu(II)$ en els òxids $Ln_2Ba_2Cu_2Ti_2O_{11}$ és més difícil per a un dopatge de tipus p que de tipus n (246). En aquest tipus pertanyen la majoria d'aquests dopatges realitzats, que s'indiquen en aquest capítol. Ara bé, la distància d'oxidació $Cu(II)-Cu(III)$ és més gran que la de $Ti(III)-Ti(IV)$ aproximadament, cosa més propera a les distàncies $Cu(II)-Cu(I)$ i $Ti(III)-Ti(IV)$ respectivament. Així doncs, un dopatge de tipus p (249), per molt que sigui costós, és més fàcil de realitzar que un dopatge de tipus n.

CAPÍTOL 6

Substitucions catiòniques i assaigs de dopatge en $Ln_2Ba_2Cu_2Ti_2O_{11}$

Davant el gran nombre de compostos de valència mixta que s'han sintetitzat, s'ha decidit centrar-se en els dopatges de tipus p de $Ln_2Ba_2Cu_2Ti_2O_{11}$ amb el qual s'ha demostrat que és possible introduir 0,15 forats per fórmula unitària de $Ln_2Ba_2Cu_2Ti_2O_{11}$ a temperatures de síntesi de 1000 °C. Aquesta síntesi es va realitzar per tal d'obtenir la temperatura crítica de superconducció més alta possible per a aquest sistema, és a dir, 100 K.

6.1 ESTRATÈGIES DE DOPATGE DE $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$

Els òxids $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ representen la consecució de l'objectiu principal de la tesi doctoral recollida en aquesta memòria: la inducció de bidimensionalitat estructural i ordre en perovskites mixtes de coure i titani. D'altra banda, l'interès del disseny i la síntesi d'aquests composts es deriva també de llurs propietats de conducció elèctrica. Així doncs, un cop obtingut el tipus d'estructura buscat, s'ha assajat la preparació de composts de valència mixta a partir d'aquests sistemes. La inducció d'aquesta valència mixta equival a la introducció de càrregues (electrons o bé forats) a la banda corresponent al nivell de Fermi (dopatge). Pel que fa al tipus de dopatge a assajar en aquests òxids, cal remarcar que, tant un dopatge de tipus p (amb forats) com un de tipus n (amb electrons) serien en principi possibles i interessants. En el primer cas es formaria un compost de valència mixta Cu(II)-Cu(III), mentre que en el segon es donaria en principi la possibilitat d'un sistema Cu(I)-Cu(II), o bé Ti(III)-Ti(IV) o fins i tot d'un equilibri entre ells.

L'entorn de coordinació del Cu(II) en els òxids $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ és més adient per a un dopatge de tipus p que de tipus n (246). I a aquest tipus pertanyen la majoria d'assaigs de dopatge realitzats, que discutirem en aquest capítol. Ara bé, la distància d'enllaç Cu-O equatorial que és entre 1.97Å i 1.94Å aproximadament; està més propera a les distàncies d'enllaç corresponents als superconductors de tipus n que als de tipus p (239) i, per tant, hom ha cregut convenient d'assajar també el dopatge tipus n d'aquests òxids. $\text{Tb}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ és l'òxid que presenta una distància Cu-O_{eq} més petita (1.953(5)Å determinada per difracció de neutrons) i en principi més adient des d'aquest punt de vista per al dopatge de tipus p, mentre que la distància CuO_{eq} en $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ (1.973(5)Å, també determinada per difracció de neutrons) és més propera a la dels superconductors de tipus n.

Donat el gran nombre de substitucions catiòniques assajades per tal d'intentar obtenir derivats dopats de $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ aquestes s'han realitzat en tots els casos en la quantitat adient per a introduir 0.15 portadors per àtom de coure, és a dir, per tal de tenir estats d'oxidació finals del coure de 2.15 (tipus p) i 1.85 (tipus n). Malgrat que el nombre de portadors per tal d'obtenir la temperatura crítica màxima varia de sistema a sistema, aquest és un valor idoni per a presentar propietats superconductores (247). Així doncs, cas d'obtenir

algun derivat superconductor de $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$, podrien realitzar-se posteriorment estudis de variació de la temperatura crítica amb diferents paràmetres, entre ells el grau de substitució.

Finalment, i per tal d'evitar malentesos, volem recordar aquí que al llarg d'aquest capítol i de tota la memòria es fa ús del concepte d'estats d'oxidacions formals. Això suposa que ens referirem sovint al Cu(I), Cu(II), al percentatge de Cu(III) etc. sense voler implicar amb això la localització d'electrons o bé forats. L'ús d'aquest formalisme arbitrari és tanmateix de gran utilitat en el plantejament cristal·loquímic que es realitza i en problemes de química inorgànica en general.

El dopatge consisteix en la introducció (tipus n) o bé extracció (tipus p) d'electrons al material. En el formalisme emprat, això equival a controlar l'estat d'oxidació del coure "químicament", reduint-lo (dopatge n) o bé oxidant-lo (dopatge p) ja sigui canviant el contingut d'oxigen o bé mitjançant les substitucions catióniques adients mantenint constant el contingut d'oxigen. En el nostre cas, hem considerat la modificació del contingut en oxigen com una opció secundària de dopatge. D'una banda ja s'ha esmentat al capítol anterior com la introducció d'oxigen addicional en $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ via sol-gel no dóna lloc a un sistema superconductor, i d'una altra, les posicions més probables que podrien ocupar els anions en excés serien precisament les corresponents a vacants d'oxigen en l'estructura. Això donaria lloc al trencament de la simetria translacional dins dels plans de coure a causa de la creació d'entorns de coordinació octaèdrics distribuïts a l'atzar. Aquesta pertorbació de la bidimensionalitat s'associa generalment a la pèrdua de superconductivitat en cuprats laminars i per tant caldria considerar secundària en principi aquesta opció de dopatge. Pel que fa al dopatge de tipus n, no s'han realitzat assaigs de reducció controlada del contingut en oxigen dels òxids $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$, car a més de la complexitat introduïda per la possible reducció del titani en lloc del coure, les vacants d'oxigen induïdes podrien localitzar-se en els plans CuO_2 que són essencials per al fenomen de la superconductivitat.

Per al dopatge de $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ ens hem centrat doncs en una estratègia de substitució parcial de cations mantenint el contingut d'oxigen. D'aquesta manera, la substitució d'un ió per un altre d'estat d'oxidació menor podria donar lloc a la oxidació d'un ió Cu(II) a Cu(III), sempre que el contingut d'oxigen es mantingués constant; mentre que si es substitueix un ió per un altre d'estat d'oxidació més gran s'afavoriria una reducció del Cu(II) a Cu(I). Els factors a tenir en compte a l'hora d'avaluar la viabilitat d'una substitució catiónica són: l'estat d'oxidació, el radi iònic i l'entorn de coordinació. Així doncs, per tal

de substituir un ió M determinat, cal un ió M' amb un estat d'oxidació adient per al tipus de dopatge buscat i que sigui estable en un entorn de coordinació similar al de M. Pel que fa als radis de tots dos ions, aquests han d'ésser el màxim de semblants possible.

Per tal d'intentar dopar i induir superconductivitat en $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ s'han assajat un gran nombre de substitucions catióniques (184), actuant tant sobre el lantànid com sobre el bari o bé el titani (veure Figura F6.1).

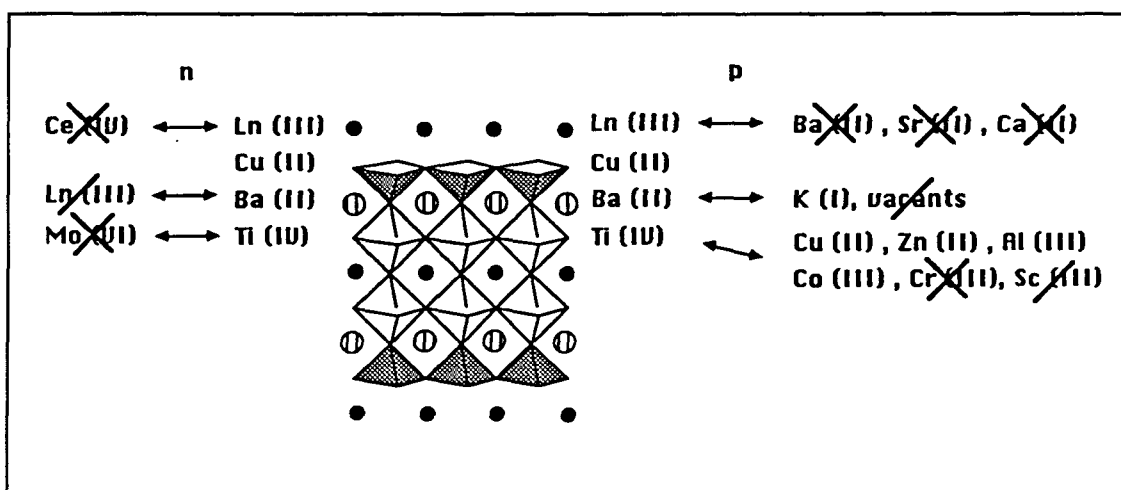


Figura F6.1. Representació esquematitzada de totes les substitucions catióniques assajades en l'estructura de $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$. Les que estan marcades amb X no han donat lloc a l'obtenció d'una fase pura per a cap lantànid, les assenyalades amb / han permès l'aïllament de fases pures per a alguns dels lantànids assajats i les no assenyalades donen lloc a òxids purs per a Ln= La, Nd, Eu.

6.1.1 Substitucions catióniques actuant sobre el lantànid

Aquest tipus de substitució ha estat històricament força important, car va ésser la substitució catiónica de La(III) per Ba(II) en La_2CuO_4 (10) la que va donar lloc a l'obtenció del primer superconductor d'alta temperatura. En principi, els ions més adients per a substituir ions Ln(III) i realitzar un dopatge de tipus p semblarien els alcalinoterris, car tenen estat d'oxidació inferior i ofereixen, en conjunt una gamma de radis iònics compatible amb els de la sèrie La-Eu (210) i, de fet, la substitució de La(III) per diferents alcalinoterris dóna lloc en tots els casos a la inducció de superconductivitat en La_2CuO_4 (10, 248-252). Així doncs, hem assajat la substitució de Ln(III) per Ca(II), Sr(II) i Ba(II). S'han preparat mostres de composició nominal $\text{Ln}_{2-x}\text{A}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11.5}$ ($x=0.3$ Ln= La, Nd, Eu i A= Ca, Sr, Ba)

efectuant totes les combinacions possibles, tot i que algunes semblaven tenir més possibilitats d'èxit a causa de la major similitud de radis.

Pel que fa al dopatge de tipus n hem intentat la síntesi de $\text{Ln}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11-8}$ ($x=0.3$, Ln=La, Nd, Eu), que s'ha realitzat sota fluxe d'Ar per tal d'afavorir la reducció de l'òxid. Com a precedent important cal citar la substitució de Nd(III) per Ce(IV) que induïx superconductivitat de tipus n en $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ (253).

No s'han efectuat aquestes substitucions en el derivat de terbi car d'una banda no s'han obtingut resultats positius en el cas dels altres lantànids (com es veurà més endavant) i d'altra banda la resta d'esquemes de dopatge assajats en $\text{Tb}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ han donat lloc a l'aparició d'impureses. Aquestes impureses en el cas dels dopatges p són degudes a l'oxidació del terbi (III) a terbi (IV) que sembla estar més afavorida que la de Cu(II) a Cu(III).

6.1.2 Substitucions catióniques actuant sobre el bari

Pel que fa a la substitució d'ions Ba(II) per altres d'estat d'oxidació inferior o superior, cal dir que a la bibliografia se'n poden trobar múltiples exemples (sumaritzats en algunes revisions (144, 238)). Aquests exemples es basen en la majoria dels casos en l'estudi de l'efecte de la substitució en les propietats superconductores de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$ i no en induir superconductivitat en òxids que no presentin aquesta propietat. Com a exemple ben conegut, d'inducció de superconductivitat en un òxid mitjançant la substitució de Ba(II) per K(I) podem citar $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ (254). Aquest compost presenta una estructura de perovskita tridimensional i malgrat no contenir coure, il·lustra la viabilitat de l'esmentada substitució.

Així doncs hem assajat la síntesi de $\text{Ln}_2\text{Ba}_{2-x}\text{K}_x\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11-8}$ ($x=0.3$, Ln= La, Nd, Eu, Tb), que ha donat lloc a l'obtenció d'una fase pura en la majoria de casos. La volatilització parcial del K_2CO_3 emprat per a la síntesi dóna lloc però a l'existència de defecte catiónic en posicions de bari en l'estructura; motiu que ens ha portat a intentar un dopatge també de tipus p basat en vacants de bari. En aquest sentit s'han sintetitzat els derivats $\text{Ln}_2\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11-8}$ ($x=0.15$ Ln=La, Nd, Eu, Tb) que dóna lloc a una fase pura per a Ln= La, Nd i Eu.

D'altra banda, i pel que fa als intents de dopatge de tipus n s'han sintetitzat mostres de composició nominal $\text{Ln}_{2+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11-8}$ ($x=0.3$) que també han donat lloc a fases pures en el cas dels lantànids de mida més gran. En el cas dels derivats amb europi i terbi, la mida

de l'ió Ba(II) és massa diferent com per a poder substituir aquests ions. De fet, la substitució anàloga en la família 123 ($\text{Ln}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$) és només possible per als lantànids de radi iònic més gran; i el grau de dissolució sòlida minva en minvar el radi del lantànid (175).

6.1.3 Substitucions catiòniques actuant sobre el titani

Donat que el titani no és un ió usualment present en els òxids superconductors d'alta temperatura coneguts no podem citar exemples de substitucions catiòniques en aquest camp. Ara bé, donada la varietat d'elements de transició sembla fàcil, a priori, de trobar ions adients per a substituir el Ti(IV) en l'estructura de $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$. Així doncs hem realitzat set assaigs diferents de substitució catiònica sobre el titani: $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{11.8}$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Tb}$; $x=0.3$ per a $\text{M}=\text{Co}, \text{Cr}, \text{Sc}, \text{Al}$ i $x=0.15$ per a $\text{M}=\text{Cu}, \text{Zn}, \text{Mo}$). De totes aquestes substitucions només l'intent d'introduir Mo(VI) en l'estructura implicava un dopatge de tipus n; essent la resta de tipus p.

La substitució catiònica actuant sobre el titani ha estat la que ha donat lloc a millors resultats en el sistema $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$; car s'ha obtingut un nombre considerable de fases pures.

6.2 SÍNTESI DE DERIVATS SUBSTITUÏTS DE $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$

6.2.1 Condicions de síntesi

Tots els esquemes de dopatge descrits a l'apartat anterior han estat assajats mitjançant síntesi ceràmica tradicional en condicions anàlogues a les de la síntesi de $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$. Aquest mètode de síntesi ha permès en alguns casos l'obtenció de fases pures, en les quals té lloc la substitució catiònica assajada. Malgrat això, en analitzar el contingut en oxigen (veure apartat 6.3.2) s'observa que aquest és diferent d'onze, de manera que en intentar un dopatge de tipus p, el defecte de càrrega positiva introduït amb les substitucions catiòniques es compensa amb un defecte d'oxigen. Tanmateix els intents de dopatge de tipus n es van veure frustrats per la incorporació d'un excés d'oxigen. D'altra banda, i tal i com es descriurà més endavant, els intents realitzats per tal d'ajustar aquest contingut d'oxigen al

valor nominal d'onze mitjançant diferents tractaments han donat en gairebé tots els casos resultats infructuosos. Així doncs en alguns casos s'han realitzat també assaigs de síntesi via sol-gel, car mitjançant aquest mètode s'aconseguia d'obtenir un contingut d'oxigen superior a onze en el cas de $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11.2}$ (veure apartat 5.3.2.3) i per tant un estat de valència mixta Cu(II)-Cu(III). Hom esperava obtenir resultats similars en el cas de les mostres substituïdes que contenien lantà i potser també per a les que continguessin neodimi o europi. Malgrat que en $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ (Ln= Nd, Eu) obtinguts via sol-gel, no s'observava excés d'oxigen, potser les condicions oxidants de la síntesi afavoririen un contingut d'oxigen igual o superior a onze en les mostres amb substitució catiònica.

6.2.1.1 Síntesi Ceràmica

Els intents de síntesi ceràmica d'òxids $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ amb les diferents substitucions catiòniques esmentades s'han dut a terme a partir dels òxids i carbonats corresponents, tal i com es descriu al Capítol 2. Les condicions de reacció han estat les mateixes que per a $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$, és a dir, dues o més etapes de 24h a 1100°C molent el producte entre etapa i etapa. Les velocitats d'escalfament i refredament han estat de 100°C/h. Les reaccions s'han realitzat usualment a l'aire. En algun cas s'han observat petits pics d'impuresa de BaTiO_3 o bé Ln_2CuO_4 difícils d'eliminar amb recuits successius, anàlogament al que succeïa per a $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$. Per als intents de dopatge tipus p s'han dut a terme també assaigs sota flux d'oxigen, no observant-se cap diferència entre els resultats obtinguts en una o altra atmosfera. Finalment, els intents de substitució de Ln(III) per Ce(IV) s'han realitzat sota flux d'argó per tal d'afavorir la reducció de part del Cu(II) a Cu(I).

Per a la síntesi de $\text{Ln}_2\text{Ba}_{2-x}\text{K}_x\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11-\delta}$; i a causa de la volatilització de K_2CO_3 s'ha partit d'un 20-40% en excés de K_2CO_3 respecte la quantitat estequiomètrica, pràctica usual en la síntesi a temperatures similars d'òxids que contenen potassi (255-258). Un cop obtinguts els òxids substituïts s'ha determinat la quantitat exacta de potassi present mitjançant absorció atòmica; i s'ha comprovat per mitjà de Plasma d'inducció (ICP) que les quantitats presents dels altres metalls eren les estequiomètriques.

En el cas dels assaigs de dopatge p, un cop obtinguts els òxids substituïts s'han realitzat diferents recuits sota flux d'oxigen a temperatures entre 300°C i 600°C. L'anàlisi termogravimètrica de les mostres confirma que aquests tractaments en modifiquen el contingut en oxigen.

6.2.1.2 Síntesi via sol-gel

Dels nombrosos esquemes de dopatge assajats mitjançant el mètode ceràmic n'hem intentat només tres via sol-gel. Amb l'ús d'aquest mètode de síntesi no es pretenia un estudi exhaustiu de les possibilitats de dopatge dels òxids $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ sinó que s'intentava d'obtenir fases amb substitució catiònica i contingut d'oxigen onze; que presentarien un estat d'oxidació del coure entorn 2.15. Aquests assaigs s'han dut a terme només per a alguns derivats de lantà, neodimi i europi, car l'òxid que conté terbi no pot obtenir-se via sol-gel perquè les condicions de síntesi són prou oxidants com per a oxidar el terbi(III) a terbi(IV) i evitar així la formació de l'òxid $\text{Tb}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ (veure apartat 5.2.2).

Per raons de simplicitat hom ha decidit d'assajar via sol-gel substitucions catiòniques viables pel mètode ceràmic, tot i ésser conscients que la diferència entre ambdós mètodes de síntesi podia provocar que algunes substitucions possibles pel mètode ceràmic no ho fossin via sol-gel o viceversa. Així s'ha assajat la síntesi de mostres amb substitucions catiòniques actuant sobre el bari o bé sobre el titani. Pel que fa referència al primer cas s'ha intentat d'obtenir $\text{Ln}_2\text{Ba}_{1.7}\text{K}_{0.3}\text{Cu}_2\text{Ti}_{1.7}\text{O}_{11.8}$. D'altra banda, de les diferents substitucions catiòniques possibles actuant sobre el titani, s'ha triat $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_{2.15}\text{Ti}_{1.85}\text{O}_{11.8}$ (que no presenta cations addicionals respecte els que formaven $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$) i $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_{11.8}$, viable per a tots tres lantànids pel mètode ceràmic i que no conté ions que puguin dificultar l'anàlisi iodomètrica com ara Co(III), que oxidaria l'aigua a oxigen (259).

El procediment de síntesi ha estat anàleg al de $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$, partint de dues dissolucions diferents: l'una, en 1-propanol, de $\text{Ti}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_4$ i els nitrats de coure, lantànid i alumini (per a $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_{11.8}$) en la relació estequiomètrica adient, i l'altra, de carbonat de bari i de potassi (per al cas de $\text{Ln}_2\text{Ba}_{1.7}\text{K}_{0.3}\text{Cu}_2\text{Ti}_{1.7}\text{O}_{11.8}$) en àcid acètic 17M. Totes dues dissolucions es barregen observant-se una gel·lificació instantània. El gel obtingut es tracta en un bany d'oli per tal d'evaporar-lo a sequetat i obtenir el precursor sòlid per a la síntesi. Aquest precursor és anàleg als de la síntesi de $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$, cristal·lí i de color blau o verdós depenent de la composició.

El precursor obtingut ha estat sotmès a un tractament tèrmic anàleg als de la síntesi de $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$. Aquest s'ha iniciat amb un escalfament lent al forn (50°C/h) fins 230°C, temperatura a la qual s'observa desprendiment d'òxids de nitrogen, i a la qual s'ha mantingut 8 hores per tal d'evitar la piròlisi violenta. Un cop fet això s'ha continuat escalfant

lentament a 50°C/h fins la temperatura de síntesi, que ha estat típicament de 750°C. En el cas de les mostres que contenen europi ha calgut realitzar recuits a 900°C per tal d'eliminar impureses de BaTiO₃ i Eu₂CuO₄ tal com passava en el cas de Eu₂Ba₂Cu₂Ti₂O₁₁.

Cal esmentar aquí que els difractogrames de tots els productes obtinguts via sol-gel mostren pics amples i menor relació senyal/soroll si se'ls compara amb els obtinguts pel mètode ceràmic. Aquest fet, ja observat en Ln₂Ba₂Cu₂Ti₂O₁₁ és òbviament relacionat amb la gran diferència en mida de partícula. En algun cas s'han observat al difractograma petits pics de CuO; característica comuna també a les síntesi sol-gel de La₂CuTiO₆ i Ln₂Ba₂Cu₂Ti₂O₁₁.

6.2.2 Resultats obtinguts

Els resultats de la gran quantitat de substitucions assajades en el sistema Ln₂Ba₂Cu₂Ti₂O₁₁ depenen del cas en concret; malgrat això cal constatar una gran dificultat d'induir aquestes substitucions. De fet, la majoria de substitucions possibles usualment en els superconductors d'alta temperatura no han donat lloc a productes purs; i, de fet, ens ha estat impossible la substitució parcial del lantànid mentre que actuant sobre el titani i el bari s'han obtingut resultats millors aconseguint-se un gran nombre de fases pures. Aquests resultats semblen sorprenents si es comparen amb els que es tenen en els superconductors més coneguts però en canvi són similars als obtinguts per a la família d'òxids LnA₂Cu₂NbO₈ (A=ió alcalinoterri); per als quals s'han assajat substitucions catióniques actuant sobre el lantànid o bé sobre el niobi (79, 81, 118, 125) la majoria de les quals dóna també resultats negatius.

6.2.2.1 Substitucions actuant sobre el lantànid

Com ja hem esmentat, cap d'entre les substitucions d'aquest tipus assajades no ha donat lloc a l'obtenció d'una fase pura. La síntesi s'ha realitzat en tots els casos mitjançant el mètode ceràmic, i als difractogrames de les mostres de composició nominal Ln_{2-x}A_xBa₂Cu₂Ti₂O_{11-δ} (x=0.3 Ln= La, Nd, Eu i A= Ca, Sr, Ba) s'hi observa Ln₂Ba₂Cu₂Ti₂O₁₁ com a fase majoritària conjuntament amb la presència de petites impureses, sobretot en la zona de 2θ entre 28° i 32° com pot observar-se a la Figura F6.2 que mostra, a tall d'exemple, els difractogrames d'algunes d'aquestes mostres. La naturalesa d'aquestes impureses es fa difícil d'identificar sense ambigüitat, car hi ha molts òxids ternaris en el sistema Ln-Ba-Cu-Ti-O amb estructures relacionades amb la de la perovskita i per tant amb els pics

més intensos de difracció de raigs X en la zona esmentada. De tota manera, el fet que les impureses no desapareguin després de nombrosos recuits indica la inviabilitat de la substitució assajada.

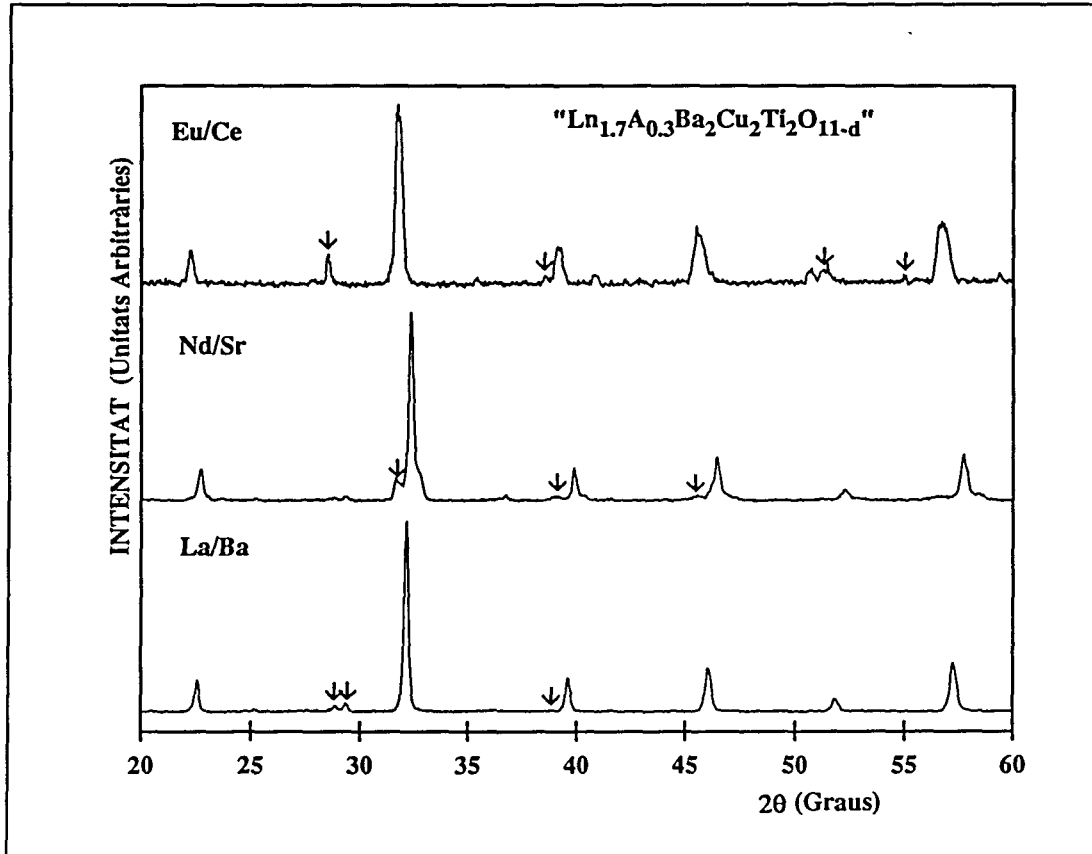


Figura F6.2. Difractogrames d'algunes de les substitucions catióniques realitzades actuant sobre el lantà, en concret de les mostres de composició nominal $\text{La}_{1.7}\text{Ba}_{2.3}\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11.5}$, $\text{Nd}_{1.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11.5}$ i $\text{Eu}_{1.7}\text{Ce}_{0.3}\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11.5}$. Com es pot observar, malgrat que substitucions anàlogues donen bons resultats en altres sistemes, en aquest cas no s'ha obtingut cap fase pura substituïda, car totes aquestes mostres presenten impureses (assenyalades amb ↓).

Pel que fa a les substitucions amb Ce(IV), els resultats són anàlegs, essent la quantitat d'impureses força més gran en el cas de $\text{Ln}=\text{La}$ i Nd que no pas en el cas de $\text{Ln}=\text{Eu}$. No obstant, successius recuits de la mostra de composició nominal $\text{Eu}_{1.7}\text{Ce}_{0.3}\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11.5}$ no han variat el difractograma que es mostra a la Figura F6.2.

La impossibilitat de realitzar substitucions catióniques actuant sobre el lantànid en aquest sistema ha estat descrita també en òxids relacionats. S'han descrit assaigs infructuosos de substituir La(III) per cations divalents en $\text{Sm}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_{1.5}\text{Sn}_{0.5}\text{O}_{11}$ (260) i en $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Sn}_2\text{O}_{11}$ (128). En el darrer cas s'ha intentat també la substitució per Ce(IV). Tot i això, Jennings i Greaves esmenten la síntesi de $\text{Nd}_{1.7}\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_{1.8}\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11-\delta}$ assolida en realitzar una substitució simultània de Nd(III) i Ba(II) per Ca(II); malauradament però, no es descriu la caracterització d'aquesta fase.

6.2.2.2 Substitucions actuant sobre el bari

En aquest cas, i com ja s'ha descrit, es va començar assajant la substitució de Ba(II) per K(I) sintetitzant mostres de composició nominal $\text{Ln}_2\text{Ba}_{1.7}\text{K}_{0.3}\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11-\delta}$ (Ln=La, Nd, Eu, Tb). La síntesi d'aquestes mostres s'ha dut a terme tant mitjançant el mètode ceràmic (on es partia d'un excés de K_2CO_3 per a contrarrestar-ne la volatilització) com pel mètode sol-gel. Els difractogrames dels productes obtinguts mitjançant ambdós mètodes es mostren a la Figura F6.3 on es pot comprovar que obtenim una fase pura per als òxids que contenen lantà, neodimi o europi. En el cas del derivat de terbi no és possible la síntesi via sol-gel a causa de l'oxidació del terbi a Tb(IV) (veure apartat 5.2.2); motiu pel qual només s'ha assajat la síntesi pel mètode ceràmic, que no dóna lloc a l'obtenció d'una fase pura, car al difractograma s'hi veuen impureses en la zona de 2θ entre 28° i 32° que no desapareixen en realitzar recuits addicionals.

La composició de les mostres amb substitució de Ba(II) per K(I) és però aproximada. D'una banda en la síntesi ceràmica partim d'un excés de K_2CO_3 i per tant no es coneix la quantitat exacta de K(I) present a l'estructura sense analitzar-la. D'altra banda, en el cas de la síntesi sol-gel, cal també determinar la quantitat de potassi analíticament a causa d'aquesta tendència a la volatilització que es manifesta també a temperatures properes a les de la síntesi sol-gel (261). El mètode d'anàlisi emprat és l'absorció atòmica i la preparació de les mostres ha estat ja descrita al Capítol 2.

Els resultats de l'anàlisi de potassi per absorció atòmica es mostren a la Taula T6.1

Taula T6.1. Resultats de l'anàlisi del contingut en potassi realitzat mitjançant absorció atòmica en $\text{Ln}_2\text{Ba}_{1.7}\text{K}_x\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11.5}$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}$) obtingut tant pel mètode ceràmic com via sol-gel. S'hi inclou també el percentatge de K_2CO_3 en excés respecte l'estequiomètric emprat en la síntesi; que no sembla tenir cap influència sobre el valor de x . Les desviacions estàndar obtingudes es donen entre parèntesi.

COMPOSICIÓ NOMINAL ($x=0.3$)	SÍNTESI	EXCÉS K_2CO_3 (%)	x
$\text{La}_2\text{Ba}_{1.7}\text{K}_x\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11.5}$	ceràmica	20	0.03(2)
$\text{Nd}_2\text{Ba}_{1.7}\text{K}_x\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11.5}$	ceràmica	20	0.10(1)
$\text{Eu}_2\text{Ba}_{1.7}\text{K}_x\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11.5}$	ceràmica	20	0.10(2)
$\text{La}_2\text{Ba}_{1.7}\text{K}_x\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11.5}$	ceràmica	40	0.02(1)
$\text{Nd}_2\text{Ba}_{1.7}\text{K}_x\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11.5}$	ceràmica	40	0.12(1)
$\text{Eu}_2\text{Ba}_{1.7}\text{K}_x\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11.5}$	ceràmica	40	0.14(1)
$\text{La}_2\text{Ba}_{2-x}\text{K}_x\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11.5}$	sol-gel	-	0.04(2)
$\text{Nd}_2\text{Ba}_{2-x}\text{K}_x\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11.5}$	sol-gel	-	0.14(2)
$\text{Eu}_2\text{Ba}_{2-x}\text{K}_x\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11.5}$	sol-gel	-	0.14(3)

Els resultats de l'anàlisi revelen doncs que la volatilització de K_2CO_3 és més gran que l'esperada. El fet que als difractogrames no s'hi evidenciï la presència d'impureses, indicaria en principi que les mostres presenten un defecte de bari en l'estructura.

L'estequiometria catiònica (excepte la de potassi) en les mostres preparades amb un 20% d'excés de K_2CO_3 ha estat analitzada mitjançant plasma d'inducció (ICP) i a excepció del K(I) s'ajusta a la nominal dins el marge d'error experimental. Cal fer notar també que les mostres preparades partint d'un 20% de K_2CO_3 i un 40% de K_2CO_3 en excés donen com a resultat quantitats de K(I) totalment anàlogues, i similars a les de les mostres sol-gel sintetitzades a una temperatura substancialment inferior. Així doncs, el grau de substitució de Ba(II) per K(I) i el corresponent grau de defecte en posicions de bari, molt més gran en el cas de La, no es veu gaire influenciat pel grau d'excés de K_2CO_3 de què hom parteix per a la síntesi ni tan sols pel mètode de síntesi emprat.

Els difractograms de les mostres substituïdes amb potassi obtingudes mitjançant ambdós mètodes de síntesi es mostren a la Figura F6.3; on es pot observar l'absència de pics d'impuresa a excepció en algun cas de petits pics corresponents a CuO, com ja succeïa també en el cas de la síntesi sol-gel de $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$ i $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ (veure Capítol 3 i Capítol 5).

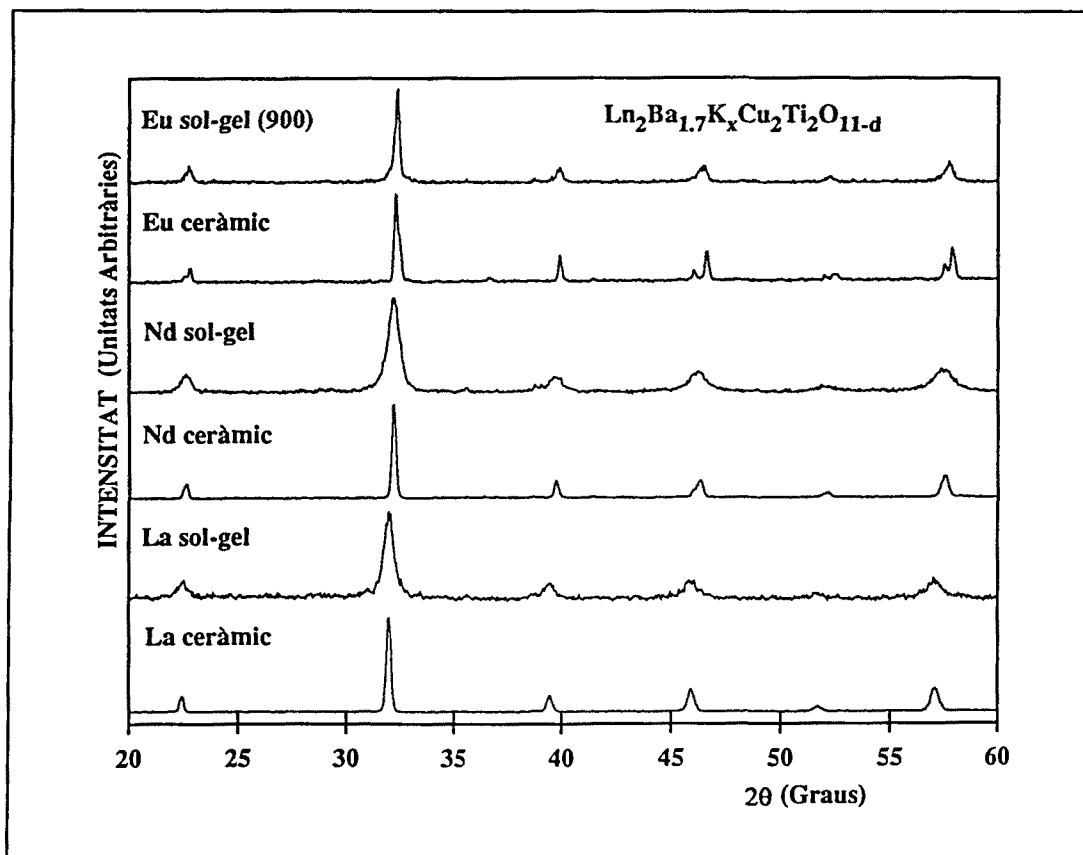


Figura F6.3. Difractograms corresponents a $\text{Ln}_2\text{Ba}_{1.7}\text{K}_x\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11-d}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}$) obtinguts pel mètode ceràmic (1100°C) o bé via sol-gel (750°C per a $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$ i 900°C per a $\text{Ln} = \text{Eu}$); en aquest darrer cas l'amplada de pic és menor que en els altres difractograms dels productes obtinguts via sol-gel a perquè la temperatura de síntesi és substancialment més elevada i més semblant a la del mètode ceràmic.

Posteriorment a la síntesi de $\text{Ln}_2\text{Ba}_{1.7}\text{K}_x\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11-d}$ i a la vista del defecte catiònic en posicions de bari en l'estructura que presentaven, es va decidir intentar la síntesi, mitjançant el mètode ceràmic, de mostres amb el defecte de bari adient per tal de tenir un estat d'oxidació de 2.15 pel coure suposant un contingut d'oxigen igual a 11. La composició nominal d'aquestes mostres és: $\text{Ln}_2\text{Ba}_{1.85}\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11-d}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Tb}$). Els difractograms dels productes obtinguts es mostren a la Figura F6.4.

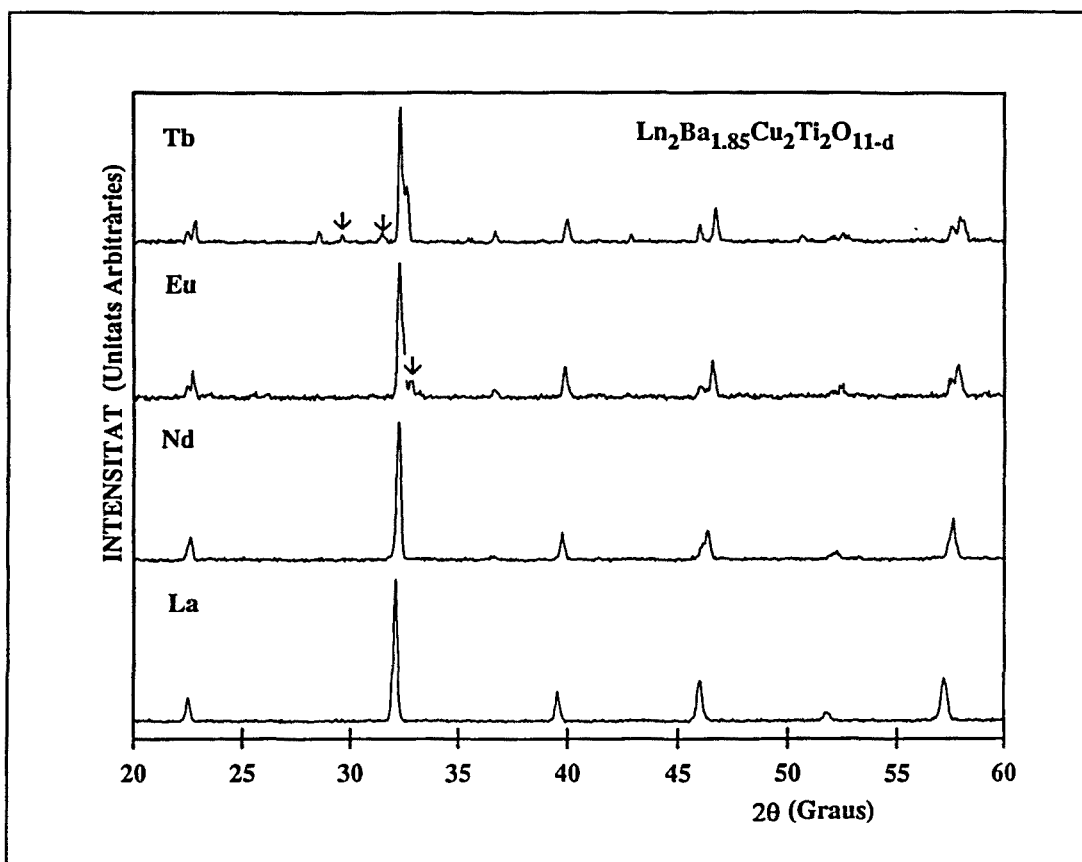


Figura F6.4. Difractograms de les mostres de composició nominal $\text{Ln}_2\text{Ba}_{1.85}\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11-d}$. Per a Ln= La, Nd s'obtenen fases pures mentre que per a Ln= Eu i Tb hi són presents diferents impureses que no desapareixen amb recuits addicionals (assenyalades amb ↓).

En aquest cas només s'observa un difractograma sense impureses per a les mostres de composició $\text{Ln}_2\text{Ba}_{1.85}\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11-d}$ (Ln=La, Nd) mentre que per a Ln=Eu i Tb apareixen impureses. En el cas de la fase amb europi es produeix una situació curiosa, car la mostra substituïda amb potassi presenta aproximadament 0.15 vacants de bari per fórmula unitat, exactament les mateixes que hem intentat introduir-hi directament; i en canvi, s'obtenen impureses impossibles d'eliminar amb recuits successius. La raó d'aquest peculiar comportament podria estar en què part de la volatilització de potassi tingués lloc un cop l'estructura de l'òxid és ja formada i així fos possible la inducció d'un nombre més gran de vacants catióniques que no pas partint des de bon principi d'un defecte de bari sobre la quantitat estequiomètrica requerida per l'estructura. Aquest factor podria influenciar també el resultat obtingut per a Ln=Tb; tot i això, el fet que el difractograma sigui totalment idèntic a l'obtingut en intentar sintetitzar l'òxid substituït amb potassi, ens fa atribuir la no formació de l'òxid en aquest cas a una possible oxidació parcial del Tb(III) a Tb(IV).

Així doncs, a diferència del que succeïa en les substitucions catòniques actuant sobre el lantànid, actuant sobre el bari s'han aconseguit resultats positius, tant amb la incorporació a l'estructura de K(I) com de vacants de bari. Aquest fet ens ha portat a assajar també una substitució catònica per a donar lloc a un dopatge de tipus n suposant un contingut en oxigen igual a onze; i hem intentat la síntesi de $\text{Ln}_{2+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11-\delta}$ ($\text{Ln}=\text{La, Nd, Eu, Tb}$). Els difractogrames dels productes obtinguts es mostren a la Figura F6.5.

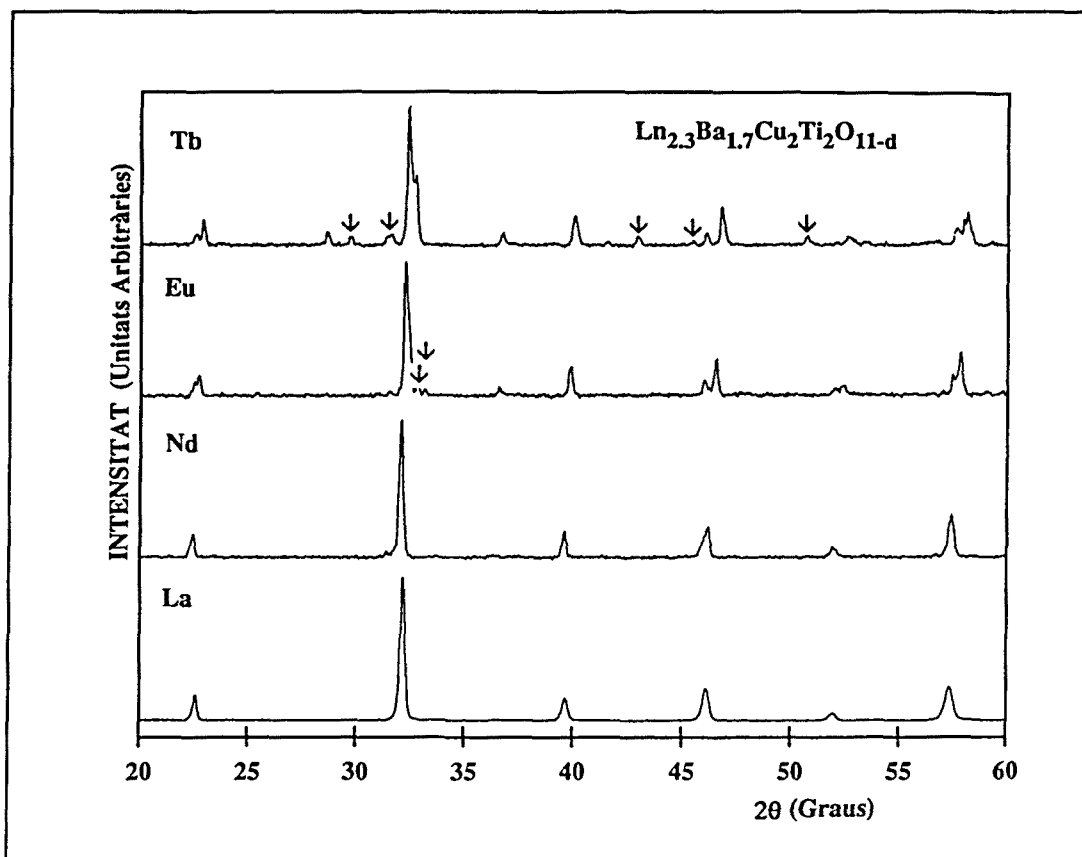


Figura F6.5. Difractogrames de les mostres de composició nominal $\text{Ln}_{2+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11-\delta}$ ($x=0.3$), sintetitzades amb la intenció de realitzar un dopatge de tipus n en $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$. La substitució catònica de Ln(III) per Ba(II) només dóna lloc a l'obtenció d'una fase pura per a Ln= La i Nd. Les impureses obtingudes per a Ln= Eu, Tb s'assenyalen amb ↓.

En aquests assaigs només s'obté una fase aparentment pura per a Ln=La i Nd. Això és raonable donada la major similaritat de radis amb el bari que no pas en el cas de Ln= Eu i Tb (210). D'altra banda, els òxids que contenen lantà i neodimi són els que presenten un valor de la distància Cu-O_{eq} més semblant al dels superconductors de tipus n, factor que fa d'aquests sistemes bons candidats a presentar propietats superconductores.

Ara bé, donat que la posició dels pics amb intensitat màxima de $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$ i $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ coincideixen i que mitjançant difracció d'electrons s'observa una fase pseudocúbica amb paràmetres de cel·la $a_p \times a_p \times a_p$ en mostres de composició nominal $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuTiO}_{6.8}$ (apartat 5.2.1) podria indicar una naturalesa heterogènia per a aquestes mostres. De tota manera, tot i sospitar aquesta heterogeneïtat, s'ha analitzat el contingut en oxigen en aquests òxids (apartat 6.3.2) i s'ha calculat l'estat d'oxidació del coure suposant una composició homogènia i igual a la nominal. El resultat indica que el coure presentaria un estat d'oxidació significativament inferior a 2, cosa que implicaria l'assoliment d'un dopatge de tipus n; però donada la dificultat de modificar l'estat d'oxidació del coure en tots els altres assaigs, aquest fet és improbable. Malgrat això s'han realitzat mesures de susceptibilitat i resistivitat en aquests òxids per tal de detectar un possible comportament superconductor; mesures que com es veurà més endavant han donat resultats negatius.

6.2.2.3 Substitucions actuant sobre el titani

Tal com s'ha descrit anteriorment, hem assajat la síntesi de múltiples derivats de $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ amb substitucions catióniques en el lloc del titani. En concret, hom ha intentat la síntesi mitjançant el mètode ceràmic de $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{11.8}$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Tb}$; $x=0.3$ per a $\text{M}=\text{Co}, \text{Cr}, \text{Sc}, \text{Al}$ i $x=0.15$ per a $\text{M}=\text{Cu}, \text{Zn}, \text{Mo}$); mentre que via sol-gel s'ha intentat obtenir $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{11.8}$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}$; $x=0.3$ per a $\text{M}=\text{Al}$ i $x=0.15$ per a $\text{M}=\text{Cu}$). Els resultats d'aquestes substitucions varien depenent del lantànid, de M i del mètode de síntesi emprat.

En concret, gran part dels assaigs realitzats mitjançant el mètode ceràmic per a $\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}$ i Eu donen resultats positius. Contràriament, *en el cas del terbi no hem aconseguit la síntesi de cap derivat substituït, obtenint-se en tots els casos mostres amb pics d'impuresa en la zona de 2θ entre 28° i 32°* , anàlogament al què succeïa en el cas dels intents de substitució catiónica actuant sobre el lantànid. Aquests pics es fan difícils d'identificar; però podrien correspondre a una mescla de BaTbO_3 (262) i BaCuO_2 juntament amb alguna altra impuresa. De fet, es coneix que en intentar sintetitzar $\text{TbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ s'obté una mescla que conté BaTbO_3 i BaCuO_2 a causa de la més gran facilitat d'oxidació del Tb(III) respecte el Cu(II) (198, 263). Així doncs, els intents d'oxidar el coure mitjançant substitucions catióniques farien que s'oxidés el terbi, que es segregaria de l'estructura, car el Tb(IV) és un ió massa petit per a la posició A en una perovskita (198). D'aquesta manera doncs, es fa

evident que el membre de la família $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ que presenta una distància Cu-O_{eq} menor, el més adient per a presentar propietats superconductores després d'un dopatge de tipus p és $\text{Tb}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ però a causa de les ja esmentades raons d'instabilitat no sembla poder realitzar-se cap tipus de dopatge sobre ell.

Pel que fa als derivats substituïts de $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ ($\text{Ln}=\text{La}$, Nd i Eu), hem aconseguit la síntesi de fases pures en intentar substituir Ti(IV) per Cu(II) , Al(III) , Co(III) i Zn(II) per a tots tres lantànids i també Sc(III) en el cas del lantà; mentre que els intents de substitució per Cr(III) i Mo(VI) han donat en tots els casos resultats negatius. La raó de la diferència de comportament dels diferents metalls respecte la substitució no és clara, i cal buscar-la segurament en factors relacionats amb la major estabilitat d'òxids ternaris o quaternaris que contenen M respecte el derivat substituït $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{11-\delta}$. Aquesta conclusió però no passa d'ésser una hipòtesi, car el petit grau de substitució fa que la intensitat dels pics d'impuresa sigui molt petita i l'estabilitat de les fases tipus perovskita en el sistema Ln-Ba-Cu-Ti-M-O fa que la majoria d'impureses possibles tingui els pics més intensos en la mateixa zona del difractograma i molt propers entre ells, cosa que en fa impossible una identificació inambigüa.

De les fases pures obtingudes, la Figura F6.6 mostra els difractogrames corresponents a les que contenen lantà: $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{11-\delta}$. Com era de suposar l'aspecte dels difractogrames és similar i anàleg al de l'òxid sense dopar. La diferència és que la posició dels pics varia lleugerament i, en el cas de $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_{1.7}\text{Sc}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$ que presenta pics més amples que la resta. Com a exemple, la posició del pic de màxima intensitat (que correspon a la reflexió 104) augmenta en 2θ segons la sèrie $\text{M}=\text{Sc} < \text{M}=\text{Zn} \sim \text{M}=\text{Al} \sim \text{M}=\text{Cu} < \text{M}=\text{Ti} < \text{M}=\text{Co}$ (on $\text{M}=\text{Ti}$ representa el cas de l'òxid sense substituir).

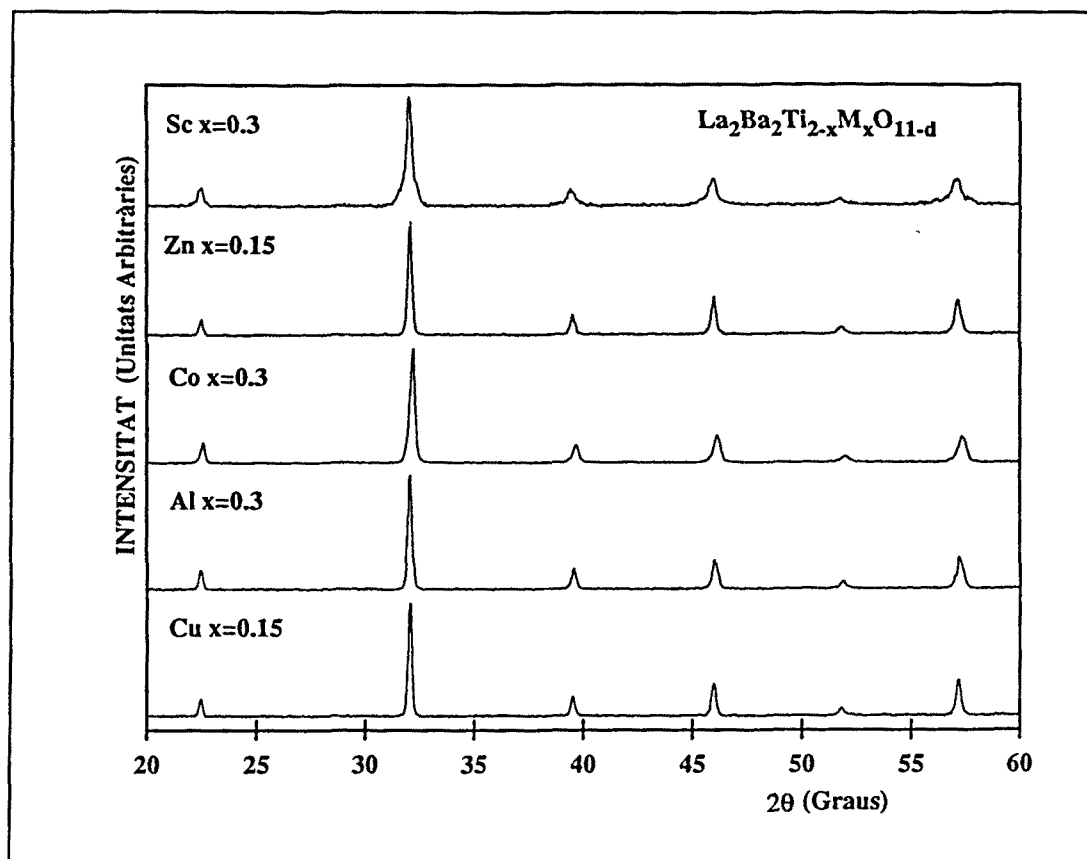


Figura F6.6. Difractogrames $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{11-d}$ ($x=0.3$ per a $\text{M}=\text{Co}, \text{Sc}, \text{Al}$ i $x=0.15$ per a $\text{M}=\text{Cu}, \text{Zn}$) obtinguts pel mètode ceràmic a 1100°C .

Pel que fa a $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{11-d}$ $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Eu}$ (veure Figures F6.7 i F6.8) les substitucions que donen lloc a fases pures són les mateixes que en el cas del lantà excepte per a $\text{M}=\text{Sc}$. La substitució de Ti(IV) per Sc(III) és precisament l'únic intent de substitució catiònica actuant sobre el titani en el sistema $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2(\text{Ti},\text{Sn})_2\text{O}_{11}$ realitzada per altres grups (260). De fet, descriuen la síntesi de $\text{Sm}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_{1.5-x}\text{M}_x\text{Sn}_{0.5}\text{O}_{11-d}$ ($\text{M} = \text{Sc(III)}$) com a fase pura per a valors de x menors que 0.25 mentre que per a un grau de substitució de 0.3 descriuen ja la presència d'impureses. El radi del Sc(III) per a nombre de coordinació VI és superior al de Ti(IV) (0.745 envers 0.605) (210) la possibilitat de substitució dependrà molt de la mida de l'esquelet perovskita en l'estructura i aquesta ve determinada tant per la mida del lantànid com per la mida de l'ió B, en aquest cas la proporció Ti/Sn . Així doncs la substitució amb Sc(III) és possible per a l'estructura amb un paràmetre de cel·la més gran ($\text{Ln}=\text{La}$) per a $x=0.3$; mentre que per a estructures amb un paràmetre de cel·la menor com ara $\text{Ln}=\text{Sm}$ i $\text{B}=\text{Ti/Sn}$, el grau de substitució possible és més restringit i segurament similar al que s'obté per exemple per a $\text{Ln}=\text{Nd}$ i $\text{B}=\text{Ti}$.

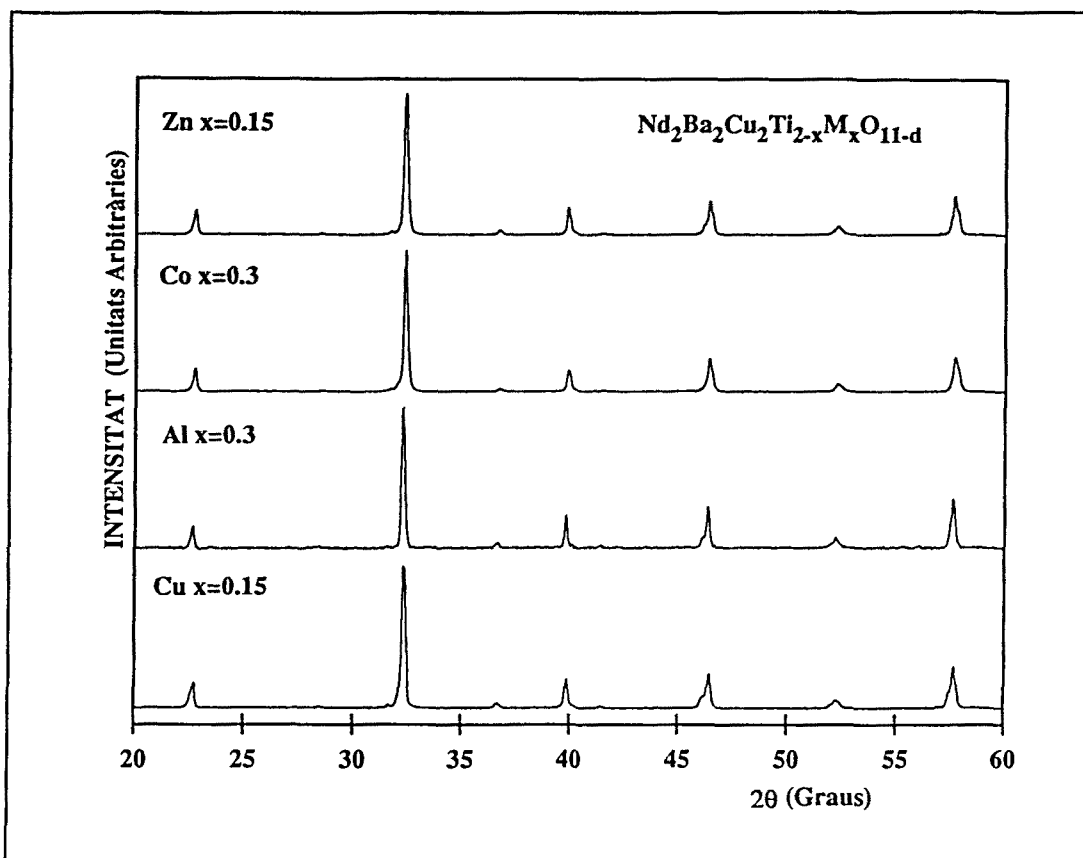


Figura F6.7. Difractogrames de $\text{Nd}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{11-d}$ ($x=0.3$ per a $\text{M}=\text{Co}$, Al i $x=0.15$ per a $\text{M}=\text{Cu}$, Zn) obtinguts pel mètode ceràmic a 1100°C .

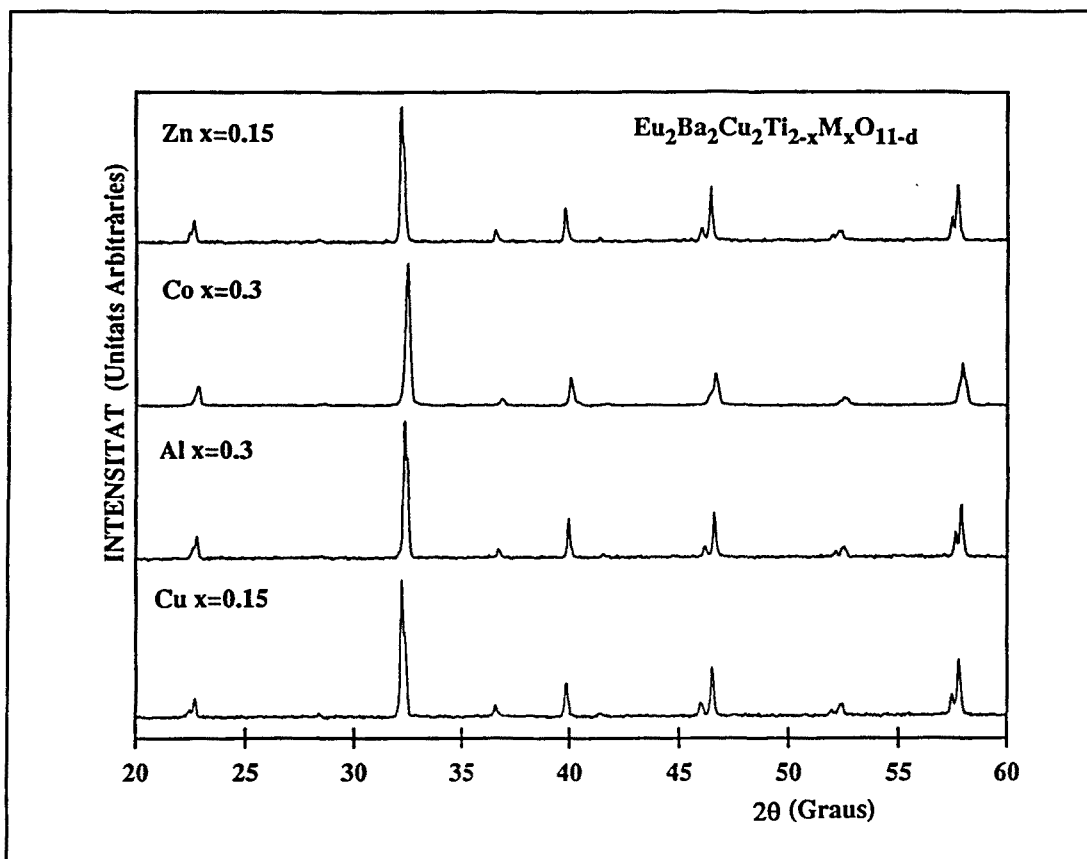


Figura F6.8. Difractogrames de $\text{Eu}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{11-d}$ ($x=0.3$ per a $\text{M}=\text{Co}$, Al i $x=0.15$ per a $\text{M}=\text{Cu}$, Zn) obtinguts pel mètode ceràmic a 1100°C .

Com ja hem esmentat anteriorment hem assajat la síntesi sol-gel d'alguns derivats de $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ ($\text{Ln}=\text{La}$, Nd , Eu) substituint el titani per un altre metall. En concret, hem intentat obtenir $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_{2.15}\text{Ti}_{1.85}\text{O}_{11-\delta}$ i $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$ amb resultats ben diferents (Figura F6.9). Mentre que en el primer cas obtenim l'òxid pur per a tots tres lantànids, en el cas dels derivats que contenen alumini apareixen en tots els casos dos piquets d'impuresa a 2θ entorn 29° que no desapareixen en realitzar recuits successius a 750°C . En el cas de les dues mostres amb europi, i com s'havia fet en la síntesi sol-gel de $\text{Eu}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$, s'ha realitzat un recuit a 900°C per tal de que la reacció fos completa i desapareguessin les impureses BaTiO_3 i Eu_2CuO_4 ; recuit que fa desaparèixer també els pics d'impuresa en $\text{Eu}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$ (veure Figura F6.9). De fet els difractogrames dels òxids obtinguts via sol-gel que contenen europi presenten pics molt més estrets i són més semblants als dels productes de la síntesi a alta temperatura que els de les altres òxids sintetitzats via sol-gel; factor a causa sens dubte de la gran diferència entre les temperatures de síntesi.

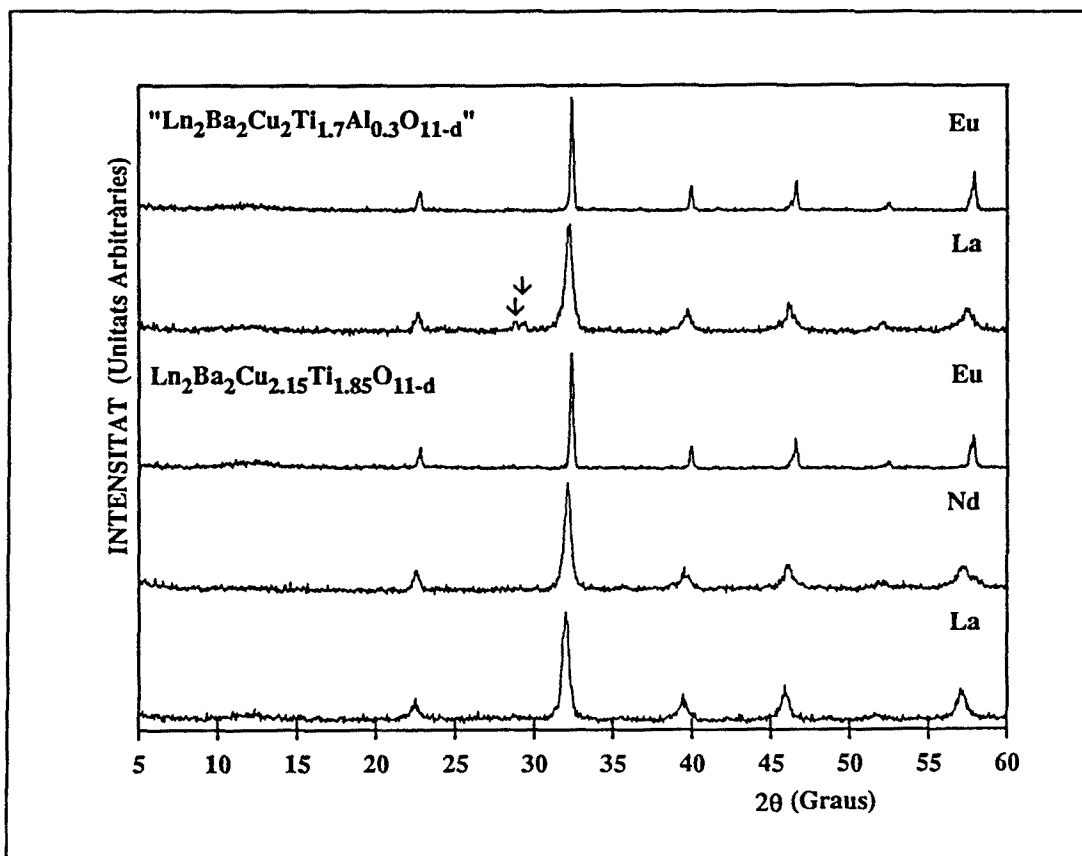


Figura F6.9. Difractogrames de $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_{1.85}\text{O}_{11.8}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}$), $\text{Eu}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_{11.5}$ i de la mostra de composició nominal $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_{11.5}$. Les síntesi s'han realitzat via sol-gel a 750°C , excepte en el cas dels òxids que contenen europi, en què la temperatura de síntesi ha estat de 900°C .

La raó de la no obtenció de $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_{11.5}$ pur via sol-gel no es deu segurament en la inadequació de l'ió Al(III) per a substituir el Ti(IV) , car mitjançant el mètode ceràmic sí que s'obté pur. La raó és segurament relacionada amb una segregació de l'alumini en el curs del procés sol-gel que fa que la mescla no sigui homogènia ja en el producte de partida i s'obtingui finalment una segregació de fases.

Finalment cal remarcar que hem aconseguit un nombre important de fases pures en intentar obtenir substitucions catióniques en $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$; malgrat aquest fet, cap d'aquestes no conté terbi; i d'altra banda, són totes substitucions per a donar lloc a un dopatge de tipus p, car l'únic assaig de tipus n realitzat actuant sobre el titani (la substitució per Mo(VI)) ha donat resultats negatius.

6.3 CARACTERITZACIÓ DE LES MOSTRES AMB SUBSTITUCIÓ CATIÒNICA

Els derivats de $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ amb substitució catiònica no podem considerar-los realment dopats si no presenten un contingut en oxigen adient per a la valència mixta del coure desitjada. Així doncs resulta evident la necessitat de realitzar-ne anàlisi acurades del contingut en oxigen. La tècnica emprada usualment ha estat, com en el cas de les mostres no substituïdes, l'anàlisi termogravimètrica. En el cas de les mostres obtingudes via sol-gel s'ha realitzat una anàlisi iodomètrica perquè la majoria de les mostres presenten quantitats residuals de carboni, nitrogen i en algun cas també hidrogen.

6.3.1 Anàlisi del contingut en oxigen de les mostres obtingudes via sol-gel

Mitjançant anàlisi elemental s'han determinat els percentatges de carboni, nitrogen i hidrogen present en $\text{Ln}_2\text{Ba}_{1.7}\text{K}_x\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11.8}$ i $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_{2.15}\text{Ti}_{1.85}\text{O}_{11.8}$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}$) obtinguts via sol-gel. Aquests percentatges són més grans en el cas de les fases que contenen lantà, que presenten entorn 0.2%C, 0.2%N i 0.01%H; mentre que les mostres amb neodimi i europi no contenen ni nitrogen ni hidrogen. Pel que fa al carboni, les mostres amb neodimi en contenen també entorn un 0.2% i les mostres amb europi tractades a 750°C, com la resta, en contenen aproximadament un 0.05%, percentatge que desapareix després del tractament a 900°C.

Totes aquestes mostres han estat analitzades iodomètricament emprant el mètode A descrit al Capítol 2; mètode que permet determinar la proporció de Cu(III) respecte Cu(II) en la mostra, independentment de quina sigui la quantitat total de coure. Els percentatges de Cu(III) obtinguts es mostren a la Taula T6.2:

Taula T6.2 Percentatges de Cu(III) en els òxids $\text{Ln}_2\text{Ba}_{1,7}\text{K}_x\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11-\delta}$ i $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_{2,15}\text{Ti}_{1,85}\text{O}_{11-\delta}$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}$) obtinguts via sol-gel. L'anàlisi s'ha realitzat mitjançant una iodometria de tipus A (veure apartat 2.2.5). L'únic compost que conté un percentatge apreciable de Cu(III) és

$\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_{2,15}\text{Ti}_{1,85}\text{O}_{11-\delta}$.

MOSTRA	% Cu(III) \pm 2 %
$\text{La}_2\text{Ba}_{1,7}\text{K}_x\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11-\delta}$	0 %
$\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_{2,15}\text{Ti}_{1,85}\text{O}_{11-\delta}$	19 %
$\text{Nd}_2\text{Ba}_{1,7}\text{K}_x\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11-\delta}$	3 %
$\text{Nd}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_{2,15}\text{Ti}_{1,85}\text{O}_{11-\delta}$	4 %
$\text{Eu}_2\text{Ba}_{1,7}\text{K}_x\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11-\delta}$	3 %
$\text{Eu}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_{2,15}\text{Ti}_{1,85}\text{O}_{11-\delta}$	3 %
$\text{Eu}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_{1,7}\text{Al}_{0,3}\text{O}_{11-\delta}$	3 %

Els resultats indiquen que només en un cas, $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_{2,15}\text{Ti}_{1,85}\text{O}_{11-\delta}$, el valor es proper al valor esperat del 15%, que representaria un estat d'oxidació mitjà per al coure de 2.15. En la resta de casos i anàlogament al que succeïa per a $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ ($\text{Ln}=\text{Nd}, \text{Eu}$) obtinguts via sol-gel, les mostres no contenen Cu(III), malgrat haver estat sintetitzades sota fluxe d'oxigen i en condicions força oxidants. De fet, els valors obtinguts per a la resta de derivats substituïts obtinguts via sol-gel són massa propers al marge d'error del mètode (87) com per a tenir-los en compte quantitativament. Per tant, de tots els derivats de $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ amb substitució catiònica preparats via sol-gel, $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_{2,15}\text{Ti}_{1,85}\text{O}_{11-\delta}$ és l'únic que podem considerar realment dopat (tipus p) amb els procediments descrits.

6.3.2 Anàlisi de les mostres sintetitzades pel mètode ceràmic

Els derivats substituïts de $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ que han pogut obtenir-se purs són doncs els següents: $\text{Ln}_2\text{Ba}_{1,7}\text{K}_x\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11-\delta}$ per a $\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}$ i $\text{Ln}_2\text{Ba}_{1,85}\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11-\delta}$ i $\text{Ln}_{2,3}\text{Ba}_{1,7}\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11-\delta}$ per a $\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}$ pel que fa referència a les substitucions actuant sobre el bari; mentre que $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_{1,85}\text{M}_{0,15}\text{O}_{11-\delta}$ ($\text{M}=\text{Zn}, \text{Cu}$) i $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_{1,7}\text{M}_{0,3}\text{O}_{11-\delta}$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Al}$) per a $\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}$ juntament amb $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_{1,7}\text{Sc}_{0,3}\text{O}_{11-\delta}$ són mostres pures on s'ha substituït parcialment el titani per un altre metall.

Totes aquestes mostres han estat analitzades mitjançant microscòpia electrònica, en els casos en què ha resultat possible, per tal de comprovar realment la substitució. Així doncs, s'ha pogut comprovar (excepte per a $M=\text{Cu}$, Al) mitjançant EDX que les substitucions de M per Ti(IV) eren efectives i que cristalls que presentaven la superestructura $a_p \times a_p \times 4a_p$ en la direcció $[100]_p$ tenien petits pics en l'espectre EDX corresponents al metall introduït en la mostra. D'altra banda, en fer difracció d'electrons de $\text{Ln}_2\text{Ba}_{1.85}\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11.5}$ i $\text{Ln}_{2.3}\text{Ba}_{1.7}\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11.5}$ s'observa un grau de desordre estructural més elevat que en el cas de $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$; presentant reflexions de superestructura difuses o bé inexistents (veure apartat 5.2.1); de manera que no es pot afirmar que s'obtingui una fase rigorosament lliure de $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$ i ordenada.

El contingut en oxigen de les mostres obtingudes mitjançant el mètode ceràmic s'ha analitzat termogravimètricament, en condicions anàlogues a les emprades per a $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$, i els resultats es mostren a la Taula T6.3:

Taula T6.3. Taula de resultats de les anàlisi termogravimètriques realitzades sobre tots els derivats amb substitució catiònica de $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ ($\text{Ln}=\text{La}$, Nd i Eu) obtinguts, juntament amb els estats d'oxidació formals calculats per al coure. Els valors entre parèntesi es refereixen a mostres d'homogeneïtat dubtosa, de manera que no es pot afirmar realment que l'estat d'oxidació del coure sigui efectivament inferior a 2.

MOSTRA	$\delta \pm 0.03$	EO Cu ± 0.03
$\text{La}_2\text{Ba}_{1.7}\text{K}_{0.03}\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11.5}$	0.31	1.98
$\text{Nd}_2\text{Ba}_{1.7}\text{K}_{0.1}\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11.5}$	0.21	2.04
$\text{Eu}_2\text{Ba}_{1.7}\text{K}_{0.1}\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11.5}$	0.26	1.99
$\text{La}_2\text{Ba}_{1.85}\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11.5}$	(0.30)	(1.85)
$\text{Nd}_2\text{Ba}_{1.85}\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11.5}$	(0.25)	(1.90)
$\text{La}_{2.3}\text{Ba}_{1.7}\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11.5}$	-0.15	2.00
$\text{Nd}_{2.3}\text{Ba}_{1.7}\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11.5}$	-0.17	2.02

Taula T6.3 (Continuació)

MOSTRA	$\delta \pm 0.03$	EO Cu ± 0.03
$\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_{1.85}\text{Zn}_{0.15}\text{O}_{11.5}$	0.14	2.01
$\text{Nd}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_{1.85}\text{Zn}_{0.15}\text{O}_{11.5}$	0.14	2.01
$\text{Eu}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_{1.85}\text{Zn}_{0.15}\text{O}_{11.5}$	0.11	2.04
$\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_{2.15}\text{Ti}_{1.85}\text{O}_{11.5}$	0.15	2.00
$\text{Nd}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_{2.15}\text{Ti}_{1.85}\text{O}_{11.5}$	0.17	1.98
$\text{Eu}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_{2.15}\text{Ti}_{1.85}\text{O}_{11.5}$	0.15	2.00
$\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{11.5}$	0.18	1.97
$\text{Nd}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{11.5}$	0.15	2.00
$\text{Eu}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{11.5}$	0.12	2.03
$\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_{11.5}$	0.14	2.01
$\text{Nd}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_{11.5}$	0.15	2.00
$\text{Eu}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_{11.5}$	0.11	2.04
$\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_{1.7}\text{Sc}_{0.3}\text{O}_{11.5}$	0.19	1.96

D'aquesta taula en cal destacar l'ajust espontani del contingut d'oxigen de cada mostra per a donar lloc en tots els casos a sistemes on el coure presenta un estat formal d'oxidació de 2.0. És tanmateix destacable que això tingui lloc tant per a substitucions de tipus p com de tipus n així com el gran nombre de mostres estudiades.

Els valors de la Taula T6.3 corresponen a mostres sintetitzades a 1100°C a l'aire i sense cap tractament posterior en atmosfera d'oxigen. No és sorprenent doncs que en aquestes condicions no s'aconsegueixi l'oxidació del coure i el contingut d'oxigen varii en realitzar la substitució catiònica de manera que l'estat d'oxidació del coure es mantingui. Així doncs, el defecte (excés) de càrrega positiva introduït amb les substitucions catiòniques corresponents es veu compensat amb un defecte (excés) d'oxigen a la xarxa en lloc de la injecció de forats (electrons) pretesa amb la substitució de tipus p (n). Cal fer notar que

aquest comportament és remarcablement quantitatiu. L'excepció són en aquest cas les mostres $\text{Ln}_2\text{Ba}_{1.85}\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11-\delta}$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}$) que presentarien el doble del defecte d'oxigen que caldria per a compensar el defecte de bari, i en calcular l'estat d'oxidació del coure s'obtindria un valor sensiblement inferior a 2, indicant un dopatge de tipus n. Ara bé, com s'ha esmentat a l'apartat 6.2.2.2, les mostres amb aquesta composició nominal podrien ésser heterogènies i estar formades per més d'una fase, essent possible l'existència d'intercreixements de $\text{Ln}_2\text{CuTiO}_6$, de manera que el càlcul de l'estat d'oxidació del coure no tindria sentit. De fet, donada la dificultat de modificar l'estat d'oxidació del coure en tots els altres assaigs, és improbable que en aquest cas s'hagi assolit un dopatge efectiu i sembla més raonable creure que les mostres són de fet heterogènies.

Pel que fa a $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}$), no s'ha confirmat experimentalment que l'estat d'oxidació del cobalt fos Co(III) ; però s'ha realitzat aquesta suposició perquè en òxids d'estructura relacionada que també contenen coure, i han estat sintetitzats en condicions similars, es descriu aquest estat d'oxidació per al cobalt (69, 264, 265). El fet d'obtenir un valor de δ anàleg al de la resta d'òxids substituïts amb ions trivalents indica que la suposició és encertada.

En principi, el fet que el contingut en oxigen s'acomodi a la substitució catiònica realitzada no és estrany (69, 70, 79, 144, 238, 266-268). I d'altra banda, les condicions de la síntesi (a alta temperatura i a l'aire) no són massa adients per a l'oxidació del coure, malgrat la substitució; de fet, Gormezano i Weller descriuen també un defecte d'oxigen en $\text{Sm}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_{1.5-x}\text{Sn}_{0.5}\text{Sc}_x\text{O}_{11-\delta}$ (260). Un fet experimental de gran importància que diferencia els derivats substituïts de $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ de la majoria de cuprats superconductors és que el contingut en oxigen no augmenta amb tractaments sota fluxe d'oxigen a temperatures moderades, de manera que els valors de la Taula T6.3 no es veuen modificats, dins de l'error experimental, després de sotmetre la mostra a fluxe d'oxigen i temperatures entre 300°C i 600°C amb refredament lent (30°C/h). Fins i tot tractaments sota pressió d'oxigen són insuficients per tal d'oxigenar algunes d'aquestes fases; tal com es descriurà a l'apartat 6.4.2.2.

6.3.3 Efecte de la substitució catiònica sobre els paràmetres de cel·la

Partint dels difractogrames de raigs X de les mostres pures amb substitució catiònica, s'han determinat els paràmetres de cel·la en cada cas amb l'ajut del programa CELREF (89); que s'ha comparat amb el dels òxids sense substituir $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ (obtinguts amb el mateix programa), per tal d'estudiar l'efecte de la substitució catiònica sobre aquests paràmetres. En concret, els valors dels paràmetres *a* i *c* per a totes aquestes mostres són llistats a la Taula T6.4 i representats en funció del radi iònic del lantànid a la Figura F6.10. Malgrat que els nombres de coordinació de l'ió Ln(III) en l'estructura $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ són XII i VIII respectivament, el valor del radi emprat per tal de construir la gràfica correspon a un nombre de coordinació de IX al no disposar dels valors del radi iònic per a tots els lantànids amb els nombres de coordinació reals (210). Aquest valor del radi, tot i que fictici, permet la comparació consistent entre les dades corresponents als diferents lantànids.

Taula T6.4 Paràmetres de cel·la obtinguts amb el programa CELREF de les mostres de la família $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$, en què s'ha assolit una substitució catiònica efectiva. Amb efectes comparatius s'inclouen també els valors corresponents als òxids sense substituir determinats amb el mateix programa. Les desviacions estàndard obtingudes es donen entre parèntesi.

MOSTRA	a (Å)	c (Å)
$\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$	3.937(1)	15.75(1)
$\text{La}_2\text{Ba}_{1.7}\text{K}_x\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11.5}$	3.940(2)	15.77(1)
$\text{La}_2\text{Ba}_{1.85}\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11.5}$	3.942(4)	15.79(3)
$\text{La}_{2.3}\text{Ba}_{1.7}\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11.5}$	3.934(1)	15.745(8)
$\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_{1.85}\text{Zn}_{0.15}\text{O}_{11.5}$	3.937(1)	15.756(9)
$\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_{2.15}\text{Ti}_{1.85}\text{O}_{11.5}$	3.9358(6)	15.739(4)
$\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{11.5}$	3.932(1)	15.71(1)
$\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_{11.5}$	3.9288(8)	15.724(7)
$\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_{1.7}\text{Sc}_{0.3}\text{O}_{11.5}$	3.953(9)	15.71(9)

Taula T6.4 (Continuació)

MOSTRA	a (Å)	c (Å)
$\text{Nd}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$	3.904(3)	15.68(2)
$\text{Nd}_2\text{Ba}_{1.7}\text{K}_x\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11-\delta}$	3.909(4)	15.69(3)
$\text{Nd}_2\text{Ba}_{1.85}\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11-\delta}$	3.898(5)	15.65(3)
$\text{Nd}_{2.3}\text{Ba}_{1.7}\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11-\delta}$	3.909(3)	15.66(2)
$\text{Nd}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_{1.85}\text{Zn}_{0.15}\text{O}_{11-\delta}$	3.912	15.69
$\text{Nd}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_{2.15}\text{Ti}_{1.85}\text{O}_{11-\delta}$	3.907(3)	15.68(2)
$\text{Nd}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$	3.903(4)	15.66(2)
$\text{Nd}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$	3.904(2)	15.65(1)
$\text{Eu}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$	3.884(5)	15.68(3)
$\text{Eu}_2\text{Ba}_{1.7}\text{K}_x\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11-\delta}$	3.883(4)	15.69(2)
$\text{Eu}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_{1.85}\text{Zn}_{0.15}\text{O}_{11-\delta}$	3.893(3)	15.67(2)
$\text{Eu}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_{2.15}\text{Ti}_{1.85}\text{O}_{11-\delta}$	3.885(4)	15.68(3)
$\text{Eu}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$	3.885(5)	15.68(5)
$\text{Eu}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$	3.887(5)	15.65(3)

De l'observació de la Figura F6.10 se'n desprèn que els paràmetres de cel·la no canvien substancialment d'una mostra a una altra dins la sèrie corresponent a cada lantànid. Entre els valors màxim i mínim de cada paràmetre hi ha una diferència de només 0.015Å en el cas del paràmetre a i entorn 0.06Å per al paràmetre c. Així doncs, les variacions provocades per la substitució són molt petites. El radi del lantànid és de fet més important a l'hora de considerar variacions en els paràmetres. La modificació del contingut en oxigen per tal d'acomodar-se a la substitució fa també que no totes les dades representades a la Figura F6.10 siguin directament comparables; car la variació en el contingut en oxigen és un factor que pot fer variar per sí sol el valor dels paràmetres de cel·la. D'altra banda cal tenir en compte que la magnitud de la substitució catiònica depèn de l'estat d'oxidació de l'element en qüestió; car per exemple en el cas de l'Al(III) es substitueixen 0.3 mols de Ti(IV) per

fórmula unitat mentre que en el cas de Zn(II) són només 0.15 mols i per tant la interpretació de les dades per tal de buscar correlacions estructurals resulta força difícil.

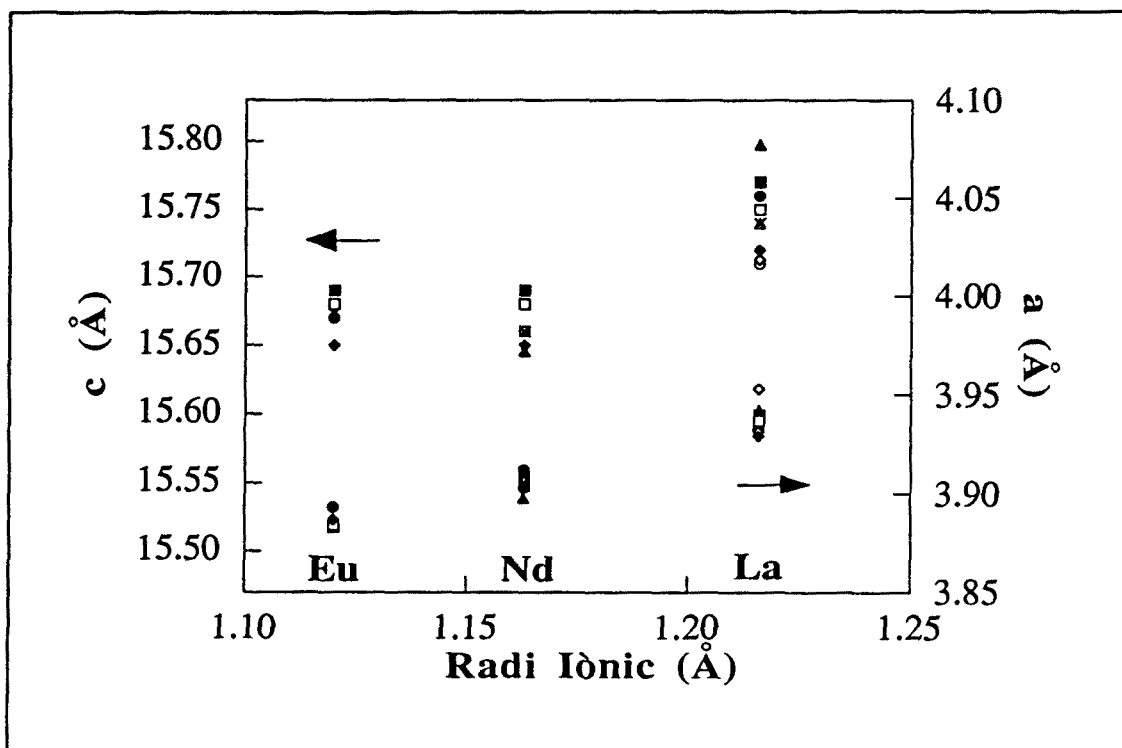


Figura F6.10. Representació dels paràmetres de cel·la respecte el radi iònic del lantànid per als derivats de $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ obtinguts amb substitució catiònica. ■ correspon a $\text{Ln}_2\text{Ba}_{1-7}\text{K}_x\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11.5}$ (Ln= La, Nd, Eu), ▲ a $\text{Ln}_2\text{Ba}_{1.85}\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11.5}$ (Ln= La, Nd), × a $\text{Ln}_2\text{Ba}_{1.7}\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11.5}$ (Ln= La, Nd), ▲ a $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_{2.15}\text{Ti}_2\text{O}_{11.5}$ (Ln= La, Nd, Eu), ◆ a $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_{11.5}$ (Ln= La, Nd, Eu), ○ a $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{11.5}$ (Ln=La, Nd, Eu), ● a $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_{1.85}\text{Zn}_{0.15}\text{O}_{11.5}$ (Ln=La, Nd, Eu) i ◊ a $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_{1.7}\text{Sc}_{0.3}\text{O}_{11.5}$. Per tal de comparar, □ assenyalen els paràmetres dels òxids sense substituir $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ (Ln=La, Nd, Eu).

Finalment, de les dades de la Taula T6.4 i la Figura F6.10 en volem remarcar que els paràmetres de cel·la en les mostres substituïdes segueixen la mateixa tendència que en $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$: el paràmetre a minva en fer-se més petit el radi del lantànid mentre que c minva en passar de lantà a neodimi però s'estabilitza entre neodimi i europi.

6.3.4 Propietats magnètiques dels derivats substituïts de $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$

Per a cada un dels derivats de $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ preparats amb substitució catiònica (tant pel mètode ceràmic com via sol-gel) s'ha realitzat una mesura de la susceptibilitat magnètica a 5K i sota un camp aplicat de 10G per tal de veure si el senyal era paramagnètic o bé diamagnètic (indicatiu de comportament superconductor). Totes aquestes mostres, tal i com s'obtenen després de la síntesi o bé tractades sota diferents condicions per tal d'intentar augmentar llur contingut en oxigen han donat sempre un clar senyal paramagnètic que indicava l'absència de propietats superconductores. Això no és gaire sorprenent si tenim en compte que, com s'ha descrit anteriorment, gairebé cap d'aquests òxids presenta el coure en l'estat adient de valència mixta. Les excepcions serien $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11.2}$ i $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_{2.15}\text{Ti}_{1.85}\text{O}_{11.2}$ obtinguts via sol-gel, que presenten segons l'anàlisi iodomètrica entorn un 20% de Cu(III) però que donen també senyal paramagnètic clar a baixa temperatura.

D'altra banda, per tal d'estudiar la variació en les propietats magnètiques ens hem centrat únicament en els derivats substituïts que contenen lantà. La raó d'aquest fet és que en aquests òxids no hi ha contribució magnètica de l'ió Ln(III) i per tant la situació és menys complexa i la variació del comportament magnètic seria més fàcilment interpretable.

Les Figures F6.11 i F6.12 mostren la representació de l'invers de la susceptibilitat i el moment magnètic efectiu respecte la temperatura respectivament. Cal esmentar però que aquestes mostres no són quantitativament comparables, car el grau de substitució catiònica i de defecte d'oxigen varia segons el cas. Malgrat aquest fet se'n poden treure conclusions qualitatives.

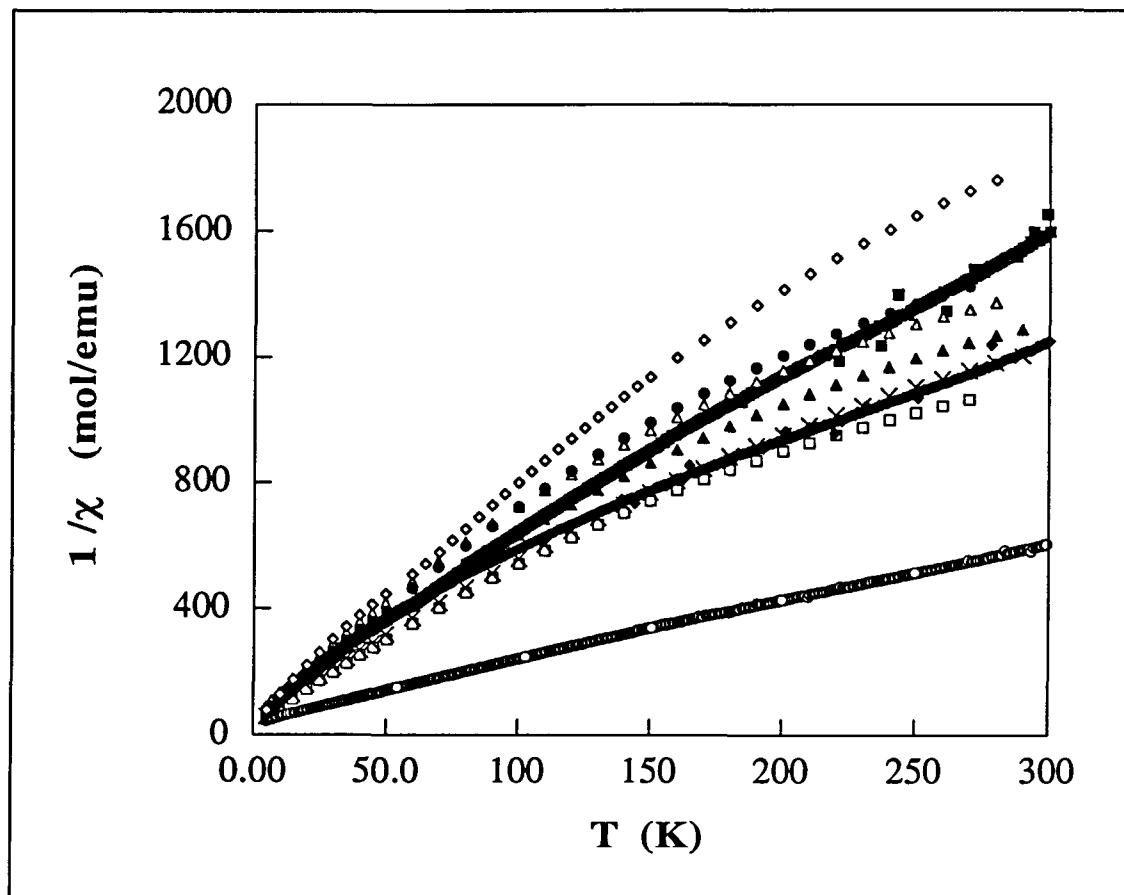


Figura F6.11. Representació de l'invers de la susceptibilitat respecte la temperatura, dels derivats de $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ obtinguts amb substitució catiònica. \blacksquare correspon a $\text{La}_2\text{Ba}_{1.7}\text{K}_{0.3}\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11.5}$, \blacktriangle a $\text{La}_2\text{Ba}_{1.85}\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11.5}$, \times a $\text{La}_{2.3}\text{Ba}_{1.7}\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11.5}$, \triangle a $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_{2.15}\text{Ti}_2\text{O}_{11.5}$, \blacklozenge a $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_{11.5}$, \circ a $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{11.5}$, \bullet a $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_{1.85}\text{Zn}_{0.15}\text{O}_{11.5}$ i \diamond a $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_{1.7}\text{Sc}_{0.3}\text{O}_{11.5}$. \square indica les dades referents a l'òxid sense substituir $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$.

A primera vista s'observen dues característiques remarcables en aquestes gràfiques: l'una és que la mostra substituïda amb Co(III) presenta un comportament clarament diferenciat de la resta. D'una banda, el comportament de $1/\chi$ respecte la temperatura és força més lineal i més proper a una llei de Curie-Weiss; i d'una altra el moment magnètic efectiu és sensiblement més gran que en la resta d'òxids. Aquest fet es deu a la important contribució magnètica del cobalt (el moment magnètic esperat per a Co(III) de spin alt és $5.8 \mu_B$ a causa del gran acoblament spin-òrbita que presenta mentre que per a Cu(II) és de $1.75 \mu_B$ (269)). Aquesta substancial contribució magnètica del cobalt enmascara doncs ben segur les altres més petites que es puguin derivar de la incorporació de vacants d'oxigen addicionals a l'estructura.

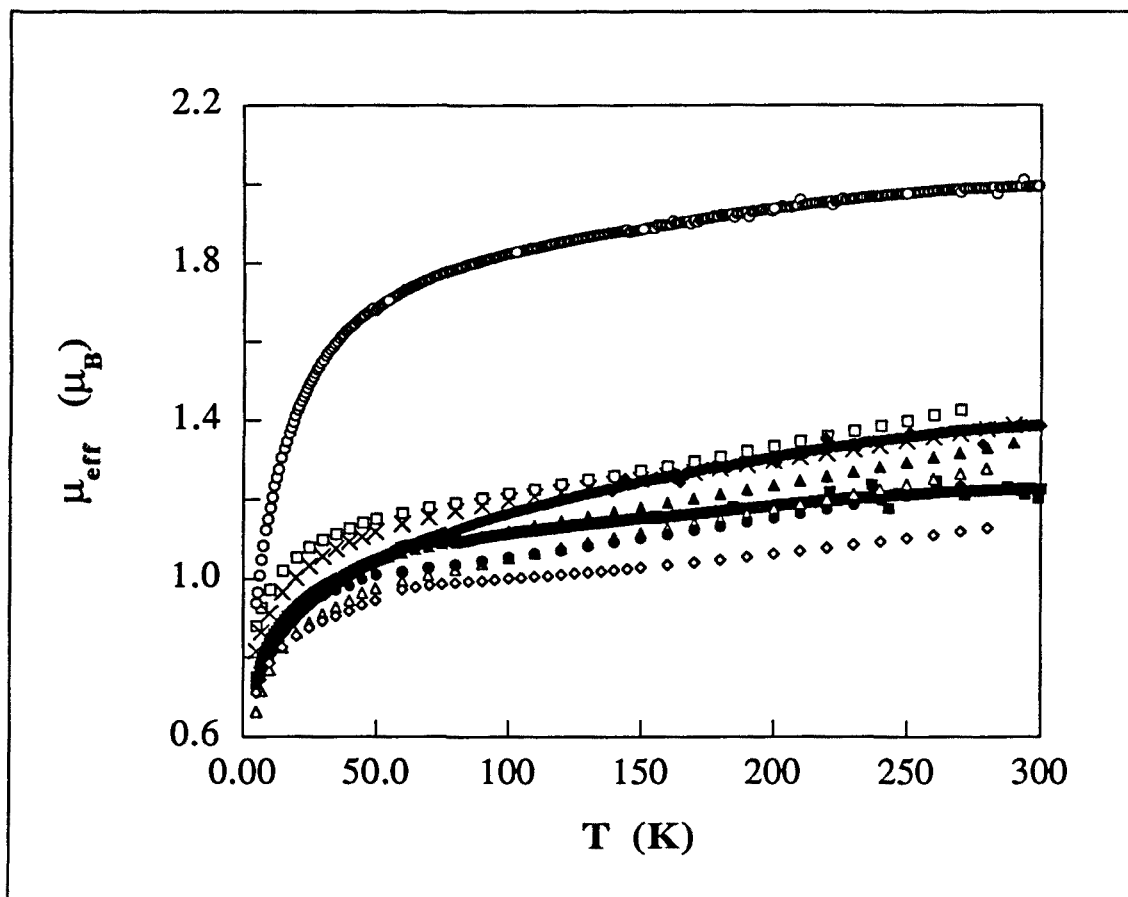


Figura F6.12. Representació del moment magnètic efectiu respecte la temperatura, dels derivats de $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ obtinguts amb substitució catiònica. ■ correspon a $\text{La}_2\text{Ba}_{1.7}\text{K}_{0.3}\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11.5}$, ▲ a $\text{La}_2\text{Ba}_{1.85}\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11.5}$, × a $\text{La}_{2.3}\text{Ba}_{1.7}\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11.5}$, Δ a $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_{2.15}\text{Ti}_2\text{O}_{11.5}$, ◆ a $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_{11.5}$, ○ a $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{11.5}$, ● a $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_{1.85}\text{Zn}_{0.15}\text{O}_{11.5}$ i ◇ a $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_{1.7}\text{Sc}_{0.3}\text{O}_{11.5}$. □ indica les dades referents a l'òxid sense substituir $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$.

Pel que fa als altres derivats substituïts, cal dir que les propietats magnètiques no són massa diferents, però el moment magnètic és sempre inferior al de $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$, fins i tot en el cas de $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_{2.15}\text{Ti}_{1.85}\text{O}_{11.5}$ que a part de $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{11.5}$ és l'únic òxid substituït amb un ió que té contribució magnètica. La raó d'aquest fet és segurament la distribució en l'estructura de les vacants d'oxigen associades a la substitució catiònica.

A continuació fem una anàlisi tentativa de les possibilitats de distribució de vacants i el seu efecte en les propietats magnètiques. La Figura F6.13 mostra l'estructura amb les diferents posicions d'oxigen etiquetades. Si les vacants addicionals es situen majoritàriament en la posició O4 es trencaria parcialment la connectivitat entre els ions Cu(II) via enllaç amb l'oxigen i l'acoblament antiferromagnètic entre ells minvaria, observant-se un augment del

moment magnètic. D'altra banda, les vacants en la posició O3 farien que el core passés de coordinació piramidal a pla-quadrada, minvant segurament la distància Cu-O_{eq}, fet que faria augmentar la magnitud de l'acoblament antiferromagnètic en el cas de que tots els ions core es veiessin afectats, i minvaria el moment magnètic efectiu. D'altra banda, si les vacants es localitzessin en les posicions O1 o bé O2, les propietats magnètiques no haurien de variar, car no es veuria afectada la coordinació del core. Així doncs, sembla possible que les vacants d'oxigen addicionals en les mostres substituïdes es localitzin preferentment en la posició O3; car fins i tot en la mostra substituïda amb core el moment magnètic és inferior, essent gairebé el més baix de la sèrie. Ara bé, cal tenir en compte que l'estructura de La₂Ba₂Cu₂Ti₂O₁₁ presenta un cert grau de desordre (veure Capítol 5) que pot variar amb la substitució i també que les vacants poden distribuir-se en diferents posicions alhora; distribució que vindria governada pel grau de substitució i les preferències coordinatives de M'. Aquests factors fan que la interpretació de les propietats magnètiques sigui complexa i serveixi només per a formular hipòtesis a nivell qualitatiu.

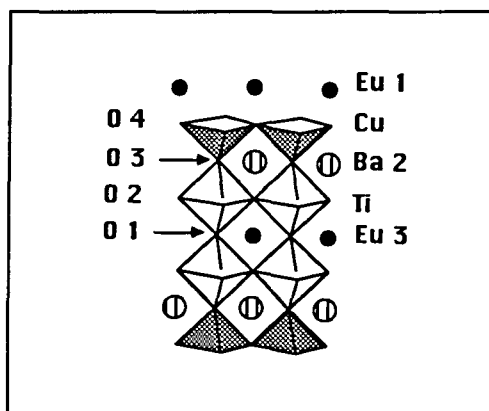


Figura F6.13. Esquema de l'estructura dels òxids Ln₂Ba₂Cu₂Ti₂O₁₁ amb les posicions atòmiques etiquetades.

L'única mostra que no presenta defecte sinó excés d'oxigen, (La_{2.3}Ba_{1.7}Cu₂Ti₂O_{11.15}) és paradoxalment una de les més semblants en comportament a La₂Ba₂Cu₂Ti₂O₁₁. Això indica que els oxígens addicionals es situen en posicions que no afecten significativament la coordinació del core, potser posicions intersticials; malgrat que semblaria més probable la ocupació de la posició O5 que donaria lloc a una coordinació octaèdrica per al Cu(II). Ara bé, aquesta mostra presenta un grau de desordre més elevat que la resta i per difracció d'electrons s'observen fins i tot cristalls sense superestructura; la qual cosa fa que no es pugui comparar directament totes dues mostres, car realitzar suposicions sobre la posició dels

oxígens en excés en una mostra heterogènia des del punt de vista microestructural sembla massa aventurat.

6.3.5 Mesures de resistivitat

Per tal de determinar si la substitució catiònica afecta les propietats de transport dels òxids de la família $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$, s'han realitzat mesures puntuals de la resistivitat d'aquests composts a temperatura ambient i a la temperatura del nitrogen líquid (77K). Les mesures s'han realitzat sobre pastilles sinteritzades de cada un dels composts en qüestió. Les pastilles s'han sinteritzat a la temperatura de síntesi, les dimensions n'eren 7mm de diàmetre i entre 0.7 i 2mm de gruix segons el cas. El mètode de mesura emprat ha estat el de Van der Pauw, (veure apartat 2.2.11). Els resultats obtinguts es mostren a la Taula T6.5. En el cas d'algunes de les mesures realitzades a baixa temperatura però, el valor de la resistència ha resultat ésser massa elevat com per a aplicar un mètode basat en quatre contactes perquè es produeix una saturació de l'aparell de mesura; així doncs, en aquests casos (assenyalats amb un asterisc) la resistència s'ha mesurat entre dos contactes.

Taula T6.5. Valors de resistivitat a temperatura ambient i a 77K per a $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ ($\text{Ln}=\text{La}$, Nd i Eu) i tots els derivats amb substitució catiònica obtinguts mitjançant síntesi ceràmica. Les mesures s'han realitzat emprant el mètode de Van der Pauw excepte en els casos en què la resistivitat era molt elevada (assenyalats amb *) en què s'han fet entre dos contactes.

MOSTRA	$\rho_{298\text{K}}(\Omega \cdot \text{cm})$	$\rho_{77\text{K}}(\Omega \cdot \text{cm})$
$\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$	1.11	$5.61 \cdot 10^5 *$
$\text{La}_2\text{Ba}_{1.7}\text{K}_x\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11-\delta}$	11.9	$1.71 \cdot 10^7 *$
$\text{La}_2\text{Ba}_{1.85}\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11-\delta}$	1.03	$1.24 \cdot 10^4$
$\text{La}_{2.3}\text{Ba}_{1.7}\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11-\delta}$	5.06	$2.53 \cdot 10^6 *$
$\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_{1.85}\text{Zn}_{0.15}\text{O}_{11-\delta}$	0.71	$6.2 \cdot 10^3$
$\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_{2.15}\text{Ti}_{1.85}\text{O}_{11-\delta}$	0.48	$5.3 \cdot 10^4 *$
$\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$	0.32	$1.3 \cdot 10^3$

Taula T6.5 (Continuació)

MOSTRA	$\rho_{298K}(\Omega \cdot \text{cm})$	$\rho_{77K}(\Omega \cdot \text{cm})$
$\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$	3.01	$7.43 \cdot 10^5 *$
$\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_{1.7}\text{Sc}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$	0.22	22.9
$\text{Nd}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$	62.7	$> 10^8 *$
$\text{Nd}_2\text{Ba}_{1.7}\text{K}_x\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11-\delta}$	$9.0 \cdot 10^4 *$	$> 10^8 *$
$\text{Nd}_2\text{Ba}_{1.85}\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11-\delta}$	$4.1 \cdot 10^4 *$	$> 10^8 *$
$\text{Nd}_{2.3}\text{Ba}_{1.7}\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11-\delta}$	$7.3 \cdot 10^4 *$	$> 10^8 *$
$\text{Nd}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_{1.85}\text{Zn}_{0.15}\text{O}_{11-\delta}$	0.040	6.44
$\text{Nd}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_{2.15}\text{Ti}_{1.85}\text{O}_{11-\delta}$	0.023	3.14
$\text{Nd}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$	0.38	$3.9 \cdot 10^5 *$
$\text{Nd}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$	0.16	16.5
$\text{Eu}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$	4.65	$1.6 \cdot 10^5 *$
$\text{Eu}_2\text{Ba}_{1.7}\text{K}_x\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11-\delta}$	428.9	$3.1 \cdot 10^7 *$
$\text{Eu}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_{1.85}\text{Zn}_{0.15}\text{O}_{11-\delta}$	0.026	22.5
$\text{Eu}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_{2.15}\text{Ti}_{1.85}\text{O}_{11-\delta}$	0.0064	0.048
$\text{Eu}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$	0.274	$2.1 \cdot 10^3$
$\text{Eu}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$	0.0067	0.23

De l'observació dels valors de la taula se'n desprèn que totes les mostres tenen un comportament de tipus semiconductor, car el valor de la resistivitat augmenta en minvar la temperatura. La magnitud de la resistivitat varia força depenent de l'òxid indicant que la substitució catiònica sí que afecta les propietats de transport de la mostra. Hi ha factors com el grau de desordre íntrinsec, la compacitat o bé la bona sinterització que poden variar d'unes mostres a unes altres fent difícil una comparació global de tots els valors. De tota manera però s'observen tendències molt interessants. D'una banda, en els òxids sense substituir la resistivitat és màxima per a $\text{Ln}=\text{Nd}$ i mínima per a $\text{Ln}=\text{La}$. Aquesta tendència s'observa també en el cas de les mostres amb substitució catiònica actuant sobre el bari; substitució que

a més fa augmentar el valor de la resistivitat. En canvi, les substitucions catióniques actuant sobre el titani fan que aquest valor minvi en major o menor mesura, arribant en algun cas a valors mil vegades menors que en l'òxid sense substituir, fet que podria potser indicar l'existència d'un grau mínim de dopatge no detectable en les mostres substituïdes. Aquesta tendència s'observa tant a temperatura ambient com a 77K, si bé que la diferència entre els valors a ambdues temperatures depèn tant del lantànid com del tipus de substitució. Els valors mínims de resistivitat s'obtenen per a $\text{Eu}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$ i $\text{Eu}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_{2.15}\text{Ti}_{1.85}\text{O}_{11-\delta}$ que fins i tot a 77K tenen resistivitats inferiors a $1\Omega\cdot\text{cm}$.

La comparació de les propietats de conductivitat dins d'una mateixa sèrie d'òxids és força interessant. Com a exemple, si considerem les mesures per als òxids $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_{2.15}\text{Ti}_{1.85}\text{O}_{11-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}$) que es representen a la Figura F6.14 s'observen dues clares tendències: en primer lloc una millor conductivitat a mesura que el radi del lantànid minva (és a dir per a distàncies Cu-O_{eq} més curtes). En segon lloc, una molt significativa reducció del "pendent" o diferència entre els valors de $\rho_{298\text{K}}$ i $\rho_{77\text{K}}$.

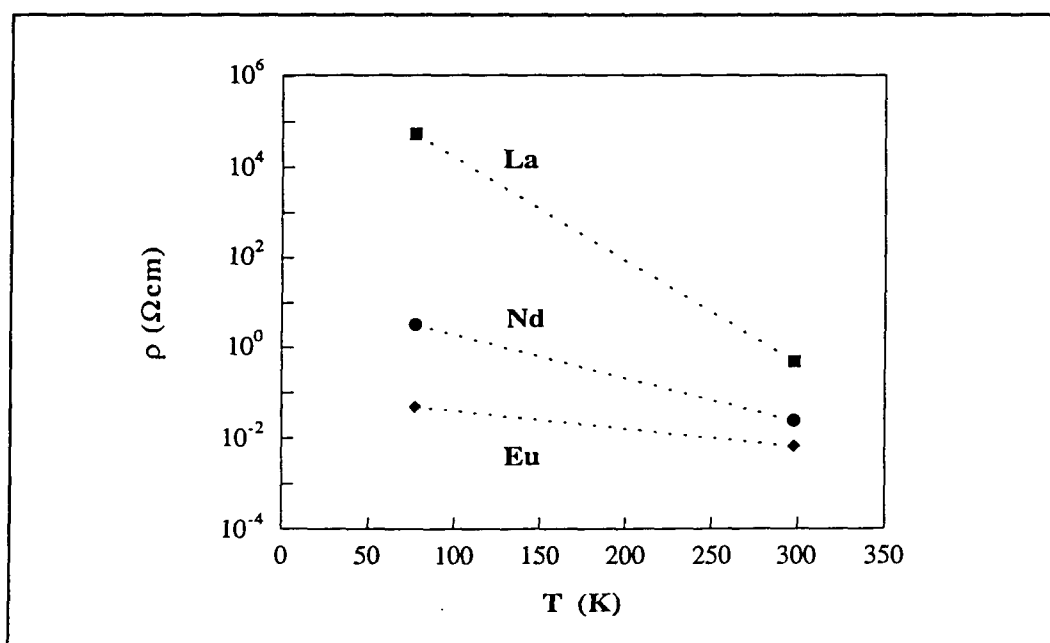


Figura F6.14. Representació en escala logarítmica dels valors de resistivitat a temperatura ambient i a 77K per a $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_{2.15}\text{Ti}_{1.85}\text{O}_{11-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$ i Eu) on la línia discontinua és només una guia.

Hom pot apreciar clarament doncs com a mesura que el radi del lantànid minva i la distància Cu-O_{eq} es fa més curta el comportament s'aproxima paulatinament a l'esperat per a un superconductor.

6.4 ASSAIGS ADDICIONALS D'OXIDACIÓ/REDUCCIÓ DE DERIVATS DE $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ AMB SUBSTITUCIÓ CATIÒNICA

Al llarg d'aquest capítol s'han descrit les dificultats per al dopatge de les perovskites en estudi. D'una banda ha estat particularment difícil realitzar substitucions catiòniques en els òxids $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$, tot i que finalment hem reeixit a preparar-ne un bon nombre. De tota manera, per tal de poder considerar aquestes mostres realment dopades caldria, com ja hem esmentat, que el seu contingut d'oxigen fos igual a onze ($\delta=0$) en lloc dels valors obtinguts indicats a la Taula T6.3. Així doncs s'han realitzat assaigs d'oxigenació de les mostres amb substitucions de tipus p: $\text{Ln}_2\text{Ba}_{1.7}\text{K}_x\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11-\delta}$ (Ln=La, Nd, Eu), $\text{Ln}_2\text{Ba}_{1.85}\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11-\delta}$ (Ln= La, Nd), $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_{1.85}\text{M}_{0.15}\text{O}_{11-\delta}$ (M=Zn, Cu; Ln = La, Nd, Eu), $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_{1.7}\text{M}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$ (M=Co, Al; Ln= La, Nd, Eu) i $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_{1.7}\text{Sc}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$. D'altra banda, tot i sospitar una naturalesa heterogènia (veure apartat 6.2.2.2) en les mostres $\text{Ln}_{2.3}\text{Ba}_{1.7}\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11-\delta}$ Ln=La, Nd (amb substitució de tipus n) s'ha volgut també realitzar intents de reduir-ne el contingut en oxigen nominal fins un valor d'onze. Aquest valor implicaria, en cas de composició homogènia, un dopatge efectiu de tipus n que podria donar lloc a propietats superconductores.

6.4.1 Reducció de $\text{Ln}_{2.3}\text{Ba}_{1.7}\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11-\delta}$ (Ln= La, Nd, $\delta\approx-0.15$)

Per tal de reduir el contingut en oxigen de $\text{Ln}_{2.3}\text{Ba}_{1.7}\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11-\delta}$ (Ln= La, Nd, $\delta\approx-0.15$), s'ha realitzat un estudi termogravimètric de totes dues mostres sota fluxe d'argó escalfant la mostra a una velocitat de 0.2°C/min des de 50° fins 850°C. Els termogrames obtinguts es mostren a la Figura F6.15, on es pot observar que totes dues mostres perden oxigen de manera gradual en augmentar la temperatura, essent la pèrdua substancialment més gran en el cas de Ln=La. Aquest resultat és raonable, car el derivat de lantà presenta major desordre estructural que el de neodimi, fet consistent amb una major existència de defectes i una major facilitat de difusió de l'oxigen (270).

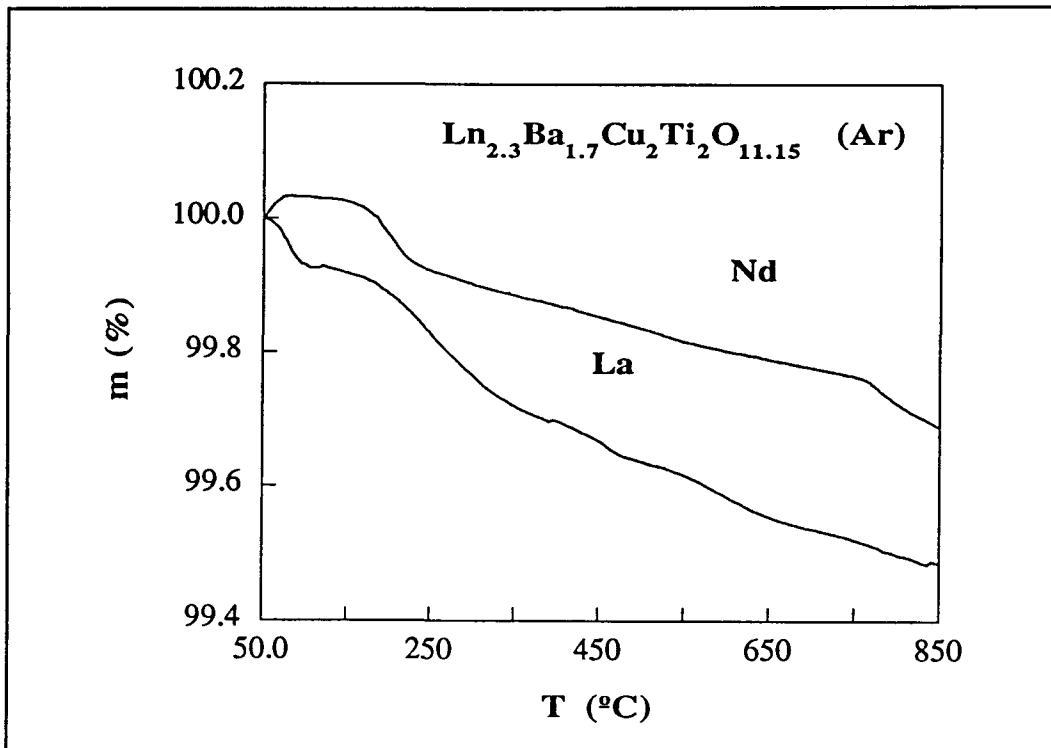


Figura F6.15 Termogrames dinàmics de $\text{Ln}_{2.3}\text{Ba}_{1.7}\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11.15}$ (Ln= La, Nd, $\delta \approx -0.15$), realitzats sota fluxe d'argó escalfant la mostra a una velocitat de $0.2^\circ\text{C}/\text{min}$ des de 50° fins 850°C . Totes dues mostres van perdre oxigen gradualment, essent la magnitud de la pèrdua superior per a Ln=La en tot el rang de temperatures estudiat.

A partir d'aquests termogrames dinàmics s'han triat les temperatures adients per aconseguir un contingut d'oxigen igual a onze en cada cas (300°C per a $\text{La}_{2.3}\text{Ba}_{1.7}\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11.15}$ i 750°C per a $\text{Nd}_{2.3}\text{Ba}_{1.7}\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11.17}$). Posteriorment s'ha tractat cada mostra a la temperatura indicada i sota fluxe d'argó durant 6h també a la termobalança. Amb aquest tractament hem assolit efectivament un contingut en oxigen igual a onze, que ha estat comprovat posteriorment per anàlisi termogravimètrica en Ar/H_2 . Malgrat això, la mesura de la susceptibilitat magnètica d'aquestes mostres a 5K i amb un camp aplicat de 10G dona senyal paramagnètic, cosa que indica l'absència de propietats superconductores; fet no massa sorprenent si es té en compte el grau de desordre present en les mostres.

6.4.2 Intent d'oxigenació de derivats substituïts de $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$

6.4.2.1 Assaigs realitzats a pressió atmosfèrica

Pel que fa a les substitucions de tipus p, la modificació del contingut en oxigen de les mostres (en la majoria dels casos entorn 10.85) per tal d'assolir un valor igual a onze ha estat molt més difícil que en el cas de la substitució de tipus n, essent impossible en la majoria de casos.

Començarem per comentar els assaigs d'oxigenació sota flux d'oxigen a pressió atmosfèrica. Aquests tractaments han estat realitzats a 500°C en totes les mostres obtingudes com a fase pura sense que l'anàlisi termogravimètrica revelés un augment en el contingut d'oxigen de les fases. Tractaments anàlegs de les mateixes mostres a altres temperatures entre 300°C i 600°C no canvien els resultats. Aquest fet podria en principi resultar sorprenent si es té en compte que en $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ pot fer-se minvar δ des de valors propers a 1 fins gairebé zero mitjançant un tractament sota fluxe d'oxigen a temperatures entre 400 i 500°C (271-278). La diferència d'estructures i la coordinació de cations pot però explicar aquesta variació de comportament.

Per tal de determinar si l'oxigenació d'aquestes fases era possible sota flux d'oxigen a pressió atmosfèrica s'han realitzat termogravimetries dinàmiques sota flux d'oxigen augmentant la temperatura molt lentament (0.2°C/min) fins 825°C per tal de detectar qualsevol possible guany d'oxigen. Aquests assaigs han estat realitzats amb les mostres substituïdes amb coure per una raó bàsica: que contenen només quatre metalls diferents, els mateixos que l'òxid sense dopar, essent així el sistema dopat menys complexe. Els termogrames dinàmics de $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_{2.15}\text{Ti}_{1.85}\text{O}_{11-\delta}$ (Ln= La, Nd i Eu, $\delta \approx 0.15$) es mostren a la Figura F6.16.

Aquesta figura mostra l'absència de qualsevol guany global d'oxigen en les condicions assajades. Per tal de poder realitzar una interpretació el més exacta possible, en el cas de $\text{Eu}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_{2.15}\text{Ti}_{1.85}\text{O}_{11-\delta}$ i a títol d'exemple, s'ha realitzat prèviament un termograma en blanc emprant el mateix gresol buit (línia de punts a la Figura F6.16). Hom pot apreciar així que dins l'error experimental l'òxid no perd ni guanya pes al llarg de l'experiència. D'altra banda, en el cas de $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_{2.15}\text{Ti}_{1.85}\text{O}_{11-\delta}$ sí que s'observa una variació significativa del contingut en oxigen; però aquest no augmenta sinó que minva, a partir aproximadament de

350°C; temperatura a la qual sembla observar-se un petit guany de pes abans de començar la pèrdua. Pel que fa a $\text{Nd}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_{2.15}\text{Ti}_{1.85}\text{O}_{11.5}$, el resultat obtingut és força semblant a l'obtingut amb el compost d'europi, si bé potser existeix una petita pèrdua de pes a temperatures elevades. Aquests termogrames mostren clarament que l'oxigenació d'aquests composts sota flux d'oxigen a pressió atmosfèrica no és possible, car llur contingut en oxigen no sembla augmentar a cap temperatura i a partir de aproximadament 350°C minva gradualment.

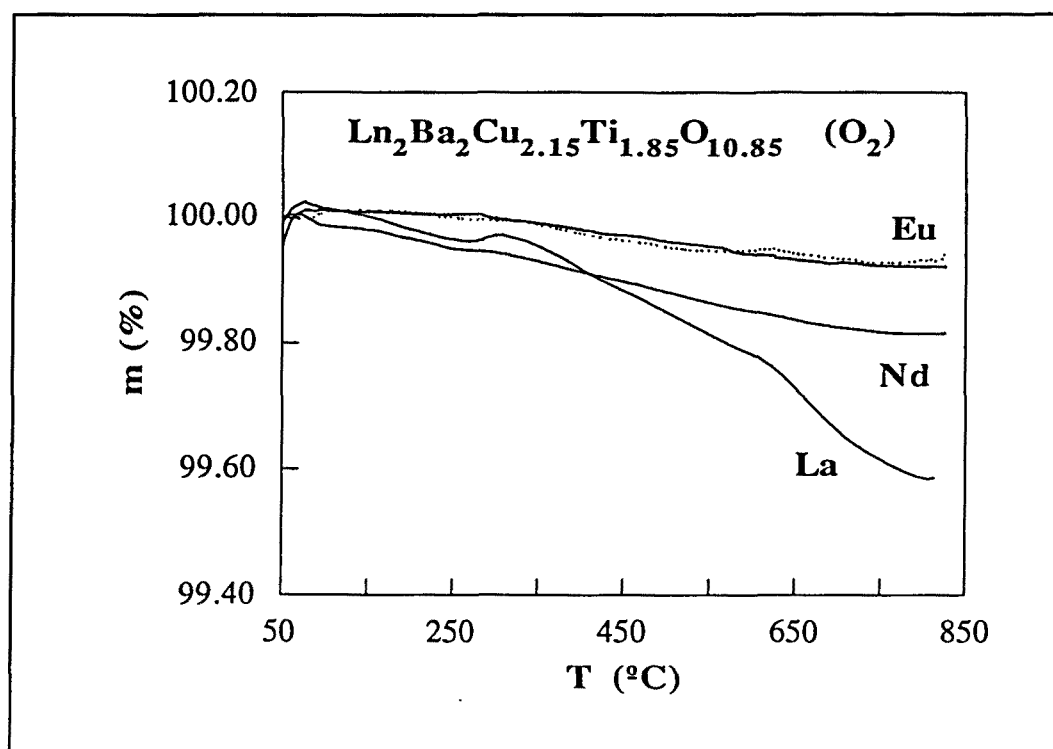


Figura F6.16. Termogrames dinàmics de $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_{2.15}\text{Ti}_{1.85}\text{O}_{11.5}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$ i Eu , $\delta \approx 0.15$) realitzats sota fluxe d'oxigen amb una velocitat d'escalfament de $0.2^\circ\text{C}/\text{min}$. S'inclou també el termograma d'un gresol buit a efectes comparatius (línia de punts).

El fet de perdre oxigen fins i tot sota fluxe d'aquest gas a temperatures altes no és soprenent, car $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ també presenta aquesta característica (136). Com que $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ presenta un cert grau de desordre estructural comparat amb els derivats d'europi i neodimi, resulta fàcil d'entendre que aquest desordre faciliti la difusió d'oxigen i la incorporació de vacants addicionals. Ara bé, la dificultat en guanyar oxigen a temperatures baixes i per tant la impossibilitat d'oxidar el core resulta més difícil d'entendre; car és un fet habitual en els membres de la família $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ i $\text{Ln}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (279).

A la vista de la impossibilitat d'oxigenació de $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_{2.15}\text{Ti}_{1.85}\text{O}_{11.8}$ a $\text{PO}_2=1$ atm es va decidir d'efectuar assaigs d'oxigenació alternatius sota pressió d'oxigen i també electroquímicament. Els tractaments sota pressió d'oxigen han servit per oxigenar òxids com ara $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CaCu}_2\text{O}_{6.8}$ (280), $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{GaO}_7$ (158) o bé $\text{Sr}_2\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{NbCu}_2\text{O}_{10.8}$ (281); mentre que els mètodes electroquímics d'oxidació han donat bons resultats en òxids com ara $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_{5.8}$ o bé La_2MO_4 ($\text{M}=\text{Cu}, \text{Ni}$) (282-289), en els quals el nostre grup posseeix experiència concreta.

Donat que les mostres $\text{Nd}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_{2.15}\text{Ti}_{1.85}\text{O}_{11.8}$ i $\text{Eu}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_{2.15}\text{Ti}_{1.85}\text{O}_{11.8}$ es comporten de manera similar, segons es despren de la termogravimetria dinàmica, hem realitzat els assaigs d'oxigenació amb $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_{2.15}\text{Ti}_{1.85}\text{O}_{11.8}$ i $\text{Eu}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_{2.15}\text{Ti}_{1.85}\text{O}_{11.8}$, que de fet representen els extrems de la sèrie de les mostres $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ substituïdes amb coure, és a dir, les que presenten una distància Cu-O_{eq} major ($\text{Ln}=\text{La}$) i menor ($\text{Ln}=\text{Eu}$); essent doncs aquesta darrera la que té més possibilitats de presentar superconductivitat de tipus p, car el derivats de terbi substituïts que presentarien una distància Cu-O_{eq} encara inferior no han pogut sintetitzar-se.

6.4.2.2 Assaigs d'oxigenació sota pressió d'oxigen

S'han dut a terme dos tipus d'assaigs a alta pressió. Els procediments s'han descrit més detalladament al Capítol 2.

(a) El primer consisteix en situar la mostra dins un tub de quars segellat juntament amb la quantitat de KClO_3 adient per assolir la pressió desitjada un cop descomposi donant lloc a KCl i O_2 (85). Aquest muntatge experimental pot dur-se a terme en un forn convencional, i la pressió màxima de treball és entorn les 100 atm; car els tubs de quars emprats no suporten pressions gaire superiors. La temperatura del tractament ha estat de 480°C , que s'ha cregut prou elevada com per què existeixi difusió de l'oxigen però no tant com per què el compost tingui massa tendència a minvar el contingut en oxigen.

(b) El segon es realitza en autoclaus d'acer especial dins dels quals es situa un gresol amb la mostra i on es condensa la quantitat adient d'oxigen líquid per a donar lloc a la pressió desitjada a la temperatura de treball. En aquest cas, la pressió màxima que suporten els autoclaus és entorn les 5000 atm i la temperatura de treball ha estat entre 300°C i 500°C .

Els assaigs realitzats emprant el mètode (a) a 5 atm, 15 atm i 100 atm no han donat lloc a l'oxigenació de $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_{2.15}\text{Ti}_{1.85}\text{O}_{11-\delta}$ Ln= La, Eu. L'anàlisi termogravimètrica dels composts després dels assaigs d'oxigenació revela que el valor de δ continua essent 0.15.

Així doncs es varen realitzar intents d'oxigenació mitjançant el mètode (b) que permet assolir pressions sensiblement superiors. Els assaigs s'han efectuat sotmetent 200 mg de mostra en pols a 500°C i 5000 atm de pressió d'oxigen durant 24h. Un cop transcorregut aquest temps, s'ha minvat la temperatura gradualment fins a 300°C. Això representa una disminució proporcional de la pressió a 3500 atm, car es tracta d'un sistema tancat. Aquestes condicions s'han mantingut 24h més, refredant-se després gradualment fins temperatura ambient. La duració total del procés ha estat de 60 h.

Les anàlisi termogravimètriques de $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_{2.15}\text{Ti}_{1.85}\text{O}_{11-\delta}$ (Ln= La, Eu) tractats en aquestes condicions revelen un comportament diferent de les dues mostres. Així doncs, mentre l'anàlisi de $\text{Eu}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_{2.15}\text{Ti}_{1.85}\text{O}_{11-\delta}$ dona com a resultat un valor de δ de 0.14 ± 0.03 indicant que l'oxigenació no ha tingut lloc; l'anàlisi de $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_{2.15}\text{Ti}_{1.85}\text{O}_{11-\delta}$ revela que aquest compost sí que s'ha oxigenat, amb un valor de δ de -0.03 ± 0.03 .

Així doncs, el derivat de lantà sembla ésser el més propens a variar el seu contingut en oxigen. Aquest òxid és el que en perd més fàcilment (com es despenia del termograma dinàmic, Figura F6.16) i també el que en guanya més fàcilment. $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_{2.15}\text{Ti}_{1.85}\text{O}_{11-\delta}$ és, de fet, l'únic derivat substituït de $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ que hem pogut oxigenar en les condicions assajades. El motiu d'aquest comportament diferent rau segurament en el desordre estructural present en els derivats de lantà, puix que el nombre de defectes és un factor que influeix directament sobre el coeficient de difusió de l'oxigen (270) que es fa més elevat a mesura que aquest nombre augmenta. Aquest desordre és però negatiu en un altre sentit, car el desordre estructural sol ésser un factor que empitjora les propietats superconductores. Així doncs, paradoxalment, l'únic compost en el qual s'ha aconseguit induir valència mixta en el coure ($\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_{2.15}\text{Ti}_{1.85}\text{O}_{11-\delta}$) és el pitjor candidat a presentar propietats superconductores, a causa tant del desordre estructural que presenta com del valor de la distància Cu-O_{eq}, que segurament és massa elevada per tal d'afavorir un bon solapament dels orbitals p_x i p_y de l'oxigen i el d_{x²-y²} del coure.

6.4.2.3 Assaigs d'oxigenació emprant mètodes electroquímics

Els mètodes d'oxidació electroquímics són una altra alternativa a assajar per tal d'oxidar aquests composts. Mitjançant aquest mètode, la intercalació oxidativa d'espècies oxidants es força amb l'aplicació d'un potencial suficient per a la oxidació del compost en qüestió. En el nostre cas hem realitzat diferents assaigs d'oxidació sobre $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_{2.15}\text{Ti}_{1.85}\text{O}_{10.85}$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Eu}$) aplicant potencials d'entre 0.7 V i 1.2 V. Els primers assaigs es van realitzar a temperatura ambient emprant una dissolució aquosa de KOH 1M com a electròlit; condicions similars a les que permeten l'oxidació de La_2CuO_4 (287-289). Aquestes experiències però presenten el problema de l'oxidació de H_2O i els ions OH^- a potencials similars als de l'oxidació de les mostres, motiu que ens ha fet buscar condicions alternatives, com ara temperatures moderades (160°C) emprant un eutèctic $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3\text{-NaNO}_3$, i altres medis similars que permeten l'ús de diferents temperatures, un marge de potencials aplicats més ampli i un rang d'acidesa-basicitat diferent.

Aquests darrers assaigs donen bons resultats sobretot en el cas de $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_{2.15}\text{Ti}_{1.85}\text{O}_{10.85}$ (290); però l'oxidació de derivats de $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ amb substitució catiònica es troba encara en curs i forma part del treball experimental d'una altra tesi doctoral realitzada dins el mateix grup de recerca; motiu pel qual només se n'han descrit els resultats preliminars.

6.4.2.4 Comparació de les propietats magnètiques de $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_{2.15}\text{Ti}_{1.85}\text{O}_{11-\delta}$ abans i després de l'oxidació

Tal i com s'havia fet en el cas de les mostres sense oxigenar, hem realitzat una mesura prèvia a 5K i 10G per tal de veure si les mostres presentaven o no un senyal diamagnètic. En aquest cas, tant les mostres oxidades electroquímicament en diferents condicions com la mostra oxigenada a alta pressió donen un clar senyal paramagnètic que indica que no són superconductores. Donat que es tracta en ambdós casos del derivat de lantà (estructuralment menys favorable per a presentar superconductivitat) aquest resultat no és sorprenent.

No obstant, tot i no presentar propietats superconductores s'ha volgut estudiar la variació de les propietats magnètiques amb la oxidació, car la mostra un cop oxidada conté coure en estat de valència mixta Cu(II) Cu(III). La Figura F6.17 mostra les gràfiques del

moment magnètic efectiu i l'invers de la susceptibilitat respecte la temperatura per a $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_{2.15}\text{Ti}_{1.85}\text{O}_{10.85}$ i el mateix compost un cop oxidat tant a alta pressió com electroquímicament.

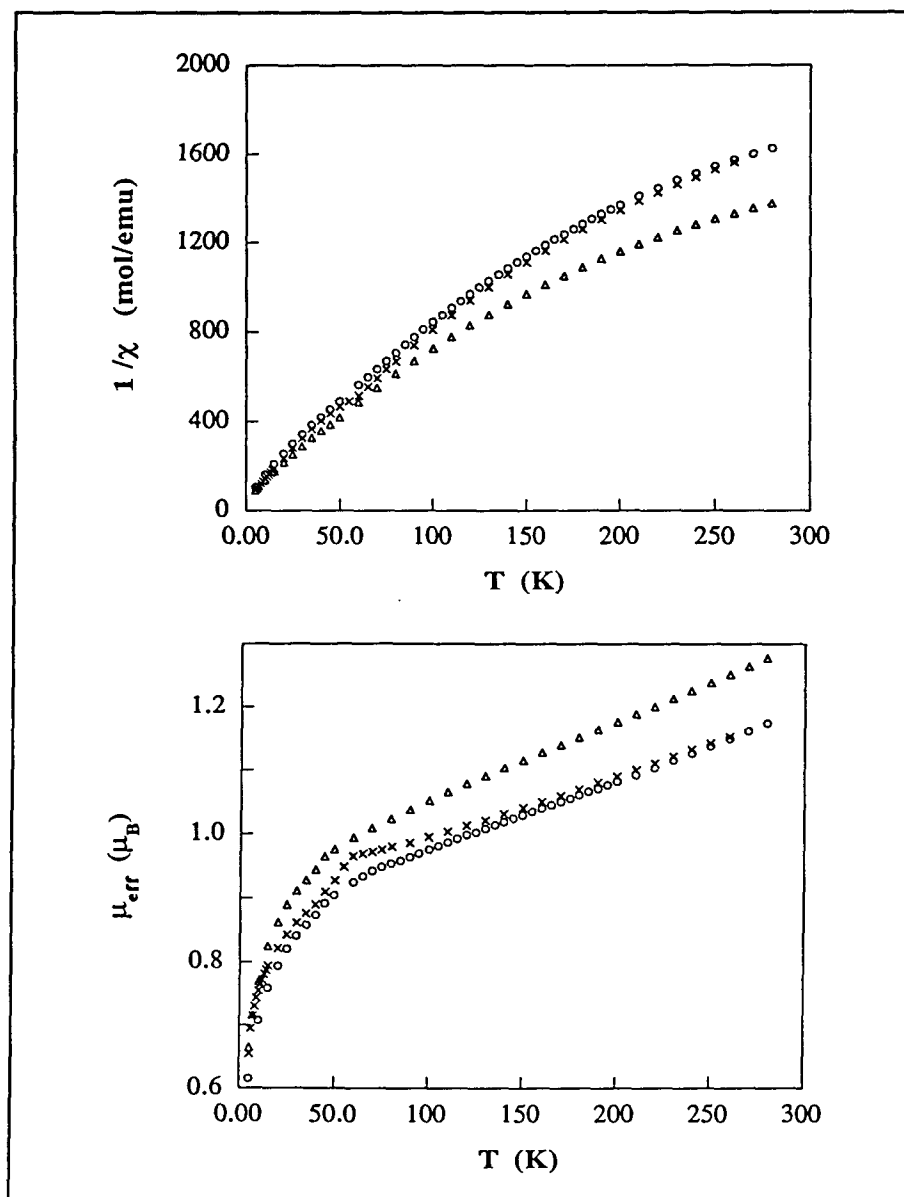


Figura F6.17. Representació de l'invers de la susceptibilitat i el moment magnètic efectiu per a $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_{2.15}\text{Ti}_{1.85}\text{O}_{10.85}$ abans dels tractaments d'oxidació ($\delta=0.15$, símbol Δ) i un cop oxidat a alta pressió (en autoclau, $T=500^\circ\text{C}$ - 300°C , $P=5000\text{atm}$ - 3500atm , símbol \times) o bé oxidat electroquímicament (durant 19.4 h a $+1.1\text{V}$ en un eutèctic NaNO_3 - KNO_3 - LiNO_3 ($T=150^\circ\text{C}$) amb 0.1M de KOH ; símbol \circ).

De l'observació d'aquestes gràfiques se'n desprèn que existeix una diferència apreciable de comportament entre la mostra abans i després d'oxidar-la, a causa segurament de la presència de Cu(III). D'altra banda, les mostres oxidades mitjançant tots dos procediments presenten comportaments anàlegs.

La incorporació de Cu(III) a l'estructura pot donar lloc a diferents modificacions del comportament magnètic. D'una banda, si els Cu(III) es distribueixen a l'atzar (la càrrega es deslocalitza), trencaran parcialment l'acoblament antiferromagnètic dels ions Cu(II), fet que faria augmentar el moment magnètic efectiu. D'altra banda, si es situen formant clusters (càrrega localitzada), l'acoblament dels ions Cu(II) no es veuria modificat, però el moment magnètic efectiu minvaria, car el Cu(III) té un moment magnètic menor que el Cu(II). Així doncs potser el fet que el moment magnètic efectiu minvi amb l'oxidació és degut a que els ions Cu(III) es localitzen formant clusters. De tota manera a partir de les dades magnètiques només podem formular hipòtesi, car no s'ha realitzat una caracterització magnètica aprofundida i d'altra banda el contingut en oxigen de totes dues mostres és diferent i desconeixem la localització de l'oxigen addicional introduït a l'estructura mitjançant el tractament a alta pressió; car no hem d'oblidar que a més de les vacants provocades per la substitució catiònica existeix també la posició O5; que precisament en el cas de $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ té una ocupació diferent de zero associada al desordre. El fet clar però és que la oxidació té realment influència sobre les propietats magnètiques del compost. De manera que si s'aconseguís l'oxigenació dels derivats substituïts d' $\text{Eu}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ o s'assolís la síntesi dels de $\text{Tb}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ amb l'ús de procediments alternatius de síntesi, aquests podrien potser presentar propietats superconductores, car tenen un valor de la distància Cu-O_{eq} més similar al dels superconductors coneguts.

6.5 CONCLUSIÓ

Paral·lelament i independent a la recerca realitzada en aquest treball, altres laboratoris han sintetitzat altres membres de la família $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{M}_2\text{O}_{11}$ ($\text{M}=\text{Ti}, \text{Sn}$) i han intentat dopar-los. Anderson i Poeppelmeier descriuen breument intents infructuosos de dopar $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Sn}_2\text{O}_{11}$ realitzant substitucions catióniques de La(III) per Ce(IV) (dopatge tipus n) o bé per Ca(II), Sr(II) o bé Ba(II) (128). Tots aquests intents donaven lloc a una barreja de fases, que és també el resultat obtingut en assajar substitucions anàlogues en els òxids $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$, com es descriurà més endavant. D'altra banda, pel que fa als òxids que contenen titani, Jennings i Greaves descriuen l'obtenció de $\text{Nd}_{1.7}\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_{1.8}\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11.8}$ com a fase pura sense propietats superconductores. Aquesta fase es formulà després d'observar impureses riques en bari després d'intentar la substitució catiónica de Nd(III) per Ca(II); malgrat això no es descriu la caracterització d'aquest derivat substituït, ni tan sols pel que fa al contingut en oxigen. Gormezano i Weller han assajat també substitucions catióniques en l'òxid $\text{Sm}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_{1.5}\text{Sn}_{0.5}\text{O}_{11}$ (260), trobant que tots els intents d'introduir cations divalents en la posició de Sm(III) donen resultats negatius. D'altra banda però, aconseguïen de substituir Sc(III) en la posició del Ti(IV) i obtenir una fase pura per a $\text{Sm}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_{11.8}$ ($0 \leq x \leq 0.25$). Malgrat tot, aquests composts no semblen presentar propietats superconductores i en realitzar l'anàlisi termogravimètrica del contingut en oxigen observen una incorporació de vacants d'oxigen en introduir Sc(III) en lloc de Ti(IV) en l'estructura que compensa la diferència de càrrega; resultat anàleg a l'obtingut en el nostre cas al intentar dopar $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$.

A la vista dels resultats descrits en aquest capítol i els ja esmentats d'altres grups, l'obtenció de derivats superconductors de $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ sembla una tasca difícil. D'una banda, les substitucions catióniques que indueixen superconductivitat en altres sistemes no poden dur-se a terme en aquest a causa de l'aparició de fases secundàries; i d'una altra, un cop s'han assolit substitucions catióniques alternatives, el contingut en oxigen de l'òxid substituït s'acomoda a la substitució, de manera que no s'aconsegueix un dopatge efectiu.

Aquestes característiques, tot i que podrien resultar sorprenents en comparar $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ amb els òxids superconductors coneguts; no ho són tant en comparar-les amb altres òxids amb estructures complexes basades en perovskites mixtes. Per exemple, els òxids $\text{LnA}_2\text{Cu}_2\text{MO}_8$ ($\text{A}=\text{Ba}, \text{Sr}$; $\text{M}=\text{Nb}, \text{Ta}$) presenten una estructura similar a la de $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ (Figura F6.18) però amb un sol octaedre MO_6 entre les capes on el core es troba en

coordinació de piràmide de base quadrada. Les distàncies Cu-O_{eq} en LnA₂Cu₂MO₈ són entre 1.99 Å i 1.95 Å depenent del cas; valors anàlegs als que es troben per a Ln₂Ba₂Cu₂Ti₂O₁₁; i els octaedres MO₆ en LnA₂Cu₂MO₈ es troben lleugerament inclinats, fet que fa que la cel·la elemental sigui de tipus I com succeeix en Ln₂Ba₂Cu₂Ti₂O₁₁ (Ln=Nd, Eu, Tb).

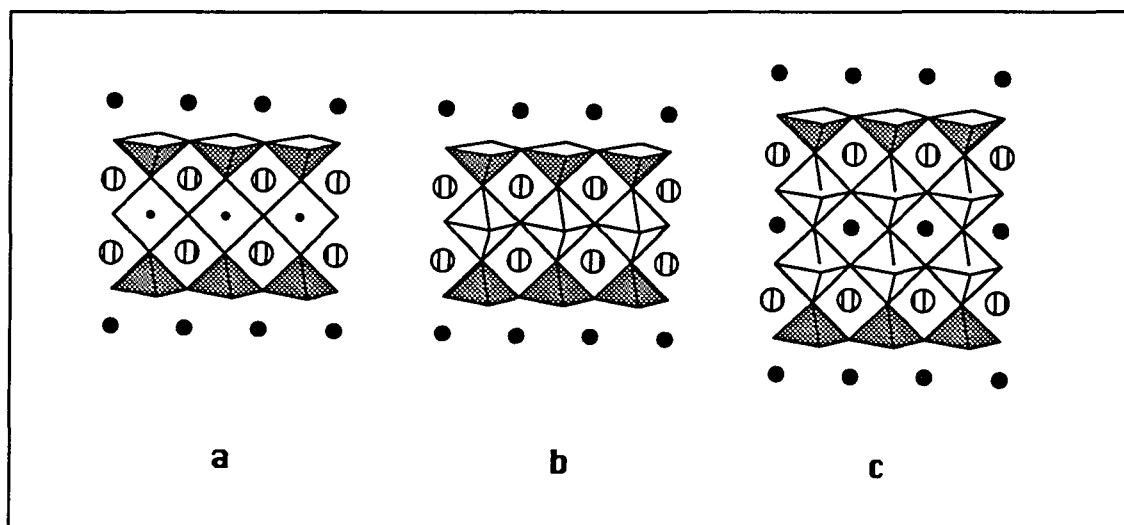


Figura F6.18. Representació esquematitzada de les estructures de LnBa₂Cu₃O_{7.8} (a), LnA₂Cu₂MO₈ (A=Ba, Sr; M=Nb, Ta) (b) i Ln₂Ba₂Cu₂Ti₂O₁₁ (c).

El primer membre de la família LnA₂Cu₂MO₈ (A=Ba, Sr; M=Nb, Ta) descrit a la literatura fou LaBa₂Cu₂TaO₈ (77) l'any 1988; i des de llavors fins l'actualitat se n'han obtingut altres (78-81, 117-119, 125) però no s'ha aconseguit d'induir superconductivitat en cap d'aquests òxids. Aquests composts són força estables, i el seu contingut en oxigen no varia en escalfar-los en aire o bé flux d'oxigen, com succeeix en el cas de YBa₂Cu₃O_{7.8}. De fet, tot i que les estructures LnA₂Cu₂MO₈ i YBa₂Cu₃O_{7.8} són similars; llurs propietats físiques semblen ésser ben diferents. Hom ha assajat substitucions catióniques en LnA₂Cu₂MO₈ actuant sobre el lantànid amb resultats negatius (79, 81, 118); i pel que fa a les substitucions actuant sobre el niobi, es descriu alguna possibilitat d'introduir coure o bé ruteni en l'estructura, si bé diferents membres de la família estudiats per diferents autors semblen comportar-se de la mateixa manera (79, 81, 118). En el primer cas es descriu una incorporació de vacants d'oxigen addicionals en l'estructura (79) i en el segon, el fet que el ruteni pugui presentar-se com a Ru(III) o bé Ru(IV) dificulta l'anàlisi del contingut en oxigen (125); però no s'obté cap òxid amb propietats superconductores ni conductores; en concret els òxids substituïts amb ruteni tenen comportament semiconductor. No s'han descrit altres

intents de dopatge o bé oxigenació, però $\text{LnA}_2\text{Cu}_2\text{MO}_8$ i $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ semblen força similars.

Així doncs, el sistema $\text{LnA}_2\text{Cu}_2\text{MO}_8$ representa un precedent amb el mateix tipus de comportament que $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$. Les hipòtesis sobre les raons de la diferència de propietats entre aquests òxids i els superconductors d'alta temperatura i la discussió dels factors que poden influir-hi es presentarà més detalladament al capítol següent.

En els capítols anteriors hem descrit fonamentalment els resultats experimentals corresponents a cada una de les fases simetritzades i les reaccions assajades, centrant discussió d'aquests resultats en aspectes concrets i factuais. En aquest capítol hem volgut incloure en canvi aspectes generals i més oberts a la discussió i a la interpretació de dades que afecten els sistemes estudiats al llarg de la tesi doctoral recollides en aquesta memòria. Aquests aspectes poden dividir-se bàsicament en dos grans grups: els relacionats amb l'ordre de catió A i/o vacants d'origen en les estructures de tipus perovskites i els factors que afecten la presència de propietats superconductores en èstats que contenen còrrecs.

7.1. DISCUSSIÓ DELS ESQUEMES D'ORDRE DE CATIONS EN PEROVSKITES MIXTES: INSUFICIÈNCIA DE L'ARGUMENTACIÓ TRADICIONAL

Els esquemes d'ordre considerats tradicionalment en perovskites de fórmula general AAB_2O_6 , s'han limitat a dos (39, 40, 47, 291): el cas d'absència d'ordre a llarg abast (el cas d'ordre tipus NaCl), esquematitzats a la Figura F1.3 (a) i (b) respectivament. La no consideració d'altres combinacions ordenades en què hom podria pensar s'ha degut més a la manca d'exemples reals que presentessin aquest tipus d'estructura. Una revisió de la literatura sobre perovskites mixtes posa clarament de manifest que l'ordre tridimensional de tipus NaCl i el desordre total de B i B' són, amb gran diferència, les distribucions més abundants d'entre els AAB_2O_6 (39, 40, 47, 60). Com ja s'ha descrit al Capítol 1, en

CAPÍTOL 7

Discussió global de resultats

En primer lloc, caldria plantejar-se l'existència en aquestes perovskites tridimensionals d'ordre vs. desordre. Els ions A i A' es refereixen a ions diferents. D'altra banda i pel que fa als ions B i B', l'argumentació tradicional s'ha basat en la consideració de dues configuracions

En els capítols anteriors hem descrit fonamentalment els resultats experimentals corresponents a cada una de les fases sintetitzades i les reaccions assajades, centrant la discussió d'aquests resultats en aspectes concrets i factuais. En aquest capítol hem volgut incloure en canvi aspectes generals i més oberts a la discussió i a la interpretació de dades que afecten els sistemes estudiats al llarg de la tesi doctoral recollida en aquesta memòria. Aquests aspectes poden dividir-se bàsicament en dos grans grups: els relacionats amb l'ordre de cations i/o vacants d'oxigen en les estructures de tipus perovskita i els factors que afecten la presència de propietats superconductores en òxids que contenen coure.

7.1 DISCUSSIÓ DELS ESQUEMES D'ORDRE DE CATIONS EN PEROVSKITES MIXTES: INSUFICIÈNCIA DE L'ARGUMENTACIÓ TRADICIONAL

Els esquemes d'ordre considerats tradicionalment en perovskites de fórmula general $AA'BB'O_6$ s'han limitat a dos (39, 40, 47, 291): el cas d'absència d'ordre a llarg abast i el cas d'ordre tipus NaCl, esquematitzats a la Figura F1.3 (a) i (b) respectivament. La no consideració d'altres combinacions ordenades en què hom podria pensar s'ha degut sens dubte a la manca d'exemples reals que presentessin aquest tipus d'estructura. Una revisió de la literatura sobre perovskites mixtes posa clarament de manifest que l'ordre tridimensional de tipus Na-Cl i el desordre total de B i B' són, amb gran diferència, les distribucions més abundants d'entre els òxids $AA'BB'O_6$ (39, 40, 47, 60). Com ja s'ha descrit al Capítol 1, en començar el treball recollit en aquesta memòria hom no coneixia cap exemple amb un esquema d'ordre alternatiu. L'obtenció de la perovskita La_2CuSnO_6 (162) amb capes de coure i estany ordenades i una estructura com la de la Figura F1.3 (d) obliga òbviament a reconsiderar possibilitats d'ordre alternatives a la de tipus NaCl en aquestes perovskites. Malgrat aquest fet, en articles publicats posteriorment referits a perovskites mixtes hom continua limitant-se a la tradicional discussió estructural sobre l'existència o no d'ordre tipus NaCl sense considerar altres possibles esquemes d'ordre.

En primer lloc, caldria plantejar-se l'existència en aquestes perovskites tridimensionals d'ordre vs. desordre. Els ions A i A' es troben sovint desordenats. D'altra banda i pel que fa als ions B i B', l'argumentació tradicional s'ha basat en la consideració de llurs càrregues

formals i radis iònics. Així, un criteri aproximat, però que sempre ha estat molt àmpliament acceptat, era que una diferència de càrrega gran (més gran que 2) entre B i B' provocaria llur ordenació (tipus NaCl) (39, 40, 47, 60), mentre que per a diferències de càrrega menors aquest ordre a llarg abast seria difícil, especialment en el cas de radis iònics similars. Aquests criteris s'han justificat amb càlculs de l'increment d'energia de Madelung (292, 293) deguda a l'ordre ("NaCl"), que dependria directament dels valors de les diferències de càrrega entre B i B' i de la mida de la cel·la unitat.

És evident que aquests criteris de predicció han estat útils en alguns casos com a guia en la comprensió dels factors que determinen l'ordre en perovskites mixtes i en llur control. D'altra banda, actualment es coneix ja un gran nombre de perovskites mixtes que hi aporten exemples que contradiuen els criteris esmentats.

A la Taula T7.1 es presenten dades de tipus d'ordre, i diferències de càrrega i radi referides a un petit nombre de composts de fórmula general $AA'BB'O_6$ on s'observa que n'hi ha tants que s'ajustin als criteris referits com que no. Cal resaltar que els valors dels radis iònics emprats són els de les taules de Shannon (210) que són els emprats generalment en les correlacions originals.

Taula T7.1 Tipus d'ordre en alguns òxids de fórmula general $AA'BB'O_6$. $\Delta n = |n - n'|$ i $\Delta r = |r - r'|$ on n, n', r i r' representen les càrregues formals i radis iònics dels ions B i B' respectivament. Els valors dels radis iònics són els de les taules de Shannon (210) amb a un nombre de coordinació de 6 per a tots els ions. Els ions Co(II) i Fe(III) s'han suposat de spin alt. La columna R. indica la referència, on * vol dir aquest treball.

ÒXID	B	n	r	B'	n'	r'	Δn	Δr	ORDRE	R.
La_2CuIrO_6	Cu	+2	0.73	Ir	+4	0.625	2	0.105	NaCl	47
La_2CuSnO_6	Cu	+2	0.73	Sn	+4	0.69	2	0.04	Capes	162
La_2CuTiO_6	Cu	+2	0.73	Ti	+4	0.605	2	0.125	Deso.	*
$SrLaCuSbO_6$	Cu	+2	0.73	Sb	+5	0.60	3	0.13	NaCl	104
$SrLaCuRuO_6$	Cu	+2	0.73	Ru	+5	0.565	3	0.165	Deso.	104
Ba_2CuWO_6	Cu	+2	0.73	W	+6	0.60	4	0.13	NaCl	294
Ba_2CuUO_6	Cu	+2	0.73	U	+6	0.73	4	0	NaCl	295

Taula T7.1 (Continuació)

ÒXID	B	n	r	B'	n'	r'	Δn	Δr	ORDRE	R.
$\text{Sr}_2\text{CuTeO}_6$	Cu	+2	0.73	Te	+6	0.56	4	0.17	NaCl	294
$\text{Nd}_2\text{MgTiO}_6$	Mg	+2	0.720	Ti	+4	0.605	2	0.115	NaCl	296
$\text{Sr}_2\text{FeTiO}_6$	Fe	+3	0.645	Ti	+4	0.605	1	0.056	Deso.	297
$\text{La}_2\text{NiIrO}_6$	Ni	+2	0.690	Ir	+4	0.625	2	0.065	NaCl	298
$\text{La}_2\text{ZnIrO}_6$	Zn	+2	0.740	Ir	+4	0.625	2	0.115	NaCl	299
$\text{La}_2\text{CoIrO}_6$	Co	+2	0.61	Ir	+4	0.625	2	0.015	NaCl	299
BaLaNiIrO_6	Ni	+2	0.690	Ir	+5	0.57	3	0.12	NaCl	298
SrLaFeSnO_6	Fe	+3	0.645	Sn	+4	0.69	1	0.045	Deso.	300
$\text{Sr}_2\text{AlTaO}_6$	Al	+3	0.535	Ta	+5	0.64	2	0.105	NaCl	301
$\text{Sr}_2\text{GaTaO}_6$	Ga	+3	0.620	Ta	+5	0.64	2	0.02	NaCl	301
$\text{Ba}_2\text{FeTaO}_6$	Fe	+3	0.645	Ta	+5	0.64	2	0.005	Deso.	301
BaLaNiTaO_6	Ni	+2	0.690	Ta	+5	0.64	3	0.05	NaCl	302
$\text{La}_2\text{LiSbO}_6$	Li	+1	0.76	Sb	+5	0.60	4	0.16	NaCl	303
$\text{Sr}_2\text{FeNbO}_6$	Fe	+3	0.645	Nb	+5	0.64	2	0.005	Deso.	304
NaLaMgWO_6	Mg	+2	0.72	W	+6	0.60	4	0.12	NaCl	305

Els diferents exemples presents en aquesta taula il·lustren la insuficiència dels esquemes tradicionals per a la predicció dels esquemes d'ordre en perovskites mixtes. D'entre ells en comentarem primer el referit als òxids de fórmula $\text{La}_2\text{CuB}'\text{O}_6$ ($A=A'$), més relacionat amb els òxids presentats en aquesta tesi doctoral. La perovskita $\text{La}_2\text{CuSnO}_6$ presenta ordre en capes mentre que la perovskita $\text{La}_2\text{CuIrO}_6$ presenta ordre de tipus NaCl i $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$ és un sistema desordenat. Donat que l'estany, l'iridi i el titani tenen tots tres una càrrega formal de quatre, el fet de que donin lloc a esquemes d'ordre diferents contradiu ja el primer criteri exposat abans. Pel que fa a llurs radis iònics, que es mostren a la Taula T7.1, veiem que és precisament el sistema amb una diferència més gran entre els radis de B (Cu) i B' el que dóna lloc a un sistema desordenat, la qual cosa contradiu directament el segon criteri. Un

exemple similar és el cas dels òxids SrLaCuSbO_6 i SrLaCuRuO_6 , en què la diferència de càrrega entre B i B' és superior que a la del cas anterior, i el primer, amb una diferència menor entre els radis, és el que presenta ordre de tipus NaCl.

En aquest sentit, a més dels criteris tradicionals esmentats, hom pot plantejar-se una sèrie de factors addicionals amb incidència directa en el tipus d'ordre que pot esperar-se en perovskites mixtes i entre els quals cal destacar els següents:

- * Balanç local de càrrega

- * Amortiment de desajusts estructurals entre B i B'
 - Diferències de mida
 - Diferències d'entorns de coordinació (anisotropia)

Balanç local de càrrega

Aquest concepte, molt assumit en el cas de la coordinació de cations, ha estat tradicionalment oblidat en el cas de la "coordinació" de l'anió (en aquest cas l'òxid). Tanmateix aquest aspecte de neutralització local de càrregues sobre l'oxigen podria ser un dels factors més importants a tenir en compte en tots els casos que ens ocupen. Representa una contribució iònica a l'estabilització d'un o altre esquema d'ordre essent per tant força important.

Des d'aquest punt de vista, la simple existència de càrregues diferents en els ions B i B' tendiria a afavorir un ordre 3D (tipus NaCl) efront a altres tipus d'ordre, tal i com s'il·lustra a l'exemple de la Figura F7.1. En el cas d'ordre en capes (Figura F7.1(a)) existirien dos tipus d'oxígens equatorials O i O' que estarien coordinats de forma molt diferent M(II)-O-M(II) enfront a M(IV)-O'-M(IV). D'altra banda, en l'esquema d'ordre 3D (Figura F7.1(b)) tots els oxígens equatorials serien del tipus M(II)-O''-M(IV). La nostra hipòtesi de treball és que l'energia del segon sistema és inferior a causa del millor balanç local de càrregues sobre l'oxigen, a igualtat dels balanços de càrregues entorn als cations en ambdós casos.

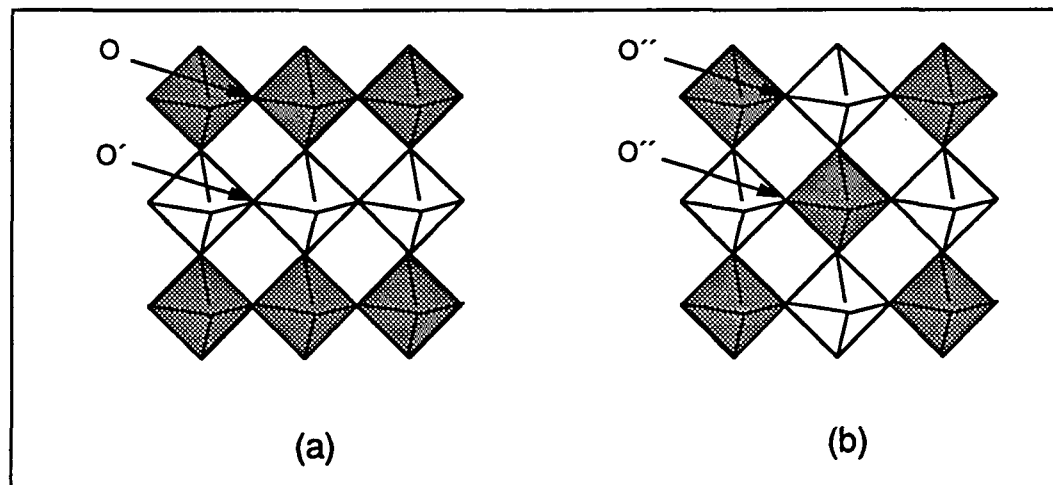


Figura F7.1. Esquemes d'ordre (a) en capes i (b) en tres dimensions en una perovskita mixta $A_2BB'O_6$, on $B = M(II)$ i $B' = M(IV)$ on s'assenyalen els diferents "entorns de coordinació" de l'ió òxid. Els octaedres foscos representen BO_6 i els clars $B'O_6$.

Aquest plantejament coincideix essencialment amb els criteris que han dictat la predicció d'ordre 3D vs. desordre en funció de la diferència de càrregues. No obstant, la proposta del balanç local de càrregues dóna un pas més al permetre explicar la major estabilitat de l'esquema d'ordre 3D enfront als altres possibles i justificar per tant la major incidència d'aquest tipus d'ordre en perovskites mixtes. Aquesta hipòtesi podria ésser quantitativament confirmada en treballs futurs mitjançant càlculs de la força d'enllaç i la densitat de càrrega, basats en mètodes simples ("Bond Valence Sum") o més sofisticats ("Extended Hückel").

Amortiment de desajusts de mida entre B i B'

Aquest aspecte és ja contingut en els criteris tradicionals d'obtenció d'ordre en perovskites $A_2BB'O_6$ que contempnen una major probabilitat de desordre quan les càrregues de B i B' difereixen en menys de dos i llurs mides (radis iònics) són similars. En canvi, aquests criteris no tenen en compte factors com ara les diferents tendències de coordinació d'ions B diversos que analitzarem tot seguit.

Amortiment de desajusts estructurals entre B i B'. Diferències d'entorns de coordinació (anisotropia).

La hipòtesi de treball en l'ús de radis iònics per a explicar i predir estructures i ordre en òxids es basa en què els ions són esfèrics, amb una distribució de càrrega isotròpica. No obstant, aquesta hipòtesi representa una gran sobresimplificació, fet que es manifesta en el creixent nombre d'òxids que contenen ions amb entorns de coordinació anisotròpics. L'ió Cu(II) amb la seva característica distorsió axial deguda a l'efecte Jahn-Teller és un exemple molt significatiu en aquest sentit i té especial incidència en el camp dels superconductors d'alta T_c .

Caldria per tant que hom es plantejés la necessitat de definir radis iònics anisotròpics per tal d'abordar de forma més realista el problema de l'ordre i la compatibilitat estructural. Així per exemple, el radi iònic del Cu(II) és de 0.73Å (210), mentre que seria molt més raonable considerar un valor de radi iònic axial (r_z) i un altre d'equatorial ($r_x = r_y < r_z$)¹. D'aquesta manera seria possible determinar si els desajusts estructurals causats per diferències en anisotropia es compensen millor o pitjor en funció del model d'ordre considerat.

Control cinètic envers control termodinàmic

D'altra banda, un altre factor a tenir en compte seria les condicions de síntesi de cada òxid. De fet, s'han realitzat estudis que mostren variacions importants del grau d'ordre amb les condicions de síntesi (306, 307). En el cas de les perovskites de fórmula La_2CuMO_6 , ja comentat, un factor addicional que podríem considerar important per a la formació d'ordre en capes en el cas de la perovskita amb estany seria el llarg tractament a temperatures no massa altes (980°C) emprat en la seva síntesi. Aquesta hipòtesi no pot explicar però perquè la síntesi de la perovskita de coure i titani a 675°C dona lloc a una distribució desordenada ni tampoc què causa la diferència entre els esquemes d'ordre Cu-Sn i Cu-Ir.

¹ Com a exemple, si de les distàncies Cu-O_{ax} i Cu-O_{eq} obtingudes mitjançant difracció de neutrons per a $\text{Nd}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ en restem el radi iònic de l'ió òxid amb nombre de coordinació dos (210) obtenim per al Cu(II): $r_z = 0.967\text{Å}$ i $r_x = r_y = 0.614\text{Å}$. Aquests valors són significativament diferents. El valor donat a les taules de Shannon (210) és de 0.73Å .

De tota manera, el control cinètic de les reaccions enfront el control termodinàmic és un aspecte de la química de l'estat sòlid que ha estat tradicionalment oblidat. L'ús necessari d'altres temperatures de síntesi per afavorir la difusió dels ions en les reaccions en estat sòlid, o bé l'escalfament per a arribar a la fusió total de la mescla de reactius, han dut tradicionalment a dependre dels diagrames de fases. En les últimes dues dècades hem començat però a reconèixer la importància del control cinètic i la utilitat de mecanismes alternatius en aquestes reaccions.

En altres àrees de la química, especialment en la química en dissolució, les condicions de reacció a temperatures baixes han permès d'explotar des de molt abans aquest control cinètic. La química orgànica constitueix un exemple especialment significatiu en aquest sentit; la gran quantitat de feina realitzada en síntesi orgànica al llarg dels anys constitueix avui en dia una disciplina per ella mateixa amb nombrosos i elegants exemples de control cinètic de les reaccions. Així doncs, dins la química del sòlid queda encara molta feina a fer en aquest sentit; i sense arribar a la sofisticació de les reaccions orgàniques, caldria treballar en la direcció de definir els paràmetres i les estratègies de síntesi per a un control cinètic en estat sòlid.

7.2 FACTORS QUE CONTRIBUEIXEN A L'ORDRE DE VACANTS D'OXIGEN

Com ja hem esmentat al Capítol 1, hom coneix un gran nombre de composts amb estructura de tipus perovskita. En molts d'aquests composts les posicions A i B són ocupades per ions (d'un sol o bé més d'un tipus en cada cas) amb estats d'oxidació tals que el contingut en oxigen (x) per a cada bloc ABO_x és inferior a tres. En aquest cas es fa difícil de predir si les vacants d'oxigen s'ordenaran o no; però una revisió bibliogràfica ens mostra que en la majoria de perovskites amb vacants d'oxigen aquestes s'ordenen d'una o altra manera (49, 50). La raó cal buscar-la segurament en el fet que ordenant-se es satisfan millor els requeriments de coordinació de tots els ions presents en el compost, essent doncs energèticament favorable l'obtenció d'estructures ordenades. Segons aquest criteri hom obtindria només sistemes desordenats en aquells casos en què l'ordre no faria minvar l'energia del sistema. De tota manera, els criteris que determinen l'ordre o bé desordre de vacants no són plenament establerts; car en alguns casos variacions en les condicions de síntesi o el contingut d'oxigen total determinen el tipus (o absència) d'ordre (49, 203, 211, 212, 215, 308, 309). A primera vista pot semblar que les vacants d'oxigen s'ordenen seguint criteris capriciosos i que la predicció d'una estructura amb vacants és una tasca gairebé impossible.

Malgrat això, hi ha una sèrie de criteris que poden afavorir o no una certa ordenació de les vacants, i aquests es basen en criteris ben simples: coordinació adient dels metalls presents en l'estructura però també coordinació adient dels àtoms d'oxigen, factor sovint oblidat.

Un plantejament centrat en l'anàlisi dels entorns de coordinació és bastant inusual en química d'estat sòlid, especialment quan l'ió "coordinat" és un ió òxid. Els criteris de radis iònics, càrregues formals i factors de tolerància arriben a explicar un gran nombre de resultats i estructures, però són insuficients en altres casos. A continuació intentarem mostrar la utilitat dels plantejaments basats en entorns de coordinació per a explicar estructures i ordre en perovskites complexes.

7.2.1 Influència de les preferències de coordinació dels cations

Pel que fa al primer criteri direm que en el cas de perovskites mixtes (en les quals les posicions A i B són ocupades per diferents ions metàl·lics) l'ordre de cations i l'ordre de vacants d'oxigen van sovint aparellats. La raó n'és ben clara: quan en una estructura existeixen diferents ions amb preferències coordinatives diferents, unes o altres quantitats i distribucions de vacants implicaran l'existència o no dels ions en entorns de coordinació adients. Així doncs, les necessitats de coordinació dels diferents ions determinaran l'existència de diferents potencials electrostàtics en les diferents posicions que serien ocupades per ions òxid en una perovskita sense vacants; de manera que només en alguns casos se'n veurà afavorida l'ocupació.

Aquest criteri pot il·lustrar-se millor amb la consideració d'alguns exemples concrets. Com ja s'ha descrit al Capítol 1, l'ordre de vacants d'oxigen en una estructura, per complicat que sigui pot sempre considerar-se fruit de diferents combinacions de tres patrons simples, amb indexació referida a una perovskita cúbica: (i) vacants ordenades en la direcció $[100]_p$, (ii) vacants ordenades en el què seria la direcció $[110]_p$ i (iii) vacants en el pla $(001)_p$ (veure Figura F1.4). Aquests diferents patrons donen lloc a diferents poliedres de coordinació. A tall d'exemple, considerarem la perovskita ABO_3 com a formalment composta d'un "pla" BO_2 i un pla AO i veurem algunes estructures que contenen els patrons de vacants esmentats:

*Si les vacants afecten tots els oxígens de plans AO consecutius (perpendicularment a la direcció $[100]_p$) s'obté una coordinació pla-quadrada per als ions B. Òbviament trobem aquest tipus de patró en estructures amb ions B en què es veu afavorida una coordinació

pla-quadrada, com ara el Ni(II). La Figura F7.2 mostra una representació esquematitzada de l'estructura de $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$, que presenta una vacant d'oxigen per fórmula unitat per tal de compensar un estat d'oxidació del níquel igual a +2 (310). En aquesta estructura les vacants d'oxigen s'ordenen en el pla BO_2 segons la direcció $[100]_p$ de manera que la coordinació del Ni(II) és alternadament octaèdrica i pla-quadrada.

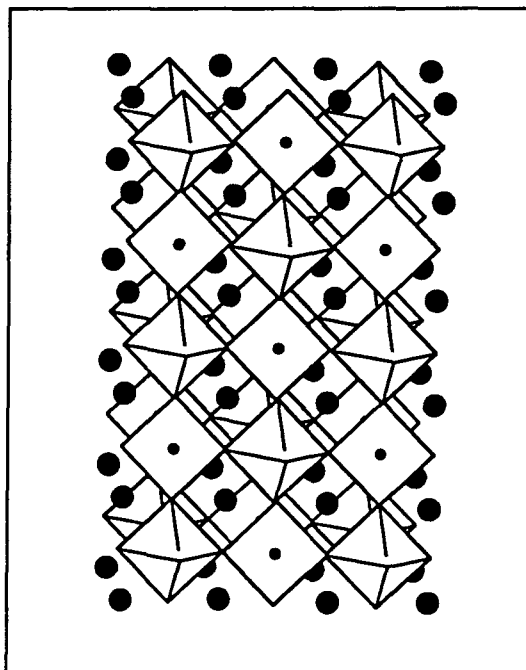


Figura F7.2 Esquema de l'estructura de $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$, on les vacants segueixen la direcció $[100]_p$ en el pla BO_2 ; i el Ni(II) presenta coordinació pla-quadrada i octaèdrica alternadament.

*L'existència de vacants d'oxigen en el pla BO_2 seguint la direcció $[110]_p$ dona lloc a un entorn tetraèdric per als ions B. Aquest patró de vacants es troba doncs en òxids que contenen un ió amb tendència a adoptar aquest tipus de coordinació. Un exemple n'és $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ (311) (veure Figura F7.3), que conté una vacant d'oxigen per fórmula unitat de manera que l'ió Fe(III) es troba coordinat octaèdicament i tetraèdicament en capes alternes. Aquesta estructura la presenta també la Brownmillerita $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$. Donat que el Fe(III) i l'Al(III) tenen preferències coordinatives similars i tots dos poden presentar coordinació tant octaèdrica com tetraèdrica, en aquest cas l'ordre de vacants no afavoreix l'ordre de cations i aquests es troben desordenats (312).

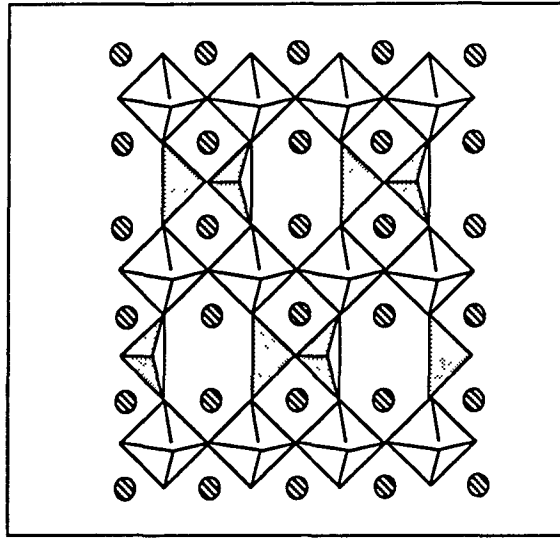


Figura F7.3 Esquema de l'estructura de $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$, en la direcció $[110]_p$, on es veu que les vacants segueixen aquesta direcció en el pla BO_2 ; i l'ió Fe(III) presenta coordinació octaèdrica i tetraèdrica en capes alternes.

*D'altra banda, si les vacants afecten tots els oxígens del pla BO_2 donen lloc a una coordinació linial per als ions B; mentre que si afecten tots els oxígens de plans AO alterns s'obté una coordinació de piràmide de base quadrada (també per als ions B). Un exemple d'una estructura que presenta tots dos tipus de coordinació és $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ (52) (veure Figura F7.4). Aquesta estructura, prou coneguda de tothom, conté Cu(I) i Cu(II) en entorns de coordinació adjacents a llur estat d'oxidació (linial i de piràmide de base quadrada respectivament).

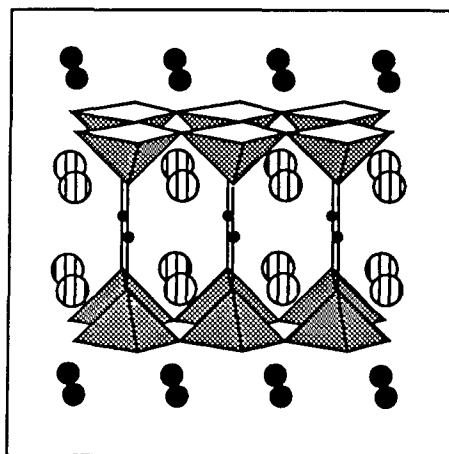


Figura F7.4 Esquema de l'estructura de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$, on les vacants es localitzen en el pla $(001)_p$ donen lloc a una coordinació dels ions coure linial o bé de piràmide de base quadrada depenent de si són al pla BO_2 o bé al pla AO.

En aquests exemples senzills hem tingut només en compte la coordinació dels ions B; però evidentment la distribució de les vacants ha d'afavorir també a una coordinació adient dels ions A. En aquest sentit, si tenim en compte que els ions A en la perovskita presenten coordinació cuboctaèdrica (amb nombre de coordinació igual a dotze o bé vuit + quatre), cal esperar que en les estructures que continguin ions de mida petita en la posició A, les vacants es distribueixin de manera que el nombre de coordinació sigui inferior. Un exemple n'és $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ (52), en què la distribució de vacants és tal que l'entorn de coordinació per al bari, que té mida gran no conté vacants i continua essent cuboctaèdric mentre que l'itri, de mida sensiblement inferior té coordinació cúbica (nombre de coordinació vuit). És evident que en aquests exemples el criteri "coordinació dels ions A" és equivalent al criteri tradicional de radis iònics, car els ions A no presenten anisotropia i s'ajusten perfectament a un model d'enllaç iònic.

Comentarem també alguns exemples d'estructures d'òxids amb fórmules més complexes en les que són aplicables els mateixos criteris. La Figura F7.5 mostra les estructures esquematitzades de (a) $\text{YSr}_2\text{Cu}_2\text{GaO}_7$ (155, 158), (b) $\text{Ca}_4\text{Fe}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ (313) i (c) la família d'òxids $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$, l'estudi de la qual representa una part important del treball recollit en aquesta memòria.

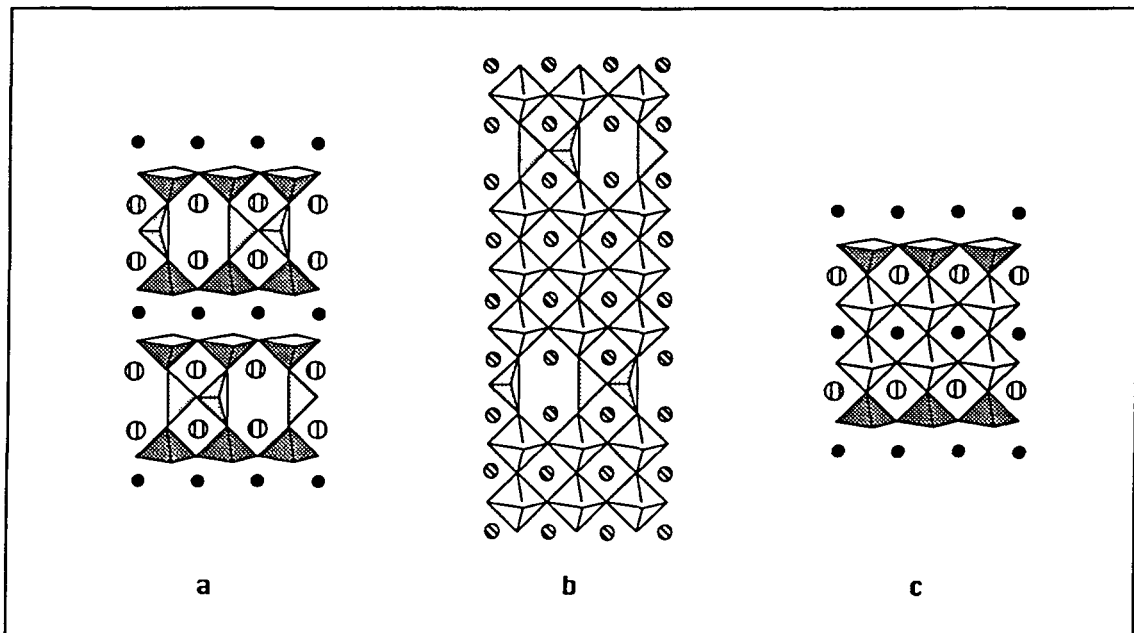


Figura F7.5. Esquema de les estructures de (a) $\text{YSr}_2\text{Cu}_2\text{GaO}_7$, (b) $\text{Ca}_4\text{Fe}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$, i (c) $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$. En els dos primers casos es mostra la projecció corresponent a la diagonal de l'estructura perovskita per tal d'il·lustrar millor el fet que les vacants s'ordenen en la direcció $[110]_p$.

En el cas de $\text{YSr}_2\text{Cu}_2\text{GaO}_7$, l'estructura presenta vacants en alguns plans AO i alguns plans BO_2 . Les primeres, ordenades segons $(001)_p$, donen lloc a una coordinació de piràmide de base quadrada per al Cu(II) i cúbica per al Y(III); mentre que les segones, seguint la direcció $[110]_p$, proporcionen un entorn de coordinació tetraèdric per al Ga(III). L'estructura de $\text{Ca}_4\text{Fe}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ és similar a la de $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, presentant les vacants al llarg de $[110]_p$ en un de cada quatre plans BO_2 que dóna lloc a coordinació tetraèdrica de part dels ions Fe(III) mentre que la resta d'ions Fe(III) i tots els Ti(IV) presenten coordinació octaèdrica.

I per acabar esmentarem el cas de l'òxid $\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$ (314), en què les vacants segueixen la direcció $[110]_p$ però de forma alternada (veure Figura F7.6 amb l'estructura i un esquema del patró de vacants).

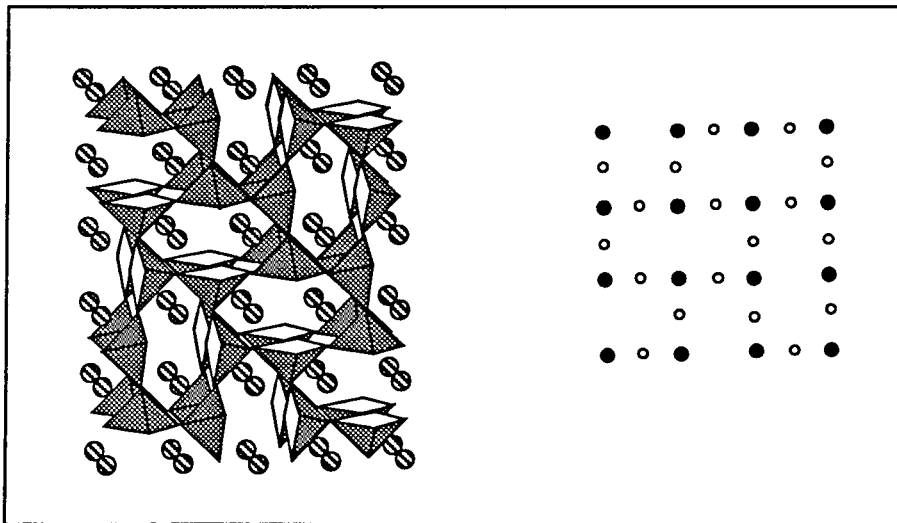


Figura F7.6 Esquema de l'estructura de l'òxid $\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$, que seria equivalent al pla ab d'una perovskita simple ABO_3 . Aquesta estructura presenta vacants d'oxigen seguint la direcció $[110]_p$ de forma alternada.

Així doncs, l'ordre de vacants en la majoria d'estructures de tipus perovskita obeeix normalment a l'acompliment dels requisits de coordinació dels ions que la formen. En principi, en els casos d'estructures que contenen metalls amb característiques relativament similars (radi i sobretot càrrega i preferències de coordinació), no s'afavoriria energèticament un tipus d'ordre envers l'altre de manera que s'obtidrien sovint sistemes desordenats. En realitat els casos de vacants d'oxigen desordenades en perovskites complexes no són gaire abundants, la qual cosa indica que la simple existència d'ions diferents representa ja una invitació a algun tipus d'ordre de les vacants. En el nostre cas, $\text{La}_2\text{CuTiO}_5$ (que s'obté a

partir de $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$ (veure apartat 3.6)) representa un exemple de vacants d'oxigen desordenades. Les vacants d'oxigen a $\text{La}_2\text{CuTiO}_5$, no poden situar-se de manera ordenada per tal de satisfer les coordinacions de Cu(I) i Ti(III) perquè aquests es troben distribuïts a l'atzar en l'estructura, car $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$ presenta els ions Cu(II) i Ti(IV) desordenats i la temperatura a la qual té lloc la reducció és insuficient per què hi hagi difusió d'ions metàl·lics a la xarxa.

7.2.2 Influència de la preferència de coordinació dels àtoms d'oxigen

Els factors esmentats a l'apartat precedent han estat sovint tinguts en compte a l'hora de predir la possible estructura d'un òxid determinat. Ara bé, un factor tradicionalment oblidat però no per això menys important és el fet que a més dels cations, l'anió òxid ha de trobar-se també en un entorn de coordinació adient.

Per tal d'exemplificar aquest argument considerarem ara el cas dels òxids que contenen cations Cu(II), o en general cations amb distorsió Jahn-Teller i l'oxigen axial més allunyat de l'ió metàl·lic que els quatre equatorials. Així doncs, a causa de la llarga distància d'enllaç Cu-O l'oxigen unit axialment al coure deu tenir una densitat de càrrega negativa superior a la dels oxígens equatorials, que haurà de compensar en l'altre enllaç en què intervé. En aquest cas, l'ió òxid actuaria com una base de Lewis que caldria neutralitzar amb els cations, que actuen com a àcids de Lewis. Com a exemple, direm que una hipotètica estructura d'una unitat de fórmula $\text{Ln}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$, com la representada a la Figura F7.7 (a) no podria ésser mai estable, car els àtoms d'oxigen que es troben entre totes dues piràmides tindrien dues distàncies Cu-O llargues de manera que la densitat de càrrega negativa no es veuria compensada. D'altra banda, en l'esquema representat en la Figura F7.7 (b) cada ió òxid estaria "coordinat" per un ió Cu(II) a llarga distància i un altre a curta distància i tots els oxígens serien equivalents energèticament.

En aquest sentit, hom coneix diferents òxids pertanyents al sistema A-Cu-O (55, 315-324), on A pot ésser un ió lantànid o bé alcalinoterri, que presenten complexos patrons d'ordre de vacants de manera que es compensi la coordinació de l'oxigen amb unitats com ara la representada a la Figura F7.7(b). Aquesta unitat és present a òxids com ara $\text{LaBa}_4\text{Cu}_5\text{O}_{12}$ (322), $\text{LaBa}_4\text{Cu}_5\text{O}_{13}$ (315, 316), $\text{La}_2\text{Sr}_6\text{Cu}_8\text{O}_{16}$ (318), $\text{La}_6\text{YBaCu}_8\text{O}_{20}$ (321) o bé $\text{La}_3\text{Cu}_5\text{O}_{13.35}$ (324). D'altra banda, alguns d'ells contenen també Cu(I) o bé Cu(III), de manera que la distribució de les vacants ha de satisfer també aquests requeriments, i s'arriba a estructures amb dos o tres tipus de coordinació diferent per als ions coure (55, 315-317, 319,

321-324). Una situació molt similar es produeix també en el cas dels ions Mn(III) en l'òxid $\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$ (veure Figura F7.6)

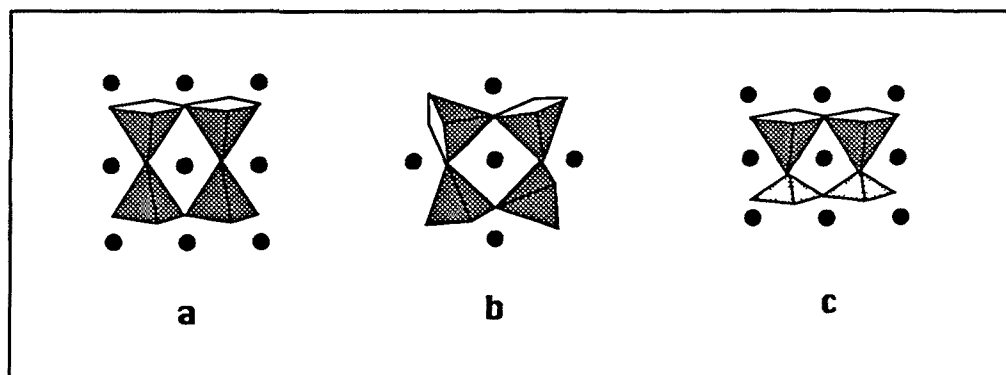


Figura F7.7. Esquema d'hipotètiques combinacions estructurals que contindrien piràmides CuO_4 (a,b) i també piràmides VO_4 (c). La primera no seria estable perquè l'efecte Jahn-Teller de l'ió Cu(II) faria que l'oxigen situat entre totes dues piràmides es trobés a una distància massa llarga dels dos ions coure a que és coordinat. La unitat (b) en canvi, es troba en diferents òxids en el sistema A-Cu-O (A= lantànid o bé alcalinoterri).

Per tal de satisfer les necessitats de coordinació d'un ió òxid com el del vèrtex d'una piràmide o octaedre Jahn-Teller hi ha també altres possibilitats. L'alternança de dos metalls diferents n'és una; i és precisament la raó de que les vacants d'oxigen en $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ s'ordenin en capes i no amb les altres distribucions com proposades a la Figura F5.1. Una combinació de dos metalls (Figura F7.7 (c)) també donaria lloc a capes. Aquesta situació es donaria per exemple en el cas de capes alternes de piràmides de Cu(II) i V(V) , car l'ió V(V) en els òxids té tendència a formar un enllaç axial més curt que la resta (325); de manera que l'existència d'un hipotètic òxid $\text{AA}'\text{CuVO}_5$ (on A i A' representarien un ió alcal·lí i un alcal·lino-terri respectivament) semblaria en principi raonable.

Com a conclusió esmentarem que la gran varietat d'estructures de tipus perovskita amb vacants d'oxigen (49, 50) indica que els requeriments per a la posició de les vacants en l'estructura són diferents en cada cas, car cal satisfer les necessitats de coordinació de tots els ions que hi són presents, tenint en compte que el nombre de vacants està determinat pels estats d'oxidació dels elements presents en l'òxid. La solució passa doncs en tots els casos per una distribució ordenada concreta; però tot i conèixer quins són els factors que determinen l'ordre de vacants aquests són tan nombrosos que es fa difícil a priori de tenir-los en compte tots.

D'altra banda, cal tenir en compte també que les condicions de síntesi poden influenciar l'assoliment o no d'un esquema d'ordre determinat a causa de factors cinètics; de manera que la comprovació d'una estructura predita resulta una tasca complicada. El disseny d'estructures (un exemple del qual n'és l'obtenció de $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$) es va afinant a mesura que s'arriben a comprendre, considerar i controlar tots els factors que influeixen en l'adopció d'una o altra estructura en un sistema determinat.

7.3 FACTORS RELACIONATS AMB LA DIFICULTAT DE DOPATGE DE $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$

En aquest apartat s'intenta d'esmentar diversos factors que podrien estar relacionats amb la gran dificultat de dopatge dels òxids de la família $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$. Cal recordar que dels múltiples intents realitzats només s'ha aconseguit un dopatge efectiu en dos derivats que contenen lantà: $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11.2}$ obtingut via sol-gel i $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_{2.15}\text{Ti}_{1.85}\text{O}_{11}$ sintetitzat pel mètode ceràmic i oxigenat sota alta pressió d'oxigen.

De tota manera, resulta més fàcil de trobar les raons per les quals una substància presenta efectivament propietats superconductores que no pas les que fan que la inducció de superconductivitat sigui difícil o bé impossible. I d'altra banda, hom no pot fer afirmacions definitives car l'assaig de tècniques diferents de síntesi i oxigenació d'aquests composts podrien potser donar lloc a un superconductor.

7.3.1 Comparació dels sistemes $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ i $\text{LnA}_2\text{Cu}_2\text{MO}_8$

Els sistemes $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}$ i Tb) i $\text{LnA}_2\text{Cu}_2\text{MO}_8$ ($\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}$; $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) (77-81, 117-119, 125) s'han anat ja comparant en alguns apartats de capítols previs; no obstant volem aquí remarcar totes les similituds que presenten per tal d'il·lustrar el fet que el comportament dels òxids $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ no és tan peculiar com podria semblar a primera vista.

La similitud entre totes dues famílies d'òxids comença en l'estructura (veure Figura F1.6). L'estructura és formada en tots dos casos per un bloc que conté Cu(II) coordinat piramidalment i ions Ln(III) amb coordinació cúbica i un altre bloc que en el cas de

$\text{LnA}_2\text{Cu}_2\text{MO}_8$ conté ions Ba(II) amb coordinació cuboctaèdrica i un octaedre MO_6 , i en el cas de $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ conté no un sinó dos octaedres MO_6 ($M=\text{Ti}$) i un ió Ln(III) i dos ions Ba(II) coordinats cuboctaèdicament. Les distàncies d'enllaç Cu- O_{eq} són també semblants en tots dos casos (entre 1.99 Å i 1.95 Å aproximadament). Malauradament en cap dels articles que inclouen un afinament de l'estructura d'algun òxid pertanyent a la família $\text{LnA}_2\text{Cu}_2\text{MO}_8$ no es donen valors d'angles d'enllaç per a poder comparar els valors amb els obtinguts per a $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$. En canvi, podem comparar el grup espacial emprat en els afinaments de l'estructura. La majoria d'afinaments s'han realitzat emprant dades de difracció de raigs X i amb el grup espacial P4/mmm (77, 79-81, 117); ara bé, en algun cas en què hom ha disposat de dades de difracció de neutrons d'alta resolució s'ha observat una distorsió deguda a la inclinació dels octaedres MO_6 que feia que el grup espacial fos I4/mcm (78, 118, 119); distorsió que ha estat també observada per microscòpia electrònica d'alta resolució. Una distorsió similar ha estat observada per a $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ ($M=\text{Sn}$ (128), Ti) també amb dades de difracció de neutrons d'alta resolució i per microscòpia electrònica. Pel que fa a l'estructura hom pot trobar doncs nombroses coincidències entre $\text{LnA}_2\text{Cu}_2\text{MO}_8$ i $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{M}_2\text{O}_{11}$.

Curiosament, tot i que la primera síntesi d'un òxid de tipus $\text{LnA}_2\text{Cu}_2\text{MO}_8$ es realitzà el 1988 (77) i que ràpidament en seguiren d'altres, no s'ha descrit cap estudi aprofundit dels òxids pertanyents a aquesta família. Els articles publicats mencionen alguns assaigs de dopatge que no donen lloc a composts superconductors; però en la majoria de casos no es dona prou informació referent a la viabilitat de la substitució catiònica o al contingut en oxigen. De tota manera, els assaigs realitzats actuant sobre el lantànid donen resultats negatius (79, 81, 118); mentre que sembla haver-se aconseguit introduir coure o bé ruteni en la posició de M però sense tenir evidència d'un dopatge efectiu (79, 118, 125). En cap cas s'ha descrit l'obtenció d'un òxid amb propietats conductores o superconductores i darrerament sembla haver-se abandonat l'estudi d'aquests òxids segurament a causa de la dificultat de dopatge que presenten. De tota manera, creiem que l'estudi aprofundit de sistemes com ara $\text{LnA}_2\text{Cu}_2\text{MO}_8$ i $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ aparentment similars als superconductors d'alta temperatura però que presenten propietats tan diferents és necessari, car pot ésser d'ajuda en el coneixement dels factors que determinen la superconductivitat.

7.3.2 Factors estructurals

L'estructura dels òxids de la família $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ sembla, com ja hem esmentat en els dos capítols anteriors força adient per tal d'intentar-hi induir propietats superconductores: és bidimensional (fins a la data no s'ha induït superconductivitat en cap cuprat tridimensional) i conté plans CuO_2 , com tots els superconductors d'alta temperatura coneguts. De tota manera, aquestes són característiques necessàries però no suficients per a la inducció de superconductivitat. Un altre factor important és la distància Cu-O_{eq} en els plans CuO_2 . Per a l'existència de la superconductivitat cal una deslocalització de la càrrega que s'afavoreix amb un bon solapament dels orbitals p_x i p_y dels àtoms d'oxigen i els orbitals $d_{x^2-y^2}$ dels àtoms de coure, que són els que formen la banda de valència d'aquests composts. Per a aquest bon solapament cal una distància Cu-O_{eq} curta (aproximadament entre 1.90 Å i 1.95 Å per als superconductors de tipus p i lleugerament superior per als de tipus n (239) i un angle d'enllaç adient. En cas de no existir un solapament prou gran, tot i tenir un sistema de valència mixta hi hauria una localització de la càrrega i una absència de propietats superconductores.

Pel que fa al segon dels dos factors estructurals esmentats, cal dir que el valor idoni de l'angle d'enllaç descrit varia segons el sistema. L'orbital π resultant del solapament dels orbitals p_x i p_y de l'oxigen i l'orbital $d_{x^2-y^2}$ té caràcter antienllaçant. Aquest fet fa que l'angle d'enllaç Cu-O-Cu no sigui mai igual al valor ideal de 180° ; sinó que l'ió coure es desplaça del pla dels oxígens per tal de minvar la interacció antienllaçant (326). A més de l'angle d'enllaç, la inclinació dels poliedres de coordinació del coure sembla influir també en la presència o no de propietats superconductores en un material; de manera que quan la distorsió estructural supera un grau determinat es produeix la localització de les càrregues i desapareix la superconductivitat (327, 328). Com a exemple, en el cas de $\text{La}_{2-x-y}\text{Nd}_x\text{Sr}_y\text{CuO}_4$ s'observa la desaparició de les propietats superconductores per a valors de la inclinació dels octaedres CuO_6 superior a 3.6° (328). Com a comparació direm que la inclinació de les piràmides CuO_5 , sobretot per als derivats amb lantànids petits, és important. Així doncs, tot i que el valor estricte de 3.6° no té perquè ésser directament traslladable al cas de $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$, la magnitud del gir de les piràmides CuO_5 podria tenir una influència negativa en l'obtenció de sistemes superconductors basats en $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$.

D'altra banda, les distàncies Cu-O_{eq} en $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ són aproximadament entre 1.945 Å i 1.985 Å depenent del cas (augmenten amb la mida del lantànid); significativament

superiors al valor observat per a $\text{YSr}_2\text{Cu}_{2.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_{8.8}$ que és de $1.926(1)\text{\AA}$ (142). Així doncs, les distàncies Cu-O_{eq} observades en $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ serien doncs potser massa llargues per tal d'obtenir superconductors de tipus p. Això seria cert per a tots els membres de la família a excepció del derivat de terbi, que és precisament l'únic en què l'oxidació del Cu(II) sembla impossible a causa de la major tendència a l'oxidació de l'ió Tb(III) , que impedeix l'obtenció de derivats substituïts de $\text{Tb}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$.

De tota manera l'assoliment d'un dopatge efectiu implicaria la introducció de forats en la banda de valència d'aquests sistemes, que presenta caràcter antienllaçant, de manera que augmentaria l'ordre d'enllaç i la distància d'enllaç minvaria. Així doncs, seria possible que en els derivats d'europi i de gadolini l'assoliment del dopatge portés aparellada una disminució de la distància Cu-O_{eq} fins a valors adients. Això juntament amb el fet que la geometria de coordinació del coure en $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ és més similar a la dels superconductors coneguts de tipus p que no pas a la dels de tipus n ens portà, com ja s'ha esmentat al Capítol 6, a realitzar assaigs de dopatge de tipus p amb tots els membres d'aquesta família d'òxids. Els únics derivats de tipus p realment dopats s'han obtingut a partir del derivat de lantà, cas en què la distància Cu-O_{eq} és precisament més desfavorable a l'obtenció de propietats superconductores. A més, el desordre estructural del derivat de lantà (veure Capítol 5) seria un factor addicional contrari a un comportament superconductor. Aquest factor en el cas de $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11.2}$ es veu severament agreujat pel mètode de síntesi. Així doncs, paradoxalment, els únics derivats de $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ en què s'ha assolit un dopatge efectiu són precisament uns dels pitjors candidats de tota la sèrie a presentar propietats superconductores.

En els derivats amb lantànids més grans la distància d'enllaç Cu-O_{eq} sembla més adient per a un dopatge de tipus n, tot i que la geometria de coordinació sigui més semblant a la dels superconductors de tipus p; motiu pel qual s'han dut a terme també assaigs d'aquest tipus de dopatge. Els resultats de la síntesi són només satisfactoris per als derivats de lantà i neodimi (mostres de composició nominal $\text{Ln}_{2.2}\text{Ba}_{1.7}\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}$)). Ara bé hom observa en aquests casos l'aparició de desordre estructural associat a la substitució, descrit també en altres òxids bidimensionals que contenen coure (160, 155). Aquest grau de desordre, és força elevat (aquestes mostres podrien fins i tot presentar intercreixements d'altres òxids com ara $\text{Ln}_2\text{CuTiO}_6$), i és òbviament un factor que actua en contra de l'obtenció de propietats superconductores.

Així doncs, l'estructura dels òxids $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ presentaria a priori característiques adients per a l'obtenció d'un sistema superconductor mitjançant el dopatge adient. Ara bé, la combinació de les diferents característiques químiques i estructurals sembla actuar en gairebé tots els casos en contra de l'obtenció d'aquests sistemes. Per exemple en el derivat més adient estructuralment des del punt de vista del valor de la distància Cu-O_{eq} no és possible la inducció de valència mixta per al coure i en els derivats en què això és possible les característiques estructurals no són les més adients per a presentar propietats superconductores.

En aquest sentit, el treball futur es centrarà en perovskites mixtes de coure i altres metalls de transició en lloc del titani, com ara el tungstè, que tinguin una compatibilitat estructural més gran amb ions A petits i que permetin distàncies Cu-O_{eq} més curtes.

7.3.3 Dificultat d'oxigenació dels derivats substituïts

Els factors estructurals esmentats a l'apartat anterior podrien explicar la manca de superconductivitat en els derivats dopats de $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$. Ara bé, no tenen res a veure amb el fet que l'obtenció d'aquests derivats sigui una tasca gairebé impossible. Cal recordar que l'obtenció de derivats de $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ amb substitució catiònica és possible tot i no resultar una tasca trivial i s'aconsegueix l'obtenció d'un nombre important de derivats substituïts d'aquests òxids (veure Capítol 6). La tasca que més dificulta el dopatge és precisament l'oxigenació d'aquests derivats. En la síntesi de mostres amb substitució catiònica s'indueix una variació del contingut en oxigen per tal de compensar el canvi d'estat d'oxidació del coure de manera que aquest continua essent igual a dos. El fet sorprenent és però, que en el cas de les substitucions de tipus p el defecte d'oxigen provocat per la substitució no pugui compensar-se mitjançant tractaments que donen per exemple bons resultats en el cas de $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. De fet, només s'ha aconseguit l'oxigenació de $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_{2.15}\text{Ti}_{1.85}\text{O}_{10.85}$ sota alta pressió d'oxigen i per a $\text{Ln}=\text{La}$, mentre que els assaigs d'oxigenar el derivat anàleg d'europi en les mateixes condicions han donat resultats negatius.

La raó d'aquesta dificultat d'oxigenació cal buscar-la en les característiques estructurals d'aquests materials i en llurs diferències amb les d'altres òxids relacionats com ara $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ (Figura F7.8(a)) que accepten molt més fàcilment l'oxigenació i el dopatge.

El sistema $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ presenta una "química redox" fàcil. Amb un tractament sota flux d'oxigen a temperatures moderades i pressió atmosfèrica es pot fer variar el seu contingut en oxigen des de sis fins a set o fins i tot valors lleugerament superiors en el cas d'alguns lantànids. El fenomen de difusió de l'oxigen en aquests compostos i altres de relacionats, com ara $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$, ha estat estudiat a fons (270, 329-332), arribant a la conclusió que la difusió és força anisotròpica, essent molt més fàcil en el pla ab que en la direcció c. Això és així perquè l'oxigenació es duu a terme mitjançant un mecanisme de "transmissió" de vacants/àtoms d'oxigen en el qual intervenen les vacants d'oxigen situades entre els àtoms de Cu1 a l'estructura de $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ (Figura F7.8 (b)). Aquestes vacants, que podríem qualificar de "làbils" desapareixen fàcilment mitjançant un mecanisme d'ocupació en cascada (tipus "dòmino") amb un simple tractament sota flux d'oxigen a pressió atmosfèrica i temperatures entre 400°C i 500°C aproximadament. Aquest mecanisme contrarresta la formació de centres de coure amb coordinació en forma de "T". D'altra banda, en $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ existeixen unes altres vacants "inerts": que es troben en els plans que contenen Y(III) octacoordinat i que completarien la coordinació octaèdrica del Cu2. En una estructura relacionada com ara la de $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ (Figura F7.8 (c)) molt similar però amb cadenes dobles en el bloc central i per tant "menys oberta", aquests mecanismes de transmissió en cascada es veuen restringits a causa de que al voltant d'una vacant determinada v hi ha menys posicions v' a les quals podria migrar un hipotètic àtom d'oxigen situat en v. Si comparem aquestes estructures amb la de $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ (Figura F7.8 (d)) veurem que en aquest darrer cas el mecanisme de transmissió que opera en $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ i $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ no pot tenir lloc en els derivats substituïts de $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$. Això és degut d'una banda a que aquestes vacants addicionals són de tipus més aviat "inert" i d'una altra a que en els composts substituïts que volem oxigenar el nombre de vacants és molt baix respecte el total d'oxígens i es troben per tant diluïdes com a "bombolles" en una matriu rígida, de manera que la mobilitat de les vacants és molt més difícil.

En el cas dels derivats substituïts $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ l'únic factor addicional que pot facilitar l'oxigenació és el desordre estructural, car el coeficient de difusió de l'oxigen depèn directament del nombre de defectes present en l'estructura (270). Donat que els derivats que contenen lantà són els que presenten un major grau de desordre estructural caldria esperar una major facilitat d'oxigenació d'aquests enfront la resta; i de fet, sota alta pressió d'oxigen s'aconsegueix l'oxigenació de $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_{2.15}\text{Ti}_{1.85}\text{O}_{10.85}$ amb $\text{Ln}=\text{La}$ però no amb $\text{Ln}=\text{Eu}$.

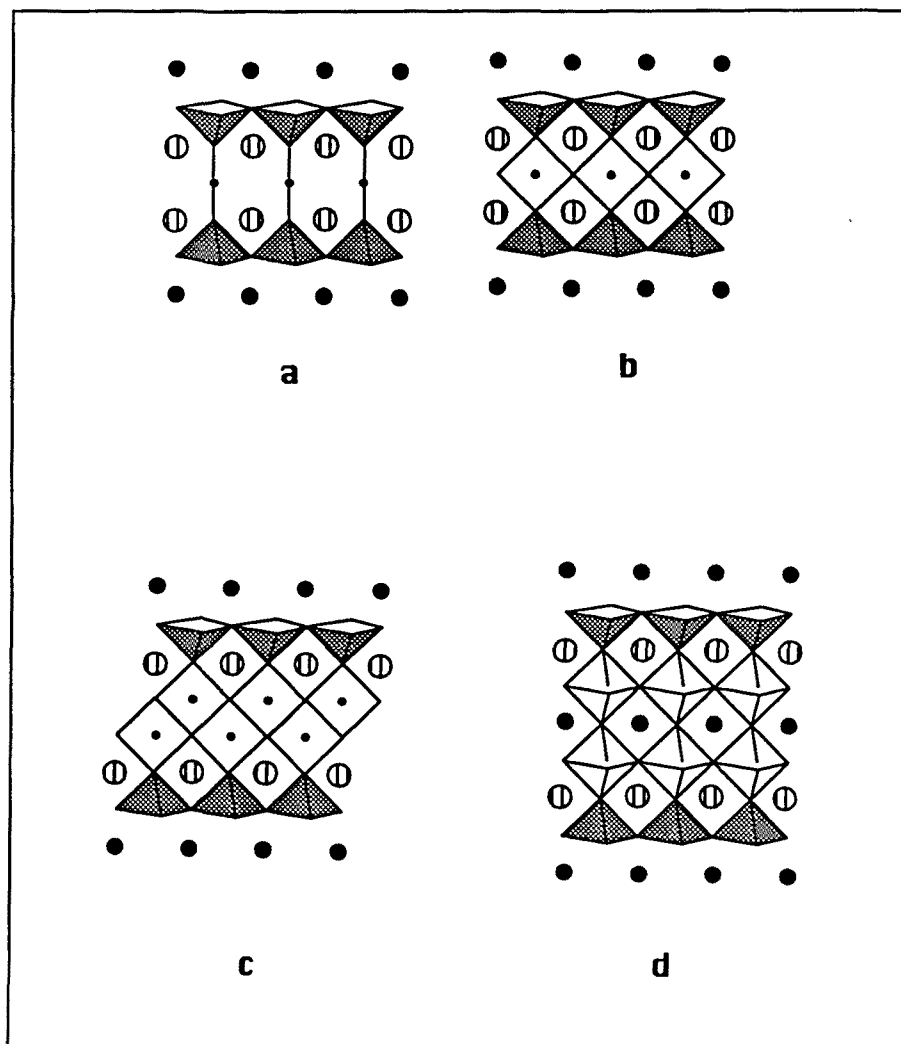


Figura F7.8 Esquema de les estructures cristal·lines de (a) $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$, (b) $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$, (c) $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ i (d) $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$.

Els arguments exposats es centren en factors cinètics que poden arribar a explicar la dificultat d'oxigenar les fases amb substitució catiònica i vacants d'oxigen addicional incorporades.

Queda malgrat tot comentar els factors que afecten la termodinàmica del procés i que expliquen la dificultat d'oxidar aquests derivats substituïts. Aquesta dificultat es fa palesa i quantificable en els experiments d'oxidació electroquímica. Així, mentre l'òxid La_2CuO_4 s'oxida electroquímicament a $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ a un potencial de +0.7V, el pic d'oxidació en les mateixes condicions de $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_{2.15}\text{Ti}_{1.85}\text{O}_{10.85}$ amb $\text{Ln} = \text{La}$ apareix a +1.1V mentre que per a $\text{Ln} = \text{Eu}$ no arriba ni tan sols a observar-se (290).

En aquest aspecte, la nostra hipòtesi és que els factors cinètics esmentats abans podrien contribuir generant *sobrepotencials* d'oxidació, que en un context electroquímic es manifestarien en un augment del potencial d'oxidació i en el context de reaccions en estat sòlid implicarien la necessitat d'una major pressió d'oxigen per a dur a terme una determinada oxidació.

En qualsevol cas, el fet que s'hagi pogut oxigenar algun dels derivats substituïts de $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ demostra que aquesta no és una tasca impossible; i que potser amb mètodes alternatius als emprats, com ara la oxidació electroquímica pugui assolir-se una oxigenació i per tant un dopatge efectiu en aquests sistemes.

CONCLUSIONS

* S'ha caracteritzat la perovskita mixta tridimensional $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$ com a nova fase. Hom ha assolit la seva síntesi a partir dels òxids simples, a partir d'òxids precursors i pel mètode sol-gel. Cada mètode es caracteritza per diferents paràmetres de síntesi (temperatura sol-gel: 875°C contra 1050°C pel mètode ceràmic). Tot i això, diversos estudis detallats de difracció de raigs X i neutrons revelen que en tots els casos s'obté una perovskita amb simetria rombicada de tipus GdFeO_3 , amb els ions Cu(II) i Ti(IV) desordenats en les posicions octaèdriques de la xarxa.

* Hem abordat la inducció de bidimensionalitat en els sistemes La-Cu-Ti-O mitjançant la introducció de vacants d'òxigen per a diferents estequiometries catióniques. Fases I i II: el cas de síntesi de perovskites laminars de fórmula $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_2\text{TiO}_{6-z}$ ($\text{La} = \text{La, Nd, Eu, Y}$; $0 \leq x \leq 1$) ha donat com a resultat productes multifàsics en tots els casos. Tot i això, en el cas de $\text{YSrCu}_2\text{TiO}_{6-z}$ l'ensai de les fases presents en el producte de reacció a diferents temperatures ens ha portat l'altament de $\text{YSr}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{10}$. Aquest òxid presenta un comportament superconductor amb una temperatura crítica de 26 K i una fracció Meissner del 37%.

* Fases III: La reducció de vacants d'òxigen per a aquesta estequiometria catiónica ens ha permès sintetitzar la nova família de perovskites laminars de fórmula $\text{La}_2\text{Ba}_x\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{10}$ ($\text{La} = \text{La, Nd, Eu, Tb}$). Aquests òxids representen un nou tipus de perovskita bidimensional amb una superestructura quàdruple ($2_1 \times 2_1 \times 4_1$) en la que existeixen els "plans CuO_2 " típics dels superconductors.

* S'ha dot a terme una caracterització aprofundida de $\text{La}_2\text{Ba}_x\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{10}$. L'estructura s'ha establert per difracció de raigs X, amb els ions A (La, Nd, Eu, Tb) i els ions B (Cu(II) , Ti(IV)) ocupant diferents derívats que presenten un grau de distorsió tetragonal que augmenta en moure el radi del lantànid. Els derívats de Nd, Eu i Tb presenten una superestructura addicional que implica una redefinició de la cel·la unitat ($\sqrt{2}a_0 \times \sqrt{2}a_0 \times 4a_0$) i que està relacionada amb el gir dels poliedres TiO_4 i CuO_4 . El derivat de laeu, presenta la superestructura ($2_1 \times 2_1 \times 4_1$) però mostra un grau de distorsió superior al de la resta.

CONCLUSIONS

CONCLUSIONS

* S'ha caracteritzat la perovskita mixta tridimensional $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$ com a punt de partida. Hom ha assajat la seva síntesi a partir dels òxids simples, a partir d'òxids precursors i pel mètode sol-gel. Cada mètode es caracteritza per diferents paràmetres de síntesi (temperatura sol-gel: 675°C enfront 1050°C pel mètode ceràmic). Tot i això, diversos estudis detallats de difracció de raigs X i neutrons revelen que en tots els casos s'obté una perovskita amb distorsió ròmbica de tipus GdFeO_3 amb els ions Cu(II) i Ti(IV) desordenats en les posicions octaèdriques de la xarxa.

* Hem abordat la inducció de bidimensionalitat en el sistema Ln-Cu-Ti-O mitjançant la introducció de vacants d'oxigen per a diferents estequiometries catiòniques. **Fases 1221:** els assaigs de síntesi de perovskites laminars de fórmula $\text{Ln}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_2\text{TiO}_{8-8x}$ (Ln= La, Nd, Eu, Y; $0 \leq x \leq 1$) han donat com a resultat productes multifàsics en tots els casos. Tot i això, en el cas de $\text{YSr}_2\text{Cu}_2\text{TiO}_{8.5}$, l'estudi de les fases presents en el producte de reacció a diferents temperatures ens ha permès l'aïllament de $\text{YSr}_2\text{Cu}_{2.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_{7.06}$. Aquest òxid presenta comportament superconductor amb una temperatura crítica de 26 K i una fracció Meissner del 80%.

* **Fases 2222:** La inducció de vacants d'oxigen per a aquesta estequiometria catiònica ens ha permès sintetitzar la nova família de perovskites laminars de fórmula $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ (Ln=La, Nd, Eu, Tb). Aquests òxids representen un nou tipus de perovskita bidimensional amb una superestructura quàdruple ($a_p \times a_p \times 4a_p$) en la que existeixen els "plans CuO_2 " típics dels superconductors.

* S'ha dut a terme una caracterització aprofundida de $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$. L'estructura s'ha estudiat per difracció de raigs X, neutrons i electrons. Les vacants d'oxigen, els ions A (Ln(III), Ba(II)) i els B (Cu(II) , Ti(IV)) s'ordenen cooperativament. Els diferents derivats presenten un grau de distorsió tetragonal que augmenta en minvar el radi del lantànid. Els derivats de Nd, Eu i Tb presenten una superestructura addicional que implica una redefinició de la cel·la unitat ($\sqrt{2}a_p \times \sqrt{2}a_p \times 8a_p$) i que està relacionada amb el gir dels poliedres TiO_6 i CuO_5 . El derivat de lantà, presenta la superestructura ($a_p \times a_p \times 4a_p$) però mostra un grau de desordre superior al de la resta.

* L'estructura local d'aquests òxids s'ha estudiat per microscòpia electrònica d'alta resolució. Aquesta tècnica confirma la bidimensionalitat i les superestructures i mostra la naturalesa del desordre en el derivat de lantà.

Les característiques d'ordre/desordre en aquest derivat són controlables cinèticament. Amb temps de síntesi prou llargs s'obtenen productes amb un grau d'ordre força més elevat.

* Amb la intenció d'obtenir derivats dopats de $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$, hom ha realitzat assaigs de substitució catiònica tant de tipus p com de tipus n en aquests òxids. Aquests assaigs s'han dut a terme actuant sobre el lantànid, el bari o el titani i mitjançant síntesi ceràmica o bé sol-gel i han permès l'obtenció de diferents derivats substituïts de $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ (Ln= La, Nd, Eu).

* La mesura del contingut en oxigen dels derivats substituïts de $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ tractats sota flux d'oxigen mostra que llur contingut en oxigen s'acomoda a la substitució catiònica. Així doncs, el coure no varia el seu estat d'oxidació formal (Cu(II)) i no podem considerar que s'hagi assolit un dopatge efectiu en aquests sistemes.

* Hem intentat l'ús de mètodes alternatius per a l'oxidació dels derivats substituïts de tipus p. Mitjançant l'ús d'alta pressió d'oxigen i de mètodes electroquímics s'ha aconseguit l'oxidació de $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_{2.15}\text{Ti}_{1.85}\text{O}_{11-\delta}$ fins a $\delta = 0$, amb el coure en estat formal d'oxidació de +2.15. Aquest compost tampoc no presenta propietats superconductores degut al desordre i a la llarga distància Cu-O_{eq}.

* Finalment, la comparació dels òxids descrits en aquesta memòria amb altres publicats ens ha permès d'una banda la discussió dels factors que impedeixen la inducció de superconductivitat en la sèrie $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ i d'altra banda l'anàlisi dels factors que determinen l'ordre tant de diferents cations com de vacants d'oxigen en perovskites mixtes. En aquest segon cas, la consideració de criteris iònics simples, com ara els radis iònics i les càrregues formals, dóna resultats útils però limitats a l'hora de predir el tipus d'ordre. Hem proposat la necessitat d'introduir criteris addicionals com ara l'anisotropia estructural i les necessitats de coordinació dels diferents ions que formen el compost, incloent-hi l'ió òxid.

PUBLICACIONES A QUE HA DONAT LLOC EL TREBALL DE RECERCA
DESCRIT EN AQUESTA TESI DOCTORAL.

* "Towards the Synthesis of Layered Perovskites. Synthesis, Structure and Magnetic Properties of $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$."

P. Gómez-Romero, M.R. Palacin, N. Casà, A. Fuentetaja, B. Martínez,
Solid State Ionics 63-65 (1993) 603-6.

* "Synthesis of the Perovskite $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$ by the Ceramic, Oxide Precursor and Sol-Gel methods. Study of the structure and the Cu-Ti Distribution by X-Ray and Neutron Diffraction"

M.R. Palacin, J. Bassas, J. Rodríguez-Carvajal, P. Gómez-Romero,
J. Mater. Chem. 3(11) (1993) 1171-7.

* "Studies of the Formation and Reduction of a Mixed Three-dimensional Perovskite of Copper and Titanium"

M.R. Palacin, J. Bassas, J. Rodríguez-Carvajal, A. Fuentetaja, N. Casà-Pastor,
P. Gómez-Romero,
Mat. Res. Bull. 29(6) (1994) 973-80.

* "Induction of Bistimensionality in Mixed Cu-Ti Perovskites"

M.R. Palacin, A. Fuentetaja, N. Casà-Pastor, P. Gómez-Romero,
Adv. Mater. 6(1) (1994) 54-7.

* "Crystal Structure of the Layered Perovskite $\text{Li}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{10}$ "

P. Gómez-Romero, M.R. Palacin, N. Casà-Pastor, A. Fuentetaja,
Chem. Mater. 6(1) (1994) 103-6.

**PUBLICACIONES A QUE HA
DONAT LLOC EL TREBALL
DE RECERCA DESCRIT EN
AQUESTA TESI DOCTORAL**

* "Synthesis and Structure of the Layered Quadruple Perovskite $\text{Tb}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{10}$ "

M.R. Palacin, F. Kratochvíl, M.T. Calais, P. Gómez-Romero,
J. Solid State Chem. 117 (1995) 712-6.

**PUBLICACIONS A QUE HA DONAT LLOC EL TREBALL DE RECERCA
DESCRIT EN AQUESTA TESI DOCTORAL**

* "Towards the Synthesis of Layered Perovskites. Synthesis, Structure and Magnetic Properties of $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$ ".

P. Gómez-Romero, M.R. Palacín, N. Casañ, A. Fuertes, B. Martínez.
Solid State Ionics 63-65 (1993) 603-8.

* "Syntheses of the Perovskite $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$ by the Ceramic, Oxide Precursors and Sol-Gel methods. Study of the structure and the Cu-Ti Distribution by X-Ray and Neutron Diffraction".

M.R. Palacín, J. Bassas, J. Rodríguez-Carvajal, P. Gómez-Romero.
J. Mater. Chem. 3(11) (1993) 1171-7.

* "Studies of the Formation and Reduction of a Mixed Three-dimensional Perovskite of Copper and Titanium".

M.R. Palacín, J. Bassas, J. Rodríguez-Carvajal, A. Fuertes, N. Casañ-Pastor, P. Gómez-Romero.
Mat.Res.Bull. 29(9) (1994) 973-80.

* "Induction of Bidimensionality in Mixed Cu-Ti Perovskites".

M.R. Palacín, A. Fuertes, N. Casañ-Pastor, P. Gómez-Romero.
Adv.Mater. 6(1) (1994) 54-7.

* "Crystal Structure Refinement of the Layered Copper-Titanium Perovskites $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ (Ln=La, Nd) from Neutron Powder Diffraction Data".

P. Gómez-Romero, M.R. Palacín, J. Rodríguez-Carvajal.
Chem. Mater. 6(11) (1994) 2118-22.

* "Synthesis and Structure of the Layered Quadruple Perovskite $\text{Tb}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ ".

M.R. Palacín, F. Krumeich, M.T. Caldés, P. Gómez-Romero.
J.Solid State Chem. 117 (1995) 213-6.

* "Synthesis structure and superconductivity in all-perovskite layered titanium cuprates".

M.R. Palacín, A. Fuertes, N. Casañ-Pastor and P. Gómez-Romero.

J.Solid State Chem. en premsa (octubre 1995).

* "High Resolution Microscopy Studies in the system $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ ".

M.R. Palacín et al. (manuscrit en preparació).

* "Kinetic control of order in the structure of $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ ".

M.R. Palacín et al. (manuscrit en preparació).

* "Nuclear and magnetic structure of the layered oxide $\text{Tb}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ from neutron diffraction data".

M.R. Palacín et al. (manuscrit en preparació).

* "Sol-gel synthesis of $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ ".

M.R. Palacín et al. (manuscrit en preparació).

* "Substitution and doping studies on the layered perovskites $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ ".

M.R. Palacín et al. (manuscrit en preparació).

