

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.

CAPÍTOL 4

Assaigs de síntesi de la sèrie $Ln_{1+x}A_{2-x}Cu_2TiO_{8-\delta}$

Un dels objectius principals del treball de recerca presentat en aquesta memòria ha estat l'obtenció d'un òxid amb estructura de tipus purament perovskita en què el coure i un altre metall es trobessin segregats en capes diferents de l'estructura. La síntesi i caracterització de $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$ representa un primer pas en l'assoliment d'aquest objectiu, car presenta una estructura de tipus perovskita tridimensional i conté coure i titani. Aquest òxid però és mancat d'un altre dels requeriments inicials: l'ordre entre els dos ions metàl·lics esmentats. En aquest i els següents capítols descriurem els assaigs de síntesi de perovskites de coure i titani amb vacants d'oxigen. Aquestes noves fases són directament relacionades amb $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$ però presenten estructures laminars, com es veurà més endavant. És precisament la introducció de vacants d'oxigen en combinació amb una relació estequiomètrica adient de cations amb característiques cristal·loquímiques diferents, la que dóna lloc a la bidimensionalitat de les noves fases aïllades.

En aquest capítol es descriuen els assaigs de síntesi i estudi de fases d'estequiometria Cu:Ti 2:1, mentre que el següent capítol es dedicarà exclusivament a l'estudi de fases amb estequiometria Cu:Ti 1:1.

4.1 CONSIDERACIONS CRISTAL·LOQUÍMIQUES PER A L'OBTENCIÓ D'ESTRUCTURES LAMINARS

Abans de començar la descripció dels resultats volem fer aquí una breu anàlisi general de les variables de tipus estequiomètric i estructural a considerar dins el plantejament cristal·loquímic del present treball.

En primer lloc, i partint de la fórmula general d'una perovskita simple tridimensional ABO_3 , podem considerar la possibilitat que tant les posicions A com les B siguin ocupades per més d'un tipus d'ió metàl·lic; situació que podem escriure com $\text{AA}'\text{BB}'\text{O}_{6-x}$. L'òxid $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$ representaria un cas en el qual $\text{A}=\text{A}'$, els ions B i B' es troben desordenats i $x=0$; és a dir, no presenta vacants d'oxigen. En aquest òxid una quantitat estequiomètrica d'oxigen en l'estructura perovskita satisfà d'una banda el balanç de càrrega amb els cations en els estats d'oxidació esperats i d'altra les necessitats de coordinació dels esmentats cations. Aquest doble balanç fa energèticament desfavorable l'existència de vacants. En altres òxids

però, l'existència de vacants d'oxigen donant lloc a diferents entorns de coordinació va sovint aparellada amb l'ordre dels diferents tipus de cations en les posicions cristal·logràfiques més adjacents per a cada un d'ells. De fet, i com ja s'ha esmentat al capítol d'introducció d'aquesta memòria, es coneixen múltiples perovskites amb vacants d'oxigen que presenten ordre de cations.

En el nostre cas, i per tal d'intentar obtenir una estructura bidimensional, ens hem centrat en les sèries de fórmula general $(A_{1-x}A'_x)_n(Cu_{1-y}Ti_y)_nO_{3n-z}$ ($A=La, Nd, Eu, Tb, Y$; $A'=Ba, Sr$); el membre amb $x=0, y=0.5$ i $z=0$ de la qual seria precisament La_2CuTiO_6 . La raó de l'estudi d'aquest sistema és la possibilitat d'inducció de vacants d'oxigen amb la substitució parcial d'un ió trivalent ($A(III)$) per un ió divalent ($A'(II)$); de manera que s'obtingués una estructura amb entorns de coordinació diferents; que podrien donar lloc a la ordenació dels ions B i B'; en aquest cas coure i titani.

La Figura F4.1 mostra tres possibles superestructures bidimensionals $(A_{1-x}A'_x)_n(Cu_{1-y}Ti_y)_nO_{3n-z}$ amb diferents relacions coure/titani en les quals hi hauria vacants d'oxigen ordenades en capes. En aquest cas i donades les preferències coordinatives del coure i el titani, aquests tendrien molt probablement a ocupar les posicions amb coordinació cinc i sis respectivament. Tres possibles formulacions compatibles amb aquestes estructures serien $LnBa_2Cu_2TiO_8$, $Ln_2Ba_2Cu_2Ti_2O_{11}$ i $Ln_3Ba_2Cu_2Ti_3O_{14}$ respectivament.

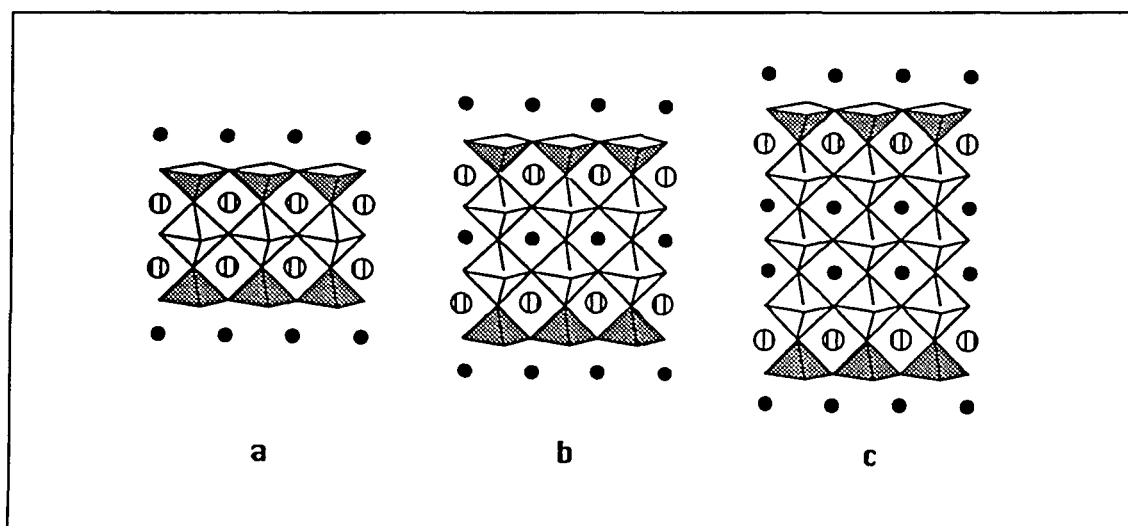


Figura F4.1 Estructures cristal·lines de tres composts hipotètics pertanyents a la sèrie $(A_{1-x}A'_x)_n(Cu_{1-y}Ti_y)_nO_{3n-z}$. Tres possibles formulacions compatibles amb aquestes estructures serien: (a) $LnBa_2Cu_2TiO_8$, (b) $Ln_2Ba_2Cu_2Ti_2O_{11}$ i (c) $Ln_3Ba_2Cu_2Ti_3O_{14}$.

El segon criteri decisiu per a l'obtenció d'una estructura determinada és el fet que tots els metalls es trobin en estats formals d'oxidació raonables per a les condicions de síntesi emprades. En aquest sentit, l'òxid de la Figura F4.1 b, formulat com $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$, presentaria un contingut d'oxigen consistent amb estats d'oxidació Cu(II) i Ti(IV) (i òbviament La(III) i Ba(II)). Un hipotètic òxid $\text{LaBa}_2\text{Cu}_2\text{TiO}_8$ (F4.1a) contindria coure en estat d'oxidació formal 2.5 i Ti(IV), mentre que en el cas de $\text{La}_3\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_3\text{O}_{14}$ (F4.1c), tant el coure com el titani, podrien presentar estats d'oxidació més baixos que en el cas de $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$. En principi doncs, seria el cas amb $m=2$ el que millor satisfaria estats d'oxidació formals òptims. Si bé l'estat formal d'oxidació del coure superior a +2 esperat per a una estequiometria $\text{LnBa}_2\text{Cu}_2\text{TiO}_8$ comptaria amb l'important precedent de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ per al qual només cal un tractament sota flux d'oxigen per a oxidar el coure. Cal recordar també l'existència d'estructures anàlogues a la de la Figura 4.1 (a) amb Nb(V) o Ta (V) ocupant el lloc del titani, en aquests casos l'òxid conté només Cu(II), factor que, a priori, afavoreix la formació d'aquestes fases.

Les composicions representades a la Figura F4.1 amb coeficients estequiomètrics enters per a cada un dels metalls són, evidentment, només una petita part del conjunt global de combinacions possibles en aquest sistema. Les grans possibilitats de joc dins d'aquest conjunt es veuen però limitades per altres factors cristal·loquímics com ara l'ús de relacions estequiomètriques de Cu i Ti adients per a la formació de capes CuO_2 o la compatibilitat del contingut en oxigen amb un entorn de coordinació raonable per a tots els metalls.

La sèrie de composts proposada està adaptada al cas del coure i el titani, però és evidentment molt més general i al Capítol 1 s'ha esmentat ja l'existència d'òxids mixtes de coure i altres metalls de transició directament comparables als membres d'aquesta sèrie. Concretament, i pel que fa a l'estructura (a) de la Figura F4.1, hom ha descrit una família de fases isoestructurals amb fórmules generals $\text{LnSr}_2\text{Cu}_2\text{MO}_8$ ($\text{Ln} = \text{Eu, Nd}$; $\text{M} = \text{Nb, Ta}$), $\text{LnBa}_2\text{Cu}_2\text{MO}_8$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr}$ i $\text{M} = \text{Nb, Ta}$; $\text{Ln} = \text{Nd}$ i $\text{M} = \text{Nb}$) (77-81, 117-125). L'estructura d'aquestes fases és, de fet, similar a la de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$, i el Nb o bé el Ta, coordinats octaèdricament amb l'oxigen, ocupen les posicions del Cu1 a l' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$. Pel que fa a l'existència del compost de la Figura F4.1 (a) amb titani, s'ha descrit darrerament la síntesi de mostres de composició nominal $\text{LnBa}_2\text{Cu}_2\text{TiO}_{8.5}$, (126) de les quals es descriu un seguit de mesures de les propietats magnètiques i de transport; la caracterització estructural es realitza només en base a la difracció de raigs X de pols, fet que fa que es cregui en l'existència real de l'òxid $\text{LnBa}_2\text{Cu}_2\text{TiO}_8$, car només s'observa una petita quantitat d'"impureses". En el curs del treball descrit en aquesta memòria hem realitzat també,

paral·lelament i independent, la síntesi de mostres de composició nominal $\text{LnBa}_2\text{Cu}_2\text{TiO}_{8.8}$, obtenint difractograms de raigs X similars i típics d'un òxid amb una estructura derivada de la de la perovskita. La caracterització addicional per difracció d'electrons d'aquestes mostres revela que la fase majoritària en aquestes mostres és $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ com es veurà més endavant, i que, de fet, no s'aconsegueix la síntesi de l'estructura de la Figura F4.1 (a) amb titani. D'altra banda, ja fa un temps es va realitzar el càlcul de l'estructura de bandes d'un hipotètic compost $\text{La}_2\text{BaCu}_2\text{TiO}_8$ (127), que resultava ésser similar a la de $\text{LaBa}_2\text{Cu}_2\text{NbO}_8$ i a la d'òxids superconductors coneguts; aquest compost presentaria el coure i el titani en estats d'oxidació dos i quatre respectivament. Aquest fet semblaria indicar una major facilitat d'obtenció d'aquest òxid sota condicions de síntesi corrents, és a dir, a pressió atmosfèrica i a l'aire. Malgrat això, la síntesi de $\text{La}_2\text{BaCu}_2\text{TiO}_8$ no s'ha assolit encara, per raons cristal·loquímiques, i els assaigs realitzats en la recerca que recull aquesta memòria han donat també resultats negatius. En el cas de perovsquites amb superestructura $c = 4a_p$ (Figura F4.1(b)), el primer òxid amb aquest tipus d'estructura sintetitzat fou $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Sn}_2\text{O}_{11}$ (128), amb estany en lloc de titani. I en el cas del titani hem assolit la síntesi de la família d'òxids $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ que es descriurà al capítol següent. Pel que fa al cas (c) de la Figura F4.1, és a dir superestructura $c = 5a_p$, darrerament s'ha publicat la síntesi de $\text{Sm}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{Ti}_3\text{O}_{14}$ (129), que presenta una estructura d'aquest tipus, amb ions Ca(II) en la posició de coordinació més baixa assignada al lantànid a la Figura F4.1. Aquest fet fa que els estats d'oxidació del coure i el titani siguin dos i quatre respectivament i la síntesi pugui dur-se a terme a l'aire i a pressió atmosfèrica.

Aquest capítol recull els diferents intents realitzats per tal d'obtenir una perovskita amb una superestructura $c = 3a_p$ com l'esquematitzada a la Figura F4.1 (a) amb coure i titani. Com ja s'ha indicat, l'estat d'oxidació esperat per al coure en aquestes fases seria de 2.5; la qual cosa augura dificultats en llur preparació a pressió atmosfèrica. D'altra banda, l'existència de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ com a precedent va fer aconsellable de dur a terme els assaigs de síntesi. S'han realitzat assaigs d'obtenció d'òxids contenint tant estronci com bari i amb lantànids diversos. Relacions lantànid:alcalinoterri diferents han estat també assajades.

4.2 ASSAIGS D'OBTENCIÓ DE DERIVATS AMB BARI: $\text{Ln}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_2\text{TiO}_{8.5}$

4.2.1 Condicions de Síntesi

La síntesi de mostres amb composició nominal $\text{Ln}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_2\text{TiO}_{8.5}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Y}$; $0 \leq x \leq 1$) s'ha dut a terme majoritàriament a l'aire i partint de Ln_2O_3 , CuO , TiO_2 i BaCO_3 en la relació estequiomètrica adient per a cada composició. La temperatura de síntesi ha estat normalment de 1100°C . Prèviament i en el cas de $\text{LnBa}_2\text{Cu}_2\text{TiO}_{8.5}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Y}$) la reacció s'ha assajat també a altres temperatures entre 980°C i 1100°C per tal de veure com influenciava aquest factor els resultats de la síntesi. El temps total de reacció ha estat d'entre 48 h i 96 h, en etapes de 24 h amb moltes entre elles fins que s'ha deduït dels difractogrames de raigs X que la reacció ja no progressava.

D'altra banda, i donat que els hipotètics òxids de composició nominal $\text{LnBa}_2\text{Cu}_2\text{TiO}_{8.5}$ contindrien coure en un estat d'oxidació mixte entre +2 i +3, hom ha cregut que una possibilitat alternativa d'obtenció era la síntesi sota alta pressió d'oxigen, car en aquestes condicions s'estabilitzen més fàcilment estats d'oxidació elevats (130-133). En aquest cas, la síntesi s'ha realitzat en autoclaus tancats, dins dels quals s'havia condensat la quantitat adient d'oxigen líquid per obtenir la pressió desitjada a la temperatura de síntesi (veure Capítol 2). Les condicions de treball emprades han estat les límit del tipus d'autoclaus utilitzat, és a dir 800°C i 5.5 kbar de pressió d'oxigen. Hem realitzat doncs intents d'obtenció de $\text{LnBa}_2\text{Cu}_2\text{TiO}_{8.5}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Eu}$) en aquestes condicions. Per tal d'afavorir la reactivitat, hem emprat BaO_2 com a font de bari, car descomposa més fàcilment que el carbonat.

4.2.2 Resultats

Dins de la sèrie $\text{Ln}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_2\text{TiO}_{8.5}$, hem dut a terme la síntesi a 1100°C amb set composicions nominals diferents, corresponents a $x=1, 0.8, 0.7, 0.6, 0.5, 0.4$ i 0 . Cada una d'aquestes composicions s'ha assajat amb $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}$. En el cas de $\text{Ln} = \text{Y}$ els assaigs s'han dut a terme només per a $x=0, 0.4$ i 0.7 . Malgrat la semblança entre aquestes composicions nominals i la fórmula dels òxids coneguts $\text{LnBa}_2\text{Cu}_2\text{MO}_8$ amb $\text{M} = \text{Nb}$ o bé Ta ; en el cas del titani hem obtingut una barreja com a producte de reacció per a totes les composicions assajades i amb tots quatre lantànids. L'explicació més raonable per a aquesta diferència deu estar relacionada amb l'estat formal d'oxidació del coure en els plans CuO_2 ,

que en el cas de la fase amb titani seria de +2.5 enfront un valor de +2 per al cas de les fases amb niobi o tàntal. Els nostres resultats mostren doncs que aquest estat d'oxidació és massa alt per assolir-lo en aquesta estructura amb una síntesi en condicions normals (pressió atmosfèrica d'aire o bé d'oxigen).

La composició de la mescla resultant de la reacció depèn però del lantànid. A a continuació presentarem separatament els dos casos ben diferenciats que es donen.

4.2.2.1 $Ln_{1+x}Ba_{2-x}Cu_2TiO_{8.5}$ ($Ln = La, Nd, Eu$)

En el cas de $Ln = La, Nd$ i Eu , la fase majoritària és $Ln_2Ba_2Cu_2Ti_2O_{11}$, tal i com es dedueix de la difracció d'electrons i els difractograms de raigs X de pols (59, 134). La síntesi en estat pur i la caracterització precisa d'aquestes fases es descriu amb detall al Capítol 5. En els casos dels derivats de neodimi i europi, la posició dels màxims de difracció i, per tant, els paràmetres de cel·la d'aquesta fase no varien en el marge de composicions estudiat. D'altra banda, en el cas del derivat de lantà, la posició dels pics varia segons la composició de la mostra, i està tant més desplaçada de la posició que presenta en la fase pura $La_2Ba_2Cu_2Ti_2O_{11}$ com més lluny d'1 és la relació $La:Ba$. Aquest fet és segurament degut a la formació d'una dissolució sòlida, $La_{2-x}Ba_{2+x}Cu_2Ti_2O_{11.5}$ com la que es forma en el cas del $La_{1-x}Ba_{2-x}Cu_3O_{7.5}$ (135, 136), $La_{3-x}Ba_{3+x}Cu_6O_{14.5}$ (137, 138) i altres òxids tipus perovskita, car el $Ba(II)$ i el $La(III)$ tenen radis iònics relativament similars. En el cas del $Nd(III)$ i l' $Eu(III)$ els radis són menors i no s'afavoreix la formació d'aquesta dissolució. A part d'aquesta fase majoritària, la resta d'òxids presents en el producte de les reaccions varia segons la composició nominal de la mostra $La_{1+x}Ba_{2-x}Cu_2TiO_{8.5}$ (59) de la manera següent:

(a) Per a valors de x entre 0 i 0.5, és a dir, les mostres més riques en bari, trobem $BaCuO_2$ com a pràcticament l'única impuresa i la intensitat relativa del pic més intens de $BaCuO_2$ respecte el més intens de la fase 2222 minva a mesura que x augmenta, és a dir, en minvar la riquesa en bari.

(b) Per a $x=0.5$ trobem la mínima quantitat d'impureses en tota la sèrie, però el nombre de fases és més gran, car hi trobem tant les de la zona 0-0.5 com les de la zona 0.5-1. Així doncs, per a $Ln=La$ trobem $BaCuO_2$ i $La_4BaCu_5O_{13.5}$ i en el cas del Nd i l' Eu s'observa la presència de $BaCuO_2$, Ln_2CuO_4 i CuO . En el cas de $Ln = Nd$ i Eu , s'observa també una espatlla en el pic més intens (assignable a la fase 2222), més acusada en el cas de l'europi,

que podria correspondre al pic més intens d'una fase amb una superestructura tetragonal amb $c = 3a_p$ que en principi podria contenir o no titani.

(c) Per a valors de x compresos entre 0.5 i 1 trobem com a impureses majoritàries La_2CuO_4 i $\text{La}_4\text{BaCu}_3\text{O}_{13.8}$ en el cas de $\text{Ln}=\text{La}$, i $\text{Ln}_2\text{CuO}_4 + \text{CuO}$ en les mostres amb $\text{Ln}=\text{Nd}$ o Eu . La quantitat d'aquestes impureses augmenta, lògicament, en fer-ho el valor de x , és a dir, en augmentar la riquesa en lantà. Per a $x=0.6$ i 0.7 s'observa també l'espatlla en el pic més intens assignable a una fase amb superestructura $c = 3a_p$.

D'altra banda, una pastilla sinteritzada de la mostra de composició nominal $\text{Eu}_{1.4}\text{Ba}_{1.6}\text{Cu}_2\text{TiO}_{8.8}$, tractada sota flux d'oxigen a 500°C durant 15h amb un refredament a 30°C/h dona un senyal superconductor. Aquest senyal correspon a un 1% de fase superconductora calculada a partir del valor esperat de la susceptibilitat $1/4\pi$, essent la temperatura crítica de 51K.

Amb la finalitat d'identificar inequívocament la fase superconductora es va dur a terme una sèrie d'acurats estudis de difracció d'electrons en combinació amb anàlisi EDX que varen confirmar la presència d'un petit nombre de cristalls amb paràmetres de cel·la $a_p \times a_p \times 3a_p$ que no contenen titani. Tant la difracció d'electrons i l'anàlisi EDX com el valor de la T_c obtingut reafirmen la presència en la mostra d'una fase de tipus $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$, car valors de temperatura crítica similars han estat descrits en membres d'aquesta família amb menor contingut en oxigen ($\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.65}$ (139)) o bé amb diferent relació lantànid:bari ($\text{Eu}_{1.4}\text{Ba}_{1.6}\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ (136)).

La Figura F4.2 mostra, a tall d'exemple, els difractogrames corresponents a $x=0$ i $x=1$ per a $\text{Ln}=\text{La}$ i Eu .

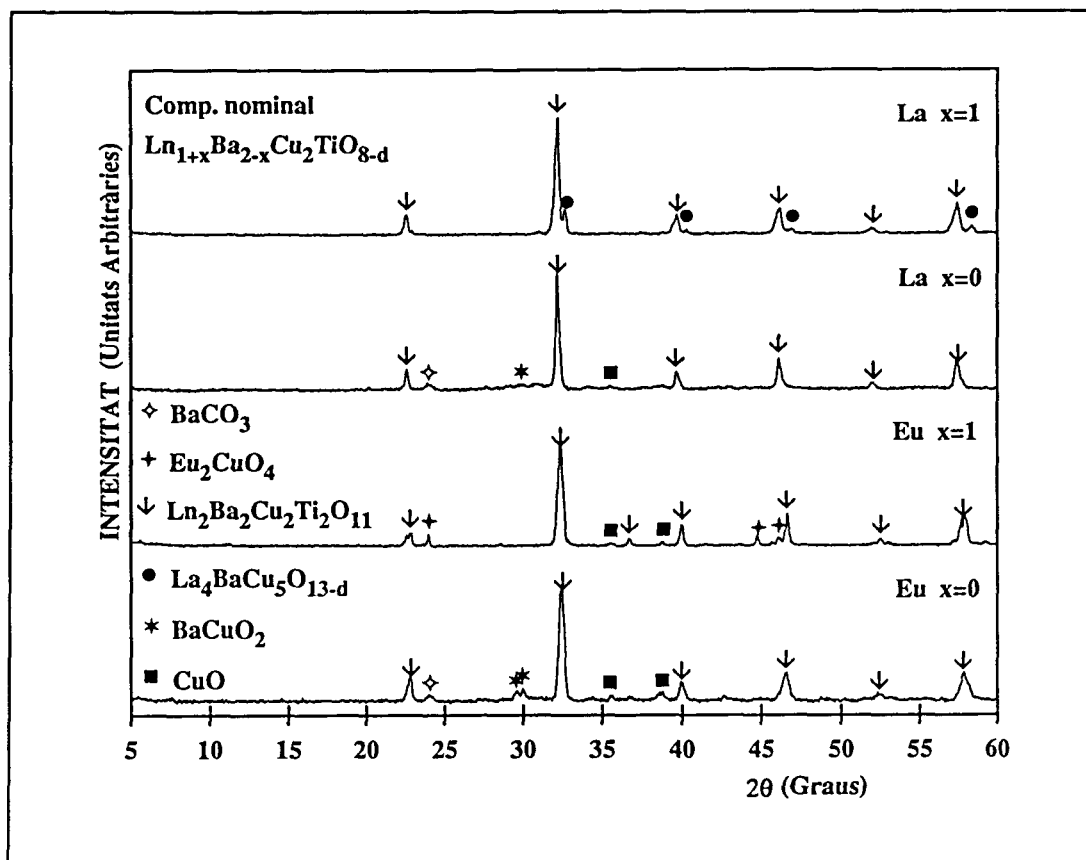


Figura F4.2 Difractogrames corresponents a les mostres de composició nominal $\text{Ln}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_2\text{TiO}_{8-d}$ sintetitzades a 1100°C per a $x = 0, 1$ i $\text{Ln} = \text{La, Eu}$.

Cal remarcar també que la síntesi de $\text{Ln}_2\text{BaCu}_2\text{TiO}_{8-d}$, del qual s'havia predit l'estructura de bandes (127), ha resultat també impossible en les condicions emprades essent la fase majoritària $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$. De fet, potser és precisament la gran estabilitat d'aquest òxid en les condicions de síntesi emprades la que evita la formació de $\text{Ln}_2\text{BaCu}_2\text{TiO}_{8-d}$, car a priori i basant-nos només en criteris cristal·loquímics la seva síntesi semblaria possible, si bé que la cristal·loquímica de la fase $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ sembla més favorable. Aquesta darrera conclusió és també corroborada pel fet que els intents descrits d'obtenció de $\text{LaBa}_2\text{Cu}_2\text{SnO}_{8-d}$ donen com a resultat $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Sn}_2\text{O}_{11}$ com a fase majoritària (128).

4.2.2.2 $\text{Y}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_2\text{TiO}_{8-d}$

En el cas dels assaigs d'obtenció d'òxids amb supestructura $c = 3a_p$ (Figura F4.1 (a)) i contenint itri ($\text{Y}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_2\text{TiO}_{8-d}$, $x = 0, 0.4, 0.7$), els resultats que obtenim són diferents als descrits per als altres lantànids. El resultat de la reacció no és en cap cas una fase pura sinó

una mescla d'òxids ternaris i quaternaris. La diferència amb els altres casos rau en la manca d'existència de $\text{Y}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ en les condicions de síntesi emprades, causada per factors termodinàmics relacionats amb la cristal·loquímica d'aquests òxids, com es comentarà al Capítol 5. En la barreja resultant de la reacció hi és present també una certa quantitat de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$. Donat que $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ només és estable (en les condicions de treball emprades) per sota de 1015°C (140), aquesta fase es deu formar durant el refredament del producte. De fet, la quantitat de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ present minva en sotmetre el producte a un refredament sobtat des de la temperatura de síntesi a temperatura ambient.

4.2.2.3 Altres Assaigs

Per a totes les mostres de composició nominal anàloga a la fase coneguda amb niobi o tàntal ($\text{LnBa}_2\text{Cu}_2\text{TiO}_{8.5}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Y}$)) s'han fet també assaigs de síntesi a temperatures entre 980°C i 1100°C . Dels assaigs realitzats en concloem que, en aquest cas, la variació de la temperatura de síntesi no té cap efecte sobre la composició de la mescla obtinguda com a producte de la reacció (59).

Els intents de síntesi de $\text{LnBa}_2\text{Cu}_2\text{TiO}_{8.5}$ sota alta pressió d'oxigen (5 kbar) no han permès tampoc l'aïllament d'aquest òxid. El producte resultant de les síntesi és de color negre, i el seu difractograma mostra efectivament la presència majoritària d'una fase de tipus perovskita, juntament amb algunes impureses. Com que la temperatura emprada (800°C) era el límit de l'autoclau, no s'ha pogut estudiar si a temperatures superiors la reacció es completava per donar lloc a un producte pur. En canvi, sí que hem constatat que la fase descomposa en escalfar el producte novament a 800°C en atmosfera d'oxigen però a pressió atmosfèrica. El producte resultant de la descomposició és de color gris i el difractograma permet la identificació dels composts que conté: $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$, BaTiO_3 , BaCO_3 i CuO . La fase perovskita majoritària obtinguda a alta pressió no ha pogut ésser identificat, car la seva baixa cristal·linitat i la presència d'impureses dificulten aquesta tasca. Ara bé, la caracterització mitjançant difracció d'electrons no revela la presència de cap superestructura en aquesta fase, motiu que ens porta a creure que podria tractar-se d'un òxid de tipus perovskita en la qual tots els ions es trobin desordenats.

D'altra banda, hem dut a terme també assaigs de síntesi de $\text{Ln}_2\text{CaCu}_2\text{TiO}_{8.5}$. Amb aquesta composició semblava cristal·loquímicament plausible que l'ió Ca(II) es situés en la posició entre les dues piràmides Cu-O (car el seu radi és petit) i els ions La(III) en les posicions entre les piràmides Cu-O i els octaedres Ti-O . Aquests intents han donat també

resultats negatius, obtenint-se barreges de diferents òxids ternaris i quaternaris com a resultat de la reacció.

Pel que fa a l'estructura de la Figura F4.1(c) (superestructura amb $c = 5a_p$), hem realitzat assaigs d'obtenció de $\text{Ln}_3\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_3\text{O}_{14}$ obtenint com a resultat una mescla de $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ i BaTiO_3 . D'altra banda, s'ha publicat recentment la síntesi de $\text{Sm}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{Ti}_3\text{O}_{14}$ (129), que presenta aquesta estructura amb els ions Ca(II) en la posició de coordinació entre les dues piràmides Cu-O i els ions Sm(III) en les posicions entre les piràmides Cu-O i els octaedres Ti-O.

4.3 ASSAIGS DE SÍNTESI DE DERIVATS AMB ESTRONCI. OBTENCIÓ I CARACTERITZACIÓ DE $\text{YSr}_2\text{Cu}_{2.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_{8.5}$

En el cas de $\text{LnSr}_2\text{Cu}_2\text{TiO}_{8.8}$ ($\text{Ln} = \text{Y, La, Nd, Eu}$) hom ha assajat en principi la composició nominal $\text{LnSr}_2\text{Cu}_2\text{TiO}_{8.8}$ amb tractaments tèrmics a temperatures que oscil·len entre 980°C i 1100°C i temps entre 24 h i 72 h, amb una o bé dues mòltes intermèdies fins que s'ha deduït dels difractograms de raigs X que la reacció ja no progressava.

Els resultats de la síntesi han estat, com en el cas dels sistemes amb bari, diferents en el cas de l'itri dels que es tenen amb lantà, neodimi i europi. Per a $\text{LnSr}_2\text{Cu}_2\text{TiO}_{8.8}$ ($\text{Ln} = \text{La, Nd, Eu}$) el resultat de la reacció és en tots els casos una barreja en la qual hi són presents $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, SrTiO_3 , diferents òxids ternaris Ln-Ti-O i Ln-Cu-O, i en alguns casos, petites quantitats de CuO. El fet de variar la temperatura de reacció, tot i modificar les quantitats relatives dels components de les barreges, no produeix cap canvi en llur composició qualitativa (59, 134).

En canvi, la barreja resultant de la reacció de les mostres preparades amb composició nominal $\text{YSr}_2\text{Cu}_2\text{TiO}_{8.8}$ varia força amb la temperatura de síntesi, tal com pot observar-se a la Figura F4.3.

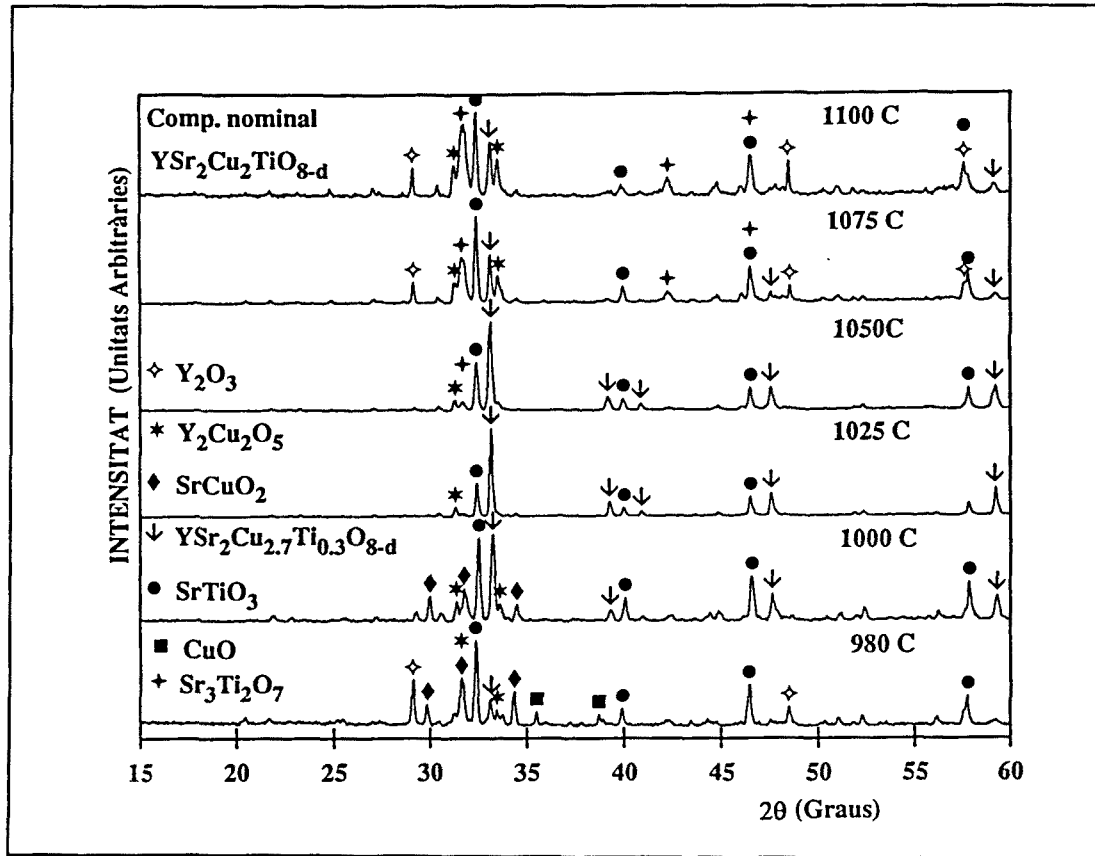


Figura F4.3 Difractogrames dels productes de la reacció entre Y_2O_3 , SrCO_3 , CuO i TiO_2 a diferents temperatures entre 980°C i 1100°C .

Per sota de 1025°C la reacció dóna lloc majoritàriament a SrTiO_3 , SrCuO_2 i una fase desconeguda de tipus perovskita. A 1025°C el producte de la reacció sembla contenir només SrTiO_3 i la fase de tipus perovskita esmentada. Ara bé, si la mescla de reactius es tracta a temperatures més altes, la reacció "torna enrera" i s'obté una barreja semblant a la que resulta de la reacció per sota de 1025°C , apareixent-hi novament Y_2O_3 . Els difractogrames de la Figura F4.3 permeten observar que la fase majoritària a 1025°C és ja present entre els productes de reacció a 980°C i encara hi és a 1100°C , però el seu marge d'estabilitat sembla ser estret.

La mesura de la susceptibilitat magnètica en una mostra de composició nominal $\text{YSr}_2\text{Cu}_2\text{TiO}_{8-d}$ tractada en atmosfera d'oxigen a 500°C durant 48h i amb una velocitat de refredament fins a temperatura ambient de $30^\circ\text{C}/\text{h}$ mostra un comportament superconductor amb una temperatura crítica de 26K i una fracció de fase superconductora del 25% (Figura F4.4). Aquesta fracció elevada va ser una primera indicació de que la fase responsable del

comportament superconductor era, efectivament, la fase tipus perovskita majoritària observada en el difractograma de raigs X.

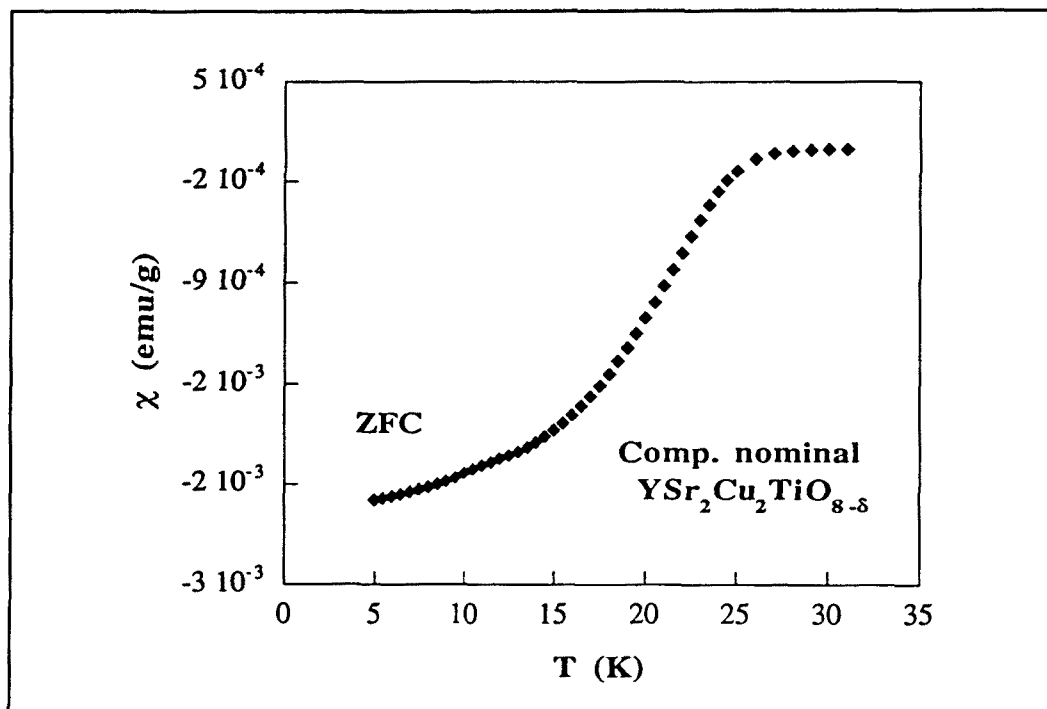


Figura F4.4. Mesura de la susceptibilitat magnètica de la mostra de composició nominal $\text{YSr}_2\text{Cu}_2\text{TiO}_{8.5}$ sintetitzada a 1025°C i oxigenada a 500°C durant 48 h amb un refredament lent fins temperatura ambient. La mesura s'ha realitzat en absència de camp magnètic aplicat (Zero Field Cooling) i el valor de la susceptibilitat magnètica a 5K permet el càlcul d'una fracció Meissner del 25%.

La caracterització de la mateixa mostra mitjançant difracció d'electrons i EDX, emprant $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$, Sr_2CuO_3 i SrTiO_3 com a patrons, revelà l'existència d'una fase de composició aproximada $\text{Y}_{0.9}\text{Sr}_{2.2}\text{Cu}_{2.7}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_{8.5}$ (amb un error entorn el 10% als coeficients estequiòmètrics). L'estructura d'aquest òxid és tetragonal i no presenta extincions sistemàtiques, símbol d'extinció P---. La Figura F4.5 mostra la fotografia de difracció d'electrons corresponent a l'eix de zona [100] i la corresponent imatge de baixa resolució sobre la qual es pot mesurar un espaiat de 11.5 \AA aproximadament en la direcció c, consistent amb la superestructura triple de la perovskita.

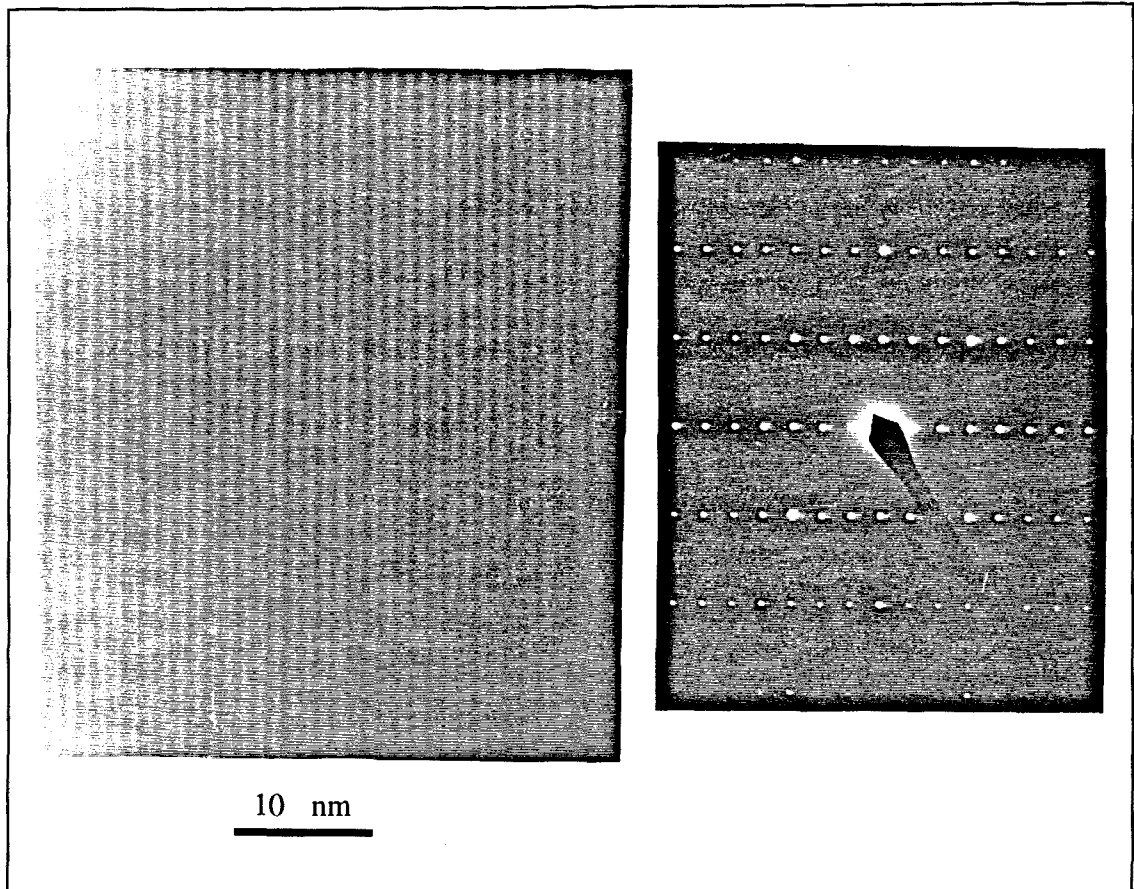


Figura F4.5. Fotografia de difracció d'electrons segons l'eix de zona [100] i imatge de baixa resolució corresponent en un cristall de composició aproximada $\text{Y}_{0.9}\text{Sr}_{2.2}\text{Cu}_{2.7}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_{8.5}$ (amb un error entorn el 10% als coeficients estequiomètrics). A partir de la fotografia podem mesurar un espaiat d'aproximadament 11.5\AA en la direcció c.

En base a les dades obtingudes, es va dur a terme un procés d'optimització de l'estequiometria i la temperatura de síntesi arribant a preparar l'òxid $\text{YSr}_2\text{Cu}_{2.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_{8.8}$ a 1035°C com a fase pura.

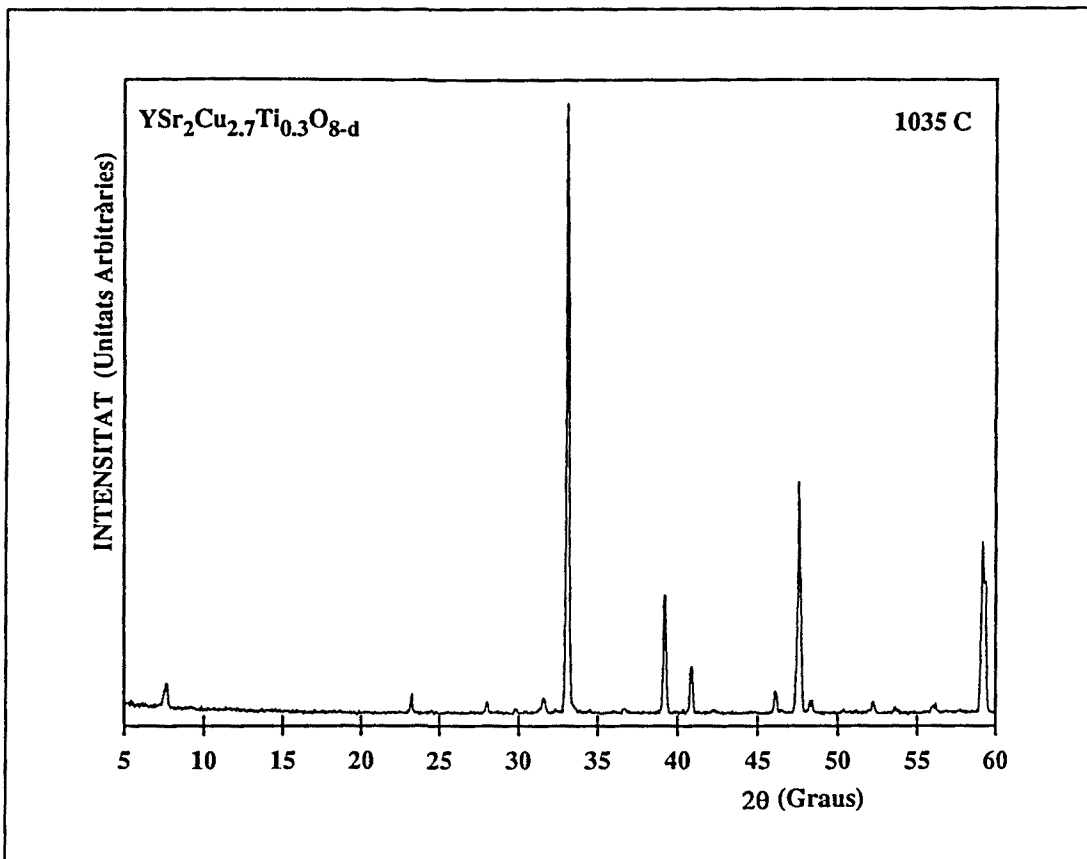


Figura F4.6. Difractograma de raigs X de $\text{YSr}_2\text{Cu}_{2.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_{8-d}$ pur sintetitzat a 1035°C .

Aquest òxid i les seves propietats superconductores s'havien ja descrit (141) i darrerament s'ha realitzat un estudi del rang de dissolució sòlida entre el coure i el titani, trobant-se que aquest és un compost gairebé puntual (142). El difractograma de $\text{YSr}_2\text{Cu}_{2.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_{8-d}$ pur obtingut a 1035°C es mostra a la Figura F4.6, i és anàleg al que presenten Wu et al., que realitzen un afinament Rietveld de les dades de difracció de raigs X amb el grup espacial $P4/mmm$, consistent amb el símbol d'extinció que es determina en aquest treball mitjançant difracció d'electrons. L'estructura es mostra a la Figura F4.7.

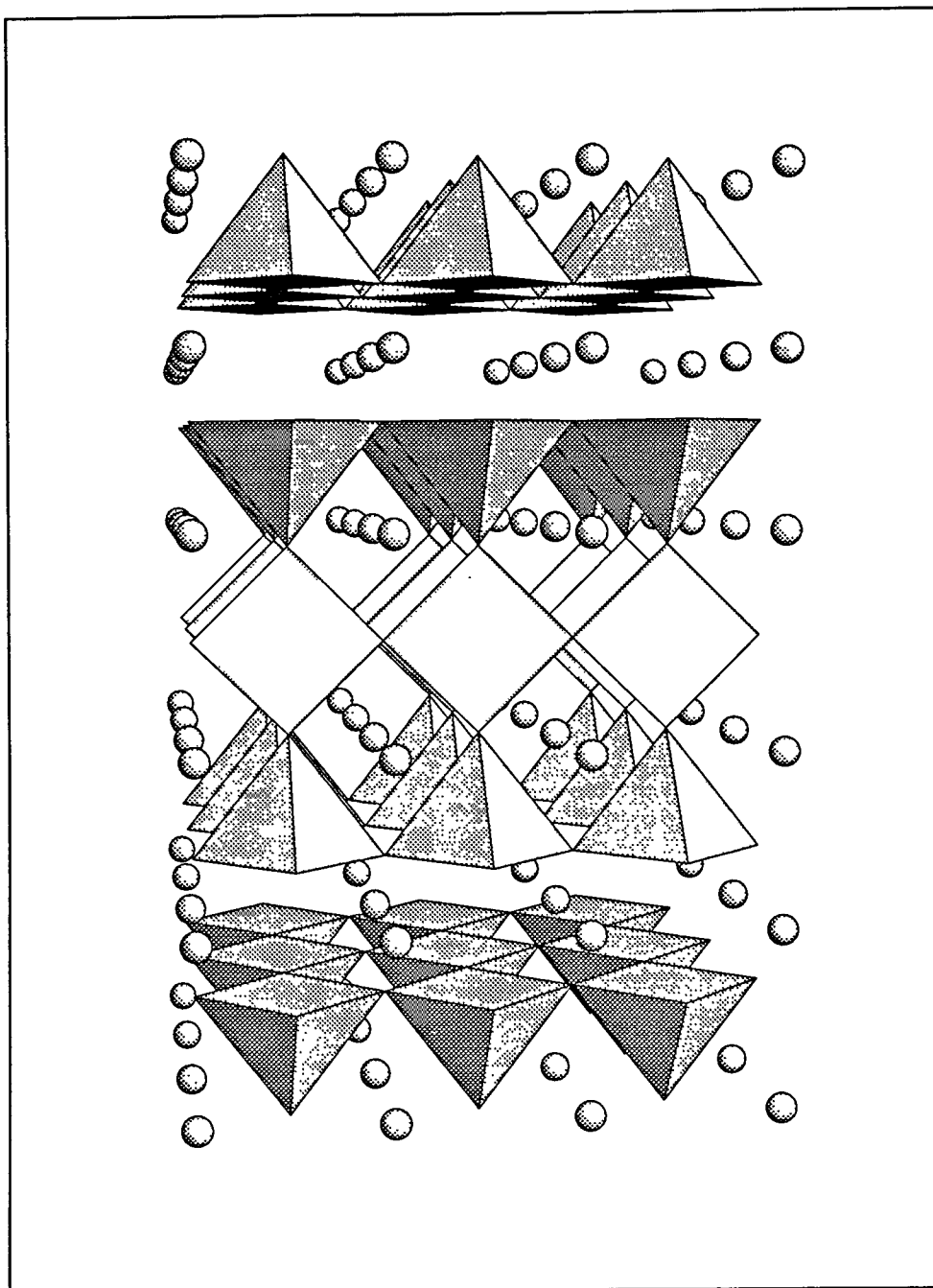


Figura F4.7. Estructura cristal·lina de $\text{YSr}_2\text{Cu}_{27}\text{Ti}_3\text{O}_{8.8}$ ($\delta=1$).

L'òxid $\text{YSr}_2\text{Cu}_{2.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_{8.5}$ pur, obtingut a 1035°C , presenta un contingut en oxigen, analitzat termogravimètricament, de 6.94 ± 0.03 . L'anàlisi termogravimètrica es duu a terme sota flux d'Ar/H₂ al 5% v/v i a 650°C . En aquestes condicions el compost descomposa donant lloc a Y_2O_3 , SrCO_3 , SrTiO_3 i Cu metàl·lic. El compost amb aquest contingut d'oxigen, $\text{YSr}_2\text{Cu}_{2.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_{6.94 \pm 0.03}$, no presenta propietats superconductores. La representació de l'invers de la susceptibilitat magnètica respecte la temperatura per a aquesta fase es mostra a la Figura F4.8, on es veu que a altes temperatures presenta un comportament lleugerament desviat de la llei de Curie-Weiss.

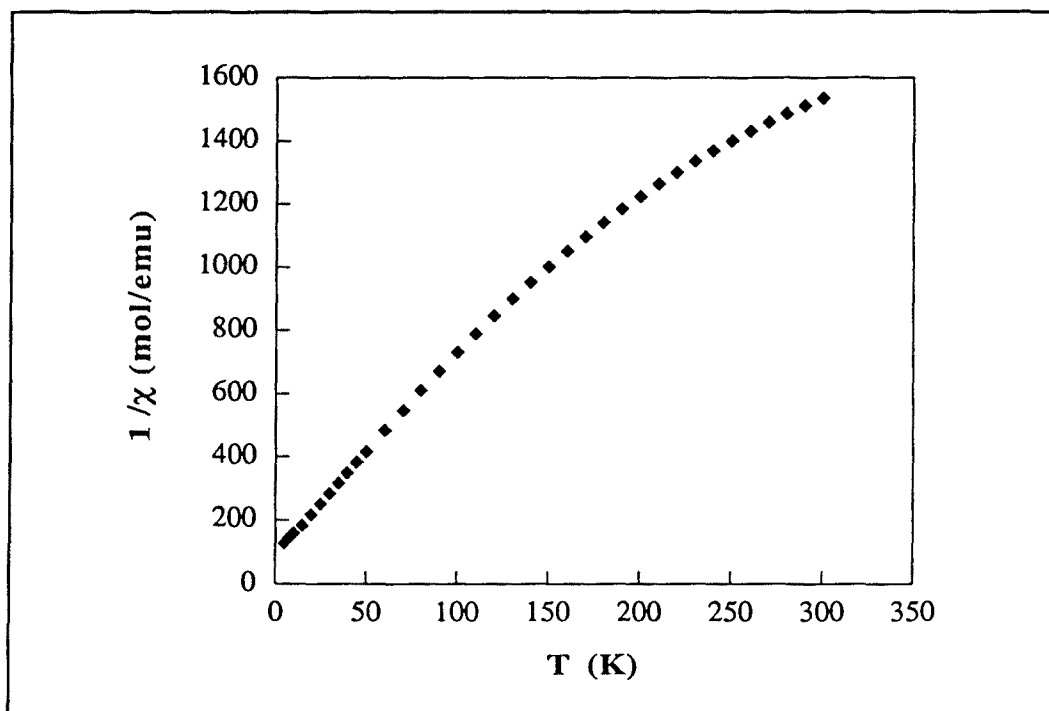


Figura F4.8. Representació de l'invers de la susceptibilitat magnètica de $\text{YSr}_2\text{Cu}_{2.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_{6.94 \pm 0.03}$ envers la temperatura.

Un tractament de $\text{YSr}_2\text{Cu}_{2.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_{6.94 \pm 0.03}$ sota flux d'oxigen a 500°C durant 48 hores amb un refredament fins a temperatura ambient a 30°C/h provoca un augment del contingut d'oxigen fins 7.06 ± 0.03 i el compost es torna superconductor amb una fracció de fase superconductora del 80%. La corba de susceptibilitat magnètica respecte la temperatura refredant tant en presència com en absència de camp magnètic aplicat es mostra a la Figura F4.9. Un augment del temps de tractament d'oxigenació no provoca canvis en el valor del contingut en oxigen.

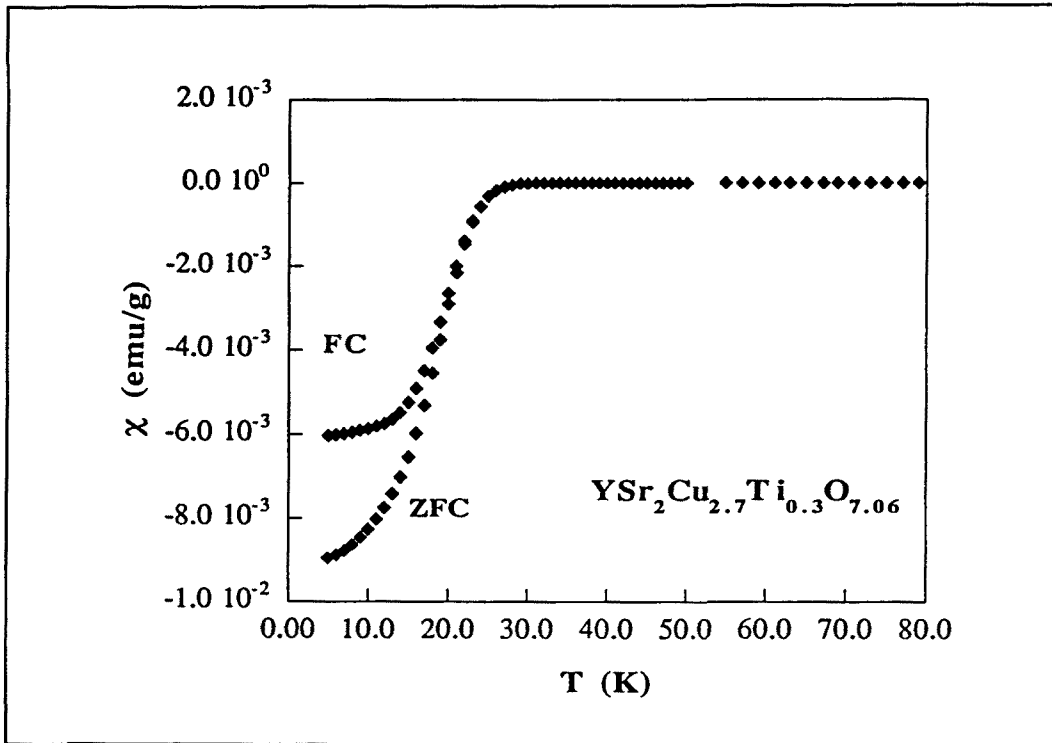


Figura F4.9. Resultat de la mesura de la susceptibilitat magnètica de $\text{YSr}_2\text{Cu}_{2.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_{7.06 \pm 0.03}$ refredant la mostra tant en presència com en absència de camp magnètic aplicat (Field Cooling i Zero Field Cooling respectivament). El valor de la susceptibilitat magnètica a 5K quan el refredament es fa en absència de camp magnètic aplicat (Zero Field Cooling) permet el càlcul d'una fracció Meissner del 80%.

Les condicions experimentals descrites a la bibliografia per a l'obtenció de $\text{YSr}_2\text{Cu}_{2.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_{8.8}$ pur són similars a les determinades en aquest treball. Pel que fa als valors de la temperatura crítica, en el cas de mostres oxigenades a pressió atmosfèrica es donen valors similars i també continguts en oxigen semblants; però amb fraccions de fase superconductora sensiblement inferiors, de l'ordre del 25% (142). Den et al. efectuen també assaigs d'oxigenació a 400 atm d'oxigen, augmentant així tant el contingut en oxigen com la temperatura crítica que arriba a ésser de 58K, comparable a la de $\text{YSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ obtingut a alta pressió (143). De fet, aquest òxid només pot obtenir-se si la síntesi té lloc sota alta pressió, i és precisament aquest el fet que ha motivat una intensa recerca per tal d'intentar estabilitzar la seva estructura a pressió atmosfèrica. L'estratègia s'ha basat en tots els casos en la substitució parcial del coure per un altre ió, sovint de radi iònic menor; car s'associa la inestabilitat de l'estructura al fet que la mida de la "xarxa" d'ions Y(III) i Sr(II) és lleugerament petita per a ésser compatible amb l'estructura si només conté coure, car hi hauria

repulsió entre les cadenes Cu-O i els plans CuO_2 (144). La substitució parcial del coure per altres ions de mida menor ($\text{YSr}_2\text{Cu}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{8.5}$) donaria lloc a una compressió que faria possible la compatibilitat estructural; mentre que la substitució parcial del Cu(II) per ions de càrrega superior minimitzaria una mica la repulsió entre els plans CuO_2 i les cadenes; essent tots dos factors que afavoririen l'existència de la fase. Una revisió bibliogràfica revela nombrosos assaigs d'obtenció de $\text{YSr}_2\text{Cu}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{8.5}$ per a diferents valors de x i amb tota mena de metalls ben diferents en mida i càrrega com ara elements de transició (141, 142, 145-150), Li (141), B (151), Al (141, 145, 146), Se (152), Ge (141), Pb (145, 146) i Ga (141, 146, 153). La majoria són superconductors, tot i que les temperatures crítiques més elevades s'obtenen en el cas de $\text{YSr}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Mo}_x\text{O}_{7.5}$ $\text{M}=\text{Mo}$ $x=0.2, 0.3$ (141, 147, 150) que oxigenat sota 400 atm d'oxigen i en el cas de $x=0.2$ dona lloc a una temperatura crítica de 71K (141). La caracterització aprofundida dels composts ha estat realitzada només en alguns casos, però sembla existir un acord generalitzat en què els ions M, per a valors petits de x en $\text{YSr}_2\text{Cu}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{8.5}$, es situen gairebé sempre en les posicions de Cu(1) (cadenes Cu-O), excepte en el cas de $\text{M}=\text{Ni}, \text{Zn}$, que semblen situar-se en les posicions de Cu(2) (plans CuO_2) i de $\text{M}=\text{Li}$, que sembla desordenar-se. La substitució total dels ions Cu(1) per a donar lloc a $\text{YSr}_2\text{Cu}_2\text{MO}_{7.5}$ és possible només en alguns casos com ara $\text{M}=\text{Fe}$ (141, 146, 148, 149), $\text{M}=\text{Al}$ (141, 145, 146, 154), $\text{M}=\text{Ga}$ (141, 146, 153, 155-158) i $\text{M}=\text{Co}$ (141, 145, 156, 157, 159-161). L'estructura de tots aquests composts és similar a la mostrada a la Figura F4.1 (a), però en alguns casos com ara $\text{M}=\text{Al}, \text{Ga}$ o bé Co l'ió M presenta coordinació tetraèdrica en lloc d'octaèdrica. De tots aquests només $\text{YSr}_2\text{Cu}_2\text{GaO}_7$ ha donat lloc a un compost superconductor en dopar-lo adequadament i oxigenar-lo sota pressions d'oxigen moderades (200 atm a 910°C) $\text{Y}_{0.80}\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{GaO}_7$ (158).

4.4 CONCLUSIÓ

Així doncs, com a conclusió d'aquest capítol recordarem que cap dels assaigs d'obtenció de $\text{Ln}_{1+x}\text{A}'_{2-x}\text{Cu}_2\text{TiO}_{8.5}$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Y}$; $\text{A}'=\text{Ba}, \text{Sr}$; $0 \leq x \leq 1$) en diferents condicions no ha donat lloc a l'obtenció de fases pures. Aquests òxids, que previsiblement tindrien una estructura com la representada a la Figura F4.1(a), semblen difícils d'obtenir en alguns casos perquè contindrien coure en un estat d'oxidació superior a dos. Ara bé, de l'observació que fins i tot les composicions nominals amb coure(II) donen lloc a l'obtenció de barreges on la fase majoritària és $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ se'n desprèn que la gran estabilitat d'aquesta darrera estructura podria tenir també un paper important a l'hora de dificultar

l'obtenció de $\text{Ln}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_2\text{TiO}_{8.5}$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}$). De fet, els assaigs amb itri (lantànid pel qual l'estructura $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ no és estable) donen resultats qualitativament diferents dels obtinguts amb els altres lantànids; i els assaigs d'obtenció de fases contenint itri i estronci (ambdós ions de mida petita) han permès l'obtenció de $\text{YSr}_2\text{Cu}_{2.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_{7.06}$, que presenta un comportament superconductor amb una temperatura crítica de 26K i un 80% de fase superconductora.

EL PLANTEJAMENT DE L'ESTRATÈGIA D'INDUCCIÓ DE BIDIMENSIONALITAT EN ÒXIDS MIXTES DE COBRE I TITANI

Aquest capítol descriu la síntesi i caracterització de la nova família d'òxids laminars $Ln_2Ba_2Cu_2Ti_2O_{11}$ ($Ln = La, Nd, Eu, Tb$). Aquesta sèrie representa l'evolució de l'objectiu principal d'aquesta tesi doctoral: l'obtenció d'un nou òxid amb estructura de tipus perovskita ABO_3 i que, a més, presenti un centre d'oxidació diferent de la cobaltita i altres tipus de centres d'oxidació. L'estructura d'aquesta família d'òxids es va estudiar de la manera bidimensionalitzada en Ln_2CuTiO_7 basada en criteris cristal·logràfics. El cas de La_2CuTiO_7 descrit al Capítol 3, és una perovskita tridimensional i presenta el centre i els altres centres d'oxidació en posicions octaèdriques de la xarxa. La introducció de vacants d'oxigen a les posicions octaèdriques, genera entorns de coordinació diferents que són ocupats selectivament pels diferents cations formant així una estructura ordenada. Al Capítol 4 d'aquesta tesi s'han descrit nombrosos exemples de perovskites deficientes en oxigen i s'ha estudiat de les que els vacants adopten algun tipus d'ordre. Aquesta caracterització de les perovskites deficientes en oxigen ha permès establir una estratègia basada en la inducció de bidimensionalitat amb criteris cristal·logràfics i químicament raonable.

La introducció de vacants d'oxigen s'ha fet a través mitjançant la substitució d'un dels ions $LaTiO_7$ de La_2CuTiO_7 per un $LaTiO_6$, tal com s'representa a la Figura 5.1. Aquesta substitució fa que el grup $LaTiO_6$ de l'estructura es mantingui als nivells d'oxidació de tots els ions Ti^{4+} i Cu^{2+} i que les condicions de síntesi no siguin tan exigents. Aquesta vacants generen dos tipus de coordinació diferents, un octaèdric i l'altre de tipus de base quadrada, i, respectivament, es troben al centre i al vèrtex respectivament.

L'existència d'ordre o desordre de les vacants d'oxigen en la perovskita $Ln_2Ba_2Cu_2Ti_2O_{11}$ ha estat estudiada i s'ha demostrat que, a més de la possibilitat, sempre present, de tenir un ordre de les vacants, també és possible que les vacants d'oxigen mantinguin diferents tipus de coordinació.

En aquest capítol es descriu i intenta explicar els resultats obtinguts amb la inducció de bidimensionalitat en òxids laminars de tipus perovskita deficientes en oxigen.

5.1 PLANTEJAMENT DE L'ESTRATÈGIA D'INDUCCIÓ DE BIDIMENSIONALITAT EN ÒXIDS MIXTES DE COURE I TITANI

Aquest capítol descriu la síntesi i caracterització de la nova família d'òxids laminars $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Tb}$). Aquesta síntesi representa l'assoliment de l'objectiu principal d'aquesta tesi doctoral: l'obtenció d'un nou òxid amb estructura de tipus purament perovskita i que contingués el coure i el titani ordenats en diferents posicions cristal·logràfiques. L'estructura d'aquesta família d'òxids és el resultat de la inducció de bidimensionalitat en $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$ basada en criteris cristal·loquímics. L'òxid $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$, descrit al Capítol 3, és una perovskita tridimensional i presenta el coure i el titani desordenats en les posicions octaèdriques de la xarxa. La introducció de vacants d'oxigen, mitjançant una substitució catiònica adient, genera entorns de coordinació diferents que són ocupats selectivament pels diferents cations formant així una estructura ordenada. Al Capítol 1 d'aquesta memòria s'han descrit nombrosos exemples de perovskites deficientes en oxigen, en la majoria de les quals les vacants adopten algun tipus d'ordre. Aquesta característica feia que l'estratègia emprada per a la inducció de bidimensionalitat semblés doncs plausible i químicament raonable.

La inducció de vacants d'oxigen s'ha dut a terme mitjançant la substitució d'un dels ions La(III) de $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$ per un ió Ba(II) , tal com s'esquematitza a la Figura F5.1. Aquesta substitució fa que es generin vacants d'oxigen dins l'estructura si es mantenen els estats d'oxidació de tots els altres ions, fet força probable car les condicions de síntesi no canvien. Aquestes vacants generarien dos entorns de coordinació diferents, un octaèdric i l'altre de piràmide de base quadrada on, previsiblement es situarien el titani i el coure respectivament.

L'existència d'ordre o desordre de les vacants seria una qüestió a part. Efectivament, amb una estequiometria $\text{LaBaCuTiO}_{5,5}$ podem pensar en nombrosos esquemes d'ordre de les vacants, a més de la possibilitat, sempre present, de llur distribució desordenada (veure Figura 5.1) sempre mantenint diferents entorns de coordinació.

En aquest capítol es descriu i intenta explicar els resultats obtinguts amb la inducció de vacants d'oxigen en perovskites complexes de coure i titani.

U3
Universitat Autònoma de Barcelona
95

Biblioteca General
E-08193
08193 Bellaterra (Barcelona) 2014

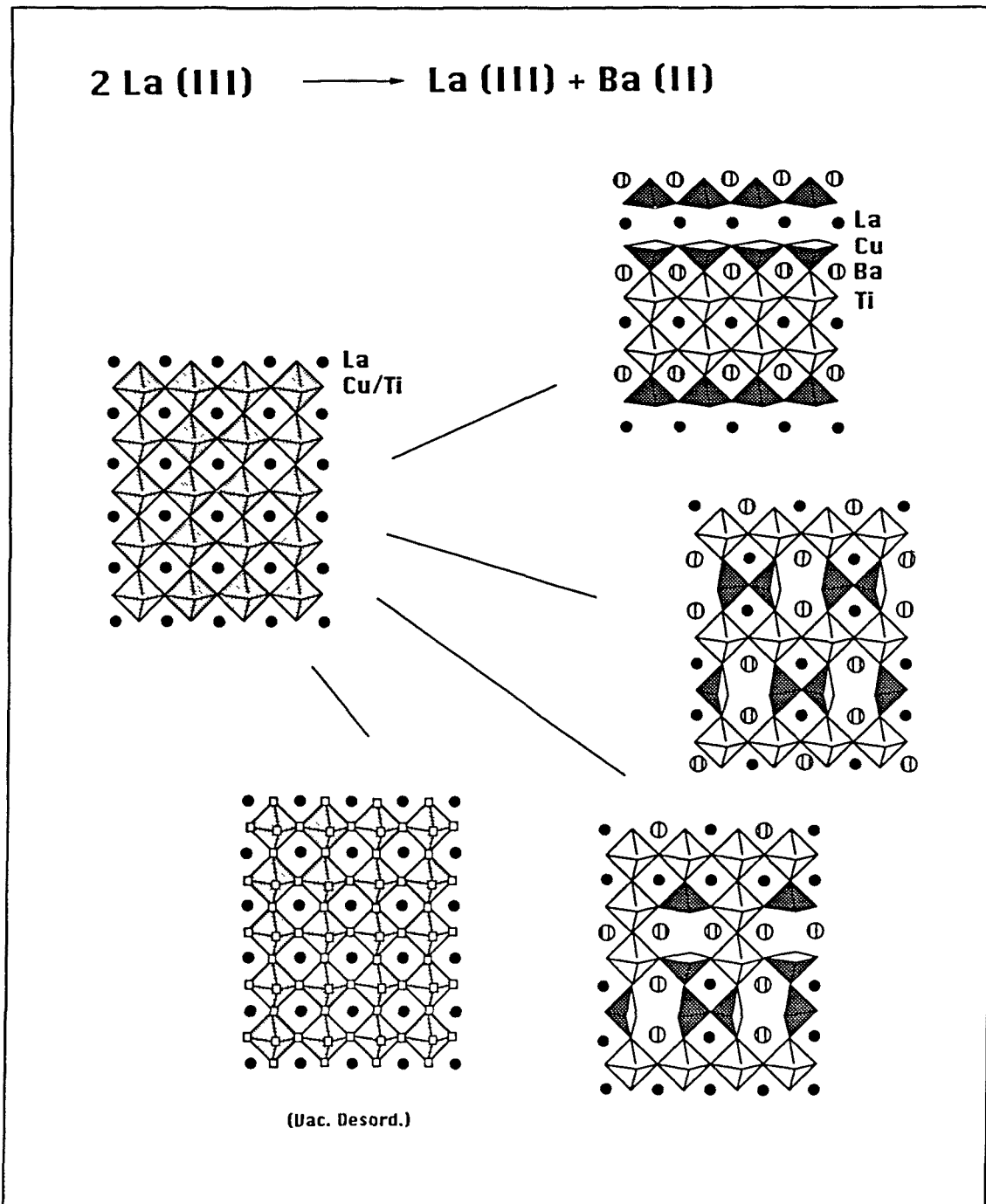


Figura F5.1. Diferents estructures hipotètiques que podrien resultar de la substitució d'un ió La(III) per un ió Ba(II) en $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$ que provoca l'existència de vacants d'oxigen en l'estructura.

En el transcurs d'aquest treball hom descriurà també la síntesi de mostres de composició nominal $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuTiO}_{6-\delta}$, que representarien composicions intermèdies entre les representades a la Figura F5.1 i que ens han permès de determinar el marge d'estabilitat aproximat de l'estructura $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$ i també de la de l'òxid $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$.

Al llarg del període de realització del treball de recerca que recull aquesta memòria i amb anterioritat a la publicació dels nostres treballs s'ha publicat un article referent a un altre òxid amb aquesta estructura $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Sn}_2\text{O}_{11}$ (128), que presenta el coure i l'estany ordenats en les posicions de piràmide de base quadrada i octaèdrica, respectivament. El sistema Cu-Sn presenta però un comportament diferent al Cu-Ti, car la corresponent perovskita tridimensional $\text{La}_2\text{CuSnO}_6$ presenta ja el coure i el titani ordenats en capes alternes d'octaedres (162, 163), i és, de fet, l'única perovskita mixta $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$ en presentar aquest tipus d'ordre. Així doncs, l'obtenció de la família d'òxids $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ presenta un interès addicional car implica també la inducció d'ordre en el sistema. Tot i ésser un camp nou fa quatre anys, la síntesi de nous òxids mixtes de coure i titani ha avançat força paral·lelament a la realització del treball que recull aquesta memòria. A més de la recerca duta a terme sobre $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$, ja comentada al Capítol 3, s'han obtingut altres òxids mixtes. Pel que fa la família d'òxids $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$, a més dels membres sintetitzats al nostre laboratori ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Tb}$) (134, 164-166) s'ha descrit també $\text{Gd}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ (167) i altres membres contenint alhora titani i estany (168). D'altra banda, i en l'etapa final de redacció d'aquest treball, ha aparegut una publicació que descriu la síntesi d'òxids anàlegs amb dos lantànids diferents en la mateixa estructura, concretament $\text{LnLn}'_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ ($\text{LnLn}' = \text{LaY}, \text{LaHo}, \text{LaEr}, \text{NdY}$) (169). També s'han sintetitzat darrerament altres composts relacionats però que no contenen només capes de tipus perovskita sinó també de tipus NaCl com ara $\text{Gd}_2\text{CaBa}_2\text{Ti}_2\text{Cu}_2\text{O}_{12}$ (170) o bé fluorita $(\text{Gd}_{2-x}\text{Ce}_x(\text{Ba}_2\text{Gd})\text{Ti}_2\text{Cu}_2\text{O}_{13})$ (171, 172). L'estructura d'aquests òxids en comparació amb la de la família 2222 ($\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$) es mostra a la Figura F5.2.

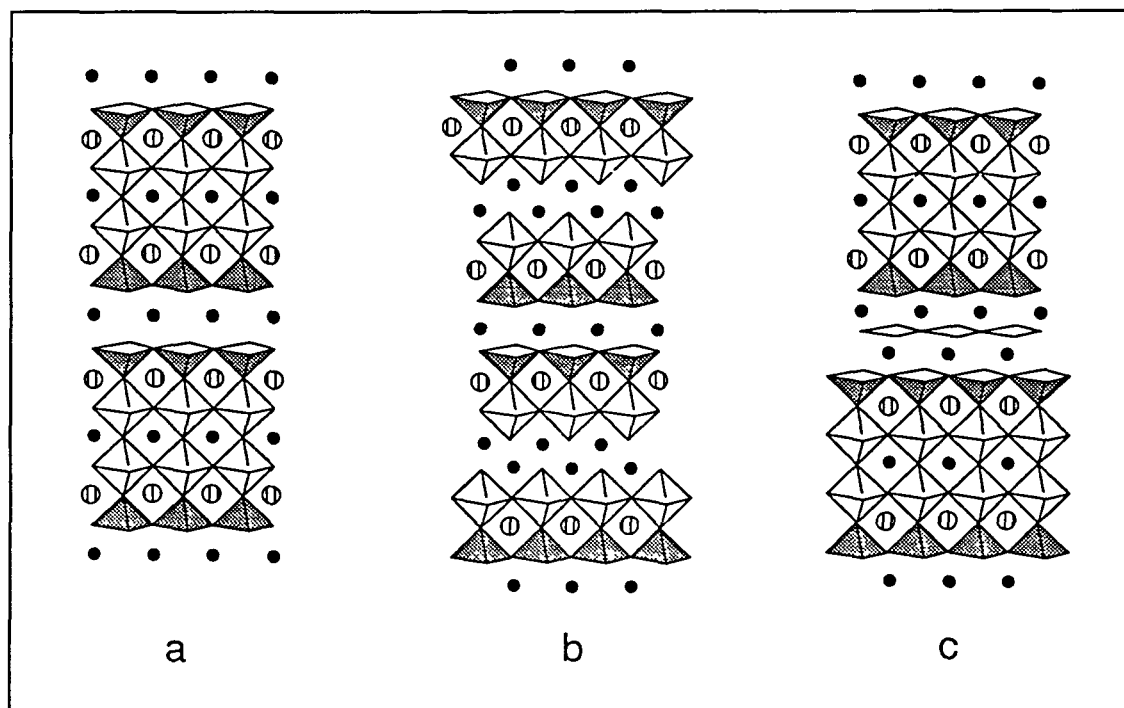


Figura F5.2. Estructura de (a) $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$, que conté capes exclusivament de tipus perovskita i d'òxids relacionats que contenen també capes de tipus NaCl ((b) $\text{Gd}_2\text{CaBa}_2\text{Ti}_2\text{Cu}_2\text{O}_{12}$) o bé fluorita ((c) $\text{Gd}_{2-x}\text{Ce}_x(\text{Ba}_2\text{Gd})\text{Ti}_2\text{Cu}_2\text{O}_{13}$).

Aquest capítol descriu la síntesi i l'estudi de la família d'òxids $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Tb}$). El fet que l'estructura presenti el coure i el titani ordenats de manera que hi ha "plans" CuO_2 , com en l'estructura dels superconductors d'alta temperatura fa pensar en la possibilitat d'induir-hi superconductivitat mitjançant un dopatge adient. La descripció dels esquemes de dopatge assajats i els resultats obtinguts es durà a terme en el capítol següent, descrivint-se en aquest només el treball realitzat en els òxids sense dopar.

5.2 SÍNTESI DE $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$

En la primera part d'aquest capítol es descriuran els resultats dels diferents procediments de síntesi assajats. No obstant, serà inevitable esmentar i avançar alguns dels resultats de l'anàlisi i caracterització de les mostres per a una major comprensió integral del treball i les seves implicacions.

Tal i com s'havia fet en el cas de $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$, la síntesi s'aquests òxids s'ha realitzat tant mitjançant el mètode ceràmic tradicional com emprant un procediment sol-gel. Els detalls d'ambdós tipus de síntesi s'han descrit ja al Capítol 2 i en aquest apartat en revisarem només les condicions generals i estudis addicionals de síntesi realitzats sota diferents condicions.

En aquest apartat es descriu també la síntesi de mostres de composició nominal intermèdia entre $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$ i $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ per tal d'estudiar breuement l'efecte de la progressiva incorporació de bari en aquesta estructura.

5.2.1 De $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$ a $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$: Síntesi de mostres de composició nominal $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuTiO}_{6-\delta}$

La composició nominal $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuTiO}_{6-\delta}$ per a valors de x entre 0 i 1 representa tot un seguit de situacions intermitges entre les dues estructures representades a la Figura F5.1. Quan x és igual a zero, l'òxid és $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$, d'estructura tridimensional i amb el coure i el titani desordenats en els llocs octaèdrics de la xarxa. D'altra banda, per a x igual a 1 tenim $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$, que presenta una estructura bidimensional amb el coure i el titani ordenats. És precisament per aquesta gran diferència entre els extrems de la sèrie que l'estudi de les situacions intermitges és interessant. Hom ha realitzat la síntesi per a valors de $x = 0.05, 0.15, 0.25, 0.35, 0.45, 0.55, 0.65, 0.75$ i 0.85 . Els difractogrames dels productes obtinguts després de la síntesi a 1100°C en dues etapes de 24h amb una mòlta intermèdia es mostren a la Figura F5.3. Aquests difractogrames no es veuen modificats amb tractaments addicionals a la mateixa temperatura.

Veiem que, partint de $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$, amb $x=0$, el fet d'anar-hi introduint bari en lloc de lantà provoca l'aparició de petits pics d'impureza a 2θ entorn 31° , fet que indica un marge petit d'estabilitat de l'estructura envers aquesta substitució, car els pics s'observen ja per a $x=0.15$. D'altra banda, en augmentar una mica més la quantitat de bari, veiem com tant aquests pics d'impureza com els pics de superestructura de $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$ a 2θ 53° - 54° minven en intensitat i deixen d'observar-se per a valors de x superiors a 0.35. A partir d'aquí els difractogrames són gairebé idèntics i anàlegs al d'una perovskita cúbica, però també al de $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$, que presenta una superestructura $a_p \times a_p \times 4a_p$ que no pot detectar-se mitjançant difracció de raigs X, com es veurà més endavant.

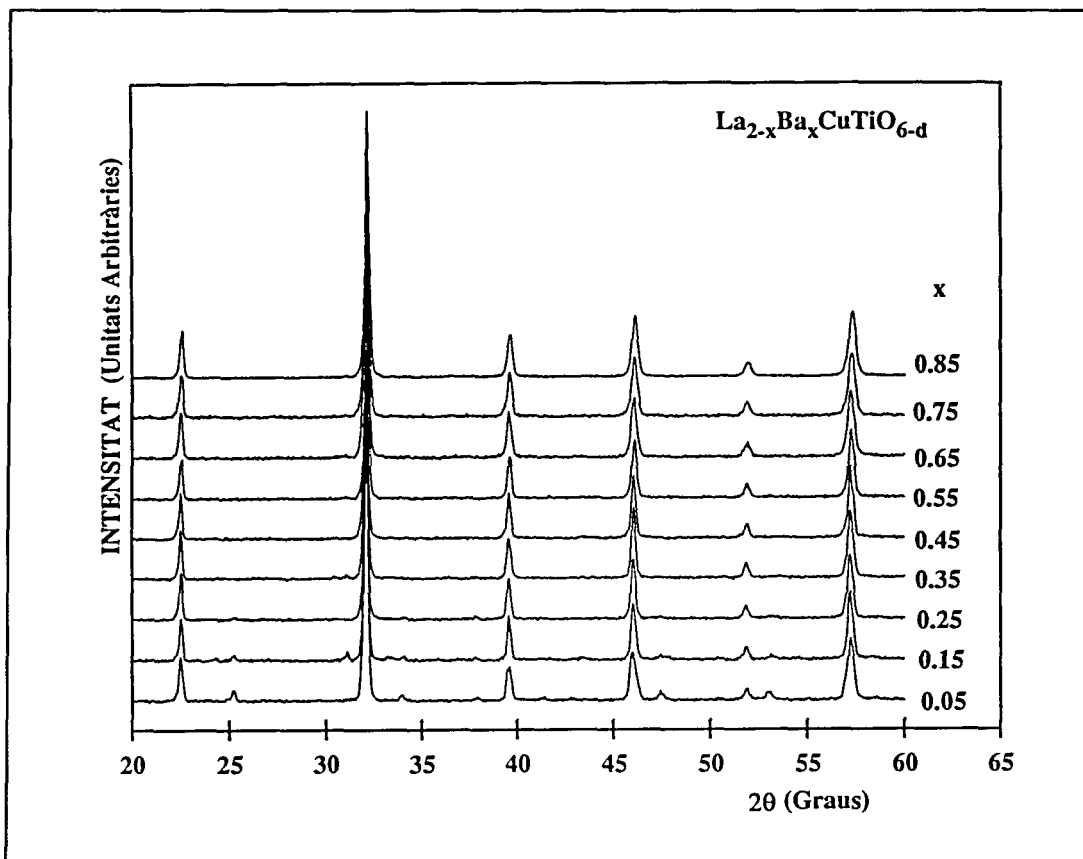


Figura F5.3. Difractograms dels productes de la síntesi a 1100°C de $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuTiO}_{6-d}$ per als valors de x assenyalats. Els extrems de la sèrie, que correspondrien a $x=0$ ($\text{La}_2\text{CuTiO}_6$) i $x=1$ ($\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$) no hi són representats.

Així doncs, i per tal de saber si la superestructura és ja present en les mostres $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuTiO}_{6-d}$ amb valors intermedis de x , hem realitzat difracció d'electrons sobre algunes de les mostres, concretament per a les corresponents a $x=0.05$, 0.15 , 0.75 i 0.85 . El resultat és que la introducció d'una petita quantitat de bari no sembla canviar gaire l'estructura, car per a $x=0.05$ i 0.15 els cristalls presenten majoritàriament diagrames de difracció d'electrons anàlegs als de $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$ tot i que s'observen alguns cristalls amb paràmetres de cel·la $a_p \times a_p \times a_p$. Aquest resultat és coincident amb el que s'observa mitjançant difracció de raigs X, perquè en aquestes mostres encara s'observen els pics de superestructura de $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$ i conseqüentment aquesta és l'estructura predominant. En canvi, per a valors alts de x , és a dir, composicions properes a $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$, la superestructura tetragonal sembla ésser més sensible a la variació de la composició. En efecte, per a $x=0.85$ s'observa l'existència de molts cristalls sense la superestructura $a_p \times a_p \times 4a_p$, que presenten una estructura pseudocúbica amb paràmetres de cel·la $a_p \times a_p \times a_p$.

D'altra banda, en els cristalls que sí que presenten la superestructura les reflexions són força difuses, característica que indica el desordre present en l'estructura. Per a $x=0.75$ ja no s'observa gairebé cap cristall amb la superestructura i els cristalls tenen paràmetres de cel·la $a_p \times a_p \times a_p$, fet que indica que el marge de dissolució sòlida és menor per a $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ que per a $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$.

Com a conclusió ens cal dir, doncs, que la introducció progressiva de bari (i per tant de vacants d'oxigen) dins l'estructura de $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$ dóna lloc primerament a una dissolució sòlida $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuTiO}_{6.8}$ que existiria entre $x=0$ i $x=0.35$ i que presentaria les vacants d'oxigen desordenades. Per a quantitats de bari més grans la fase majoritària seria una perovskita amb vacants d'oxigen desordenades i segurament també desordre La/Ba i Cu/Ti; mentre que en anar apropant-nos a valors de x elevats, les vacants i els cations s'anirien ordenant gradualment, arribant a tenir un compost ordenat i pur per a $x=1$.

5.2.2 Síntesi mitjançant el mètode ceràmic tradicional

La síntesi d'aquestes mostres s'ha realitzat partint dels òxids i els carbonats dels elements corresponents, i a 1100°C en dues etapes de 24h, molent el producte entre una i l'altra. Les velocitats d'escalfament i refredament han estat de $100^\circ\text{C}/\text{h}$. En alguns casos, que es descriuran específicament, s'han assajat també altres temperatures entre 900°C i 1200°C per tal de veure com afectava aquest factor el resultat de la síntesi. En el cas de $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$, que com es comentarà pot presentar força desordre estructural, s'han assajat diferents temps de reacció i diferents velocitats de refredament per tal de comprovar com afectaven aquests factors l'ordre dins l'estructura. Les condicions d'aquests assaigs es descriuran a l'apartat 5.4.6.

5.2.2.1 Influència de la temperatura i el temps d'escalfament en la síntesi de $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$

En aquest apartat es descriu l'efecte de la variació de la temperatura i el temps de reacció en els productes obtinguts en la síntesi de $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$. Aquest estudi ha permès d'una banda estudiar quin és el camí de reacció, identificant els productes intermedis en la síntesi, i d'altra la delimitació de l'extensió de la sèrie, car hem determinat que amb les condicions de síntesi emprades $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ pot obtenir-se només per a lantànids de mida igual o més gran que la del terbi (134).

Per tal d'estudiar el camí de reacció, la síntesi s'ha dut a terme d'una banda a temperatures diferents (900°C, 1000°C i 1100°C) i d'altra amb temps diferents a 1100°C, temperatura a la qual poden obtenir-se els òxids purs. El derivat de terbi s'ha sintetitzat només a 1100°C, i s'han realitzat també assaigs d'obtenció de la fase amb disprosi i itri.

Les reaccions realitzades a 900°C donen com a resultat una barreja de productes de partida i BaTiO₃, Ln₂CuO₄ i CuO. Els difractograms es mostren a la Figura F5.4. Dels productes presents en la mescla en deduïm que la reacció que té lloc és la següent:

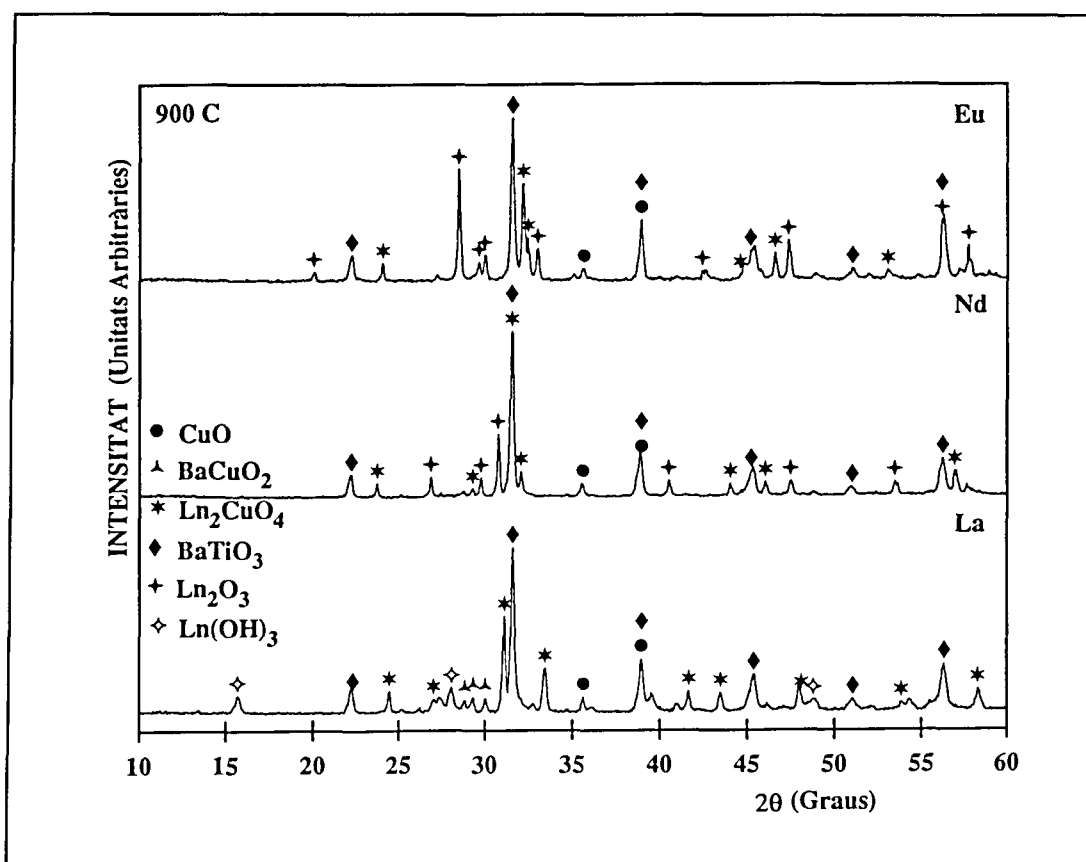
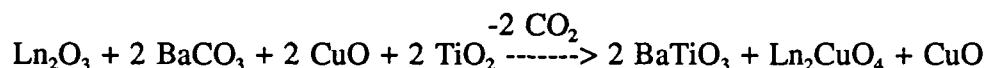


Figura F5.4. Difractograms del producte de la reacció a 900°C de les mostres de composició nominal Ln₂Ba₂Cu₂Ti₂O₁₁ (Ln= La, Nd i Eu).

Quan la reacció té lloc a 1000°C , el producte obtingut conté els òxids intermedis ja esmentats i una quantitat considerable de $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$. En el cas de l'òxid amb lantà, la reacció sembla avançar més a aquesta temperatura, essent ja $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ la fase majoritària mentre que per al mateix temps de tractament en el cas dels derivats amb neodimi i europi la proporció de $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ és molt menor. Els difractograms es mostren a la Figura F5.5.

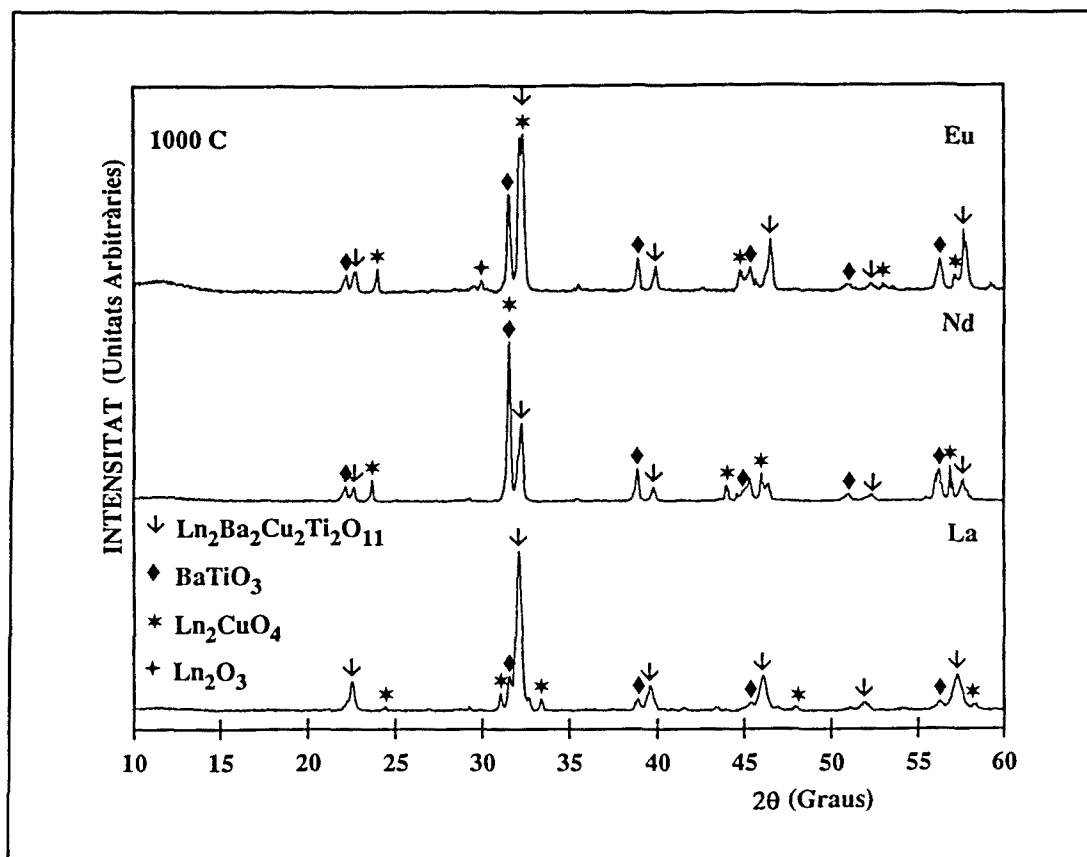
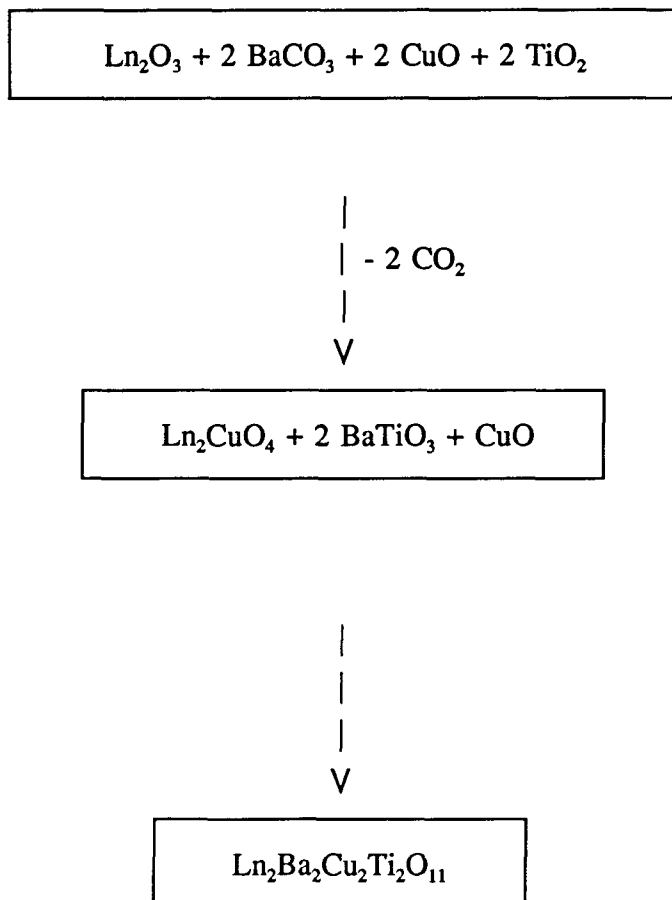


Figura F5.5. Difractograms del producte de la reacció a 1000°C de les mostres de composició nominal $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$ i Eu).

D'altra banda, a 1100°C s'obté la fase 2222 en estat pur, tot i que en alguns casos s'observa la presència de quantitats molt petites de BaTiO_3 i/o Ln_2CuO_4 per a $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$ i Eu . Els articles publicats descrivint la síntesi de $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Sn}_2\text{O}_{11}$ (128), $\text{Sm}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_{1.5}\text{Sn}_{0.5}\text{O}_{11}$ i $\text{Nd}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{TiSnO}_{11}$ (168) esmenten també la presència d'impureses de Ln_2CuO_4 i/o $\text{BaTiO}_3/\text{BaSnO}_3$ en el producte de la reacció. Això ens porta a creure que aquest camí de reacció és general per a tots els membres d'aquesta família de perovskites quàdruples contenint titani i/o estany. Sembla doncs que totes les perovskites quàdruples que

pertanyen a aquesta família tenen un camí de reacció comú en dues etapes, una primera de formació de Ln_2CuO_4 i BaMO_3 ($M = \text{Ti}, \text{Sn}$) a partir dels òxids i carbonats simples, i una segona de formació de la fase 2222 a partir dels òxids ternaris:



El camí de reacció és d'altra banda similar al de formació de $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$, descrit al Capítol 3. Aquests estudis semblen doncs indicar que la síntesi ceràmica a alta temperatura d'aquest tipus d'òxids complexos (que contenen tres o quatre metalls) no té lloc directament sinó a través de la formació d'òxids ternaris com a intermedis. La situació és similar a la que té lloc en el cas de $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$, una revisió dels estudis realitzats per diferents autors (173) indica que s'obtenen també com a intermedis els òxids ternaris BaCuO_2 i Ln_2CuO_4 o bé $\text{Ln}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ (depenent del lantànid). Així doncs, el sistema Ln-Ba-Cu-Ti/Sn-O s'assembla més en aquest aspecte al d'altres perovskites mixtes Ln-Ba-Cu-O que no pas al d'intercreixements de tipus Bi-Sr-Ca-Cu-O i similars, en els que directament s'obtenen ja òxids quaternaris (173).

La Figura F5.6 mostra els difractograms de raigs X de pols de $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ ($\text{Ln}=\text{La}$, Nd , Eu , Tb) obtinguts realitzant la síntesi a 1100°C en dues etapes de 24h. Tots quatre difractograms tenen un aspecte força semblant excepte pel grau de desdoblament dels pics, que augmenta en minvar el radi del lantànid; essent inexistent en el cas de $\text{Ln}=\text{La}$ i màxim en el cas de $\text{Ln}=\text{Tb}$. Això és degut a la diferència en el grau de distorsió tetragonal de cada un dels tres composts, que és màxima en el cas de $\text{Ln}=\text{Tb}$ i mínima (inapreciable) per a $\text{Ln}=\text{La}$.

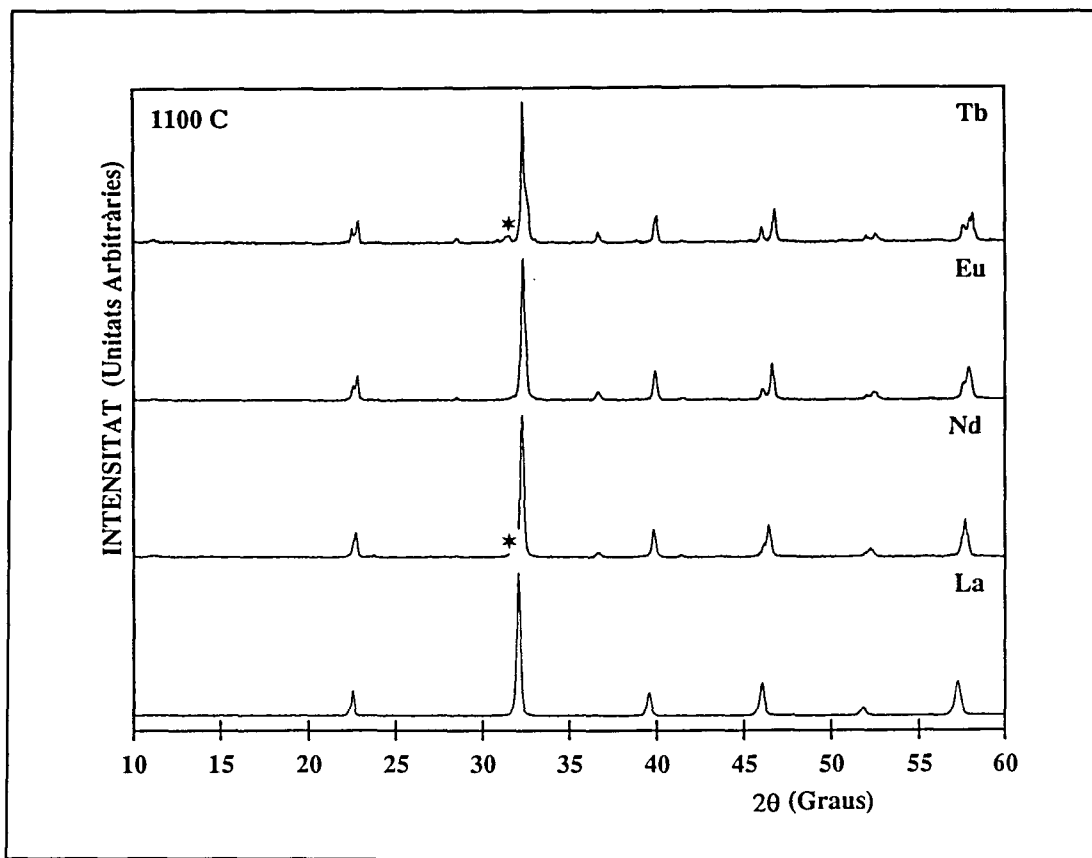


Figura F5.6. Difractograms de $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ ($\text{Ln}=\text{La}$, Nd , Eu i Tb) obtinguts a 1100°C .

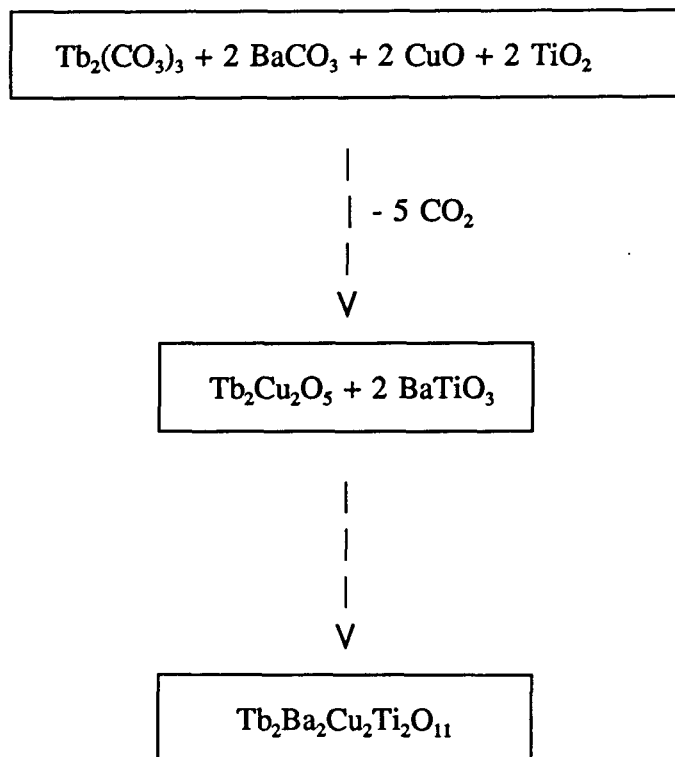
En el cas de $\text{Tb}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$, la fase 2222 s'obté a 1100°C pura, a excepció de petites quantitats de $\text{Tb}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ i BaTiO_3 , que resulten difícils d'eliminar de la mescla de reacció. D'altra banda, els intents de sintetitzar $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ ($\text{Ln}=\text{Dy}$, Y) a 1100°C donen lloc a barreges contenen majoritàriament $\text{Ln}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ i BaTiO_3 , juntament amb quantitats menors de $\text{Dy}_2\text{BaCuO}_5$ i Dy_2TiO_5 . Un augment de la temperatura de síntesi fins 1200°C només condueix a la fusió de la mostra.

La presència d'impureses difícils d'eliminar, característica general dels òxids pertanyents a aquesta família sintetitzats per diversos grups, podria ésser deguda a la proximitat de la temperatura de síntesi i la temperatura de fusió de la mescla de reacció. Aquest factor ha provocat problemes similars en altres òxids contenint coure com ara $\text{La}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{6+\delta}$. De tota manera, no sembla existir una fusió parcial de CuO , car l'anàlisi de l'estequiometria catiònica no mostra, dins de l'error experimental, defecte de coure respecte dels altres cations (apartat 5.3.1).

Pel que fa a la naturalesa de les impureses, en cas d'ésser presents, hom pot distingir dos grups:

- * Formació de $\text{Ln}_2\text{CuO}_4 + \text{BaTiO}_3$ per a $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$ o bé Eu .
- * Formació de $\text{Ln}_2\text{Cu}_2\text{O}_5 + \text{BaTiO}_3$ per a $\text{Ln} = \text{Tb}$.

La raó d'aquest canvi de comportament és el canvi en l'estabilitat dels òxids ternaris Ln-Cu-O . Diferents articles (174-178) descriuen la inestabilitat de l'estructura Ln_2CuO_4 enfront la $\text{Ln}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ per a lantànids de mida menor que el gadolini. D'altra banda, per a lantànids de mida gran, l'òxid $\text{Ln}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ pot existir (179-182) però el seu marge d'estabilitat és molt estret, fet que fa que s'obtingui l'estructura Ln_2CuO_4 en lloc de la $\text{Ln}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ amb les condicions de síntesi emprades. L'estabilitat termodinàmica de l'òxid $\text{Ln}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ augmenta en minvar el radi del lantànid (183); i no descomposa fins temperatures elevades, com ara 1280°C en el cas de $\text{Dy}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$. D'aquest fet se'n dedueix que la impossibilitat d'obtenir la fase 2222 amb lantànids de mida menor que el terbi és deguda a la combinació d'aquest factor amb el fet que l'estructura tipus 2222 deu ésser menys estable a mesura que minva el radi del lantànid, car els nombres de coordinació dels ions lantànid en aquesta estructura són vuit i dotze; essent la posició amb nombre de coordinació dotze massa gran per a ésser ocupada per lantànids molt petits. El marge d'estabilitat de la sèrie $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ seria doncs per a lantànids entre el lantà i el terbi. En el cas del terbi, que és el lantànid menor per al qual pot obtenir-se $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ sota condicions de síntesi ordinàries, el camí de reacció seria doncs el següent:



En el cas de l'itri, el disprosi i en general lantànids de mida inferior a la del terbi, només tindria lloc la primera etapa d'aquest camí de reacció, car a les temperatures a les que descomposaria l'òxid $\text{Ln}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$, la mescla de reacció ja ha fos.

S'ha efectuat també un estudi de la influència del temps de reacció en la síntesi de $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}$). A la Figura F5.7 es mostren els difractograms dels productes obtinguts de les síntesi a 1100°C durant 2h per a $\text{Ln} = \text{La}$ i 6h per a $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}$. D'aquests difractograms se'n dedueix que després de només 2h a 1100°C , l'òxid $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ és ja clarament la fase majoritària i La_2CuO_4 i BaTiO_4 són presents en només una quantitat molt petita. Després de 6h la reacció és ja completa en el cas del lantà mentre que per al cas del neodimi i l'europi encara s'observen quantitats apreciables de Ln_2CuO_4 i BaTiO_3 .

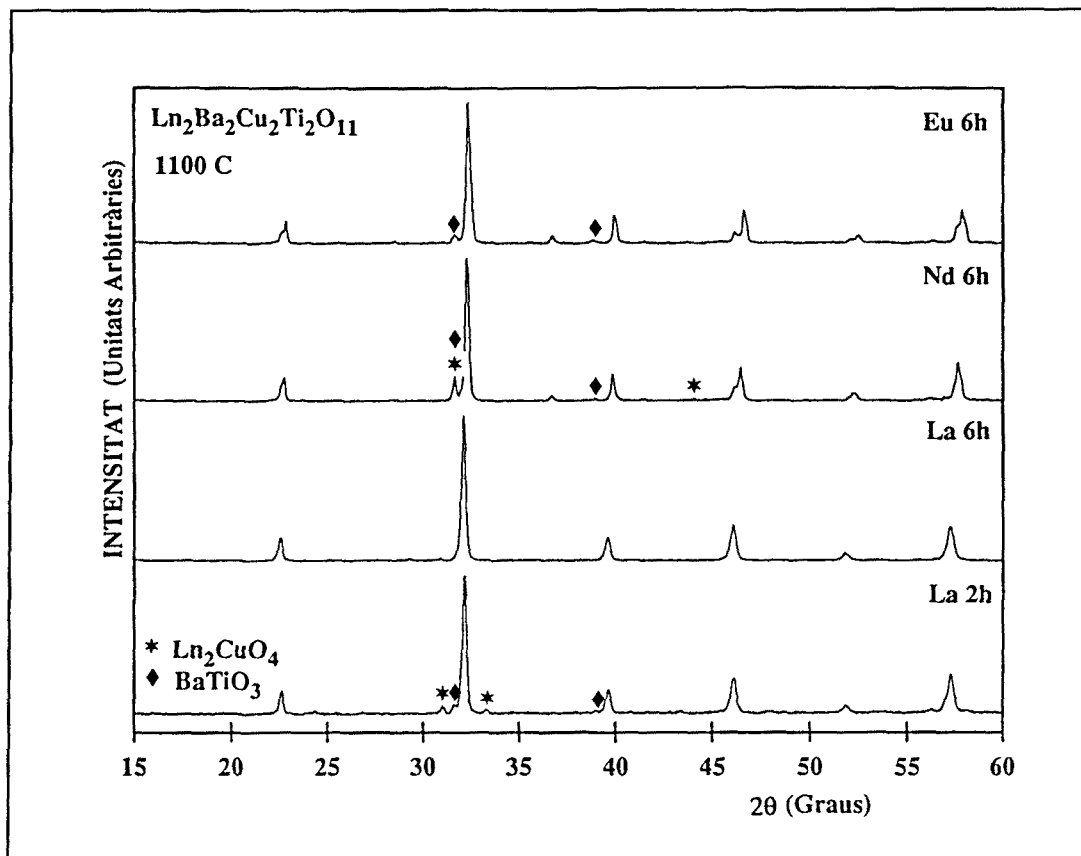


Figura F5.7. Difractogrames del producte de la reacció a 1100°C de les mostres de composició nominal $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$ i Eu) durant els períodes de temps assenyalats.

5.2.3 Síntesi mitjançant un mètode sol-gel

Hom ha dut a terme també la síntesi de $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ a baixa temperatura emprant un mètode sol-gel (184). La síntesi es realitza de manera similar a la de $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$, i tal com s'ha descrit amb detall al Capítol 2. En aquest cas partim de dues dissolucions diferents: l'una, de color blau, de $\text{Ti}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_4$ i els nitrats de coure i lantà en la relació estequiomètrica adient en 1-propanol; i l'altra, incolora, de carbonat o bé acetat de bari en acid acètic 17 M. Totes dues dissolucions es barregen observant-se un procés de gel·lificació instantani, a diferència del que succeïa en la síntesi de $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$. D'una banda la presència dels ions acetat, amb gran habilitat per a actuar com a lligands bidentats i desplaçar un lligand alcòxid, ajuda a la formació de la xarxa del gel (185-188). D'una altra, i en el cas de síntesi sol-gel d'òxids ternaris contenint titani i altres metalls, s'ha postulat que la hidròlisi de l'alcòxid de titani en presència d'àcid acètic dóna lloc al gel de TiO_2 , en els porus del qual es situarien els altres cations metàl·lics (189), mecanisme que podria ser anàleg al del cas que ens ocupa.

El procediment seguit un cop obtingut el gel és el d'evaporar-lo a sequetat en un bany d'oli per tal d'obtenir un precursor sòlid per a la síntesi. Aquest producte, un cop obtingut, és microcristal·lí i de color blau turquesa. Els composts presents en aquest precursor no han pogut estar identificats a partir de les dades de difracció de raigs X i la base de dades JCPDS; però es tracta probablement d'una barreja d'acetats mixtes. En escalfar aquest precursor lentament ($50^\circ\text{C}/\text{h}$) al forn s'observa un desprendiment d'òxids de nitrogen que s'inicia entorn els 230°C . Un cop arribat aquest punt si la temperatura segueix augmentant té lloc una reacció violenta de piròlisi, a causa de la combustió de la part orgànica de la mostra. Reaccions de piròlisi similars han estat descrites en síntesi sol-gel d'altres òxids (189-192) i també en la síntesi de BaCuO_{2+x} partint dels nitrats de bari i coure (193). La piròlisi violenta pot però evitar-se tractant el precursor durant 8 hores a 230°C i augmentant la temperatura lentament a $50^\circ\text{C}/\text{h}$ fins la temperatura de síntesi. En el cas de $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ hem dut a terme assaigs de reacció del precursor a diferents temperatures. La Figura F5.8 mostra el precursor sol-gel inicialment (a) i després de sotmetre'l a successius tractaments tèrmics en etapes de 48 hores a cada temperatura sota flux d'oxigen, amb velocitats d'escalfament i refredament de $50^\circ\text{C}/\text{h}$ i $100^\circ\text{C}/\text{h}$ respectivament. Després d'un tractament a 500°C , el difractograma de la mostra és el representat a la Figura F5.8 (b), on s'observa la presència de BaCO_3 com a fase majoritària amb quantitats menors de CuO i de $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$. Amb tractaments successius a 550°C , 600°C i 650°C (c) el difractograma no canvia massa i les fases presents són les mateixes, tot i que s'observa un augment de la quantitat de $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ alhora que la proporció de BaCO_3 minva. En sotmetre la mostra a un tractament addicional a 700°C (d) ja només s'observen quantitats residuals de BaCO_3 i CuO al difractograma; i en dur a terme un últim tractament a 750°C l'òxid $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ s'obté ja pur (e). D'altra banda, en tractar el precursor directament a 750°C durant 48h després de l'etapa a 230°C s'obté un difractograma anàleg al de la Figura F5.8 (e).

De l'observació d'aquests difractogrames se'n desprèn doncs que la temperatura mínima per a la síntesi de $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ mitjançant aquest mètode és de 750°C . Aquesta temperatura és més alta que en el cas de $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$, possiblement a causa de la gran estabilitat de BaCO_3 , que no era present en el segon cas. De fet, les síntesi sol-gel de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ amb precursors que contenen carboni s'efectuen a temperatures superiors que quan el precursor no en conté, gràcies precisament a la dificultat de descomposar a temperatures baixes el BaCO_3 format (194-196). De tota manera, la síntesi sol-gel representa una disminució substancial de la temperatura de síntesi, car com ja s'ha vist en l'apartat anterior la síntesi ceràmica no s'assoleix per sota de 1100°C . D'altra banda, cal fer esment

d'una altra analogia entre les síntesi sol-gel de $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$ i $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$: l'absència d'òxids ternaris com a intermedis de reacció.

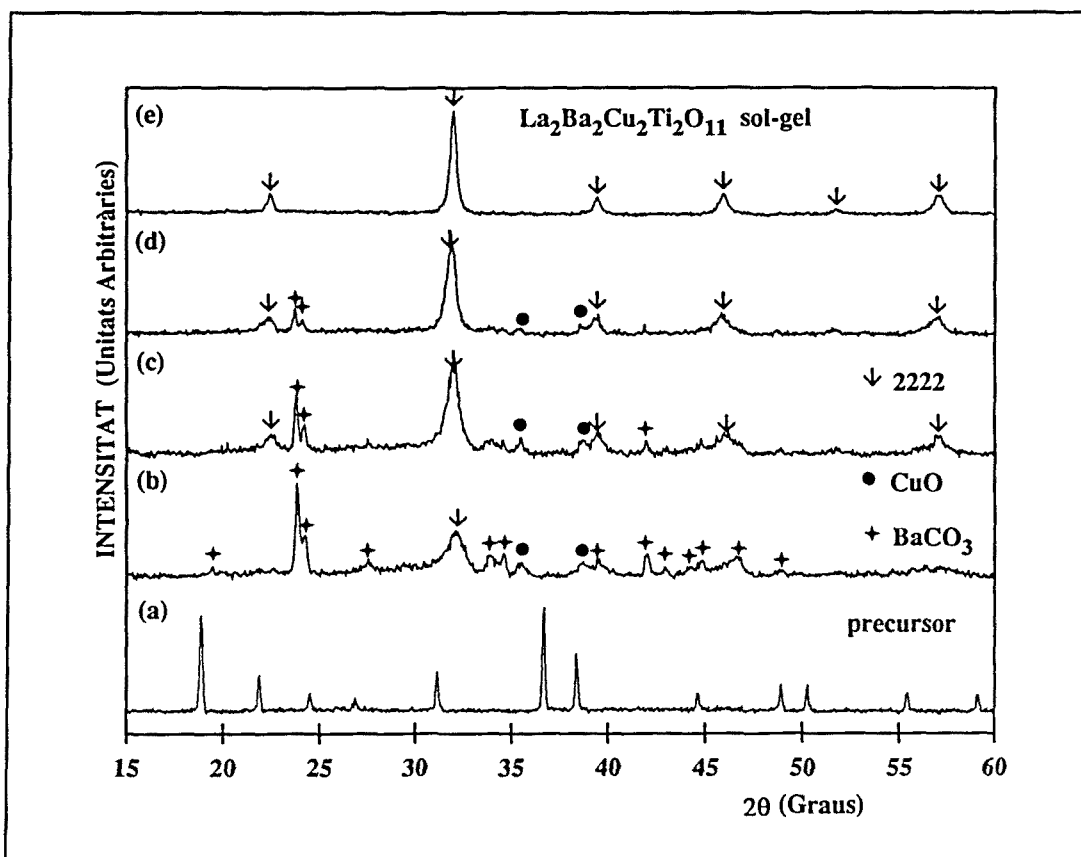


Figura F5.8. Diffractograms del precursor sol-gel inicialment (a) i després de tractar-lo a 500°C durant 48h (b), amb tractaments addicionals a 550°C , 600°C i 650°C també durant 48h (c); amb un altre tractament a 700°C durant 48h (d) i després d'un tractament final de 48h a 750°C (e).

Després de l'assoliment de la síntesi de $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ via sol-gel l'anàlisi iodomètrica mostrà que aquest presentava un contingut en oxigen superior al resultant de la síntesi ceràmica ($\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11+\delta}$ amb δ entorn 0.2, veure apartat 5.3.2.3). Així doncs es va decidir intentar síntesi anàlogues de $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11+\delta}$ ($\text{Ln}=\text{Nd}$, Eu i Tb). L'excés d'oxigen podria induir propietats interessants en aquests òxids, car implicaria segurament una oxidació formal del coure i un dopatge de tipus p que, en cas de deslocalització de les càrregues podria donar lloc a superconductivitat, anàlogament al que succeeix en $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$. Les síntesi s'han dut a terme sempre sota flux d'oxigen amb una etapa inicial de vuit hores a 225°C per tal d'evitar la piròlisi violenta i una segona etapa a 750°C de 72 h. En alguns casos s'han efectuat també recuits addicionals a la mateixa temperatura. Les velocitats

d'escalfament i refredament han estat de $50^\circ\text{C}/\text{h}$ i $100^\circ\text{C}/\text{h}$ respectivament. Els difractogrames dels productes obtinguts es mostren a la Figura F5.9, juntament amb el de $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11+\delta}$ obtingut en les mateixes condicions.

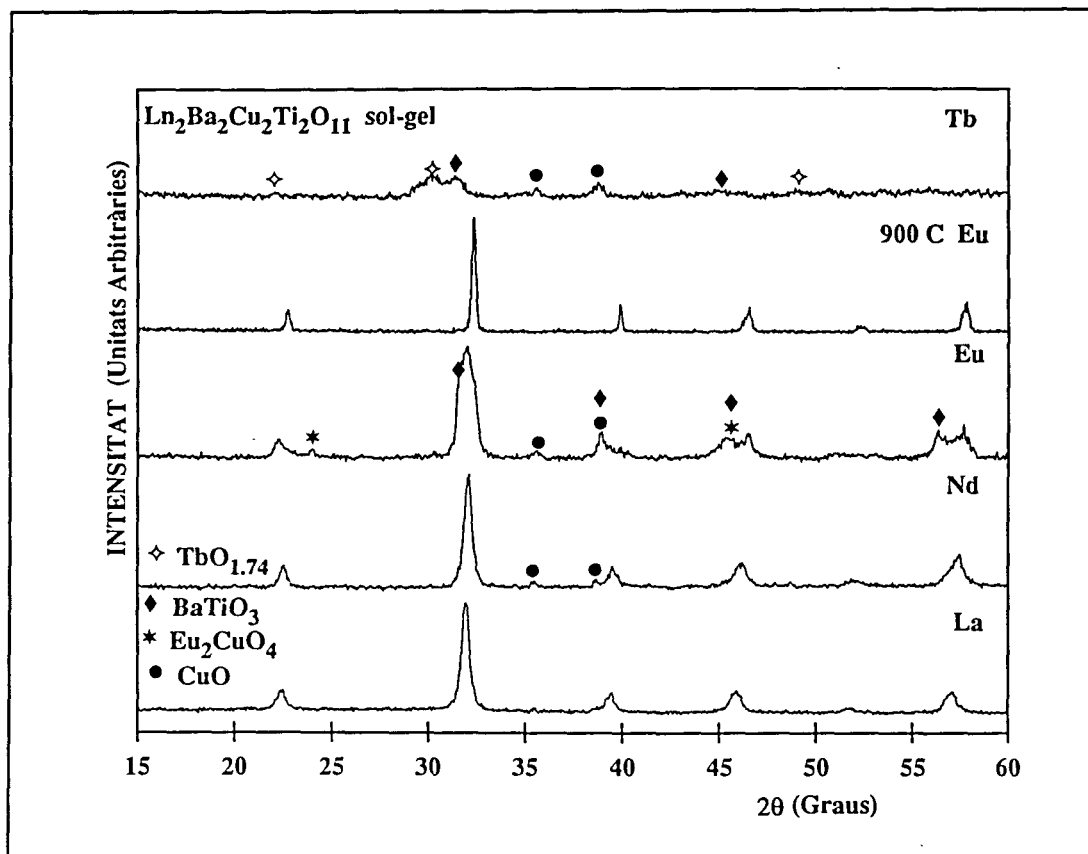


Figura F5.9. Difractogrames del producte de la síntesi de les mostres de composició nominal $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}$ i Tb) a 750°C i a partir d'un precursor sol-gel. En el cas de $\text{Ln} = \text{La}$ i Nd s'obté l'òxid $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11+\delta}$ pur, per a $\text{Ln} = \text{Eu}$ s'observen algunes impureses de BaTiO_3 i Eu_2CuO_4 que han desaparegut totalment després d'un recuit a 900°C ; i en el cas de $\text{Ln} = \text{Tb}$ només s'observa una barreja d'òxids, en la qual el terbi es troba en estat d'oxidació (IV) a causa de les condicions de síntesi fortament oxidants.

Veiem que $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11+\delta}$ només pot obtenir-se via sol-gel per a $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$ i Eu . De fet, l'òxid $\text{Eu}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11+\delta}$ no pot obtenir-se pur a 750°C i s'obtenen petites quantitats de BaTiO_3 i Eu_2CuO_4 com a impuresa. En realitzar diferents recuits a temperatures superiors s'observa com la quantitat d'impureses minva i els pics de difracció es fan més estrets, fins arribar a obtenir-lo pur a 900°C (veure Figura F5.9). Aquest fet podria ésser degut a que l'estructura 2222 es torna menys estable en minvar el radi del lantànid, car una de les posicions cristal·logràfiques que aquest ocupa té nombre de coordinació dotze. Aquesta major

inestabilitat a mesura que minva el radi del lantànid faria que l'òxid fos més difícil d'obtenir via sol-gel, és a dir, en condicions menys dràstiques que emprant la síntesi ceràmica tradicional i calguessin tractaments tèrmics a temperatures superiors per a la seva obtenció.

D'altra banda, per al cas del terbi a 750°C s'obté una barreja de $TbO_{1.81}$, $BaTiO_3$ i CuO com a resultat de la reacció. En aquest cas, l'efecte de la inestabilitat de l'estructura es veu aguditzat per l'estabilitat de l'estat d'oxidació +4 per al terbi (197) factor que és també el responsable de la no existència de $TbBa_2Cu_3O_{7.8}$, car en intentar sintetitzar-lo s'obté una barreja de $BaTbO_3$ i $BaCuO_2$ (198, 199). En el cas que ens ocupa, l'oxidació del terbi ha estat afavorida per les condicions especialment oxidants de la síntesi, que són degudes al desprendiment d'òxids de nitrogen. De fet, condicions de síntesi similars permeten l'obtenció de $BaCuO_{2.5}$ a 650°C, òxid en el qual l'estat d'oxidació del coure és +3 (110, 193); i que només pot obtenir-se de manera alternativa amb l'ús d'alta pressió d'oxigen (400 atm) i una temperatura similar (600°C) (108).

Mitjançant microscòpia electrònica de transmissió hem pogut determinar la mida de partícula de les mostres, que ha resultat ser majoritàriament d'entre 30 i 100nm, com es pot observar a les fotografies de la Figura F5.10. Mides de partícula similars han estat descrites per diferents autors en síntesi sota condicions semblants de $YBa_2Cu_3O_{7.8}$ (190) i òxids de calci i titani (189) o bé bari i titani (200, 201). Aquesta mida és sensiblement inferior a la que s'obté en el cas de la síntesi ceràmica que és superior als 800nm.

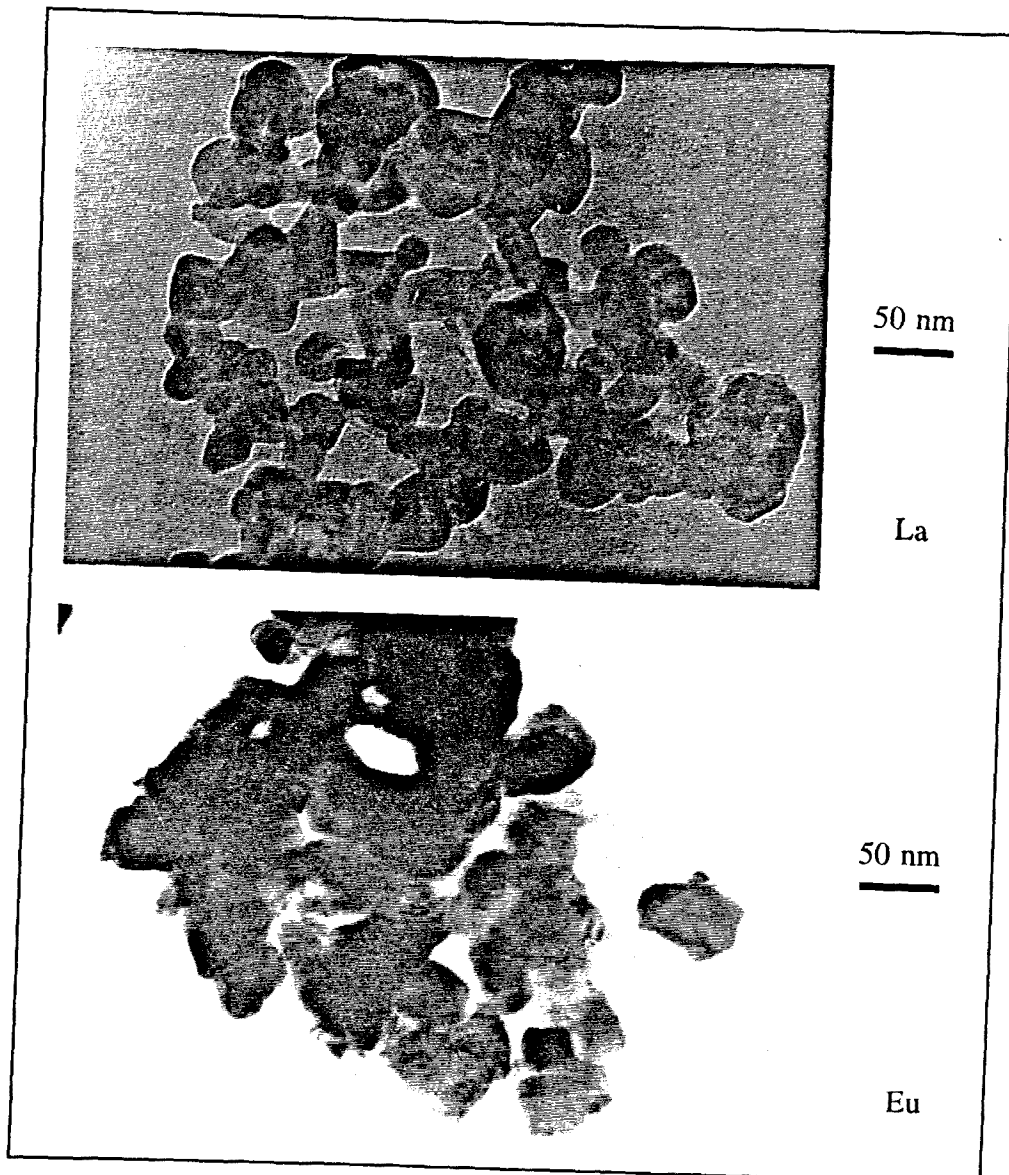


Figura F5.10. Imatges de microscòpia electrònica de transmissió de $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11+\delta}$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Eu}$) obtinguts via sol-gel, on pot observar-se la mida de partícula que és majoritàriament entre 30nm i 100nm.

Donada la petita mida de les partícules, la mida del feix és massa gran per a il·luminar-les individualment i només pot realitzar-se difracció d'electrons de pols d'agregats de partícules. Les fotografies que s'obtenen mostren clarament els anells corresponents a les reflexions d'una perovskita simple (veure Figura F5.11). Ara bé, l'existència de la superestructura tetragonal no pot afirmar-se, car alguns dels anells que s'observen amb intensitat molt feble podrien efectivament correspondre a reflexions de superestructura, però amb la precisió amb que pot mesurar-se el valor de d no pot afirmar-se; car en tots els casos hi ha reflexions d'una perovskita simple amb valors de d molt pròxims.

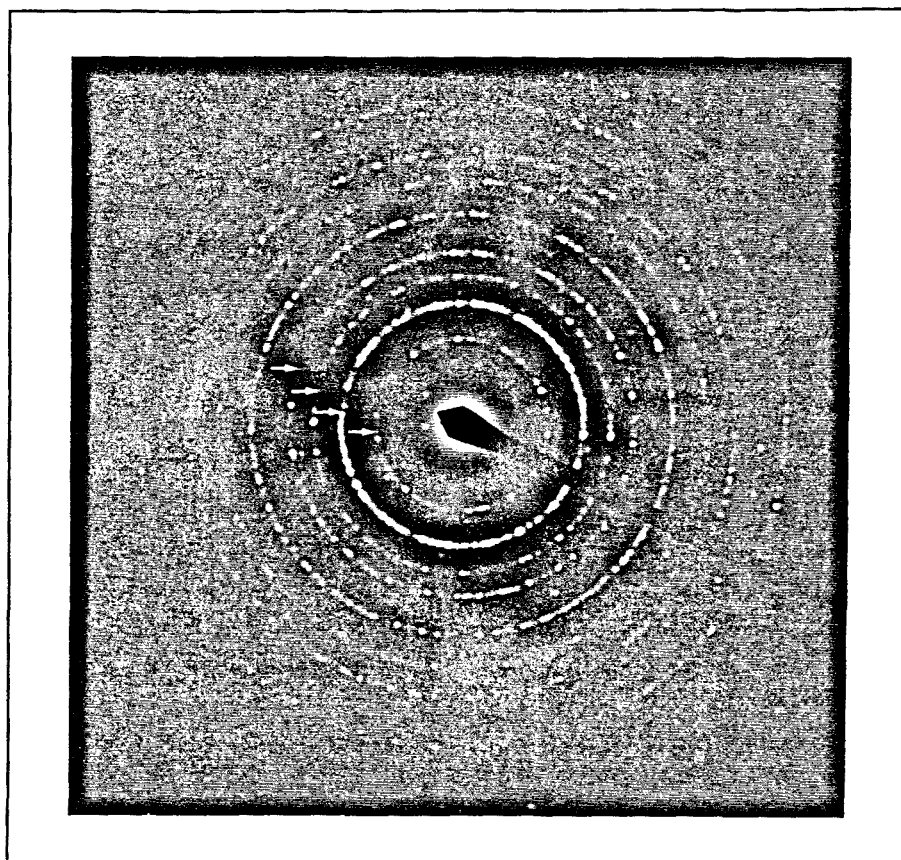


Figura F5.11. Fotografia de difracció d'electrons d'un agregat de partícules de $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11.2}$ obtingut via sol-gel. S'assenyalen alguns dels anells que corresponen a les reflexions d'una perovskita cúbica simple, en concret $[100]_p$, $[110]_p$, $[111]_p$ i $[200]_p$, ordenades de menor a major distància recíproca i que corresponen a valors de distància real de 3.95Å, 2.82Å, 2.31Å i 2.01Å respectivament.

En algunes mostres s'observa també la presència de cristallets de mida superior que sí que donen lloc a difracció de monocristall i en els quals s'observen, amb intensitat molt feble, reflexions corresponents a la superestructura, tot i que existeix difusió en la direcció de l'eix c^* , indicant desordre en aquesta direcció (veure Figura F5.12). De tota manera, $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11+\delta}$ sembla presentar una mida de partícula més homogènia que $\text{Nd}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11+\delta}$ i $\text{Eu}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11+\delta}$ perquè en el cas del derivat de lantà no ens ha estat possible de trobar cap cristallet prou gran com per a donar lloc a un diagrama de difracció d'electrons de monocristall. D'altra banda, el grau d'ordre en el derivat de lantà és segurament menor que en els altres dos, conseqüència de la mida semblant de lantà i bari que facilita el fet que es desordenin.

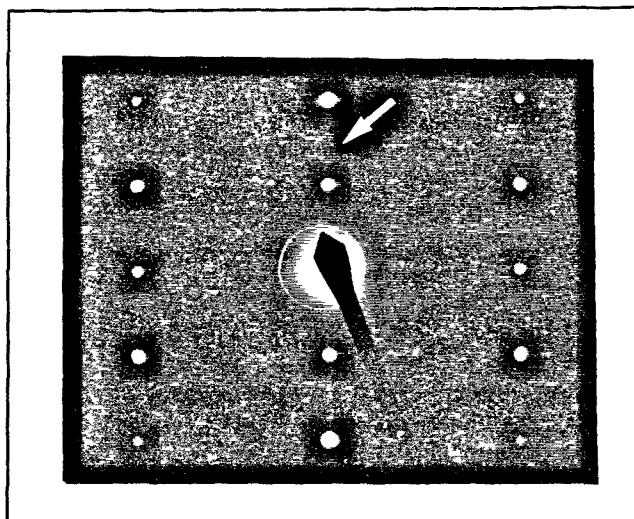


Figura F5.12. Fotografia de difracció d'electrons corresponent l'eix de zona $[210]_p$ d'un cristallet de $\text{Nd}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ obtingut via sol-gel on, tot i que febles i difuses, s'observen les reflexions corresponents a la superestructura $a_p \times a_p \times 4a_p$.

Així doncs, concloem que la síntesi sol-gel de $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11+\delta}$ és possible per a $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$ i Eu . La diferència entre els productes obtinguts i els resultants de la síntesi ceràmica és en la mida de partícula (molt menor en el primer cas) i en el fet que via sol-gel és possible obtenir la fase 2222 "directament" a partir dels òxids sense la presència d'òxids ternaris com a intermedis de reacció. En el cas de $\text{Ln} = \text{Eu}$, però, la mostra conté impureses de BaTiO_3 i Eu_2CuO_4 . Com veurem tot seguit, una altra diferència molt significativa entre la síntesi sol-gel i la síntesi ceràmica és l'obtenció d'un contingut en oxigen superior a 11 en el cas de $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11+\delta}$ (184).

5.3 CARACTERITZACIÓ QUÍMICA DE $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Tb}$)

5.3.1 Anàlisi de l'estequiometria catiònica

S'ha abordat l'anàlisi de l'estequiometria catiònica de $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ mitjançant dos mètodes, plasma d'inducció (Inductively Coupled Plasma) i EDX (Energy Dispersive X-Ray Analysis). Els resultats obtinguts en tots dos casos confirmen l'estequiometria nominal si bé que, per diferents desafortunades circumstàncies que es descriuran tot seguit, els valors obtinguts mitjançant tots dos mètodes es veuen afectats d'un error sistemàtic més gran del que seria desitjable.

5.3.1.1 Anàlisi per Plasma d'Inducció (ICP)

Hem realitzat l'anàlisi mitjançant plasma d'inducció de diferents mostres pertanyents a la família $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}$) per tal de comprovar que l'estequiometria del compost coincidia amb la nominal. Els resultats indiquen efectivament una relació aproximada 1:1 entre els diferents cations. Per a la relació Cu:Ti obtenim 1.00 ± 0.04 ; mentre que en el cas de les relacions Ba:Ti i Ln:Ti obtenim sovint resultats afectats d'un error més gran (calculat a partir de la desviació estàndard de diferents mesures) sobretot per als lantànids més petits; els valors obtinguts són sempre inferiors a 1.00 i amb una desviació estàndard de 0.08, da causa de que el bari i el lantànid s'interfereixen mútuament a l'hora d'ésser analitzats.

5.3.1.2 Anàlisi mitjançant EDX (Energy Dispersive X-Ray Analysis)

Hom ha assajat l'anàlisi de l'estequiometria catiònica de $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ mitjançant EDX, amb l'ús de diferents òxids ternaris com a patrons (veure apartat 2.2.9). Ara bé, a causa dels solapaments existents entre les línies L corresponents al bari, les K del titani i les L del lantà, la tasca ha resultat impossible en el cas de $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ degut a la triple superposició de les línies corresponents al lantà, el bari i el titani. En el cas dels derivats amb altres lantànids la situació no és tan complicada car només es superposen les línies corresponents al bari i el titani, i tot i que el grau de superposició és elevat s'han realitzat intents de determinació quantitativa. D'una banda, en presència de lantà i/o bari no és possible detectar l'existència de titani. En canvi, la presència de bari en absència de lantà es manifesta en l'existència a l'espectre EDX d'un petit pic a 5.16 keV que no es solapa amb cap altre i correspon a la línia $L_{\beta 2}$ del Ba, fet que possibilita la detecció de bari en presència de titani. L'existència addicional de titani pot comprovar-se fent una substracció de la contribució del bari a l'espectre, per tal de veure si les línies corresponents al titani hi són també presents. Això es duu a terme calculant la quantitat de bari present a partir de la intensitat de la línia $L_{\beta 2}$ (emprant un patró en el qual les línies del bari no es trobin solapades amb un altre com ara el BaCO_3). En tot aquest procés s'indueix un cert error, derivat del càlcul de la quantitat de bari a partir d'una línia molt poc intensa, fet que provoca que el resultat de l'anàlisi quantitativa de les relacions Ba:Ti i Ba:Cu estigui més afectada d'error que, per exemple, la relació Nd:Cu o bé Eu:Cu (calculada tal com s'ha descrit al Capítol 2 emprant Nd_2CuO_4 , Eu_2CuO_4 o bé $\text{Tb}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ com a patrons i prenent les línies més

intenses dels elements a determinar com a referència). D'altra banda, la determinació de la relació Tb:Cu també es veu complicada degut al solapament de la línia $L_{\gamma 1}$ del terbi amb la $K\alpha 1$ del coure, i malgrat poder calcular la quantitat de terbi a partir de la seva línia més intensa i restar-la de l'espectre, el valor obtingut es veu afectat d'un cert error. D'altra banda, la relació Ba:Cu s'ha determinat emprant BaCuO_2 com a patró però també és força afectada d'error a causa de què la línia que prenem com a referència per al bari és molt poc intensa. Així doncs, mentre l'anàlisi qualitativa dels elements presents a $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ confirma òbviament la presència de tots quatre metalls (un cop restada la contribució del bari, la presència de titani a l'espectre és clarament evident). L'anàlisi quantitativa s'ha vist complicada per tots els problemes de solapament esmentats, i malgrat els múltiples intents realitzats els valors de les diferents relacions entre cations han estat gairebé sempre afectats d'un error entorn el 10%, és a dir, ± 0.1 respecte el valor esperat de 1. De tota manera, dins aquest marge d'error tots els cristalls analitzats presentaven l'estequiometria nominal; i en cap cas s'han observat diferències composicionals entre cristalls corresponents a una mateixa composició nominal.

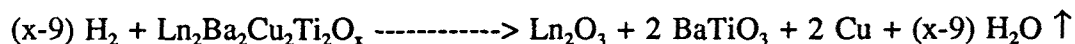
5.3.2 Anàlisi del contingut en oxigen

La determinació del contingut d'oxigen en $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ s'ha efectuat mitjançant anàlisi termogravimètrica en el cas de les mostres sintetitzades emprant el mètode ceràmic tradicional, i per anàlisi iodomètrica en el cas de les mostres obtingudes via sol-gel, car la presència de residus de nitrogen i/o carboni a les mostres, detectada mitjançant anàlisi elemental (apartat 5.3.3) podria provocar una pèrdua de pes addicional en l'anàlisi que ens en falsejaria els resultats. D'altra banda, mitjançant anàlisi iodomètrica hem contrastat també els resultats de l'anàlisi termogravimètrica d'algunes mostres sintetitzades pel mètode ceràmic per tal d'assegurar que els valors obtinguts amb totes dues tècniques d'anàlisi són directament comparables.

5.3.2.1 Anàlisi Termogravimètrica

S'ha dut a terme en $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Tb}$) obtinguts pel mètode ceràmic tradicional, tractant les mostres en Ar/H_2 (5% H_2 en volum) a 650°C durant 5h.

Per difracció de raigs X del residu de les anàlisi identifiquem les fases que hi són presents i verifiquem la reacció de reducció:



El contingut en oxigen després de la síntesi per a $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_x$ (Ln=La, Nd, Eu, Tb) és entre $x= 10.93 \pm 0.03$ i $x= 10.99 \pm 0.03$, depenent de la síntesi i obtenint-se valors similars per tots quatre òxids, és a dir, és pràcticament 11 per fórmula unitat. El fet de que el valor de x obtingut de l'anàlisi no sigui exactament igual a onze pot ésser causat per un lleuger defecte de coure en les mostres, provocat per la fusió parcial de l'òxid de coure, que podem detectar per la presència de petites taques en els gresols. En qualsevol cas, els valors de x són molt propers al valor nominal d'onze, indicant que aquest defecte és mínim.

5.3.2.2 Anàlisi Iodomètrica

L'anàlisi iodomètrica de $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11+\delta}$ (Ln= La, Nd, Eu) obtinguts via sol-gel s'ha dut a terme segons el mètode A, descrit al Capítol 2. Aquest tipus de iodometria és més precisa i és l'emprada normalment en l'anàlisi de l'estat d'oxidació del coure en els superconductors. El resultat de la iodometria és directament la relació Cu(III)/Cu(II) present en la mostra. Els percentatges de Cu(III) obtinguts són 20% en $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11+\delta}$ ($\delta= 0.2$) i 3% ($\delta= 0.03$) en $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ (Ln=Nd, Eu). Donat que l'error del mètode és de l'ordre de $\pm 2\%$ (87), molt proper als valors obtinguts en aquests darrers casos, ens cal dir que només pot afirmar-se la presència de Cu (III) sense cap mena de dubte en $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11.2}$ obtingut via sol-gel.

La gran diferència en l'estat d'oxidació del coure observada entre els òxids contenint diferents lantànids podria explicar-se tenint en compte que, en el cas de $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ s'ha descrit que el coeficient de difusió de l'oxigen augmenta en fer-ho el radi del lantànid, essent el doble per a Ln=La que per a Ln=Nd (202). Considerant una analogia amb aquest sistema, en el nostre cas les condicions de la síntesi de $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11+\delta}$ via sol-gel, que inclouen desprendiment d'òxids de nitrogen, serien prou oxidants com per què s'introduís oxigen addicional en l'estructura en el cas del derivat de lantà, però no en el cas dels derivats d'europi i de neodimi. Aquest fet és consistent també amb la menor labilitat enfront la incorporació o alliberament d'oxigen observada mitjançant anàlisi termogravimètrica que presenten els derivats amb substitució catiònica de $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ (Ln=Nd, Eu) enfront els de $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ (veure Capítol 6).

D'altra banda, mitjançant anàlisi iodomètrica de tipus B s'ha comprovat l'absència de Cu(I) en $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$, resultat esperat i que contradiu el descrit per Sefian et al. (107) en

un òxid de composició LaBaCuTiO_{6-x} que contindria un 72% de Cu(I). El seu error es deu segurament al mètode d'anàlisi que utilitzen, car cal recordar que també en el cas de $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$ descriuen l'existència majoritària de Cu(I) (veure Capítol 3). En tots aquests casos les comprovacions realitzades emprant diferents tècniques d'anàlisi del contingut en oxigen han donat com a resultat una absència de Cu(I) tant en $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$ com en $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$.

5.3.3 Anàlisi elemental de $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ (Ln= La, Nd, Eu) obtinguts via sol-gel

Amb l'objectiu de comprovar la possible presència de residus orgànics o carbonacis en les mostres de la família $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ sintetitzades via sol-gel, se n'ha realitzat una anàlisi elemental. En les síntesi sol-gel d'òxids en què es parteix de precursors que contenen carboni, els carbonats, especialment el de bari, resulten força difícils d'eliminar a temperatures inferiors a 800°C. Això és cert fins i tot realitzant la síntesi sota fluxe de gas per tal de facilitar l'eliminació del CO_2 (194, 195). Així doncs, hom esperava trobar en les mostres una quantitat apreciable de carboni residual. Els resultats d'aquesta anàlisi indiquen una absència de nitrogen, carboni i hidrogen residuals per a $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ (Ln= Nd, Eu); mentre que per a $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11.2}$ trobem un 0.24% de nitrogen i un 0.05% de carboni, que representarien aproximadament 0.16 àtoms de nitrogen i 0.04 àtoms de carboni per fórmula unitat. Així doncs sembla que l'ús d'una atmosfera de síntesi dinàmica ens ha permès l'eliminació gairebé total de residus orgànics i carbonacis en el producte final. De fet, i en comparar els percentatges de nitrogen i carboni residuals en $\text{La}_2\text{CuTiO}_{6.06}$ i $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11.2}$ ambdós obtinguts via sol-gel constatem que en el primer cas són sensiblement superiors, resultat consistent amb el fet que la síntesi s'havia dut a terme sense fluxe de gas.

5.4 CARACTERITZACIÓ ESTRUCTURAL DE $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ (Ln= La, Nd, Eu, Tb)

5.4.1 Caracterització per difracció de raigs X de pols

Els diagrames de difracció de raigs X de les tres fases sintetitzades pel mètode ceràmic, mostrats a la Figura F5.6, estan relacionats amb el d'una perovskita cúbica i presenten una distorsió que augmenta en minvar el radi del lantànid (134, 164). Per al compost de lantà els pics no presenten desdoblament visible i podrien indexar-se amb una cel·la cúbica; el compost de neodimi presenta ja un cert desdoblament en alguns pics que

associem a una distorsió tetragonal, i en el cas de l'europi, i sobretot del terbi, els desdoblaments, i per tant també la distorsió, són més grans. Aquests difractogrames poden indexar-se satisfactòriament prenent una cel·la tetragonal de dimensions aproximades $a_p \times a_p \times 4a_p$, és a dir, amb una superestructura d'ordre quatre en la direcció c .

En una primera fase, i abans d'obtenir un model estructural, hem dut a terme afinaments dels perfils de difracció de raigs X (59) emprant el programa FULLPROF (88). Els valors dels paràmetres de cel·la obtinguts en l'afinament es mostren a la Taula T5.1. En aquesta taula s'ha inclòs el derivat amb lantà com a tetragonal amb fi comparativa, tot i que, com ja hem dit, pot afinar-se amb simetria cúbica ($a = 3.9464(1)$). Això queda clar també en veure el valor de c/a tan proper a 4.00.

Taula T5.1. Paràmetres de cel·la de $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ (sintetitzats pel mètode ceràmic i amb Ln= La, Nd, Eu i Tb) obtinguts en afinar els perfils de difracció de raigs X de pols suposant simetria tetragonal (59). Les desviacions estàndard obtingudes es donen entre parèntesi.

Ln	a (Å)	c (Å)	c/a
La	3.9348(2)	15.791(2)	4.013
Nd	3.9106(2)	15.741(1)	4.025
Eu	3.8889(3)	15.726(2)	4.044
Tb	3.8769(1)	15.7322(7)	4.058

En el cas de $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ (Ln=La, Nd, Eu) obtinguts via sol-gel, els pics són més amples i la superestructura no s'evidencia en el difractograma de raigs X (veure Figura F5.9). Aquesta situació és similar a la que es donava en el cas de $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$ obtingut via sol-gel, que presenta simetria ròmbica mentre que el difractograma de raigs X pot ajustar-se amb simetria cúbica.

5.4.1.1 Anàlisi Rietveld de l'estructura de $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ (Ln= Eu, Tb)

Per a l'ajust del model estructural hem triat els derivats d'europi i terbi, car són els que presenten una distorsió més pronunciada i pics menys solapats, essent per tant els que poden donar lloc a una millor descripció de la superestructura. Hem dut a terme l'afinament de tipus Rietveld del difractograma de raigs X partint d'un model estructural basat en l'òxid

anàleg $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Sn}_2\text{O}_{11}$ (128). Tal com es veurà a l'apartat corresponent, la difracció d'electrons indica un grup espacial diferent del $P4/mmm$ perquè en el cas de lantànids diferents del lantà existeixen reflexions febles que indiquen una superestructura addicional. Aquestes reflexions forcen a una redefinició de la cel·la. Tot i això, i donat que la difracció de raigs X no detecta aquesta feble superestructura addicional, hem mantingut el grup espacial $P4/mmm$ (núm. 123 de les Taules de Cristal·lografia) per a dur a terme l'afinament. Els paràmetres de cel·la obtinguts per al derivat d'europi són: $a=3.8889(3)\text{Å}$, $c=15.726(2)\text{Å}$ i $V=237.8\text{Å}^3$ (164). En el darrer cicle s'han afinat un total de 20 paràmetres i els factors d'acord de l'afinament, que hem definit a l'Apèndix 1 d'aquest treball, tenen en aquest cas els valors següents: $R_p=8.62$, $R_{wp}=11.3$, $R_{\text{expected}}=8.03$, $\chi^2=1.97$. En el cas de $\text{Tb}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ obtenim: $a=3.8769(1)\text{Å}$, $c=15.7322(7)\text{Å}$ i $V=236.5\text{Å}^3$ (165); afinant 21 paràmetres en el darrer cicle i essent els factors d'acord $R_p=8.51$, $R_{wp}=11.2$, $R_{\text{expected}}=6.38$, $\chi^2=3.07$. A l'Apèndix 2 d'aquesta memòria s'inclou la sortida d'ordinador amb dades per a cada reflexió permesa, mentre que els afinaments es mostren a les Figures F5.13 i F5.14.

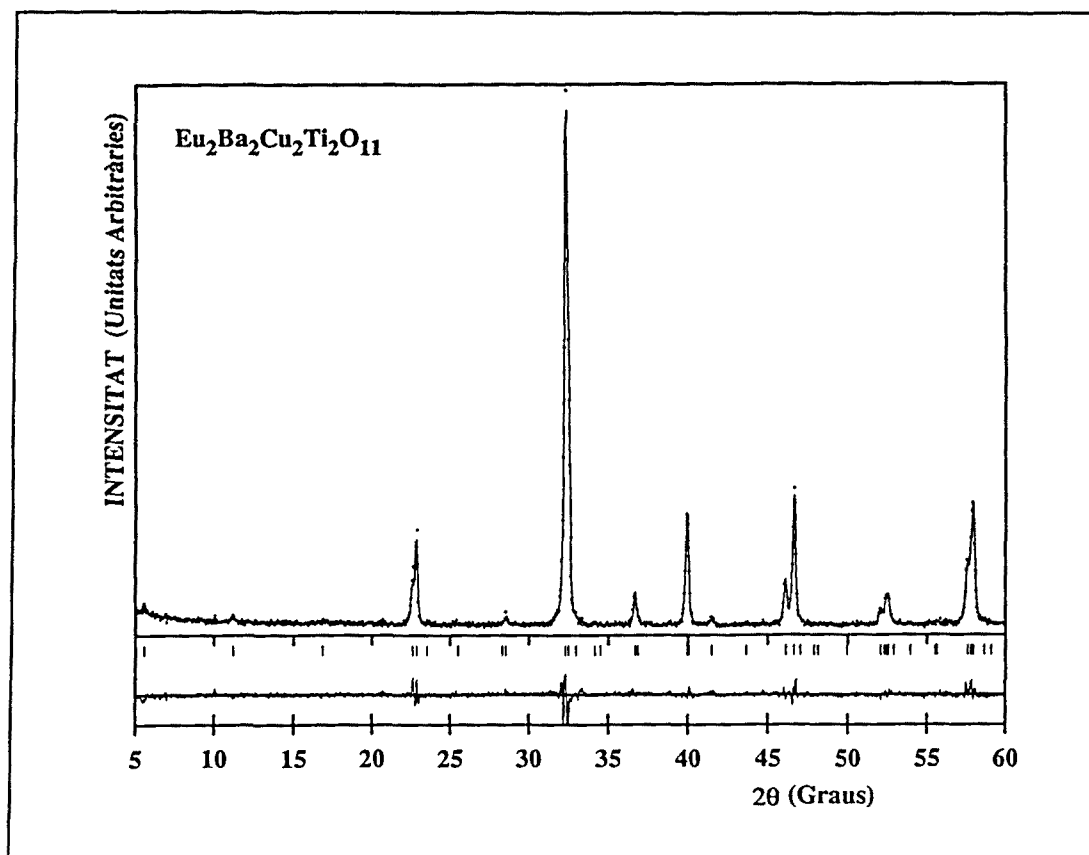


Figura F5.13. Afinitament Rietveld del difractograma de raigs X de pols d'una mostra de $\text{Eu}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ sintetitzada a 1100°C . Grup espacial $P4/mmm$, paràmetres de cel·la $a=3.8889(3)\text{Å}$, $c=15.726(2)\text{Å}$ i $V=237.8\text{Å}^3$.

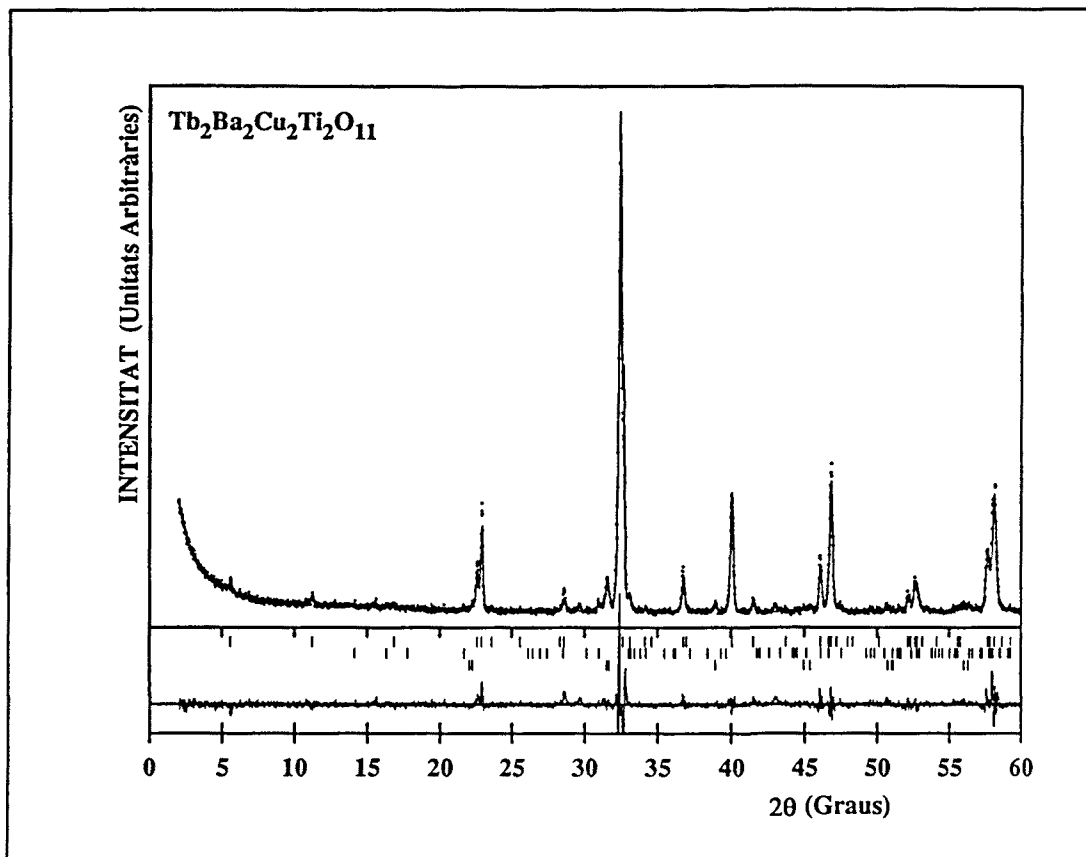


Figura F5.14. Afinament Rietveld del difractograma de raigs X de pols d'una mostra de $Tb_2Ba_2Cu_2Ti_2O_{11}$ sintetitzada a $1100^\circ C$. Grup espacial $P4/mmm$, paràmetres de cel·la $a=3.8769(1)\text{\AA}$, $c=15.7322(7)\text{\AA}$ i $V=236.5\text{\AA}^3$.

El pic 001 entorn $2\theta=5.6$, tot i que d'intensitat feble, és la primera indicació de la superestructura amb ordre de les vacants d'oxigen i els cations. Aquestes indicacions es veuran confirmades també pels estudis de difracció de neutrons realitzats en $Ln_2Ba_2Cu_2Ti_2O_{11}$ ($Ln=La, Nd, Tb$). De tota manera el coure i el titani, i també el bari i l'europi/terbi són prou propers en nombre atòmic com per tenir dades fiables de la seva distribució exacta basant-nos només en dades de difracció de raigs X. Aquest fet s'il·lustra a la Figura F5.15, que mostra els difractogrames calculats per a $Tb_2Ba_2Cu_2Ti_2O_{11}$ corresponents a dos models amb la mateixa distorsió estructural, l'un totalment ordenat i l'altre totalment desordenat. De la comparació d'aquests dos difractogrames se'n desprèn que les diferències són realment petites i es troben localitzades en la zona d'angles baixos.

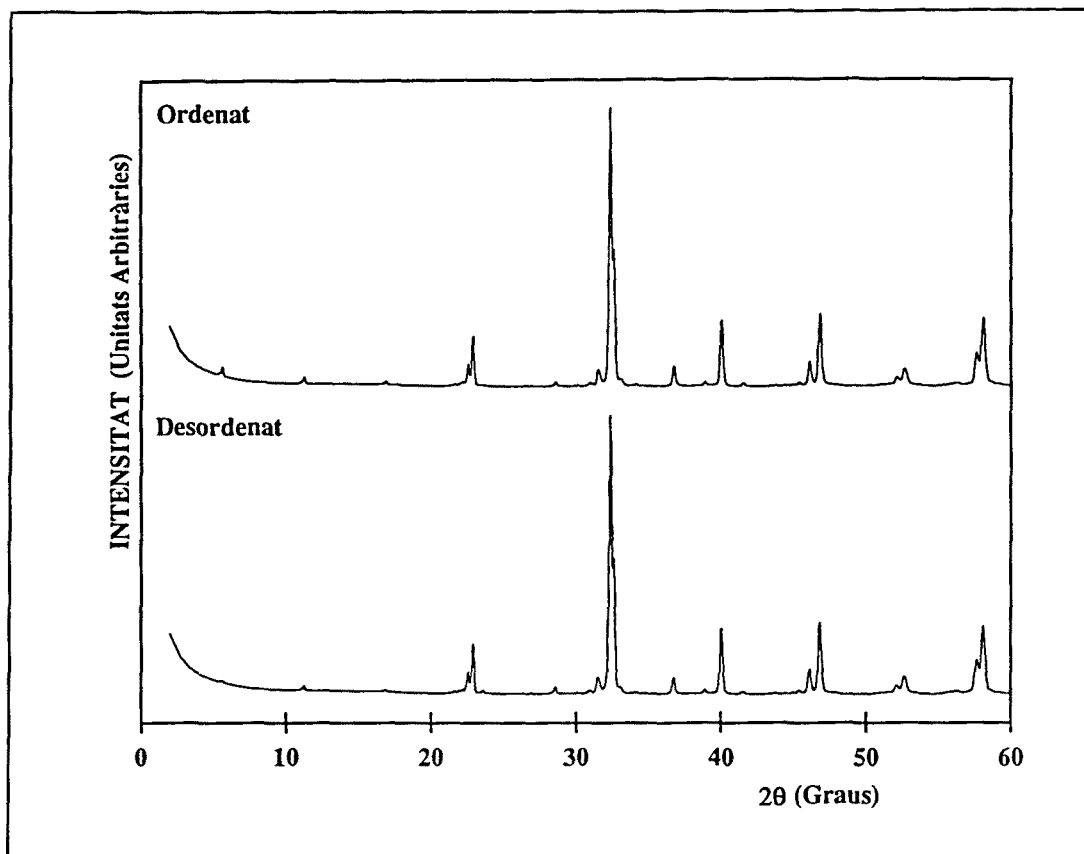


Figura F5.15. Difractogrames de raigs X calculats per a $\text{Tb}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ corresponents a models amb ordre i desordre total de cations. Les diferències són petites però observables i situades en la zona d'angles baixos.

Malgrat aquestes matitzacions, cal ressaltar que els resultats obtinguts de l'afinament de les dades de difracció de raigs X de pols són molt satisfactoris, tant des del punt de vista de la bondat de l'ajust (paràmetres R) com des del punt de vista de la versemblança química del model obtingut. Tanmateix, es pot indicar que l'estructura ordenada obtinguda, que es descriu a continuació, ha estat confirmada posteriorment mitjançant anàlisi Rietveld de dades de difracció de neutrons (veure apartat 5.4.3).

Els afinaments corresponents a $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ amb $\text{Ln}=\text{Eu}$ i $\text{Ln}=\text{Tb}$ són molt similars, malgrat que en el cas del derivat de terbi, l'afinament sembla en general, lleugerament pitjor, a causa potser de la presència de la superestructura addicional visible per difracció d'electrons i que s'observa més clarament a mesura que el radi del lantànid minva; però que no s'ha considerat en el model estructural emprat per a l'afinament de les dades de difracció de raigs X.

Els paràmetres atòmics obtinguts en el cas de l'europi i el terbi es mostren a les taules T5.2 i T5.3; mentre que a les taules T5.4, T5.5, T5.6 i T5.7 es pot observar una selecció de les distàncies i angles d'enllaç obtinguts.

Taula T5.2. Paràmetres atòmics obtinguts per a $\text{Eu}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ mitjançant l'afinament Rietveld de les dades de difracció de raigs X de pols. Grup espacial P4/mmm, paràmetres de cel·la $a=3.8889(3)\text{\AA}$, $c=15.726(2)\text{\AA}$ i $V=237.8\text{\AA}^3$. Les desviacions estàndard obtingudes es donen entre parèntesi.

ÀTOM	x	y	z	B (\AA^2)	Ocup.(àt./cel·la)
Eu1	0.5	0.5	0	0.7(4)	1.0
Ba2	0.5	0.5	0.2358(6)	1.14(19)	2.0
Eu3	0.5	0.5	0.5	1.12(19)	1.0
Ti	0	0	0.372(2)	1.6(3)	2.0
Cu	0	0	0.112(2)	1.6(3)	2.0
O1	0	0	0.5	1.0(5)	1.0
O2	0	0.5	0.391(3)	1.0(5)	4.0
O3	0	0	0.271(4)	1.0(5)	2.0
O4	0	0.5	0.097(3)	1.0(5)	4.0

Taula T5.3. Paràmetres atòmics obtinguts per a $\text{Tb}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ mitjançant l'afinament Rietveld de les dades de difracció de raigs X de pols. Grup espacial P4/mmm, paràmetres de cel·la $a=3.8769(1)\text{Å}$, $c=15.7322(7)\text{Å}$ i $V=236.5\text{Å}^3$. Les desviacions estàndard obtingudes es donen entre parèntesi.

ÀTOM	x	y	z	B	Ocup.(àt./cel·la)
Tb1	0.5	0.5	0	0.5(4)	1.0
Ba2	0.5	0.5	0.2343(4)	1.2(2)	2.0
Tb3	0.5	0.5	0.5	2.0(4)	1.0
Ti	0	0	0.372(14)	1.7(3)	2.0
Cu	0	0	0.110(1)	1.7(3)	2.0
O1	0	0	0.5	1.1(4)	1.0
O2	0	0.5	0.395(2)	1.1(4)	4.0
O3	0	0	0.266(1)	1.1(4)	2.0
O4	0	0.5	0.098(2)	1.1(4)	4.0

Taula T5.4. Distàncies d'enllaç seleccionades, obtingudes per a $\text{Eu}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ mitjançant l'afinament Rietveld de les dades de difracció de raigs X de pols. Les desviacions estàndard obtingudes es donen entre parèntesi.

DISTÀNCIES D'ENLLAÇ (Å)		DISTÀNCIES D'ENLLAÇ (Å)	
Eu1-O4	8 x 2.47(3)	Ti-O1	2.01(4)
Ba2-O2	4 x 3.11(4)	Ti-O2	4 x 1.967(9)
Ba2-O3	4 x 2.807(1)	Ti-O3	1.58(7)
Ba2-O4	4 x 2.92(3)	Cu-O3	2.41(7)
Eu3-O1	4 x 2.7499(2)	Cu-O4	4 x 1.959(6)
Eu3-O2	8 x 2.59(3)	-	-

Taula T5.5. Angles d'enllaç seleccionats, obtinguts per a $\text{Eu}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ mitjançant l'afinament Rietveld de les dades de difracció de raigs X de pols. Les desviacions estàndard obtingudes es donen entre parèntesi.

ANGLES D'ENLLAÇ (°)		ANGLES D'ENLLAÇ (°)	
O1-Ti-O2	81(2)	O3-Cu-O4	97(3)
O1-Ti-O3	180	O4-Cu-O4	166(2)
O2-Ti-O2	163(3)	O4-Cu-O4	89.1(3)
O2-Ti-O2	88.7(4)	Ti-O2-Ti	163(3)
O2-Ti-O3	98(3)	Cu-O4-Cu	166(2)

Taula T5.6. Distàncies d'enllaç seleccionades, obtingudes per a $\text{Tb}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ mitjançant l'afinament Rietveld de les dades de difracció de raigs X de pols. Les desviacions estàndard obtingudes es donen entre parèntesi.

DISTÀNCIES D'ENLLAÇ (Å)		DISTÀNCIES D'ENLLAÇ (Å)	
Tb1-O4	8 x 2.48(2)	Ti-O1	2.01(2)
Ba2-O2	4 x 3.18(3)	Ti-O2	4 x 1.971(7)
Ba2-O3	4 x 2.786(3)	Ti-O3	1.67(3)
Ba2-O4	4 x 2.89(2)	Cu-O3	2.45(3)
Tb3-O1	4 x 2.7414(1)	Cu-O4	4 x 1.947(3)
Tb3-O2	8 x 2.55(2)	-	-

Taula T5.7. Angles d'enllaç seleccionats, obtinguts per a $\text{Tb}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ mitjançant l'afinament Rietveld de les dades de difracció de raigs X de pols. Les desviacions estàndard obtingudes es donen entre parèntesi.

ANGLES D'ENLLAÇ (°)		ANGLES D'ENLLAÇ (°)	
O1-Ti-O2	80(1)	O3-Cu-O4	95(1)
O1-Ti-O3	180	O4-Cu-O4	169(1)
O2-Ti-O2	159(2)	O4-Cu-O4	89.5(1)
O2-Ti-O2	88.1 (3)	Ti-O2-Ti	159(2)
O2-Ti-O3	100(2)	Cu-O4-Cu	169(1)

El model estructural obtingut indica doncs una distribució ordenada de les vacants d'oxigen (que es troben a l'origen de la cel·la unitat) i l'ocupació preferencial de les posicions pentacoordinades per part del coure i de les hexacoordinades per part del titani. El model estructural inclou també una distribució ordenada del lantànid i el bari i es mostra a la Figura F5.16.

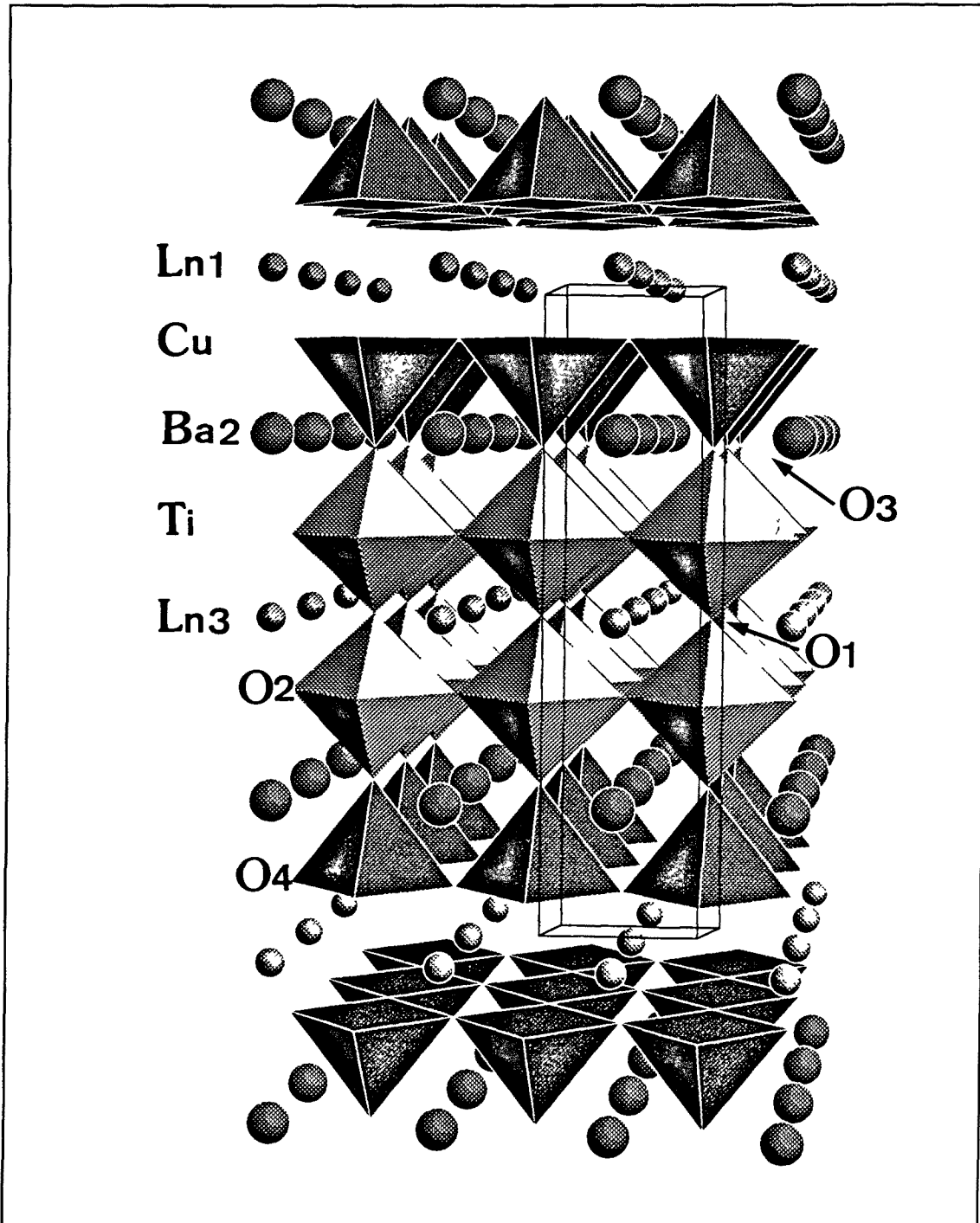


Figura F5.16. Estructura cristal·lina de $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$. Els ions Ti(IV) ocupen les posicions octaèdriques mentre que els Cu(II) tenen una coordinació de piràmide de base quadrada. Els cercles petits representen els ions Ln(III) i els grans els ions Ba(II) .

Els entorns de coordinació dels ions Cu(II) i Ti(IV) que trobem en aquesta estructura són força típics: el Cu(II) presenta una marcada distorsió Jahn-Teller amb quatre distàncies Cu-O curtes i una de més llarga (1.959(6)Å i 2.41(7)Å, i 1.947(3) i 2.45(3)Å per als derivats d'europi i terbi respectivament); el Ti(IV) ocupa un entorn més regular però amb una distorsió axial significativa (quatre distàncies equatorials Ti-O de 1.967(9)Å per al derivat d'europi i 1.971(7)Å per al de terbi; i dues distàncies axials de 1.58(7)Å i 2.01(4)Å, i 1.67(3) i 2.01(2)Å per a $\text{Eu}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ i $\text{Tb}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ respectivament. Pel que fa a l'entorn del lantànid, el que ocupa la posició Ln1 presenta una coordinació cuboctaèdrica regular amb distàncies similars en tots dos casos (2.47(3)Å per a l'europi i 2.48(2)Å per al terbi) mentre que la coordinació del Ln3 és força més distorsionada, amb quatre distàncies més llargues i similars per a tots dos lantànids (2.7499(2)Å per a l'europi i 2.7414(1)Å per al terbi) i vuit distàncies més curtes (2.59(3)Å per a l'europi i 2.55(2)Å per al terbi); en aquest cas el valor de la distància és més petit en el cas del terbi, a causa segurament de que presenta un radi iònic inferior. La coordinació del bari és també distorsionada respecte d'un cuboctaedre ideal essent la diferència entre les distàncies màxima i mínima de 0.30Å en el cas del derivat d'europi i superior (0.39Å) en el cas del derivat de terbi.

Veiem doncs que el model estructural afinat és químicament raonable, fet que recolza fermament la seva validesa. D'altra banda, mitjançant experiments de difracció de neutrons podrem arribar a obtenir un model més precís, sobretot pel que fa a les posicions dels àtoms d'oxigen i a la distribució del lantànid i el bari.

5.4.2 Caracterització mitjançant difracció d'electrons

Hom ha realitzat difracció d'electrons sobre diferents microcristalls de cada mostra, cosa que ha permès en primer lloc confirmar la homogeneïtat de la mostra i també realitzar la reconstrucció de la xarxa recíproca, a més d'observar alguns defectes locals.

Els diagrames de difracció d'electrons de $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ (Ln=La, Nd, Eu, Tb) mostren clarament que aquests òxids presenten una estructura tipus perovskita, amb reflexions addicionals en una direcció, que prenem com a eix c, a $n/4(001)_p$ ($n=1, 2, 3$) observats entre els que correspondrien a una perovskita simple (veure Figura F5.17). El subíndex p indica que la indexació és referida a una cel·la perovskita simple amb paràmetre de cel·la entre 3.8 Å i 4 Å. Aquestes reflexions són molt més ben definides en el cas dels derivats d'europi i terbi, cosa que indica un grau més gran d'ordre en aquests darrers. En el cas del derivat de

lantà obtingut en les mateixes condicions de síntesi aquestes reflexions presenten intensitat més feble, tot i que aquesta pot variar de cristall a cristall. Com es comentarà més endavant, la intensitat d'aquestes reflexions de superestructura en el cas de $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ depèn força del les condicions de síntesi, que determinen el grau d'ordre en el compost.

Els diagrames de difracció corresponents als eixos de zona $[100]_p$ i $[001]_p$ indicarien doncs, en principi, una estructura tetragonal amb paràmetres de cel·la $a_p \times a_p \times 4a_p$ (164), resultat coherent amb l'obtingut de la difracció de raigs X de pols.

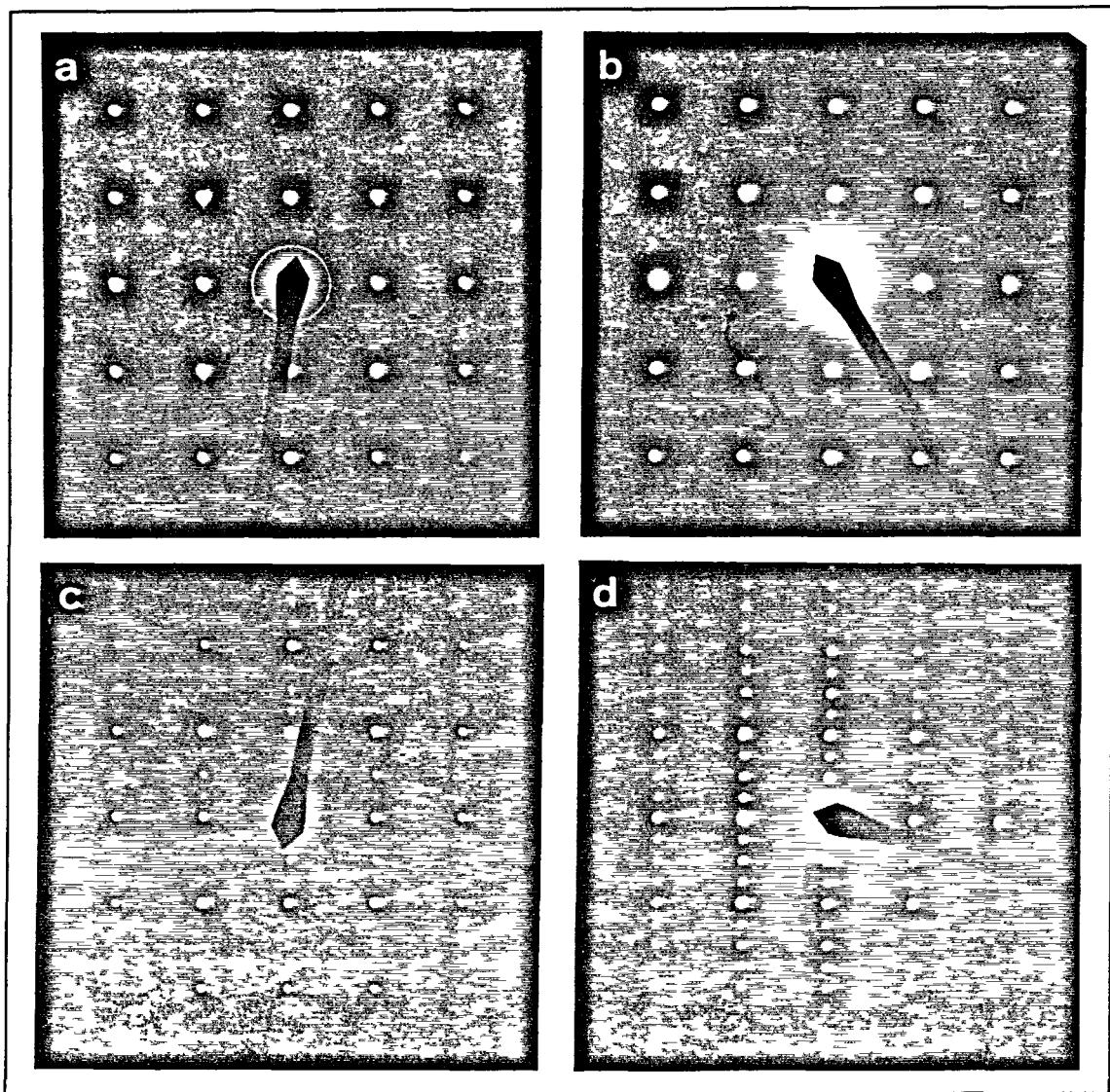


Figura F5.17. (Segueix a la pàgina següent)

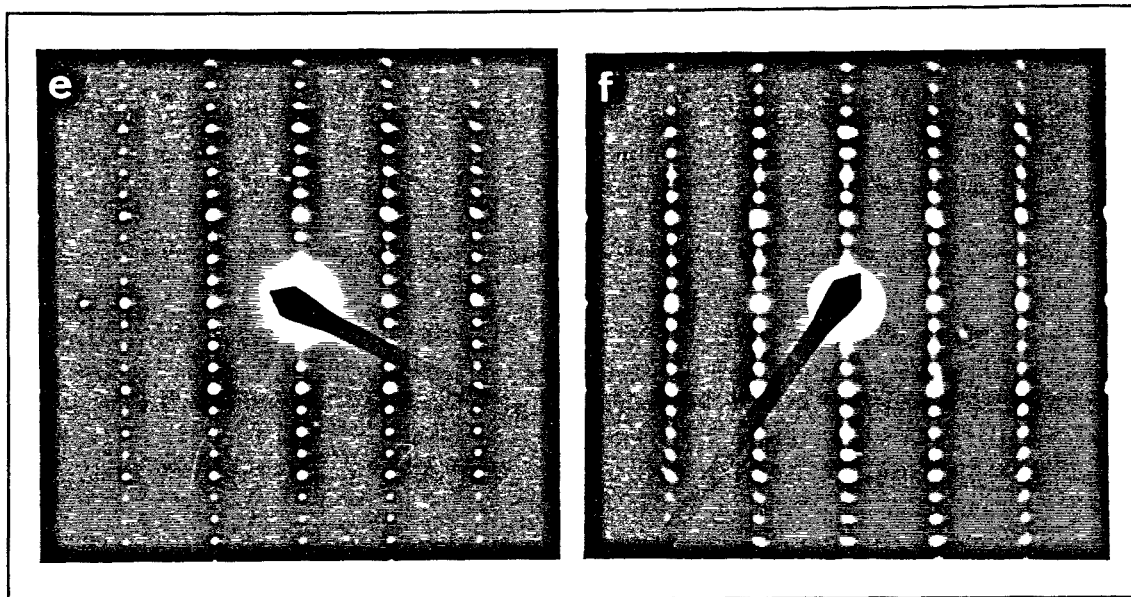


Figura F5.17. Fotografies de difracció d'electrons de les mostres $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}$ i Tb) corresponents als eixos de zona següents: (a) i (b) $\text{Eu} [001]_p$ (diferents cristalls), (c) $\text{La} [100]_p$, (d) $\text{Nd} [100]_p$, (e) $\text{Eu} [100]_p$ i (f) $\text{Tb} [100]_p$.

En el cas de $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ l'estructura correspon efectivament a una cel·la tetragonal $a_p \times a_p \times 4a_p$ i no presenta una estructura de perovskita cúbica com podia semblar en observar el difractograma de raigs X. El fet que la superestructura tetragonal no sigui visible per difracció de raigs X i en canvi s'observi ben clarament mitjançant difracció d'electrons no és estrany, car es coneixen molts òxids d'estructura tipus perovskita en els que també es dona aquesta característica (203-205). La no observació d'extincions sistemàtiques en realitzar la reconstrucció de la xarxa recíproca per a $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ és consistent amb el símbol d'extinció $P---$ (i consistent per tant amb el grup $P4/mmm$ utilitzat a l'afinament). En aquest sentit, $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ és diferent de $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Sn}_2\text{O}_{11}$ (128) per al qual mitjançant difracció d'electrons s'observa una superestructura addicional amb paràmetres $\sqrt{2}a_p \times \sqrt{2}a_p \times 24a_p$. D'altra banda, els òxids $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Eu}$ i Tb) presenten també una superestructura addicional que força a una redefinició de la cel·la unitat essent els nous paràmetres $\sqrt{2}a_p \times \sqrt{2}a_p \times 8a_p$ (134). Aquesta superestructura es manifesta en la presència de reflexions que no poden indexar-se amb la cel·la $a_p \times a_p \times 4a_p$ (veure Figura F5.18), aquestes reflexions, com ja s'ha esmentat, no s'observen en el cas de $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ per al qual la cel·la $a_p \times a_p \times 4a_p$ és correcta.

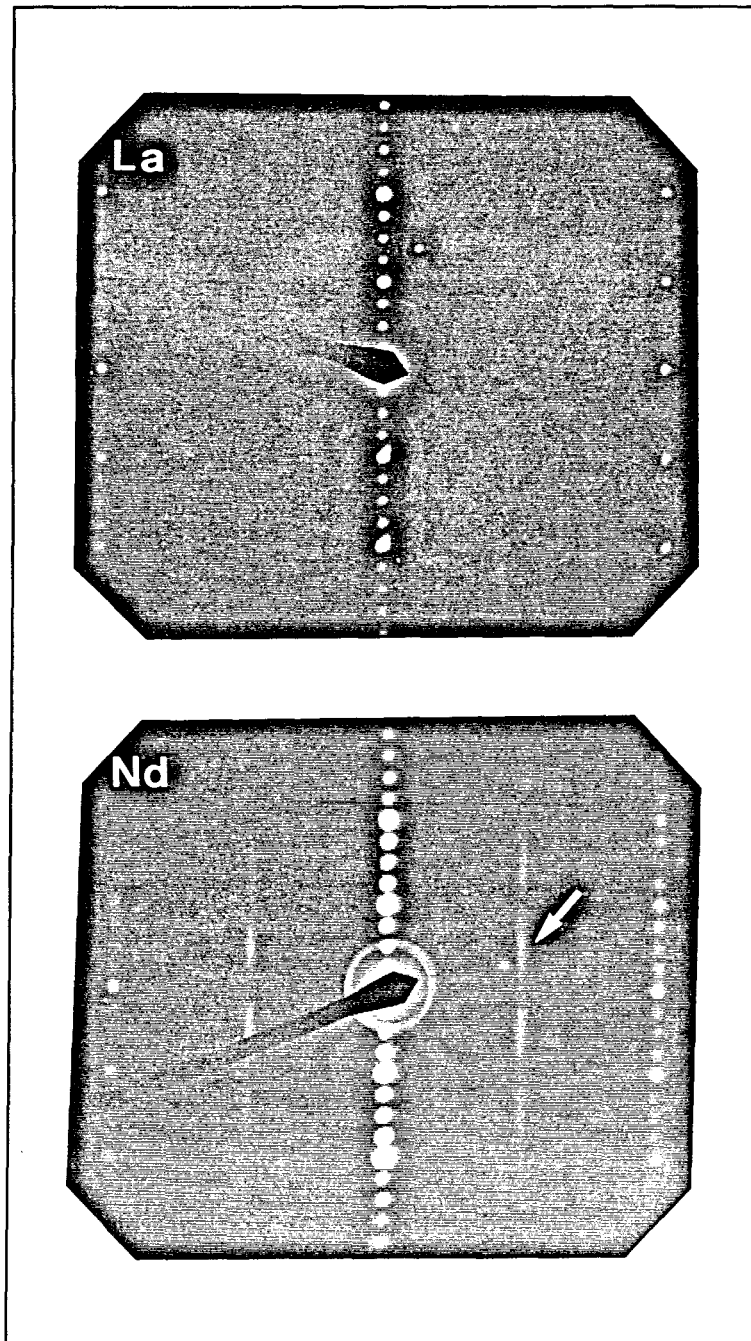


Figura F5.18 (Segueix a la pàgina següent)

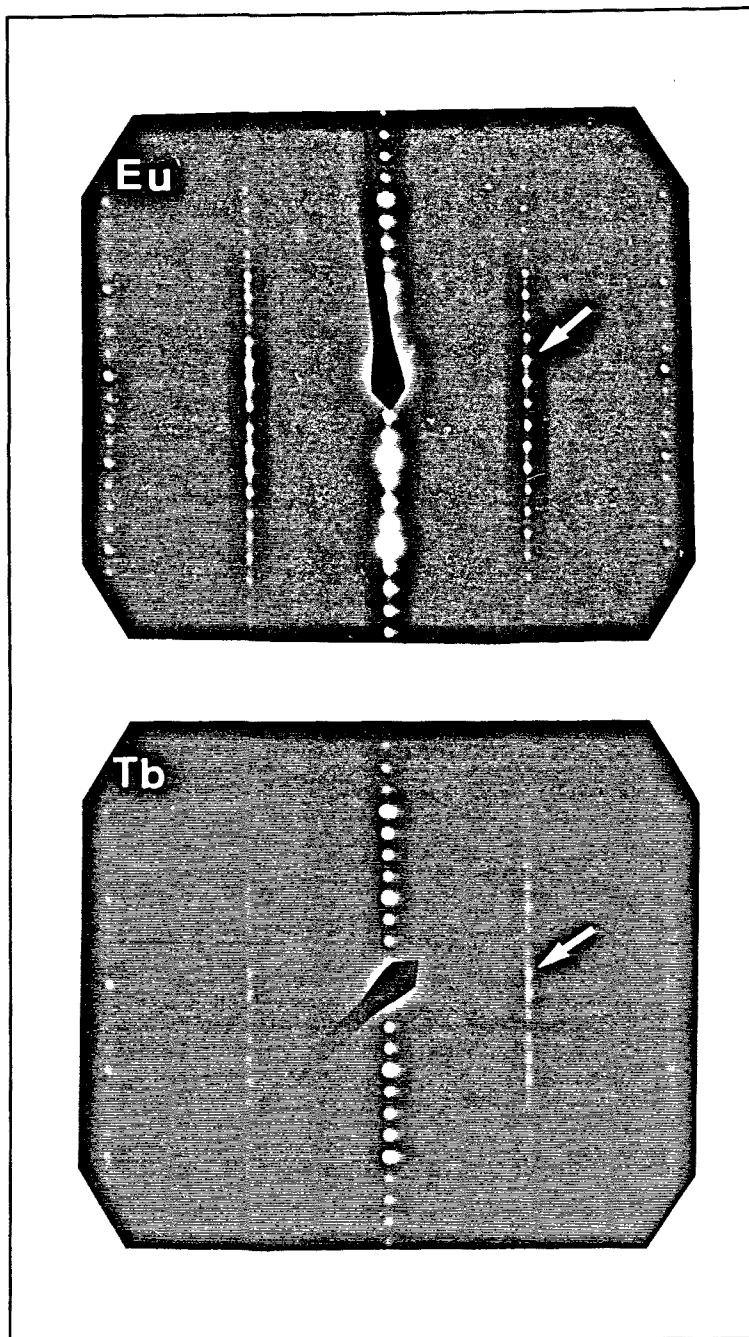


Figura F5.18. Fotografies de difracció d'electrons corresponents a l'eix de zona $[310]_p$ per a $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}$ i Tb) on s'assenyalen les reflexions que no s'indexen amb la cel·la $a_p \times a_p \times 4a_p$.

La superestructura addicional que presenten $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ ($\text{Ln}=\text{Nd}, \text{Eu}$ i Tb) és similar a la descrita per a $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Sn}_2\text{O}_{11}$, però amb un eix c menor ($8a_p$ enfront $24a_p$). En el cas de $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ aquesta superestructura addicional s'observa més clarament per a $\text{Ln}=\text{Eu}$ i Tb , mentre que en el cas de $\text{Ln}=\text{Nd}$ s'observen línies difuses en lloc de reflexions

discretes (veure Figura F5.18). De tota manera, la definició d'aquestes reflexions canvia de cristall a cristall malgrat seguir la tendència a una major definició a mesura que el radi del lantànid minva.

En el cas de $\text{Ln}=\text{Eu}$, i més sovint per a $\text{Ln}=\text{Tb}$, s'observen també reflexions febles a $1/2(110)$ en la fotografia de difracció corresponent a l'eix de zona $[001]$ (veure Figura F5.17 (f)). Aquestes reflexions s'observen més clarament en el cas de cristalls gruixuts. Aquest fet ens porta a considerar l'existència de dos tipus diferents de cristalls per a $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ ($\text{Ln}=\text{Eu}, \text{Tb}$) amb diferents grups espacials: Tipus 1, al qual correspondrien tots els cristalls del derivat de neodimi, la majoria del derivat d'europi i algun del derivat de terbi. Aquests cristalls no presenten reflexions addicionals en la fotografia corresponent a l'eix de zona $[001]$ (Figura F5.17 (e)) (símbol d'extinció I-c-). Tipus 2: cristalls en els que s'observen reflexions addicionals febles en les fotografies corresponents als eixos de zona $[012]_p$ (símbol d'extinció P--c); aquests cristalls s'observen predominantment per a $\text{Ln}=\text{Tb}$ i en alguns casos per a $\text{Ln}=\text{Eu}$. Els grups espacials de simetria compatibles amb aquests símbols d'extinció són: $I4cm$ (núm. 108), $I\bar{4}c2$ (núm. 120) i $I4/mcm$ (núm. 140) per al cas de I-c- i $P4_2mc$ (núm. 105), $P\bar{4}2c$ (núm. 112) i $P4_2/mmc$ (núm. 131) per a P--c.

En el cas de $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Sn}_2\text{O}_{11}$, la superestructura $\sqrt{2}a_p \times \sqrt{2}a_p \times 24a_p$ va ésser assignada a la rotació dels poliedres SnO_6 entorn la direcció $[001]$ per tal de compensar la diferència de distàncies M-O en les capes Cu-O i les M-O i fer-les compatibles estructuralment (128). En els òxids superconductors amb estructura perovskita les distàncies Cu-Cu en una capa CuO_2 solen ésser entre 3.80Å i 3.85Å (206), mentre les distàncies Sn-Sn són entorn 4.1Å (128). D'altra banda, en el cas del titani, hom troba normalment perovskites amb valors de la distància Ti-Ti entre 3.90Å i 3.95Å (207-209); molt més similars a les Cu-Cu, i per tant més compatibles estructuralment.

D'altra banda, l'existència d'aquesta superestructura addicional podria estar també relacionada amb la diferència de mida entre l'ió lantànid i la "caixa perovskita" que el conté. Per tal d'il·lustrar aquesta explicació hem calculat un factor r , matemàticament idèntic al factor de tolerància de Goldschmidt, que ens donarà idea d'aquesta diferència de mida:

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

on R_A , R_B i R_O són els radis iònics per A, B i l'oxigen amb nombres de coordinació XII, VI i II respectivament (210). Els valors que obtenim són: A=La B=Sn $r=0.939$; A=La B=Ti

$r=0.980$; $A=\text{Nd}$ $B=\text{Ti}$ $r=0.948$. Així doncs, veiem que el compost amb valor més alt de r ($\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$) proper a 1 és l'únic en no presentar la superestructura addicional. Així doncs, sembla raonable de suposar que la distorsió que dóna lloc a la superestructura addicional s'observa només en els composts amb valors de r petits, és a dir, quan la diferència de mida entre l'ió A i la xarxa d'octaedres BO_6 és gran. D'altra banda, per a valors de r prou petits esperaríem que el compost deixés ja d'ésser estable, com s'ha observat en el cas de lantànids menors (itri i disprosi) per als quals la mescla d'òxids ternaris sembla ésser més estable termodinàmicament.

Podem concloure per tant que les superestructures addicionals ($\sqrt{2}a_p \times \sqrt{2}a_p \times na_p$) associades a la rotació d'octaedres BO_6 en aquestes estructures són degudes a l'existència d'un desajust de mida entre els ions A corresponents i l'"esquelet" BO_3 i no a un desajust entre dos tipus de capes BO_3 i $B'\text{O}_3$.

Com ja hem esmentat a l'inici d'aquest apartat, la difracció d'electrons, a més de permetre la determinació dels possibles grups espacials de simetria ens ha permès també l'observació de defectes locals típics d'estructures de tipus perovskita. En aquest sentit, una característica observada sovint en realitzar difracció d'electrons de $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ ($\text{Ln}=\text{La}$, Nd , Eu , Tb) és la presència de microdominis amb els eixos orientats a 90° . Aquesta situació s'observa a la Figura F5.19 on s'observen fotografies de difracció d'electrons corresponents a cristalls de $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ i $\text{Nd}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ en els quals els dominis s'orienten de manera que els eixos c respectius (direcció en la qual es quadruplica el paràmetre de cel·la perovskita) són orientats perpendicularment.

La tendència a formar aquests microdominis és relativament corrent en òxids d'estructura perovskita (118, 138, 203, 211-219) i en el nostre cas sembla ésser molt més acusada en el cas de la fase amb lantà, on és difícil de trobar microcristalls que siguin monodominis. En el cas de la fase amb neodimi ambdós tipus de cristalls són corrents, en el cas de la fase amb europi, aquest fenomen s'observa només quan els microcristalls són grans i gruixuts (mida $>20\mu\text{m}$) i en el cas de $\text{Tb}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ és difícil trobar cristalls que presentin aquesta característica.

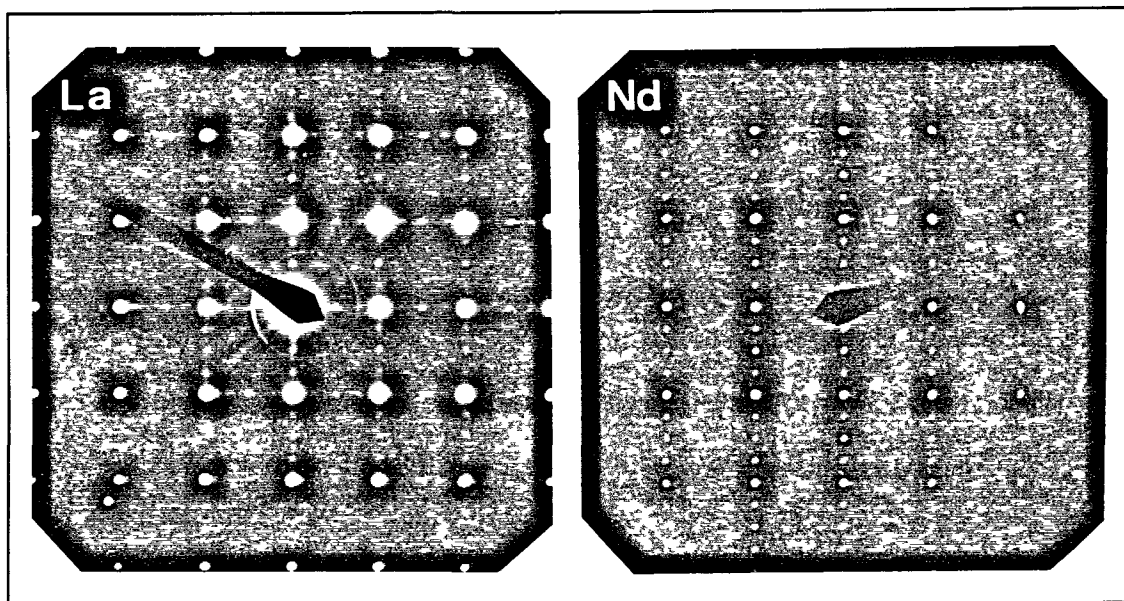


Figura F5.19. Fotografies de difracció d'electrons corresponents a cristalls de $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ i $\text{Nd}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ formats per dominis amb els eixos c respectivament orientats a 90° .

5.4.3 Caracterització per difracció de neutrons de pols

Hem dut a terme experiments de difracció de neutrons en el cas dels òxids de la família $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ amb $\text{Ln} = \text{La}$, Nd (166) i Tb (220). El derivat amb $\text{Ln} = \text{Eu}$ no ha estat estudiat a causa de l'excessiva absorció dels neutrons per part de l'europi. D'entre tots tres experiments, les dades obtingudes per al cas dels derivats de lantà i neodimi tenen menor resolució, a causa del difractòmetre amb el qual s'han obtingut.

Com ja s'ha esmentat, els afinaments Rietveld de les dades de difracció de raigs X són d'acord amb una superestructura tetragonal de la perovskita amb paràmetres de cel·la $a_p \times a_p \times 4a_p$. D'altra banda, tant mitjançant difracció d'electrons com a partir d'imatges de microscòpia electrònica d'alta resolució s'observa una superestructura addicional per a $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}$, Eu , Tb) que força a una definició de la cel·la unitat amb paràmetres $\sqrt{2}a_p \times \sqrt{2}a_p \times 8a_p$. Així doncs, mitjançant difracció de neutrons, s'intentarà d'una banda confirmar aquestes dades i de l'altra assegurar definitivament l'existència d'ordre catiònic en aquests composts, car tant el coure i el titani com els lantànids i el bari presenten longituds de Fermi ben diferenciades. Tanmateix la difracció de neutrons ens permetrà l'obtenció de

posicions més precises per als àtoms d'oxigen possibilitant, per tant, un millor coneixement dels entorns de coordinació de cada ió.

5.4.3.1 Anàlisi Rietveld de l'estructura de $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$

Hem ha dut a terme en primer lloc diferents ajusts preliminars que han permès d'excloure la possibilitat de simetria cúbica en aquesta perovskita. Així, un ajust en el grup espacial $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ no permet la indexació de molts dels pics de baixa intensitat del difractograma. D'altra banda, el grup espacial Pnma , en el qual cristal·litza l'òxid relacionat $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$ tampoc no dóna lloc a una indexació satisfactòria. En canvi el grup espacial P4/mmm amb un model estructural anàleg a l'obtingut per anàlisi Rietveld de $\text{Eu}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ i $\text{Tb}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ sí que ha donat bons resultats. Després de diversos cicles d'afinament dels paràmetres globals del perfil, les posicions atòmiques i els factors de temperatura, l'afinament dels factors d'ocupació mostrà la presència d'un grau substancial de desordre dins l'estructura, incloent un factor d'ocupació no negligible per a un àtom d'oxigen en la posició (0,0,0); posició que en el model inicial era vacant. El desordre La/Ba no és en principi sorprenent en vista de la naturalesa difusa de les reflexions observada per difracció d'electrons i de la similitud entre els radis iònics dels ions La(III) i Ba(II) que fa que puguin ocupar les mateixes posicions cristal·logràfiques. De fet, per a $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ i $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ s'ha observat un cert desordre dels ions La(III) i Ba(II) conjuntament amb una ocupació d'oxigen no negligible en la posició O5 (136, 138, 221-224), que és vacant en l'estructura de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$. En l'afinament de l'estructura de $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Sn}_2\text{O}_{11}$ (128) s'observa també un cert percentatge (entorn el 28%) d'ions Ba(II) en posicions de La(III) i viceversa.

En el cas de $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ i per tal de contrastar l'efecte dels possibles graus d'ordre dins l'estructura, hem dut a terme un càlcul de difractogrames teòrics (incorporant paràmetres, com ara el fons i l'amplada de pic, extrets del difractograma experimental). Hem realitzat aquests càlculs per a quatre possibles models:

- Desordre total entre La/Ba, Cu/Ti, i O(0,0,1/2)/O(0,0,0).
- Ordre parcial: La/Ba ordenats, mentre el coure i el titani i els oxigens esmentats romanen desordenats.
- Ordre parcial: Cu/Ti, i O(0,0,1/2)/O(0,0,0) ordenats mentre La/Ba són desordenats.
- Ordre total entre La/Ba, Cu/Ti, i O(0,0,1/2)/O(0,0,0).

Els difractogrames calculats per a aquests quatre models estructurals es mostren a la Figura F5.20 i presenten diferències significatives, sobretot pel que fa referència a la zona d'angles baixos.

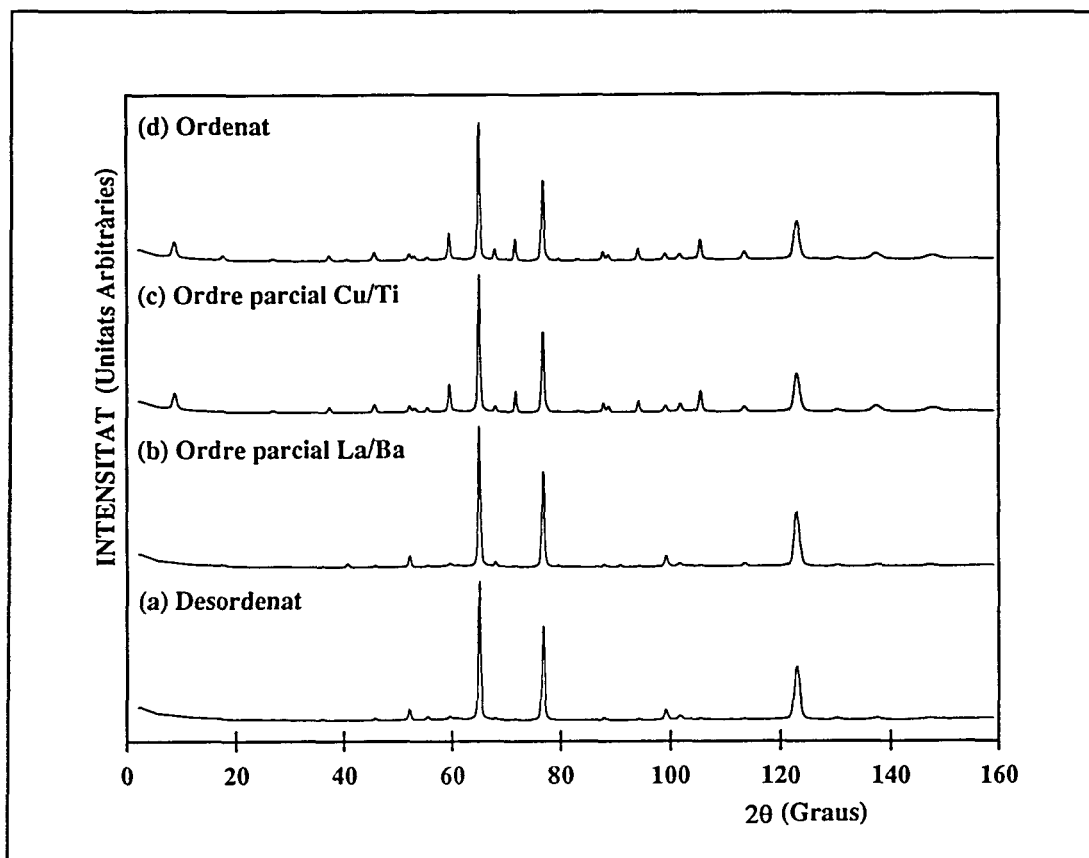


Figura F5.20. Difractogrames de neutrons calculats per a diferents models hipotètics d'ordenació dels ions La/Ba i Cu/Ti en $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$.

La intensitat del pic (001) es veu associada a l'ordre Cu/Ti, mentre la del pic (002) depèn sobretot de l'ordre La/Ba. Aquest fet no és gaire sorprenent, car les separacions entre àtoms equivalents en les subxarxes Cu/Ti i La/Ba corresponen exactament als espacis dels pics esmentats. En observar el difractograma experimental (que es mostra a la Figura F5.21 juntament amb l'afinament final realitzat), veiem que tant el pic (001) com el (002) presenten intensitats intermèdies entre els casos d'ordre total i desordre total, confirmant així la presència d'ordre parcial a llarg abast en l'estructura de $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$. Finalment, s'ha dut a terme un afinament del model per tal d'obtenir més detalls de l'estructura.

A l'igual que per a la resta d'afinaments presentats en aquest treball, els diferents paràmetres es van anar afinant esglaonadament. En primer lloc el factor d'escala, després els paràmetres d'amplada i forma de pic juntament amb la cel·la unitat, i finalment les posicions atòmiques i els factors de temperatura.

En els últims estadis de l'afinament s'ha intentat afinar els factors d'ocupació fixant els factors de temperatura; malgrat això s'han obtingut valors sense massa sentit: mentre els valors corresponents al coure i el titani tenien sentit químic, altres com els factors d'ocupació dels ions La(III) i Ba(II) en les tres possibles posicions de l'estructura donaven lloc a valors tals que llur suma no corresponia a la relació 1:1 existent entre ambdós ions. Així doncs, malgrat que els factors d'acord de l'afinament tenien valors raonables, el model era mancat de sentit químic. En conseqüència, i per tal d'evitar l'afinament de molts factors d'ocupació independents, el model final inclou l'afinament d'un sol paràmetre d'ocupació que hom podria anomenar "d'ordre", que descriu "l'abundància" relativa de microdominis ordenats amb la mateixa estructura cristal·lina però orígens desplaçats. L'existència d'aquest tipus de microdominis ha estat confirmada posteriorment per microscòpia electrònica d'alta resolució (veure apartat 5.4.5 i Figura F5.33). Emprant aquest model, l'ocupació dels àtoms dins el domini és restringida per tal que compleixi la relació estequiomètrica entre els ions existent en $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$. D'altra banda, l'abundància relativa dels dos tipus de domini ha estat restringida a sumar 100%; afinant d'aquesta manera un sol paràmetre d'ordre. D'entre tots els models estructurals assajats, els millors resultats s'han obtingut amb un model en el qual les coordenades dels àtoms en un domini han estat desplaçades mitja cel·la unitat en la direcció *c* respecte els de l'altre domini, juntament amb un desordre dels ions La(III) i Ba(II), com es representa a la Figura F5.22.

D'aquesta manera, l'abundància relativa dels dominis obtinguda és 64%-36%, lluny d'una barreja 50%-50% que representaria el cas de desordre total. En el darrer cicle s'han afinat 17 paràmetres i els factors d'acord de l'afinament obtinguts són: $R_p=10.07$, $R_{wp}=13.0$, $R_{\text{expected}}=6.79$, $\chi^2=3.70$ i els paràmetres de cel·la: $a=3.9367(3)\text{Å}$, $c=15.805(2)\text{Å}$ ($V=244.9\text{Å}^3$). Els paràmetres atòmics es mostren a la Taula T5.8 i les distàncies i angles d'enllaç dins un sol domini a la Taula T5.9 i T5.10 respectivament. D'altra banda, a l'Apèndix 2 d'aquesta memòria s'inclou la sortida d'ordinador amb dades per a cada reflexió permesa.

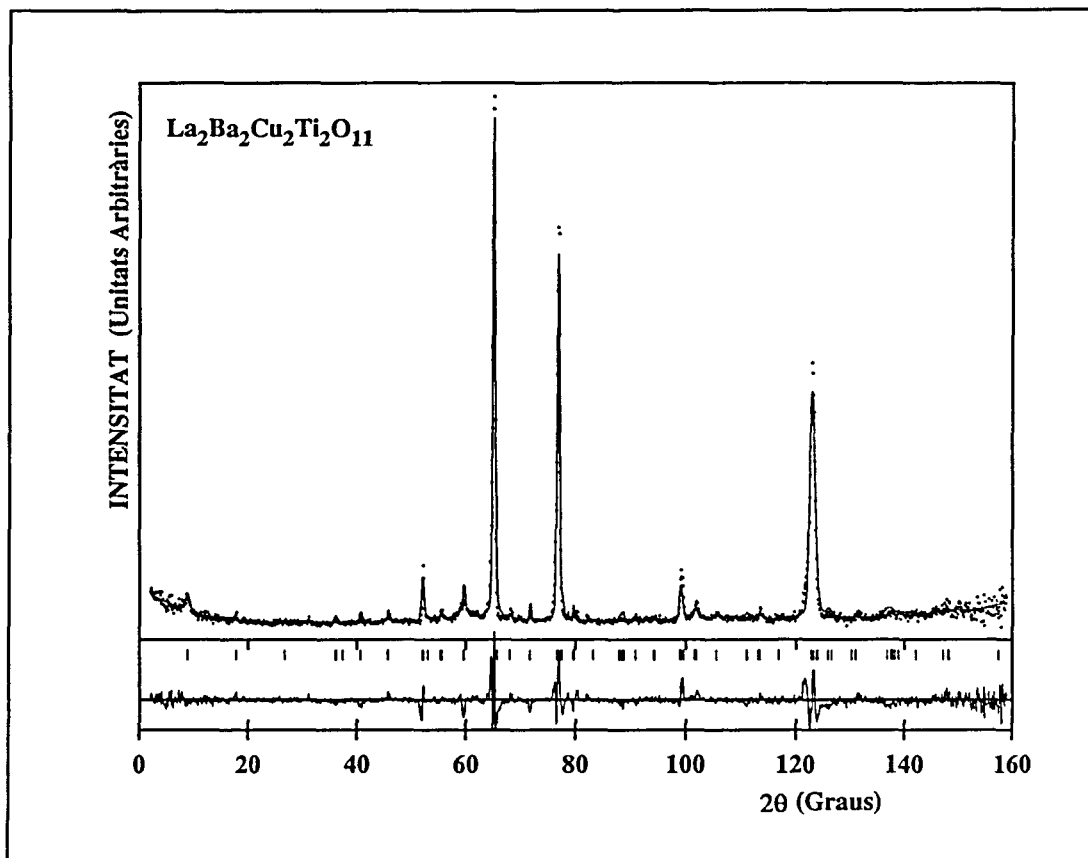


Figura F5.21. Afinament Rietveld del difractograma de neutrons de pols d'una mostra de $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ sintetitzada pel mètode ceràmic sota les condicions usals descrites a l'apartat 5.2.2. Grup espacial $P4/mmm$, paràmetres de cel·la $a=3.9367(3)\text{\AA}$, $c=15.805(2)\text{\AA}$ ($V=244.9\text{\AA}^3$) $\lambda_{\text{aprox}}=2.58\text{\AA}$.

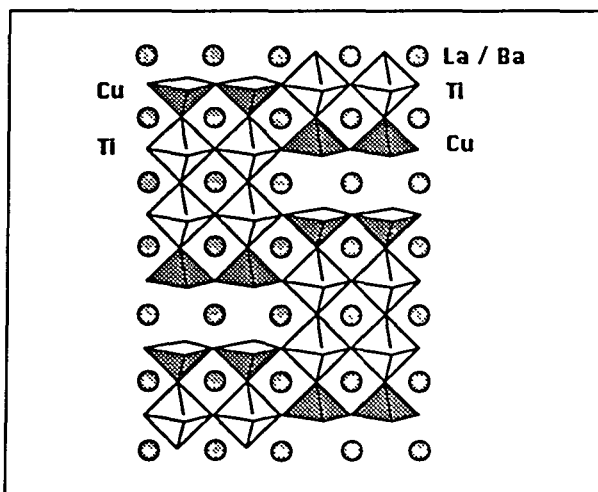


Figura F5.22. Representació esquemàtica d'una interfase entre dominis ordenats en $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ que mostra el canvi d'origen relatiu i el desordre parcial La/Ba.

Taula T5.8. Paràmetres atòmics obtinguts per a $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ mitjançant l'afinament Rietveld de les dades de difracció de neutrons de pols i emprant el model estructural descrit al text. Grup espacial $P4/mmm$, paràmetres de cel·la $a=3.9367(3)\text{Å}$, $c=15.805(2)\text{Å}$ i $V=244.9\text{Å}^3$. Les desviacions estàndard obtingudes es donen entre parèntesi.

ÀTOM	Domini	x	y	z	B (Å^2)	Ocup.(àt./cel·la)
La1	1	0.5	0.5	0	1.3(3)	0.64(1)
Ba1'	1'	0.5	0.5	0.5	1.3(3)	0.36(1)
Ba2	1	0.5	0.5	0.2329(14)	1.3(3)	1.28(1)
La2'	1'	0.5	0.5	0.7329(14)	1.3(3)	0.72(1)
La3	1	0.5	0.5	0.5	1.3(3)	0.64(1)
Ba3'	1'	0.5	0.5	0	1.3(3)	0.36(1)
Cu1	1	0	0	0.113(4)	3.4(6)	1.28(1)
Cu1'	1'	0	0	0.613(4)	3.4(6)	0.72(1)
Ti2	1	0	0	0.387(9)	3.4(6)	1.28(1)
Ti2'	1'	0	0	0.887(9)	3.4(6)	0.72(1)
O1	1	0	0	0.5	3.0(2)	0.64(1)
O1'	1'	0	0	0	3.0(2)	0.36(1)
O2	1	0	0.5	0.3716(13)	3.0(2)	2.55(1)
O2'	1'	0	0.5	0.8716(13)	3.0(2)	1.45(1)
O3	1	0	0	0.2688(16)	3.0(2)	1.28(1)
O3'	1'	0	0	0.7688(16)	3.0(2)	0.72(1)
O4	1	0	0.5	0.1039(15)	3.0(2)	2.55(1)
O4	1'	0	0.5	0.6039(15)	3.0(2)	1.45(1)

Taula T5.9. Distàncies d'enllaç seleccionades, obtingudes per a $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ mitjançant l'afinament Rietveld de les dades de difracció de neutrons de pols i emprant el model estructural descrit al text. Les desviacions estàndard obtingudes es donen entre parèntesi.

DISTÀNCIES D'ENLLAÇ (Å)		DISTÀNCIES D'ENLLAÇ (Å)	
La1-O4	8 x 2.563(15)	Ti2-O1	1.78(15)
Ba2-O2	4 x 2.95(2)	Ti2-O2	4 x 1.984(19)
Ba2-O3	4 x 2.841(7)	Ti2-O3	1.88(15)
Ba2-O4	4 x 2.83(2)	Cu1-O3	2.47(7)
La3-O1	4 x 2.7837(2)	Cu1-O4	4 x 1.973(5)
La3-O2	8 x 2.827(15)	-	-

Taula T5.10. Angles d'enllaç seleccionats, obtinguts per a $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ mitjançant l'afinament Rietveld de les dades de difracció de neutrons de pols i emprant el model estructural descrit al text. Les desviacions estàndard obtingudes es donen entre parèntesi.

ANGLES D'ENLLAÇ (°)		ANGLES D'ENLLAÇ (°)	
O1-Ti2-O2	4 x 97(5)	O3-Cu1-O4	4 x 94(2)
O1-Ti2-O3	180	O4-Cu1-O4	2 x 172(3)
O2-Ti2-O2	2 x 165(6)	O4-Cu1-O4	4 x 89.7(2)
O2-Ti2-O2	4 x 89.1(8)	Ti2-O2-Ti2	165(6)
O2-Ti2-O3	4 x 83(4)	Cu1-O4-Cu1	172(3)

Les geometries de coordinació semblen raonables, car el coure presenta una coordinació de piràmide de base quadrada amb una distància axial llarga causada per l'efecte Jahn-Teller, mentre que l'octaedre TiO_6 presenta una de les distàncies axials més curta que l'altra. De tota manera, l'exactitud dels detalls estructurals és probablement menor que en el cas dels altres derivats en el que no es dona el desordre de microdominis. Així, només en el cas de $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ es detecta una distància $\text{Ti-O1} = 1.78\text{Å} < \text{Ti-O3} = 1.88\text{Å}$. En tots els casos de derivats més ben ordenats en els quals el difractograma no es veu complicat per

problemes de dominis, la distància Ti-O1 és més gran que la Ti-O3. Aquest fet ens pot indicar que el resultat final obtingut no és el mínim químicament més correcte, tot i que no ha estat possible reconduir l'afinament fora d'aquest mínim. Així doncs, cal prendre els resultats de l'afinament de l'estructura del derivat de lantà amb precaució a nivell quantitatiu si bé confirmen sense cap mena de dubte la presència de la distorsió tetragonal i mostren l'existència d'un peculiar sistema ordre/desordre, que com es descriurà més endavant pot veure's controlat per factors cinètics.

5.4.3.2 Anàlisi Rietveld de l'estructura de $\text{Nd}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$

De manera anàloga a com s'ha fet en el cas de $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$, per a $\text{Nd}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ hem realitzat també el càlcul dels difractogrames teòrics corresponents a diferents models d'ordre. Això s'ha fet també incorporant paràmetres obtinguts del difractograma experimental com ara el fons i l'amplada de pic. Els models són els mateixos que en el cas del derivat de lantà:

- (a) Desordre total entre Nd/Ba, Cu/Ti, i $\text{O}(0,0,1/2)/\text{O}(0,0,0)$.
- (b) Ordre parcial: Nd/Ba ordenats, mentre el coure i el titani i els oxigens esmentats romanen desordenats.
- (c) Ordre parcial: Cu/Ti, i $\text{O}(0,0,1/2)/\text{O}(0,0,0)$ ordenats mentre Nd/Ba són desordenats.
- (d) Ordre total entre Nd/Ba, Cu/Ti, i $\text{O}(0,0,1/2)/\text{O}(0,0,0)$.

Els difractogrames calculats per a aquests quatre models estructurals es mostren a la Figura F5.23 i són força semblants als obtinguts en el cas de $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$, presentant un nombre major de diferències a la zona d'angles baixos. En aquest cas però el difractograma de neutrons experimental s'assembla molt més al calculat amb el model d'ordre total (d) (veure Figura F5.24).

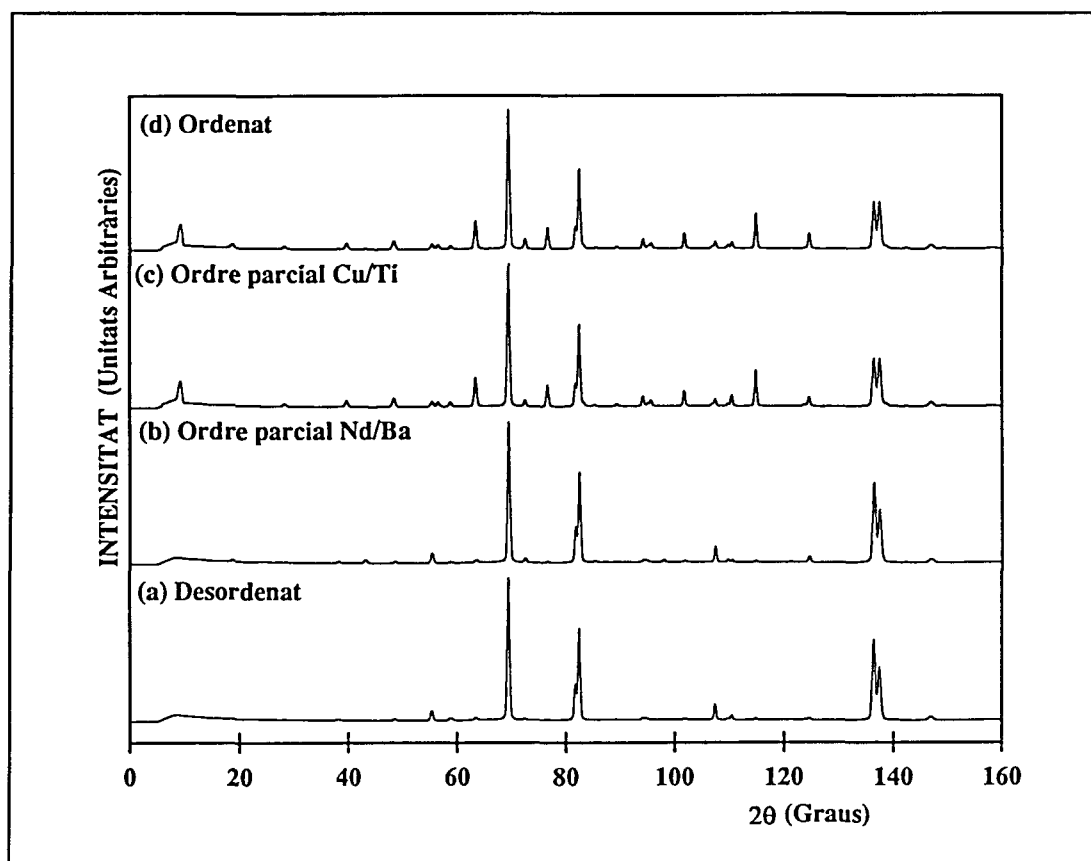


Figura F5.23. Difractogrames de neutrons calculats per a diferents models hipotètics d'ordenació dels ions Nd/Ba i Cu/Ti en $\text{Nd}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$.

Així doncs, per a l'afinament Rietveld s'ha partit d'un model totalment ordenat i el grup espacial $P4/mmm$, anàlogament a com s'havia fet en els afinaments de les dades de difracció de raigs X per a $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ ($\text{Ln}=\text{Eu}, \text{Tb}$). En fer l'afinament s'han detectat petits pics d'impureza que no havien estat observats al difractograma de raigs X previ de la mateixa mostra, a causa de la menor sensibilitat d'aquesta darrera tècnica. Aquests pics corresponen als òxids BaTiO_3 i Nd_2CuO_4 , intermedis en la formació de $\text{Nd}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$. L'existència d'aquestes petites impureses ha estat tinguda en compte en realitzar l'afinament incloent les dades relatives a llurs estructures cristal·lines en el càlcul del perfil de difracció. Després de diferents afinaments amb un augment gradual en el nombre de paràmetres, el model estructural inicial sembla consistent amb les dades observades. El contingut d'oxigen igual a onze i l'ordre de les vacants han estat confirmats mitjançant l'afinament dels factors d'ocupació corresponents. Un hipotètic àtom d'oxigen col·locat a l'origen de la cel·la unitat i que completaria la coordinació octaèdrica del coure s'afinava amb un factor d'ocupació igual a -0.002(1). D'altra banda, els factors de la resta d'àtoms d'oxigen convergien a un valor

molt lleugerament per sobre de l'estequiriòmetric, confirmant així l'ocupació total de la posició. Hem dut a terme també afinaments per tal de detectar l'ordre de cations. Com a exemple, la consideració de l'ocupació parcial de la posició Nd1 per ions Nd(III) i Ba(II) amb l'afinament del factor d'ocupació (restringit a sumar 1) mantenint els factors de temperatura idèntics i constants donava com a resultat 1.08(4) per al Nd(III) i -0.08(4) per al Ba(II). Resultats anàlegs s'obtenen en realitzar el mateix procediment en les posicions Nd2, i en la Ba3 a la inversa; factors que ens confirmen l'ordre Nd/Ba en l'estructura. Anàlogament s'ha estudiat l'ocupació de les posicions Cu1 i Ti2, trobant-se també que, dins el marge d'error experimental, el coure i el titani es troben ordenats en l'estructura en les posicions de coordinació cinc i sis respectivament. Per tal de detectar una possible distorsió de l'estructura anàloga a la detectada a $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Sn}_2\text{O}_{11}$ hem dut a terme un assaig d'afinament considerant els àtoms d'oxigen O2 i O4 fora de llurs posicions especials; però aquest esquema de desordre no millora significativament l'ajust amb les dades experimentals de què es disposa (166). L'esquema de l'estructura es mostra a la Figura F5.25.

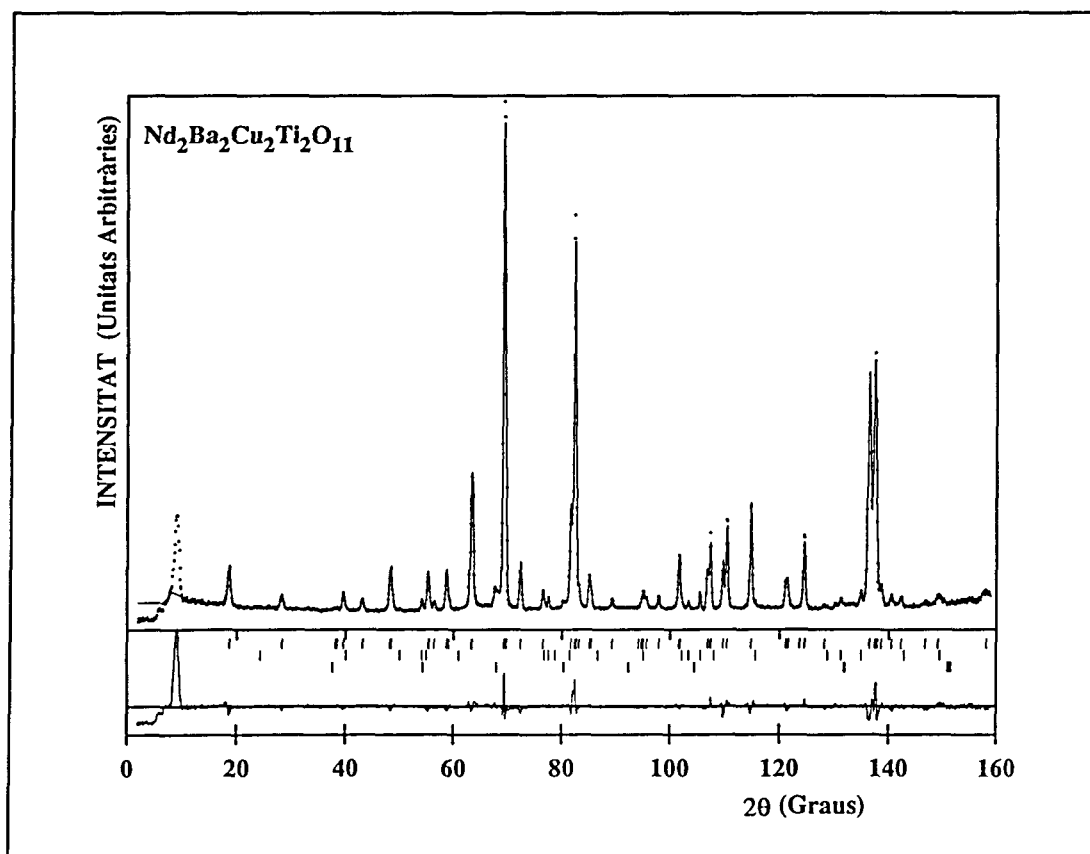


Figura F5.24. Afinitament Rietveld del difractograma de neutrons de pols d'una mostra de $\text{Nd}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$. Grup espacial $P4/mmm$, paràmetres de cel·la $a=3.91275(6)\text{Å}$, $c=15.7614(3)\text{Å}$ ($V=241.3\text{Å}^3$) $\lambda_{\text{aprox}}=2.58\text{Å}$.

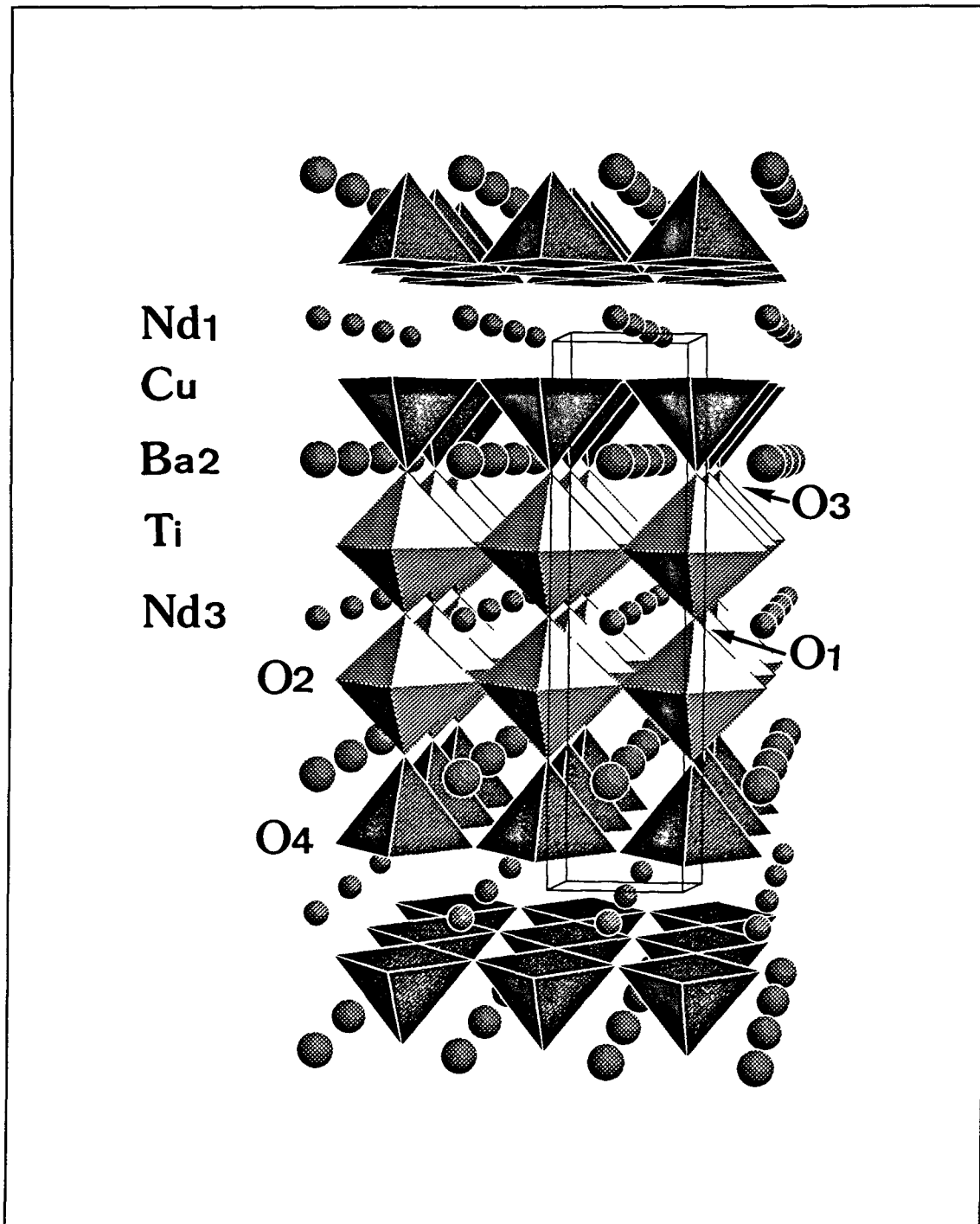


Figura F5.25. Estructura cristal·lina obtinguda amb l'afinament de les dades de difracció de neutrons de $\text{Nd}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$.

Els factors d'acord obtinguts per a l'afinament són $R_p=4.28$, $R_{wp}=5.33$, $R_{\text{expected}}=2.60$, $\chi^2=4.21$; afinant 24 paràmetres en el darrer cicle i essent els paràmetres de cel·la

$a=3.91275(6)\text{Å}$, $c=15.7614(3)\text{Å}$ ($V=241.3\text{Å}^3$). A l'Apèndix 2 d'aquesta memòria s'inclou la sortida d'ordinador amb dades per a cada reflexió permesa. Els paràmetres atòmics i els angles i distàncies d'enllaç més significatius es mostren a les Taules T5.11 T5.12 i T5.13.

Taula T5.11. Paràmetres atòmics obtinguts per a $\text{Nd}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ mitjançant l'afinament Rietveld de les dades de difracció de neutrons de pols. Grup espacial P4/mmm, paràmetres de cel·la $a=3.91275(6)\text{Å}$, $c=15.7614(3)\text{Å}$ i $V=241.3\text{Å}^3$. Les desviacions estàndard obtingudes es donen entre parèntesi.

ÀTOM	x	y	z	B (Å^2)	Ocup. (àt./cel·la)
Nd1	0.5	0.5	0	1.07(13)	1.00
Ba2	0.5	0.5	0.2357(3)	1.58(15)	2.00
Nd3	0.5	0.5	0.5	1.86(14)	1.00
Cu1	0	0	0.1084(2)	3.12(9)	2.00
Ti2	0	0	0.3701(7)	6.7(4)	2.00
O1	0	0	0.5	5.9(2)	1.00
O2	0	0.5	0.3841(2)	4.30(9)	4.00
O3	0	0	0.2554(3)	3.49(10)	2.00
O4	0	0.5	0.0974(2)	2.23(8)	4.00

Taula T5.12. Distàncies d'enllaç seleccionades, obtingudes per a $\text{Nd}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ mitjançant l'afinament Rietveld de les dades de difracció de neutrons de pols. Les desviacions estàndard obtingudes es donen entre parèntesi.

DISTÀNCIES D'ENLLAÇ (Å)		DISTÀNCIES D'ENLLAÇ (Å)	
Nd1-O4	8 x 2.487(1)	Ti2-O1	2.047(11)
Ba2-O2	4 x 3.049(4)	Ti2-O2	4 x 1.9688(13)
Ba2-O3	4 x 2.7841(7)	Ti2-O3	1.808(12)
Ba2-O4	4 x 2.929(4)	Cu1-O3	2.317(6)
Nd3-O1	4 x 2.7667(1)	Cu1-O4	4 x 1.9640(3)
Nd3-O2	8 x 2.677(2)	-	-

Taula T5.13. Angles d'enllaç seleccionats, obtinguts per a $\text{Nd}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ mitjançant l'afinament Rietveld de les dades de difracció de neutrons de pols. Les desviacions estàndard obtingudes es donen entre parèntesi.

ANGLES D'ENLLAÇ (°)		ANGLES D'ENLLAÇ (°)	
O1-Ti2-O2	4 x 83.6(3)	O3-Cu1-O4	4 x 95.1(2)
O1-Ti2-O3	180	O4-Cu1-O4	2 x 169.87(15)
O2-Ti2-O2	2 x 167.1(5)	O4-Cu1-O4	4 x 89.554(13)
O2-Ti2-O2	4 x 89.28(5)	Ti2-O2-Ti2	167.1(6)
O2-Ti2-O3	4 x 96.4(4)	Cu1-O4-Cu1	169.87(15)

Amb posterioritat a la publicació d'aquests resultats (166) ha aparegut també un altre article descrivint treball independent amb l'afinament de l'estructura de $\text{Nd}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ mitjançant dades de difracció de neutrons (225). Els resultats són anàlegs als descrits si bé que amb un parell de diferències. La primera és que obtenen un desordre Cu/Ti del 10%; malgrat això, els factors isotròpics de temperatura per als ions Cu i Ti són molt baixos per a Cu1 i Ti2 (0.21) i fins i tot negatius en el cas dels Cu2 i Ti1. Aquest fet fa doncs que la descripció del desordre no sigui fiable. Tot i observar una millora de la qualitat global de l'afinament, aquesta és deguda a la introducció d'un paràmetre addicional i no a que els ions es trobin desordenats, car els factors de temperatura no tenen valors raonables. L'altra diferència de l'afinament realitzat per Jennings i Greaves rau en el fet que per tal de fer minvar els factors de temperatura isotròpics per als àtoms O1 i O2, que en el nostre cas són també elevats, assagen d'introduir un desplaçament d'aquests àtoms de les seves posicions ideals, obtenint valors de x de 0.072(2) i 0.055(19) per a O1 i O2 respectivament; conjuntament amb valors de B menors. De tota manera, el grup espacial emprat és el mateix i els paràmetres de cel·la i factors d'acord de l'afinament resultants no difereixen significativament dels que obtenim nosaltres i pel que fa a valors de distàncies i angles d'enllaç no se'n fa esment ni es descriu cap característica rellevant.

Pel que fa referència al grup espacial que hem emprat en aquest afinament, cal dir que malgrat l'observació mitjançant difracció d'electrons i microscòpia electrònica d'alta resolució d'una superestructura addicional corresponent a una cel·la $\sqrt{2}a_p \times \sqrt{2}a_p \times 8a_p$ i a una xarxa centrada I ni amb les dades de difracció de raigs X ni amb les de difracció de neutrons ens és possible detectar aquesta superestructura addicional. De fet, els assaigs d'afinament

realitzats emprant un model amb paràmetres de cel·la $\sqrt{2}a_p \times \sqrt{2}a_p \times 8a_p$ i xarxa centrada no han millorat els resultats respecte els obtinguts amb el grup espacial P4/mmm; i d'altra banda representaven l'afinament d'un nombre de paràmetres substancialment més gran, motiu pel qual s'ha desestimat aquesta possibilitat. D'altra banda, la presència de petits pics d'impureses ens podria emmascarar l'existència de pics també d'intensitat feble i corresponents a la superestructura.

Els resultats finals de l'afinament estan plenament d'acord amb els obtinguts a partir de l'afinament Rietveld de les dades de difracció de raigs X per a $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ (Ln=Eu, Tb). L'únic resultat sorprenent és l'elevat factor de temperatura obtingut per al titani. En principi aquest podria ésser causat per una distorsió local en la posició del titani i la seva esfera de coordinació. Aquesta característica podria ésser confirmada realitzant un experiment de difracció de neutrons de major resolució emprant una longitud d'ona menor. De fet, s'han efectuat diferents intents d'afinar l'estructura considerant petits desplaçaments de la posició del titani. Aquesta solució, que augmenta el nombre de paràmetres afinats, dóna lloc a factors de temperatura menors però no millora els factors d'acord de l'afinament, motiu pel qual no s'ha inclòs en aquesta memòria. Així doncs, cal prendre la coordinació distorsionada del titani només com una hipòtesi, i potser podria ésser, juntament amb el possible gir dels octaedres, la responsable de la superestructura addicional observada per difracció d'electrons i microscòpia electrònica d'alta resolució.

L'afinament del derivat de terbi que es presenta a continuació, amb dades de major resolució, contribueix definitivament a aclarir aquesta superestructura addicional. De tota manera i malgrat no aclarir aquest darrer punt, l'afinament Rietveld de les dades de difracció de neutrons de $\text{Nd}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ ens dóna evidència definitiva de l'ordre de vacants d'oxigen i cations; punts crucials de l'estructura dels òxids que ens ocupen.

5.4.3.3 Anàlisi Rietveld de l'estructura de $\text{Tb}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$

Per a l'afinament Rietveld de les dades de difracció de neutrons de $\text{Tb}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$, hom ha partit inicialment també d'un model totalment ordenat amb el grup espacial P4/mmm i paràmetres de cel·la $a_p \times a_p \times 4a_p$; el mateix model emprat per a l'ajust de les dades de difracció de raigs X en aquest compost. De tota manera, el derivat de terbi és el membre de la família $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ en què es fa més evident la superestructura $\sqrt{2}a_p \times \sqrt{2}a_p \times 8a_p$ observable clarament per difracció d'electrons i microscòpia electrònica d'alta resolució. Això

ens feia preveure que en aquest cas caldria un model estructural més elaborat per tal d'afinar satisfactòriament l'estructura amb les dades de difracció de neutrons d'alta resolució mesurades. De fet, l'afinament final s'ha realitzat emprant el grup espacial I4/mcm i els paràmetres de cel·la $\sqrt{2}a_p \times \sqrt{2}a_p \times 8a_p$. D'altra banda, tot i que es donaven com molt probables tant l'ordre de vacants d'oxigen com l'ordre de cations Ln/Ba i Cu/Ti en $Tb_2Ba_2Cu_2Ti_2O_{11}$ (es donaven ja en el derivat de neodimi) en els diferents intents d'afinament realitzats s'han comprovat sempre aquests aspectes sistemàticament de manera anàloga a com s'havia fet per a $Nd_2Ba_2Cu_2Ti_2O_{11}$. Tots els intents d'afinar models parcialment desordenats, fos quin fos el grup espacial emprat, han convergit sempre a una ocupació zero de la posició vacant per part de l'oxigen i un ordre total Tb/Ba i Cu/Ti. En fer l'afinament s'han detectat petits pics d'impuresa que no havien estat observats al difractograma de raigs X previ de la mateixa mostra, a causa de la menor sensibilitat d'aquesta darrera tècnica. A excepció de tres casos, aquests pics corresponen a l'òxid $BaTiO_3$, que com ja s'ha comentat és una impuresa sovint present en els òxids de la família $Ln_2Ba_2Cu_2M_2O_{11}$, així doncs, anàlogament a com s'havia fet en el cas de $Nd_2Ba_2Cu_2Ti_2O_{11}$, s'ha incorporat l'existència de $BaTiO_3$ a l'afinament incloent les dades corresponents a la seva estructura cristal·lina en el càlcul del perfil de difracció. La fase responsable dels altres tres piquets de difracció no ha pogut ésser identificada, motiu pel qual aquests s'han exclòs de l'afinament.

El model inicial ha estat basat en el grup P4/mmm amb paràmetres de cel·la $a_p \times a_p \times 4a_p$. Després de realitzar diferents afinaments emprant aquest model amb un augment gradual del nombre de paràmetres els resultats obtinguts no han estat gaire satisfactoris, car el valor de χ^2 era al voltant de 8. Així doncs en un segon estadi s'ha assajat un model anàleg però amb alguns àtoms lleugerament desplaçats de les seves posicions ideals, que correspondria a una estructura distorsionada. Mentre que els assaigs amb desplaçament dels diferents cations no milloren o bé empitjoren substancialment l'ajust, un desplaçament dels àtoms O1, O2 i O4 de llurs posicions ideals provoca una sensible millora en el resultat de l'afinament; essent el valor de χ^2 igual a 5.5. Aquest fet implica doncs que l'estructura és efectivament distorsionada. La distorsió no és de cap manera sorprenent si considerem que l'estructura conté un bloc perovskita central en el qual es troba un lantànid de mida petita, el Tb(III), en una posició amb un nombre de coordinació elevat (dotze); i que com ja s'ha esmentat a l'apartat 5.4.2 en les estructures de tipus perovskita que presenten un ió A de mida petita els octaedres BO_6 tendeixen a girar per tal de reduir l'espai de la caixa que ocupa l'ió A i acomodar la coordinació d'aquest darrer (226-233).

Un cop comprovada l'existència de la distorsió, s'han analitzat diferents models en els que tant els octaedres TiO_6 com les piràmides CuO_5 es troben girats. La construcció d'aquests models s'ha realitzat tenint en compte el símbol d'extinció obtingut per difracció d'electrons. Cal recordar que per als derivats de $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ amb els lantànids més petits s'observaven dos tipus de cristalls; els cristalls de tipus 1 tenien com a símbol d'extinció I-c-, mentre que en els cristalls de tipus 2, majoritaris en el derivat de terbi, la presència de reflexions addicionals fa que el símbol d'extinció sigui P--c. Donat que la intensitat d'aquestes reflexions addicionals en els cristalls de tipus 2 és molt feble, s'ha cregut oportú d'assajar primer models consistents amb els grups espacials que tenen com a símbol d'extinció I-c-, car la distorsió associada a l'aparició de les reflexions addicionals en els cristalls de tipus 2 és evidentment molt més feble i potser no detectable amb una tècnica com la difracció de neutrons de pols.

Existeixen diferents articles que analitzen la simetria de les diverses combinacions de girs dels octaedres en l'estructura tipus perovskita (226, 227, 229, 233) des d'un punt de vista purament cristal·logràfic. D'aquests articles se'n dedueix que l'única combinació de girs que dona lloc a un doblat de la cel·la unitat amb un grup espacial compatible amb I-c- consisteix en un gir dels octaedres només entorn l'eix c; i que en capes contigües el sentit de gir sigui invers. Es coneixen diversos òxids amb estructura perovskita que presenten aquesta distorsió (234-236), entre ells $\text{LnBa}_2\text{Cu}_2\text{NbO}_8$ (78, 119) al que s'ha fet referència al Capítol 4 i que presenta una estructura de perovskita amb defecte d'oxigen força semblant a la de $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$.

El grup espacial de simetria que descriu aquesta distorsió és el $I4/mcm$ (núm. 140 de les Taules de Cristal·lografia), així doncs, per a l'afinament s'han considerat diferents combinacions possibles dels sentits de gir dels octaedres TiO_6 i les piràmides CuO_5 compatibles amb aquest grup espacial (Figura F5.26).

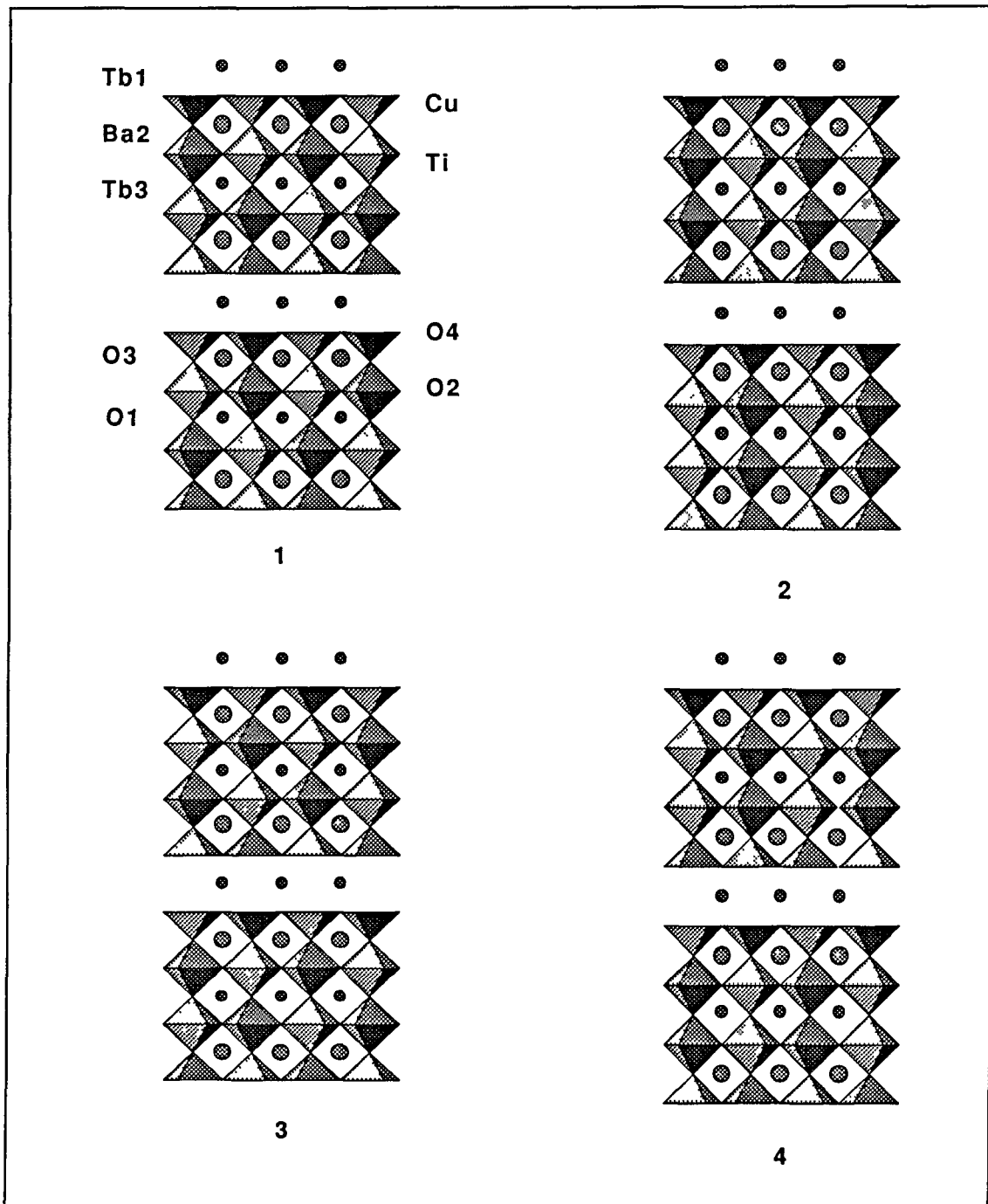


Figura F5.26. Esquema de quatre models estructurals per a $Tb_2Ba_2Cu_2Ti_2O_{11}$, amb diferents combinacions del sentit de gir dels octaedres i les piràmides. Tots quatre són compatibles amb el grup $I4/mcm$ (núm. 140), la diferència rau en què als models 1 i 3 l'origen de la cel·la unitat es troba a la vacant d'oxigen mentre que als models 2 i 4 es situa a l'àtom O1.

Tots quatre models són compatibles amb el grup espacial $I4/mcm$, la diferència és que en els models 1 i 3 l'origen de la cel·la unitat es troba a la vacant d'oxigen mentre que per als models 2 i 4 es situa a l'àtom O1. En cas de que només existís gir dels octaedres i no de les piràmides, els models 1 i 3 serien equivalents i els 2 i 4 també. L'afinament s'ha realitzat partint dels paràmetres ajustats amb el grup $P4/mmm$ però amb el grup espacial $I4/mcm$, els paràmetres de cel·la $\sqrt{2}a_p \times \sqrt{2}a_p \times 8a_p$ i l'origen a la vacant d'oxigen. En l'afinament inicial no s'ha suposat cap sentit de gir per als octaedres TiO_6 i les piràmides CuO_5 . L'afinament convergeix amb un desplaçament dels àtoms O2 i O4 en el mateix sentit; fins i tot si es parteix de valors amb sentits diferents, fet que indica que els models més adients són els 1 i 2. Així doncs hem procedit a realitzar afinaments amb aquests dos models, que es diferencien en la posició de l'origen de la cel·la unitat. Malauradament, la tècnica no ha resultat ésser prou sensible com per a poder distingir clarament quin dels dos reflexa millor la situació real.

D'altra banda, en tots dos casos cal introduir el desplaçament de l'àtom O1 respecte la seva posició ideal. Aquest desplaçament s'observava ja en els afinaments realitzats en el grup espacial $P4/mmm$ descrits anteriorment. Cristal·loquímicament és raonable donat que contribueix a acomodar l'estructura a la reduïda mida de l'ió Tb(III) .

L'afinament de la coordenada x de l'oxigen O1 contribueix efectivament a millorar els ajustos. Ara bé, en tots dos casos s'obtenen valors de χ^2 similars (entorn 5.3) i factors de temperatura afectats d'un gran error i molt propers a zero o bé negatius per al Ti i l'O1; mentre que els corresponents a Tb3 i O2 són més elevats del que caldria esperar. De tota manera, els valors d'aquests paràmetres obtinguts amb el model 1 són lleugerament més raonables que els obtinguts amb el model 2. Per aquesta raó finalment s'ha triat el model 1; les taules de paràmetres atòmics i distàncies i angles d'enllaç que es presenten han estat obtingudes amb aquest model (Grup espacial $I4/mcm$ amb l'origen de la cel·la unitat situat a la vacant d'oxigen). En el darrer cicle hom ha afinat un total de 25 paràmetres; essent els paràmetres de cel·la $a=5.4890(3)\text{Å}$, $c=31.514(2)\text{Å}$ i $V=949.5\text{Å}^3$. Els paràmetres d'acord de l'afinament són $R_p=7.85$, $R_{wp}=10.2$, $R_{\text{expected}}=4.45$, $\chi^2=5.25$; i els difractogrames calculat i experimental així com la diferència entre tots dos es mostren a la Figura F5.27. A l'Apèndix 2 d'aquesta memòria s'inclou la sortida d'ordinador amb dades per a cada reflexió permesa i la Taula T5.14 recull els paràmetres atòmics obtinguts amb l'afinament mentre que a les Taules T5.15 i T5.16 respectivament es mostra una selecció de distàncies i angles d'enllaç.

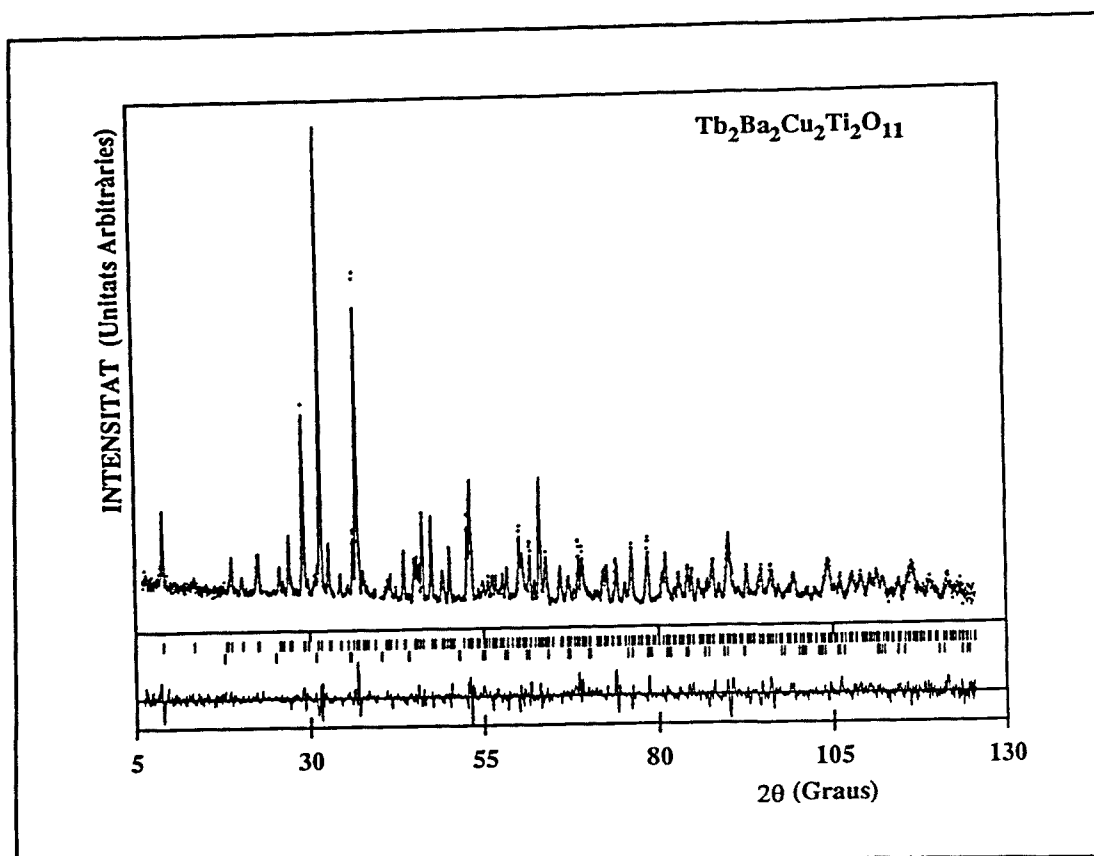


Figura F5.27. Afinament Rietveld del difractograma de neutrons de pols d'una mostra de $\text{Tb}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$. Grup espacial $I4/mcm$, paràmetres de cel·la $a=5.4890(3)\text{Å}$, $c=31.514(2)\text{Å}$ ($V=949.5\text{Å}^3$) $\lambda=1.2272\text{Å}$.

Taula T5.14. Paràmetres atòmics obtinguts per a $\text{Tb}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ mitjançant l'afinament Rietveld de les dades de difracció de neutrons de pols. Grup espacial $I4/mcm$, paràmetres de cel·la $a=5.4890(3)\text{Å}$, $c=31.514(2)\text{Å}$ i $V=949.5\text{Å}^3$. Les desviacions estàndard obtingudes es donen entre parèntesi (Segueix a la pàgina següent).

ÀTOM	x	y	z	B (Å^2)	Ocup. (àt./cel·la)
Tb1	0.5	0	0	0.24(9)	4.00
Ba2	0.5	0	0.1163(2)	0.11(9)	8.00
Tb3	0.5	0	0.25	1.72(12)	4.00
Cu1	0	0	0.0524(1)	0.24(6)	8.00
Ti2	0	0	0.1861(3)	0.07(12)	8.00

Taula 5.14 (Continuació)

ÀTOM	x	y	z	B (Å^2)	Ocup. (àt./cel·la)
O1	0.0787(18)	0	0.25	-0.02(23)	4.00
O2	0.2873(9)	0.2127(9)	0.1931(2)	3.15(14)	16.00
O3	0	0	0.1288(2)	1.13(10)	8.00
O4	0.2569(9)	0.2431(9)	0.0458(1)	0.78(6)	16.00

Taula T5.15. Distàncies d'enllaç seleccionades, obtingudes per a $\text{Tb}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ mitjançant l'afinament Rietveld de les dades de difracció de neutrons de pols. Grup espacial I4/mcm, paràmetres de cel·la $a=5.4890(3)\text{Å}$, $c=31.514(2)\text{Å}$ i $V=949.5\text{Å}^3$. Les desviacions estàndard obtingudes es donen entre parèntesi.

DISTÀNCIES D'ENLLAÇ (Å)		DISTÀNCIES D'ENLLAÇ (Å)	
Tb1-O4	4 x 2.376(4) 4 x 2.462(4)	Ti2-O1	2.060(9)
Ba2-O2	2 x 2.929(8) 2 x 3.291(7)	Ti2-O2	4 x 1.975(5)
Ba2-O3	4 x 2.7726(13)	Ti2-O3	1.806(11)
Ba2-O4	2 x 2.915(6) 2 x 2.986(6)	Cu1-O3	2.408(7)
Tb3-O1	2 x 2.778(9) 1 x 2.3125(1) 1 x 3.176(10)	Cu1-O4	4 x 1.953(5)
Tb3-O2	4 x 2.437(6) 4 x 2.862(6)	-	-

Taula T5.16. Angles d'enllaç seleccionats, obtinguts per a $Tb_2Ba_2Cu_2Ti_2O_{11}$ mitjançant l'afinament Rietveld de les dades de difracció de neutrons de pols. Grup espacial I4/mcm, paràmetres de cel·la $a=5.4890(3)\text{\AA}$, $c=31.514(2)\text{\AA}$ i $V=949.5\text{\AA}^3$. Les desviacions estàndard obtingudes es donen entre parèntesi.

ANGLES D'ENLLAÇ (°)		ANGLES D'ENLLAÇ (°)	
O1-Ti2-O2	73.9(4) 76.5(4) 90.8(4) 93.3(4)	O3-Cu1-O4	4 x 96.1(4)
O1-Ti2-O3	168(4)	O4-Cu1-O4	168(3)
O2-Ti2-O2	2 x 167(3)	O4-Cu1-O4	4 x 89.4(4)
O2-Ti2-O2	4 x 89.3(3)	Ti2-O2-Ti2	159(1)
O2-Ti2-O3	4 x 96.4(5)	Cu1-O4-Cu1	167(2)

Els angles de rotació són $Cu1-Cu1-O4 = 6.3(9)^\circ$ i $Ti2-Ti2-O2 = 10.6(5)^\circ$, que podem comparar amb els obtinguts per Anderson et al. per a $La_2Ba_2Cu_2Sn_2O_{11}$ $Cu1-Cu1-O4 = 1.9(4)$ i $Sn2-Sn2-O2 = 10.1(1)$. Veiem que la distorsió del bloc $CuO_3-Ln-CuO_3$ és molt superior en $Tb_2Ba_2Cu_2Ti_2O_{11}$ a causa segurament de que l'ió Tb(III) té una mida substancialment menor que la de l'ió La(III). Aquest factor no afecta el bloc central $MO_6-Ln-MO_6$ perquè Ti(IV) també té una mida inferior a la de Sn(IV) i això compensa la diferència de mida entre els dos lantànids; essent la distorsió resultant força similar. Hom pot intentar estimar quantitativament el grau de distorsió d'aquests blocs amb el càlcul del factor r (definit a l'apartat 5.4.2). En el cas dels blocs $CuO_3-Ln-CuO_3$ els valors d'aquest factor són substancialment diferents (0.92 per a $Ln=La$ i 0.89 per a $Ln^1=Tb$) indicant un diferent grau de distorsió, mentre que en el cas dels blocs $MO_6-Ln-MO_6$ ambdós valors són més semblants (0.94 per a $Ln=La$ i 0.95 per a $Ln^1=Tb$), la qual cosa confirma que el grau de distorsió és similar. L'estructura cristal·lina de $Tb_2Ba_2Cu_2Ti_2O_{11}$ es mostra a la Figura F5.28.

¹ Per a aquest càlcul s'ha emprat un valor del radi iònic del terbi per a nombre de coordinació dotze extrapolat a partir dels valors per a altres nombres de coordinació donats a (shannon).

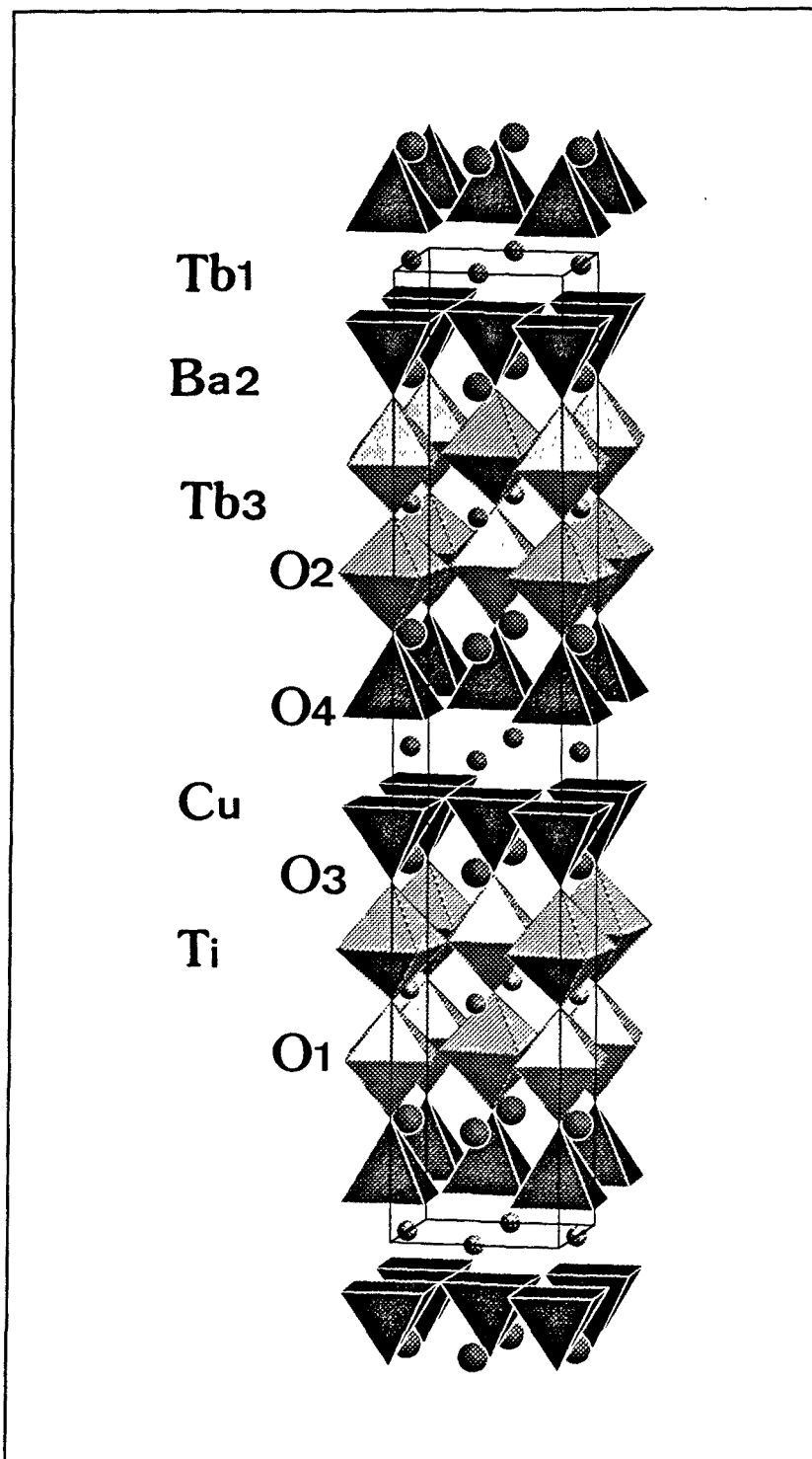


Figura F5.28. Estructura cristal·lina de $\text{Tb}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$, obtinguda per afinament Rietveld de les dades de difracció de neutrons. Grup espacial $I4/mcm$. El desplaçament de l'àtom O1 no hi és representat perquè en l'afinament realitzat el sentit d'aquest desplaçament és a l'atzar.

A la vista de les distàncies i angles d'enllaç constatem la importància del desplaçament de l'àtom O1 respecte la seva posició ideal, car l'angle O1-Ti2-O3 s'allunya aproximadament 12° del valor ideal (180°). La magnitud del desplaçament és però raonable si tenim en compte que l'ió Tb(III) té una mida molt petita com per a ocupar una posició ideal dodecaordinada; i amb el desplaçament de l'oxigen O1 s'obté una distància curta Tb3-O1 de 2.3125(1)Å, dues de mitjanes 2.778(9)Å i una de molt llarga 3.176(10)Å, de manera que podríem considerar que el nombre de coordinació del terbi es veu minvat alhora que les distàncies d'enllaç amb els àtoms d'oxigen veïns es fan més petites.

S'han realitzat també alguns intents d'afinament de l'estructura emprant grups espacials de menor simetria i intentant de trobar una distribució ordenada dels desplaçaments de l'oxigen O1; fet que comporta un substancial augment del nombre de paràmetres a afinar. Els resultats d'aquests afinaments eren similars o fins i tot pitjors que els obtinguts amb el grup I4/mcm, fet que indica potser una limitació causada per la tècnica i la qualitat de les dades, car no és possible un afinament que permeti extreure més dades respecte la distorsió de l'estructura. La distorsió addicional present en els cristalls de tipus 2 (majoritaris en el cas del derivat de terbi) podria estar relacionada amb el desplaçament de l'àtom O1 de la seva posició ideal.

Malgrat tenir evidència de la naturalesa de la distorsió, hem trobat limitacions en el grau de detall accessible amb les dades de què es disposa. De tota manera sembla evident que la distorsió es localitza sobretot en el bloc perovskita central de l'estructura format pels dos octaedres TiO₆ i el lantànid Ln₃. Cal esmentar també que en l'afinament de les dades de difracció de neutrons realitzat per Anderson et al.(128) de La₂Ba₂Cu₂Sn₂O₁₁ s'assagen també diferents models per tal d'intentar determinar la distorsió estructural observada per difracció d'electrons que dóna lloc a paràmetres de cel·la $\sqrt{2}a_p \times \sqrt{2}a_p \times 24a_p$, sense poder arribar tampoc a conclusions definitives, tot i disposar de dades de difracció de neutrons de temps de vol.

De tota manera, l'afinament de les dades de difracció de neutrons de Tb₂Ba₂Cu₂Ti₂O₁₁ ens ha permès d'aprofundir força en el coneixement de la seva distorsió estructural associada a la superestructura addicional, que és, fins on la coneixem, coherent amb el comportament de les estructures de tipus perovskita.

5.4.4 Correlacions estructurals

De les anàlisi Rietveld de les dades de difracció de raigs X i neutrons dels membres de la família $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ se n'han pogut extreure diferents paràmetres estructurals d'interès. A més de les dimensions de la cel·la unitat, hem analitzat i comparat altres paràmetres com ara distàncies i angles d'enllaç en l'estructura.

Els paràmetres de cel·la obtinguts per a $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ mitjançant difracció de raigs X s'han donat a la Taula T5.1. Aquesta taula recull també, a més de tots els nostres resultats, els valors publicats per Gormezano i Weller sobre $\text{Gd}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ (167). En el cas dels composts en què s'ha realitzat també un afinament de l'estructura per difracció de neutrons aquestes dades s'inclouen també al gràfic (en el cas de $\text{Tb}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ i per tal de poder comparar els paràmetres amb els de la resta de membres de la família hem representat els valors corresponents a $a/\sqrt{2}$ i $c/2$. D'altra banda, els radis dels lantànids han estat extrets de les taules de Shannon (210), els nombres de coordinació del lantànid a l'estructura són VIII i XII respectivament, però donat que no es disposava de radis amb aquests nombres per a tots els lantànids hem seleccionat els valors dels radis corresponents a nombre de coordinació IX per tal que la comparació entre els diferents lantànids fos possible.

Com era d'esperar, el paràmetre a minva amb el radi del lantànid (veure Figura F5.29). I, de fet, el pendent de la recta és similar a l'observat per a $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ i $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ (223, 224, 237, 238). La presència d'un lantànid més petit a l'estructura implica el gir dels octaedres TiO_6 , com ja s'ha esmentat, i amb ell una reducció de la separació $\text{Ti}\cdots\text{Ti}$ i del paràmetre a . El fet d'observar un canvi continu i gradual d'aquest paràmetre amb el radi iònic del lantànid ens indica precisament que el gir dels octaedres té lloc per a tota la sèrie i de forma creixent a mesura que el radi del lantànid minva; encara que només hagi estat caracteritzat de forma inambigua en l'afinament del derivat de terbi.

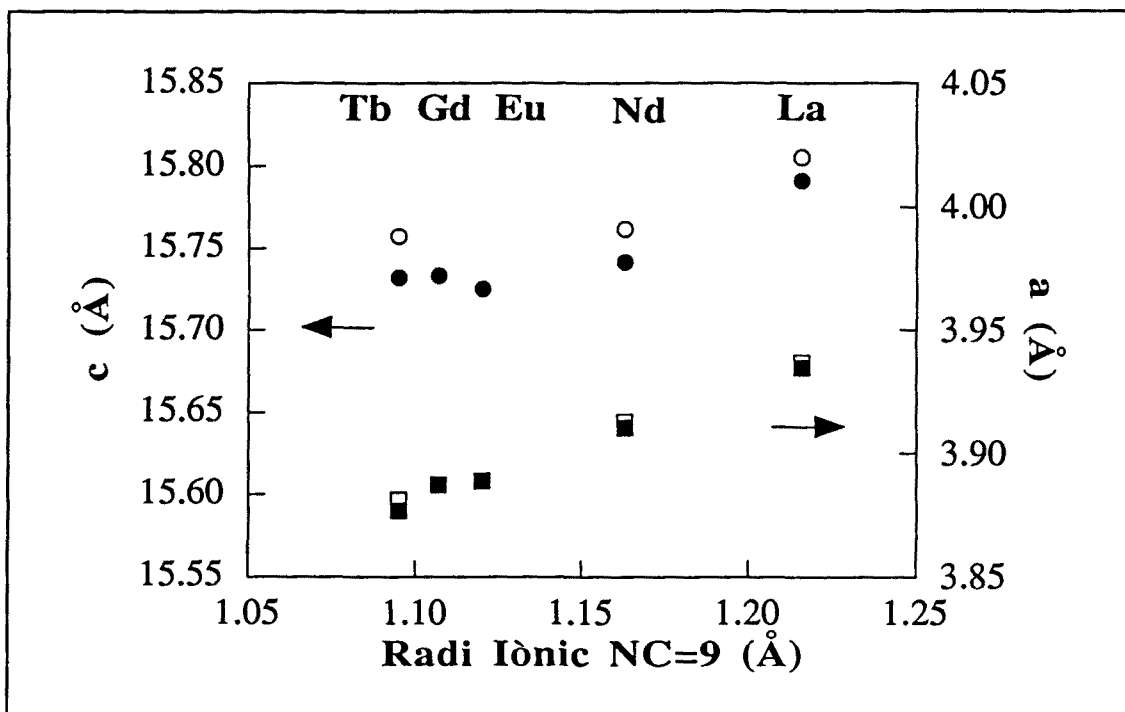


Figura F5.29. Variació dels paràmetres de cel·la de $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ amb el radi del lantànid per a un nombre de coordinació IX. Els nombres de coordinació reals de l'ió lantànid en l'estructura són VIII i XII, però l'absència de dades (210) ens ha fet seleccionar els valors per a coordinació IX per tal de poder fer una comparació significativa entre els membres de la sèrie. Les dades corresponents a $\text{Gd}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ s'han extret de (167). Els cercles blancs corresponen a dades de difracció de neutrons i els negres a difracció de raigs X (totes les mesures s'han fet a temperatura ambient). En el cas de l'afinament de $\text{Tb}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ amb dades de difracció de neutrons, i per tal de poder comparar els paràmetres amb els de la resta de membres de la família, hem representat els valors corresponents a $a/\sqrt{2}$ i $c/2$.

D'altra banda el paràmetre c no segueix cap tendència lineal sinó que sembla estabilitzar-se per a $\text{Eu}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$. Aquest comportament és similar al descrit per al paràmetre a (perpendicular als plans CuO_2) en $\text{LnSr}_2\text{Cu}_2\text{GaO}_7$ (155) i està potser relacionat amb l'assoliment d'un "límit de compressibilitat" de l'estructura. S'observen valors concrets una mica desviats d'aquesta tendència lineal a causa segurament de la manca de dades estructurals consistents per a tota la sèrie; car hem comparat dades obtingudes per difracció de raigs X (en el cas de $\text{Ln}=\text{Gd}$ extretes de la bibliografia) amb dades de difracció de neutrons. En algun cas, les dades obtingudes amb ambdues tècniques per a un mateix compost mostren diferències significatives.

Com a exemple, en $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ les correlacions estructurals per al paràmetre c obtingudes a partir de dades de difracció de neutrons a baixa temperatura (223, 224) són

sensiblement millors que les obtingudes amb dades de menys qualitat (237, 238). Finalment, el grau de distorsió tetragonal, indicat pel quocient c/a augmenta en minvar el radi del lantànid (Figura F5.30), seguint així la tendència dels paràmetres r , calculats a l'apartat 5.4.2.

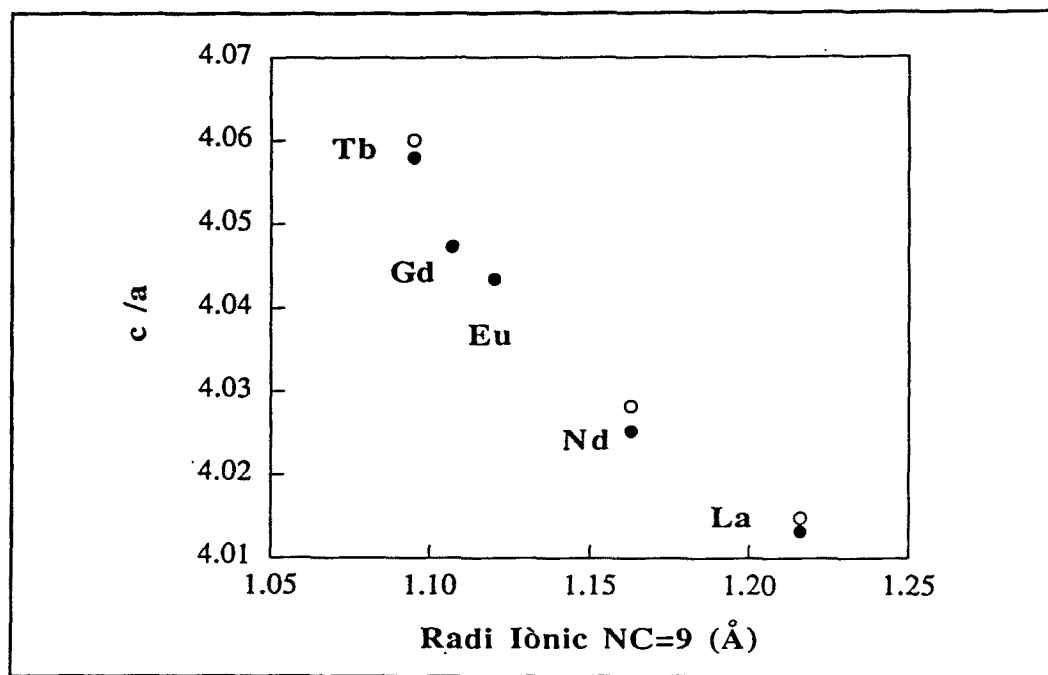


Figura F5.30. Variació del grau de distorsió tetragonal de $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ amb el radi del lantànid per a un nombre de coordinació IX. Els cercles blancs corresponen a dades de difracció de neutrons i els negres a difracció de raigs X.

D'entre les correlacions estructurals derivades de l'anàlisi Rietveld de les dades de difracció de raigs X corresponents als òxids $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ cal remarcar la relació existent entre el radi del lantànid i la distància d'enllaç $\text{Cu-O}_{\text{equatorial}}$, car aquesta és de vital importància per a l'existència de superconductivitat. La distància d'enllaç Cu-O_{eq} ens dona idea del grau de solapament entre els orbitals p_x i p_y de l'oxigen i els $d_{x^2-y^2}$ del coure; factor important a l'hora d'avaluar les possibles propietats superconductores. La Figura F5.31 mostra una clara correspondència entre les distàncies Cu-O_{eq} i Cu-O_{ax} i la mida del lantànid. En el cas del derivat de lantà els valors obtinguts de l'afinament de les dades de difracció de neutrons són substancialment diferents dels que s'obtenen en el cas dels raigs X (sobretot pel que fa al valor de la distància d'enllaç Cu-O_{ax}). Aquest fet és degut d'una banda al desordre estructural present en el compost que dificulta, com ja s'ha comentat, l'obtenció del mínim químicament més raonable com a resultat de l'afinament. D'altra banda, i en el cas de les dades de difracció de raigs X, el total solapament existent entre diferents reflexions condueix a una assignació arbitrària de llur intensitat i per tant també a una "solució arbitrària".

Una comparació de les distàncies Cu-O_{eq} obtingudes per a $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ amb la descrita per a $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Sn}_2\text{O}_{11}$ ($2.007(1)\text{\AA}$) revela una significativa disminució d'aquest valor en substituir l'estany pel titani. De tota manera, la distància Cu-O_{eq} és en tots els casos superior a l'observada en els superconductors de tipus p que sol ser entre 1.90\AA i 1.94\AA (239). Només $\text{Tb}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ presenta un valor de la distància Cu-O_{eq} fregant el marge superior d'aquest rang. D'altra banda, seria interessant l'obtenció de $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ amb lantànids de mida menor que el terbi, car aquests presentarien segurament valors més petits de la distància Cu-O_{eq} , més propers als dels superconductors tipus p. El nostre treball de síntesi però ha demostrat la impossibilitat d'obtenir aquests òxids amb els mètodes emprats en aquest treball.

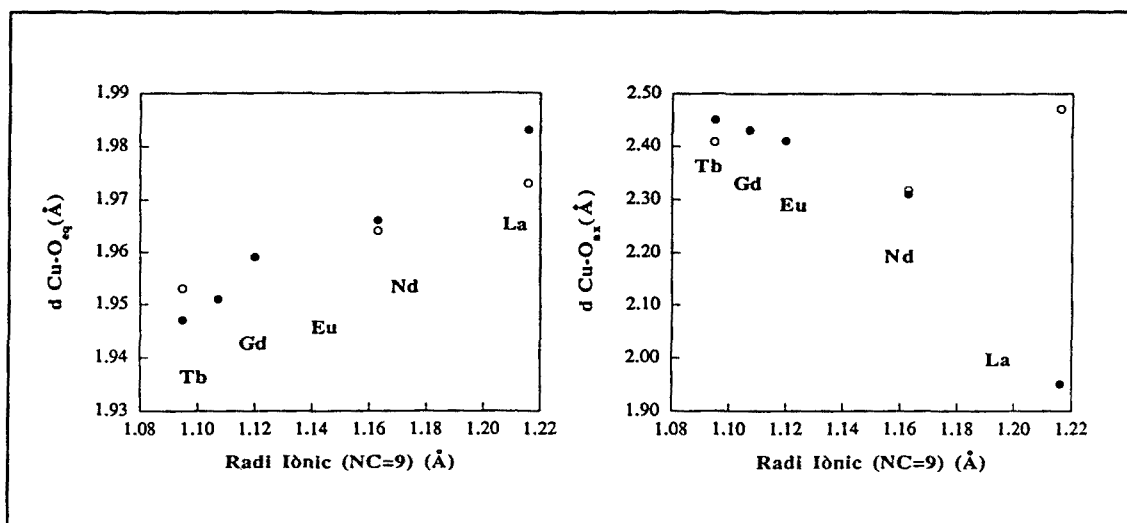


Figura F5.31. Representació de les distàncies d'enllaç Cu-O_{eq} i Cu-O_{ax} envers el radi iònic del lantànid (per a un nombre de coordinació IX) per a $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$. Els cercles blancs corresponen a dades de difracció de neutrons i els negres a difracció de raigs X. Ambdues distàncies segueixen una tendència lineal amb el radi del lantànid similar a l'observada en $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ i $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ (223, 224); essent els valors absoluts de Cu-O_{eq} i Cu-O_{ax} més semblants als descrits per a $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$.

Pel que fa a altres paràmetres com ara altres distàncies i angles d'enllaç o bé el volum de la cel·la unitat, la tendència observada és globalment lineal amb el radi iònic del lantànid essent els pendents també similars als observats per a $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ i $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$.

5.4.5 Caracterització per microscòpia electrònica d'alta resolució

La combinació de tècniques relacionades amb el microscopi electrònic analític (difracció d'electrons, EDX i imatge de baixa i alta resolució) ha estat una eina clau a l'hora d'estudiar l'estructura de $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ ($\text{Ln}=\text{La}$, Nd , Eu i Tb) (240). Les imatges d'alta resolució corresponents als plans ab i bc (Figura F5.32) mostren clarament la superestructura $a_p \times a_p \times 4a_p$. Els derivats amb neodimi, europi o terbi mostren un elevat grau d'ordre. El de lantà en canvi, malgrat mostrar clarament una estructura laminar, es veu afectat per un cert grau de desordre de les capes. Això coincideix amb el fet que per difracció d'electrons les reflexions de superestructura s'observin amb diferent intensitat en diferents cristalls, que podrien presentar diferents graus d'ordre.

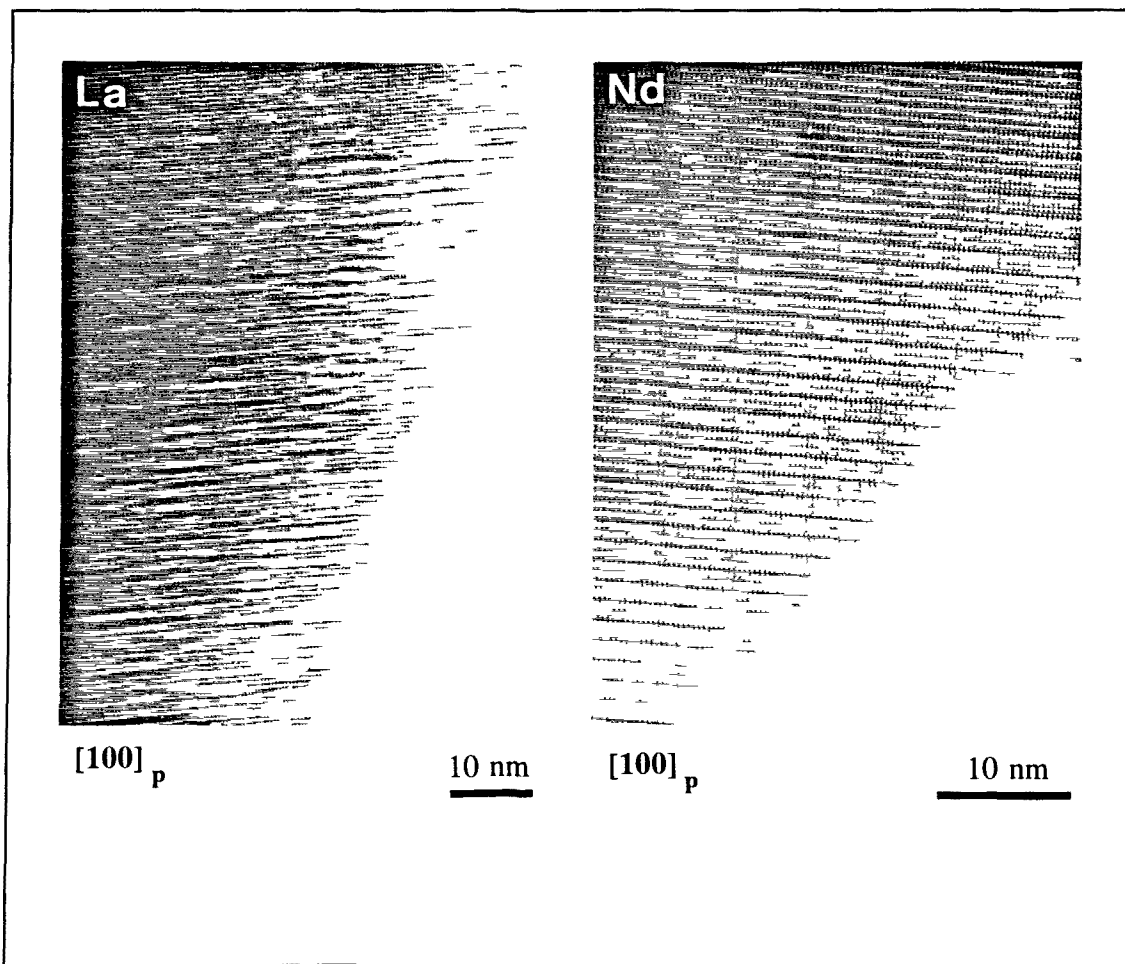


Figura F5.32 (Segueix a la pàgina següent)

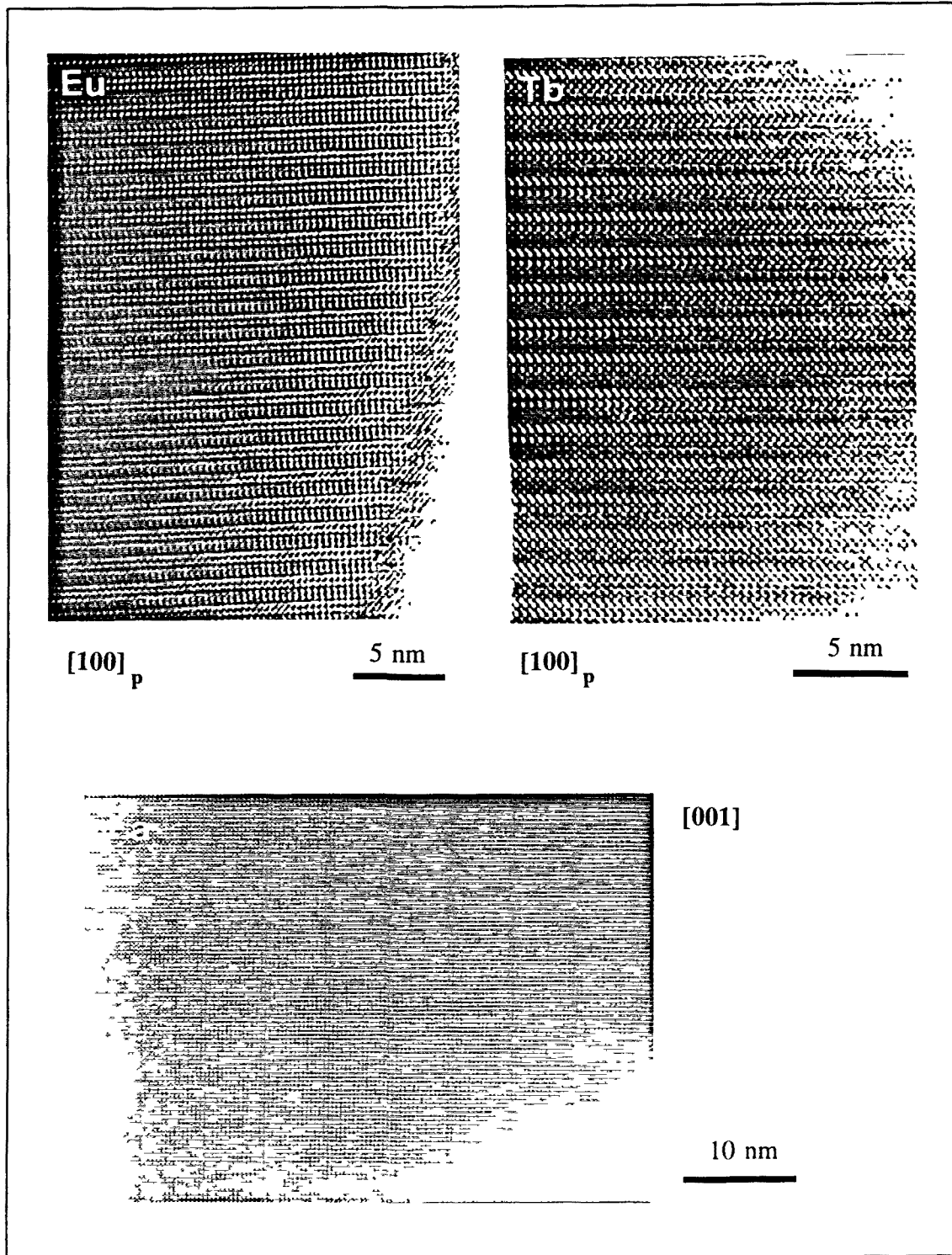


Figura F5.32. Fotografies de microscòpia electrònica d'alta resolució per a $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ corresponents als lantànids i eixos de zona assenyalats. La superestructura $a_p \times a_p \times 4a_p$ s'observa clarament en les fotografies corresponents a l'eix de zona $[100]_p$. Cal destacar el grau de desordre present en el cas del derivat de lantà.

Aquesta informació sobre l'estructura local ve a confirmar els resultats de l'estructura promig obtinguda de les dades de difracció de neutrons. En concret, el model estructural de dominis ordenats proposat a partir de l'afinament Rietveld es veu plenament confirmat per imatges d'alta resolució com la que es mostra a la Figura F5.33. L'existència d'aquest tipus de domini ha estat observada com a defecte puntual en $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ (241, 242) i s'ha cregut deguda a la variació de l'ordre entre l'itri i el bari. En $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$, la presència d'aquest tipus de dominis sembla ésser molt més abundant que en el cas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$, fet segurament causat per la major similaritat de radis entre el lantànid i el bari. Una imatge d'aquesta situació es mostra a la Figura F5.33 juntament amb un model idealitzat.

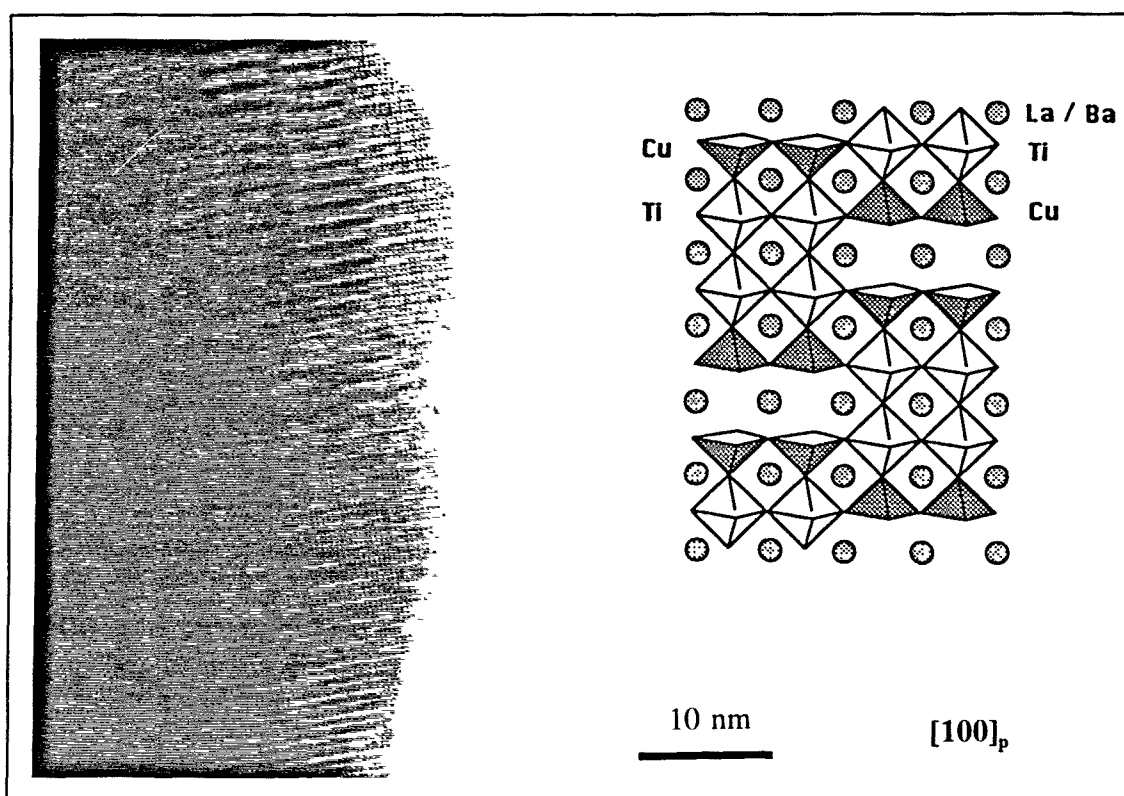


Figura F5.33. Imatge d'alta resolució d'un cristall de $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ on s'observa l'existència de diferents dominis que presenten la superestructura $a_p \times a_p \times 4a_p$ i esquema idealitzat de la frontera entre aquests dominis.

No obstant, les condicions de síntesi tenen una gran influència sobre el grau d'ordre en $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ i a l'apartat següent es descriurà com les fotografies corresponents a una mostra de $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ amb un temps de síntesi llarg (dues setmanes) mostren clarament un grau d'ordre força superior essent molt més similars a les obtingudes per a $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ ($\text{Ln}=\text{Nd}, \text{Eu}, \text{Tb}$).

A partir de les fotografies d'alta resolució obtingudes, a més de confirmar clarament la presència de la superestructura $a_p \times a_p \times 4a_p$, hem observat també defectes en els cristalls com ara dislocacions i microdominis orientats, força corrents en òxids de tipus perovskita (118, 138, 203, 211-219). La Figura F5.34 mostra les fotografies corresponents a dominis orientats a 90° en $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Eu}$) i a dominis amb eixos c paral·lels però desplaçats $1/2$ l'un respecte l'altre en un cristall de $\text{Nd}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$.

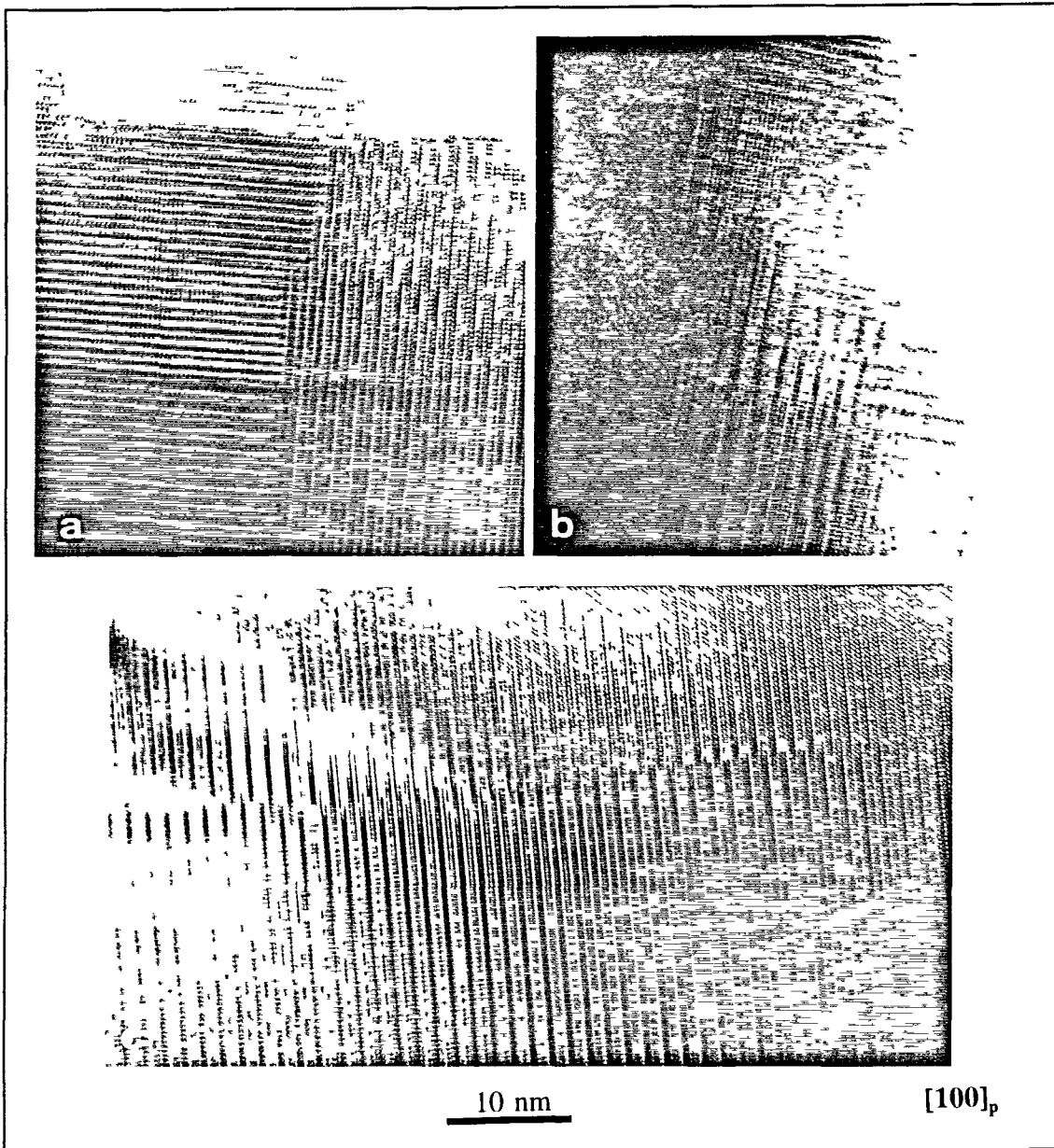


Figura F5.34. Imatges d'alta resolució corresponents a dominis orientats a 90° en $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ ((a) $\text{Ln} = \text{Nd}$, (b) $\text{Ln} = \text{Eu}$) i a dominis amb eixos c paral·lels i desplaçats $1/2$ l'un respecte l'altre en un cristall de $\text{Nd}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ (c).

Hem realitzat també una simulació d'imatges en la direcció $[100]_p$ emprant els programes EMS (91) per al cas de $\text{Tb}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ tenint en compte el model estructural resultant de l'afinament de difracció de raigs X. La sèrie focal obtinguda i la projecció de potencial es mostren a la Figura F5.35; per al càlcul s'ha pres l'origen a la vacant d'oxigen situada entre les dues piràmides Cu-O, prenent 2×8 cel·les unitat. Per a valors de desenfocament = -30nm i gruix = 3.9nm la imatge calculada en la direcció $[100]_p$ coincideix amb la imatge observada (165), tal i com es mostra a la Figura F5.36. Amb aquests valors els ions s'observen com a punts foscos; i es veu un contrast en fileres de punts gris clar, gris fosc, gris clar, blanc, gris clar, blanc, gris clar, gris fosc, gris clar, que s'associa a les capes Tb-CuO-BaO-TiO-TbO-TiO-BaO-CuO-Tb. L'espaiat entre les capes és entorn 2Å , que representa $a_p/2$, totalment consistent amb el model proposat.

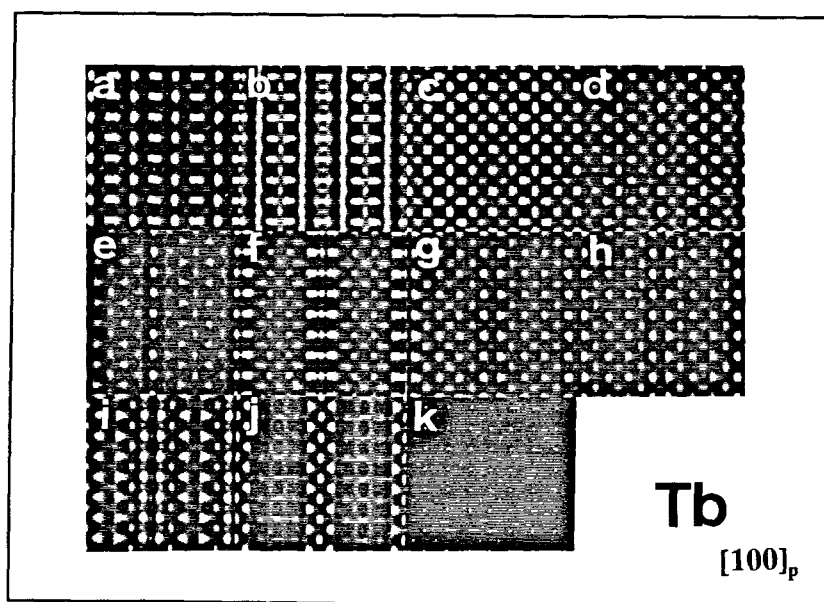


Figura F5.35. Imatges calculades per a $\text{Tb}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ amb un gruix del cristall de 3.9nm per a valors de desenfocament de (a) -10nm, (b) -20nm, (c) -30nm, (d) -40nm, (e) -50nm, (f) -60nm, (g) -70nm, (h) -80nm, (i) -90nm i (j) -100nm. (k) correspon a la projecció de potencial.

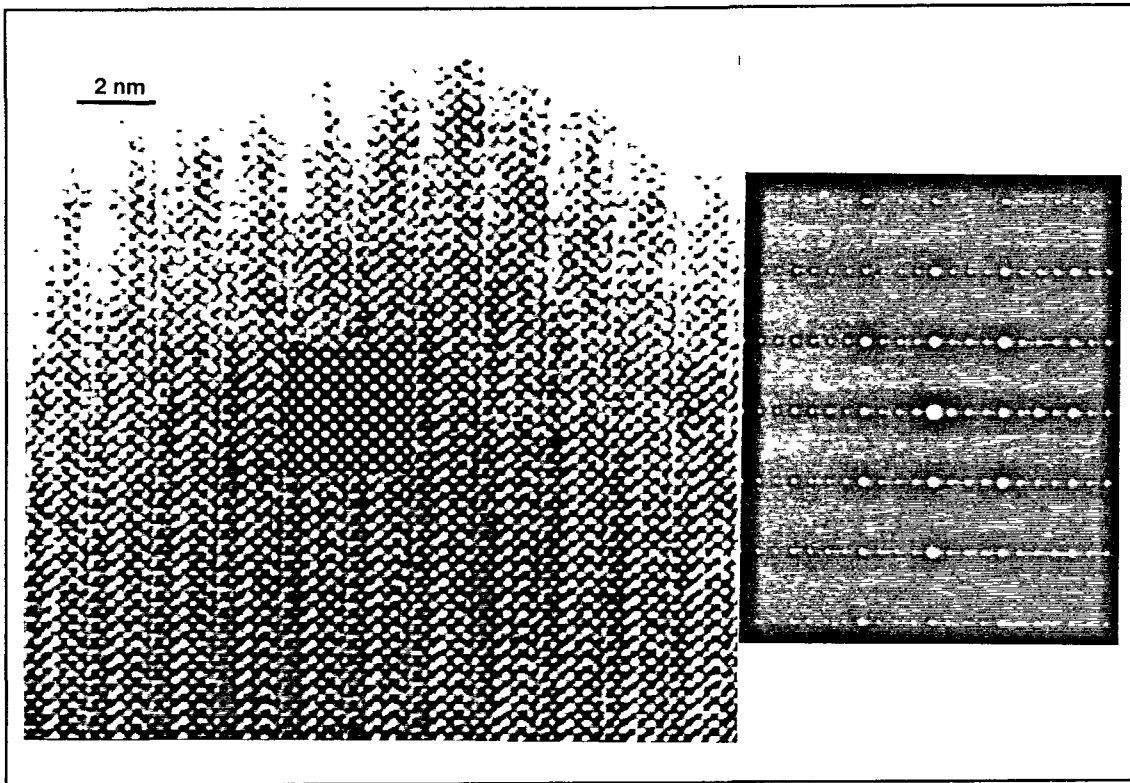


Figura F5.36. Imatge d'alta resolució i fotografia de difracció d'electrons corresponents a l'eix de zona $[100]_p$ per a un cristall de $Tb_2Ba_2Cu_2Ti_2O_{11}$. Al centre de la fotografia s'ha insertat la imatge calculada per a -30nm de desenfocament; la similitud d'ambdues imatges confirma el model estructural.

En el cas dels derivats amb els lantànids més petits (Nd, Eu, Tb), les imatges dels plans corresponents a altres eixos de zona diferents del $[100]_p$ mostren una periodicitat no consistent amb els paràmetres de cel·la $a_p \times a_p \times 4a_p$ car s'observa un contrast clar-fosc que s'inverteix en capes alternes (veure Figura F5.37) que indica un doblat dels paràmetres de cel·la que ja havia estat observat en realitzar la reconstrucció de la xarxa recíproca, essent els paràmetres de cel·la $\sqrt{2}a_p \times \sqrt{2}a_p \times 8a_p$. A tall d'exemple, la Figura F5.37 mostra una imatge corresponent a l'eix de zona $[110]_p$ per a $Eu_2Ba_2Cu_2Ti_2O_{11}$ amb la fotografia de difracció d'electrons corresponent, on també s'observa el doblat de la cel·la, car presenta reflexions no indexables amb la cel·la $a_p \times a_p \times 4a_p$.

Aquestes reflexions i la superestructura associada s'observen només en zones gruixudes del cristall. Aquest fet ha estat comprovat realitzant difracció òptica emprant els negatius de les fotografies d'alta resolució. La difracció òptica pot ésser realitzada en una àrea del negatiu d'un diàmetre corresponent a 10nm i és per tant més sensible a la variació d'estructura local que la difracció d'electrons, que es realitza en una àrea del cristall força

més extensa (de l'ordre de 20 μm). La Figura F5.38 mostra doncs la presència de les reflexions addicionals només en els casos en què la difracció òptica es realitza sobre la part del negatiu corresponent a la zona gruixuda del cristall. Ara bé, aquest fet no implica que la superestructura addicional no sigui present en la totalitat del cristall sinó que en les zones primes, donat que el gruix és de poques cel·les unitat, la diferència de contrast causada per aquesta superestructura és imperceptible, mentre que en zones on hi hagi més cel·les unitat de gruix la diferència serà prou gran com per a veure's.

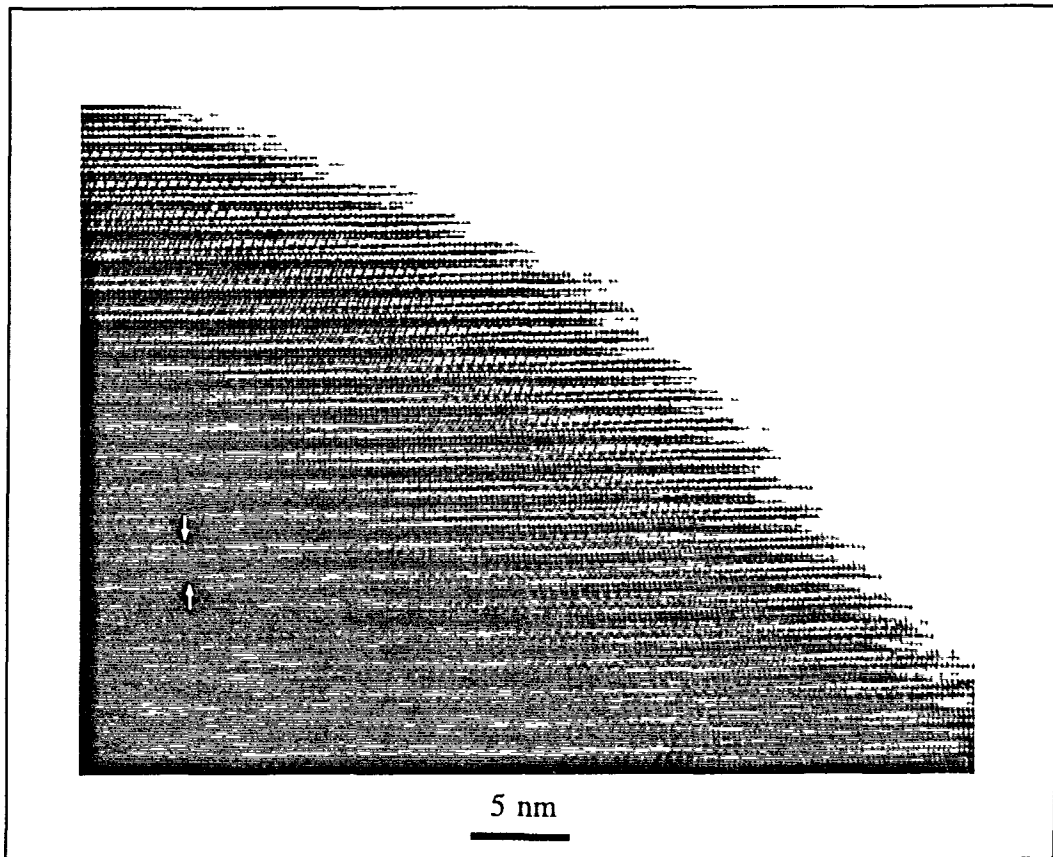


Figura F5.37. Imatge d'alta resolució corresponent a un cristall de $\text{Eu}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Tl}_2\text{O}_{11}$, segons l'eix de zona $[110]_p$, on s'aprecia el doblat de la cel·la unitat.

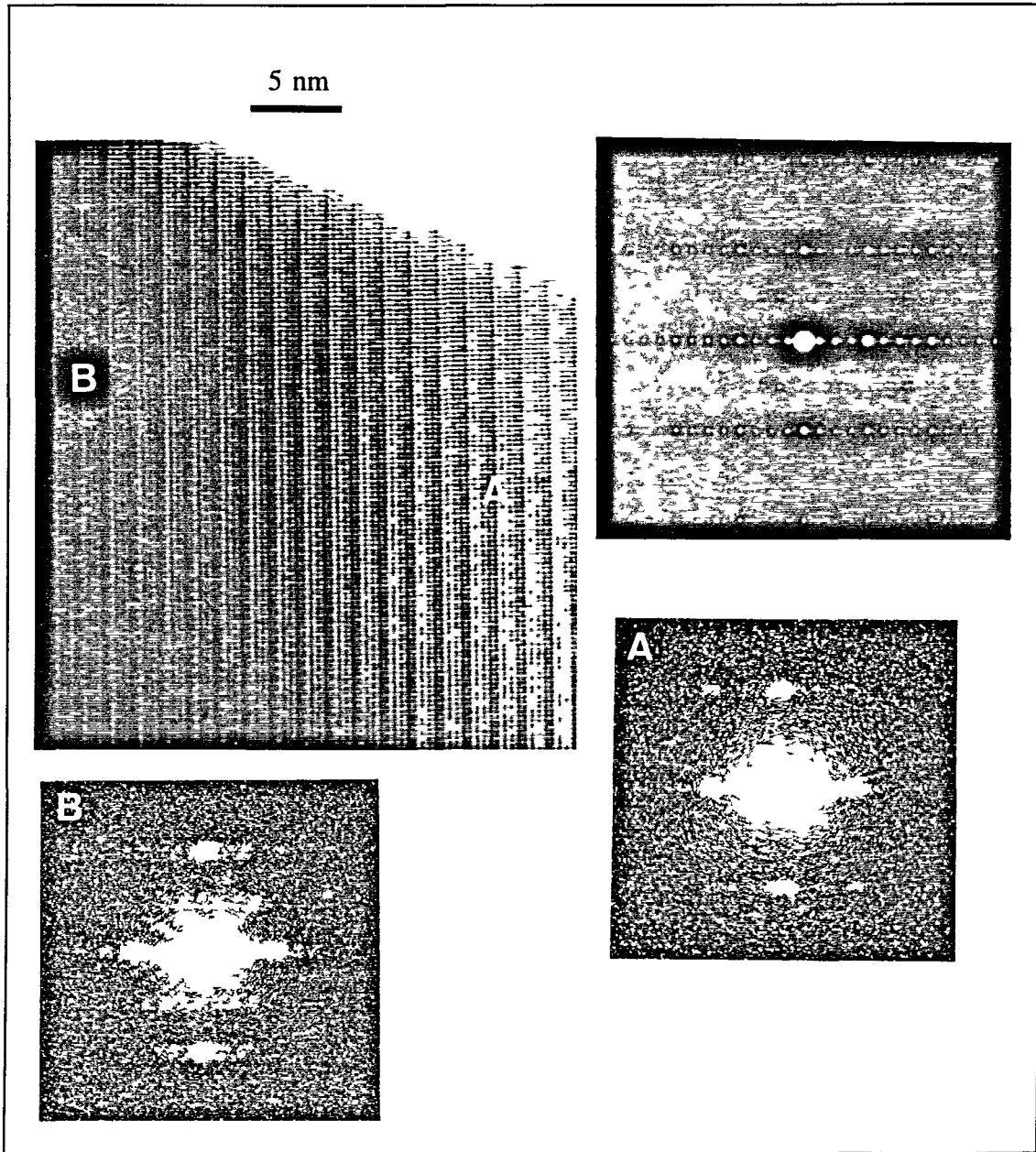


Figura F5.38. Imatge d'alta resolució i fotografia de difracció d'electrons corresponents a l'eix de zona $[110]_p$, per a un altre cristall d' $\text{Eu}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$; on es pot observar el doblat de la cel la unitat per donar lloc a paràmetres $\sqrt{2}a_p \times \sqrt{2}a_p \times 8a_p$. En realitzar difracció òptica amb els negatius de la imatge es veu que aquesta superestructura addicional només es manifesta en zones gruixudes del cristall.

De l'estudi d'alta resolució en què s'ha observat la superestructura $\sqrt{2}a_p \times \sqrt{2}a_p \times 8a_p$ sembla desprendre's que les capes en què es mostra la superestructura són les Ba-O i Ln-O. Com ja hem esmentat anteriorment, aquesta superestructura podria tenir diverses causes; una d'elles seria un ordre de cations Ln/Ba diferent al proposat. Ara bé, les dades de difracció

de neutrons ens permeten de descartar aquest factor, car possibiliten la distinció clara de les posicions ocupades per l'ió Ln(III) de les ocupades pel Ba(II) gràcies a que els factors de dispersió dels neutrons d'aquests ions són prou diferents. Un altre factor responsable de la superestructura podria ser una inclinació o gir dels octaedres Ti-O, és a dir un lleuger desplaçament dels àtoms d'oxigen respecte llurs posicions ideals. Aquesta característica és molt típica en composts amb estructures de tipus perovskita (226-233) i és deguda a què els cations A són massa petits per a la posició cuboctèdrica. Les inclinacions dels octaedres, permeten de minvar aquest espai per tal d'acomodar els cations A i B respectivament.

Existeixen òxids d'estructura relacionada que contenen octaedres NbO_6 (118, 243) i que donen lloc a imatges amb superestructures similars a la que observem per a $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ Ln=Eu, Tb. En aquests casos la superestructura ha estat assignada a la inclinació dels octaedres NbO_6 i per tant això ens porta a creure que en el nostre cas la superestructura és deguda al mateix factor: la inclinació dels octaedres TiO_6 per tal d'acomodar els ions Ln(III), massa petits per a un nombre de coordinació de dotze. D'altra banda, mitjançant l'afinament de les dades de difracció de neutrons s'observa efectivament un gir dels octaedres TiO_6 i les piràmides CuO_3 que confirmaria aquesta teoria. Malgrat això, la naturalesa de la superestructura és possiblement també relacionada amb el desplaçament dels àtoms O1 de la seva posició d'equilibri.

5.4.6 Estudi de la relació entre les condicions de síntesi de $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ i el grau d'ordre estructural. Control cinètic de la superestructura.

En el cas de $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ s'ha realitzat un estudi addicional de la síntesi ceràmica amb diferents temps i diferents velocitats d'escalfament i refredament per tal d'intentar correlacionar aquestes condicions amb el grau d'ordre obtingut en el producte final de la síntesi (244). La raó d'aquest estudi és que el derivat de lantà és l'únic dins la sèrie $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ que presenta un grau de desordre estructural apreciable. Val a dir de tota manera que el mètode de síntesi afecta també el grau d'ordre i que $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ obtingut via sol-gel és més desordenat, car presenta màxims de difracció de raigs X amples, i la superestructura no es detecta mitjançant difracció d'electrons de pols. El fet que el derivat de lantà sigui el que presenta més desordre estructural es relaciona amb la major similitud de radis entre els ions La(III) i Ba(II) que fa que puguin bescanviar posicions en l'estructura més fàcilment, essent aquest un factor que afecta també l'ordre de les vacants d'oxigen. De

fet, els estudis estructurals aprofundits de $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ mostren que el derivat de lantà presenta també un grau de desordre força superior al dels altres composts (223, 224), i el percentatge d'ions lantà en la posició del bari i viceversa sembla dependre de les condicions de síntesi; observant-se també una ocupació no negligible de les vacants d'oxigen ordenades en plans (138, 221-223).

En el nostre cas, hem estudiat el grau de definició de la superestructura respecte el temps de síntesi a 1100°C emprant el mètode ceràmic tradicional. En aquestes condicions, una síntesi en condicions estàndard (dues etapes de 24h) dóna lloc a un producte força més desordenat que no pas $\text{Nd}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$, $\text{Eu}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ i $\text{Tb}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$. Aquest fet es fa evident tant a partir de l'afinament Rietveld de les dades de difracció de neutrons com a partir de les fotografies de difracció d'electrons i les imatges de microscòpia electrònica d'alta resolució i ha estat ja comentat en els apartats corresponents. L'estudi s'ha realitzat per tal d'intentar desxifrar si aquest desordre era degut a factors termodinàmics i per tant era impossible l'obtenció d'un derivat de lantà amb el grau d'ordre que presenten $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ ($\text{Ln}=\text{Nd}, \text{Eu}, \text{Tb}$); o bé era degut a factors cinètics que podien compensar-se amb una velocitat de refredament prou lenta o bé un temps de síntesi prou gran a 1100°C . En aquest sentit s'han comparat dues mostres sintetitzades a 1100°C durant 24h i refredades l'una lentament a $5^\circ\text{C}/\text{h}$ i l'altra amb "quenching" sobre una placa de coure refrigerada amb aigua. Els difractograms de raigs X de totes dues mostres són anàlegs al de $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ obtingut sota les condicions estàndard (dues etapes de 24h a 1100° amb velocitats d'escalfament i refredament de $100^\circ\text{C}/\text{h}$) i no és possible apreciar cap diferència entre ells. A més, hem realitzat també un estudi d'aquestes dues mostres mitjançant difracció d'electrons. La primera observació destacable és que en el cas de la mostra refredada lentament s'observa una proporció més gran de cristalls de forma rectangular, més gruixuts i ben formats, com el que es mostra a la Figura F5.39.

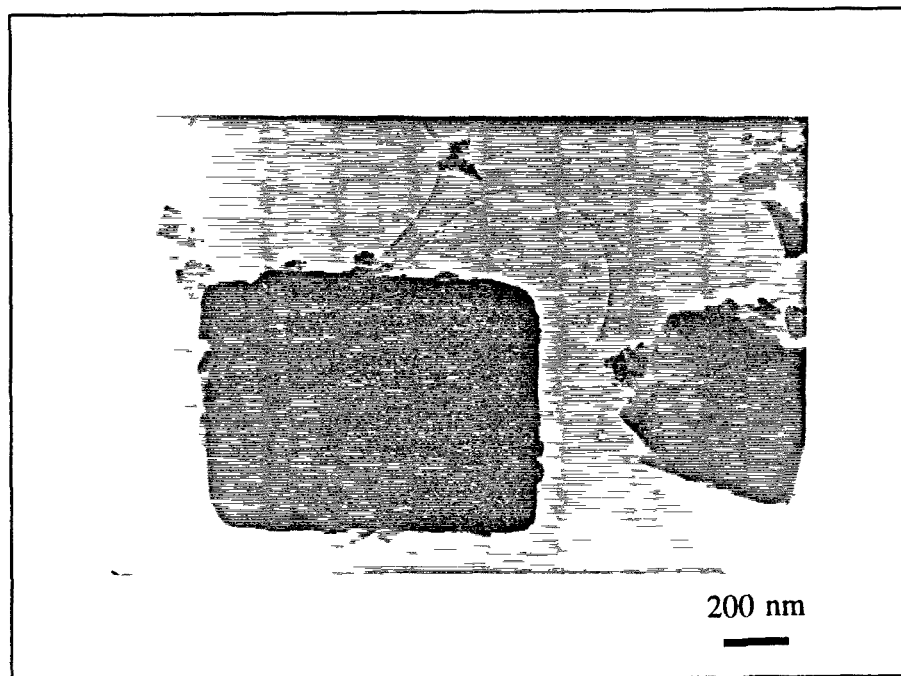


Figura F5.39. Imatge d'un cristall de $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ rectangular i ben format. Aquest tipus de cristall és més abundant en la mostra refredada lentament.

Els cristalls de totes dues mostres presenten la superestructura $a_p \times a_p \times 4a_p$. Ara bé, la intensitat de les reflexions de superestructura varia força de cristall a cristall com es pot veure a la Figura F5.40. Cal dir però que s'observa una quantitat més gran de cristalls amb reflexions de superestructura ben definides en la mostra refredada lentament. Aquest factor indica ja que el desordre estructural de $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ podria ésser degut a factors cinètics i no termodinàmics.

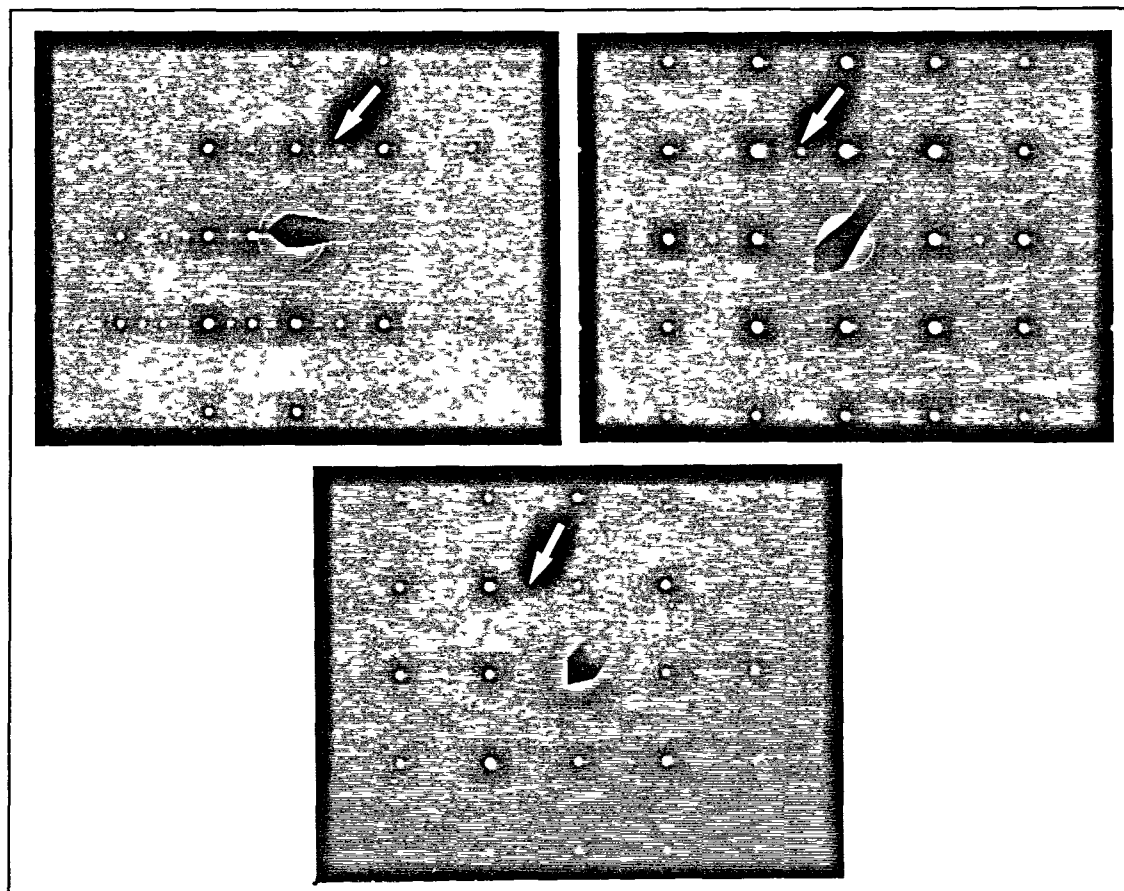


Figura F5.40. Fotografies de difracció d'electrons corresponents a l'eix de zona [100] de cristalls de $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$, on es pot observar la variació de la intensitat en les reflexions de superestructura segons el cristall.

Així doncs hem procedit a realitzar la síntesi de $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ durant 11 i 17 dies respectivament. Els difractograms dels productes obtinguts es mostren a la Figura F5.41, juntament amb el difractograma de $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ sintetitzat a aquesta mateixa temperatura en dues etapes de 24h.

El primer factor a destacar és la presència d'un pic de superestructura (reflexions 105 i 113) en la mostra que ha estat durant 17 dies a 1100°C , que s'insinua també en la mostra tractada a aquesta temperatura durant 11 dies però que és absent del difractograma de les mostres sintetitzades durant dos dies. Aquests difractograms ens permeten de concloure clarament que el desordre estructural de $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ és força influenciat per factors purament cinètics, car un augment del temps de síntesi provoca clarament un augment en el grau d'ordre a llarg abast del compost, que arriba fins i tot a mostrar pics de superestructura en la difracció "promig".

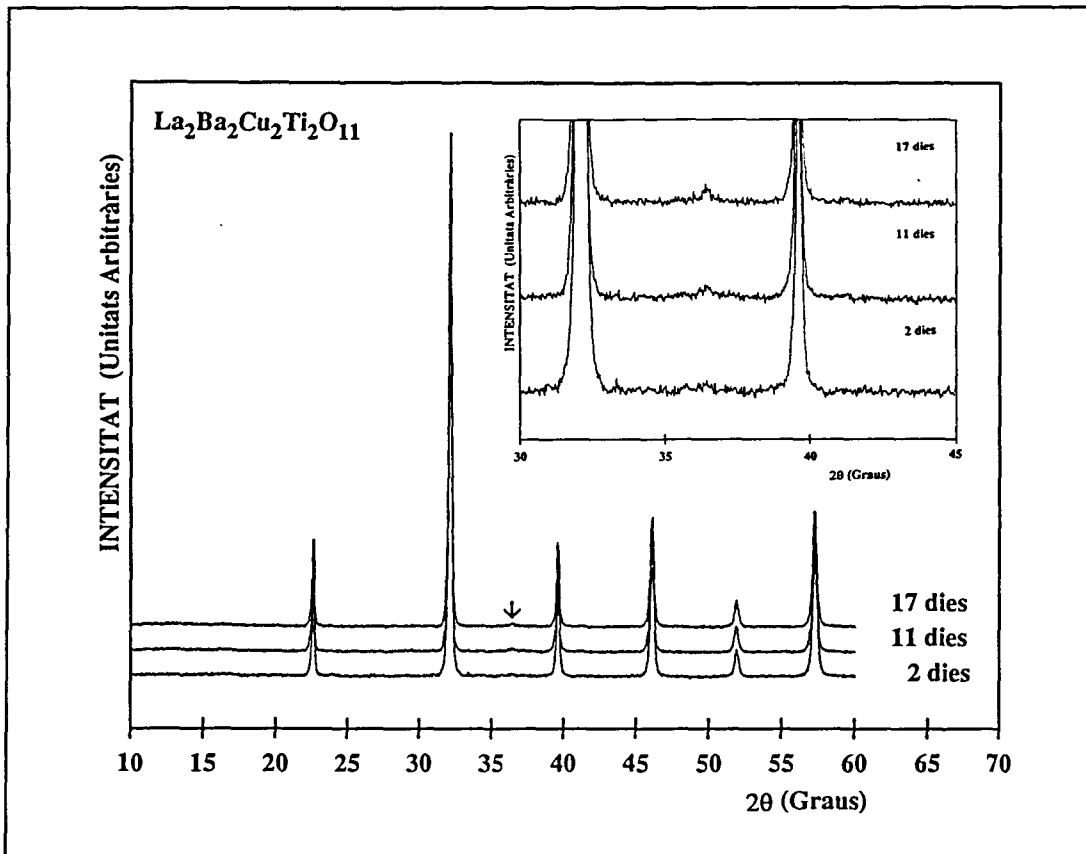


Figura F5.41. Diagrames de difracció de raigs X de pols de mostres de $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$, sintetitzades durant 2, 11 i 17 dies a 1100°C . A la mostra sintetitzada durant 17 dies s'hi pot observar un petit pic de superestructura (reflexions 105 i 113); indicant que un augment en el temps de síntesi provoca efectivament un augment en el grau d'ordre del compost.

Aquest augment de l'ordre es fa també evident en realitzar un estudi d'aquestes mostres per microscòpia electrònica. A l'apartat 5.4.5 s'ha descrit ja com el grau d'ordre de $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ per a $\text{Ln} = \text{La}$ és sensiblement inferior que en el cas de $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Tb}$, havent-se sintetitzat tots ells sota les mateixes condicions. En concret, a la Figura F5.32 s'ha mostrat una imatge d'alta resolució corresponent a l'eix de zona [100] on s'observa el desordre existent. La situació, però canvia radicalment en estudiar les mostres sintetitzades durant 11 i 17 dies, que presenten totes dues un grau d'ordre força superior apreciable ja en les fotografies de difracció d'electrons i les imatges de baixa resolució (Figura F5.42).

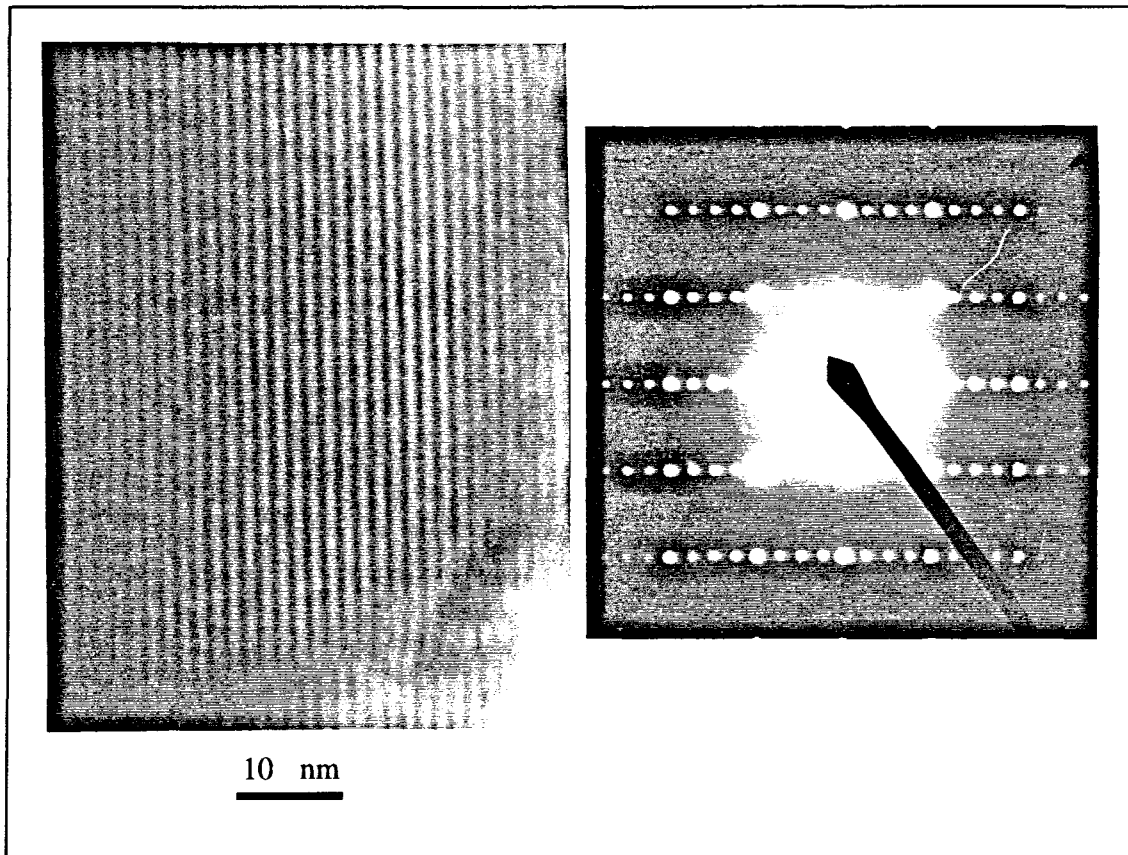


Figura F5.42. Imatge de baixa resolució i fotografia de difracció d'electrons corresponents a l'eix de zona [100] en un cristall de $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ sintetitzat durant 11 dies on es pot apreciar l'espaiat en la direcció c.

Les imatges d'alta resolució confirmen sense cap mena de dubte que el temps de síntesi és un factor determinant en el grau d'ordre de $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$. La Figura F5.43 mostra una imatge corresponent a un temps de síntesi de 17 dies on es pot apreciar l'elevat grau d'ordre en comparació amb la de la Figura F5.32. Aquest augment de l'ordre es manifesta també en una major definició de les reflexions de superestructura $00l$ amb $l \neq 4n$, que en la mostra obtinguda sota condicions de síntesi ordinàries eren més febles.

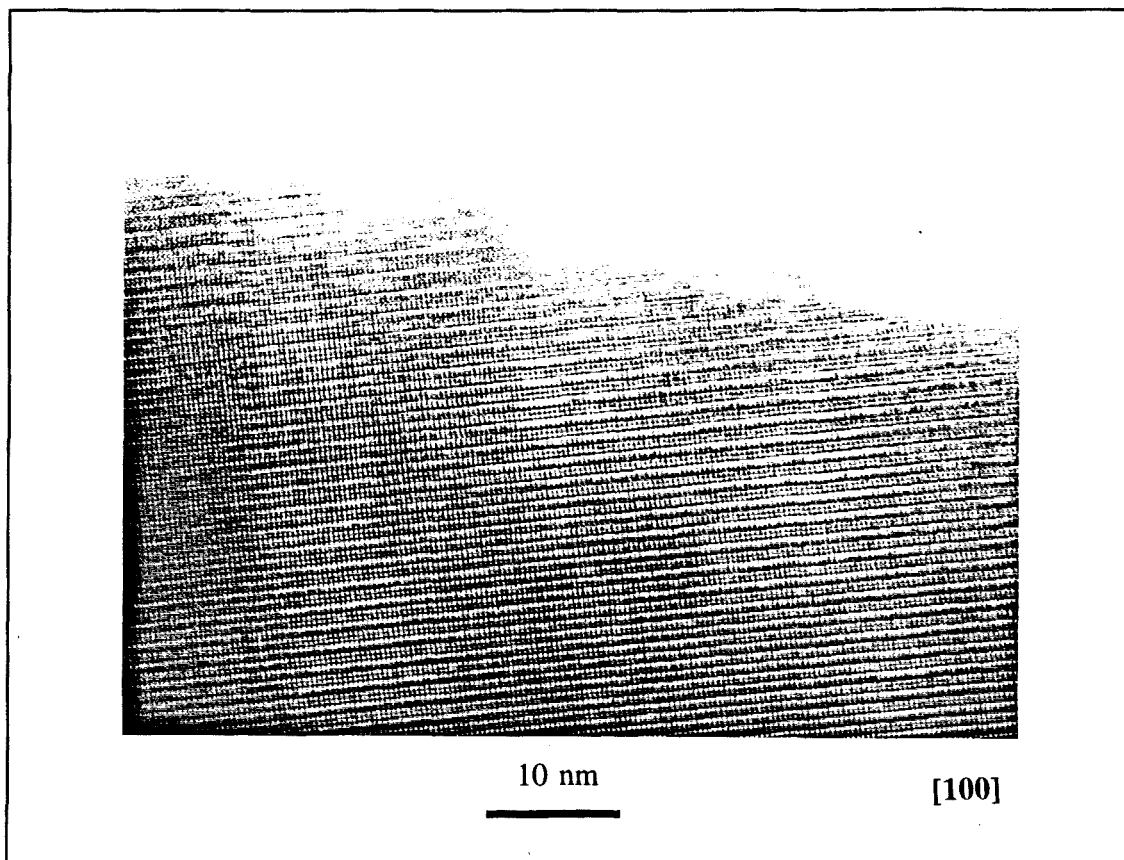


Figura F5.43. Imatge d'alta resolució corresponent a un cristall de $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ tractat a 1100°C durant 17 dies on es pot observar l'augment del grau d'ordre en comparació amb la imatge de la Figura F5.32 que corresponia a un temps de síntesi de dos dies.

Així doncs, aquest és un clar exemple de com un temps de reacció més llarg condueix a productes més ordenats; idea que si bé intuïtivament és en la ment de la majoria de químics d'estat sòlid, no ha estat freqüentment mostrada amb exemples concrets. D'altra banda, el fet que un augment del temps de reacció sigui suficient com per a augmentar el grau d'ordre en $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ ens indica que el desordre observat en aquest compost obtingut en les condicions estàndard de síntesi, era degut a factors cinètics i no pas termodinàmics; i que amb un temps de reacció prou llarg el grau d'ordre en $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ és similar al que presenten els altres membres de la sèrie. De tota manera, l'estudi mitjançant microscòpia electrònica revela que l'augment en el grau d'ordre no porta associada l'existència de la superestructura addicional $\sqrt{2}a_p \times \sqrt{2}a_p \times 8a_p$ que s'observa en $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ ($\text{Ln}=\text{Nd}, \text{Eu}$ i Tb). Aquesta superestructura no té doncs res a veure amb el grau d'ordre estructural i sembla que és deguda a què mitjançant la inclinació dels octaedres TiO_6 s'aconsegueix de reduir la mida de

la posició que ocupa el lantànid en l'estructura i apareix doncs només en el cas de lantànids amb radi petit, essent més acusada com menor és el radi del lantànid.

5.5 PROPIETATS MAGNÈTIQUES I DE TRANSPORT DE $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ (Ln= La, Nd, Eu, Tb)

S'han realitzat mesures de la variació de la susceptibilitat magnètica de $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ amb la temperatura i també dels valors de la resistivitat a temperatura ambient i a la temperatura del nitrogen líquid (77K), per tal de tenir una primera idea de les propietats físiques d'aquests composts; propietats que s'han intentat modificar mitjançant diferents tipus de dopatge tal i com es descriu al Capítol 6.

5.5.1 Resultats de la mesura de la susceptibilitat magnètica

Les dades de susceptibilitat dels quatre composts $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ (Ln=La, Nd, Eu i Tb), difereixen força en complexitat. En principi, el comportament a alta temperatura s'ajustaria bastant bé a una llei de Curie-Weiss, malgrat que la corba de l'invers de la susceptibilitat envers la temperatura segueix presentant una certa corbatura. La Figura F5.44 mostra les gràfiques de l'invers de la susceptibilitat respecte la temperatura, on pot apreciar-se aquesta linialitat a alta temperatura. A baixes temperatures però, s'observa una lleugera corbatura en el cas de Ln= Nd i Eu, que s'aprecia més clarament a l'ampliació inclosa a la mateixa figura. Aquesta corbatura és deguda als moments magnètics del neodimi i l'europi, que presenten típicament un comportament complex amb la temperatura (245).

D'altra banda, en el cas del derivat de lantà, en el que tota la contribució magnètica prové del Cu(II), el comportament de l'invers de la susceptibilitat respecte la temperatura és més senzill i més proper a una llei de Curie-Weiss. Per aquesta mateixa raó és l'òxid que presenta un menor moment magnètic (Figura F5.45). Els valors del moment magnètic efectiu per àtom de coure a temperatura ambient en els òxids $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ són: Ln=La $0.81 \mu_B$, Ln=Nd $3.07 \mu_B$, Ln=Eu $3.52 \mu_B$ i Ln=Tb $8.59 \mu_B$.

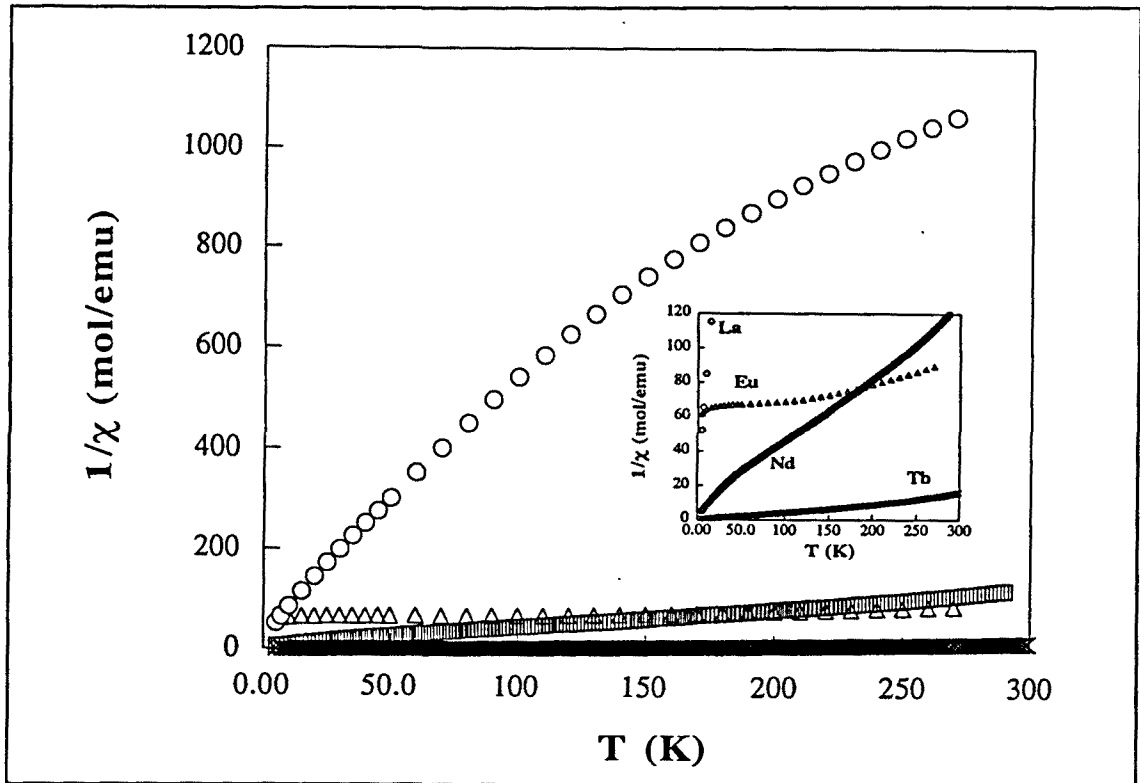


Figura F5.44. Representació de l'invers de la susceptibilitat respecte la temperatura per als òxids $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}$ i Tb). A l'ampliació s'observa el comportament complex que presenten a baixa temperatura els derivats de neodimi i europi.

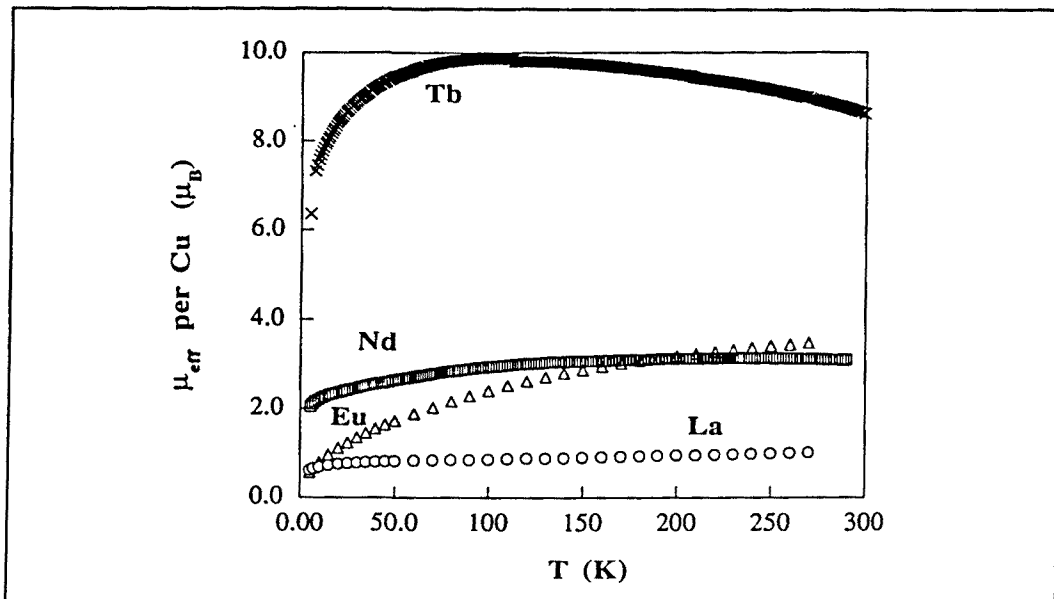


Figura F5.45. Representació del moment magnètic efectiu per àtom de coure respecte la temperatura per a $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}$ i Tb).

Les dades de susceptibilitat magnètica de $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ i $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$ són directament comparables un cop normalitzades respecte el nombre d'àtoms de coure per fórmula unitat. La Figura F5.46 mostra la representació de l'invers de la susceptibilitat respecte la temperatura per a tots dos òxids.

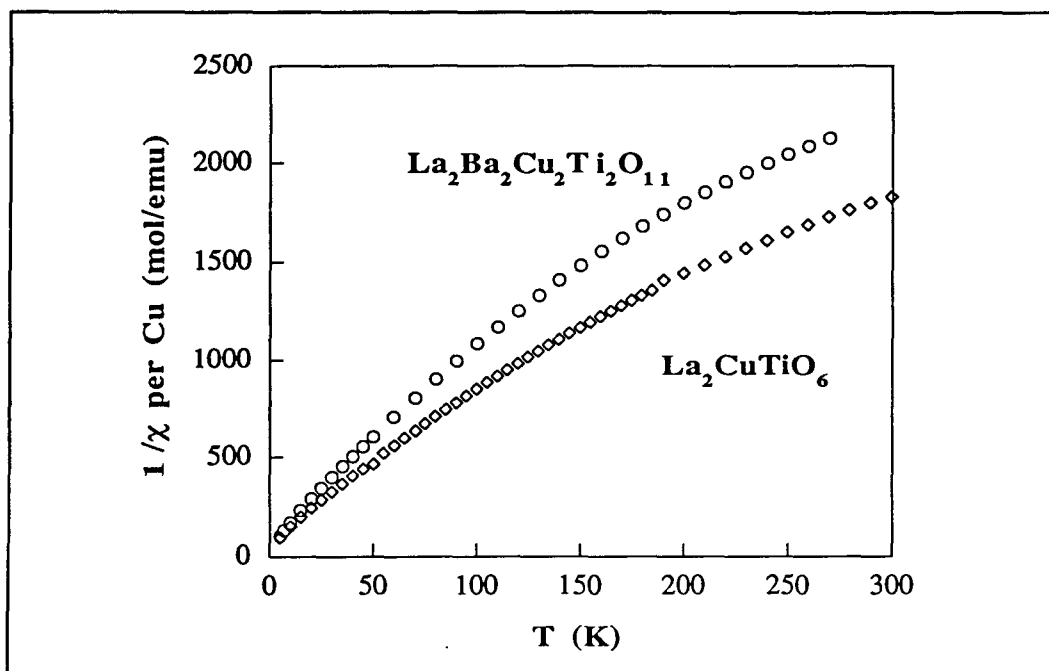


Figura F5.46. Representació de l'invers de la susceptibilitat respecte la temperatura per a $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$ i $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$.

La comparació del valor del moment magnètic efectiu obtingut per a $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ amb el de $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$ i els d'altres òxids de tipus perovskita indica l'existència d'un fort acoblament antiferromagnètic consistent amb la presència de plans CuO_2 i l'ordre dels ions coure i titani (164). Com a exemple, l'òxid $\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{GaO}_7$ que conté plans CuO_2 presenta un moment magnètic a temperatura ambient de $0.8 \mu_B$ (158), valor molt proper a l'obtingut per a $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ i menor que el valor de spin sol que correspondria a ions Cu(II) idealment aïllats ($1.75\mu_B$) o al valor de $1.1\mu_B$ trobat per a $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$.

Aquestes mesures i l'anàlisi comparatiu presentat es van fer sobre una mostra de $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ sintetitzada en condicions estàndard (48 h a 1100°C) molt abans dels experiments de microscòpia electrònica d'alta resolució. Els estudis magnètics van ésser doncs una de les primeres evidències d'ordre en el derivat de lantà.

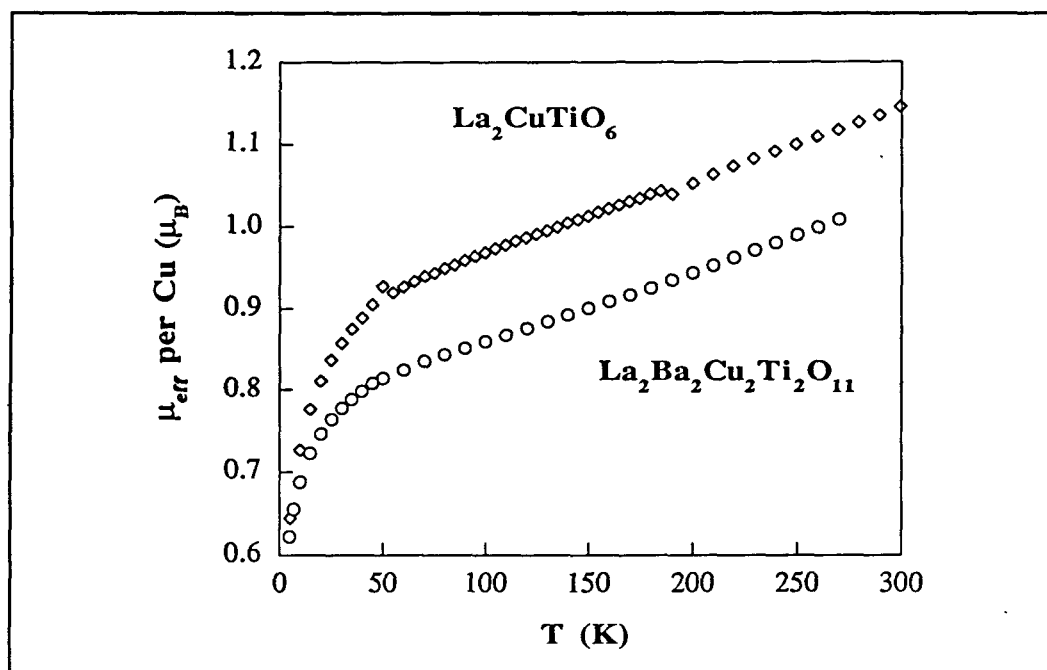


Figura F5.47. Representació del moment magnètic efectiu per àtom de coure respecte la temperatura per a $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$ i $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$.

D'altra banda, per a $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ ($\text{Ln}=\text{Nd}$, Eu i Tb) no varem poder extreure conclusions similars a causa de la gran contribució magnètica dels ions $\text{Ln}(\text{III})$ sobretot en el cas de l'ió $\text{Tb}(\text{III})$ (245); no obstant, el fet que un dels membres de la família presentés aquest tipus d'estructura ens portà a suposar que els altres presenten estructures anàlogues com després s'ha confirmat pels afinaments de l'estructura realitzats i les imatges d'alta resolució.

Hem volgut també realitzar una comparació entre les propietats magnètiques de $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ obtingut mitjançant el mètode ceràmic tradicional i via sol-gel. La Figura F5.48 mostra una representació del moment magnètic efectiu de tots dos composts respecte la temperatura, on es pot observar que aquest és menor en el cas de la mostra obtinguda via sol-gel. Aquest fet pot ser degut a més d'un factor; car el grau d'ordre de tots dos composts és segurament diferent i això podria influenciar el grau d'acoblament antiferromagnètic entre els àtoms de coure. Ara bé, a més d'aquest factor, la interpretació hauria de tenir en compte la presència d'un 20% de $\text{Cu}(\text{III})$ a $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11.2}$ obtingut via sol-gel.

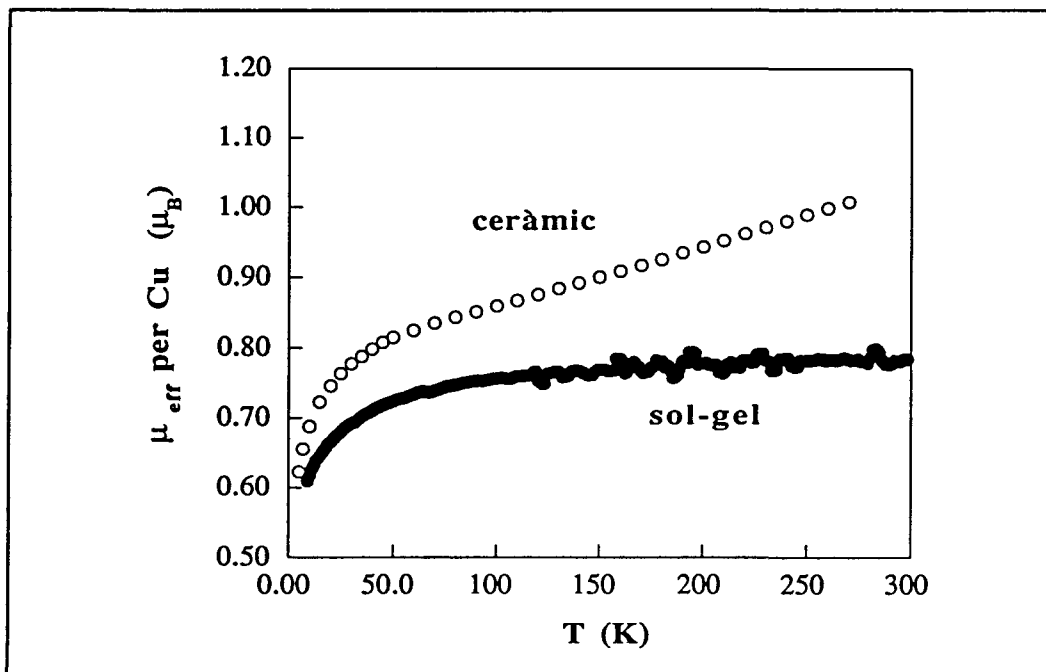


Figura F5.48. Representació del moment magnètic efectiu per àtom de coure respecte la temperatura per a $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ obtingut mitjançant el mètode ceràmic tradicional a 1100°C i $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11,2}$ obtingut via sol-gel a 750°C .

Si suposem que els ions Cu(III) són distribuïts a l'atzar, és a dir, que les càrregues són deslocalitzades, l'efecte seria el de trencar parcialment l'acoblament entre els Cu(II) veïns i per tant el moment magnètic efectiu en la mostra amb Cu(III) podria ser més elevat. D'altra banda, si els ions Cu(III) es localitzen tendint a formar clusters (situació que s'esquematitza a la Figura F5.49), el moment magnètic efectiu seria menor, com de fet s'observa, que en el cas de la mostra que només conté Cu(II) car hi hauria menys quantitat d'ions Cu(II) acoblant-se, però aquest acoblament no es trencaria a causa de la localització de les càrregues.

Ara bé, les mesures de susceptibilitat magnètica realitzades són insuficients per a determinar amb tota seguretat la localització de les càrregues tot i semblar en principi consistents amb una condensació de les mateixes. Hi ha altres factors com per exemple un diferent grau de distorsió estructural que podrien també afectar el resultat de les mesures magnètiques i per tal de poder assignar la diferència en comportament de totes dues mostres a uns o altres factors caldria una caracterització magnètica molt més aprofundida que tingués en compte en la mesura del possible les diferències esmentades.

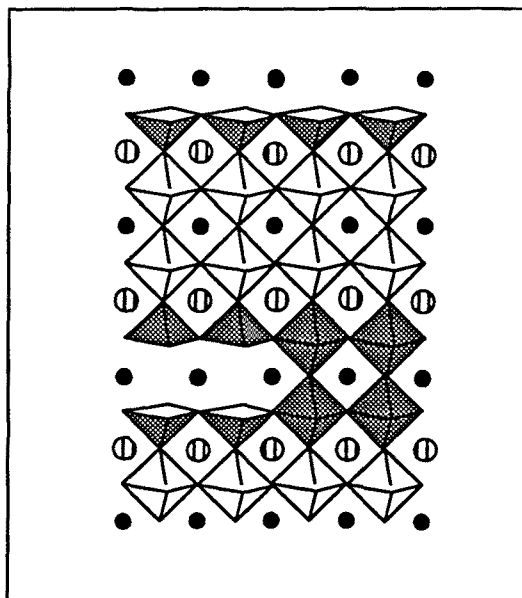


Figura F5.49. Representació d'un possible esquema de localització dels ions Cu(III) en $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11.2}$ obtingut via sol-gel amb ocupació parcial de les vacants d'oxigen de l'estructura. Les piràmides estarien ocupades per ions Cu(II) i els octaedres foscos per ions Cu(III).

5.5.2 Resultats de la mesura de resistivitat

Hom ha realitzat mesures puntuals de la resistivitat dels òxids $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ a temperatura ambient i a la temperatura del nitrogen líquid (77K), per tal de conèixer la magnitud de la resistència i determinar el tipus de comportament d'aquests materials enfront el pas del corrent elèctric. 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 i 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, que permet trobar la resistivitat en mostres de forma arbitrària aplicant-hi quatre contactes i mesurant el valor de la resistència entre contactes adjacents dos a dos. El valor de la resistivitat s'obté promitjant adequadament aquests valors (veure apartat 2.2.11). En el cas de les mesures realitzades a baixa temperatura però, el valor de la resistència ha resultat ésser, en totes les mostres, 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 les mesures s'han realitzat entre dos contactes. Els resultats obtinguts es mostren a la Taula T5.17, on les mesures realitzades entre només dos contactes s'assenyalen amb un asterisc.

Taula T5.17. Valors de resistivitat a temperatura ambient i a 77K per a $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ obtinguts tant pel mètode ceràmic com via sol-gel. Les mesures a temperatura ambient s'han realitzat emprant el mètode de Van der Pauw, mentre que a baixa temperatura s'han fet entre dos contactes (*) a causa de l'elevat valor de la resistivitat de les mostres.

MOSTRA	SÍNTESE	$\rho_{298\text{K}}(\Omega \text{ cm})$	$\rho_{77\text{K}}(\Omega \text{ cm})$
$\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$	ceràmica (1100°C)	1.11	$5.6 \cdot 10^5 *$
$\text{Nd}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$	ceràmica (1100°C)	62.7	$> 10^8 *$
$\text{Eu}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$	ceràmica (1100°C)	4.65	$1.6 \cdot 10^5 *$
$\text{Tb}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$	ceràmica (1100°C)	0.45	$3.2 \cdot 10^6 *$
$\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11.2}$	sol-gel (750°C)	1.06	$2.3 \cdot 10^4 *$
$\text{Nd}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$	sol-gel (750°C)	22.6	$2.6 \cdot 10^7 *$
$\text{Eu}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$	sol-gel (900°C)	11.7	$1.1 \cdot 10^6 *$

Com a comentari d'aquesta taula cal dir que tots els òxids presenten un comportament de tipus semiconductor, sigui quin sigui el mètode de síntesi, essent el valor de la resistivitat a baixa temperatura com a mínim quatre ordres de magnitud superior al que s'obté a temperatura ambient. D'altra banda cal tenir en compte que els valors obtinguts depenen, a més de del valor intrínsec de la resistivitat de la mostra, també del seu grau de sinterització, en el qual poden influir molts factors no sempre controlables com ara la mida de partícula del pols de partida o bé el grau de compacitat de la pastilla. Tenint això en compte podem dir que no s'obtenen valors gaire diferents per als diferents lantànids excepte en el cas de $\text{Nd}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ que presenta valors substancialment més elevats, factor que no sembla, a priori, tenir una explicació clara; i, d'altra banda, el fet que l'òxid $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11.2}$ presenti un 20% de Cu(III) tampoc no sembla afectar el seu comportament, car s'obtenen valors molt similars als de $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ obtingut pel mètode ceràmic. De tota manera, la conclusió més important a extreure dels resultats d'aquestes mesures és que tots aquests òxids presenten un comportament semiconductor, de forma semblant a altres òxids que, un cop dopats adequadament, donen lloc a superconductors. Malgrat aquest fet i com es veurà al capítol següent, el dopatge d'aquests òxids ha resultat molt més complicat del que podria semblar a priori i no ha donat lloc a l'obtenció de cap fase superconductora.

5.6 DISCUSIÓ I CONCLUSIONS

Com a conclusió d'aquest capítol recordarem que l'estratègia d'inducció de bidimensionalitat i ordre en $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$ ha donat lloc a l'obtenció de la família d'òxids $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Tb}$) que han estat caracteritzats mitjançant diferents tècniques i han resultat efectivament presentar ordre, amb el coure i el titani ordenats en les posicions de coordinació de piràmide de base quadrada i octaèdrica respectivament.

La síntesi de $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ s'ha dut a terme tant pel mètode ceràmic tradicional com via sol-gel, estudiant-se també els camins i condicions de reacció que han resultat ésser diferents en ambdós casos. Un cop obtinguts aquests òxids se n'ha realitzat una caracterització aprofundida des del punt de vista de l'anàlisi química, la determinació estructural i la mesura de propietats.

L'estructura de $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ és tetragonal amb paràmetres de cel·la $a_p \times a_p \times 4a_p$. Sefian et al. (107) descriuen la síntesi de LaBaCuTiO_6 en condicions anàlogues a les de $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$, donant dades corresponents a una estructura desordenada i cúbica. D'altra banda, Gormezano i Weller, en realitzar la síntesi de $\text{Gd}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$, apunten la impossibilitat d'obtenir l'òxid bidimensional $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$, car segons aquests autors el lantà té un radi iònic massa gran per a obtenir una estructura ordenada anàloga a $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Sn}_2\text{O}_{11}$. Aquest treball mostra però com l'òxid bidimensional $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ amb una superestructura tetragonal derivada de la perovskita pot ésser sintetitzat. L'assignació errònia de simetria cúbica i desordre a aquest compost es deu evidentment a una manca de caracterització estructural aprofundida, car en els articles esmentats només es descriu l'ús de la difracció de raigs X com a eina de caracterització estructural, i precisament aquesta tècnica no permet la detecció de la superestructura present a $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$. En canvi, altres tècniques com ara la difracció de neutrons o la difracció d'electrons i la microscòpia electrònica d'alta resolució ens han donat evidència inequívoca de la possibilitat d'assolir l'ordre de les vacants d'oxigen i el coure i el titani en aquesta estructura fins i tot per al derivat de lantà. D'altra banda, el grau d'ordre estructural de $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ pot controlar-se mitjançant l'ús de les condicions de síntesi adients; i és per tant degut a factors cinètics.

En els òxids $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ ($\text{Ln}=\text{Nd}, \text{Eu}, \text{Tb}$) l'estructura presenta una superestructura addicional amb paràmetres de cel·la $\sqrt{2}a_p \times \sqrt{2}a_p \times 8a_p$, que ha estat detectada en primer lloc per difracció d'electrons i és deguda a la rotació dels octaedres TiO_6 . Aquesta

rotació és deguda al desajust de mida entre l'ió Ln(III) i la caixa perovskita que el conté, essent un mecanisme que fa que l'entorn de coordinació d'aquest ió sigui més adient. El grau de la distorsió associada a aquesta superestructura és òbviament més elevat a mesura que minva el radi del lantànid. En el cas del derivat de terbi aquesta distorsió és clarament evident en realitzar experiments de difracció de neutrons.

L'existència de plans CuO_2 a l'estructura, anàlogament al que succeeix en els superconductors d'alta temperatura, ha motivat l'assaig de diferents esquemes de dopatge en aquests òxids per tal d'intentar induir-hi propietats superconductores. La descripció d'aquests assaigs, així com la dificultat de controlar el contingut en oxigen de l'estructura un cop s'han efectuat substitucions catióniques adients, es descriurà al capítol següent.

