

22859

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Química Inorgánica

ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE YBaCuFeO₅ Y FASES RELACIONADAS



* 5 3 0 9 8 4 6 5 4 4 *

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

X-53-370635-0

M^a JOSÉ RUÍZ ARAGÓN
Madrid 1.998



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

M^o JOSÉ RUÍZ ARAGÓN

ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE YBaCuFeO₅ Y FASES RELACIONADAS

Memoria para optar al grado de
Doctor en Ciencias Químicas

Directores:

Ulises Julio Amador Elizondo
Profesor Adjunto de Química Inorgánica
Facultad de Ciencias Experimentales y Técnicas
Universidad San Pablo-CEU

Emilio Morán Miguélez
Profesor Titular de Química Inorgánica
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Complutense de Madrid

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Química Inorgánica
Madrid 1.998

Capítulo I. Introducción.

I.1. Introducción.	3
I.2. Bibliografía.	7

Capítulo II. Estudio de la fase YBaCuFeO₅.

II.1. Una perovskita con estructura laminar: YBaCuFeO ₅ .	
Estudios previos.	11
II.2. Parte experimental.	16
II.3. Resultados y discusión.	17
II.3.1. SÍNTESIS.	18
II.3.1. a) Influencia de la temperatura.	18
II.3.1. b) Influencia de la presión de oxígeno.	18
II.3.1. c) Influencia del método de síntesis.	19
II.3.2. CARACTERIZACIÓN PRELIMINAR.	20
II.3.2.1. Análisis termogravimétrico.	20
II.3.2.2. Difracción de rayos-X.	21
II.3.3. PROPIEDADES ELÉCTRICAS Y MAGNÉTICAS.	22
II.3.3.1. Susceptibilidad magnética.	22
II.3.3.2. Medidas de resistencia eléctrica.	33
II.3.3.3. Medidas del calor específico.	33
II.3.4. CARACTERIZACIÓN CRISTALOGRÁFICA Y ESTRUCTURAS MAGNÉTICAS.	37
II.3.4.1. Estructura nuclear: estructura promedio, microestructura y estructura local.	39
II.3.4.1.1. Estructura promedio: difracción de neutrones.	39
II.3.4.1.2. Microestructura.	52
II.3.4.1.3. Espectroscopía Mössbauer.	54
II.3.4.2. Estructuras magnéticas de la fase YBaCuFeO ₅ .	61
II.4. YBaCuFeO ₅ : recapitulación.	81
II.5. Bibliografía.	82

Capítulo III. Dopado de la fase YBaCuFeO₅ con calcio.

III.1. Introducción.	91
III.2. Parte experimental.	92
III.3. Resultados y discusión.	93
III.3.1. SÍNTESIS.	93
III.3.2. CARACTERIZACIÓN PRELIMINAR.	95
III.3.2.1. Microanálisis químico.	95
III.3.2.2. Análisis termogravimétrico.	97
III.3.2.3. Difracción de rayos-X.	98

III.3.3. PROPIEDADES FÍSICAS.	102
III.3.3.1. Susceptibilidad magnética.	102
III.3.3.2. Resistencia eléctrica.	106
III.3.4. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y MICROESTRUCTURAL.	107
III.3.4.1. Estructura nuclear.	109
III.3.4.1.1. Difracción de neutrones.	109
III.3.4.1.2. Difracción de electrones.	117
III.3.4.1.3. Espectroscopia Mössbauer.	118
III.3.4.2. Estructura magnética.	124
III.4. Recapitulación.	130
III.5. Bibliografía.	130

Capítulo IV. Influencia del contenido de oxígeno en la fase $\text{PrBaCuFeO}_{5+\delta}$.

IV.1. Introducción.	135
IV.2. Parte experimental.	137
IV.3. Resultados y discusión.	139
IV.3.1. SÍNTESIS.	139
IV.3.1.1. Síntesis de $\text{PrBaCuFeO}_{5+\delta}$.	139
IV.3.1.2. Obtención del compuesto PrBaCuFeO_5 .	139
IV.3.1.3. Oxidación de la fase $\text{PrBaCuFeO}_{5+\delta}$.	140
IV.3.2. CARACTERIZACIÓN PRELIMINAR.	142
IV.3.2.1. Análisis termogravimétrico.	142
IV.3.2.2. Análisis químico.	147
IV.3.2.3. Difracción de rayos-X.	148
IV.3.3. PROPIEDADES FÍSICAS.	151
IV.3.3.1. Susceptibilidad magnética.	151
IV.3.3.2. Propiedades de transporte: resistencia eléctrica.	171
IV.3.4. CARACTERIZACIÓN CRISTALOGRAFICA Y ESTRUCTURAS MAGNÉTICAS.	176
IV.3.4.1. Caracterización estructural.	178
IV.3.4.1.1. Difracción de neutrones.	178
IV.3.4.1.2. Difracción de electrones.	191
IV.3.4.1.3. Espectroscopia Mössbauer.	192
IV.3.4.2. Estructuras magnéticas de las fases $\text{PrBaCuFeO}_{5+\delta}$.	209
IV.4. Recapitulación.	218
IV.5. Bibliografía.	220

Capítulo V. Estudio de las fases $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_{1+x}\text{CuFeO}_{5+\delta}$ ($0 < x < 0.2$).

V.1. Introducción.	229
V.2. Parte experimental.	230

V.3. Resultados y discusión.	232
V.3.1. SÍNTESIS.	232
V.3.2. CARACTERIZACIÓN PRELIMINAR.	233
V.3.2.1. Análisis termogravimétrico.	233
V.3.2.2. Análisis químico.	235
V.3.2.3. Difracción de rayos-X.	236
V.3.3. PROPIEDADES FÍSICAS.	239
V.3.3.1. Susceptibilidad magnética.	239
V.3.3.1.1. Fases $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$: ($0.1 < \delta < 0.4$): influencia del contenido de oxígeno.	239
V.3.3.1.2. Fases $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_{1+x}\text{CuFeO}_{5+\delta}$: influencia del contenido de bario y de oxígeno.	239
V.3.3.2. Resistencia eléctrica.	245
V.3.4. CARACTERIZACIÓN CRISTALOGRÁFICA Y ESTRUCTURA MAGNÉTICA.	249
V.3.4.1. Caracterización estructural.	249
V.3.4.1.1. Difracción de neutrones.	249
V.3.4.1.2. Difracción de electrones y microscopía electrónica.	255
V.3.4.1.3. Espectroscopia Mössbauer.	257
V.3.4.2. Estructura magnética de la fase $\text{LaBaCuFeO}_{5.140(4)}$.	265
V.4. Recapitulación.	269
V.5. Bibliografía.	270
 Capítulo VI. Conclusiones.	
VI.1. Conclusiones.	275

Capítulo I.
Introducción

I.1. INTRODUCCIÓN.

Existe una enorme cantidad de compuestos que adoptan la estructura tipo perovskita. La mayor parte de las perovskitas son óxidos y fluoruros pero las más diversas combinaciones de cationes (la mayoría de iones metálicos de la tabla periódica) y aniones (cloruros, bromuros, hidruros, oxinitruros y sulfuros) pueden adoptar esta estructura [1-6]. Dado que la estructura puede acomodar tal variedad de iones, las propiedades físicas de las perovskitas son sorprendentemente variadas: dieléctricos como BaTiO_3 [7], superconductividad $\text{Ba}(\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x)\text{O}_3$ [8], magnetorresistencia $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ [9], etc. Este catálogo de propiedades se amplía enormemente cuando se consideran materiales con estructuras estrechamente relacionadas con la perovskita y derivadas de ella.

La estructura perovskita ideal tiene una estequiometría AMX_3 y simetría cúbica. El catión A (generalmente voluminoso) se encuentra rodeado por 12 aniones X en un entorno dodecaédrico, el catión M está en un entorno octaédrico constituido por 6 aniones X mientras que los aniones X están rodeados por dos cationes M y cuatro iones A. El modo más común de visualizar la estructura perovskita es una disposición cúbica tridimensional de octaedros MX_6 que comparten vértices con los iones A situados en el centro de un cubo definido por ocho octaedros (figura I.1.).

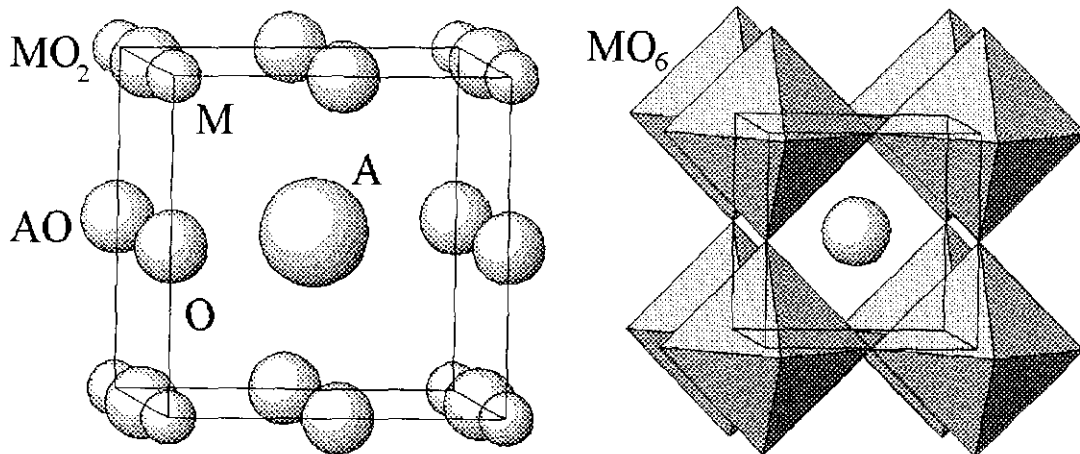


FIGURA I.1.1. Representación esquemática de la estructura perovskita ideal cúbica

Existen muchas desviaciones de la estructura ideal cúbica [10]; de hecho hay muchas más perovskitas distorsionadas que cúbicas, incluso el mineral CaTiO_3 que le da nombre a la familia es de simetría ortorrómbica. Se conocen perovskitas cúbicas, tetragonales, ortorrómbicas, romboédricas, monoclinicas y triclinicas. Estas distorsiones son de interés no

sólo desde un punto de vista estructural sino también tienen importantes efectos sobre las propiedades físicas, en particular sobre las eléctricas y magnéticas. Las distorsiones de la estructura ideal perovskita puede atribuirse a alguno de los tres mecanismos siguientes: distorsión de los octaedros, desplazamiento de los cationes dentro del octaedro y rotación de los octaedros [10].

Se conoce una gran cantidad de perovskitas simples, AMX_3 , aunque el número de posibles compuestos se incrementa notablemente cuando se considera una sustitución múltiple de uno o varios de los iones originales. En la mayoría de los casos estas sustituciones tienen lugar en los sitios catiónicos dando lugar a una extensa clase de compuestos conocidos como perovskitas dobles $AA'MM'X_6$. Cuando se produce estas sustituciones los iones pueden ocupar las posiciones originales al azar o de una manera ordenada; en este último caso a menudo cambian la simetría y el tamaño de la celda [11].

Se pueden obtener materiales estructuralmente derivados de la perovskita no sólo por sustitución catiónica o aniónica, sino también por la generación de vacantes, tanto catiónicas como aniónicas, de un modo ordenado. El primer caso es poco usual, en cambio las perovskitas deficientes aniónicas son bastante comunes. En particular existen muchos óxidos con vacantes oxígeno que presentan variados patrones de orden de las vacantes, lo que genera nuevas estructuras [12]. Muchas de estas perovskitas deficientes en oxígeno se han obtenido a raíz del descubrimiento en 1986 de superconductividad a alta temperatura en compuestos de este tipo. Actualmente se conocen trece familias de compuestos derivados de la perovskita por creación de vacantes aniónicas de un modo ordenado; por supuesto el número de compuestos que adoptan alguna de ellas es muy elevado.

Se suelen usar dos fórmulas generales para sistematizar el estudio de las perovskitas deficientes: $A_mM_mO_{3m-x}$ y $A_nM_nO_{3n-1}$. La primera se usa para remarcar las similitudes estructurales mientras que la segunda facilita la comparación del grado de deficiencia de oxígeno entre distintos compuestos, con esta notación el porcentaje de vacantes es $100(1/3n)$. La notación $A_mM_mO_{3m-x}$ permite describir adecuadamente las perovskitas deficientes cuyas vacantes están ordenadas; x es un número entero y m representa el número de unidades perovskita que contiene la celda unidad. Con esta notación los trece tipos de estructuras perovskita deficiente son: seis ordenamientos distintos de las vacantes correspondientes a la composición $A_2M_2O_5$ ($m=2, x=1$), cinco $A_3M_3O_{9-x}$ ($m=3, x=1,2,3$) y dos $A_4M_4O_{11}$ ($m=4, x=1$) [12].

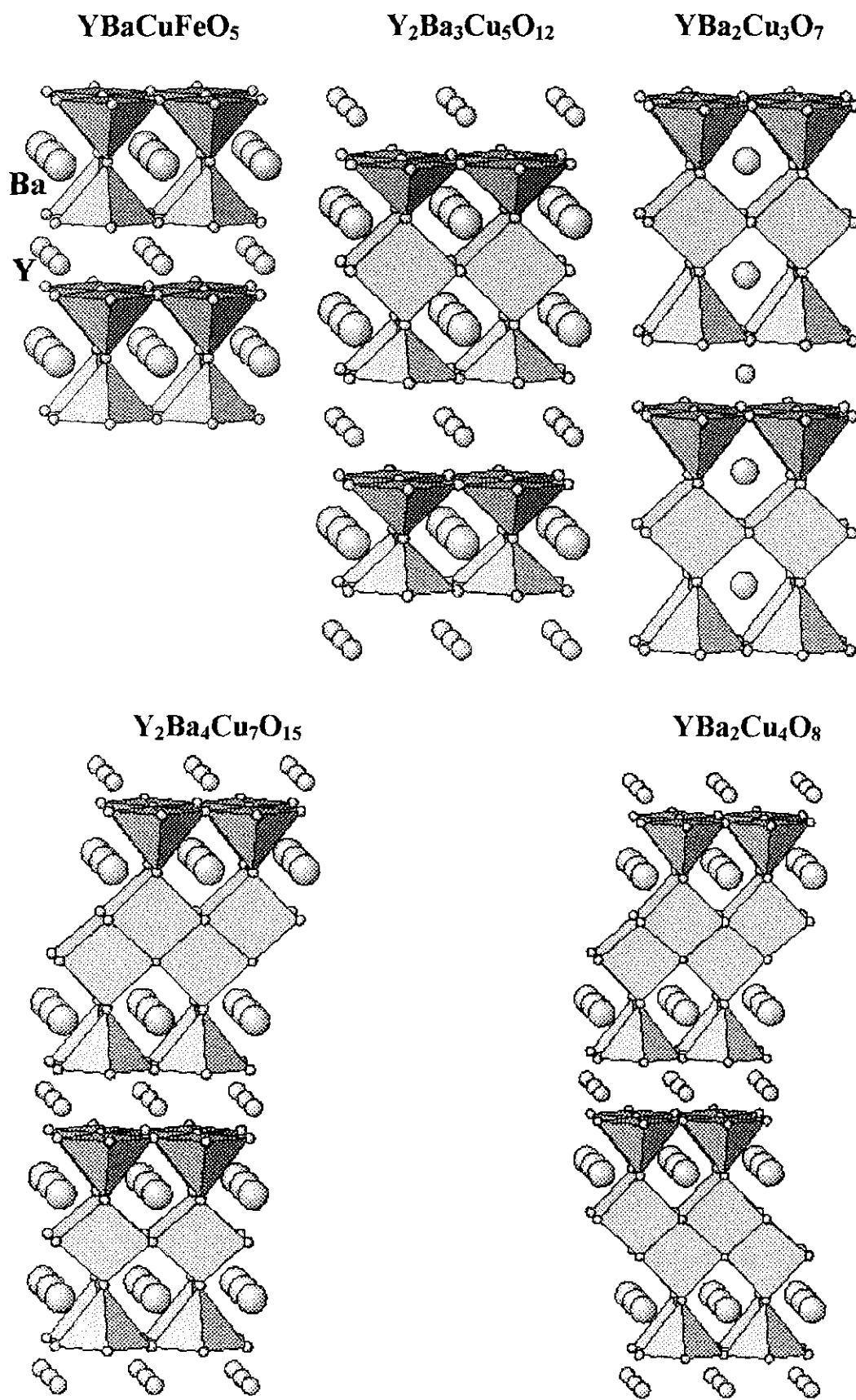


FIGURA I.1.2. Serie homóloga a la que pertenece la estructura de YBaCuFeO₅ (ver texto).

Los materiales LnBaCuFeO_5 ($\text{Ln}=\text{lantánido}$) [13], objeto de este trabajo, pertenecen a una de las seis estructuras con fórmula $\text{A}_2\text{M}_2\text{O}_5$; la simetría de esta familia es tetragonal y la celda unidad $a_p \times a_p \times 2a_p$, donde los oxígenos se han eliminado alternativamente y por completo de uno de cada dos planos AO, quedando los cationes M en coordinación de pirámide de base cuadrada (figura I.2.). Esta estructura puede considerarse el primer miembro de una serie homóloga -entendiendo por tal el conjunto de estructuras tales que un miembro puede obtenerse por simple adición o sustracción de componentes estructurales sencillos- a la que pertenecerían compuestos como: YBaCu_2O_5 , $\text{Y}_2\text{Ba}_3\text{Cu}_5\text{O}_{12}$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15}$ y $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ [14] (figura I.2.). Los tres últimos son superconductores [15-17], en tanto que los dos primeros aún no ha sido preparados, si bien los compuestos YBaCuFeO_5 y $\text{Y}_2\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{Co}_2\text{O}_{10}$ se conocen hace tiempo, no siendo ninguno superconductor [13, 18].

El objetivo primero del trabajo que se recoge en esta Memoria era inducir superconductividad en el material YBaCuFeO_5 . Sin embargo, como se verá a lo largo de la Memoria, los compuestos isoestructurales con YBaCuFeO_5 exhiben propiedades fisicoquímicas tan interesantes como la propia superconductividad: comportamientos magnéticos inusuales [19-21], propiedades catalíticas [22], magnetorresistencia [23], etc.; el estudio de los compuestos LnBaCuFeO_5 ($\text{Ln}=\text{lantánido}$) está justificado sobradamente.

Esta Memoria se ha estructurado en capítulos relativamente independientes, cada uno con una introducción que, junto con ésta de carácter general, pretende presentar los antecedentes sobre los aspectos que se aborda en el capítulo en cuestión.

El capítulo II se centra sobre el estudio del arquetipo de esta familia: la fase YBaCuFeO_5 . En él se presenta un amplio estudio tanto estructural como magnético que complementa y amplía los diversos trabajos aparecidos en la bibliografía. Para ello se han utilizado técnicas difractométricas y espectroscópicas para tener información tanto de la estructura promedio como de la local y microestructural.

En el capítulo III se aborda el estudio de la influencia sobre la estructura y sobre las propiedades tanto eléctricas como magnéticas del dopado con una catión divalente en las posiciones del Y^{3+} . Los resultados obtenidos en otras fases estructuralmente relacionadas con estos compuestos como el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+d}$, abrían un amplio campo de trabajo.

En el capítulo IV se estudió la influencia de una tierra rara paramagnética sobre las propiedades fisico-químicas de estos compuestos, así como de la posible existencia de interacciones magnéticas en el subred de la tierra rara. También se han preparado fases con diferentes contenidos en oxígeno con el propósito de estudiar su influencia en la estructura y el comportamiento magnético y eléctrico de estos materiales.

Por último se ha abordado el estudio de la influencia de una tierra rara diamagnética y de gran tamaño como el lantano (capítulo V), así como la síntesis y estudio de las fases dopadas con bario.

1.2. REFERENCIAS

- [1] F.S. Galasso, *Structure, Properties and Preparation of Perovskite Type Compounds*, Pergamon Press, Oxford (1969).
- [2] A. Horowitz, M. Amit, L. Makovsky, L. Ben Dor y Z.H. Kalman, *J. Solid State Chem.*, **43**, 107, (1982).
- [3] F. Knochenmuss, C. Reber, M.V. Rajasekharan y H.U. Güdel, *J. Chem. Phys.*, **85**, 4280, (1986).
- [4] C. Messer, J. Eastman, F.G. Mers y J.A. Maeland, *Inorg. Chem.* **3**, 776, (1964).
- [5] P. Bacher, P. Antoine, R.L. Marchand, P. Haridson, Y. Laurent y G. Roult, *J. Solid State Chem.*, **77**, 67, (1988).
- [6] H. Noël, J. Padiou y L. Prigent, *C. R. Acad. Sci. Ser. C*, **280**, 123, (1975).
- [7] G. Shirane, H. Danner y R. Pepinski, *Phys. Rev.*, **105**, 856, (1957).
- [8] A.W. Sleight, J.L. Gilson y P.E. Bierstedt, *Solid State Comm.* **17**, 27-28, (1975).
- [9] H.Y. Hwang, S.W. Cheong, P. Radaelli, M. Marezio y B. Batlogg, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 914, (1995).
- [10] A.M. Galzer, *Acta Cryst. B* **28**, 3384, (1972).
- [11] P. Woodward, *Acta Cryst. B* **53**, 32, (1997).
- [12] M. Anderson, J. Vaughey y K.R. Poeppelmeier, *Chem. Mater.*, **5**, 151, (1993).
- [13] L. Er-Rakho, C. Michel, P. LaCorre y B. Raveau, *J. Solid State Chem.*, **73**, 531, (1988).
- [14] R.J. Cava, *Science*, **247**, 656, (1990).
- [15] M.K. Wu, J.R. Ashburn, C.J. Torng, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, Z.J. Huang, Y.Q. Wang y C.W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 908, (1987).
- [16] P. Bordet, C. Chaillout, J. Chenavas, J.L. Hodeau, M. Marezio, J. Karpinski y E. Kaldis, *Nature*, **334**, 59, (1988).

- [17] P. Fischer, J. Karpinski, E. Kaldis, E. Jilek y S. Rusecki, *Solid State Comm.*, **69**, 531, (1989).
- [18] L.Barbey, V.Caignaert, F.Studer y B.Raveau, *J. Solid State Chem.*, **112**, 148, (1994).
- [19] W. Zhou y D.A. Jefferson, *J. Solid State Chem.*, **115**, 407, (1995).
- [20] L.Barbey, N.Nguyen, A.Ducouret, V.Caignaert, J.M.Grenèche y B.Raveau, *J. Solid State Chem.* **112**, 148, (1994).
- [21] J.P.Chapman, J.P.Attfield, M.Molgg, C.M.Friend y T.P.Beales, *Angew. Chem. Int. De. Engl.* **35**, 2482, (1996).
- [22] T. Reentschler, *J. Alloy Compd.* **232**, 43 (1996).
- [23] C. Martin, A. Maignan, D. Pelloquin, N. Nguyen y B. Raveau, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 1421, (1997).

Capitulo II.
Estudio de la fase YBaCuFeO₅

II.1. UNA PEROVSKITA CON ESTRUCTURA LAMINAR: $YBaCuFeO_5$. ESTUDIOS PREVIOS.

El compuesto $YBaCuFeO_5$ fue preparado por primera vez en 1988 por Er-Rakho y col. [1]. La estructura de este material, ver figura II.1.1., puede ser descrita como una superestructura de orden dos de la perovskita (AMO_3) compuesta de dobles capas de piramides de base cuadrada $[MO_5]$ que comparten el oxígeno apical, donde los iones Ba^{2+} ocupan la posición cuboctaédrica A de la perovskita y los iones Y^{3+} se sitúan entre las capas. Por otra parte la estructura de este nuevo material está muy relacionada con el óxido superconductor $YBa_2Cu_3O_{7-d}$ [2]. De un modo esquemático podemos derivarla de éste suprimiendo las cadenas Cu-O(1) así como la mitad de los oxigenos apicales, de forma que las piramides cuadradas situadas entre dos capas de ytrio compartan el vertice (figura II.1.2.).

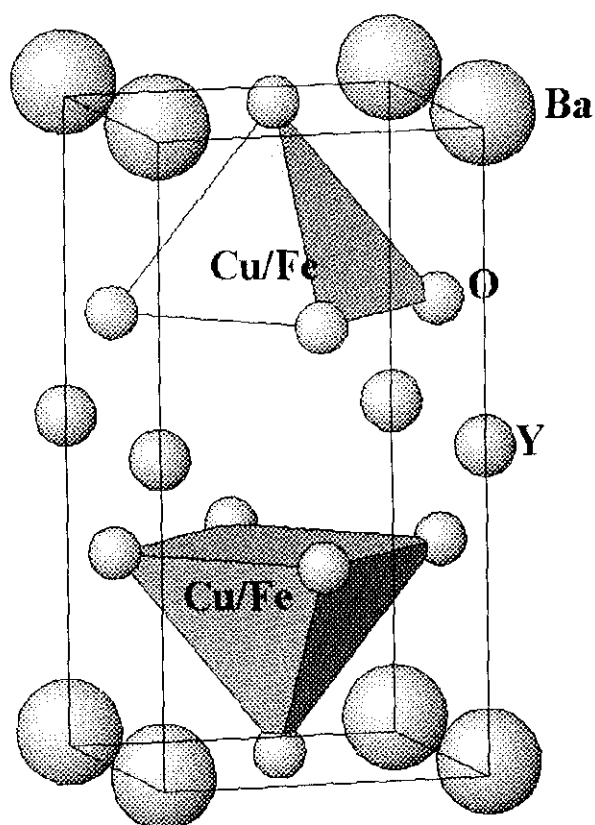


FIGURA II.1.1. Estructura de la fase $YBaCuFeO_5$.

En los distintos trabajos aparecidos en la bibliografía sobre esta fase, la determinación del exceso de oxígeno ha sido abordada mediante diferentes técnicas analíticas (volumetrías [1] y termogravimetrías [3,4]). A pesar de que los resultados obtenidos difieren ligeramente, en todos los casos el exceso de oxígeno que se encuentra es muy pequeño y varía entre 0 y 0.08 .

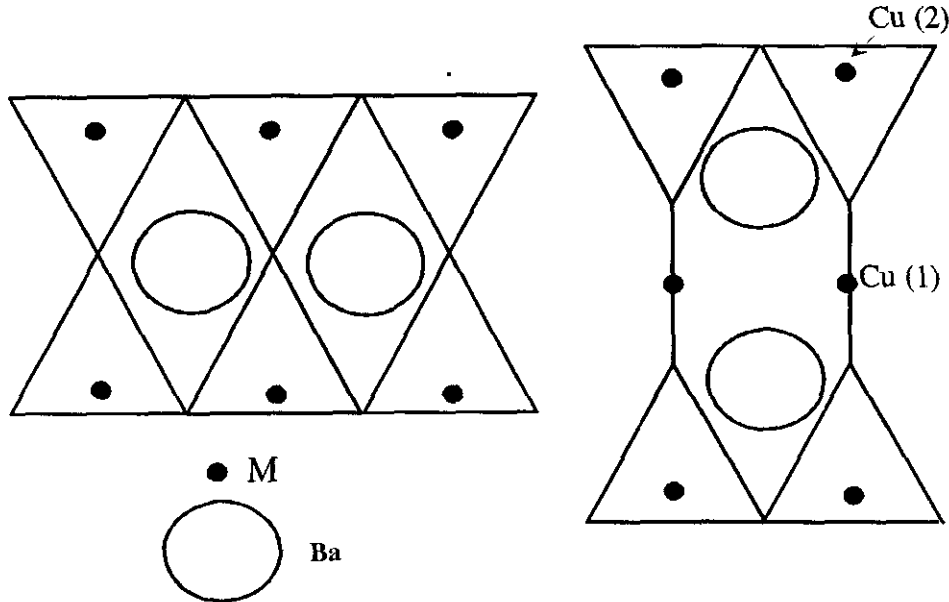


FIGURA II.1.2. Representación esquemática de la relación entre las estructuras de la fase $YBa_2Cu_3O_{6+d}$ y del compuesto $YBaCuFeO_5$.

Existe una gran controversia en la bibliografía en torno a la disposición de los cationes Cu^{2+} y Fe^{3+} que ocupan las posiciones B. Los primeros resultados obtenidos por Er-Rakho y col. [1] a partir de los espectros Mössbauer, sugieren una ocupación parcial del cobre y el hierro en ambas capas $[MO_2]$ (38%-62%). Por ello, para analizar sus datos de difracción de neutrones estos autores eligen el grupo espacial $P4mm$, que permite dos posiciones atómicas distintas para los cationes 3d. En este modelo se consideran dos capas de pirámides que no están relacionadas por simetría. Sin embargo, y según los datos de este mismo trabajo, las pirámides cuadradas situadas a cada lado de la capa de ytrio no son exactamente idénticas, como sería de esperar para un reparto al azar del cobre y el hierro en las mismas. Además, las distancias metal oxígeno en las posiciones $(1b)_1$ (ver figura II.1.1) son muy similares ($\sim 1.999\text{\AA}$) mientras que en las posiciones $(1b)_2$ hay cuatro distancias iguales correspondientes al plano basal de la pirámide y otra más larga. Apoyándose en estos datos y en un estudio completo de esta fase mediante espectroscopia Mössbauer, donde solo se observa un único entorno para el ion Fe^{3+} , C. Meyer y col. [5] consideran una única posición cristalográfica para el hierro que sería la $(1b)_2$. Por ello, según su modelo, el hierro - con mayor tendencia a la coordinación octaédrica - ocuparía

la capa de pirámides regulares, mientras que el cobre se situaría en la capa de pirámides elongadas considerando que al ser un ion d^9 presentaría un efecto Jahn-Teller apreciable.

Basándose en el estudio previo de C.Meyer y col. [5], Pissas y col. han publicado varios trabajos sobre diversos miembros de la familia $LnBaCuFeO_5$ (Ln =lantánidos) [3,6] considerando que el cobre y el hierro ocupan capas de pirámides separadas. En este sentido hay que reseñar que de ser cierta la separación efectiva entre hierro y cobre, cabría la posibilidad de conseguir superconductividad en los planos cobre-oxígeno.

A lo largo de la realización del trabajo que aquí se presenta han ido apareciendo algunos artículos sobre el tema en la bibliografía. Así, Momburu y col. [4] refinaron la estructura nuclear del $YBaCuFeO_5$ en el grupo espacial no centrosimétrico $P4mm$. Este grupo fue elegido apoyándose en los trabajos anteriores de Pissas y col. [3,6] y en los estudios espectroscópicos de Raman e infrarrojo de Atanasova y col. [7] que confirmaban el carácter acentrico de la celdilla unidad. La estructura cristalográfica de esta fase ha sido también determinada mediante difracción de rayos-X de monocristal [8]. Este estudio apoya los resultados obtenidos por Momburu y col. [6]: la estructura del compuesto $YBaCuFeO_5$ parece ser acentrica.

Por otro lado, recientemente, Caiganert y col [9], han estudiado este mismo compuesto mediante difracción de neutrones. Estos autores refinan la estructura en el grupo espacial centrosimétrico $P4/mmm$ donde el cobre y el hierro se distribuyen al azar dentro de las capas $[MO_2]$ simétricamente equivalentes. Observan también un desdoblamiento de la posición Cu/Fe que relacionan, como previamente habían apuntado Meyer y col. [5], con el desplazamiento de los átomos de hierro hacia el interior de la pirámide. Esto parece ser una característica general de cupratos dopados con hierro [10].

A pesar de las analogías de las fases $YBa_2Cu_3O_{6+d}$ y $YBaCuFeO_5$ las medidas de susceptibilidad magnética indican que este compuesto no es superconductor. No obstante evidencian un comportamiento magnético complejo. Mediante el estudio de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura, Er-Rakho y col. [1] encuentran que la fase $YBaCuFeO_5$ se ordena antiferromagnéticamente, con una $T_{NÉEL} \sim 460K$. El espectro Mössbauer a temperatura ambiente confirma este ordenamiento magnético al mostrar una estructura hiperfina bien desarrollada. Momburu y col. [4] determinan la estructura magnética de la fase a temperatura ambiente a partir de sus datos de difracción de neutrones considerando la estructura nuclear descrita en el grupo espacial $P4mm$. Encuentran que el momento magnético del hierro es perpendicular al eje c y no observan

orden magnético en la subred del cobre en el rango de temperatura estudiado (500K - temperatura ambiente), por lo que estos autores proponen una estructura magnética donde las capas de hierro están ordenadas antiferromagnéticamente a lo largo del eje c. La celdilla magnética resultante es una superestructura de orden dos de la cristalografía. En las medidas de la susceptibilidad magnética realizadas por Caignaert y col. [9] se observan dos transiciones magnéticas con temperaturas de Néel $T_{N1}=441(2)$ K y $T_{N2}\sim 230$ K. La estructura magnética propuesta por estos autores entre T_{N1} y T_{N2} tiene parámetros de red de $a_m=a_n\sqrt{2}$ y $c_m=2c_n$ y los momentos magnéticos formando un ángulo de $61(2)^\circ$ con el eje c. Éstos están acoplados antiferromagnéticamente dentro de cada capa de piramides [MO₅], con dos posibles secuencias a lo largo del eje c : $+ [+ -] -$ o $+ [- -] +$ (los corchetes señalan la posición del ytrio). Según estos autores, no pueden distinguir si los momentos en una celdilla unidad cristalográfica están acoplados ferro o antiferromagnéticamente, debido a la posición especial de los iones 3d dentro de la celdilla (muy próximos a $z=1/4$). Por debajo de T_{N2} encuentran una estructura magnética incommensurable con un orden a corto alcance.

A pesar de que han sido varios los intentos [1,11] de obtener las disoluciones sólidas YBa(Cu_{2-x}Fe_x)O_{5+δ} ($0\leq x\leq 2$) la única composición para la que se obtienen muestras monofásicas es $x = 1$, lo que indica que esta estructura en el diagrama de fases Y₂O₃-BaO-CuO-Fe₂O₃ sólo existe para la composición 1/2:1:1:1/2. En cambio para el material análogo YBaCu_{2-x}Co_xO₅ [12-15] se ha logrado la sustitución total del cobre por cobalto obteniéndose el material YBaCo₂O₅ [15]. La estructura del material YBaCo_{2-x}Cu_xO_{5+δ} ($0.3\leq x\leq 1$) ha sido determinada mediante difracción de neutrones de polvo por Huang y col. ($x = 1$) [16] y Barbey y col. [17] utilizando el grupo espacial $P4/mmm$ donde el cobre y el cobalto se encuentran totalmente desordenados en las capas de pirámides. La estructura magnética de estos compuestos cambia gradualmente con la relación cobre/cobalto. Para valores de $x<0.75$ los momentos magnéticos son perpendiculares al eje c y la estructura magnética se describe con un vector de propagación $\mathbf{k}=[1/2, 1/2, 0]$, mientras que para $x = 1$, los momentos magnéticos son paralelos al eje c ($\mathbf{k}=[1/2, 1/2, 1/2]$). Para valores intermedios estos compuestos muestran dos transiciones magnéticas: a alta temperatura presentan la estructura magnética de la fase con $x=1$ y a bajas temperaturas se produce una reorientación de los espines. Si se sustituye parte del cobre en el YBaCuCoO₅ por hierro se obtiene la disolución sólida YBaCoCu_{1-x}Fe_xO₅ ($0.3\leq x\leq 0.6$) [18]. Para $x=1$ la celdilla magnética cambia y es similar a la encontrada en el YBaCo_{2-x}Cu_xO_{5+δ} para $x < 0.75$ [17]. Incluso se han sintetizado disoluciones sólidas dentro del sistema YBa(Fe,Cu,Co)₂O_{5+δ}: con composiciones YBaCuFe_{1-x}Co_xO_{5-δ}, YBaFeCu_{1-x}Co_xO_{5-δ}, y YBaCoCu_{1-x}Fe_xO_{5-δ} [18-21]; los estudios magnéticos previos

muestran comportamientos antiferromagnéticos complejos. La aplicación de métodos termoanalíticos al estudio de estas disoluciones sólidas ha permitido poner en evidencia su reactividad termoquímica y los diferentes procesos reversibles que sufren este tipo de fases bajo diferentes atmósferas. Por ello, se ha sugerido el posible uso de este tipo de compuestos como catalizadores redox [19].

Muy recientemente han aparecido en la bibliografía dos trabajos [22, 23] sobre un nuevo compuesto isoestructural con el YBaCuFeO_5 que presenta manganeso en dos estados de oxidación diferentes: Mn^{3+} y Mn^{2+} . Este nuevo óxido YBaMn_2O_5 , sintetizado por primera vez por Chapman y col. [22] presenta un comportamiento ferrimagnético con una temperatura de orden de 167 K y de algún modo está relacionado con las perovskitas de manganeso magnetoresistentes que presentan valencia mixta Mn^{3+} y Mn^{4+} . Por lo tanto se abre un amplio campo de investigación a la búsqueda de materiales con esta estructura u otras relacionadas que presenten el fenómeno de la magnetoresistencia. En este sentido, C.Martin y col. [24] han preparado nuevas fases estructuralmente relacionadas con el YBaCuFeO_5 que presentan esta interesante propiedad. Estos autores, han observado en los compuestos de fórmula $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5.4}$, ($\text{Ln} = \text{Er}$ y Gd) este comportamiento, asociado a unas originales propiedades magnéticas. Estos materiales muestran dos ordenamientos magnéticos diferentes: de una fase antiferromagnética transitan a una ferromagnética y de esta última a una paramagnética al disminuir la temperatura. Este inusual comportamiento magnético ha sido asociado a un posible ordenamiento de los Co^{3+} en bajo espín en octaedros y Co^{3+} en alto espín en pirámides.

De lo expuesto anteriormente, podemos afirmar que aunque no son muy numerosos los compuestos isoestructurales con el YBaCuFeO_5 todos ellos son especialmente interesantes desde diversos puntos de vista: propiedades magnéticas, posible uso como catalizadores, relación con los superconductores, e incluso alguno de estos compuestos presenta magnetoresistencia. En el presente capítulo se ha abordado el estudio de la fase YBaCuFeO_5 , arquetipo de la familia, muchas de cuyas propiedades estructurales y físicas permanecen aún sin aclarar suficientemente.

II.2. PARTE EXPERIMENTAL.

Las muestras han sido sintetizadas mediante los métodos que exponemos a continuación y que se detallan en el apartado II.3.1. al estudiar los resultados que se obtienen para cada uno de ellos:

a) Método cerámico tradicional a partir de los óxidos Fe_2O_3 , CuO , Y_2O_3 , descarbonatados previamente, y del carbonato de bario $BaCO_3$. Después de la mezcla, homogeneización de los reactivos y de un primer tratamiento a temperaturas intermedias de 1073 K, se han realizado tratamientos a temperaturas superiores con la muestra en polvo o en forma de pastilla. El empastillado se ha llevado a cabo en una prensa Perkin-Elmer trabajando a una presión de 10 toneladas/cm². Las pastillas miden 1.3 cm de diámetro y contienen aproximadamente 1 gramo de muestra.

b) ‘Método de los nitratos’ que consta de las siguientes etapas:

- Disolución de los compuestos de partida: Fe , CuO , $Y(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, $BaCO_3$ en cantidades estequiométricas en ácido nítrico 1:1.
- Descomposición de los nitratos por calefacción.
- Tratamiento del residuo seco a 873 K durante una hora.
- Molienda en mortero de ágata y posterior tratamiento térmico a las temperaturas adecuadas para la obtención de la fase que se detallan en el apartado II.3.1. del presente capítulo.

El análisis térmico gravimétrico se realizó en una atmósfera de argón puro hasta 1173 K utilizando un aparato Perkin Elmer 3600 con una velocidad de calentamiento de 10 °/min.

El carácter monofásico de las muestras fue estudiado mediante difracción de rayos-X en polvo con un difractor Siemens D-5000 utilizando radiación monocromática $Cu (K_\alpha)$.

Los experimentos de difracción de neutrones en polvo a diferentes temperaturas fueron realizados en el difractor de polvo en el reactor DR3 del Laboratorio Nacional de Risø. El soporte de la muestra fue una caña de vanadio de 9mm de diámetro y 50mm de longitud. Se trabajó con neutrones de longitud de onda de 1.475 Å. Los datos obtenidos fueron analizados mediante los programas FULLPROF [25] y GSAS [26].

Las medidas de susceptibilidad magnética fueron realizadas en dos aparatos diferentes: un magnetómetro automático DMS 8 basado en el método de Faraday [27] con campos magnéticos de 5000 y 12000 Gauss y en un magnetómetro SQUID con un campo magnético de 1000 Gauss. Las medidas de magnetización frente al campo se realizaron en este último aparato hasta campos magnéticos de 5 Teslas y en un magnetómetro de muestra vibrante (VSM) de Oxford Instruments hasta campos de 12 Teslas.

Las medidas de calor específico, fueron realizadas en un calorímetro adiabático, cuyo diseño se detalla en la referencia [28].

Los espectros Mössbauer han sido registrados empleando un espectrómetro convencional que trabaja en modo de aceleración constante [29]. La fuente radiactiva es ⁵²Co en matriz de Rh. El portamuestras utilizado es un bastidor de cobre con ventana de berilio.

La difracción de electrones se ha realizado en un microscopio electrónico de transmisión JEOL 2000FX con una tensión de aceleración de 200KV y posibilidad de inclinación del goniómetro de $\pm 45^\circ$.

II. 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

II.3.1. SÍNTESIS.

Inicialmente, la síntesis de la fase YBaCuFeO₅ se llevo a cabo utilizando el procedimiento descrito por Raveau y col. [1] mediante el método cerámico. Este consiste en un primer tratamiento de los reactivos a 1173 K durante 12 horas, molienda y un segundo tratamiento a 1273 K durante 24 horas seguido de templado al aire. Las muestras así obtenidas no son totalmente monofásicas incluso después de sucesivos tratamientos a la misma temperatura durante tiempos prolongados. Por esta causa y considerando que los distintos modelos estructurales propuestos para esta material [1,4,9] podían deberse a los diferentes procesos de síntesis, se abordó el estudio de la influencia de la temperatura, la presión de oxígeno y de los distintos métodos de síntesis sobre la estructura y los comportamientos eléctrico y magnético de las muestras preparadas.

II.3.1. a) Influencia de la temperatura.

El margen de temperatura para la síntesis de esta fase por la vía cerámica es bastante limitado. Así, si no se alcanzan 1323 K la muestra no se obtiene monofásica, mientras que si se sobrepasa 1398 K empieza a descomponerse parcialmente en Y₂O₃, CuO y en otra u otras fases que no se han podido identificar.

Aunque en la bibliografía [1] se recomienda para la síntesis un enfriamiento rápido en aire, no se observa ninguna diferencia apreciable en los difractogramas de rayos-X si el enfriamiento se realiza dentro del horno.

El empastillado y prensado de los reactivos previo a los tratamientos térmicos no parece mejorar los resultados anteriores.

II.3.1. b) Influencia de la presión de oxígeno.

Como la fase YBaCuFeO₅ presenta dos elementos, hierro y cobre, con más de un posible estado de oxidación, se consideró importante realizar un estudio de la influencia de la presión de oxígeno en la estabilización de los distintos estados de oxidación de estos metales, así como la influencia que esto pudieran tener en las propiedades físicas de los materiales.

En la tabla II.3.1. aparecen los resultados de las síntesis realizadas en distintas atmósferas.

TABLA II.3.1. Tratamientos realizados a 1275 K y 1323 K en diferentes atmósferas para la síntesis de la fase YBaCuFeO₅.

Po ₂ (atm)	Tipos de atmósfera	Fases detectadas a 1275 K	Fases detectadas a 1323 K
0	Argón	YBaCuFeO ₅ , Y ₂ O ₃ , CuO	YBaCuFeO ₅ , Y ₂ O ₃ , CuO
0	Nitrógeno	Fe ₂ O ₃ , CuO	Fe ₂ O ₃ , CuO
0.01	N ₂ 99%, O ₂ 1%	YBaCuFeO ₅ , A ₆	YBaCuFeO ₅ , A ₆
0.21	Aire	YBaCuFeO ₅ , Y ₂ O ₃ , A ₆	YBaCuFeO ₅
1	Oxígeno	YBaCuFeO ₅ , Y ₂ O ₃ , A ₅	YBaCuFeO ₅

La letra A indica una reflexión que aparece en el diagrama de difracción de rayos-X y no se ha podido asignar a ninguna fase conocida. El subíndice indica la intensidad relativa (%) de la reflexión más intensa de esta fase con respecto a la más intensa de la mayoritaria.

En los diagramas de difracción de rayos-X de las muestras obtenidas en atmósfera de nitrógeno hay numerosas reflexiones que no se han podido asignar.

Como se puede observar a 1275 K en ninguno de los casos se obtiene una muestra monofásica, no obstante el material se obtiene libres de impurezas si se aumenta la temperatura de síntesis (1323 K). La atmósfera empleada no parece ser un factor decisivo en la obtención de una muestra homogénea. A 1275 K en todos los casos se forma la fase buscada mayoritariamente, excepto si la síntesis se realiza en N₂, pero acompañada de otras fases secundarias. En cambio, a temperaturas mayores, se obtiene una muestra monofásica en atmósfera de aire y oxígeno. Por lo tanto la síntesis de esta fase, parece estar favorecida al aumenta la presión parcial de oxígeno. En el experimento realizado en atmósfera de nitrógeno no se forma la fase. Esto parece deberse a que el material YBaCuFeO₅ absorbe o reacciona con nitrógeno, al igual que sucede para YBaCo₂O_{5.44} [14], lo que da lugar a fases no identificadas junto con los óxidos simples.

Se realizó también un tratamiento de la muestra sintetizada en aire a 1273 K, en corriente de argón a 1073 K con el fin de obtener una muestra monofásica, como se recomendaba en la bibliografía [5], pero no se consiguió eliminar las fases secundarias.

Por lo tanto, la síntesis del YBaCuFeO₅ esta más favorecida en condiciones oxidantes suaves a temperaturas relativamente altas.

II.3.1. c) Influencia del método de síntesis.

En la tabla II.3.2. se comparan los resultados obtenidos mediante dos métodos de síntesis diferentes: el método cerámico tradicional y el denominado "método de los nitratos".

TABLA II.3.2. Resultados de los diferentes métodos de síntesis utilizados en la obtención de la fase YBaCuFeO₅.

Temperatura	Método cerámico	Método de los nitratos
1073 K	CuO, Y ₂ O ₃	YBaCuFeO ₅ , Y ₂ O ₃ , A ₈
1173 K	CuO, Y ₂ O ₃	YBaCuFeO ₅ , Y ₂ O ₃
1273 K	YBaCuFeO ₅ , Y ₂ O ₃ , A ₆	YBaCuFeO ₅
1323 K	YBaCuFeO ₅	YBaCuFeO ₅

La letra A indica una reflexión que aparece en el diagrama de difracción de rayos-X y no se ha podido asignar a ninguna fase conocida. El subíndice indica la intensidad relativa (%) de la reflexión más intensa de esta fase con respecto a la más intensa de la mayoritaria.

Existe una diferencia muy significativa en la temperatura de obtención de la fase si utilizamos nitratos como precursores. Esto permite aumentar la homogeneidad y disminuir el tamaño de partícula de los reactivos, favoreciéndose la reacción. En este sentido puede observarse que a 1073 K, temperatura que es insuficiente para la obtención de la fase por vía cerámica tradicional, ésta ya se forma - aunque con la presencia de otras fases minoritarias - por la vía de los nitratos. Más aún, a 1273 K puede obtenerse una muestra monofásica por este método.

La mayor parte de la caracterización estructural así como el estudio de las propiedades físicas del YBaCuFeO_5 , se ha llevado a cabo con una muestra preparada mediante el método de los nitratos y enfriada lentamente en el horno. A partir de aquí a esta muestra la denominaremos (YBCF-NH.). La muestra se preparó a 1223 K durante 44 h seguido de dos tratamientos sucesivos con la muestra en forma de pastillas a 1223 K durante 144 h. Todos los tratamientos se realizaron al aire.

En algunos apartados del presente trabajo y a efectos comparativos se presentan estudios realizados sobre muestras con diferentes métodos de síntesis: muestra templada que denominaremos (YBCF-T), muestra preparada en atmósfera de oxígeno a 1323 K (YBCF-O), y una muestra preparada a 1273 K al aire con un posterior tratamiento en argón a 1073 K (YBCF-AR).

II.3.2. CARACTERIZACIÓN PRELIMINAR.

III.3.2.1. Análisis termogravimétrico.

El contenido de oxígeno de las muestras obtenidas ha sido determinado por *análisis termogravimétrico (ATG)* empleando una atmósfera de argón en un rango de temperatura comprendido entre la ambiente y 1073 K. Con este tratamiento en atmósfera inerte se pierde el oxígeno extra que la muestra pudiera tener, lo que conllevaría la reducción de los cationes Cu^{3+} y/o Fe^{4+} a Cu^{2+} y Fe^{3+} , respectivamente. En estas condiciones a temperaturas superiores a 1073 K la fase empieza a descomponer como ya habíamos observado previamente.

No existe una pérdida de oxígeno apreciable para ninguna de las muestras (YBCF-T) y (YBCF-NH), por lo que podemos concluir que estas muestras no presentan oxígeno extra ($\delta \approx 0$), siendo su composición YBaCuFeO_5 .

II.3.2.2. Difracción de rayos X.

En las figuras II.3.1. y II.3.2. se presentan los diagramas de difracción de rayos-X obtenidos para la muestras YBCF-T y YBCF-NH. Tanto para la muestra enfriada lentamente dentro del horno como para la muestra templada se ha procedido al ajuste del perfil (sin modelo estructural) del diagrama de difracción. Las muestras son monofásicas, de simetría tetragonal y parámetros de celdillas: $a=3.8712(2)$ Å, $c=7.6650(6)$ Å para la muestra (YBCF-T) y $a=3.8734(1)$ Å, $c=7.6716(3)$ Å para la muestra (YBCF-NH). Debido a que no se observan extinciones sistemáticas son posibles ocho grupos espaciales (G.E.): $P4$, $P-4$, P/m , $P422$, $P-42m$, $P-4m2$ y $P4/mmm$; de todos ellos solamente los G.E. $P4/m$ y $P4/mmm$ son centrosimétricos.

A partir de las medidas de difracción de rayos-X se puede afirmar que las muestras obtenidas en distintas condiciones de síntesis (YBCF-T) y (YBCF-NH) constan de una única fase de simetría tetragonal con parámetros reticulares muy similares. Sin embargo una caracterización estructural más profunda que incluya la localización de los átomos ligeros como es el caso del oxígeno y que permita decidir entre las posibles posiciones catiónicas que aparecen en los diferentes trabajos publicados sobre esta fase [1,4,9], necesita de otras técnicas más adecuadas tales como la difracción de neutrones, aspecto que abordaremos en el apartado II.3.4.1.1.

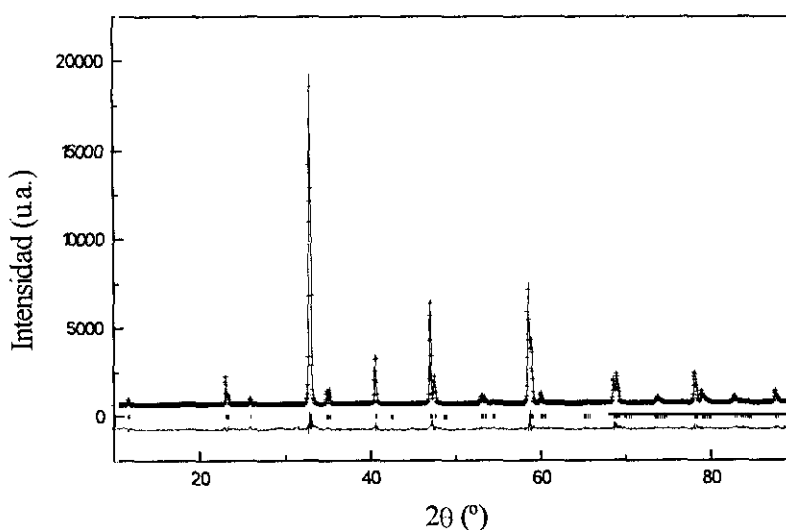


FIGURA II.3.1. Perfiles de difracción de rayos-X observado, calculado y diferencia para la fase $YBaCuFeO_5$, simetría tetragonal G.E.: $P4mm$. Muestra (YBCF-NH). Los factores de acuerdo obtenidos son : $R_p = 0.0633$, $R_{wp} = 0.0798$, $R_{exp} = 0.0474$, $R_B = 0.116$, $R_F = 0.0898$, $\chi^2 = 2.83$.

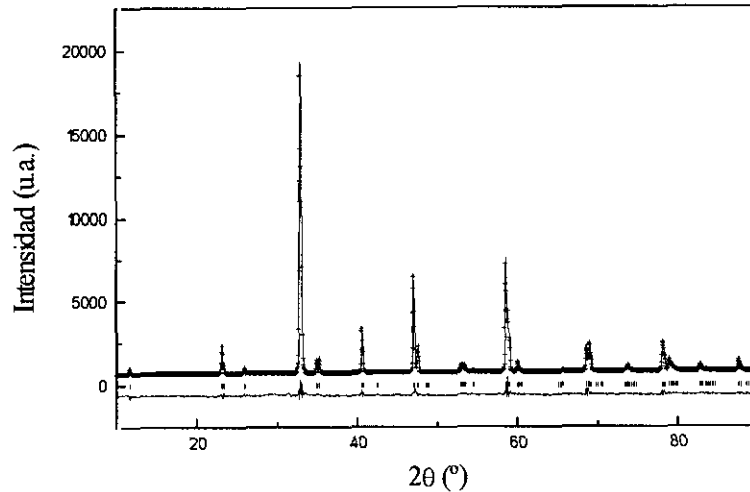


FIGURA II.3.2. Perfiles de difracción de rayos-X observado, calculado y diferencia para el YBaCuFeO_5 , simetría tetragonal G.E.: $P4/mmm$. Muestra (YBCF-T). Los factores de acuerdo obtenidos son :

$$R_p = 0.0506, R_{wp} = 0.0660, R_{exp} = 0.0327, R_B = 0.100, R_F = 0.0968, \chi^2 = 4.06.$$

II.3.3. PROPIEDADES ELÉCTRICAS Y MAGNÉTICAS.

II.3.3.1. Susceptibilidad magnética.

Con el fin de estudiar las propiedades magnéticas de esta fase se realizaron medidas de susceptibilidad magnética. Como ya se ha comentado en el apartado II.1. el comportamiento magnético del YBaCuFeO_5 es relativamente complejo dada la coexistencia de dos iones paramagnéticos: Cu^{2+} y Fe^{3+} y la posible existencia de interacciones magnéticas entre ambos.

En la figura II.3.3. se muestra la variación de la susceptibilidad magnética molar y de su inversa en el rango de temperatura comprendido entre 800 K y 2 K para la muestra YBCF-NH. El material no es superconductor a temperaturas superiores a 2 K, ya que los valores de la susceptibilidad son pequeños pero positivos en todo el rango de temperatura medido. Este hecho, en principio podría indicar que los átomos de hierro y cobre se encuentran en la estructura distribuidos al azar en los planos de pirámides cuadradas [9]. Así, si en una capa coexistieran los dos iones Cu^{2+} y Fe^{3+} , el momento magnético tan grande que presenta este último catión destruiría el posible comportamiento superconductor de la fase, como ya se ha observado en $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+d}$ dopado con Fe^{3+} [30,31]. No obstante, hay que tener en consideración que si en la estructura los iones Cu y Fe estuvieran separados en planos BO_2 no

equivalentes sería necesario introducir huecos en los planos CuO₂ para que el material presentara superconductividad.

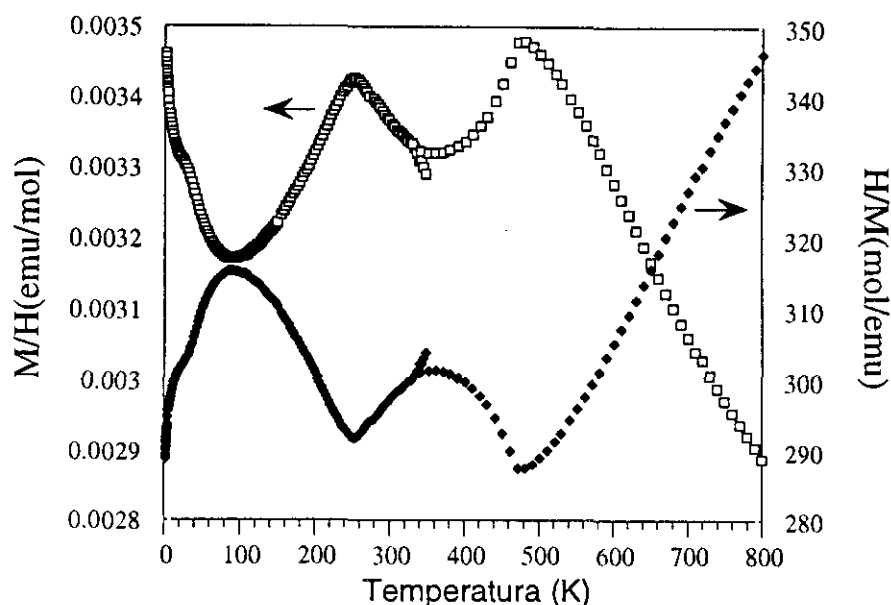


FIGURA II.3.3. Variación de la susceptibilidad magnética y de su inverso en función de la temperatura para la fase YBaCuFeO₅ (muestra YBCF-NH).

Entre 800 y 530 K la susceptibilidad sigue una ley de Curie-Weiss ($\chi = C/(T - \theta)$), con una constante de Curie de $4.88 \text{ emu.K.mol}^{-1}$, bastante próxima a la que correspondería a una situación de iones libres Cu²⁺ ($S = 1/2$) y Fe³⁺ ($S = 5/2$) en alto espín, considerando sólo la contribución debida al momento magnético de espín [32]:

$$C_{\text{Calculado}} = C_{\text{Cu}^{2+}} + C_{\text{Fe}^{3+}} = 0,37 + 4,38 = 4,75 \text{ emu.K.mol}^{-1}$$

El valor de la constante de Weiss, θ , es de -892 K lo que es indicativo de la existencia de fuertes interacciones antiferromagnéticas (AF) en la subred de los cationes de transición. A temperaturas inferiores a 530 K se observan desviaciones de la linealidad y a 475 K aparece un máximo asimétrico característico de una transición antiferromagnética AF1 ($T_{N1} = 475 \text{ K}$) que ya había sido previamente observado por otros autores [1,9]. A temperaturas inferiores la susceptibilidad alcanza un nuevo máximo bien definido que correspondería a una segunda transición antiferromagnética AF2, con una $T_{N2} \approx 240 \text{ K}$. A temperaturas próximas a 20 K aparece una nueva anomalía: un tercer máximo que parece estar solapado por la señal proveniente de una impureza paramagnética que hace que χ aumente muy rápidamente a temperaturas próximas a 0 K.

En la figura II.3.4. se representa el valor de χT , que guarda una relación directa con el momento magnético, frente a la temperatura. A 800 K se obtiene un valor de $2.3 \text{ emu.K.mol}^{-1}$, que disminuye moderadamente hasta 490 K, lo que estaría de acuerdo con la existencia de interacciones AF locales en la subred del cobre y hierro puesta de manifiesto por el valor negativo de la constante de Weiss. Por debajo de esta temperatura la disminución de χT es mucho más acusada hasta llegar a valores de $0.006 \text{ emu.K.mol}^{-1}$ a la temperatura de 2 K. La diferencia en el ordenamiento magnético de las estructuras magnéticas AF1 y AF2 que presenta esta fase no debe ser muy acusada, ya que sólo se observa en la variación de χT un ligerísimo cambio de pendiente en torno a la temperatura de Neel de la segunda transición (240 K).

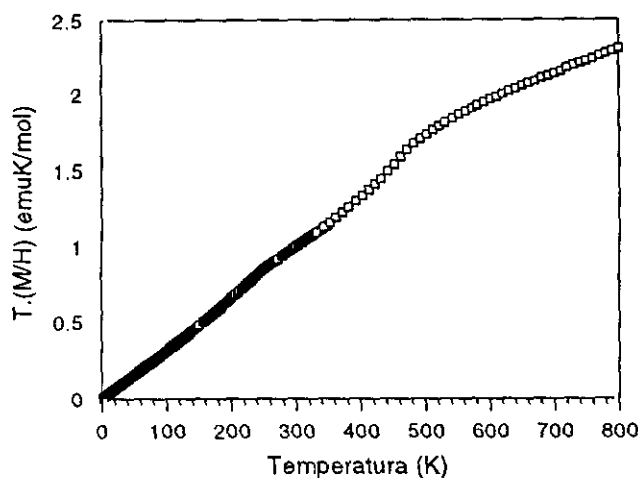


FIGURA II.3.4. Variación del producto χT en función de la temperatura para la fase YBaCuFeO_5 (Muestra YBCF-NH).

A la vista de la estructura de la fase YBaCuFeO_5 (ver figura II.1.1.) formada por bicapas de pirámides cuadradas $(\text{Cu/Fe})\text{O}_5$ podríamos esperar que cualquier interacción magnética que existiese en ella tuviese un marcado carácter bidimensional. Si los cationes Cu^{2+} y Fe^{3+} estuvieran separados en diferentes capas de pirámides como aseguran Pissas y col. [3,4], ambas subredes catiónicas podrían presentar interacciones AF de forma que cada una se ordenase independientemente a temperaturas diferentes. Este tipo de interacciones ya han sido observadas en estructuras similares donde existen planos CuO_2 , como en las fases $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$, La_2CuO_4 [33-36] relacionadas con los superconductores de alta temperatura, así como en compuestos laminares de hierro CaLaFeO_4 , SrLaFeO_4 , FeOCl ó NaFeO_2 [37-39]. Los primeros presentan temperaturas de Néel del orden de 400K y 300K respectivamente, temperatura a la cual se produce el acoplamiento AF tridimensional de los planos cobre-oxígeno. Por encima de la temperatura de Néel en ambos compuestos existen ordenamientos magnéticos bidimensionales de los espines de los Cu^{2+} que dan lugar a longitudes de correlación en el plano $\xi_{2D} \sim 200 \text{ \AA}$ [40]. En estos compuestos el acoplamiento dentro del

plano CuO₂ es mucho más fuerte que el acoplamiento AF entre los planos. Por otro lado, los materiales CaLaFeO₄ y SrLaFeO₄ isoestructurales con el La₂CuO₄ (estructura tipo K₂NiF₄) muestran un comportamiento magnético muy similar al de este último con T_{Neel} del orden de 380 K. En el FeOCl el ordenamiento tridimensional se produce a temperaturas menores, aproximadamente 85 K. A la vista de todo esto, se podría interpretar de un modo simple y por ello atractivo, el comportamiento magnético tan complejo que presenta el YBaCuFeO₅, considerando las dos primeras transiciones de baja dimensionalidad, la primera debida a los ordenamientos antiferromagnéticos de los momentos de los Fe³⁺ en los planos FeO₂ y la segunda debida a los planos CuO₂ (acoplamiento magnético a través del oxígeno en el caso del hierro es más fuerte que en el caso del cobre [41]). El tercer ordenamiento AF sería tridimensional (3D), originado por el acoplamiento de las capas de pirámides entre sí. No obstante, el valor de la T_{NEEL} para la interacción tridimensional sería muy pequeño comparado con las T_{NEEL} 3D que presentan los compuestos laminares comentados previamente. Sin embargo, si el cobre y el hierro estuvieran distribuidos aleatoriamente en ambas capas de pirámides cuadradas como parecen indicar los datos de Caignaert y col. [9], esto llevaría a rechazar la interpretación previamente descrita del comportamiento magnético del YBaCuFeO₅.

Existen bastantes ejemplos en la bibliografía de compuestos de cobre dopados parcialmente con hierro [42-44], pero hay menos de compuestos donde coexistan simultáneamente Fe y Cu en la misma lámina, en coordinación de pirámide cuadrada (tabla II.3.3.). Todas estas fases poseen temperaturas de Weiss negativas, comprendidas entre -21K y -187 K, que los distintos autores asignan a interacciones AF de orden local. Este comportamiento es similar al observado en el YBaCuFeO₅ donde θ también es negativa aunque del orden de ocho veces el valor más alto observado en compuestos semejantes.

En compuestos que contienen hierro, isoestructurales con el YBa₂Cu₃O_{6+d}, o con estructuras relacionadas, el Fe³⁺ se encuentra en dos posiciones distintas de la estructura con dos entornos de coordinación diferentes (ver figura II.3.5. (a) y (b)): (1) cadenas y (2) pirámides. En estas fases las propiedades magnéticas son muy sensibles al contenido en oxígeno, ya que éste afecta al entorno de coordinación del átomo situado en las cadenas. Este efecto se puede observar en el compuesto YSr₂Cu₂FeO_{6+y} donde existe una diferencia de 400 K en la temperatura de Neel entre la muestra tratada en argón y la muestra oxigenada.

TABLA II.3.3. Parámetros magnéticos y distancias entre capas de estructuras laminares donde coexisten cobre y hierro.

Compuesto	θ	$T_{\text{Néel}}$	Distancia entre capas
$(\text{YCe})_2\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{FeO}_{8+y}$ [45]	$-21 \pm 3\text{K}$	30K (ZFC)	$\sim 6\text{Å}$
$\text{YSr}_2\text{Cu}_2\text{FeO}_y$ [46]	-25K	60K (Muestra oxigenada) 445K (Tratada en argón)	$\sim 3.5\text{ Å}$
$\text{YSr}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6+y}$ [47]	-16K	6K ($x=0,4$) 18K ($x=0,6$) 36K ($x=0,8$)	$\sim 3.5\text{ Å}$
$(\text{YCe})_2\text{Sr}_2\text{CuFeO}_8$ [48]	$-187 \pm 10\text{K}$	30K	$\sim 6\text{Å}$
$\text{Y}_2\text{SrCuFeO}_{6.5}$ [49]	-117.2K	265K	$\sim 6\text{Å}$
YBaCuFeO_5	-891.77K	475K	$\sim 3.5\text{ Å}$

En compuestos como el YBaCuFeO_5 donde no existen las cadenas O-Cu-O presentes en el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+d}$, el contenido en oxígeno sólo afectaría al entorno de los cationes 3d situados en las capas de pirámides, siendo bastante difícil aumentar la coordinación del metal en esta posición sin contar con medios de síntesis fuertemente oxidantes como la aplicación de alta presión de oxígeno. Aunque carecemos de datos bibliográficos de compuestos análogos, la influencia del contenido de oxígeno sí puede afectar de un modo importante a las propiedades magnéticas de este tipo de estructuras. Esto se discutirá con detalle en capítulos posteriores (III y IV) que tratan sobre el dopado con Ca^{2+} en las posiciones del ytrio en la fase YBaCuFeO_5 y el estudio de las fases $\text{PrBaCuFeO}_{5+\delta}$. En ambos casos es posible modificar de modo sencillo el contenido de oxígeno del material.

En los compuestos laminares en los cuales Fe y Cu comparten la misma posición cristalográfica la temperatura de orden está fuertemente influenciada por la separación entre las capas metal-oxígeno. Así, se observa una disminución de unos 200 K en la temperatura de Néel al duplicarse la distancias entre laminas que contienen los cationes 3d. El valor tan pequeño de θ observado en el $\text{Y}_2\text{SrCuFeO}_{6.5}$ (ver figura II.3.5. (c)), en comparación con el observado en el YBaCuFeO_5 puede atribuirse a que la interacción magnética de superintercambio a través del oxígeno en las capas de pirámides es muy sensible al ángulo M-O-M (M = Cu, Fe). En el compuesto $\text{Y}_2\text{SrCuFeO}_{6.5}$ donde las pirámides de base cuadrada

están muy deformadas, el valor del ángulo metal- oxígeno apical-metal es de 172° y el ángulo metal-oxígeno ecuatorial-metal de $168.3(4)^\circ$ y $145.9(4)^\circ$. En $YBaCuFeO_5$ estos ángulos son 180° y $158.7(1)^\circ$ respectivamente, más próximos al valor ideal de 180° para el cual las interacciones de superintercambio están más favorecidas (ver apartado II.3.4.1.1.). Este comportamiento es similar al observado en las ferritas de tierras raras $LnFeO_3$ ($Ln =$ lantano) [50] donde las $T_{Néel}$ son mayores en el caso de los lantanos de mayor volumen para los que la inclinación de los octaedros FeO_6 disminuye y el ángulo de superintercambio Fe-O-Fe se aproxima a 180° .

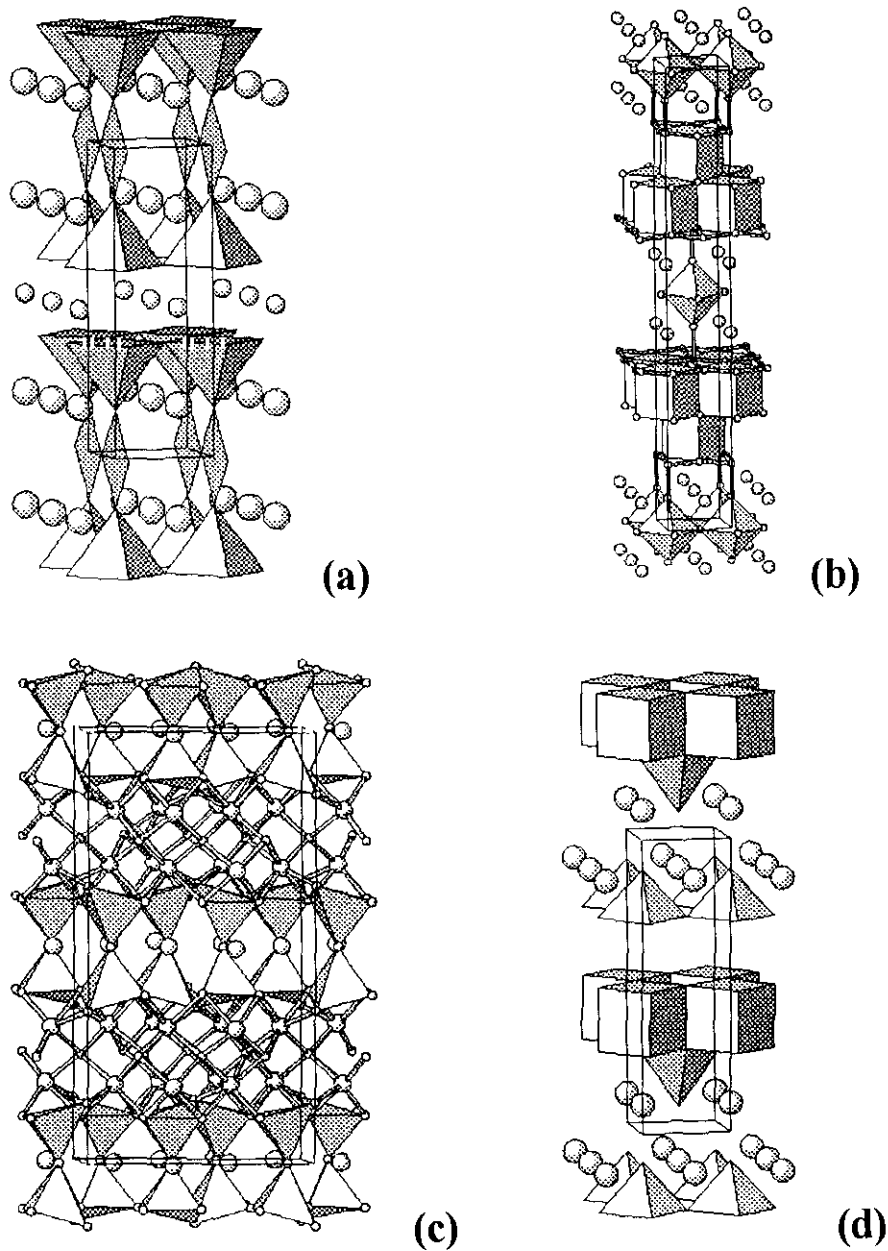


Figura II.3.5. Estructuras de fases donde coexisten en coordinación de pirámide cuadrada hierro y cobre. Estructuras con dos entornos de coordinación para el metal 3d: a) fase $YSr_2Cu_2FeO_y$, b) fase $(YCe)_2Sr_2Cu_2FeO_{8+y}$ y estructuras con un único entorno c) fase $Y_2SrCuFeO_{6.5}$, d) fase $(YCe)_2Sr_2CuFeO_8$.

La $T_{\text{Néel}}$ observada en el $(\text{YCe})_2\text{Sr}_2\text{CuFeO}_8$ (estructura T^*), figura II.3.5.(d) notablemente más baja que para el resto de los compuestos de la tabla III.3.3. puede deberse al dopaje con Ce^{4+} en las posiciones del Y^{3+} [48]. En cambio el valor superior de θ respecto al $\text{Y}_2\text{SrCuFeO}_{6.5}$ puede atribuirse al hecho que todos los oxígenos de las bases de las pirámides de una misma capa están situadas en el mismo plano favoreciendo el acoplamiento de superintercambio M-O-M.

Por tanto en este tipo de compuestos laminares el comportamiento magnético esta fuertemente influenciado por:

- la separación entre las capas de pirámides: la $T_{\text{Néel}}$ disminuye conforme esta aumenta.
- el ángulo definido por M-O_{ecuatorial}-M: las interacciones de superintercambio están más favorecidas cuanto más próximo esté de 180°.
- el dopaje en las posiciones A de la perovskita: al cambiar el estado de oxidación de los metales 3d, varia el tipo de interacción magnética que existe entre ellos.

Los esquema propuestos previamente para explicar el comportamiento magnético de YBaCuFeO₅ sobre la base de interacciones bi y tridimensionales parecen demasiado simplistas y no parece corresponderse con las conclusiones derivadas de las medidas del calor específico en función de la temperatura que detallaremos en el apartado III.3.3.3. Por lo tanto, para obtener más información que permita comprender la naturaleza de los distintos ordenamientos magnéticos existentes en esta fase, se realizaron medidas de la magnetización frente al campo a varias temperaturas.

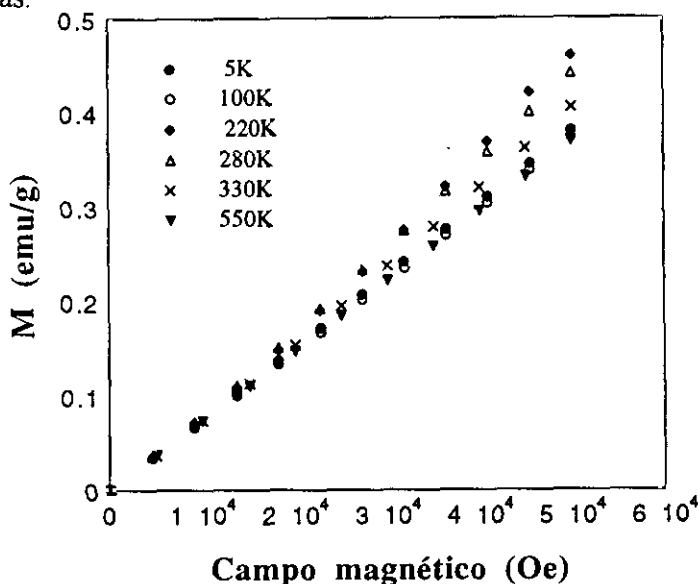


FIGURA II.3.6. Medidas de la magnetización frente al campo para la muestra YBCF-NH. El campo máximo aplicado es de 5T.

A 550 K la fase se encuentra en la zona paramagnética, (figura II.3.6.) observándose un comportamiento lineal a todos los campos, mientras que a 330 K ya está ordenada antiferromagnéticamente. Si ajustamos a una línea recta a campos magnéticos $H < 3$ T ésta no pasa por el origen. A 220 K temperatura inferior a la T_{N2} , la desviación de la linealidad es muy pronunciada para $H > 3.5$ T. Por debajo de 100 K el comportamiento del sistema vuelve a ser lineal. Experimentos similares fueron realizados hasta campos de 12T con el objeto de estudiar la transición magnética que parece intuirse a 220 K para $H < 5$ T (figura II.3.7.). A 300 K, al igual que en las medidas realizadas para 280 K, el comportamiento de la magnetización es lineal incluso a campos altos.

A 200 y 150 K se observan desviaciones pronunciadas de la linealidad debidas a una transición inducida por el campo-transición metamagnética [51-53] - de un ordenamiento AF2 a baja temperatura a otro ordenamiento intermedio AF1. Este fenómeno es bien conocido en materiales policristalinos antiferromagnéticos que presentan fases intermedias a campo cero, en los que un campo magnético exterior (paralelo a la dirección de fácil imanación de algunas partículas) induce (a baja temperatura) una transición a una fase intermedia o estabiliza esta fase intermedia a temperaturas inferiores.

Para determinar los campos críticos a los que se inducen la transición metamagnética, en un principio se derivó la magnetización frente a la temperatura. Como la transición se produce en un rango de temperaturas bastante amplio debido a la estadística de las muestras en polvo (producida por la dependencia del campo crítico con la orientación específica del campo en cada cristal), en las derivadas no se observa ningún máximo o mínimo que permita determinar el valor del campo crítico. Por lo tanto, se tuvo que ajustar la variación de la magnetización en función del campo a una ecuación empírica que simula el comportamiento de una transición inducida por el campo entre dos fases con una relación $M(H)$ en cada fase:

$$M(H) = \frac{1}{2} M_1 \{ [1 - \tanh((H-H_C)/\sigma)] + M_2 [1 + \tanh((H-H_C)/\sigma)] \} \quad (1)$$

con

$$M_1 = \chi H \text{ y } M_2 = \alpha H + M_0 \quad (2)$$

Aplicando esta ecuación a los datos de magnetización obtenidos a 150 K y 200 K se obtiene un valor de campo crítico de 4.7 T a 200 K y 7.1 T a 150 K. Por lo tanto a estas temperaturas se produce una transición inducida por el campo desde la estructura magnética que presenta la fase por debajo de $T_{N2} = 240$ K a una fase intermedia entre T_{N1} y T_{N2} a campo cero. Esta transición de fase se produce a temperaturas inferiores a T_{N2} , por lo que a 250 K no se produce ninguna transición. Por otro lado a 8 K no se observa ninguna transición pero por razones

diferentes: se necesitarían campos mayores de 12 T para que esta ocurriera a tan baja temperatura.

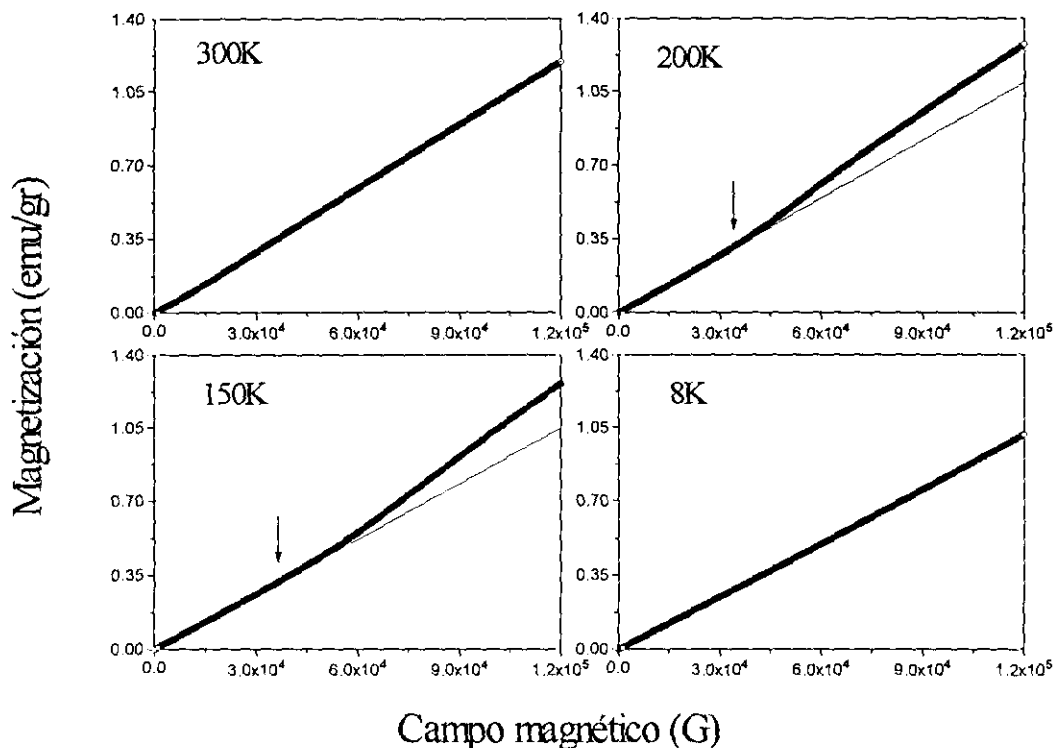


FIGURA II.3.7. Medidas de la magnetización en función del campo para la muestra YBCF-NH. El campo máximo externo aplicado fue de 12 T. La transición metamagnética está indicada con una flecha para las medidas realizadas a 150 y 200 K.

Por lo tanto las medidas de magnetización en función del campo sugieren un modelo, con una estructura magnética a baja temperatura (AF2) y una estructura intermedia (AF1), muy diferente del comportamiento magnético que en un principio se había sugerido para esta fase. Ambas estructuras dependen tanto de la temperatura como del campo magnético aplicado. Sin embargo la estructura AF1 es más estable que la AF2 ya que la primera es la que adopta la fase tanto a altas temperaturas como a grandes campos magnéticos. Esto está directamente relacionado con el tipo de ordenamiento que presenta la fase $YBaCuFeO_3$ en ambas estructuras. Como se verá el ordenamiento magnético a lo largo del eje c en la estructura AF2 es más complejo que en la AF1 (apartado II.3.4.2.). Por ello es muy sensible a factores externos como la temperatura o el campo magnético aplicado. Para unos valores críticos de temperatura y de campo la fase magnética AF2 no es estable produciéndose la transición a la fase AF1.

Por último, se estudió la influencia del método de síntesis en el comportamiento magnético de esta fase. En la figura II.3.8. se presenta la medida de la χ en función de la

temperatura para las muestras sintetizada al aire (YBCF-NH) y templada (YBCF-T) entre 400-2 K. No se observa que la susceptibilidad siga un comportamiento tipo Curie-Weiss en el rango de temperaturas estudiado, lo que parece indicar que las medidas están realizadas a temperaturas inferiores a la T_{N1} correspondiente a la primera transición AF1 para el material YBCF-T. Entre 400 y 300 K la susceptibilidad no varía apreciablemente con la temperatura, aumentando muy ligeramente de 350 a 200 K. Se observa un máximo muy ancho y deformado en esta última zona. A partir de 100 K la susceptibilidad aumenta existiendo un máximo solapado por la señal de una fase paramagnética minoritaria alrededor de 20 K. Las mayores diferencias del comportamiento magnético de las muestra (YBCF-T) y (YBCF-NH) se observan en la transición AF2 donde existe un pico bien definido y estrecho en las medidas de la susceptibilidad de esta última muestra. Los valores de la susceptibilidad magnética son mayores en la muestra templada que en la enfriada en el horno por lo que se puede deducir que esta última esta mejor ordenada desde el punto de vista magnético. En ambas muestras se sigue observando el tercer máximo en la susceptibilidad magnética a aproximadamente 20 K. Las medidas de la susceptibilidad magnética de estas fases que se encuentran en la bibliografía [9] son más parecidas a la de la muestra (YBCF-T) con un primer máximo definido a 440 K, y un segundo máximo muy deformado alrededor de 200 K. Como las medidas de la bibliografía sólo se han realizado hasta 77 K no se observa la tercera anomalía en la susceptibilidad. Las diferencias en el comportamiento magnético de las muestras YBCF-NH y YBCF-T, podrían ser debidas a pequeñas diferencias en el contenido de oxígeno o a la formación de *clusters* del metal 3d. En el primer caso la muestra YBCF-NH tendría un contenido de oxígeno superior a cinco, sin embargo, los análisis termogravimétricos y las medidas de difracción de neutrones en polvo realizados no aportan ninguna evidencia a favor de la presencia de oxígeno extra en esta muestra. La formación de *clusters* de metal 3d también puede influir en las propiedades magnéticas de esta fase como se discutirá en el apartado II.3.4.2. de esta memoria.

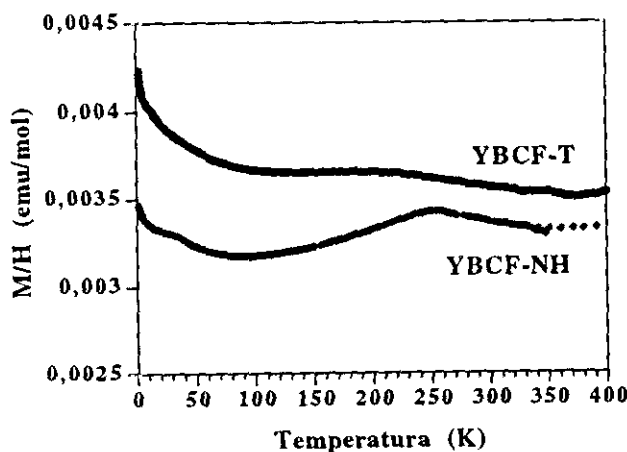


FIGURA II.3.8. Susceptibilidad magnética en función de la temperatura para las muestras YBCF-T (sintetizada al aire y templada) y para la muestra enfriada lentamente dentro del horno, YBCF-NH.

Como se muestra en la figura II.3.9. el tercer máximo en la susceptibilidad magnética no depende del campo ya que la temperatura a la que aparece no varía con este, por lo que podemos descartar fenómenos como el vidrio de espin observado en compuestos de similares características como $(YCe)_2Sr_2CuFeO_8$ [48].

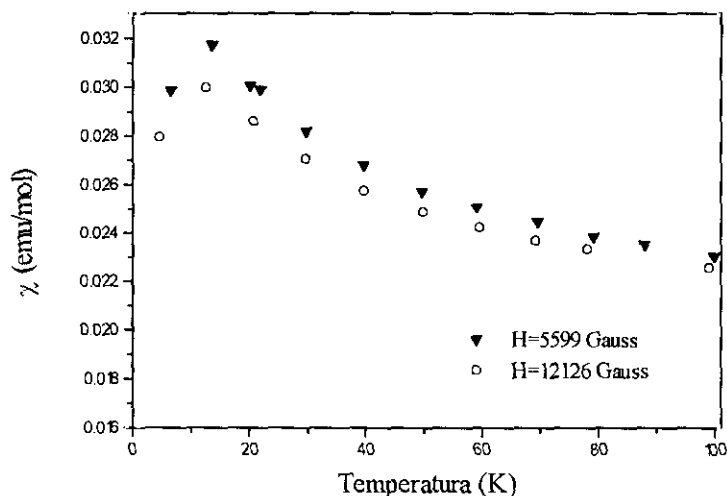


FIGURA II.3.9. Medidas de la variación de la susceptibilidad magnética con la temperatura a diferentes campos para la muestra YBCF-T (sintetizada al aire y templada).

Por otro lado, el comportamiento de la susceptibilidad magnética con la temperatura para las muestras (YBCF-T) y (YBCF-AR) es muy parecido como se observa en la figura II.3.10., por lo que el tratamiento en aire o en argón no parece influir sobre el comportamiento magnético de la fase. Esto parece confirmar el carácter estequiométrico de la muestra (YBCF-T) $YBaCuFeO_{5+\delta}$ con $\delta = 0$, ya que pequeñas variaciones en el contenido de oxígeno sí podrían variar el comportamiento magnético de la fase, debido a la presencia de Cu^{3+} y Fe^{4+} en la misma.

Para concluir podemos señalar que en todas las muestras medidas el ordenamiento magnético que parece estar más afectado por el método de síntesis del material es el correspondiente a la segunda transición AF2. En cambio el tercer máximo observado en la susceptibilidad parece ser independiente del tipo de tratamiento y atmósfera empleado en la síntesis.

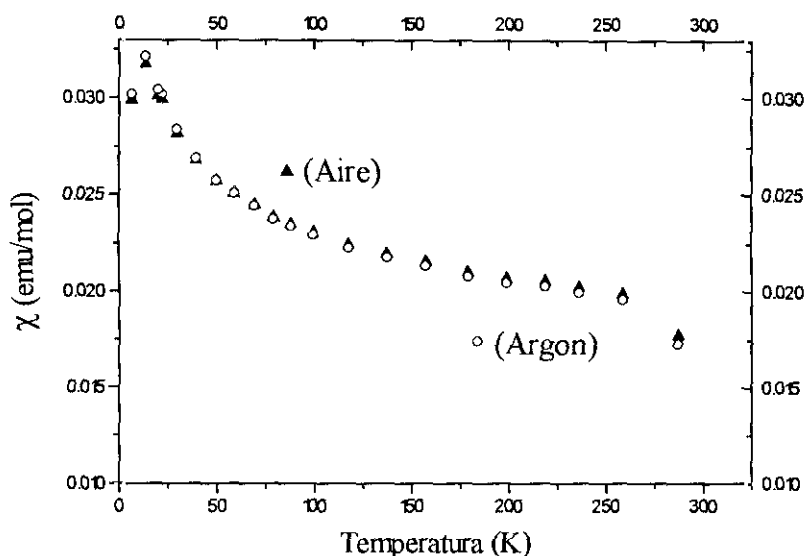


FIGURA II.3.10. Susceptibilidad magnética en función de la temperatura para las muestras YBCF-T (sintetizada al aire y templada) y para la muestra tratada en argón a 1073 K, YBCF-AR.

II.3.3.2. Medidas de resistencia eléctrica.

Una estimación previa del comportamiento eléctrico de las muestras (YBCF-T) y (YBCF-NH) a temperatura ambiente se realizó a través de medidas convencionales de la resistencia eléctrica con un multímetro. En ambos casos la resistencia está dentro del orden de los kilo ohmios. Un intento de realizar un estudio del comportamiento eléctrico mediante el método de las cuatro puntas no fue posible ya que la resistencia de las muestras superaba el límite del dispositivo (unos 50KΩ). Por ello se puede afirmar que ambos compuestos son aislantes.

II.3.3.3. Medidas del calor específico.

Mediante las medidas de la capacidad calorífica se pretendía confirmar la existencia de las transiciones magnéticas observadas en las medidas de la susceptibilidad magnética así como aclarar, en lo posible, la naturaleza bi ó tridimensional de los acoplamientos magnéticos. Para ello se realizaron estas medidas sobre la muestra (YBCF-NH) cuyo estudio estructural y magnético se llevó a cabo posteriormente mediante difracción de neutrones en polvo. La variación de la Cp en función de la temperatura se presenta en la figura II.3.11. entre 6.4 K y 305 K y entre 383 K y 523 K. En el rango de temperaturas comprendido entre 305 K y 383 K, no se ha podido medir la capacidad calorífica por las

limitaciones de los aparatos. No obstante, en este rango no se espera ninguna transición estructural ni magnética (ver apartados II.3.3.1., II.3.4.1.1. y II.3.4.2.)

Como se observa en la figura II.3.11. sólo aparece un pequeño pico definido a 435 K que correspondería a la primera transición magnética observada en las medidas de susceptibilidad. La forma estrecha de este pico parece indicar que el acoplamiento magnético que se produce es de carácter tridimensional (picos anchos son característicos de interacciones de baja dimensionalidad) [53]. Para calcular el exceso de capacidad calorífica ΔC_p debido al primer ordenamiento antiferromagnético es necesario conocer la capacidad calorífica vibracional. Esta fue estimada empíricamente mediante un polinomio de segundo orden :

$$C_p = a + bT + cT^2 \quad (3)$$

debido a que no existe un compuesto isoestructural con cationes diamagnéticos con el que se pudiera obtener la contribución de la red. El incremento de entropía ΔS debido a la transición fue obtenida mediante la integración de

$$\Delta S = \int (\Delta C_p/T) dT \quad (4)$$

entre 460 y 410 K como se muestra en la figura II.3.12. La variación de la entropía con la temperatura es muy pequeña por lo que el ordenamiento magnético que se produce en la estructura a esta temperatura debe implicar pocos grados de libertad. Por lo tanto, se puede suponer que la interacción más fuerte en la estructura es de carácter bidimensional y que a 435 K, temperatura de Néel del primer ordenamiento antiferromagnético, se produce el acoplamiento en tres dimensiones. Un comportamiento muy similar se observa en los compuestos R_2CuO_4 y R_2NiO_4 ($R=Ln$) [54-56] que presentan estructuras en capas donde se observa la interacción 3D en el mismo rango de temperaturas. Ambas estructuras presentan laminas de octaedros y pirámides respectivamente por lo que es de esperar que cualquier tipo de interacción presente en las mismas tenga un fuerte carácter bidimensional. Esto puede dar lugar a órdenes magnéticos de corto alcance que se manifiestan en la capacidad calorífica como anomalías anchas y redondeadas que consumen casi toda la entropía magnética. La diferencia de temperatura a la que aparecen los máximos de C_p en las estructuras K_2NiF_4 y YBaCuFeO₅ es debida a las diferencias en las distancias entre las capas de octaedros- $\sim 6.3 \text{ \AA}$ - y las capas de pirámides - $\sim 3.5 \text{ \AA}$. A partir del valor de la entropía de la transición sólo podemos deducir que la integral de intercambio, J , en el plano es mucho mayor que la integral, J' , entre planos de pirámides (ver figura II.3.13.). Así, a 435K, se produce el ordenamiento tridimensional de un sistema que presenta un comportamiento fuertemente bidimensional. Respecto a la diferencia entre la temperatura del máximo C_p con el máximo observado en las susceptibilidad magnética

hay que tener en cuenta que la temperatura de ordenamiento no se corresponde con el máximo sino con la máxima pendiente de la susceptibilidad magnética. Para conocer con precisión la temperatura de Néel se debería determinar la temperatura a la que empiezan a aparecer picos magnéticos en las medidas de difracción de neutrones .

A pesar de que en las medidas de χ en función de la temperatura se observa un segundo máximo bien definido a 250 K, en la variación de la capacidad calorífica a más baja temperatura, no se observa aparentemente ninguna anomalía asignable a un nuevo ordenamiento tridimensional. Aunque parece estar descartada una interacción bidimensional a esta temperatura, la evidencia de la existencia o no de cualquier tipo de interacción magnética requeriría restar la componente de la red de un compuesto diamagnético isoestructural para averiguar si hay un pequeño exceso de calor específico.

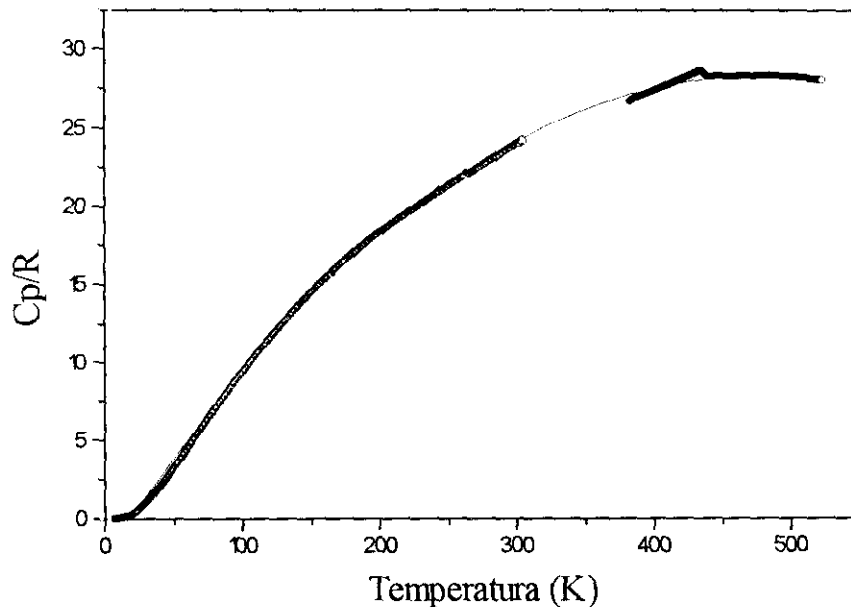


FIGURA II.3.11. Variación del calor específico C_p con la temperatura para la fase YBaCuFeO_5 , la línea continua corresponde a la estimación empírica de C_p mediante un polinomio de segundo orden.

Teniendo en cuenta que en las zonas próximas a 10 K no se observa ningún efecto, el tercer máximo en la curva de la susceptibilidad podría deberse a una impureza o a una reorientación de los espines, ya que una anomalía de baja dimensionalidad se notaría muy claramente y no quedaría enmascarada al ser la componente de red a bajas temperaturas muy pequeña.

En resumen, en las medidas de C_p en función de la temperatura parece evidente que la primera transición magnética observada alrededor de los 400 K es de naturaleza tridimensional, en un sistema con un marcado comportamiento magnético bidimensional. El resto de transiciones magnéticas que se producen en la fase son graduales y no implican un aumento importante del orden en la estructura magnética, ya que en ninguno de los casos la variación de la entropía es apreciable (no se observa un pico definido en la variación de C_p con la temperatura).

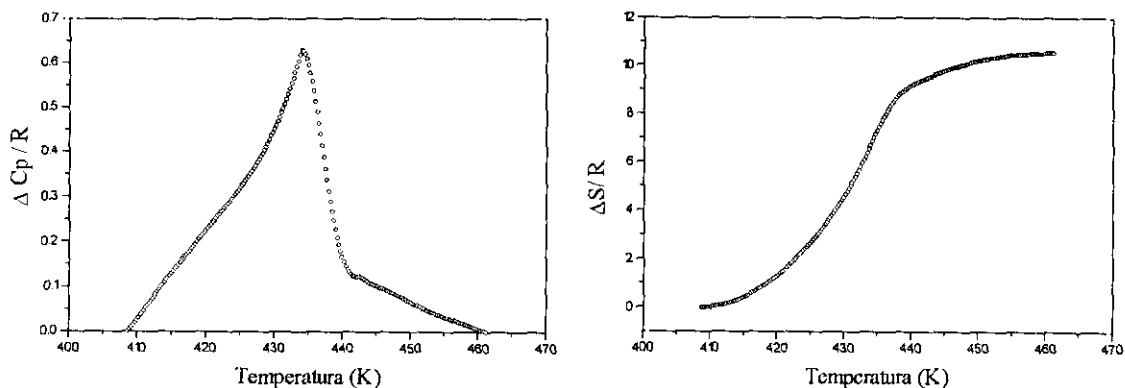


FIGURA II.3.12. Variación del incremento de la capacidad calorífica y del incremento de entropía con la temperatura debidos a la transición AF1 de la fase $YBaCuFeO_5$.

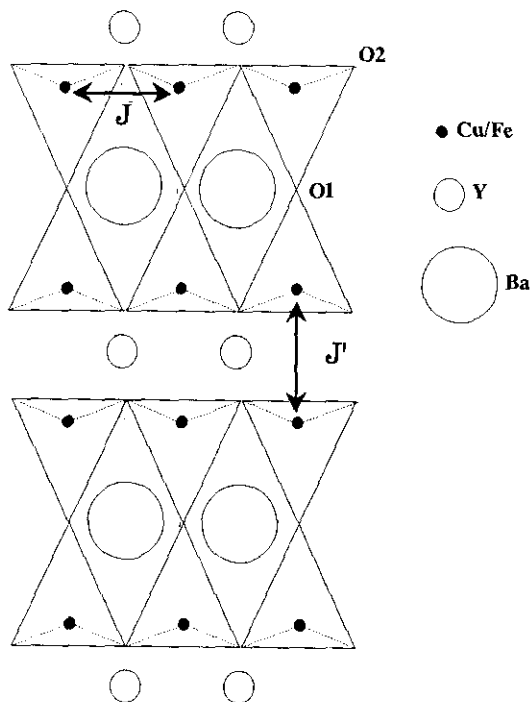


FIGURA II.3.13. Representación esquemática de la estructura de la fase $YBaCuFeO_5$ donde se indican los acoplamientos magnéticos dentro de una capa de pirámides y los acoplamientos entre planos.

II.3.4. CARACTERIZACIÓN CRISTALOGRÁFICA Y ESTRUCTURAS MAGNÉTICAS.

Con el objeto de conocer en más profundidad la estructura y el comportamiento magnético de YBaCuFeO₃ se procedió a su estudio mediante técnicas difractométricas y espectroscópicas. Para ello, ya que alguno de los experimentos se realizarían a temperaturas superiores a la ambiente, previamente se realizaron medidas de difracción de rayos-X a distintas temperaturas para determinar la estabilidad térmica de la muestra.

Los diagramas de difracción de rayos-X obtenidos a temperatura ambiente (T.A.), 673 K y 1073 K en aire, y a 1073 K en vacío, se muestran en la figura II.3.14. Los difractogramas son análogos, observándose solamente el efecto de expansión térmica de la red. Aparecen una serie de picos extras que corresponden a la lámina de platino sobre la que se deposita la muestra en la cámara de alta temperatura. En el diagrama de difracción realizado a 1073 K en vacío se observan a ángulos altos varias reflexiones que no corresponden a la fase. Esto puede deberse a una descomposición parcial de la fase en estas condiciones: calentamiento moderado durante varias horas (~ 5h) en vacío dinámico.

Se procedió al análisis de los datos mediante un ajuste de perfil (sin modelo estructural). Todos los difractogramas pueden ajustarse a una celda tetragonal $a = a_p$, $c \approx 2a_p$, donde a_p es el parámetro a de la perovskita cúbica.

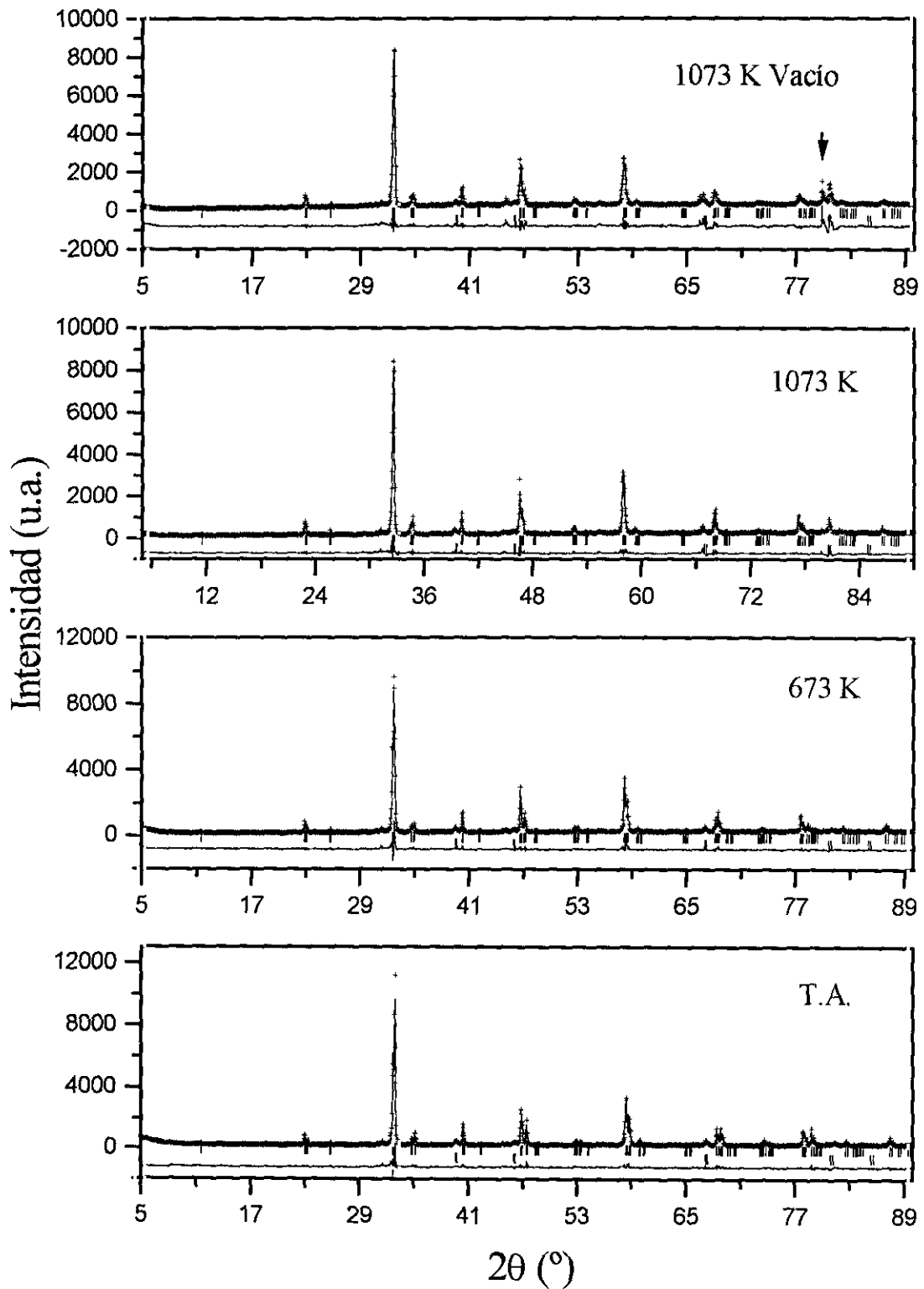


FIGURA II.3.14. Diagramas de difracción de rayos-X para YBaCuFeO₅ realizados a diferentes temperaturas. Las líneas verticales representan las posiciones de las reflexiones permitidas para esta fase (fila superior) y para el platino (fila inferior).

II.3.4.1. Estructura nuclear: estructura promedio, microestructura y estructura local.

Con el objeto de resolver la controversia sobre la estructura de este óxido y determinar si los cationes 3d están separados en diferentes capas de pirámides cuadradas o se distribuyen al azar en ambas se procedió a realizar el estudio de la fase mediante difracción de neutrones, difracción de electrones y espectroscopia Mössbauer.

II.3.4.1.1. Estructura promedio: difracción de neutrones.

Se han realizado experimentos de difracción de neutrones en polvo a diferentes temperaturas para la muestra YBaCuFeO_5 (YBCF-NH). Se eligió esta muestra porque desde el punto de vista magnético es la más ordenada y tiene mejor definidas las transiciones magnéticas como ya se ha expuesto en el apartado II.3.3.1. En el difractograma realizado a 600 K aparecen sólo reflexiones debidas a la estructura nuclear, mientras que en el resto de los diagramas de difracción de neutrones se aprecian también reflexiones de origen magnético (figuras II.3.15-19.).

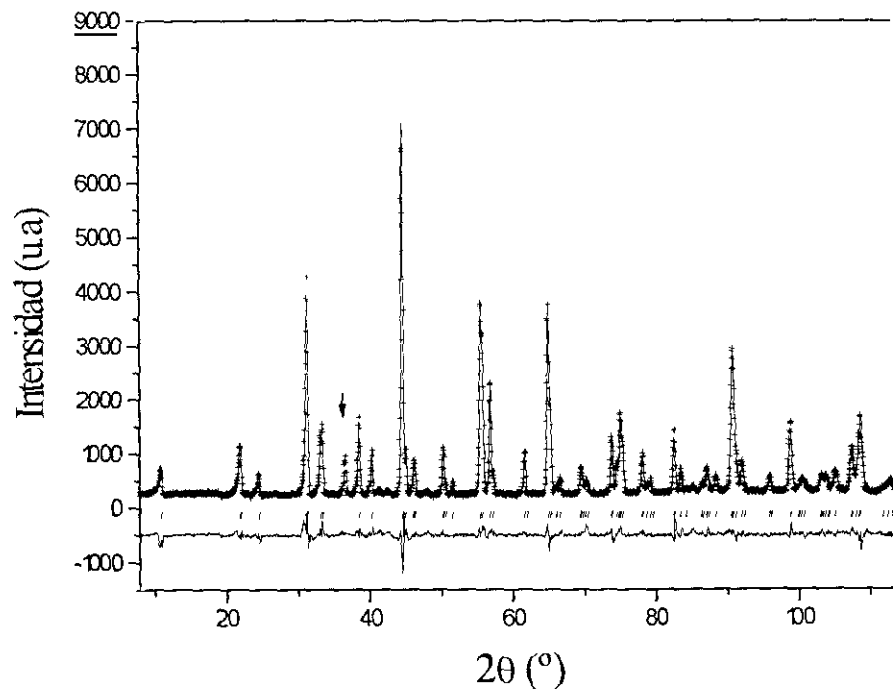


FIGURA II.3.15. Diagramas de difracción de neutrones sobre polvo experimental, calculado y diferencia para la fase YBaCuFeO_5 realizado a 600K. Las líneas verticales representan la posición de las reflexiones permitidas para la estructura nuclear. La flecha señala el pico de difracción correspondiente al horno utilizado.

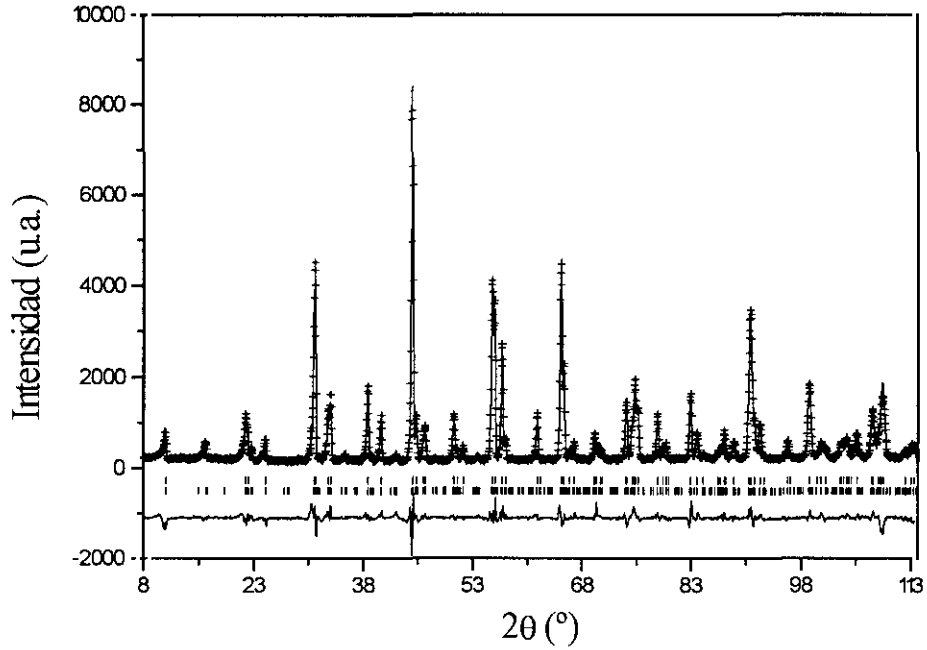


FIGURA II.3.16. Diagramas de difracción de neutrones experimental, calculado y diferencia para la fase $YBaCuFeO_5$ a temperatura ambiente. Las líneas verticales representan la posición de las reflexiones permitidas para la estructura nuclear (fila superior) y la estructura magnética (fila inferior).

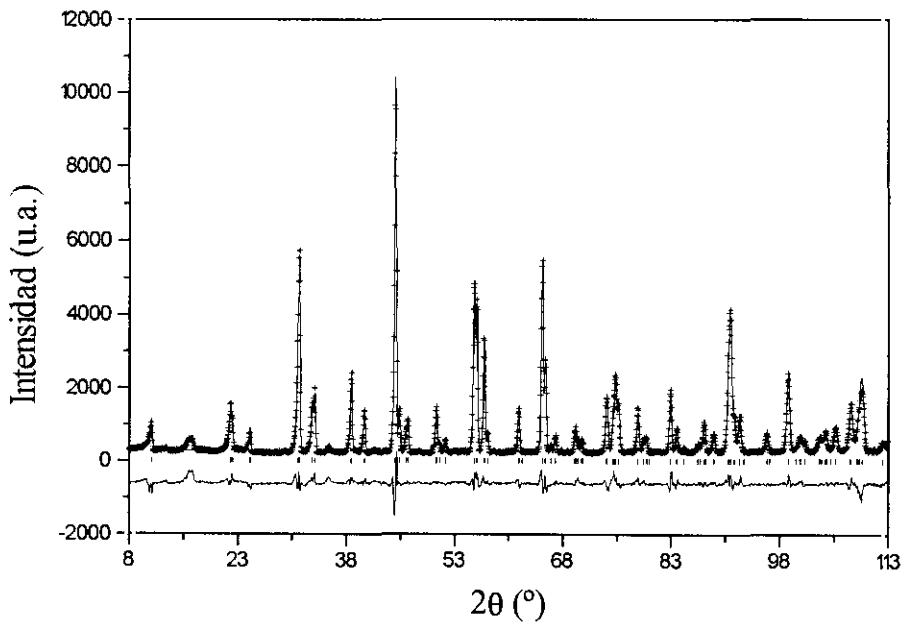


FIGURA II.3.17. Diagramas de difracción de neutrones sobre polvo experimental calculado y diferencia del material $YBaCuFeO_5$ a 200K. Las líneas verticales representan la posición de las reflexiones permitidas para la estructura nuclear. Debido a que a esta temperatura se está produciendo la transición de fase entre la estructura magnética AF1 y AF2, y no se ha podido determinar a través de que estructura o estructuras magnéticas intermedias ocurre la transición (apartado II.3.4.2.), las reflexiones magnéticas han sido excluidas del refinamiento en la zona de bajo ángulo donde son más intensas.

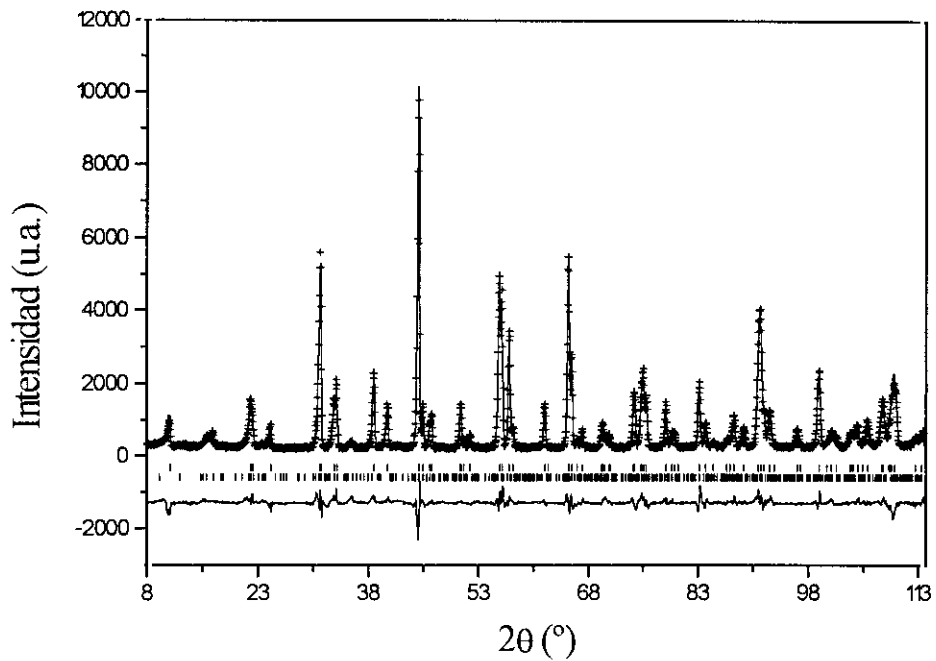


FIGURA II.3.18. Diagramas de difracción de neutrones sobre polvo experimental, calculado y diferencia del material YBaCuFeO_5 a 150K. Las líneas verticales representan la posición de las reflexiones permitidas para la estructura nuclear (fila superior) y la estructura magnética (fila inferior).

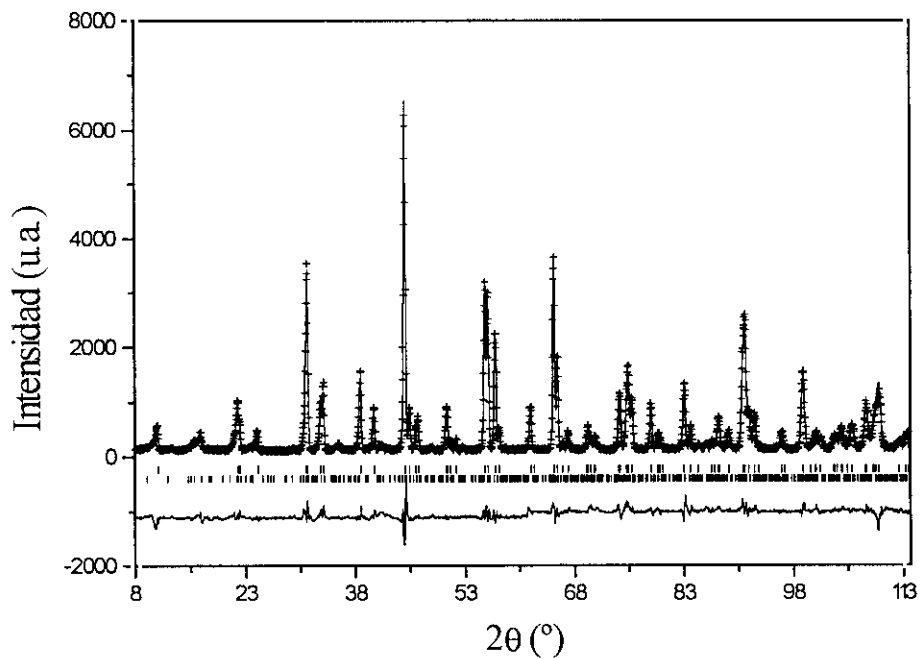


FIGURA II.3.19. Diagramas de difracción de neutrones sobre polvo experimental, calculado y diferencia del material YBaCuFeO_5 a 8K. Las líneas verticales representan la posición de las reflexiones permitidas para la estructura nuclear (fila superior) y la estructura magnética (fila inferior).

Inicialmente se realizó un análisis de los datos de difracción de neutrones mediante un ajuste de perfil (sin modelo estructural) con el fin de determinar los parámetros de celdilla, los parámetros de fondo, y el resto de parámetros de perfil. Como ya se ha comentado en el apartado II.1. existen dos posibles ordenamientos de los cationes Fe^{3+} y Cu^{2+} en la estructura: que se separen en los dos planos de pirámides cuadradas o que se distribuyan al azar en las mismas. La primera situación correspondería a los grupos espaciales $P4$ y $P4mm$ con dos posiciones atómicas distintas para los cationes metálicos, mientras que la segunda correspondería a los grupos espaciales centrosimétricos $P4/m$ y $P4/mmm$ que poseen un plano de simetría perpendicular al eje cuaternario que hace que las posiciones correspondientes a los iones Fe^{3+} y Cu^{2+} sean equivalentes. Para ambos modelos, siguiendo los criterios usuales se elegiría el grupo espacial de más alta simetría $P4mm$ y $P4/mmm$ respectivamente. Los datos de difracción de rayos-X no permiten discernir entre las posiciones de Cu y Fe ya que los factores de dispersión del Fe^{3+} y el Cu^{2+} son muy parecidos, mientras que los factores de dispersión de neutrones de ambos ($0.954 \times 10^{-12} \text{cm}$ para el hierro y $0.772 \times 10^{-12} \text{cm}$ para el cobre) son lo suficientemente diferentes para permitir resolver con detalle la estructura de este material.

El refinamiento de los datos de neutrones se inició utilizando el modelo estructural propuesto por Momburu y col. [4] en el grupo espacial $P4mm$, con los metales de transición ocupando posiciones cristalográficas distintas: el ion Fe^{3+} en la posición 1b(1) y el ion Cu^{2+} en la posición 1b(2) (ver figura II.3.20.). Los resultados obtenidos con este modelo para el $YBaCuFeO_5$ a 600 K se recogen en la tabla II.3.4. Los índices de acuerdo son aceptables, aunque los factores térmicos demasiado altos para el hierro y negativos para el cobre sugieren un reparto de ambos iones en las dos posiciones cristalográficas. Refinando las ocupaciones de los sitios cristalográficos 1b se obtienen un reparto del 50% para el hierro y el cobre en ambas posiciones, ocupaciones distintas al modelo propuesto inicialmente por Raveau y col. [1] donde Fe^{3+} y el Cu^{2+} se distribuyen al 62% y 38% en una posición 1b y al 38% y 62% en la otra posición 1b respectivamente.

En la tabla II.3.4., también aparecen los resultados obtenidos con este último modelo estructural para el $YBaCuFeO_5$ a 600 K. Aunque los parámetros de acuerdo son aceptables las desviaciones estándar (más de 3 unidades en la tercera cifra decimal) de las posiciones atómicas son demasiado altas para la resolución que se obtiene por difracción de neutrones. Además, las coordenadas z de las posiciones atómicas 1b de los iones metálicos así como las de los átomos de oxígeno en las posiciones 2c (los situados en la base de las pirámides cuadradas) están fuertemente correlacionadas. Más aún, se observan anomalías en los parámetros térmicos isotrópicos, muy altos en la posición 1b(1) con respecto a los de la 1b(2).

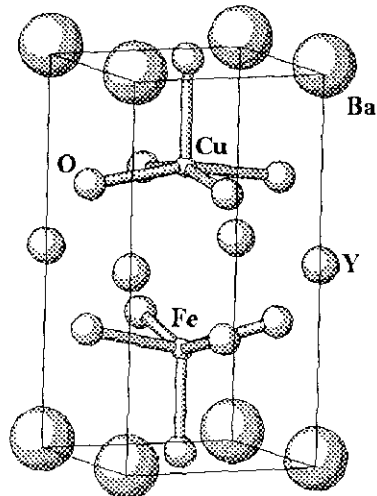


FIGURA II.3.20. Modelo estructural propuesto por Momburu y col. [4] para la fase YBaCuFeO₅.

Esta situación había sido previamente observada por Huang y col. [16] en el refinamiento estructural del compuesto análogo YBaCuCoO₅. Al igual que estos autores, se ha asumido un grupo espacial de mayor simetría que el $P4mm$. Los mejores resultados se han obtenido utilizando el G.E. centro simétrico $P4/mmm$ para la fase YBaCuFeO₅ a todas las temperaturas. En este modelo los iones Fe³⁺ y Cu²⁺ ocupan una única posición cristalográfica, y están pues distribuidos al azar en las dos capas de pirámides de base cuadrada.

TABLA II.3.4. Parámetros reticulares, coordenadas atómicas y factores de acuerdo obtenidos utilizando el grupo espacial $P4mm$: con dos posiciones diferenciadas para el hierro y el cobre (modelo 1) y con el hierro y el cobre distribuido al azar en ambas capas de pirámides (modelo 2).

Atomo	Sitio	Modelo 1: M ₁ = Fe y M ₂ = Cu					Modelo 2: M ₁ = Fe/Cu y M ₂ = Cu/F			
		x	y	z	Beq/Å ²	Ocp.	z	Beq/Å ²	Ocp.	
Ba	1a	0	0	0	0.8(1)	1	0	1.0(1)	1	
Y	1a	0	0	0.492(3)	0.84(6)	1	0.491(3)	0.79(7)	1	
M ₁	1b	1/2	1/2	0.255(3)	1.55(17)	1	0.718(3)	0.17(12)	0.48(15)/0.52(15)	
M ₂	1b	1/2	1/2	0.719(2)	-0.09(14)	1	0.254(3)	1.47(18)	0.48(15)/0.52(15)	
O	1b	1/2	1/2	-0.017(4)	1.5(2)	1	-0.008(4)	1.71(12)	1	
O	2c	1/2	0	0.319(3)	0.89(16)	2	0.317(3)	0.75(15)	2	
O	2c	1/2	0	0.687(3)	1.19(19)	2	0.686(3)	1.41(20)	2	

Modelo 1: G.E. $P4mm$ $a = 3.8835(2)$ Å, $c = 7.6952(4)$ Å; $R_p = 0.0689$, $R_{wp} = 0.0936$, $R_{exp} = 0.0437$, $R_B = 0.0740$, $R_F = 0.0514$, $\chi^2 = 4.6$.

Modelo 2: G.E. $P4mm$ $a = 3.8835(2)$ Å, $c = 7.6953(4)$ Å, $R_p = 0.0697$, $R_{wp} = 0.0935$, $R_{exp} = 0.0437$, $R_B = 0.0738$, $R_F = 0.0509$, $\chi^2 = 4.59$.

En el trabajo realizado por Caignaert y col. [9] sobre esta misma fase, en el refinamiento de los datos de difracción de neutrones, se observaban unas discrepancias sistemáticas entre las intensidades observadas y calculadas: las reflexiones con índice (h k 0) con k par eran más intensas que sus correspondientes calculadas, mientras que las reflexiones (h k l) con h y k impar y $l = 4n$ eran demasiado débiles. Mediante un análisis de diferencias de Fourier detectaron una importante anisotropía residual a ambos lados de la posición ocupada por los cationes 3d a lo largo del eje *c*. Esto indicaría un desdoblamiento de la posición del Cu/Fe, existiendo un desplazamiento del hierro hacia el interior de la pirámide y del cobre hacia la base de la misma. Al utilizar este modelo se ha observado que el desplazamiento de las coordenadas *z* del cobre y el hierro están influenciadas por la posición del oxígeno basal y por sus factores térmicos isotrópicos. Así, dependiendo del proceso seguido en el refinamiento, se pueden obtener resultados diferentes. Algunas veces, los desdoblamientos se invierten, siendo el ión cobre el que se desplaza hacia el interior y el ión hierro lo hace hacia la base de la pirámide. No obstante, los factores de acuerdos obtenidos con y sin el desdoblamiento de la posición del metal 3d no difieren apreciablemente. Por lo tanto, se puede considerar que el desdoblamiento de la coordenada *z* es un efecto del proceso de ajuste o que nuestros datos no tienen suficiente resolución para poder determinar características estructurales tan sutiles. Lo mismos resultados se obtienen en los ajustes de los datos de difracción de neutrones a diferentes temperaturas. La tabla II.3.5. recoge los parámetros estructurales para el YBaCuFeO₅ a 600K con el G.E. *P4/mmm* sin considerar el desdoblamiento de las posiciones del hierro y el cobre, modelo que tiene el menor número de parámetros refinados y con el que se obtienen los mejores resultados.

TABLA II.3.5. Parámetros reticulares, coordenadas atómicas y factores de acuerdo obtenidos utilizando el grupo espacial *P4/mmm* para la fase YBaCuFeO₅ a 600K.

Atomo	Sítio	x	y	z	Beq/Å	Ocupación
Ba	1a	0	0	0	1.14(8)	1
Y	1a	0	0	1/2	0.75(6)	1
Fe	2h	1/2	1/2	0.2681(3)	0.82(5)	1
Cu	2h	1/2	1/2	0.2681(3)	0.82(5)	1
O	1c	1/2	1/2	0	1.48(10)	1
O	4i	1/2	0	0.3159(3)	1.10(5)	4

G.E. *P4/mmm* $a = 3.8835(2)$ Å, $c = 7.6956(4)$ Å; $R_p = 0.0701$, $R_{wp} = 0.0946$, $R_{exp} = 0.0438$
 $R_n = 0.0753$, $R_f = 0.0523$, $\chi^2 = 4.68$.

En la tabla II.3.6. se muestran las posiciones atómicas y factores isotrópicos de temperatura para los distintos átomos así como los parámetros de ajuste obtenidos en el refinamiento estructural a partir de los datos de difracción de neutrones para diferentes temperaturas. En todos los casos el grado de ocupación de las diferentes posiciones atómicas coinciden con la composición nominal de la muestra. Algunos autores [3,4] han encontrado un contenido en oxígeno superior a cinco. Si la fase presentase oxígeno extra éste se situaría en la posición (1/2,1/2,1/2). No obstante en los refinamientos realizados considerando esta posibilidad se confirmó la estequiometría YBaCuFeO₅ deducida a partir de los experimentos previos de análisis termogravimétrico.

TABLA II.3.6. Parámetros reticulares, factores de confianza, coordenadas atómicas y factores isotrópicos de temperatura, refinados a partir de los datos de difracción de neutrones de polvo para varias temperaturas.

Temperatura (K)	298K	200K	150	8K
a (Å)	3.8751(2)	3.8753(2)	3.8681(2)	3.8693(2)
c(Å)	7.6676(4)	7.6597(4)	7.6424(4)	7.6389(4)
V (Å ³)	120.44(2)	119.55(2)	114.35(2)	114.36(2)
Ba B (Å ²)	1.00(8)	0.99(9)	0.96(9)	0.72(9)
Y B(Å ²)	0.53(6)	0.48(6)	0.42(6)	0.42(7)
Cu/Fe B(Å ²)	0.62(5)	0.58(5)	0.55(5)	0.0.51(6)
z	0.2680(3)	0.2680(3)	0.2589(3)	0.2684(3)
O(1) B(Å ²)	1.14(10)	1.10(9)	1.02(9)	1.08(11)
O(2) B(Å ²)	0.85(5)	0.72(5)	0.67(5)	0.60(6)
z	0.3156(5)	0.3158(2)	0.3157(2)	0.3160(3)
R _{exp}	0.0476	0.0396	0.0421	0.0536
R _p	0.0865	0.0849	0.0782	0.0786
R _{wp}	0.121	0.117	0.111	0.111
R _B	0.0528	0.0713	0.0445	0.0332
R _f	0.0295	0.0454	0.0258	0.0232
χ ²	6.46	8.65	6.88	4.32

Grupo espacial *P4/mmm*; Y en 1a (0,0,1/2), Ba en 1a (0,0,0), Fe/Cu en 2h (1/2,1/2,z), O(1) en 1c (1/2,1/2,0) y O(2) en 4i (1/2,0,z). Las posiciones del Y, Ba, O(1) y O (2) se encuentran completamente ocupadas; Fe y Cu ocupan la posición 2h al 50%.

En la figura II.3.21. se representan las variaciones de los parámetros reticulares con la temperatura. En ningún caso se observa una variación lineal en todo el rango de temperatura. Se produce una disminución más acusada tanto para el parámetro a como para el parámetro c de la celdilla unidad, en torno a 200 K, temperatura a la cual se observa la segunda transición antiferromagnética que presenta esta fase. T. Renstchel [19], también ha observado anomalías en los parámetros reticulares asociadas con los ordenamientos magnéticos para la fase isoestructural $YBaFeCo_{0.8}Cu_{0.4}O_{5+\delta}$. Estas anomalías pueden estar originadas por el hecho de que el coeficiente de dilatación térmica α (proporcional a la capacidad calorífica C_p), suele presentar discontinuidades en torno a la temperatura de Néel [57].

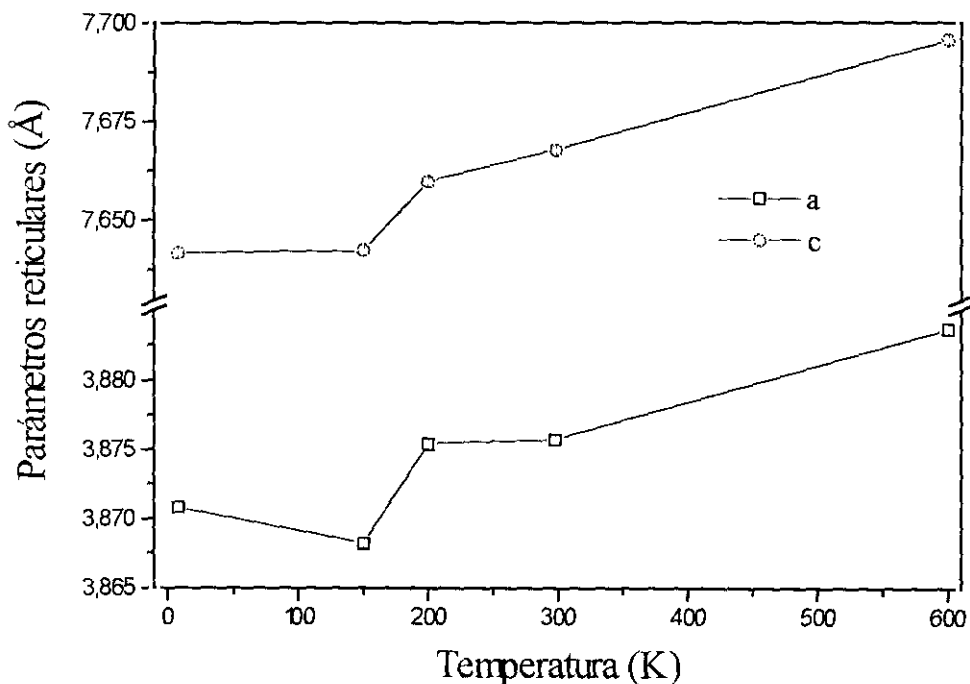


FIGURA II.3.21. Variación de los parámetros de red frente a la temperatura para la fase $YBaCuFeO_5$.

En las tablas II.3.7 a II.3.9. se muestran la distancia, u , del metal 3d (localizado siempre en el interior de la pirámide) a la base de la misma, así como las distancias $M-O_{\text{apical}}$ y $M-O_{\text{ecuatorial}}$ en compuestos que contienen solo Fe^{3+} o Cu^{2+} , o ambos en coordinación de pirámide cuadrada. En las tablas II.3.7. y II.3.8. también se recogen las distancias $M-O$ y el valor de u obtenido por Caignaert y col. [9] para la fase $YBaCuFeO_5$ considerando el desdoblamiento de la posición del cobre y el hierro. Los valores de u son mayores para los compuestos que contienen hierro que para los compuestos sólo con cobre.

TABLA II.3.7. Distancias cobre-oxígeno para el ión Cu²⁺ en coordinación de pirámide cuadrada, diferencia en % entre las distancias apical y basal, y distancia del cobre a la base de la pirámide (*u*), para distintos óxidos mixtos de cobre.

Compuesto	Cu-O _{apical} (Å)	Cu-O _{basal} (Å)	%	<i>u</i> (Å)
YBa ₂ Cu ₃ O ₇ [58]	2.298(6)	1.945(1)	14	0.25
La _{1.5} Tb _{0.8} CuO ₄ [59]	2.333(9)	1.9348(6)	17	0.2
YBa ₂ Cu ₃ O ₆ [60]	2.469(2)	1.9406(3)	21	0.22
La ₂ SrCu ₂ O ₆ [61]	2.209(4)	1.938(1)	12	0.148
Y ₂ BaCuO ₅ [62]	2.213(4)	2.020(3) 1.969(1)	11	0.22
La ₂ Sr ₆ Cu ₈ O ₁₆ [63]	2.627(6)	2.053(4) 1.852(1)	26	0.145
YBaCuFeO ₅ [9]	2.190(3)	1.9508(5)	11	0.23

TABLA II.3.8. Distancias hierro-oxígeno para el ión Fe³⁺ en coordinación de pirámide cuadrada, diferencia en % entre las distancias apical y basal, y distancia del hierro a la base de la pirámide (*u*), para distintos compuestos de hierro.

Compuesto	Fe-O _{apical} (Å)	Fe-O _{basal} (Å)	%	<i>u</i> (Å)
Sr ₃ Fe ₂ O ₆ [64]	1.886(4)	1.980(1)	5	0.36
YBa ₂ Fe ₃ O ₈ [65]	1.872(6)	2.0138(9)	7	0.47
Pb ₄ Fe ₃ O ₈ Cl[66]	1.932(8)	2.013(7)	4	0.49
YBaCuFeO ₅ [9]	1.916(3)	2.001(1)	4	0.5

TABLA II.3.9. Distancias metal-oxígeno, diferencia en % entre las distancias apical y basal, y distancia del metal 3d a la base de la pirámide (u), para compuestos que contienen hierro y cobre en coordinación de pirámide cuadrada.

Compuesto	Fe-O _{apical} (Å)	Fe-O _{basal} (Å)	%	u (Å)
YSr ₂ Cu _{2-x} Fe _x O _y [47]				
x = 0.25	2.10(1)	1.922(1)	9	0.29
x = 0.4	2.139(3)	1.920(1)	10	0.26
x = 0.8	2.125(3)	1.92(4)	9.6	0.23
Y _{1.5} Ce _{0.5} Sr ₂ Cu ₂ FeO _{8+y} [45]	2.02(2)	1.919(1)	5	0.19
(Y,Ce) ₂ Sr ₂ CuFeO ₈ [48]				
(1) Fe/Cu	1.99	1.94	3	0.20
(2) Fe	1.855(1)	1.923(2)	4	0.20*
(2) Cu	2.278(3)	1.961(1)	14	0.44*
Y ₂ SrCuFeO _{6.5} [49]	1.994(1)	1.993(3) ^{a)}	0	0.18

* (1) Refinado con Fe y Cu distribuidos al azar en las capas de pirámides; (2) Refinado con Cu y Fe separados en las dos capas de pirámides (figura II.3.5.(d)).

^{a)} Media de las distancias.

En la tabla II.3.10. se muestran las principales distancias de enlace obtenidas para el YBaCuFeO₅ a temperatura ambiente, así como las sumas de las valencias de enlace (SVE) determinadas por el método de Brown-Altarmatt [67]. A pesar de las limitaciones de este método, los valores obtenidos se asemejan a los que se esperan para el cobre y el hierro en esta fase: +2 y +3 respectivamente. El ión Y³⁺ se encuentran en un entorno cubico regular con una distancia Y-O(2) de 2.398(1) Å intermedia entre las obtenidas por Er-Rakho [1] (considerando G.E. $P4mm$ con un reparto del hierro y cobre entre ambas capas de pirámides), y con dos distancias Y-O de 2.383(1) y 2.444(1)Å. Este poliedro de coordinación es equivalente al que presenta el Y³⁺ en la fase YBa₂Cu₃O₆ [60]. El ión bario está coordinado a cuatro oxígenos más cercanos y ocho más lejanos con distancias menores a las obtenidas por otros autores [4,9] con un entorno más regular. Los metales de transición se encuentran coordinados a cinco oxígenos dispuestos según una pirámide cuadrada con cuatro distancias M-O_{basal} más cortas que la

distancia M-O_{ecuatorial}. Los valores obtenidos para las distancias de enlace (Fe/Cu)-O son intermedios entre los publicados por Caignaert y col. [9] para las distancias Fe-O y Cu-O como se refleja en la tablas II.3.7. y II.3.8. Sin embargo, son bastantes diferentes, sobre todo en lo que se refiere a la distancia al oxígeno apical, de los obtenidos por Mombru y col. [4] 1.82(9)Å. Estos autores encuentran un entorno del hierro más distorsionado con una distancia Fe-O_{basal} menor. La mayor discrepancia respecto a los datos de los mismos autores se encuentra en la distancia al oxígeno apical un 15% mayor que las obtenidas en nuestro refinamiento (2.35(9)-2.0549(23)Å). No obstante, hay que considerar que las desviaciones estándar en sus distancias son bastantes grandes comparados con nuestros datos y los de otras referencias [9], por lo que sus resultados no parecen suficientemente fiables. El mismo problema se encontró al utilizar el G.E. *P4mm* en el ajuste de nuestros datos.

TABLA II.3.10. Principales distancias de enlace metal-oxígeno y suma de valencias de enlaces para el YBaCuFeO₅.

Ba-O ₁ 2.7405(1) x4	Y-O ₂ 2.3988(14) x8	Fe/Cu-O ₁ 2.0549(23) x1
Ba-O ₂ 3.1002(18) x8		Fe/Cu-O ₂ 1.9719(6) x4
i.c. = 12 ΣV = 2.05	i.c. = 8 ΣV = 2.87	i.c. = 5 ΣV(Fe) = 2.69/ ΣV(Cu) = 2.17

En estructuras que contienen sólo Fe³⁺ en coordinación de pirámide cuadrada (tabla II.3.8.) se observa que la distancia Fe-O_{apical} siempre es más corta que la distancia Fe-O_{basal}. Por lo tanto se puede considerar que el Fe³⁺ en coordinación cinco, tiene tendencia a acomodarse en una pirámide cuadrada achatada. En cupratos donde el cobre se encuentra coordinado a cinco átomos de oxígeno, el entorno del ión Cu²⁺ está distorsionado con una distancia de enlace Cu-O_{apical} mayor que la distancia al oxígeno basal (tabla II.3.6.) Esta diferencia en las distancias Cu-O, que están de acuerdo con lo esperado para un ión d⁹ que sufre efecto Jahn-Teller, pueden variar desde un 11% en Y₂BaCuO₅ [62] hasta un 30% en el Y₂Cu₂O₅ [68]. Por último en compuestos donde coexisten ambos iones, Fe³⁺ y Cu²⁺, las distancias son bastantes similares. No obstante, en éstos la distancia (Cu/Fe)-O_{apical} es ligeramente mayor que la distancia (Cu/Fe)-O_{basal}, hecho que se observa en el YBaCuFeO₅ que presenta un entorno del metal de transición muy poco distorsionado con distancias metal oxígeno muy próximas. En esta fase, la elongación de la pirámide (~ 4%) es mucho menor que la observada en otros óxidos de cobre. Esto es debido a que junto a la tendencia que presenta el cobre a situarse cerca del plano basal está la del hierro a ubicarse en el interior de la pirámide por lo que ambos efectos se contrarrestan.

Todas las distancias metal-oxígeno presentan variaciones anómalas en torno a la temperatura de transición magnética AF2. En la figura II.3.22. se representa la variación de las distancias de enlace (Cu/Fe)-O con la temperatura. Aunque la variación no es lineal en todo el rango de temperaturas, la tendencia general es similar para ambas distancias. El cambio más brusco se observa entre 200 y 150 K (transición AF2). Existe una variación bastante lineal en las distancias de enlace (Cu/Fe)-O_{apical} hasta 200 K. Todas las distancias metal 3d-oxígeno aumentan ligeramente a 8 K. Mombru y col. [4] no observan ninguna anomalía en torno a la primera transición AF1. Los valores de las distancias (Cu/Fe)-O obtenidos por estos autores no varían casi entre 600 K y temperatura ambiente. No obstante hay que tener en cuenta que los errores en sus distancias son muy grandes y enmascararían cualquier cambio que se produjera en las mismas.

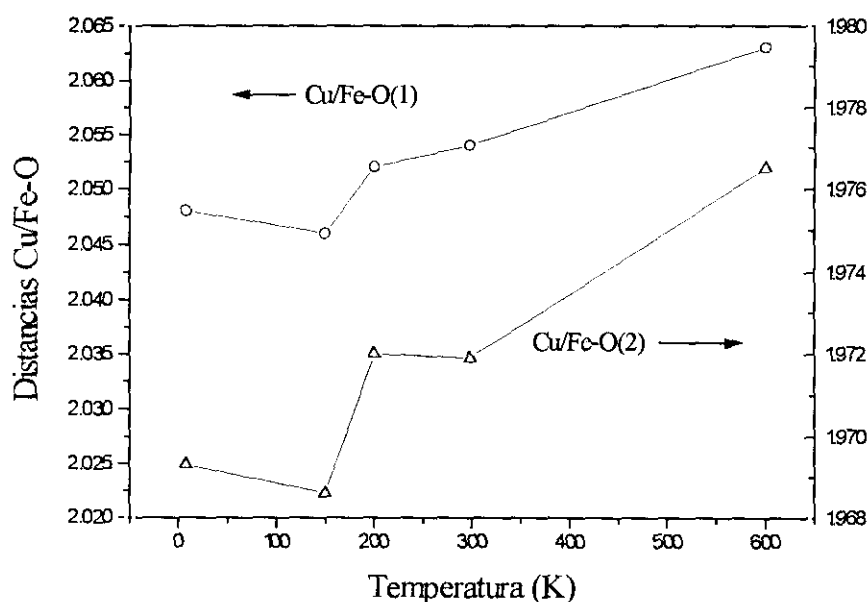


FIGURA II.3.22. Variación de las distancias metal 3d-oxígeno apical O(1) y metal 3d-oxígeno ecuatorial O(2) con la temperatura.

En la figura II.3.23., se representa la variación de las distancias M-M (M = Fe y Cu) interplanares. Estas siempre disminuyen con la temperatura observándose los cambios más bruscos entre 200 y 150 K. Las distancias M-M intraplanares (figura II.3.24.) muestran una variación similar a las distancias Cu/Fe-Oxígeno. Las anomalías que han sido observadas en torno a la segunda transición magnética son análogas a las que presentan otros materiales antiferromagnéticos, donde existen pequeñas distorsiones estructurales a la temperatura de ordenamiento magnético, como es el caso de los óxidos de hierro y cromo, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y Cr_2O_3 [69,70]. Para todas las temperaturas, los valores obtenidos de los ángulos M-O_{basal}-M se encuentran en torno a 158° , mientras que el valor del ángulo M-O_{apical}-M es 180° por simetría. Las interacciones magnéticas de superintercambio a través del oxígeno son más efectivas cuanto

más cerca esté el ángulo M-O-M a 180° y más corta sea la distancia M-O. En los planos MO₂ que posee el YBaCuFeO₅ las interacciones magnéticas van a depender del ángulo M-O_{basal}-M. El valor de este ángulo, 160°, implica una menor efectividad de la interacción magnética del metal de transición con sus cuatro vecinos más próximos, debido a la disminución del grado de solapamiento de los orbitales e_g - p_σ - e_g [41]. La perovskita LaFeO₃ [50] con ángulos M-O-M próximos a 180° muestra una temperatura de orden magnético T_{Néel} de 645K. Aun así, la interacción magnética en el YBaCuFeO₅ es muy fuerte ya que la T_{Néel} del primer ordenamiento magnético es elevada (~ 450K).

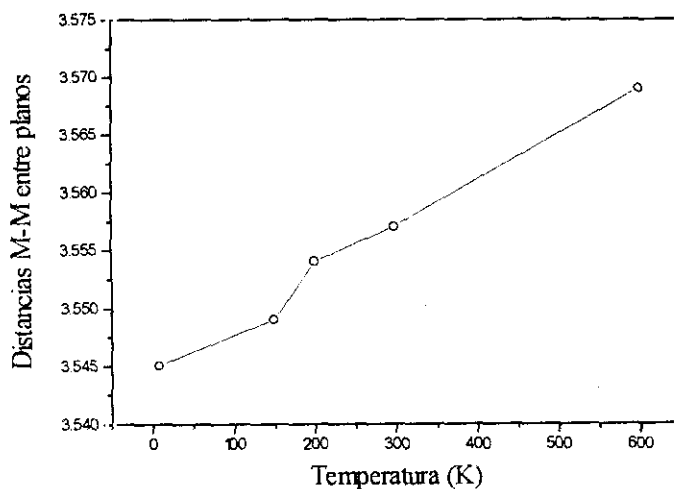


FIGURA II.3.23. Variación de las distancias M-M ($M = \text{metal } 3d$) entre planos.

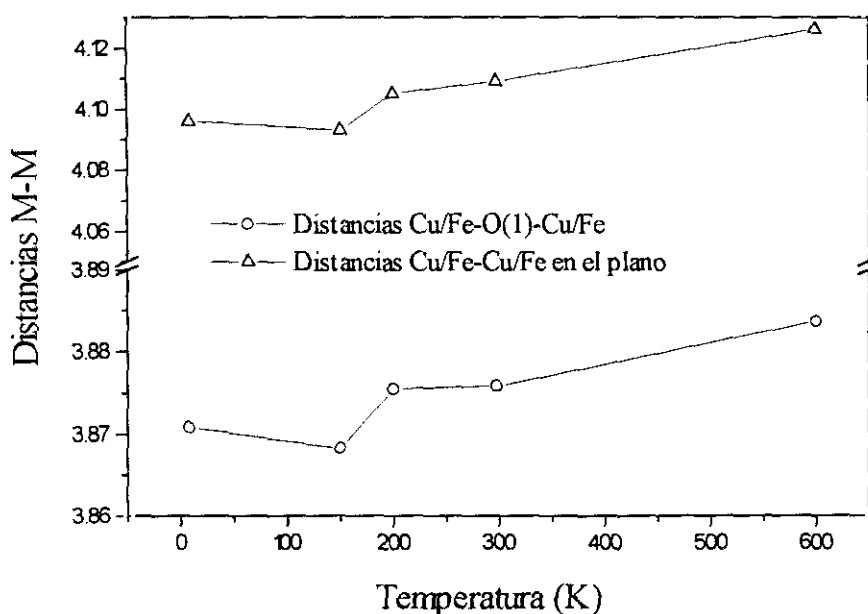


FIGURA II.3.24.-Variación de las distancias M-M ($M = \text{metal } 3d$) en el plano y M-O(1)-M con la temperatura.

II.3.4.1.2. Microestructura.

Como ya se ha comentado en diversos apartados anteriores, existe una gran controversia en la bibliografía respecto a la localización de los iones Cu²⁺ y Fe³⁺ en la estructura del YBaCuFeO₅ y en relación con ello algunos autores indican que en el YBaCuFeO₅ el hierro y el cobre están distribuidos al azar en ambas capas de pirámides cuadradas [1,9] mientras que otros ubican estos iones en dos posiciones cristalográficas diferenciadas [3,4,8]. Esto último no parece estar de acuerdo con los resultados obtenidos por nosotros mismos y por otros autores [9]. Aunque si se consideran los desplazamientos del cobre y el hierro en el interior de la pirámide, existirían dos sitios distintos para estos átomos. Por lo tanto, existe una gran diversidad de datos experimentales obtenidos a partir de distintas técnicas que apoyan diferentes disposiciones del cobre y el hierro en la estructura. Caignaert y col. [9] deducen a partir de los datos obtenidos de los parámetros térmicos anisotrópicos del oxígeno que la distancia M-O(1) puede acomodarse a pequeños desplazamientos del oxígeno apical. Esto implicaría la existencia de bipirámides Cu-Fe en la estructura. Por lo tanto la explicación a los diferentes modelos estructurales propuestos para el YBaCuFeO₅ puede consistir en la existencia de microdominios donde la simetría local sea diferente, encontrándose estos microdominios desordenados al azar, lo que conduciría a una simetría promedio P4/mmm. Algo similar ocurre en el YBa₂Cu₃O_{6+d} dopado con hierro donde se observa una simetría tetragonal a largo alcance, mientras que a escala microscópica existen microdominios ortorrómbicos [71].

Para comprobar si la simetría local de la fase YBaCuFeO₅ coincide o no con la simetría promedio se realizó un estudio mediante difracción de electrones de haz convergente, técnica que permite la determinación del grupo espacial de un compuesto. En las figuras II.3.25. y II.3.26. se presenta el diagrama de difracción de electrones de haz convergente en el eje de zona [100]. En la primera (II.3.25.), los motivos del centro de la imagen aparecen más nítidos, mientras que en la segunda imagen (II.3.26.) al tener mayor tiempo de exposición se observa con mayor claridad las zona de Laue y el resto del diagrama. La proyección de la estructura a lo largo de este eje de zona debe presentar una simetría 2mm si el grupo espacial es P4/mmm [72]. En ambas figuras (II.3.25. y II.3.26.) se observan claramente los dos planos m perpendiculares entre sí. Si el grupo espacial fuese P4mm la simetría de la proyección a lo largo del eje de zona [001] sería 1m1. En todos los diagramas de haz convergente realizados a lo largo de este eje de zona en distintos cristales es evidente la presencia de dos planos m perpendiculares. Por lo tanto se confirman los resultados obtenidos mediante la difracción de neutrones: grupo espacial P4/mmm, y distribución al azar de los metales 3d dentro de las capas de pirámides para la fase YBaCuFeO₅.

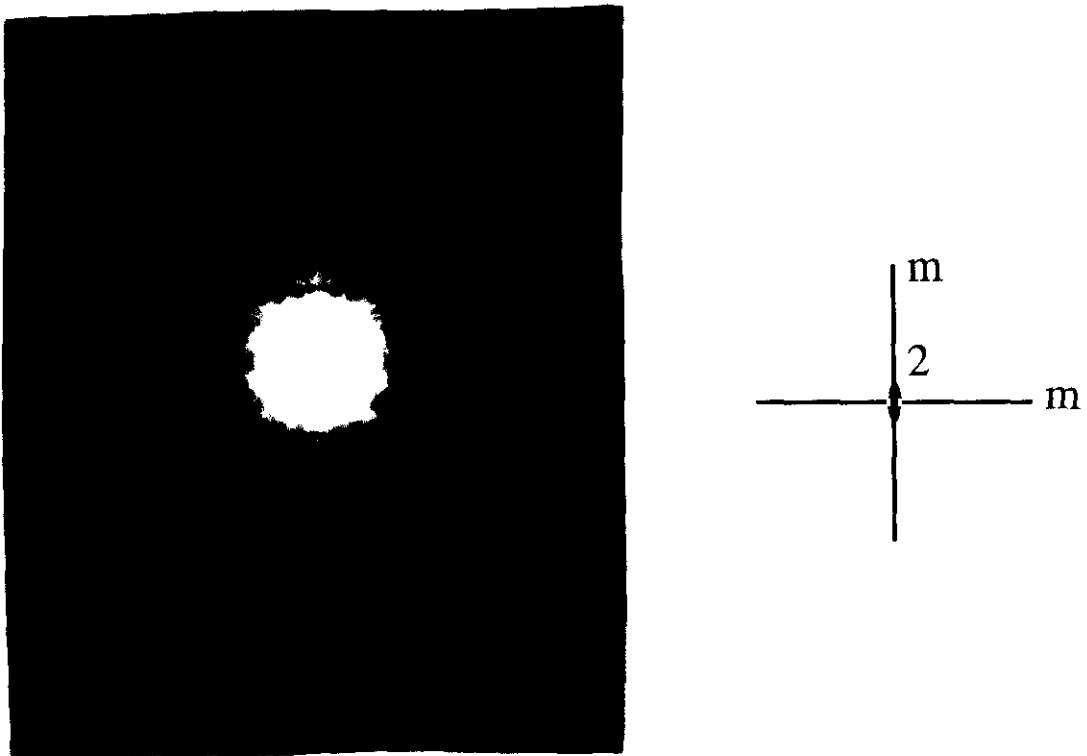


FIGURA II.3.25. Diagrama de difracción de electrones de haz convergente CBED de un microcristal de la fase YBaCuFeO_5 (muestra YBCF-NH) en el eje de zona $[100]$. A la derecha de la imagen se presenta un esquema de la simetría observada a lo largo de esta proyección.

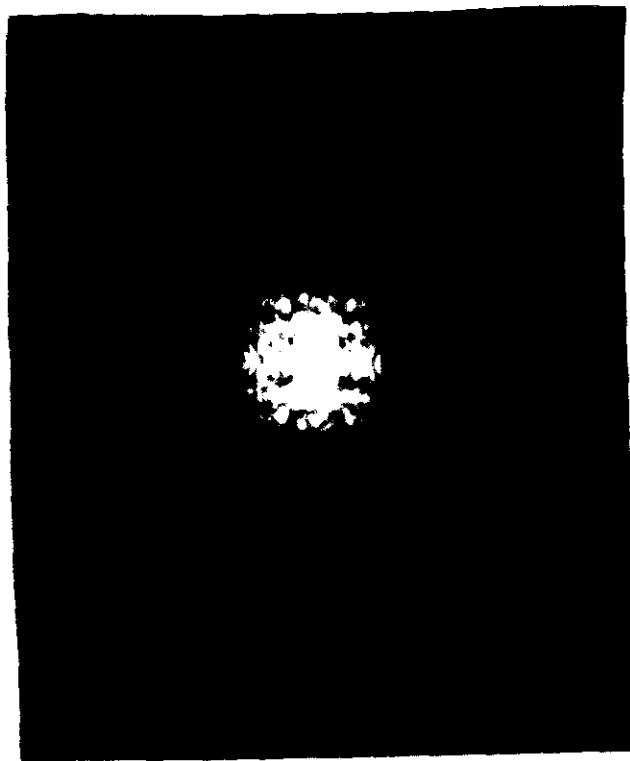


FIGURA II.3.26. Diagrama de difracción de electrones de haz convergente CBED del mismo microcristal de la fase YBaCuFeO_5 (muestra YBCF-NH) en el eje de zona $[100]$ donde se observa con mayor claridad los motivos del centro de la imagen.

II.3.4.1.3. Espectroscopía Mössbauer.

En las figuras II.3.27. a II.3.29. se presentan los espectros Mössbauer a temperatura ambiente y a 77 K de las distintas muestras de $YBaCuFeO_5$: YBCF-NH, YBCF-T, YBCF-O, y YBCF-AR; en la tabla II.3.11. se recogen los correspondientes parámetros de ajuste. En todos los casos se observa un sextete característico de un material ordenado magnéticamente. El desplazamiento isomérico a temperatura ambiente y el campo magnético hiperfino para temperaturas próximas a 77 K son característicos de Fe^{3+} en alto espín [73]. El valor casi nulo del desdoblamiento cuadrupolar indica que el hierro está en una única posición cristalográfica con un entorno poco distorsionado. En todos los casos los valores de los diferentes parámetros son muy cercanos a los obtenidos por otros autores [3,5,9].

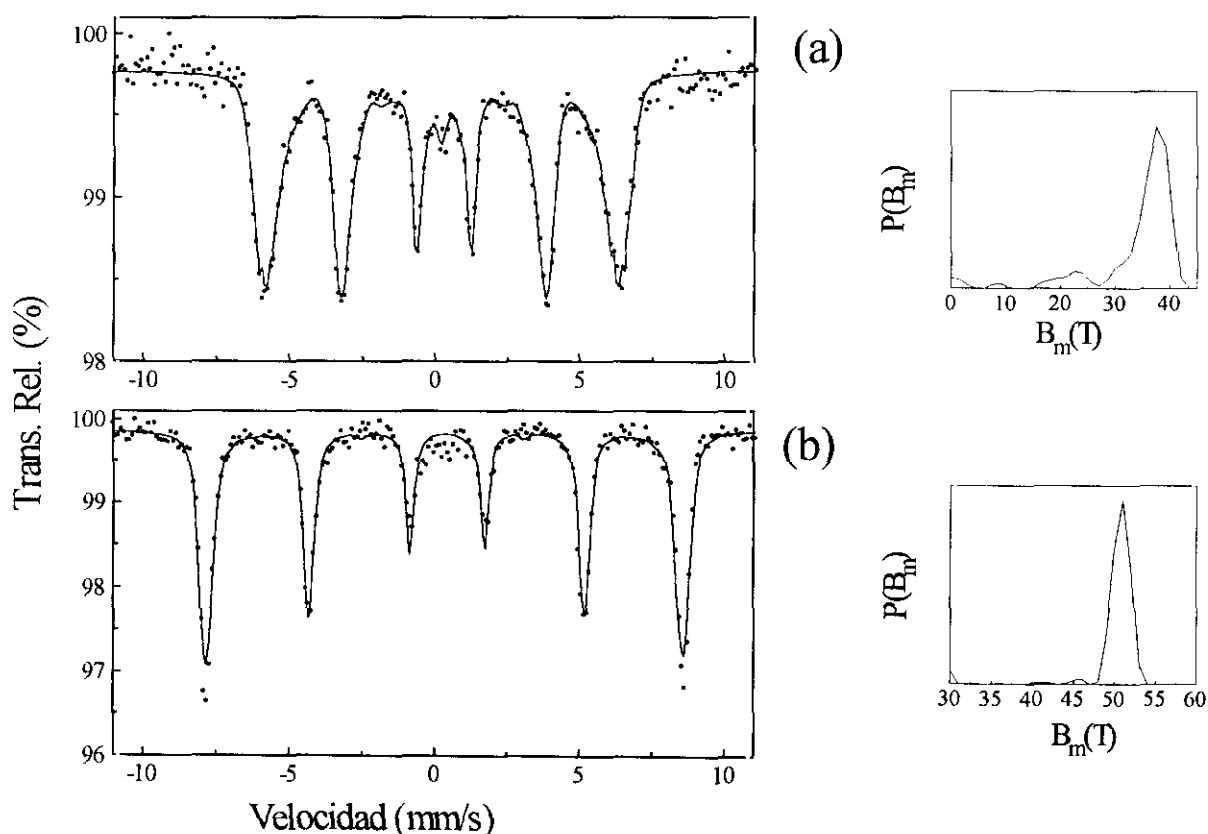


FIGURA II.3.27. Espectros Mössbauer a temperatura ambiente (a) y a 77K (b) para la fase $YBaCuFeO_5$ sintetizada por el método de los nitratos y enfriada lentamente dentro del horno (muestra YBCF-NH). A la derecha de los espectros se presenta la distribución de campo magnético para cada una de las medidas realizadas.

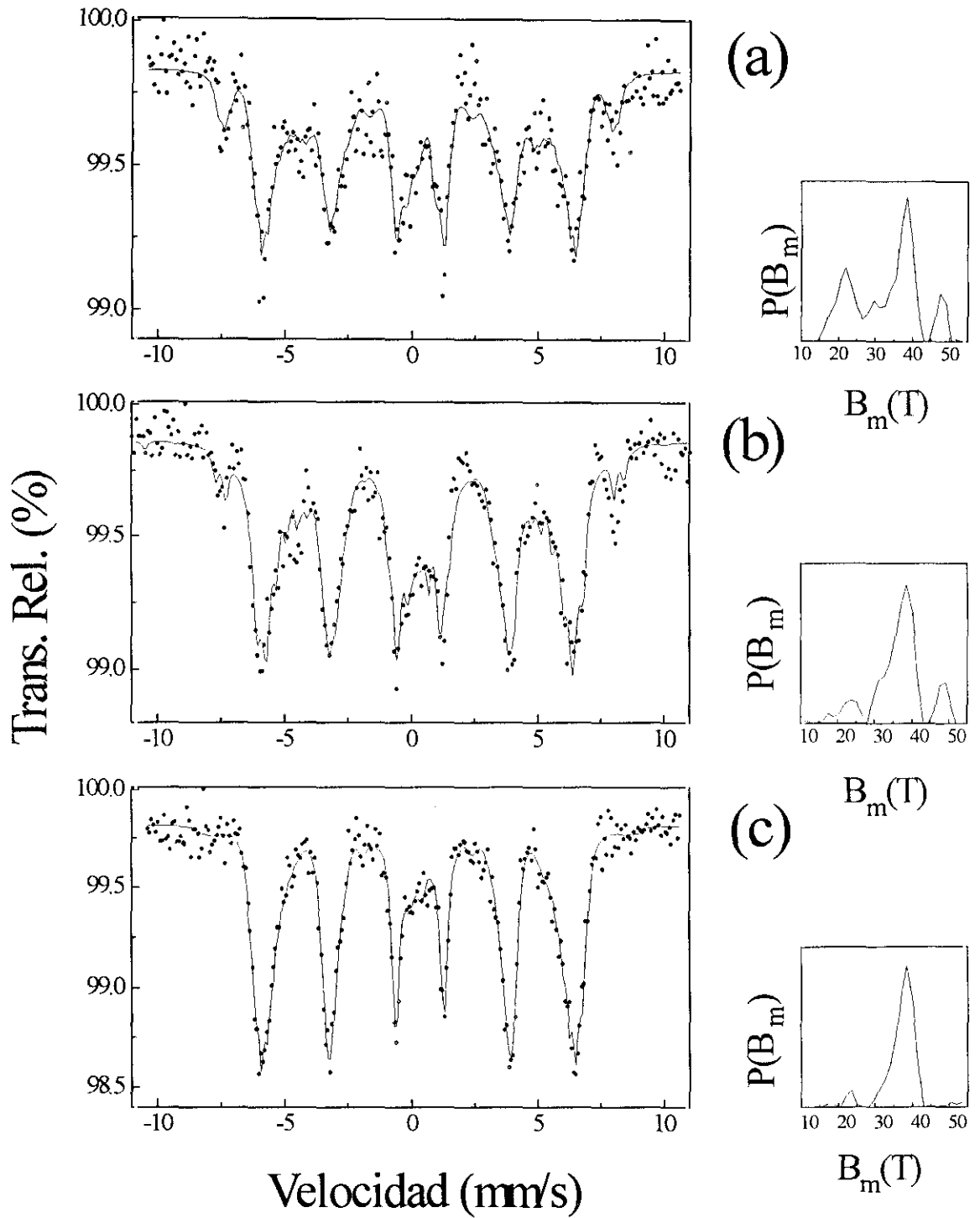


FIGURA II.3.28. Espectros Mössbauer a temperatura ambiente para las muestras (a) YBCF-AR (sintetizada en atmósfera de argón), (b) YBCF-T (templada) y (c) YBCF-O (sintetizada en atmósfera de oxígeno). A la derecha de los espectros se presenta la distribución de campo magnético para cada una de las medidas realizadas.

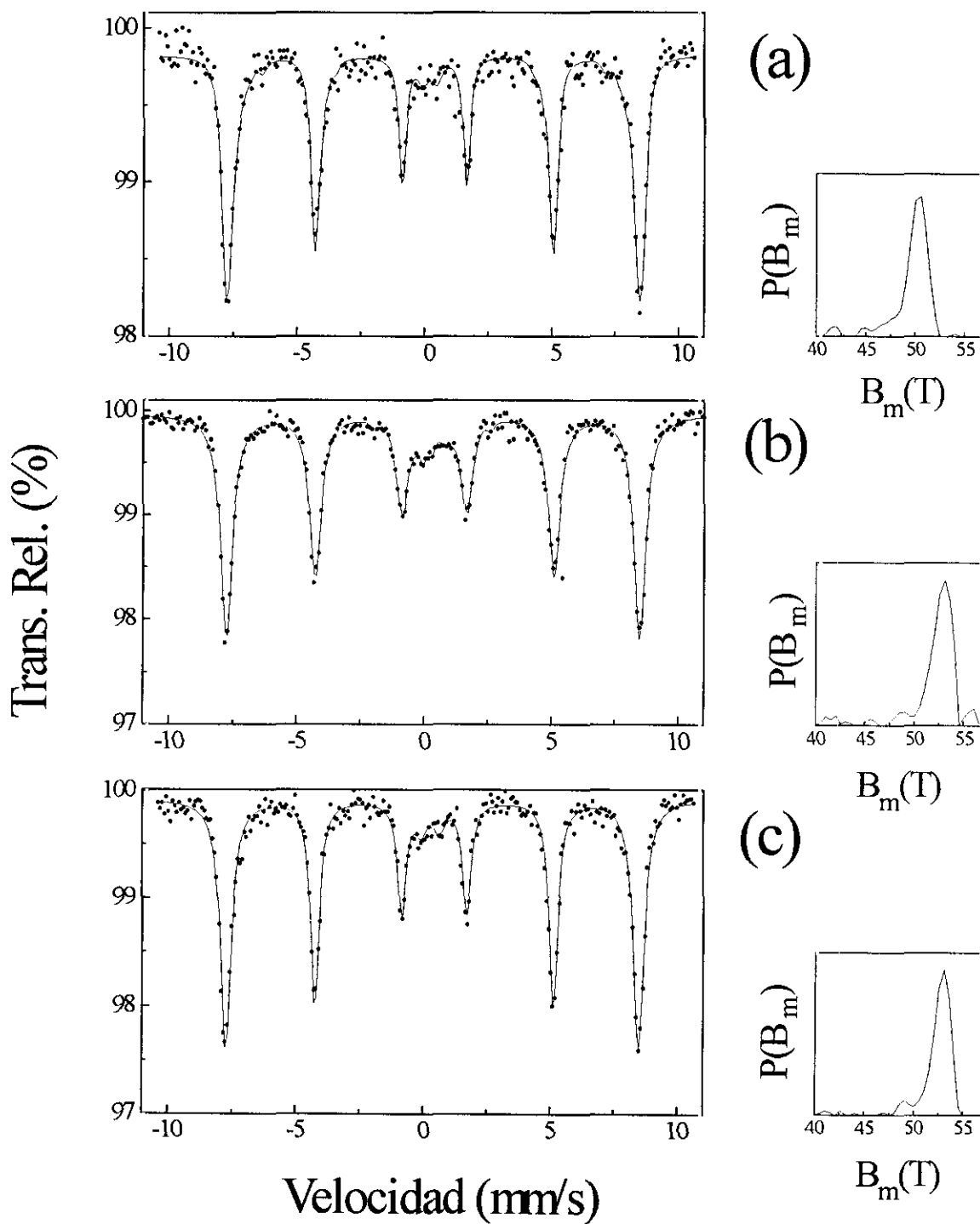


FIGURA II.3.29. Espectros Mössbauer a 77K para las muestras (a) YBCF-AR (sintetizada en atmósfera de argón), (b) YBCF-T (templada) y (c) YBCF-O (sintetizada en atmósfera de oxígeno). A la derecha de los espectros se presenta la distribución de campo magnético para cada una de las medidas realizadas.

TABLA II.3.11. Parámetros Mössbauer para la fase YBaCuFeO₅ en diferentes condiciones de síntesis.

YBaCuFeO ₅	Temperatura (K)	IS (mm/s)	Campo promedio(T)	ΔQ (mm/s)
Templada al aire	295 (T.A.)	0.32(0.2)	37.1(1.0)	0.00(0.01)
	77	0.38(0.2)	50.2(1.9)	-0.05(0.04)
Enfriada al aire lentamente	295(T.A.)	0.28(0.01)	33.8(6.2)	-0.059(0.01)
	77	0.34(0.02)	50.72(1.4)	0.139(0.03)
Argón	295(T.A.)	0.30(0.01)	33.01(0.18)	-0.05(0.02)
	74	0.38(0.004)	49.57(0.1)	-0.017(0.003)
Oxígeno	295(T.A.)	0.30(0.02)	37.6(1.4)	-0.48(0.01)?
	77	0.40(0.02)	50.2(0.1)	-0.7(0.04)?

Han sido varios los estudios basados en espectroscopia Mössbauer que han intentado asignar la posición del hierro y el cobre en la estructura a partir, fundamentalmente, de los datos de desdoblamiento cuadrupolar (ΔQ) [5,9]. Aunque en todas estas referencias se obtienen valores similares del ajuste de los espectros, la interpretación de los mismos puede llegar a ser completamente opuesta. El valor del desdoblamiento cuadrupolar en el caso del Fe³⁺ da una idea del entorno del catión. Su valor casi nulo está de acuerdo con la coordinación de pirámide cuadrada bastante regular que se obtiene a partir de los datos de las medidas de difracción de neutrones, con cuatro distancias Fe-O_{basal} iguales entre sí y ligeramente menores que la distancia del Fe-O_{apical} (apartado II.3.4.1.1.). En compuestos donde hay Fe³⁺ en coordinación de pirámide cuadrada como en los casos de RBa₂Fe₃O₈ [74] y (Y,Ce)₂CuFeO₈ [48], se observa un comportamiento similar. Se obtienen valores nulos o muy cercanos a cero de ΔQ , y distancias Fe-O_{apical} y Fe-O_{basal} muy próximas (sólo un 14% de diferencia entre ambas). El valor de ΔQ para el Fe³⁺ en este tipo de compuestos es muy sensible a la distancia Fe-O_{apical} [75]. En los dos posibles ordenamientos del hierro y el cobre en la estructura del YBaCuFeO₅, separados en dos capas de pirámides, ó distribuidos al azar en ambas [4,9] la primera esfera de coordinación (compuesta por cinco átomos de oxígeno) no varía; sólo se diferencian en los segundos vecinos. Si tenemos los dos cationes ordenados cada uno en una capa de pirámide cuadrada, el hierro tendría cuatro hierros y un cobre como segundos vecinos (no consideramos como segundos vecinos los iones ytrio y bario que están más cercanos que los Fe³⁺ y los Cu²⁺ porque el entorno de estos es el mismo en ambos casos). Si se distribuyen aleatoriamente en ambas capas, tendríamos una distribución de segundos vecinos que van desde todo hierro a todo cobre pasando por distintas situaciones intermedias (figura II.3.30.) hasta un total de seis entornos diferentes. En el primer caso debería obtenerse un único valor de desdoblamiento cuadrupolar y en el segundo caso una distribución de valores de desdoblamientos cuadrupolares bastante próximos, porque la influencia de los segundos vecinos en el desdoblamiento cuadrupolar es, en general,

bastante pequeña. Meyer y col. [5] hacen una estimación del valor ΔQ mediante un modelo de cargas puntuales considerando los datos de distancias obtenidos por Er-Rakho y col. [1] (con dos pirámides cuadradas ligeramente distintas). En el caso de una distribución al azar del Fe y el Cu se obtiene un valor de ΔQ de 0.97 mm/s para el hierro en la posición $1b_1$ y de 1.67 mm/s para la $1b_2$; si el hierro ocupa únicamente la posición $1b_1$ obtienen un valor de ΔQ de 0.63 mm/s. Estos autores asumen que el hierro está en una única posición y que ésta es la $1b_1$. En todos los casos los valores calculados obtenidos son mayores que el observado ~ 0.2 mm/s. Caignaert y col. [9] realizan un estudio similar para interpretar la distribución experimental del desdoblamiento cuadrupolar que aparece en la zona paramagnética a 530 K (zona que no hemos estudiado), considerando todas las posibilidades de entornos del hierro en un radio máximo de 4.77 Å. Esta distribución tiene un máximo centrado en el valor de ΔQ observado por Meyer y col. [5]. Los valores más próximos a los experimentales los obtienen para el hierro y el cobre distribuidos aleatoriamente, considerando el desdoblamiento de la posición de ambos con un gradiente del campo eléctrico no axial. Aunque es muy discutible la influencia de los segundos vecinos en el desdoblamiento cuadrupolar para el Fe^{3+} , en los cálculos teóricos realizados para esta fase el valor de ΔQ sí parece ser sensible a éstos.

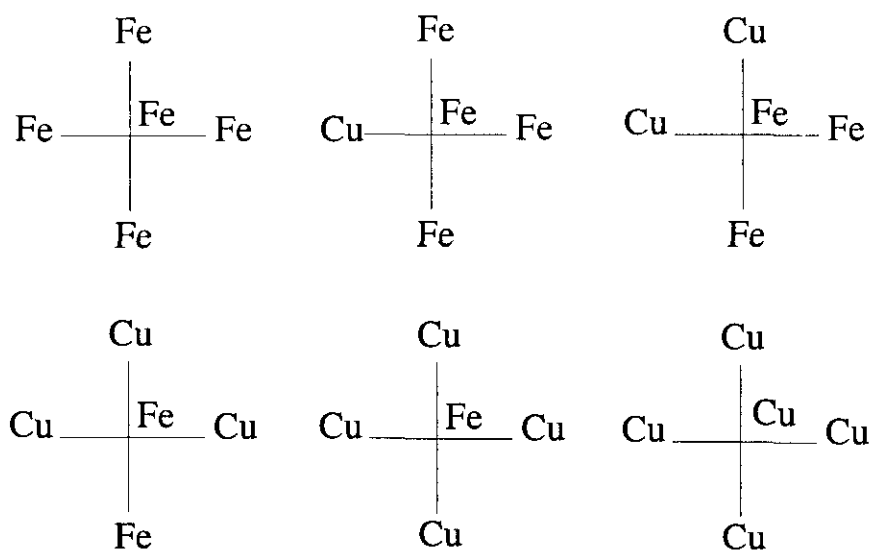


FIGURA II.3.30. Representación esquemática de las diferentes posibilidades de coordinación de los segundos vecinos de cobre y hierro entorno a un catión Fe^{3+} .

A la vista de lo expuesto anteriormente parece bastante arriesgado sacar conclusiones respecto a la posición del Fe^{3+} en la estructura a partir del valor de ΔQ sin apoyarse en otras técnicas, ya que ambas posibilidades de ordenamiento, hierro y cobre

separados en las dos capas de pirámide o distribuidos al azar, conducirían a valores de desdoblamiento cuadrupolar bastantes similares.

En los espectros a temperatura ambiente resulta evidente la existencia de un cierto grado de desorden magnético, que se observa en las anchuras de las líneas de los sextetes. Debido a esto, los espectros se ajustaron considerando una distribución de campos magnéticos hiperfinos, que para esta fase parece ser dependiente del método de síntesis utilizado. En la figura II.3.29. se observa que las fases obtenidas en diferentes condiciones presentan una distribución de campos distinta. El máximo de esta distribución para todas las muestras está en torno a 38 T a temperatura ambiente y a 50 T a nitrógeno líquido. Las distribuciones de campo obtenidas a temperatura ambiente son similares a las observadas por Cairgnaert y col. [9] a la misma temperatura. En las figuras II.3.28. y II.3.29. puede verse como el YBaCuFeO₅ tratado en diferentes atmósferas presenta una distribución de campos magnéticos tanto más estrecha cuanto mayor es la presión parcial de oxígeno. La distribución de campos de la muestra enfriada lentamente en el horno es muy estrecha y similar a la muestra tratada en atmósfera de oxígeno. La muestra tratada en argón es la que presenta una distribución más ancha de campos magnéticos. En todos los espectros realizados a la temperatura de 77 K aparece una segunda especie de Fe³⁺ en el centro del espectro poco abundante y magnéticamente inactiva en el rango de temperatura estudiado. Esta contaminación puede ser atribuida a un óxido de Fe³⁺ residual en el proceso de síntesis no detectado por las técnicas de difracción y que ya había sido previamente detectado por Caignaert y col. [9].

La distribución de campos magnéticos observada a temperatura ambiente puede ser explicada si se considera el desorden catiónico. Así, los átomos de hierro sentirían campos magnéticos ligeramente distintos, aunque no muy diferentes, debido a pequeñas diferencias en el ordenamiento magnético local en torno su posición. El hecho de que la distribución de campos magnéticos varíe en función de las condiciones de síntesis puede ser debido a que éstas modifiquen la distribución de los cationes 3d en la estructura. Dependiendo de las condiciones de síntesis predominarían distintas disposiciones catiónicas en torno al hierro. Ésto daría lugar a que el campo magnético local sobre este ion difiriera ligeramente en función del entorno, por lo tanto se obtendrían distribuciones de campo magnético ligeramente distintas. En las muestras sintetizadas en condiciones reductoras, YBCF-T y YBCF-AR, se forman clusters de los metales 3d como se verá con mayor profundidad en apartados posteriores (II.3.4.2.). Desde el punto de vista macroscópico hay que señalar que el comportamiento magnético de estas muestras es ligeramente distinto (ver apartado II.3.3.1.). En todos los casos, se ha considerado a partir

de los resultados obtenidos mediante difracción de neutrones, que las muestras son estequiométricas en oxígeno (O_5). No obstante, no se descarta que existan defectos de oxígeno en cantidades tan pequeñas que no sea cuantificable ni por ATG ni por difracción de neutrones, pero si suficientes para modificar ligeramente el comportamiento magnético. Las muestras YBCF-AR y YBCF-T pueden presentar vacantes de oxígeno en el plano MO_2 como ocurre para la fase $YBaCuFeO_5$ dopada con calcio (capítulo III). Por lo tanto la temperatura de Néel de estas muestras sería inferior a la de las muestras YBCF-NH (enfriada lentamente en el horno) y YBCF-O (tratada en oxígeno).

Meyer y col. [5] no observan ninguna anomalía en ninguno de los parámetros Mössbauer en torno a la segunda transición magnética. No obstante, si se representan los valores de dispersión de campo magnético hiperfino de la referencia [5] en función de la temperatura, existe una discontinuidad en este parámetro a unos 200 K temperatura próxima a T_{N2} (figura II.3.31.). El ligero ensanchamiento asimétrico observado en las líneas del sextete magnético ha sido atribuido a múltiples causas: existencia de superparamagnetismo asociado a tamaños de partícula de 1-100 Å [5], al carácter magnético bidimensional o al desorden catiónico en el entorno de coordinación (simetría $P4/mmm$). La primera explicación se puede descartar considerando que el tamaño de partícula depende del método de síntesis utilizado, y el ensanchamiento del espectro magnético parece no sólo inherente a esta fase sino también a otras similares donde coexisten cobre e hierro en planos de pirámides cuadradas [48,49]. Las otras dos se pueden tener en consideración: cierto carácter bidimensional de esta estructura parece evidente, como ya se ha comentado anteriormente, y el desorden catiónico está plenamente de acuerdo con los resultados obtenidos de los datos de difracción de neutrones. Además la distribución de desdoblamiento cuadrupolar asociada a este desorden obtenida por Caignaert y col. [9] reproduce esta asimetría. Por otra parte en los espectros recogidos por Meyer y col. [5] del $YBaCuFeO_5$ se muestra que la fase paramagnética coexiste con la fase magnética en un rango de temperatura comprendido entre 445-430 K. Este fenómeno, que también ha sido observado en el compuesto análogo $Y_2SrCuFeO_{6.5}$ [49], ocurre cuando el tiempo de relajación atómico es muy pequeño comparado con la frecuencia de la precesión nuclear y puede ser atribuido al comportamiento magnético bidimensional de estos compuestos. La posibilidad de que la transición de la fase paramagnética a la fase antiferromagnética fuera de primer orden, también explicaría esta coexistencia, pero es poco frecuente en este tipo de materiales.

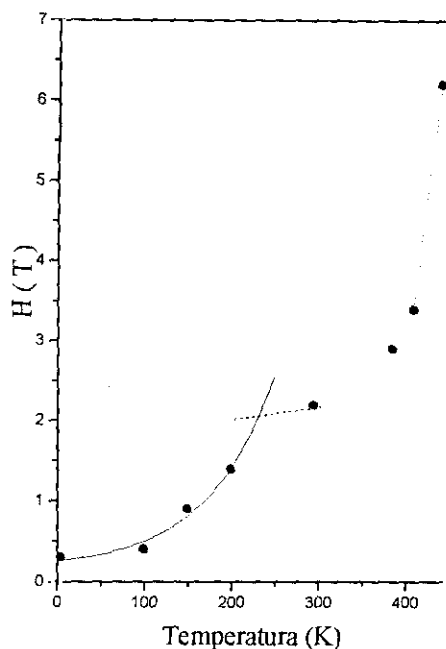


FIGURA.II.3.31. Representación de la variación de los valores de dispersión de campo hiperfino en función de la temperatura de la referencia [5].

II.3.4.2. Estructuras magnéticas de la fase YBaCuFeO_5 .

En la figura II.3.32. se muestran los diagramas de difracción de neutrones a distinta temperaturas de la fase YBaCuFeO_5 en el rango angular ($8^\circ \leq 2\theta \leq 31^\circ$) donde la difracción magnética es más significativa. En el diagrama de difracción a temperatura ambiente aparecen reflexiones que no están presentes en el difractograma recogido a 600 K, lo que confirma que la fase está ordenada antiferromagnéticamente a 295 K, hecho que previamente se ha observado en las medidas de susceptibilidad magnética y en los espectros Mössbauer (apartados II.3.3.1. y II.3.4.1.3.). Al bajar la temperatura el máximo de difracción centrado en 16° se ensancha para finalmente, a 150 y 8 K desdoblarse en dos picos. Por su parte la reflexión situada a 22.7° disminuye en intensidad hasta desaparecer completamente. Estos datos confirman que el segundo máximo que se observa en la susceptibilidad magnética corresponde a una segunda transición antiferromagnética. Al no disponer del número necesario de diagramas de difracción en función de la temperatura no se puede determinar con precisión las temperaturas de Néel de ambas transiciones.

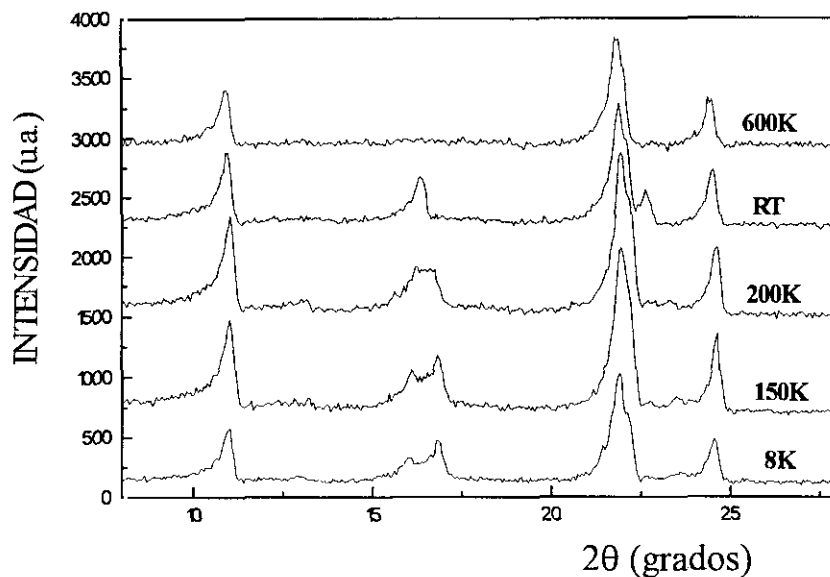


FIGURA II.3.32. Diagramas de difracción de neutrones a distintas temperaturas para la fase $YBaCuFeO_3$ en el rango angular $8^\circ \leq 2\theta \leq 31^\circ$.

El diagrama de difracción a temperatura ambiente (inferior a T_{N1}) presenta reflexiones adicionales de origen magnético que pueden asignarse a una celdilla magnética $a_m = \sqrt{2} a_n$ y $c_m = 2c_n$, donde a_n , b_n y c_n son los parámetros de la celdilla unidad cristalográfica. Como sólo se observan reflexiones con $h_m + k_m$ y l_m impares, los momentos magnéticos de los iones Cu o Fe separados por $(a_m + b_m)/2$ o $c_m/2$ son antiparalelos. Por lo tanto, la resolución de la estructura magnética se reduce a la determinación de los momentos magnéticos de los dos cationes magnéticos que están dentro de la celdilla unidad química. Del análisis mediante Teoría de Grupos se obtienen cuatro modos magnéticos posibles: dos antiferromagnéticos (con representaciones A_{1u} y E_u) y dos ferromagnéticos (cuyas representaciones son A_{2g} y E_g). En ambos casos los momentos magnéticos de los primeros vecinos de los iones Fe^{3+} ó Cu^{2+} dentro de un mismo plano de pirámides cuadradas son antiparalelos. Estos modos corresponden a dos modelos colineales: $+{+-}-$ (secuencia I) y $+{--}+$ (secuencia II), donde los signos muestran el acoplamiento magnético de las capas a lo largo del eje c y los corchetes indican la posición del ytrio. Los momentos magnéticos de las representaciones bidimensionales (E) son perpendiculares a la dirección $[001]$ y los de las representaciones unidimensionales (A) son paralelos al eje c (siempre considerando que se mantiene la simetría tetragonal). En la figura II.3.33. se muestra una representación esquemática de los posibles modelos para la estructura magnética a temperatura ambiente.

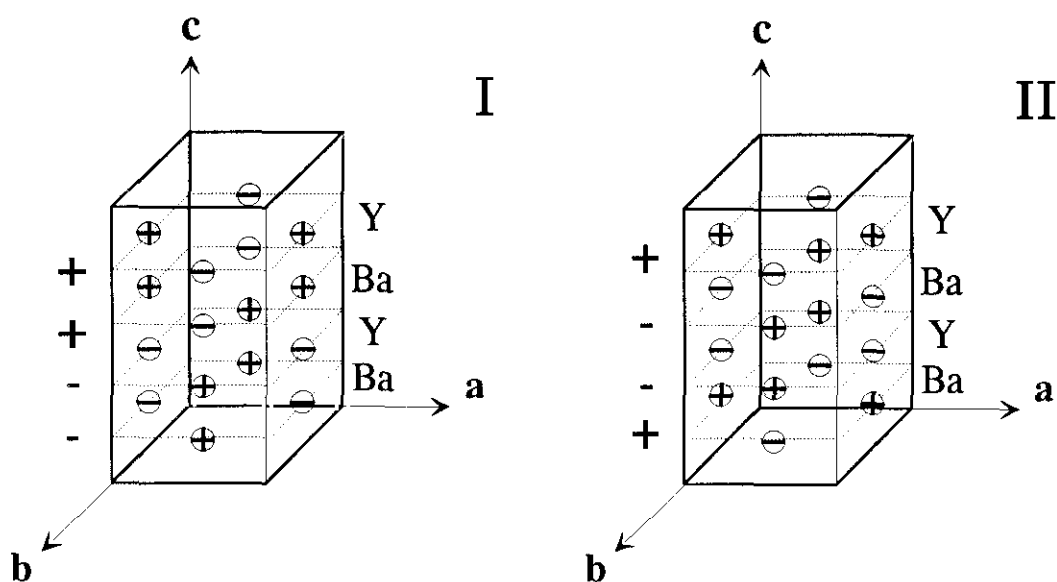


FIGURA II.3.33. Representación de los dos modelos colineales correspondientes a los cuatro modos magnéticos derivados del análisis mediante la teoría de grupos para la fase $YBaCuFeO_5$. Los modos A_{1u} y E_u corresponden a la secuencia I, y los modos A_{2g} y E_g corresponden a la secuencia II.

Como el material presenta dos iones magnéticos, Fe^{3+} y Cu^{2+} , en principio habría que tener en cuenta los factores de forma magnéticos de ambos cationes. No obstante la variación del factor de forma del Cu^{2+} y del Fe^{3+} [72,76] en función de $\sin\theta/\lambda$ es muy similar sobre todo a bajos ángulos, zona donde los factores de forma magnéticos toman valores mayores, por lo que en lo sucesivo para los distintos refinamientos magnéticos se usará el factor de forma magnético del Fe^{3+} . Los refinamientos de las estructuras magnéticas se realizaron utilizando los factores de forma magnéticos dados por Forsyth y Wells [76] con los coeficientes determinados por Brown [77].

El refinamiento de los datos a 295 K mediante el método de Rietveld considerando que los momentos magnéticos yacen en el plano a-b dan pobres factores de acuerdo para ambas secuencias de acoplamientos magnéticos: $R_M(I)=0.313$ y $R_M(II)=0.268$. Se obtienen mejores acuerdos con los momentos alineados a lo largo del eje c: $R_M(I)=0.209$ y $R_M(II)=0.191$. Estos resultados no permiten obtener conclusiones definitivas a favor de ninguno de los dos últimos modelos. En la tabla II.3.12. se recogen los momentos magnéticos, las intensidades observadas y calculadas, y los factores de acuerdo para todos los modelos magnéticos manteniendo la simetría tetragonal de la estructura cristalina.

TABLA II.3.12. Momentos magnéticos, factores de acuerdo, intensidades observadas y calculadas para las secuencias I y II con los momentos paralelos al plano a-b y alineados a lo largo del eje c.

h k l	I _{observada}	Secuencia I (A _{1u})	Secuencia I (E _u)	Secuencia II (A _{2g})	Secuencia II (E _g)
		I _{calculada}	I _{calculada}	I _{calculada}	I _{calculada}
1 0 1	254	248	200	252	182
1 0 3	98	32	64	80	148
1 0 5	23	12	64	4	22
1 2 1	91	72	52	72	44
1 2 3	40	24	24	64	56

Secuencia I (A_{1u}) $\mu_z = 1.34(5)\text{MB}$; $R_{wp}=0.125$; $R_{exp}=0.0478$ $R_B=0.0541$; $R_M=0.20$. y $\chi^2 = 6.84$.

Secuencia I (E_u) $\mu_{x,y} = 1.52(6)\text{MB}$; $R_{wp}=0.124$; $R_{exp}=0.0477$, $R_B=0.0551$; $R_M=0.313$ y $\chi^2 = 6.73$.

Secuencia II (A_{2g}) $\mu_z = 1.53(3)\text{MB}$; $R_{wp}=0.121$; $R_{exp}=0.0482$; $R_B=0.0499$; $R_M=0.191$ y $\chi^2 = 6.27$.

Secuencia II (E_g) $\mu_{x,y} = 1.64(3)\text{MB}$; $R_{wp}=0.119$; $R_{exp}=0.0480$; $R_B=0.0526$; $R_M=0.268$ y $\chi^2 = 6.12$.

Dos modelos magnéticos aparecen en la bibliografía para describir la estructura magnética de compuestos similares. Huang y col. [16] proponen para el YBaCuCoO₅ un orden antiferromagnético con los momentos magnéticos paralelos al eje c, mientras que Momburu y col. [4] obtienen el mejor ajuste de sus datos para el YBaCuFeO₅ con los momentos perpendiculares al eje c. Aunque los grupos espaciales, como ya se ha comentado en la caracterización cristalográfica, difieren en ambos trabajos (*P4/mmm* en el primero y *P4mm* en este último) los modelos magnéticos que se obtienen en ambos grupos espaciales son esencialmente equivalentes. En el primer caso el factor de acuerdo aunque aceptable ($R_M = 0.2171$), es similar a los que se obtienen para las dos secuencias de ordenamiento magnéticos en el YBaCuFeO₅ con los momentos magnéticos alineados a lo largo del eje c. Estos autores no descartan la existencia de otros modelos magnéticos de simetría más baja. En la estructura magnética propuesta por Momburu [4] los momentos magnéticos del Fe³⁺ se ordenan antiferromagnéticamente a lo largo del eje c de acuerdo a la secuencia +[0-]0 con momentos magnéticos de los iones Cu²⁺ pequeños o nulos. Por ello, las capas [FeO₂] acopladas antiferromagnéticamente a lo largo del eje c estarían separadas por $\sim 7.7\text{\AA}$, lo que parece una distancia excesivamente grande para permitir el acoplamiento de los momentos magnéticos. En el compuesto Y₂SrCuFeO_{6.5} [49] las capas de pirámides cuadradas están separadas por una distancia $\sim 5\text{\AA}$ y el compuesto empieza a ordenarse antiferromagnética a unos 260K temperatura considerablemente inferior a la T_{N1} de la fase YBaCuFeO₅. El momento magnético obtenido por Momburu y col. [3] (2.51(15)MB) es menor del que presenta el Fe³⁺ en alto espín. Estos autores atribuyen esta

disminución, entre otras causas, a que el ión Fe³⁺ se encuentra en un estado de espín intermedio con tres electrones desapareados ($S = 3/2$). Este estado de espín para el Fe³⁺ ya ha sido observado previamente en complejos donde este ión se encuentra en coordinación de pirámide cuadrada [78,79]. No obstante, este hecho no concuerda con las medidas de susceptibilidad magnética que se interpretan bien considerando $\mu = 5.9$ MB para el ión Fe³⁺ (ver apartado II.3.3.1.).

Debido a los pobres factores de acuerdo obtenidos para ambas secuencias I y II con los momentos magnéticos en el plano o en la dirección del eje c, se procedió al refinamiento de la estructura magnética considerando una simetría magnética inferior a la tetragonal, como la propuesta por Caignaert y col. [9]. En este caso los factores de acuerdo para ambas secuencias son lo suficientemente diferentes para permitir descartar uno u otro modelo. El factor de acuerdo magnético para la secuencia I (donde los momentos magnéticos se acoplan antiferromagnéticamente a través del O(1)), es $R_M = 0.163$. Se obtiene un índice de acuerdo menor que cuando se consideraba con este mismo modelo, los momentos magnéticos paralelos o perpendiculares al eje c. No obstante, los factores de acuerdo de esta secuencia son superiores a los que se obtienen considerando la secuencia II, $R_M = 0.119$ (donde los momentos magnéticos se acoplan ferromagnéticamente a través del O(1)). En la tabla II.3.13. se recogen los momentos magnéticos, los factores de acuerdo, las intensidades de las reflexiones magnéticas observadas y calculadas para estos modelos. El momento magnético del modelo II es ligeramente superior al del modelo I siendo los ángulos respecto al eje c para ambos modelos muy similares 41° en la secuencia I y 43° en la secuencia II. Caignaert y col. [9] obtienen similares factores de acuerdo para ambas secuencias de ordenamiento magnético a lo largo del eje c $+ [+ -] -$ (I) y $+ [- -] +$ (II), $R_M = 0.14$; incluso obtienen los mismos resultados con un modelo no colineal con los momentos magnéticos de sucesivas capas rotados 90°. Estos autores atribuyen este hecho a la posición especial que los cationes magnéticos ocupan en la estructura cercana a $z = 1/4$.

En la tabla II.3.13. se observa que el factor de acuerdo magnético para la secuencia II es suficientemente bajo como para considerar el modelo magnético correcto. No obstante, los índices de acuerdo relacionados con el perfil de la reflexiones (R_p y R_{wp}) son relativamente grandes, y ello puede afectar al valor del momento magnético obtenido. Por lo tanto debido a la asimetría que presentan los picos de difracción a bajos ángulos se procedió al refinamiento de los datos con el programa GSAS [26] que ofrece más posibilidades de ajuste de la forma del pico. Como ya se había observado previamente el mejor acuerdo entre las intensidades observadas y calculadas se obtiene con la secuencia II

considerando un modelo colineal con momento magnético $\mu=1.45(5)$ MB en el plano (010) o (100), formando un ángulo de $55(5)^\circ$ respecto a la dirección $[001]$. A lo largo del eje c los momentos magnéticos están ordenados antiferromagnéticamente dentro de la celdilla cristalográfica unidad, y ferromagnéticamente a través del O(1) con los momentos magnéticos de las celdillas vecinas. A partir de aquí, a esta fase se la denominara AF1. Una representación esquemática de este modelo aparece en la figura II.3.34. Los factores de acuerdo obtenidos son $R_{wp} = 0.096$ $R_p = 0.073$, $\chi^2 = 4.13$. La mayor diferencia respecto al refinamiento realizado con el programa FULLPROF [25] se encuentra en el valor del momento magnético que es ligeramente menor al obtenido previamente. Los índices R_{wp} y R_p son inferiores a los obtenidos anteriormente, por lo tanto el ajuste del perfil de las reflexiones ha mejorado y el valor del momento magnético que se observa es más fiable. En la figura II.3.35. se representa el diagrama de difracción de neutrones experimental y calculado para la fase YBaCuFeO₅ a temperatura ambiente.

TABLA II.3.13. Momentos magnéticos, factores de acuerdo, intensidades observadas y calculadas para las secuencias I y II descritos en el texto para el diagrama de difracción de neutrones a temperatura ambiente de la fase YBaCuFeO₅.

dhkl	I _{observada}	Secuencia I	Secuencia II
		I _{calculada}	I _{calculada}
101	254	250	248
103	98	50	124
105	23	40	14
121	91	72	68
123	40	30	44

Secuencia I; $\mu_T = 1.47(4)$ MB; $\alpha = 41$ $R_p = 0.0865$; $R_{wp} = 0.121$; $R_{exp} = 0.0476$; $R_B = 0.0528$; $R_M = 0.163$ y $\chi^2 = 6.46$.

Secuencia II; $\mu_T = 1.64(6)$ MB; $\alpha = 43$ $R_p = 0.0865$; $R_{wp} = 0.121$; $R_{exp} = 0.0476$; $R_B = 0.0528$; $R_M = 0.119$ y $\chi^2 = 6.46$.

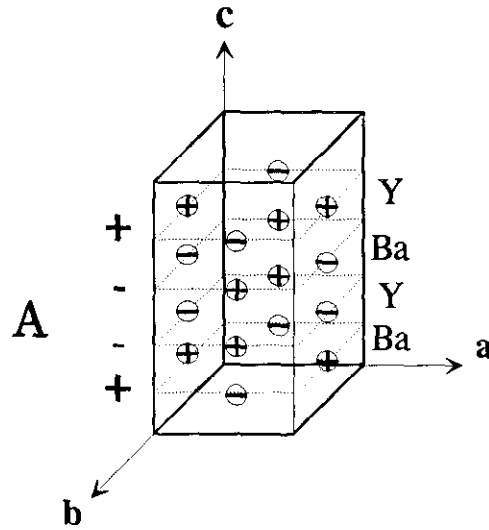


FIGURA II.3.34. Representación de la estructura magnética de la fase $YBaCuFeO_5$ entre T_{N1} y T_{N2} . Al lado de la celda magnética se presenta un esquema de la secuencia de acoplamientos magnéticos de ésta a lo largo del eje c . La letra A indica esta secuencia de ordenamiento, la cual se utilizará posteriormente para relacionar las estructuras antiferromagnéticas que presenta esta fase.

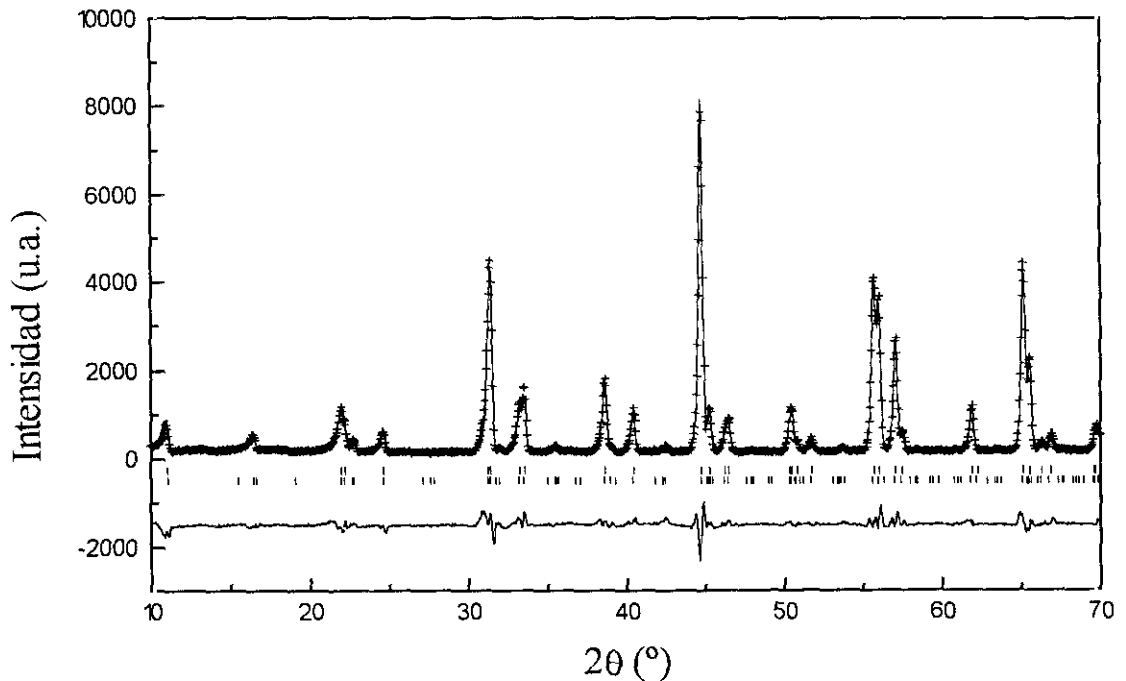


FIGURA II.3.35. Diagrama de difracción de neutrones experimental, calculado y diferencia para la fase $YBaCuFeO_5$ a temperatura ambiente. Las líneas verticales representan las posiciones de las reflexiones permitidas para la estructura nuclear (fila superior) y para la estructura magnética (fila inferior).

Se consideró también la posibilidad de que el material YBaCuFeO₅ presentase una estructura magnética no colineal a la vista de la similitud del comportamiento magnético con el de la fase YBa₂Cu₃O_{6-d}, hecho que se detalla posteriormente. Se realizó un estudio inicial mediante el programa MAGCAL [80] de la variación de las intensidades de las reflexiones magnéticas en función del ángulo de giro para distintos modelos de estructuras magnéticas. El análisis se realizó manteniendo el ordenamiento antiferromagnético de los cationes en cada capa de pirámides cuadradas. Se simularon diagramas de difracción de neutrones donde sólo aparecen las reflexiones magnéticas. Se utilizaron los valores del factor de forma magnético del Fe³⁺ dados por la aproximación analítica de Forsyth y Wells junto a los valores de los coeficientes determinados por Brown [76,77]. En la figura II.3.36. aparece un esquema de los diferentes modelos considerados. Tanto para la secuencia I como para la II se tuvieron en cuenta dos posibilidades: a) que la rotación de los espines se realizara entre las capas separadas por iones Y³⁺ (modelo B y modelo C); b) que la rotación de los espines se realizara entre capas separadas por iones Ba²⁺ (modelo A y modelo D). Se consideró una tercera posibilidad donde todas las capas estuvieran giradas unas respecto a las otras (Modelo E). Se simularon difractogramas para $\beta=90^\circ$, 60° , 30° y 0° , donde β indica el ángulo de rotación en la dirección señalada en la figura II.3.36.A-D. Para $\beta = 0^\circ$ tendríamos un ángulo de 90° entre los momentos magnéticos (que es la situación mostrada en las figuras A-D) y para $\beta=90^\circ$ tendríamos las estructuras magnéticas colineales correspondientes a cada secuencia de ordenamiento a lo largo del eje c.

En la figura II.3.37. a la figura II.3.41. aparecen los difractogramas calculados para los distintos modelos y en la figura II.3.42. la variación de las intensidades de las principales reflexiones magnéticas con β . Para la secuencia I $+[+-]-$, si se gira por las posiciones de los iones Ba²⁺ (modelo A) la reflexión magnética (101) disminuye en intensidad, mientras que la (100), que no se observa en el diagrama experimental, aumenta; por lo que a $2\theta = 16.4^\circ$ donde antes se observaba sólo una reflexión ahora aparecen dos. También aparece otra nueva reflexión magnética (106) que tampoco se observa experimentalmente (ver figura III.3.42.A). Para la misma secuencia rotando las capas separadas por los iones Y³⁺ (modelo B) se observa la aparición de la reflexión magnética (102), reflexión que tampoco aparece en nuestros datos. Su intensidad aumenta conforme lo hace el ángulo de giro, mientras que la intensidad de las reflexiones (101) y (103) disminuye. En los modelos derivados de la secuencia II, $-[++]$, tampoco se observa una correspondencia con los datos experimentales. Para el modelo D aparecen también las reflexiones (102) y la (101) mientras que la (103) disminuyen en intensidad; por su parte para el modelo C la situación es similar a la encontrada en el modelo A donde aparecen las

reflexiones (100) y (106) (ver figura III.3.42.C). Por último, en el modelo E se observa que la reflexión más intensa en todos los casos es la (102) que no aparece en nuestros datos, por lo que este modelo puede ser descartado totalmente. Para este modelo no se muestran los datos de la situación colineal en las figuras II.3.42. y II.3.43.(e) ya que corresponderían a otro vector de propagación ($k = [1/2, 1/2, 0]$), con una celdilla magnética $a_m = a_n(2)^{1/2}$ y $c_m = c_n$. A la vista de los resultados anteriores, el ángulo de giro entre las capas en un posible modelo no colineal debe ser bastante pequeño. Los intentos de ajuste de nuestros datos experimentales a temperatura ambiente mediante el método de Rietveld con los modelos A-D producen resultados bastante similares. En todos los casos, cualquier ángulo de giro por pequeño que este fuera empeora el ajuste, obteniéndose el mejor resultado de los datos con un modelo colineal.

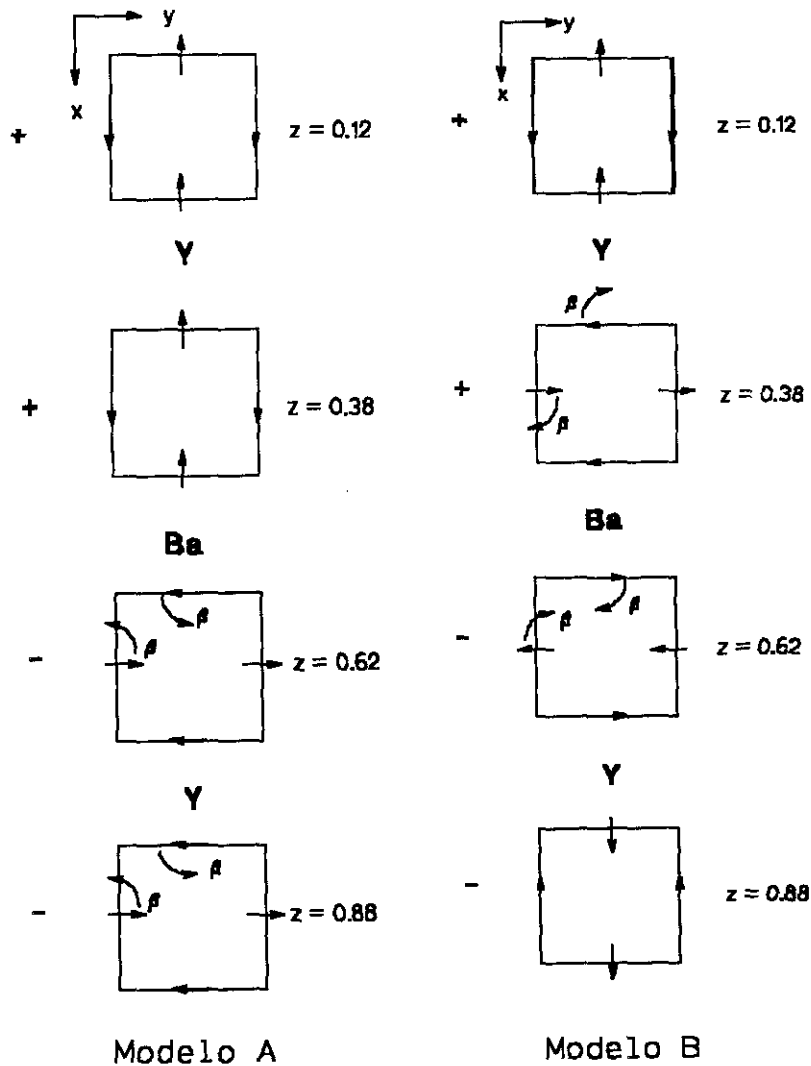


FIGURA II.3.36. Esquema de los diferentes modelos no colineales considerados: (a) Modelo A. La rotación entre los espines se realiza en capas separadas por iones ytrio para la secuencia I. (b) Modelo B. La rotación entre los espines se realiza en capas separadas por iones bario para la secuencia I.

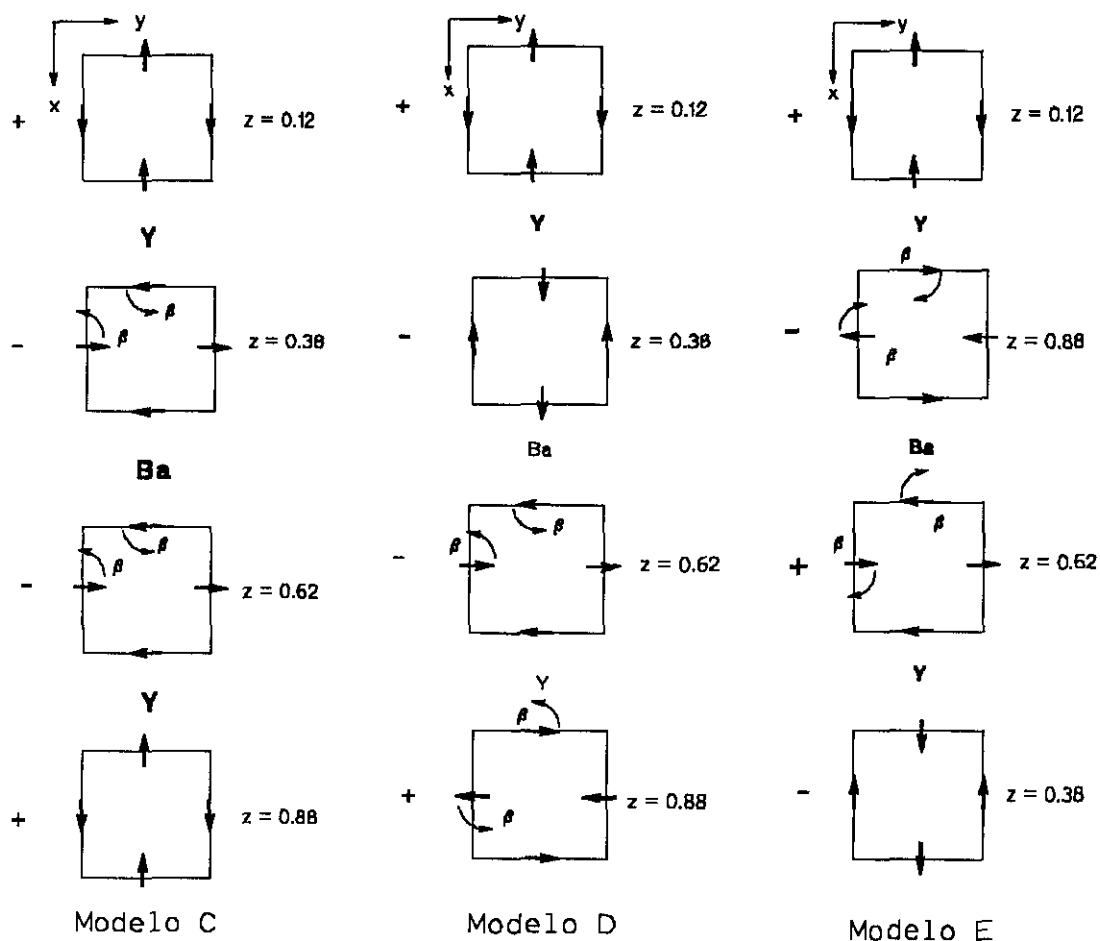


FIGURA II.3.36. (Continuación) (c) Modelo C. La rotación entre los espines se realiza en capas separadas por iones ytrio para la secuencia II. (d) Modelo D. La rotación entre los espines se realiza en capas separadas por iones bario para la secuencia II. (e) Modelo E. Todas las capas están rotadas una respecto a otras.

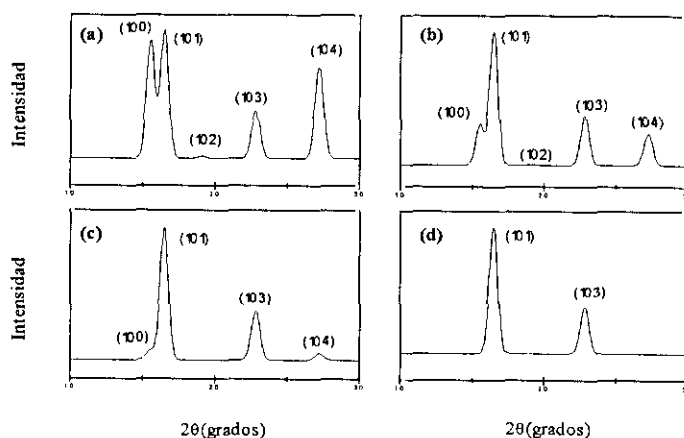


FIGURA II.3.37. Diagrama de difracción de neutrones donde sólo se tienen en cuenta las reflexiones magnéticas para el modelo A. $|\beta| = 0^\circ$ (a), $|\beta| = 30^\circ$ (b), $|\beta| = 60^\circ$ (c) y $|\beta| = 90^\circ$ situación colineal (d).

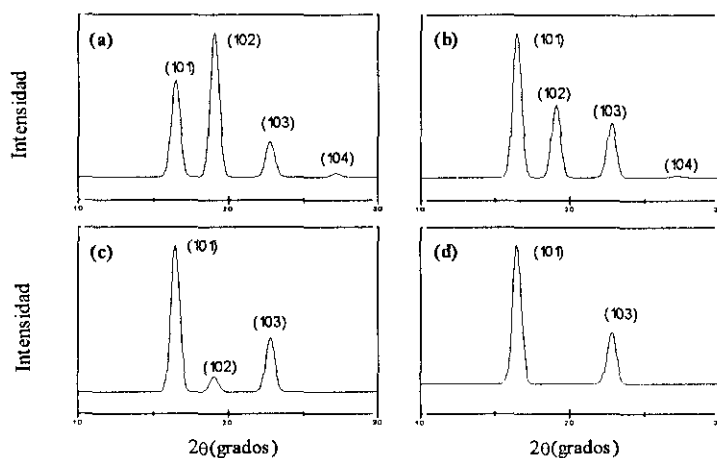


FIGURA II.3.38. Diagrama de difracción de neutrones donde sólo se tienen en cuenta las reflexiones magnéticas para el modelo B. $|\beta| = 0^\circ$ (a), $|\beta| = 30^\circ$ (b), $|\beta| = 60^\circ$ (c) y $|\beta| = 90^\circ$ situación colineal (d).

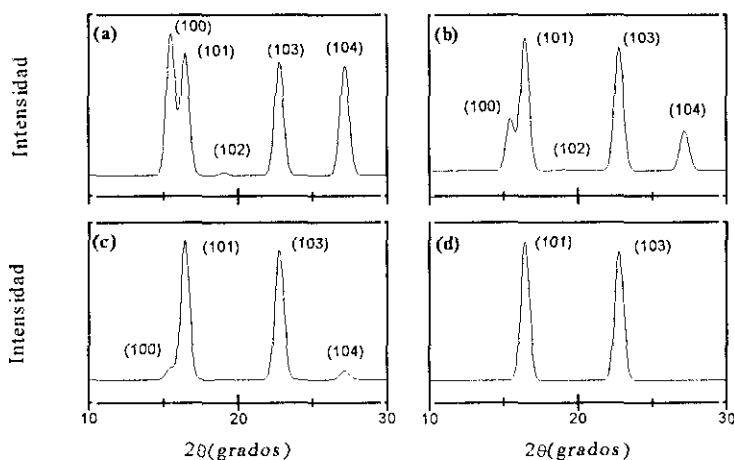


FIGURA II.3.39. Diagrama de difracción de neutrones donde sólo se tienen en cuenta las reflexiones magnéticas para el modelo C. $|\beta| = 0^\circ$ (a), $|\beta| = 30^\circ$ (b), $|\beta| = 60^\circ$ (c) y $|\beta| = 90^\circ$ situación colineal (d).

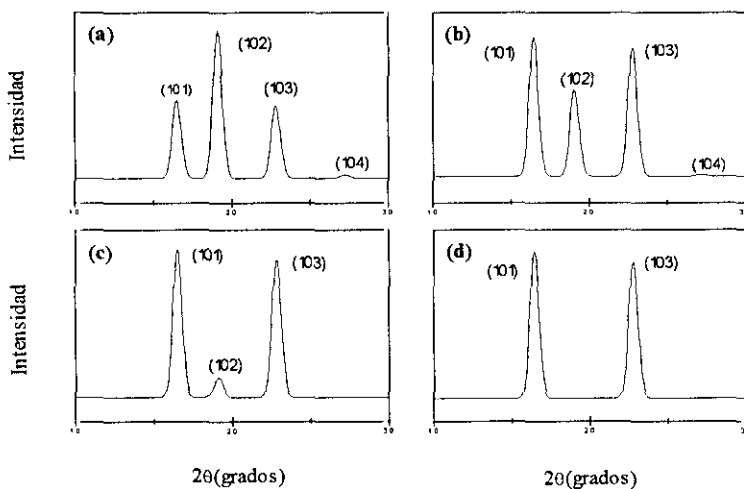


FIGURA II.3.40. Diagrama de difracción de neutrones donde sólo se tienen en cuenta las reflexiones magnéticas para el modelo D. $|\beta| = 0^\circ$ (a), $|\beta| = 30^\circ$ (b), $|\beta| = 60^\circ$ (c) y $|\beta| = 90^\circ$ situación colineal (d).

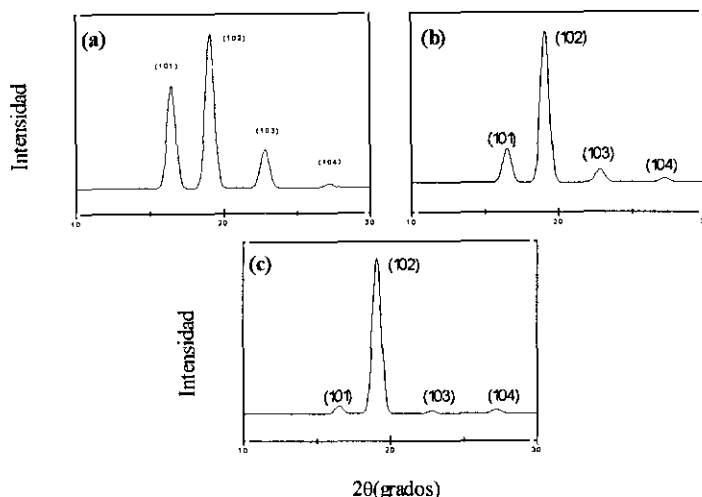


FIGURA II.3.41. Diagrama de difracción de neutrones donde sólo se tienen en cuenta las reflexiones magnéticas para el modelo E. $|\beta| = 0^\circ$ (a), $|\beta| = 30^\circ$ (b) y $|\beta| = 60^\circ$ (c).

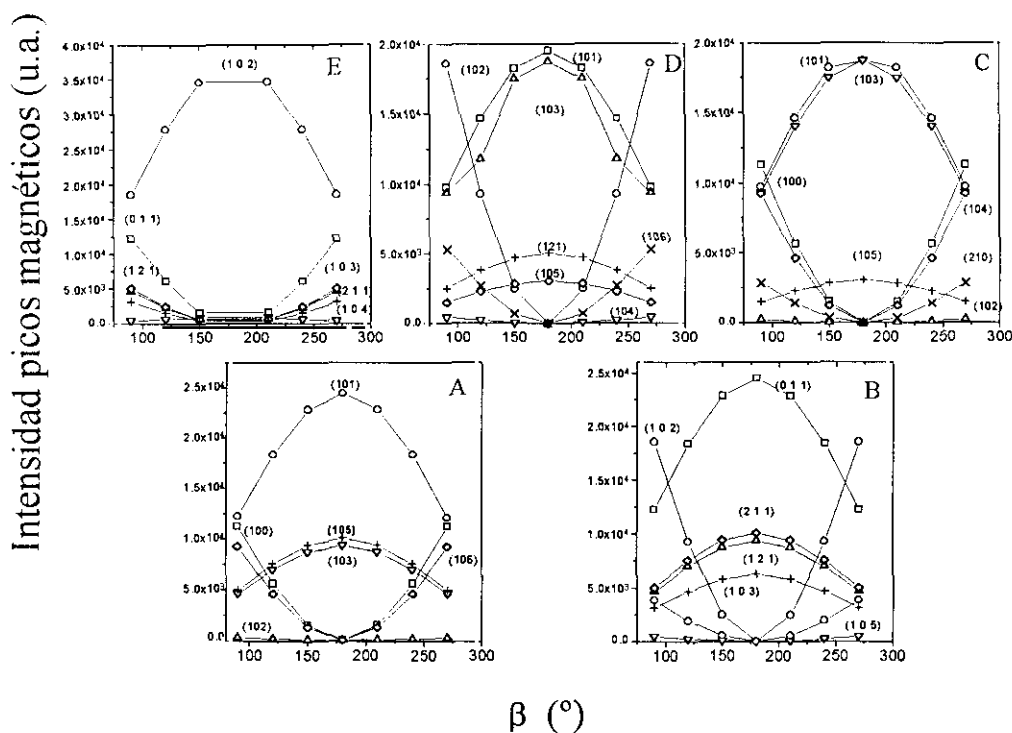


FIGURA II.3.42. Variación de las intensidades de las principales reflexiones magnéticas con β para los distintos modelos no colineales estudiados.

En los diagramas de difracción obtenidos a temperaturas inferiores a T_{N2} se observa un importante desdoblamiento de la reflexión magnética (101) de la fase AF1. La celdilla magnética de la nueva fase AF2 es similar a la de la fase antiferromagnética de alta temperatura AF1 pero con el parámetro c cuádruple $a_{m2} = a_{m1}$, $b_{m2} = b_{m1}$ y $c_{m2} = 4c_{m1} = 8c_n$.

De nuevo sólo aparecen reflexiones con $h_m + k_m$ y l_m impar por lo que el número de momentos magnéticos independientes se reduce a 8, pertenecientes a cuatro celdillas químicas a lo largo del eje c . Si se consideran ordenamientos de espines colineales manteniendo la interacción antiferromagnética en la celdilla cristalográfica existen cuatro modelos posibles, aunque sólo el modelo a (ver figura II.3.43.) conduce a un factor de acuerdo magnético aceptable. Algunos modelos que consideran tanto ordenamientos antiferromagnéticos como ferromagnéticos dan lugar también a factores de acuerdo magnéticos aceptables, no obstante presentan complicados ordenamientos magnéticos a lo largo del eje c que hacen que sean poco probables. En la figura II.3.43. se muestra un esquema de los diferentes modelos propuestos considerando un ordenamiento antiferromagnético en la celdilla cristalográfica para la estructura magnética a baja temperatura junto a los factores de acuerdo. El modelo más sencillo, AF2 (a), permite un mejor ajuste entre las intensidades observadas y calculadas. Asimismo este modelo es el que resulta más razonable a la vista de la estructura magnética que presenta esta fase a temperatura ambiente.

-	+	+	+
+	-	-	-
+	+	+	-
-	-	-	+
-	-	-	-
+	+	+	+
+	+	-	-
-	-	+	-
+	-	+	-
-	+	-	+
-	-	+	+
+	+	-	-
+	+	-	+
-	-	+	-
-	-	+	+
+	+	-	-

a b c d

FIGURA II.3.43. Modelos considerados para la estructura magnética de baja temperatura para la fase YBaCuFeO₅. Factores de acuerdo magnéticos obtenidos para cada uno de ellos: (a) $R_m = 0.123$ (b) $R_m = 0.438$ (c) $R_m = 0.689$ (d) $R_m = 0.485$.

En una celdilla cristalográfica unidad del modelo AF2 (a), que a partir de aquí se pasará a denominar solamente AF2, los momentos magnéticos siguen estando ordenados antiferromagnéticamente, pero la secuencia a lo largo del $[001]$ es más complicada que en la fase AF1. Una representación esquemática de ambas fases se muestra en la figura II.3.44. Si se denomina a la celdilla magnética de la fase AF1 A, entonces la celdilla unidad de la fase AF2 esta formada por la secuencia A A -A -A a lo largo del eje c . Los momentos magnéticos están otra vez en los planos (010) o (100) con valores absolutos de 2.48(6)MB a 8 K y 2.31(6)MB a 150 K. El ángulo con respecto al eje c es el mismo, dentro del error, que el determinado a temperatura ambiente para la fase AF1: $50(5)^\circ$ a 8 K y $56(5)^\circ$ a 150 K. Los factores de acuerdo son $R_m = 0.123$ a 8 K y $R_m = 0.0797$ a 150 K. En la figura II.5.45. se muestran los diagramas de difracción calculados y observados para la estructura magnética AF2 a ambas temperaturas.

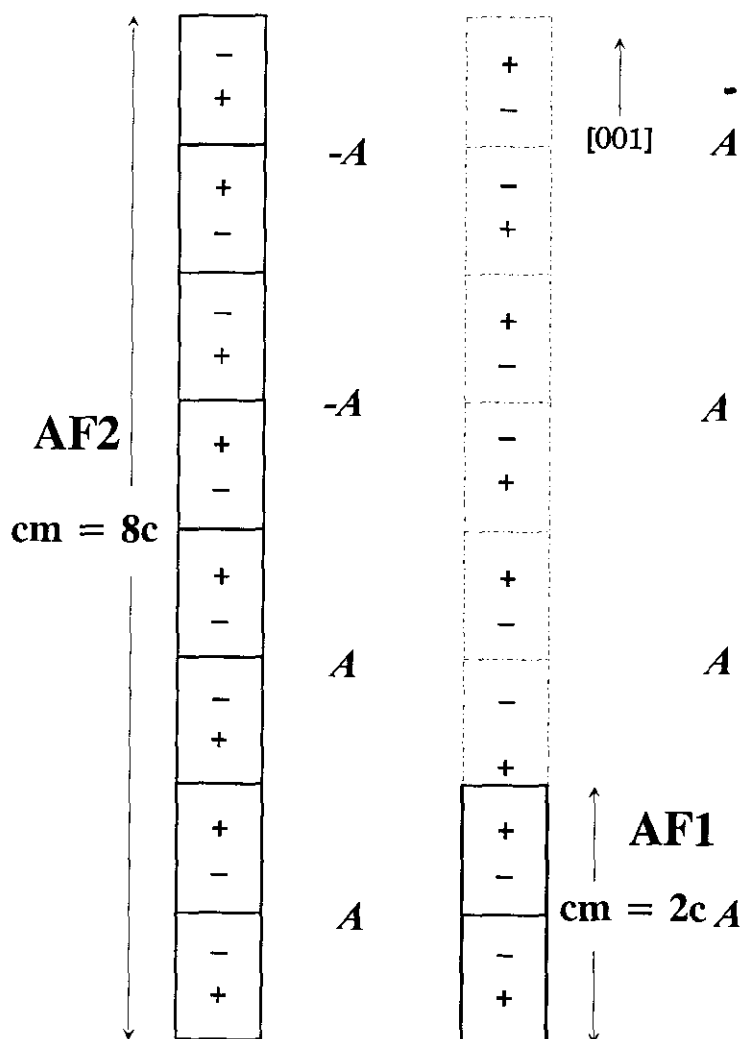


FIGURA II.3.44. Representación esquemática de la relación entre las estructuras magnéticas AF1 y AF2.

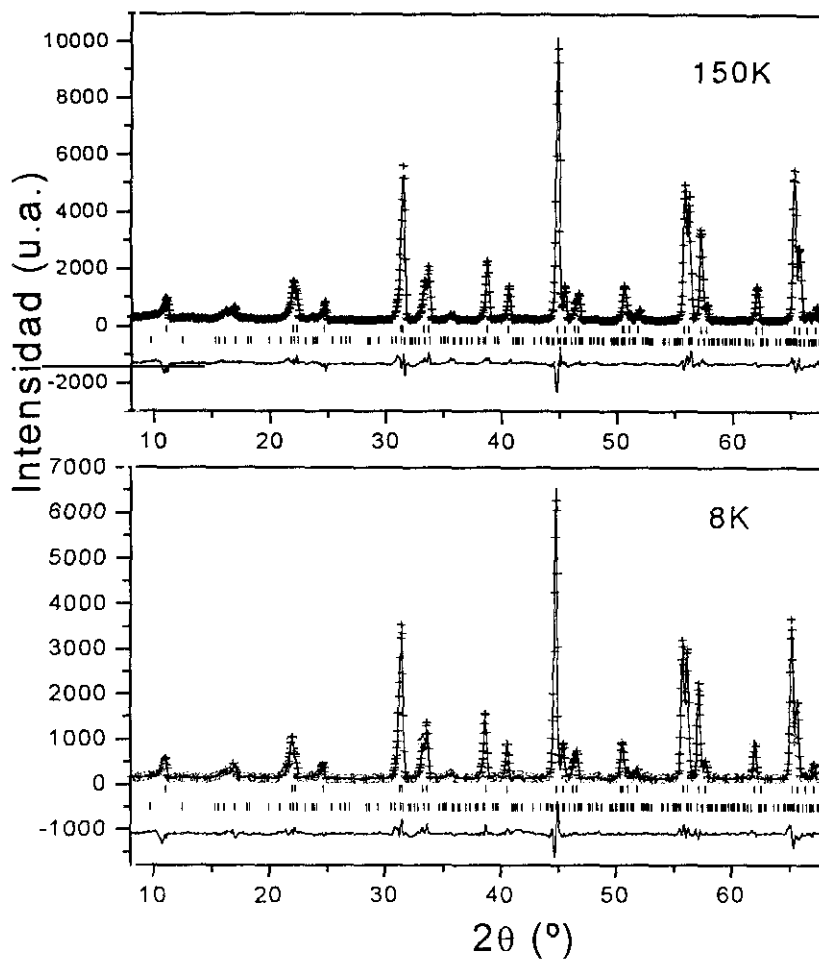


FIGURA II.3.45. Diagramas de difracción de neutrones experimental, calculado y diferencia para la fase YBaCuFeO₅ a 150K y 8K. Las líneas verticales representan las posiciones de las reflexiones permitidas para la estructura nuclear (fila superior) y para la estructura magnética (fila inferior).

El valor del momento magnético observado a 8 K para la fase YBaCuFeO₅ es menor del esperado para la media del momento del ion Fe³⁺ y el Cu²⁺ $\mu_{\text{ión}} = 3.08\text{MB}$. Esta disminución del momento puede deberse a la gran covalencia de los enlaces (Fe/Cu)-O, a efectos asociados a baja dimensionalidad [81] o deberse a un desorden magnético de algunos iones asociado con faltas de apilamiento en la periodicidad a lo largo del eje c como también ha sido propuesto para explicar el congelamiento de los momentos magnéticos en los YBa₂Cu₃O_{6+d} sustituidos con Fe³⁺ [82].

La aparición del segundo ordenamiento antiferromagnético podría deberse a la existencia de una distorsión ortorrómbica de la estructura cristalina asociada a la transición magnética. Sin embargo, esta transición estructural no se observa en los datos de difracción de neutrones ni en las medidas de capacidad calorífica a baja temperatura (ver

apartado III.4.3.3.). Tampoco aparecen en las medidas de calorimetría diferencial de barrido realizadas hasta nitrógeno líquido, por lo que esta hipótesis parece descartable.

El comportamiento del compuesto $YBaCuFeO_5$, a bajas temperaturas observado por otros autores [9,83] es bastante distinto al que presenta nuestra muestra. A temperaturas por debajo de T_{N2} Caignaert y col. [9], como ya se ha mencionado en el apartado II.1., encuentran una estructura magnética inconmensurable con un orden magnético de corto alcance. La intensidad de las reflexiones magnéticas disminuye mientras que a los lados de los picos magnéticos aparecen satélites que aumentan de intensidad conforme disminuye la temperatura. También aparece un pico muy pequeño con índices $(1/2, 1/2, 1)$ que correspondería a otro vector de propagación $k' = [1/2, 1/2, 0]$. Estos autores obtienen un vector de propagación $k = [1, 1, 0.212(3)]$ para el ordenamiento magnético inconmensurable y estiman una longitud de correlación de espín de unos 80 \AA . En la figura II.3.46. se presentan los diagramas de difracción de neutrones en polvo a diferentes temperaturas recogidos por estos autores donde se observa con bastante claridad la aparición de los satélites magnéticos. Los diagramas a bajas temperaturas son bastante diferentes, en lo referente a la parte magnética, de los obtenidos para la muestra YBCF-NH a 150 K y 8 K. La aparición de la fase magnética inconmensurable y las anomalías observadas en los picos magnéticos al bajar la temperatura por estos autores [9], puede deberse a un desorden de los momentos debidos a faltas de apilamiento a lo largo del eje c . De todas formas, a temperaturas suficientemente cercanas a 0 K, una estructura magnética inconmensurable para esta fase transitaría a una estructura conmensurable, ya que a 0 K, sólo son permitidos ordenamientos magnéticos inconmensurables para iones con estado magnético fundamental singlete, que no es el caso ni del cobre ni del hierro [84].

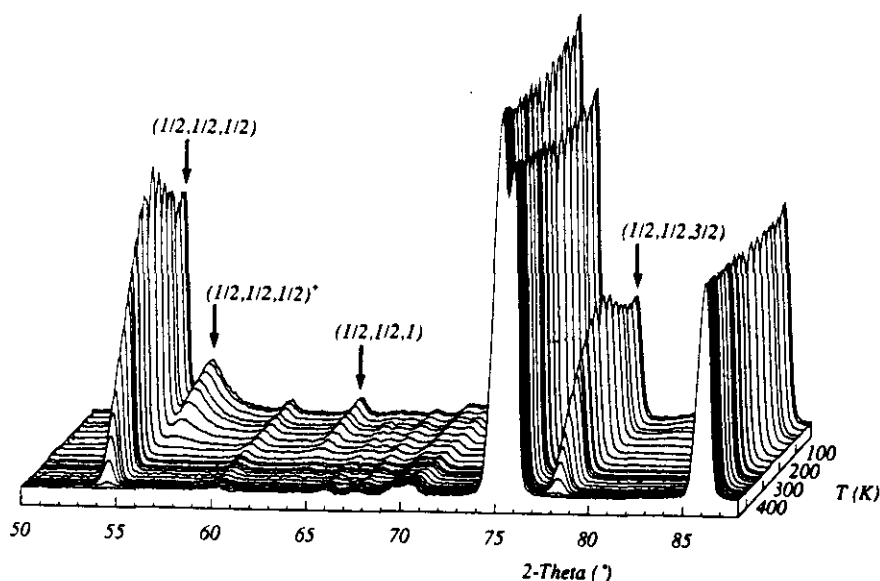


FIGURA II.3.46. Diagramas de difracción de neutrones obtenidos por Caignaert y col [9] de la fase $YBaCuFeO_5$, entre 8 y 450 K.

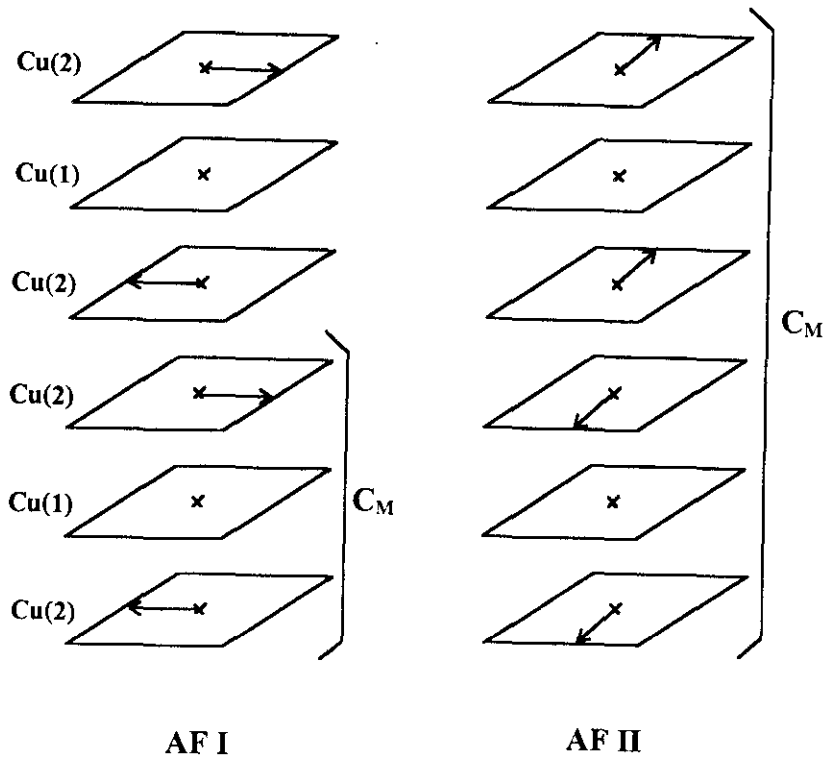


FIGURA II.3.47. Estructuras magnéticas AF I y AF II que presenta $YBa_2Cu_3O_{6+d}$ dopado con metales trivalentes o con la posición del bario parcialmente ocupada por un lantano.

El comportamiento del $YBaCuFeO_3$ es similar al encontrado en $YBa_2Cu_3O_{6+d}$ dopado con bajas concentraciones de metales trivalentes (Fe, Co, Al) [82,84-89] o con la posición del bario ocupada parcialmente por Ln^{3+} ($Ln =$ Lantano) [90,91]. Se produce una transición desde la fase magnética AF I (+/-) (donde / indica que el cobre situado en las cadenas no está ordenado magnéticamente) con parámetro magnético $c_m = c_n$ y vector de propagación $k_1 = [1/2, 1/2, 0]$, que es la que presenta el $YBa_2Cu_3O_{6+d}$ sin dopar [92,93], a una fase magnética AF II con vector de propagación $k_2 = [1/2, 1/2, 1/2]$ donde el parámetro c magnético se ha duplicado con respecto al nuclear (ver figura II.3.47). En ambas estructuras magnéticas AF I y AF II el Cu^{2+} situado en las capas de pirámides cuadradas está ordenado antiferromagnéticamente, como en el caso de la fase $YBaCuFeO_3$ de forma que se duplica tanto el parámetro a como el b . La diferencia entre ambas estructuras es la secuencia de ordenamiento a lo largo del eje c . En la fase AF I las capas de pirámides se ordenan antiferromagnéticamente entre sí (+/-) y en la fase AF II este ordenamiento es ferromagnético. El cambio de interacción magnética que se produce en la fase AF II ha sido atribuido al ordenamiento magnético del cobre situado en las cadenas del $YBa_2Cu_3O_{6+d}$ (ver figura II.1.2). Según se acople antiferromagnéticamente o ferromagnéticamente el cobre situado en las cadenas con el cobre que ocupa las capas de pirámides cuadradas serán posibles dos secuencias de ordenamiento magnético a lo largo del eje c : (+-+-+-) o (+++---) para la fase AF II. No se puede asegurar cual de las dos

Recientemente Brecht y col. [96] han comprobado en un estudio de difracción de neutrones sobre monocristal y medidas de resonancia de cuadrupolo magnético sobre un monocristal de $YBa_2Cu_3O_{6+d}$ dopado con Al^{3+} que no existen momentos magnéticos ordenados en la posición del cobre 1 (ver figura II.1.2.) para la fase AFII. La secuencia a lo largo del eje c sería (+/+--/-). Tanto en la fase $YBa_2Cu_3O_{6+d}$ dopada, como en el $YBaCuFeO_5$ se produce una transición entre dos estructuras antiferromagnéticas por un cambio en la secuencia de ordenamiento a lo largo del eje c.

Para bajas concentraciones de dopante paramagnético, Fe^{3+} o Co^{2+} se propone un comportamiento similar al encontrado en $YBa_2Cu_3O_{6+d}$ dopado con Al^{3+} , aunque las temperaturas a las que la fase AFII es estable son más altas [82,85,87] cuando el dopante es cobalto o hierro. En cambio para altas concentraciones de Fe y Co la fase magnética AFII se estabiliza en todo el rango de temperatura [86-88,97]. Existen bastantes discrepancias en la bibliografía respecto a la concentración de dopante a la que la fase AFII predomina [84-88]. Ello es debido a que estos ordenamientos magnéticos están muy influenciados por el proceso de síntesis. En el caso del hierro la temperatura de reordenamiento depende de su concentración; y del contenido de oxígeno extra del material [82,88]. Para la misma concentración de dopante se ha observado en muestras reducidas a altas temperaturas una secuencia de ordenamiento (+-+-) y un congelamiento de los espines del hierro a bajas temperaturas en torno a 30-60K. La temperatura de congelamiento T_f de los espines aumenta conforme se incrementa la concentración de Fe^{3+} en la estructura. En muestras reducidas a bajas temperaturas se observa un aumento del momento magnético en la posición de Cu(1) y un ordenamiento ferromagnético entre el Cu(1) y Cu(2) de la estructura (ver figura II.1.2.). Los distintos procesos de reducción del $YBa_2Cu_3O_{6+d}$ influyen en la formación de clusters del metal trivalente que dan lugar a los distintos comportamientos magnéticos observados en la bibliografía.

La fase magnética más estable a baja temperatura en el $YBaCuFeO_5$ se origina por un cambio en el ordenamiento magnético a lo largo del eje c, como ocurre para el $YBa_2Cu_3O_{6+d}$. Se produce un acoplamiento antiferromagnético entre dos cationes unidos por un oxígeno apical (en dos celdillas nucleares el acoplamiento es AF (-+-)), que produce un giro de la mitad de los espines (de A a -A). Este tipo de interacción ya se ha observado previamente en compuestos isoestructurales como $YBaCo_{2-x}Cu_xO_5$ ($0.3 < x < 0.75$) [17] y $YBaCoCu_{0.5}Fe_{0.5}O_5$ [18] donde $c_m = c_n$, y recientemente en la fase estequiométrica de praseodimio, $PrBaCuFeO_5$ [98] (capítulo IV). Como ya se ha mencionado anteriormente, en los datos de Caignaert y col. [9] también aparece una

reflexión magnética con índices $(1/2, 1/2, 1)$ al disminuir la temperatura que correspondería a una interacción AF (+-). En trabajos anteriores no se ha observado esta transición magnética en la fase de ytrio. Esto puede deberse a las diferencias en el proceso de síntesis, lo que puede dar lugar a diferentes “repartos” del cobre y el hierro, aunque manteniendo la simetría de la fase, que originen dominios en las capas de pirámides. Como ya se ha comentado, en $YBa_2Cu_3O_{6+d}$ dopado con hierro o cobalto [82,85,87] la síntesis a altas temperaturas en condiciones reductoras favorece la formación de clusters del metal trivalente [89], con los consiguientes cambios en las interacciones magnéticas. Cuando un ión Cu^{2+} y un Fe^{3+} ocupan dos pirámides unidas por el oxígeno apical, el solapamiento tiene lugar entre un orbital lleno d_{z^2} del Cu^{2+} y un orbital d_{z^2} semiocupado del Fe^{3+} . Cuando las dos pirámides estén ocupadas por iones Fe^{3+} el solapamiento tendrá lugar a través de dos orbitales d_{z^2} semilenos. En el primer caso el ordenamiento a lo largo del eje c será ferromagnético y en el segundo caso será antiferromagnético [41]. Por lo tanto, dependiendo de la distribución cationica existente en el material, predominará uno u otro acoplamiento magnético a lo largo del eje c .

La transición de la fase de alta temperatura a la de baja puede suceder a través de una estructura intermedia (transición de segundo orden) o a través de la coexistencia de las fases a alta y a baja temperatura (primer orden). En el caso del $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ dopado con metales trivalentes, la transición desde la fase AFI a la fase AFII se produce a través de dos transiciones continuas de segundo orden con una fase intermedia no colineal [96]. Este hecho ha sido comprobado mediante medidas de cuadrupolo de resonancia nuclear ya que las medidas de difracción de neutrones no permitían distinguir entre una coexistencia de las fases AFI y AFII en diferentes dominios de un monocristal inhomogeneo ó de una fase intermedia denominada “Turn Angle”. Mediante estas medidas [99] se ha detectado que el estado intermedio es una fase con una estructura de espines no colineal donde se produce una rotación gradual de los espines del Cu(2) (ver figura II.3.48.). Para la fase $YBaCuFeO_5$ no parece observarse coexistencia de las reflexiones magnéticas de las fases AF1 y AF2 por lo que en un principio se descartaría una transición de primer orden. Los datos de difracción de neutrones tomados a 200K, parecen apoyar más una transición de segundo orden con unas secuencias desconocidas de los espines a lo largo del eje c que pueden ser incluso inconmensurables. No es descartable la existencia de una fase intermedia no colineal a través de la cual se produzca una transición continua como se muestra en la figura II.3.49. similar a la que presenta el $YBa_2Cu_3O_{6+d}$ dopado. Existiría una transición continua debida a un giro de 90° de los espines de los dos bloques que contienen cada uno dos celdillas magnéticas de la fase AF1 en direcciones opuesta. Esta transición de fase es razonable desde el punto de vista físico, ya que no introduce

una transición continua debida a un giro de 90° de los espines de los dos bloques que contienen cada uno dos celdillas magnéticas de la fase AF I en direcciones opuesta. Esta transición de fase es razonable desde el punto de vista físico, ya que no introduce cualitativamente nuevos grados de libertad. Todo esto, podría explicar que esta transición esté solapada en las medidas de capacidad calorífica y no se observe ningún pico correspondiente a la segunda transición magnética. La fase de baja temperatura presenta una celdilla magnética con un parámetro $c_M \sim 60\text{\AA}$, por lo tanto, muy sensible a las faltas de apilamiento a lo largo de la dirección $[001]$ y en consecuencia la longitud de correlación podría alcanzar un punto crítico al aumentar la temperatura que indujera la transición a la estructura magnética observada a temperatura ambiente. Un estudio más sofisticado requeriría de un monocristal de tamaño adecuado. No obstante, no se ha obtenido ningún monocristal de suficiente tamaño para realizar difracción de neutrones. El tercer máximo que aparece en las medidas de susceptibilidad a unos 20K (apartado II.3.3.1.) del YBaCuFeO_5 puede deberse a una impureza con una transición antiferromagnética a esta temperatura o a una posible reorientación de los espines de los iones 3d que no se pudiera detectar con los datos de difracción de neutrones de los que se han dispuesto.

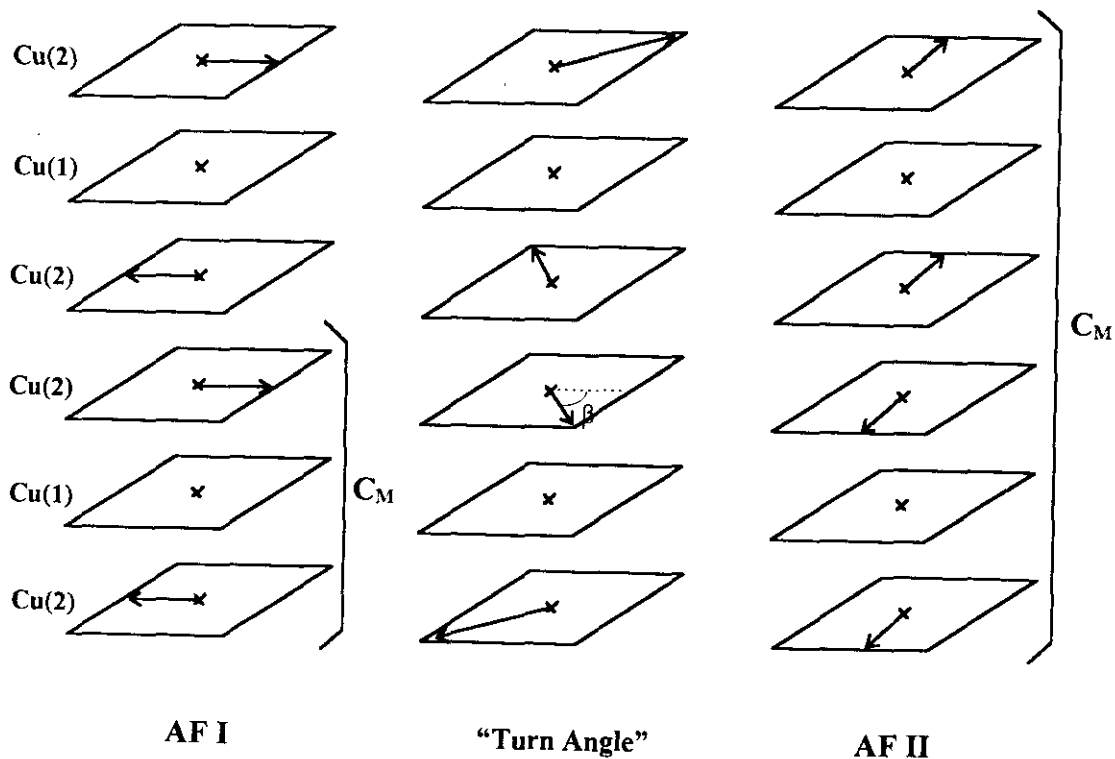


FIGURA II.3.48. Esquema de la fase intermedia no colineal ("Turn Angle") para el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+d}$ dopado.

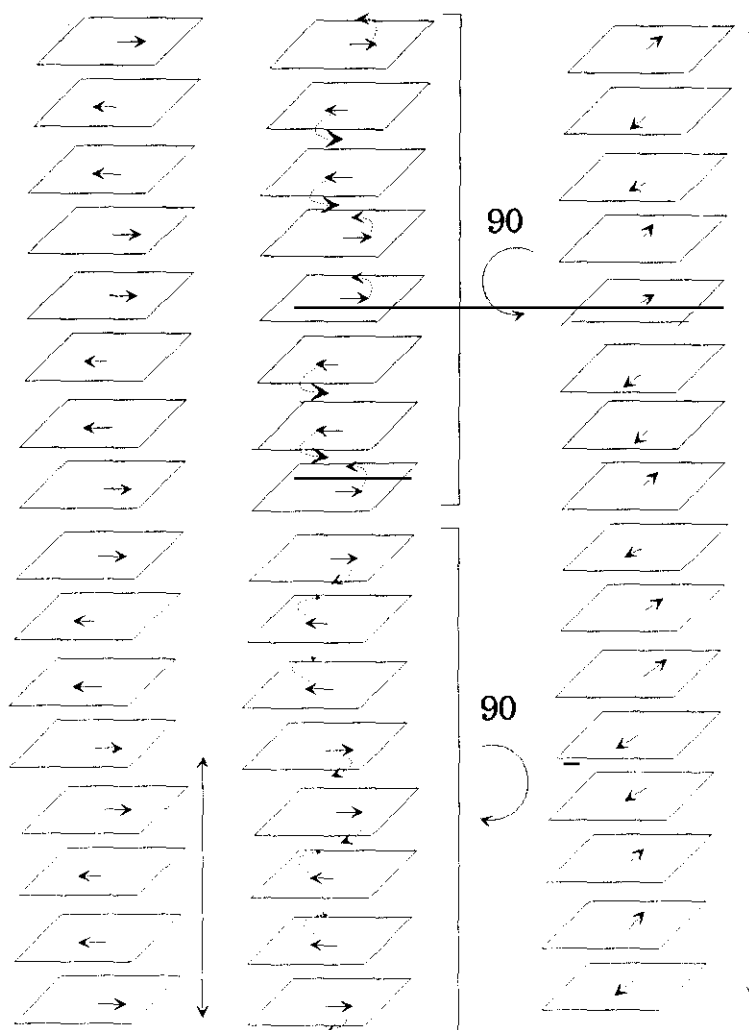


FIGURA II.3.49. Hipotética fase no colineal a través de la cual se produciría la transición magnética desde la estructura AF1 a la AF2 para la fase YBaCuFeO_5 .

II.4. YBaCuFeO_5 : RECAPITULACIÓN.

En este capítulo se ha pretendido dar una nueva y más completa visión del comportamiento tan complejo que desde el punto de vista magnético presenta la fase YBaCuFeO_5 . Así como elucidar algunos puntos oscuros que todavía quedaban sobre su estructura nuclear.

El reparto al azar del cobre y el hierro en las capas de pirámides que presenta el queda confirmado por las medidas de difracción de neutrones y los diagramas de electrones de haz convergente realizados. La fase presenta simetría tetragonal y G.E. $P4/mmm$ tanto en la estructura promedio como a nivel local.

El comportamiento magnético que muestra la fase es complicado con dos ordenamientos antiferromagnéticos AF1 y AF2 cuyas respectivas temperaturas de Néel son $T_{N1} \approx 475$ K y $T_{N2} \approx 240$ K. La fase también presenta una transición metamagnética a temperaturas inferiores a T_{N2} desde la estructura magnética estable a baja temperatura AF2 al ordenamiento antiferromagnético AF1. El YBaCuFeO₅ presenta interacciones magnéticas de carácter local a temperaturas superiores a T_{N1} , por lo que el incremento de entropía asociada al primer ordenamiento antiferromagnético es baja.

La estructura AF1 se diferencia de la AF2 en el tipo de ordenamiento magnético existente a lo largo del eje c. En ambas estructuras los espines de los iones Fe³⁺ y Cu²⁺ están ordenados antiferromagnéticamente dentro de las capas de pirámides. La celdilla magnética de la estructura AF1 es $a_{m1} = a_n(2)^{1/2}$, y $c_{m2} = 2c_n$. La celdilla magnética de la estructura AF2 cuadruplica el parámetro c de la celdilla magnética AF1 $a_{m2} = a_{m1}$, $b_{m2} = b_{m1}$ y $c_{m2} = 4c_{m1} = 8c_n$. La transición entre ambas estructuras se produce por un giro de la mitad de los espines de A a -A (considerando A la celdilla magnética de la estructura AF1). Para la estructura AF2 tendríamos una secuencia a lo largo del eje c A A -A -A. La transición magnética desde AF1 a AF2 no implica un aumento sustancial del orden existente en la estructura, por lo que el ordenamiento AF2 está solapado en las medidas de capacidad calorífica.

Por último, se puede destacar que el comportamiento magnético de esta fase tanto a nivel macroscópico como local esta influenciada por el proceso de síntesis. La formación de *clusters* de cobre y/o hierro puede influir tanto en el tipo de ordenamiento magnético existente a lo largo del eje c y por lo tanto en la existencia o no de la segunda estructura antiferromagnética, como en la distribución de campos magnéticos locales detectados por espectroscopía Mössbauer.

II.5. BIBLIOGRAFÍA.

- [1] L.ER-Rakho, C.Michel, P.Lacorre, and B.Raveau, *J. Solid State Chem.*, **73**, 531 (1988).
- [2] M.K. Wu, J.R. Ashburn, C.J. Torng, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, Z.J.Huang, Y.Q. Wang y C.W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 908, (1987).
- [3] M.Pissas, C.Mitros, G.Kallias, V.Psycharis, A.Simopoulus, A.Kostikas and D.Niarchos, *Physica C*, **192**, 35 (1992).

- [4] A.W.Momburu, C.Christides, A.Lappas, K.Prassides, M.Pissas, C.Mitros, y D.Niarchos, *Inorg. Chem.*, **33**, 1255, (1994).
- [5] C.Meyer, F.Hartmann-Boutron, Y.Gros y P.Strobel, *Solid State Commun.*, **76**, 163, (1990).
- [6] M.Pissas, V.Psycharis, C.Mitros, G.Kallias, D.Niarchos, A.Koufoudakis, y A.Simopoulos, ICMAS-91, 263, (1991).
- [7] Y.K.Atanassova, V.N. Popov, G.G.Bogachev, M.N. Iliev, C.Mitros, V. Psycharis y M.Pissas, *Phys. Rev. B*, **47** n° 22, 15201 (1993).
- [8] J.T.Vaughey, *Proceedings of the International Electronic Ceramics Conferences*, Special Publication 804; National Institute of Standard and Technology; Whashington, DC, 419 (1991).
- [9] V.Caignaert, I.Mirebeau, F.Bouree.N.Nguyen, J-M. Grenèche. y B.Raveau *J. Solid State Chem.*, **114**, 24.(1995).
- [10] F.Hartmann-Boutron Hyp.Int.(Mössbauer Conference Budapest).
- [11] P.Karen, P.H.Andresen, y A.Kjekshus. *J. Solid. State Chem.*, **101**, 48, (1992).
- [12] L.Barbey, N.Nguyen, V.Caignaert, M.Herbieu y B.Raveau, *Mat. Res. Bull.* **27**, 295, (1992).
- [13] C.T. Lin, S.X.Li, W.Zhou, A.Mackenzie, W.Y.Liang, *Physica C*, **176**, 285 (1991).
- [14] Wuzong Zhou, *Chem. Mater.* **6**, 441, (1994).
- [15] W.Zhou, C.T.Lin, W.Y.Liang, *Adv. Mater.*, **5**, 735, (1994).
- [16] Q.Huang, P.Karen, V.L.Karen,A.Hjekshus, J.W.Lynn, A.D.Mighell, I.Natali Sora, N.Rosov, y A.Santoro, *J. Solid State Chem.*, **108**, 80, (1994).
- [17] L.Barbey, V.Caignaert, F.Studer, y B.Raveau. *J. Solid State Chem.*, **112**, 148, (1994).
- [18] L.Barbey, N.Nguyen, A.Ducouret, V.Caignaert, J.M.Grenèche y B.Raveau., *J. Solid State Chem.*, **115**, 520, (1995).
- [19] T.Reentschler, *J. Alloy Compd.*, **232**, 43, (1996).
- [20] T.Reentschler, *Thermochimica Acta*, **284**: 2, 367, (1996).
- [21] T.Reentschler y U. Sazama, *J. Therm. Anal.* **47**: 2, 349 (1996).
- [22] J.P.Chapman, J.P.Attfield, M.Molgg C.M.Friend y T.P.Beales, *Angew. Chem. Int. Edit Engl.*, **35** n° 21, 2482, (1996).
- [23] T.P.Beales, M.Molgg, J.Hutson, C.M.Friend, *Phys. Status Solidi A-Applied Research*, **161**, n°1 271, (1997).
- [24] C.Martin, A.Maignan, D.Pelloquin, N.Nguyen, y B.Raveau, *Appl. Phys. Lett.*, **71** (10), 1421, (1997).

- [25] J.Rodríguez Carvajal “ FULLPROF: A program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis”. Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the International Union of Crystallography, p 127 Toulouse, Francia (1990).
- [26] GSAS. A.C.Larson, y R.B. Von Dreele, LANSCE, MS-H805, Los Alamos National Laboratory (1994).
- [27] F.Fernandez, Tesis Doctoral, Universidad Complutense, Madrid (1990).
- [28] R.Burriel, Tesis doctoral.Universidad de Zaragoza (1979).
- [29] J.D.Tornero y A.H.Bravo, *Solid State Commun.*, **61**, 303, (1987).
- [30] Y.Maeno, T.Tomita, M.Kyogoku, S.Awaji, Y.Aoki, K.Hoshino, A.Minami y F.Fuhita, *Nature*, **328**, 512, (1987).
- [31] P.Bordet, J.L.Hodeau, P.Strobel, M.Marezio, y A.Santoro, *Solid State Commun.*, **66**(4), 435, (1988).
- [32] A.H.Morrish “*The Physical Principles of Magnetism*” Ed.Krieger, Florida (1965).
- [33] J.M.Tranquada, A.H.Moudden, A.I. Goldman, P.Zolliker, D.E.Cox, G.Shirane, S.K.Sinha, D.Vaknin, D.C.Jonhston, M.S.Alvarez, A.J.Jacobson, J.T. Lewandowski y J.M. Newsam, *Phys. Rev. B*, **38**, 2477, (1988).
- [34] H.Brewer, E.J.Ansado, J.F.Carolan, A.C.D.Chaklader, W.N.Hardy, D.R.Harsman, M.E.Hayden, M.Ishikawa,N.Kaplan, R.Keitel, J.Kempton, R.F.Kiefl, W.J.Kossler, S.R. Kreitzman, A.Kulpa, Y.KunoG.m.Luke, H.Miyatake, K.Nagamine, Y.Nakazawa, N.Nishida, K.Nishiyama, S.Ohkuma, T.M.Riseman, G.Roehmaer, P.Shleger, D.Shimada C.E.Stronach, T.Takabatake, Y.J.Uemura, Y.Watanabe, D.L.Willians, T.Yamazaki y B.Yang. *Phys. Rev. Lett.*, **60**, 1073, (1988).
- [35] A.Aharony, R.J.Birgeneau, A.Coniglio, M.A. Kastner y H.E.Stanley. *Phys. Rev. Lett.*, **60** n°13, 1330, (1988) y referencias allí incluidas.
- [36] D.Vaknin, S.K.Sinha, D.E.Moncton,D.C.Johnston, J.M.Newsam,C.R.Sanfinya y H.E.King, Jr., *Phys. Rev. Lett.*, **58** n°26, 2802, (1987).
- [37] G.Le Flem, G.Demazeau,y P.Hagenmuller, *J. Solid State Chem.*, **44**, 82, (1982).
- [38] J.Fava, M.Danot, N.T.Dinh, A.Daoudi, G. Le.Flem, y P.B. Fabritchnyi, *Sol. State.Commun.*, **22**, 733, (1977).
- [39] S.M.Kauzlarich, J.F.Ellena, P.D.Stupik, W.M. Reiff y A.Averill, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 4561, (1987).
- [40] G.Shirane, Y.Endoh, R.J.Birgeneau, M.A.Kastner, Y.Hidaka, M.Oda, M.Suzuki y T.Murakami, *Phys. Rev. Lett.*, **59** n°14, 1613, (1987).
- [41] Goodenough “*Magnetism and the Chemical Bond*” Ed.Interscience, New York-London (1963).
- [42] Y.Takano, T. Okada, S. Nakagawa, H.Suzuki, T. Matsumoto, S. Noro, y T. Yamadaya, *Mat. Res. Bull.*, **30** (7), 789, (1995).

- [43] R.Genoul, C.Michel, N.Nguyen, M.Hervieu, y B.Raveau, *J. Solid State Chem.* **115**, 469, (1995).
- [44] I.S.Lyybutin, V.G.Terziev, T.V.Dmitreva, S.V.Luchko, y Ya.Shapiro, *Sol.State Commun.*, **86**, 651 (1993).
- [45] M.Pissas, G.Kallias, D.Niarchos, A.Simopoulos, N.Poulakis y E.Liarokapis. Comunicación privada.
- [46] M.Pissas, G.Kallias, D.Niarchos, A.Simopoulos y Kostikas, *Phys. Rev. B*, **46** n°21, 14119, (1992).
- [47] M.Pissas, G.Kallias, E.Moraitakis, D.Niarchos y A.Simopoulos, comunicación privada.
- [48] M.Pissas, C.Mitros, G.Kallias, D.Niarchos, A.Simopoulos, M.Abrashev, V.Hadjimitov y M.Iliev, *Phys. Rev. B*, **50** n°14, 10157, (1994).
- [49] J.S.Kim, J.Y.Lee, J.S.Swinnea, H.Steinink, W.M.Reiff, P.Lightfoot, S.Pei y J.D.Jorgensen, *J. Solid State Chem.*, **90**, 331, (1991).
- [50] M.Eibschütz, S.Strikman, y D.Treves, *Phys. Rev. B.*, **156** n°2, 156, (1968).
- [51] M.Date, *J. Magn. Magn. Mater.*, **90-91**, 1 (1990).
- [52] D.Ginoux y D.Schmitt, *J. Alloy Compd.*, **225**, 423 (1995).
- [53] D.Ginoux y D.Schmitt, *J. Magn. Magn. Mater.*, **100**, 99, (1991).
- [54] T.Kyomen, H.Tamura, M.Oguni, M.Itoh y K.Kitayama, *J. Phys-Condes. Mat.*, **9**, 1841, (1997).
- [55] C.P.Tavares, *Mater. Res. Bull.*, **20** n°8, 980, (1986).
- [56] R.Burriel, M.Castro y R.Saez-Puche, *Pure Appl.Chem.*, **67** n°11, 1825, (1995).
- [57] M.Föex, *Compt. Rend.*, **227**, 193, (1948).
- [58] Capponi, *Europhys. Lett.*, **12**, 1301 (1987).
- [59] K.Prassides. Comunicación privada.
- [60] A.Santoro, *Mater. Res. Bull.*, **22**, 1007 (1987).
- [61] V.Caignaert, N.Nguyen y B.Raveau, *Mater. Res. Bull.*, **25**, 199 (1990).
- [62] A.J.Salinas, Tesis Doctoral, Universidad Complutense, Madrid (1992).
- [63] W.T.Fu, D.J.W.Iido y R.B.Helmholdt, *Mater. Res. Bull.*, **27**, 287, (1992).
- [64] S.Dann, M.T.Weller y D.B.Curie, *J. Solid State Chem.*, **97**, 179, (1992).
- [65] Q.Huang, P.Karen, V.L.Karen, A.Kjekshus, J.W.Lynn, N.Rosov y A.Santoro, *Phys. Rev. B*, **45**, 9611, (1992).
- [66] J.Pannetier y P.Batail, *J. Solid State Chem.*, **39**, 15, (1981).
- [67] I.D.Brown y D.Altermatt, *Acta Crystallogr.*, **B41**, 244, (1985).
- [68] J.L.García Muñoz, J.Rodríguez Carvajal, X.Obradors, M.Vallet-Regí, J.Gonzalez-Calbet y E.García, *Phys. Lett. A*. **149**, 319, (1990).
- [69] H.P. Rooksby, *Acta Crystallogr.*, **1**, 226, (1948).
- [70] S.Greenwald, *Nature*, **168**, 379, (1951).

- [71] A.Santoro, "Chemistry of Superconductor Materials", 146, Ed. T.A. Vanderah, Noyes Publication, New Jersey, (1992).
- [72] "International Tables for X-Ray Crystallography", The International Union of Crystallography, Ed.Kluwer Academic Publisher, Dordrecht/ Boston/ London, (1989).
- [73] "Mössbauer Spectroscopy", Greenwood and Gibbs, Ed.Chapman y Hall, London (1971).
- [74] I.Felner, I.Knowik, U.Yaron, O.Cohen, E.R.Baumiminger, T.Kroener y G.Czjek, *Phys. Rev. B*, **48** n° 21, 16040, (1993).
- [75] A.Kryov, *Physica C*, **205**, 63, (1993).
- [76] J.B.Forsyth y M.J.Weels, *Acta Crystallogr.*, **12**, 412, (1959).
- [77] P.J.Brown, "Tables of magnetic form factors", ILL Tecnichal Report No.88BR04T, March (1988).
- [78] R.L.Martin y A.H.White, *Inorg. Chem.*, **6**, 712, (1967).
- [79] P. Gangulli, V.R.Marathe y S.Mitra, *Inorg. Chem.*, **14**, 970, (1975).
- [80] J.Rodriguez Carvajal, MAGCAL, (basado en el original de D.E.Cox), calculo de intensidades magnéticas (Formula general de Halpern-Johnson), Mayo 1996, (modificaciones 1988).
- [81] L.J. De Longh y A.P.Miedema *Adv. Phys.* **23**, 1, (1974).
- [82] I.Mirebeau, E.Stuard, V.Caignaert y F.Bouree, *Phys. Rev. B*, **50** n° 5, 3230, (1994).
- [83] A.Mombru, K.Prassides, C.Christides, R.Erwin, M.Pissas, C.Mitros, y D.Niarchos, *J. Phys-Condens. Mat.*, **10** (6), 1247, (1998).
- [84] D.Ginoux, R.Lamaire y D.Paccard, *Phys. Lett.*, **41A** n°2, 187, (1972).
- [85] P.F.Micelli, J.M.Tarascon, P.Barboux, L.H.Greene, B.G.Bagley, G.w.Hull, M.Giroud, J.J.Rhyne y D.A.Newman, *Phys. Rev. B*, **39** n°16, 12375, (1989).
- [86] P.Zolliquer, D.E.Cox, J.M.Tranquada y G.Shirane, *Phys. Rev. B*, **38** n°10, 6575, (1988).
- [87] P.F.Micelli, J.M.Tarascon, P.Barboux, L.H.Greene, B.G.Bagley, D.A.Neuman, J.J.Rhyne, L.F. Schneemeyer y J.V.Waszcak, *Phys. Rev. B*, **38** n°13, 9209, (1988).
- [88] I.Mirebeau, C.Bellouard, M.Hennion V.Caignaert y E.Suard, *J. Appl. Phys.*, **73** n°10, 5689, (1993).
- [89] E.Brecht, W.WShmahl, H.Fuess, H.Casalta, P.Schleger, B.Lebech, N.H.Andersen y Th.Wolf, *Phys. Rev. B*, **52** n°13, 9601, (1995).
- [90] A.H.Moudden, G.Shirane, J.Tranquada, R.J.Birgeneau, Y.Endoh, K.Yamada, Y.Hikada y T.Murakami, *Phys. Rev. B*, **38** n°13, 8720, (1988).
- [91] J.W.Lynn, W.H.Li, H.A.Mook, B.C. Sales y Z.Fish, *Phys. Rev. Lett.*, **60** n°26, 2781, (1988).

- [92] W-h.Li, J.W.Lynn, H.A.Mook, B.C.Sales y Z.Fisk, *Phys. Rev. B*, **37** n°16, 9844, (1988).
- [93] J.M.Tranquada, A.H.Moudden, A.I.Goldman, P.Zolliker, D.E.Cox, G.Shirane, S.K.Sinha, D.Vaknin, D.C.Johnston, M.S.Alvarez y A.J.Jacobson, *Phys. Rev. B*, **38** n°4, 2477, (1988).
- [94] H.Kadowaki, M.Nishi Y.Yamada, H.Takeya, H.Takei, S.M.Shapiro y G.Shirane, *Phys. Rev. B*, **37** n°13, 7932, (1988).
- [95] S.Shamoto, M.Sato, J.M.Tranquada, B.J.Sterlieb y G.Shirane, *Phys. Rev. B*, **48** n°18, 13817, (1993).
- [96] E.Bretch, W.W.Schmahl, H.Fuess, S.Schmenn, H.Lütgermeier, N.H.Andersen, B.Lebech y T.H. Wolf, *Phys. Rev. B*, **56** n°2, 940, (1997).
- [97] D.Hechel, I.Nowick, E.R.Bauminger, y I.Felner, *Phys. Rev. B.*, **42** n°4, 2166, (1990).
- [98] M.Pissas, G.Kallias, V.Psycharis, H.Gamari-Seale, D.Niarchos, A.Simopoulos y R.Sonntang, *Phys. Rev. B.*, **55** n°1, 397, (1997).
- [99] N.H.Andersen y G.Uimin, *Phys. Rev. B.*, **56** n°17, 10840, (1997).

Capitulo III.

Dopado de la fase YBaCuFeO₅ con calcio

III.1. INTRODUCCIÓN.

Cuando se inició el presente trabajo todavía se consideraba que en la estructura de la fase YBaCuFeO₅ existía una separación efectiva entre el cobre y el hierro [1-4]. Por lo tanto, habría la posibilidad de conseguir superconductividad en los planos cobre-oxígeno. En numerosos compuestos como La₂CuO₄ o YBa₂Cu₃O₆, que presentan ordenamientos antiferromagnéticos con T_{Néel} elevadas (400-300 K) [5,6] similares a la de la fase YBaCuFeO₅ [2,3,7] se induce superconductividad por sustitución parcial de La por metales alcalinos o alcalinotérreos [8,9] (T_C ~ 40K) o de Y³⁺ por Ca²⁺ [10] (T_C ~ 50K) respectivamente. En nuestro caso el dopado de los planos CuO₂ se realizaría mediante la sustitución de ytrio por calcio manteniendo la estequiometría de oxígeno.

No obstante, como ya se ha estudiado extensamente en el capítulo II de la presente memoria, el compuesto YBaCuFeO₅ presenta una distribución al azar del cobre y el hierro dentro de las capas de pirámides cuadradas por lo que el primer objetivo al intentar dopar esta fase se vio frustrado. Cuando se sustituye parte del cobre por hierro en La_{2-x}M_xCuO₄ (M = Ca, Sr, Ba) [11], donde solo existe una posición cristalográfica para el cobre, las propiedades superconductoras se ven dramáticamente afectadas. En el caso del YBa₂Cu₃O_{6+δ} la influencia es menos acusada ya que puede llegar a un 10% de sustitución sin que la superconductividad desaparezca por completo debido a que esta fase presenta dos posiciones cristalográficas para el cobre [12].

Sin embargo debido al complejo comportamiento magnético de la fase YBaCuFeO₅, resulta interesante el estudio de la influencia del dopado con calcio. De este modo, si se mantiene la estequiometría en oxígeno, parte del cobre o del hierro, o ambos, se oxidarían con lo que podrían modificarse algunas de las interacciones magnéticas presentes en el material. Asimismo, las propiedades de transporte podrían cambiar al aumentar el número de huecos.

Por último, pueden inducirse cambios microestructurales asociados al dopado con calcio. Así en la fase YBa₂Cu₃O_{6+δ} estructuralmente relacionada con el YBaCuFeO₅, contenidos en calcio ≈ 0.3 conducen a la formación de la fase 124 (YBa₂Cu₄O₈) [13]. Por lo tanto si se consiguen niveles “elevados” de dopado en la estructura esto podría dar lugar a nuevas fases relacionadas estructuralmente con el YBaCuFeO₅.

Por todo lo expuesto anteriormente resulta interesante el estudio del dopado con calcio de la fase YBaCuFeO₅, desde el punto de vista de sus propiedades físicas, estructurales y microestructurales.

III.2. PARTE EXPERIMENTAL.

Las muestras fueron sintetizadas por el método de los nitratos (ver apartado II.2.) a partir de Fe metálico, CuO, Y(NO₃)₃·5H₂O, BaCO₃ y CaCO₃.

La composición química de las muestras ha sido analizada semicuantitativamente mediante el sistema de energía dispersiva (EDS ó EDX) en un microscopio JEOL JSM 6400 que opera entre 10-20 KV. Las muestras fueron dispersadas con n-butanol y recubiertas posteriormente con una película de oro. Se utilizaron portamuestras de grafito para evitar el solapamiento de la señal del cobre de la muestra con la del soporte. El estudio composicional a partir de las imágenes de electrones retrodispersados de las distintas fases presentes en las muestras con mayor contenido de calcio fueron realizadas en un microscopio de barrido electrónico (JEOL 840). Las muestras fueron analizadas en forma de pastilla con la superficie previamente pulida.

El análisis termogravimétrico se realizó en una atmósfera de argón comercial N50 (99.999% de riqueza) hasta 1173 K utilizando un aparato Perkin Elmer 3600 con una velocidad de calentamiento de 10°/min.

Se comprobó el carácter monofásico de las muestras mediante difracción de rayos-X en polvo con un difractómetro Siemens D-5000 utilizando radiación monocromática Cu (K_α). Las medidas de difracción de rayos-X llevadas a cabo a diferentes temperaturas se realizaron en una cámara de alta temperatura Anton Paar tipo HTK-10 con un termopar Pt/PtRh en el mismo difractómetro. La muestra se depositó en una lámina de platino y el tiempo de estabilización de la temperatura fue de 2 horas. El vacío con el que se trabajó fue de 10⁻⁴ atmósferas.

Los experimentos de difracción de neutrones en polvo a diferentes temperaturas fueron realizados en un difractómetro multidetector de polvo en el reactor DR3 del Laboratorio Nacional de Risø. Como portamuestra se utilizó un tubo de vanadio de 9mm de diámetro y 50mm de longitud. Se trabajó con neutrones de longitud de onda de 1.475 Å.

Los datos de difracción de rayos-X y neutrones fueron analizados mediante el programa FULLPROF [14].

Las medidas de susceptibilidad magnética fueron realizadas en un magnetómetro automático DMS 8 basado en el método de Faraday [15] con campos magnéticos de 5000 y 12000 Gauss y en un magnetómetro SQUID con un campo magnético de 1000 Gauss. Las medidas de susceptibilidad a temperaturas superiores fueron realizadas en el magnetómetro automático DMS-8 equipado con un horno GR1 de MACNICS [16].

Los espectros Mössbauer han sido registrados empleando un espectrómetro convencional que trabaja en modo de aceleración constante [17]. La fuente radiactiva es ^{52}Co en matriz de Rh. En los espectros recogidos a temperaturas superiores a la ambiente el portamuestras es de nitruro de boro, mientras que en los espectros obtenidos a bajas temperaturas el portamuestras es un bastidor de cobre con ventana de berilio.

La caracterización microestructural fue llevada a cabo mediante difracción de electrones en un microscopio JEOL 2000FX con una tensión de aceleración de 200 KV y posibilidad de inclinación del goniómetro de $\pm 45^\circ$.

III.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

III.3.1. SÍNTESIS.

A la vista de los resultados obtenidos en las diferentes síntesis realizadas para la obtención de la fase YBaCuFeO_5 (apartado II.3.1.), la preparación de los materiales parcialmente sustituidos por calcio $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{BaCuFeO}_{5-\delta}$ fue realizada mediante el método de los nitratos para facilitar el dopado de la fase.

Se intentó la sustitución por calcio para las composiciones $x = 0.1, 0.15, 0.2$ y 0.3 , pero sólo la muestra con $x=0.1$ es monofásica. En los diagramas de difracción de rayos-X de las muestras con $x>0.1$ se observa la aparición de una reflexión, no asignable a ninguna fase conocida que aumenta con el contenido en calcio. Así la introducción de calcio está limitada a un margen de composición bastante estrecho, en contra a lo que se observa en compuestos relacionados como el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ donde la sustitución de ytrio por calcio puede realizarse hasta $x\approx 0.3$ [10].

Las muestras fueron sintetizadas a 1273 K y a 1348 K. Para $x = 0.1$ no se observa diferencias notables en los diagramas de difracción de rayos-X entre las muestras sintetizadas a diferentes temperaturas. Las muestras con $x > 0.1$ no se obtienen monofásicas a alta temperatura, aunque sí se observa en los diagramas de difracción cambios que se estudiarán posteriormente en el apartado III.3.2.3.

En el presente capítulo se estudian diversos materiales dopados sintetizados en diferentes condiciones, que resumimos en la tabla III.3.1. Los tratamientos realizados a las muestras con composición $x=0.1$ estudiadas mediante difracción de neutrones se esquematizan a continuación:

a) La obtención de la muestra 01Ca-NH ($Y_{0.94(2)}Ca_{0.06(2)}BaCuFeO_{4.96(4)}$) se realizó mediante un primer tratamiento a 1223 K (24 h), empastillado del material y tratamiento a 1223 K (168 h), y un último empastillado del material y tratamiento a 1253 K (96 h). La muestra se enfrió lentamente en el horno.

b) 01Ca-NH2 tratada a 1273 K (72 h) y enfriada lentamente en el horno.

c) 01Ca-AR reducida en atmósfera de argón a 873 K durante 12 h.

d) 01Ca-NHV corresponde a la muestra 01Ca-NH tratada a 600 K (12 h) en vacío.

TABLA III.3.1. Condiciones de síntesis de las muestras $Y_{1-x}Ca_xBaCuFeO_5$.

MUESTRA	x	Temperatura (K)	Atmósfera	Método de síntesis
01Ca	0.1	1273 K	aire	templada
015Ca	0.1	1273 K	aire	templada
02Ca	0.2	1273 K	aire	templada
03Ca	0.3	1273 K	aire	templada
01Ca-AT	0.1	1323 K	aire	templada
015Ca-AT	0.1	1348 K	aire	templada
02Ca-AT	0.2	1348 K	aire	templada
03Ca-AT	0.3	1348 K	aire	templada
01Ca-O2	0.1	1273 K (24 h)	oxígeno	enfriada en el horno
015Ca-O2	0.15	1273 K (24 h)	oxígeno	enfriada en el horno
02Ca-O2	0.2	1273 K (24 h)	oxígeno	enfriada en el horno

III.3.2. CARACTERIZACIÓN PRELIMINAR.

III.3.2.1. Microanálisis químico.

La realización de microanálisis químico en un microscopio electrónico tiene como objetivo la identificación de las fases presente en los materiales estudiados y la determinación cualitativa de los elementos presentes en cada una de ellas; en el caso de que se disponga de patrones adecuados el análisis a escala microscópica puede ser incluso cuantitativo.

En nuestro caso, los análisis realizados son semicuantitativos y permiten conocer la concentración de elementos pesados ($Z > 11$) con una precisión entre 3 y el 5%.

Para la muestra 01Ca-NH el análisis del contenido en calcio da aproximadamente 2.5% lo que corresponde a una fase con estequiometría $Y_{0.93(5)}Ca_{0.07(5)}BaCuFeO_{5.6}$. Para la muestra 02Ca el contenido en calcio está en torno al ~4.4% lo que equivaldría a una estequiometría $Y_{0.83(5)}Ca_{0.17(5)}BaCuFeO_{5.8}$.



FIGURA III.3.1. Imagen de electrones retrodispersados correspondiente a la muestra 03Ca.

En la figura III.3.1., se presenta la imagen de electrones retrodispersados de la muestra con contenido en calcio $x = 0.3$ (03Ca). Con esta técnica obtenemos el contraste de composición química de la muestra estudiada. Como puede observarse, el material no es homogéneo ya que la imagen presenta diferentes tonalidades. Podemos distinguir claramente dos fases:

- Una fase más clara de color blanco.
- Una fase de color grisáceo claramente mayoritaria.

Las zonas oscuras (negras) que aparecen en la fotografía corresponden a poros.

En la figura III.3.2. se observa el espectro de emisión de rayos-X de la zona A (fase gris en la figura III.3.1.). Esta fase contiene Y-Ca-Ba-Cu-Fe y correspondería a la fase YBaCuFeO₃ dopada con calcio. La fase más clara de color blanco (zona B en la figura III.3.1.) sólo contiene Y-Ba-Ca-Fe, como se muestra en el espectro de la figura III.3.3. y no ha podido ser identificada.

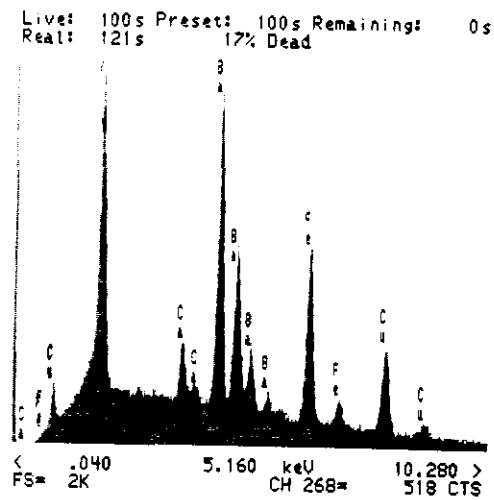


FIGURA III.3.2. Espectro de emisión de rayos-X de la "fase gris" de la muestra 03Ca.

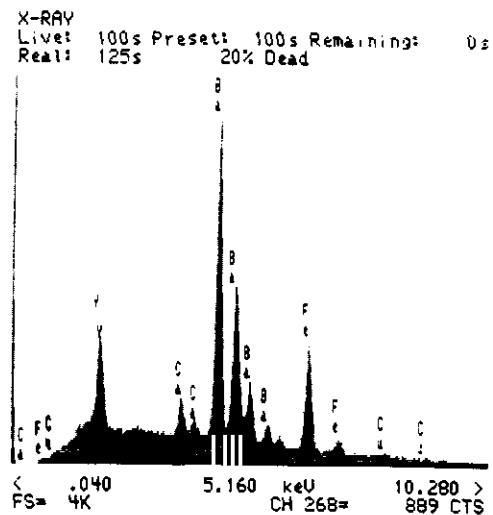


FIGURA III.3.3 Espectro de emisión de rayos-X de la "fase blanca" de la muestra 03Ca.

Por otra parte, las distintas tonalidades de gris en la figura III.3.1. se deben a variaciones en la concentración de calcio de la muestra. Por todo esto podemos afirmar que aunque se produce la sustitución parcial de ytrio por calcio en el YBaCuFeO₃, ésta no

es uniforme. Una situación similar ha sido observada en muestras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6-\delta}$ dopados con calcio y posteriormente reducidos en atmósfera de argón [13].

III.3.2.2. Análisis termogravimétrico.

La determinación del contenido de oxígeno extra de la muestra 01Ca-NH se realizó mediante ATG empleando una atmósfera de argón hasta 1073 K con una velocidad de barrido de $20^\circ/\text{minuto}$. En la figura III.3.4. se muestra el termograma obtenido; se observa una pérdida total de peso muy pequeña que correspondería a alrededor de 0.05 átomos de oxígeno por fórmula. Si consideramos que partimos de una muestra con exceso de oxígeno, el tratamiento en argón reduciría los iones hierro y cobre a sus estados de oxidación (III) y (II) respectivamente, al igual que habíamos considerado en el apartado II.3.2.1. para la fase YBaCuFeO_5 .

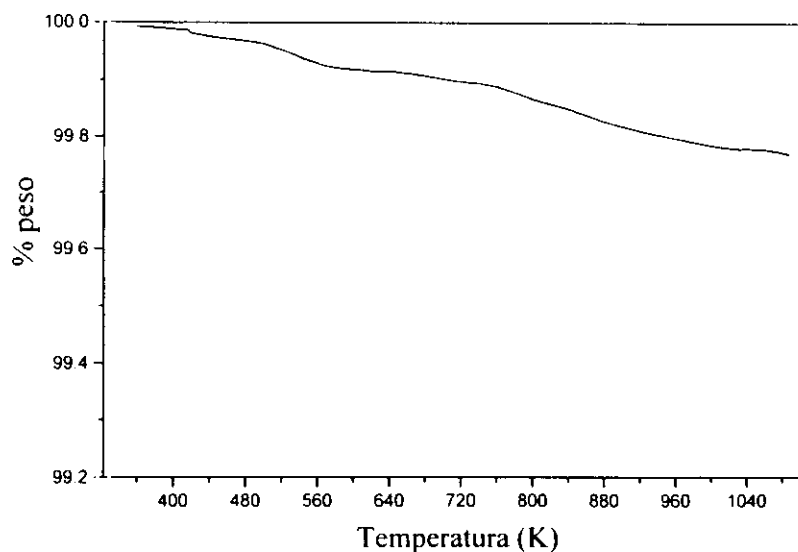


FIGURA III.3.4 Diagrama ATG en argón para la muestra 01CaNH.

El compuesto final que obtendríamos sería deficiente en oxígeno; con un defecto en oxígeno de $x/2$ donde x es la cantidad de calcio que se introduce en la estructura. En el termograma de la figura III.3.4., se observa que la pérdida de peso en esta muestra, aunque gradual se produce en dos pasos; una primera pérdida de 0.02 átomos de oxígeno entre 413 y 575 K seguida de un plató entre 575 y 673 K y una segunda pérdida de 0.03 átomos de oxígeno por fórmula entre 673 y 1023 K.

No obstante, como se verá posteriormente en el apartado de caracterización estructural, estas muestras inicialmente ya son deficientes en oxígeno. Por ello se intento

una determinación del contenido total de oxígeno de la muestra con $x=0.1$ por medio de medidas de descomposición térmica en una atmósfera (98% He, 2% H_2) más reductora que el argón puro. El calentamiento se realizó hasta 1173 K con una velocidad de barrido de $10^\circ/\text{min}$. La pérdida de peso total que se produce entre 633 y 1173 K es de 4.88%. Entre los productos de la descomposición se han identificado por difracción de rayos-X: Cu metálico, Y_2O_3 y CaO. Sin embargo el bario y el hierro no se han podido identificar ni en sus óxidos respectivos, ni en algún óxido mixto de ambos elementos. Suponiendo que el hierro y el bario hayan formado uno ó varios compuestos donde los estados de oxidación fuesen 3+ para el hierro y +2 para el bario, la pérdida de peso correspondería a un valor de $\delta = 0.19$ átomos de oxígeno por fórmula. Este valor de δ es muy alto si lo comparamos con el obtenido para la fase sin dopar (cero), y no concuerda con los datos obtenidos mediante difracción de neutrones, por lo que el hierro debe haberse reducido más allá de Fe^{3+} aunque sea parcialmente. Por todo esto, este método no permite cuantificar el contenido total de oxígeno de estas muestras; para ello tendríamos que trabajar a temperaturas suficientemente altas, que aseguren la reducción total de los iones hierro hasta el metal. Esto no resulta factible con el equipo disponible.

III.3.2.3. Difracción de rayos-X.

Los diagrama de difracción de rayos-X de las muestras 01Ca-NH y 01Ca-AT aparecen en las figuras III.3.5. y III.3.6. Las muestras con contenidos en calcio mayores de 0.1 ya no son monofásicas, como se ha comentado previamente en el apartado de síntesis. Así, por ejemplo en la figura III.3.7 se recoge el diagrama de difracción de la muestra 02Ca-AT donde se observa claramente que la reflexión a 30.8° no corresponde a la fase $Y_{1-x}Ca_xBaCuFeO_{5-\delta}$. En todos los casos se procedió al ajuste de los datos experimentales con el modelo estructural correspondiente a la fase sin calcio $YBaCuFeO_5$ (apartado II.3.4.1.1.) con las posiciones correspondientes al ytrio compartidas por este metal y el calcio. La muestra con $x=0.1$ corresponde a una fase única de simetría tetragonal y parámetros reticulares $a = 3.8706(4) \text{ \AA}$ y $c = 7.6596(9) \text{ \AA}$. Un estudio estructural más profundo de esta muestra se realizó mediante difracción de neutrones.

En la tabla III.3.2. se recogen los parámetros obtenidos para las distintas muestras estudiadas y el contenido en calcio determinado mediante el ajuste de los datos de difracción de rayos-X. El límite de la disolución sólida $Y_{1-x}Ca_xBaCuFeO_{5-\delta}$ parece estar en torno a $x \approx 0.1$ ya que para valores de x mayores de 0.1 las muestras no son monofásicas. En estas últimas el contenido en calcio de la fase puede ser algo mayor de 0.1 llegando

hasta 0.13(4) en la muestra 03Ca-AT. Se ha podido refinar el contenido de calcio para las muestras no monofásicas debido a que las reflexiones que aparecen de la fase secundaria son escasas, muy poco intensas y no solapan con las reflexiones de la fase mayoritaria. Los parámetros reticulares disminuyen conforme aumenta el contenido de calcio en el material. Si consideramos que el radio iónico del Ca²⁺ en coordinación 8 ($r=1.12\text{\AA}$) es mayor que el del Y³⁺ ($r=1.019\text{\AA}$) [18] se debería esperar el efecto contrario, esto es, una expansión de la celda unidad. No obstante, si se mantiene la estequiometría en oxígeno la introducción de calcio en las estructura supondría la oxidación de parte del Cu²⁺ a Cu³⁺ y/o del Fe³⁺ a Fe⁴⁺, cationes de menor tamaño [18] por lo que contrarrestarían el efecto del mayor tamaño de calcio. Como se estudiará en el apartado III.3.4.1.1. estas fases son deficientes en oxígeno y por lo tanto la contracción de la estructura no puede ser debida a la presencia de Fe⁴⁺ y/o Cu³⁺.

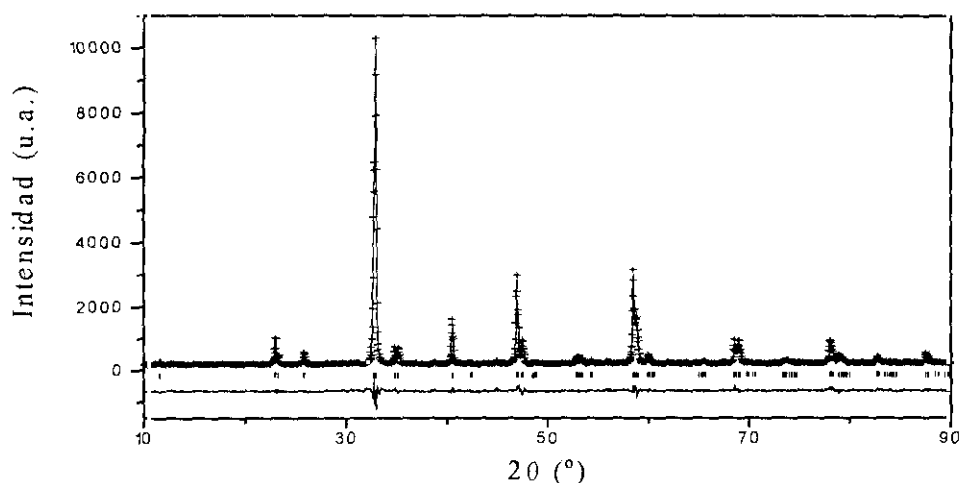


FIGURA III.3.5. Perfiles de difracción de rayos-X observado, calculado y su diferencia para la muestra 01CaNH. Las líneas verticales representan las posiciones de las reflexiones permitidas.

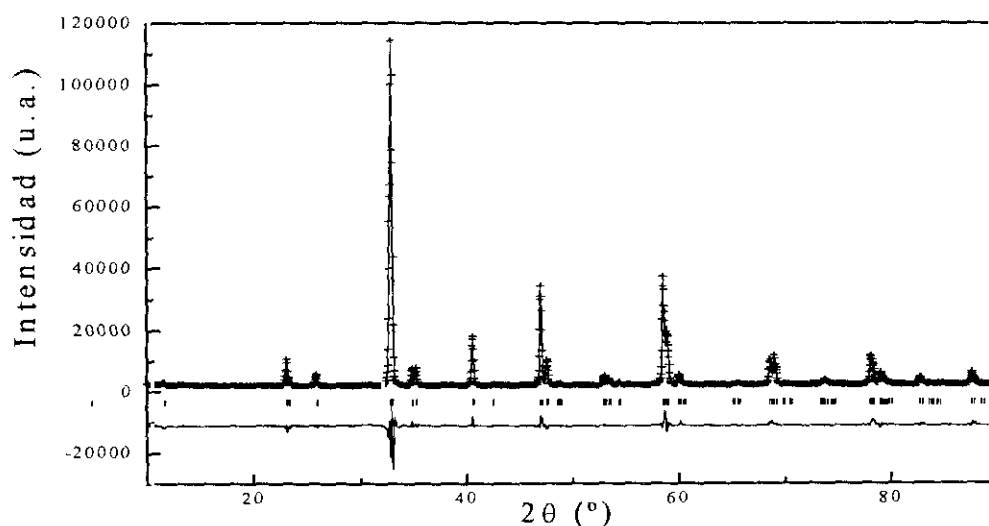


FIGURA III.3.6. Perfiles de difracción de rayos-X observado, calculado y su diferencia para la muestra 01Ca-AT. Las líneas verticales representan las posiciones de las reflexiones permitidas.

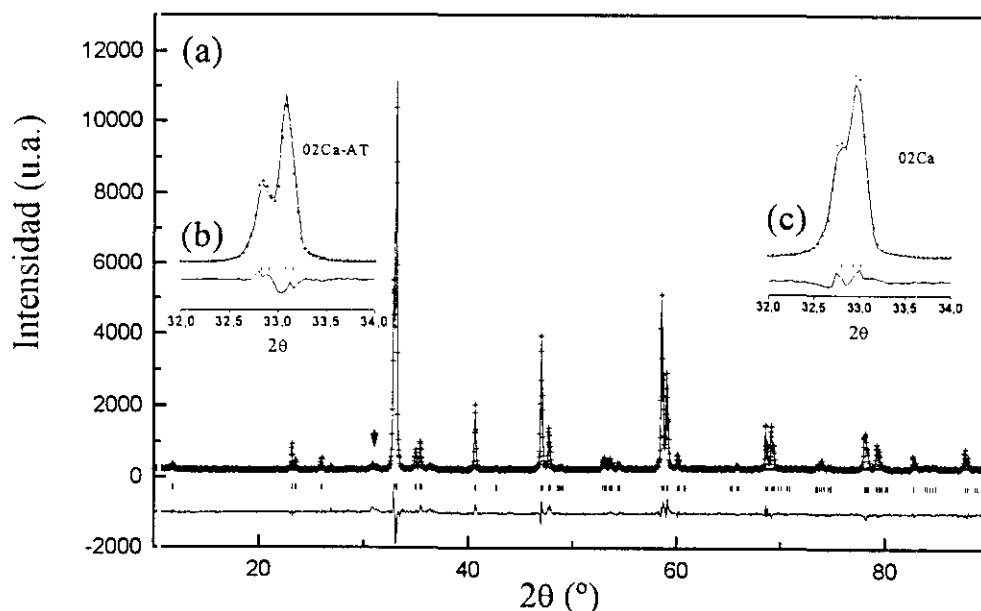


FIGURA III.3.7. Perfiles de difracción de rayos-X observado, calculado y diferencia por el método de Rietveld para la muestra 02Ca-AT(a). Se señala con una flecha la reflexión correspondiente a una fase secundaria. Se puede observar un desdoblamiento de la reflexión más intensa (c), que sin embargo no aparece en el diagrama de difracción de rayos-X de la muestra 02Ca (c), sintetizada a menor temperatura.

TABLA III.3.2. Parámetros reticulares, factores de acuerdo y composición refinada para las muestras con diferentes contenidos en calcio a diferentes temperaturas de síntesis.

Muestra	Composición refinada	a (Å)	c(Å)	V (Å ³)	R _{exp}	R _{wp}	R _B
01Ca-AT	Y _{0.954(9)} Ca _{0.046(9)} BaCuFeO _{5.5}	3.8697(2)	7.6546(5)	114.62(2)	0.0119	0.0473	0.0435
01CaNH	Y _{0.94(2)} Ca _{0.06(2)} BaCuFeO _{5.5}	3.8706(4)	7.6596(9)	115.07(4)	0.0366	0.0919	0.0467
015Ca	Y _{0.89(3)} Ca _{0.11(3)} BaCuFeO _{5.5}	3.8758(4)	7.6402(8)	114.76(4)	0.0241	0.0719	0.0541
015Ca-O	Y _{0.87(3)} Ca _{0.13(3)} BaCuFeO _{5.5}	3.8677(7)	7.644(1)	114.34(7)	0.0355	0.083	0.0543
02Ca	Y _{0.88(4)} Ca _{0.12(4)} BaCuFeO _{5.5}	3.8676(9)	7.640(2)	114.28(8)	0.0396	0.105	0.0528
0.2Ca-AT	Y _{0.88(4)} Ca _{0.12(2)} BaCuFeO _{5.5}	3.8762(3)	7.6400(7)	114.79(3)	0.0346	0.0934	0.0808
0.3Ca	Y _{0.88(4)} Ca _{0.12(4)} BaCuFeO _{5.5}	3.8684(8)	7.640(2)	114.32(8)	0.0361	0.0961	0.0421
0.3Ca-AT	Y _{0.87(4)} Ca _{0.13(4)} BaCuFeO _{5.5}	3.8751(4)	7.6387(8)	114.70(4)	0.0284	0.111	0.0533

En los diagramas de difracción de rayos-X de las muestras con mayor contenido nominal de calcio ($x \geq 0.2$) sintetizadas a 1348 K (02Ca-AT y 03Ca-AT) se observa un “desdoblamiento” de la reflexión de mayor intensidad que aparece a 32.5°. En un principio se atribuyó este hecho a una posible distorsión ortorrómbica de la estructura, que se descartó en base a los datos aportados por la microscopía electrónica (apartado III.3.4.1.2.). En realidad este “desdoblamiento” es una separación de las reflexiones (110) y (102), que en principio solapan, como se observa en el perfil de difracción experimental y calculado de la muestra 02Ca-AT (figura III.3.7. (b)). Esta “separación” está producida

por un aumento del parámetro a de la muestra 02Ca-AT (sintetizada a 1348 K), mientras que el parámetro c permanece casi constante. Esta variación en los parámetros de las muestras 02Ca-AT y 03Ca-AT respecto a las 02Ca y 03Ca no parece estar asociada a un contenido en calcio distinto ya que la composición obtenida en los refinamientos no varía significativamente en ningún caso. Al comparar los parámetros de las muestras 015Ca-AT y 015Ca-O2 se observa una variación opuesta al caso anterior. El parámetro a disminuye de 3.8751 Å (para la muestra 015Ca-AT) a 3.8677 Å (muestra 015Ca-O2) mientras que el parámetro c aumenta ligeramente de 7.6387(6) Å a 7.644(1) Å. El tratamiento en atmósfera oxidante de las muestras con mayor contenido en calcio produce el efecto contrario en la variación de los parámetros al que se observa al tratarlas a altas temperaturas (superior a 1273K). Por ello se puede considerar que el aumento de la temperatura de síntesis produce una pérdida de oxígeno en los materiales con mayor contenido en calcio que se refleja en un aumento del parámetro a . El tratamiento en atmósfera oxidante de estas muestras produce una recuperación del oxígeno perdido con la consiguiente disminución del parámetro a . Aunque los parámetros reticulares de las muestras 01Ca-NH y 01Ca-AT son muy similares, sí se observa pérdida de oxígeno en los ATG de la muestra 01Ca-NH (apartado III. 3.2.2.). Por lo tanto, las fases con contenido en calcio superior a 0.1 tiene mayor tendencia a perder oxígeno al aumentar la temperatura de síntesis que la fase $Y_{0.94(2)}Ca_{0.06(2)}BaCuFeO_{5.8}$. Así, todas las muestras dopadas con calcio pierden oxígeno en condiciones reductoras, hecho que no ocurría en la muestra sin dopar. Las condiciones en las que se produce esta reducción de las muestras están directamente relacionadas con el contenido en calcio. Pérdidas de oxígeno se producen en otros compuestos estructuralmente relacionados, como el $YBa_2Cu_3O_{6.8}$ dopados con calcio [19] y el $Y_{1-z}Ca_zSr_2Cu_{2.5}Fe_{0.5}O_{6+x}$. [20]; este último sistema las pérdidas de oxígeno aumentan con la concentración de calcio.

Por otra parte, los parámetros de la muestra 015Ca-O2 son similares a los de las muestras sintetizadas en aire (el parámetro c es ligeramente más grande). Por lo tanto, el tratamiento en atmósfera oxidante de las muestras sólo parece influir muy ligeramente en el parámetro c . Como se observa en la tabla III.3.2. el volumen de la celdilla se ve más afectado por la pérdida de oxígeno que por la simple sustitución de ytrio por calcio. Las variaciones de los parámetros de red se volverán a discutir en el apartado III.3.4.1.1. con los datos obtenidos del estudio de difracción de neutrones de alguna de estas muestras.

III.3.3. PROPIEDADES FÍSICAS.

III.3.3.1. Susceptibilidad magnética.

En la figura III.3.8. se representa la variación de la susceptibilidad magnética y de su inversa en función de la temperatura para las muestras YBCF-NH y 01Ca-NH. Como en el caso de la fase sin dopar se observa que no existe ninguna transición superconductor para $Y_{0.94(2)}Ca_{0.06(2)}BaCuFeO_{5.8}$ en todo el rango de temperatura estudiado (800-1.5 K), como es de esperar para un material donde coexisten hierro y cobre en los planos MO_2 . Si se ajusta a una ley de Curie-Weiss el tramo comprendido entre 800 K y 350 K, (temperatura en torno a la que se observa el primer máximo en la susceptibilidad), se obtiene una constante de Curie $C=4.76$ emuK/mol y una constante de Weiss de $\theta= -790$ K. Este valor de la constante de Curie sugiere que al igual que en YBaCuFeO₅, todo el hierro se encuentra en estado de oxidación +3 ($Fe^{3+} : 3d^5$) y todo el cobre como $Cu^{2+} (3d^9)$.

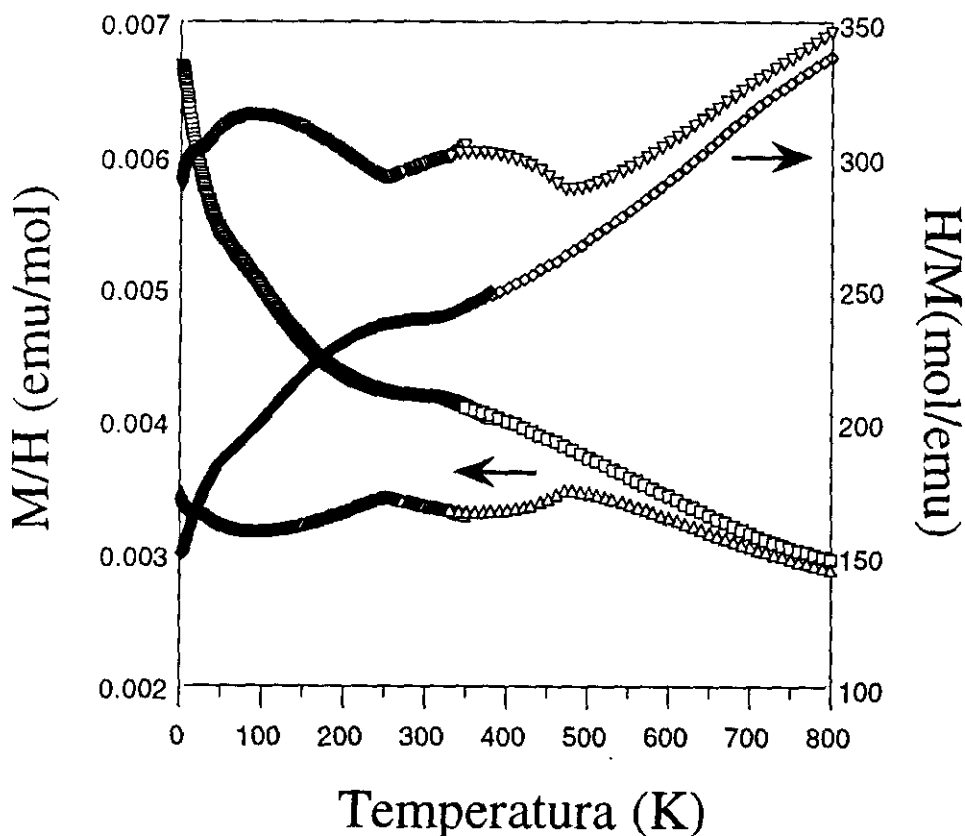


FIGURA III.3.8. Variación de la susceptibilidad magnética y de su inversa en función de la temperatura para las muestras YBCF-NH (Δ) y para la muestra 01Ca-NH (\square).

Un estudio detallado de los datos de la figura III.3.8. prueba la existencia de dos tramos rectos en el inverso de la susceptibilidad de la muestra 01Ca-NH. El valor de la constante de Weiss obtenida en el tramo de mayor temperatura sugiere la existencia de fuertes interacciones antiferromagnéticas de corto alcance en la subred del cobre y del hierro. No obstante, el valor de las constantes de Curie obtenidas en ambos tramos no concuerda con la introducción de 0.06 átomos de calcio por fórmula, aunque se mantuviera la estequiometría en oxígeno lo que no sucede como se verá en el análisis de los datos de difracción de neutrones (apartado III.3.4.1.1.), tan sólo un 6 % del total de los cationes de transición presentes en la fase aumentarían su estado de oxidación. El primer máximo muy ancho aparece en torno a 325 K (figura III.3.8.). Esta transición tiene lugar a una temperatura 150 grados inferior a la primera transición magnética observada en el material sin dopar ($T_{N1} = 475$ K). A más baja temperatura, en torno a 100 K, se observa una segunda anomalía que puede estar asociada con la segunda transición AF encontrada en el YBaCuFeO_5 a $T_{N2} = 240$ K. En cambio, no se observa el tercer máximo que aparecía en la susceptibilidad magnética de la muestra sin dopar.

En la figura III.3.9., se representa la variación de χT frente a la temperatura para las muestras YBCF-NH y 01Ca-NH. Mientras que en el compuesto sin dopar las transiciones magnéticas corresponden a cambios de pendiente definidos, en la muestra 01Ca-NH la variación de χT es más suave. No obstante en ambos casos se observa el primer cambio de pendiente a temperaturas similares, lo que sugiere que en estos materiales aparecen interacciones antiferromagnéticas en el mismo rango de temperaturas; sin embargo, mientras que en el YBaCuFeO_5 estas interacciones tienen carácter tridimensional, en la muestra dopada con calcio son de carácter local como se deduce a partir de los datos de difracción de neutrones que se presenta en el apartado III.3.4.1.1. donde no se observan reflexiones de carácter magnético bien definidas a estas temperaturas. Pueden existir dominios ordenados antiferromagnéticamente en el plano si bien a lo largo del eje c , aunque exista un cierto orden, éste no es de largo alcance.

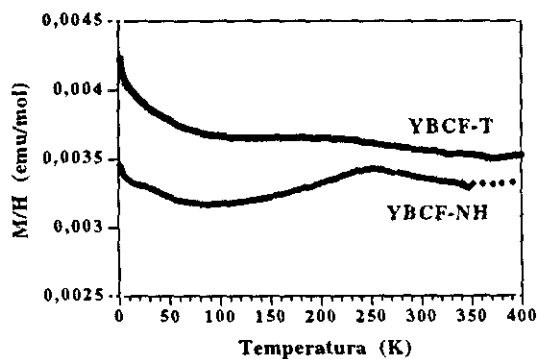


FIGURA III.3.9. Variación de χT con la temperatura para las muestras YBCF-NH y 01Ca-NH.

Dado que las medidas a alta temperatura se llevan a cabo en vacío y las muestras $Y_{1-x}Ca_xBaCuFeO_{5-\delta}$ pierden oxígeno en atmósferas reductoras, argón o vacío (apartado III.3.4.1.1.) el valor tan bajo de la constante de Curie (4.16 emu/Kmol) obtenido entre 700 y 550 K puede deberse a una pérdida de oxígeno a lo largo de la medida. Esto se observa más acusadamente en el cambio de pendiente de la susceptibilidad a partir de 700 K (figura III.3.8.). Por ello se repitieron las medidas de la susceptibilidad desde temperatura ambiente hasta 800 K en un susceptómetro trabajando en atmósfera de aire. Aún así, el valor de C obtenido, en el rango de temperaturas donde la susceptibilidad sigue un comportamiento lineal (600-400 K), aunque mayor, (4.5 emu/Kmol), todavía es ligeramente inferior al esperado suponiendo un comportamiento de iones libres para Fe^{3+} y Cu^{2+} [21]. Esta reducción del momento podría ser debida a la existencia de interacciones antiferromagnéticas, aunque esto es poco probable dadas las temperaturas tan altas a las que se realizó la medida. Una explicación más pausable podría ser la pérdida de oxígeno por parte de la muestra, lo que influya en las medidas.

Las muestras dopadas con calcio son deficientes en oxígeno, como ya se ha comentado en apartados anteriores. Por lo tanto, la disminución de la temperatura de orden magnético a largo alcance con respecto a la muestra sin dopar puede deberse a la existencia de vacantes de oxígeno en las capas MO_2 ($M=Fe$ o Cu). Estas vacantes suprimen el superintercambio M-O-M a través del oxígeno, lo que contribuiría a un desorden y fluctuación de las interacciones magnéticas existentes en algunas posiciones de los planos de pirámides cuadradas. Por ello, el ordenamiento tridimensional en la estructura se produciría a temperaturas inferiores. En general, el comportamiento magnético de estas fases $LnBaCuFeO_{5+\delta}$ (Ln =lantánido) es muy sensible al contenido de oxígeno. Tanto en los materiales deficientes en oxígeno (muestra 01Ca-NH) como en los compuestos que presentan un exceso de oxígeno, como se estudiará en el capítulo IV, las propiedades magnéticas son muy diferentes a las del arquetipo de la familia $YBaCuFeO_5$.

En la figura III.3.10. se presenta la variación de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura para las muestras 01Ca-NH (enfriada en el horno) y 01Ca-AR (reducida parcialmente en argón). Aunque las temperaturas a las que aparecen los máximos varían muy poco, el primer máximo parece estar mejor definido en la muestra tratada en argón. El intento de ajustar a una ley de Curie-Weiss en el rango de temperatura entre 335-400 K los datos de susceptibilidad de la muestra 01Ca-AR conduce a unos valores muy bajos de la constante de Curie (3.57 emuK/mol), por lo que en esta zona deben existir unas fuertes interacciones antiferromagnéticas de baja dimensionalidad. El hecho de que el tratamiento en argón no parezca afectar a las temperaturas de orden

puede ser debido bien a que el contenido de oxígeno varíe muy poco o bien a que la existencia de vacantes en los planos MO₂ tenga mayor influencia en la temperatura de orden que la mayor o menor concentración de éstas.

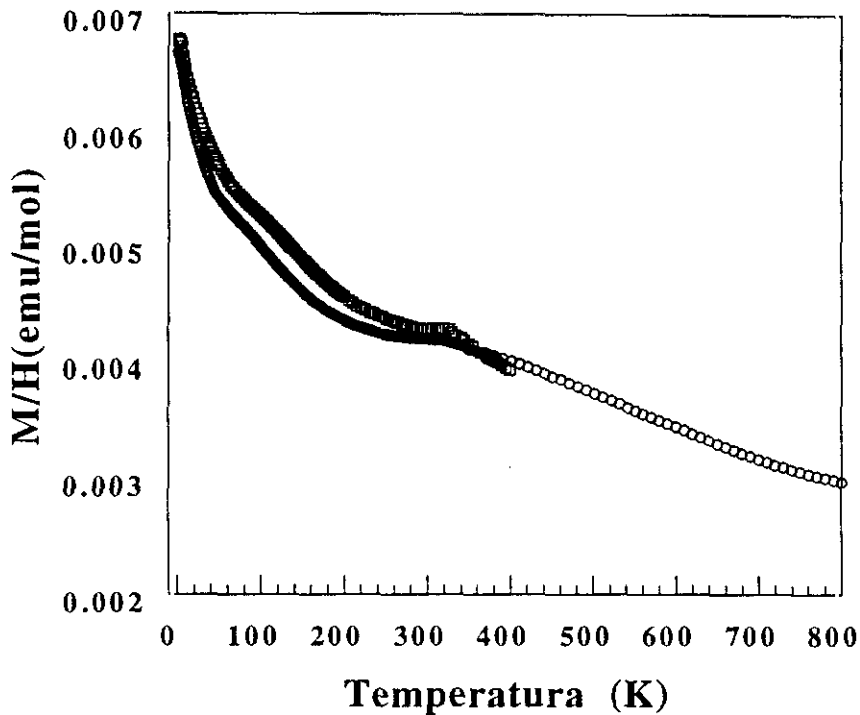


FIGURA III.3.10. Variación de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura para las muestras 01Ca-NH (□) y 01Ca-AR (○).

En la figura III.3.11. se observa la variación de la susceptibilidad magnética para las muestras con $x = 0.1$ de Ca tratadas a diferentes presiones de oxígeno (muestras 01Ca-NH, 01Ca-Ar, 01Ca-O₂ y 01Ca-NHV, ver condiciones de síntesis en la tabla III.3.1.). El comportamiento magnético es muy similar en todas ellas (la susceptibilidad varía ligeramente con la temperatura) lo que sugiere que todas las muestras presentan una deficiencia de oxígeno similar a la determinada por difracción de neutrones para la muestra 01Ca-NH (apartado III.3.4.1.1.).

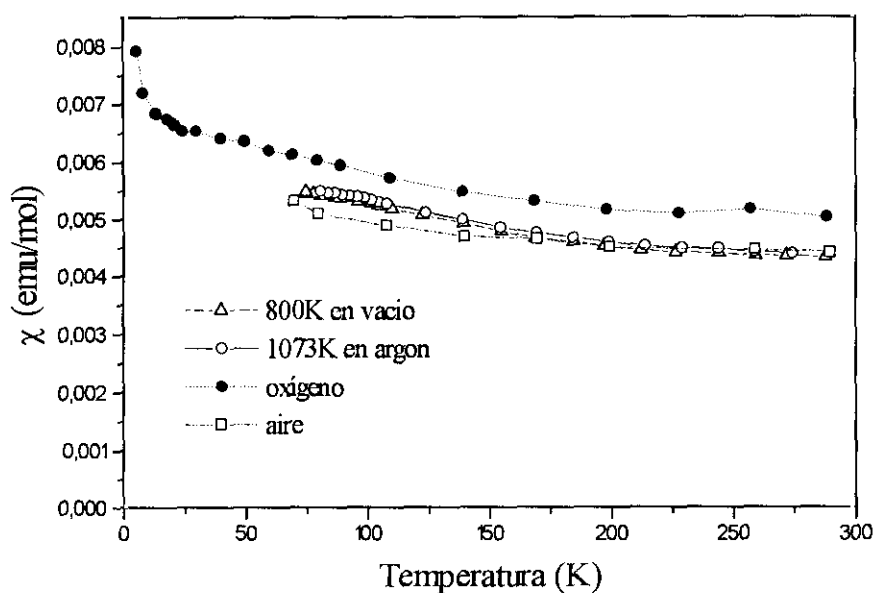


FIGURA III.3.11. Variación de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura para las muestras con contenido en calcio 0.1: 01Ca-NH (\square), 01Ca-AR (\circ), 01Ca-CaNHV (Δ) y 01Ca-O2 (\bullet).

III.3.3.2. Resistencia eléctrica.

Se realizó una estimación de las propiedades eléctricas de las muestras dopadas con calcio con un polímetro a temperatura ambiente. Se observa una disminución de la resistencia de las muestras conforme aumenta el contenido en calcio de las mismas, pero siempre se encuentra dentro del orden de los KOhmios. La resistencia de las muestras tratadas en atmósfera de oxígeno es del mismo orden que la de las muestras sintetizadas en aire por lo que, en un principio, la síntesis en atmósfera oxidante no parece influir en gran medida en la resistencia eléctrica de estos materiales. Por el carácter aislante de estos compuestos dopados, no se pudo realizar un estudio del comportamiento eléctrico mediante el método de las cuatro puntas, debido al límite de detección del dispositivo del que se disponía.

III.3.4. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y MICROESTRUCTURAL.

De lo expuesto en el apartado III.3.3., resulta evidente, que los materiales Y_{1-x}Ca_xBaCuFeO₅ presentan propiedades físicas bastante diferentes a las del compuesto matriz YBaCuFeO₅. Por ello se consideró interesante estudiar en profundidad la estructura (cristalina y magnética) y microestructura de las fases dopadas con calcio.

Estos estudios se realizaron por medio de medidas de difracción de neutrones y espectroscopia Mössbauer de la muestra 01Ca-NH a diferentes temperaturas. Previamente se estudió la estabilidad térmica de la muestra mediante difracción de rayos-X, ya que parte de estos experimentos se iban a realizar a temperaturas superiores a la ambiente.

Los diagramas de difracción de rayos-X obtenidos a temperatura ambiente (T.A.), 673 K, 1073 K en aire y a 1073 K en vacío se muestran en la figura III.3.12. Las reflexiones extras que aparecen en los difractogramas, no asignables a la fase, se deben a la lámina de platino sobre la que se deposita la muestra en la cámara de alta temperatura. Se realizó un ajuste de perfil (sin modelo estructural) de los datos considerando una celda tetragonal con parámetros reticulares $a=a_p$ y $c \approx 2a_p$. Los parámetros obtenidos a diferentes temperaturas se muestran en la tabla III.3.2. Se observa una variación lineal, debido a la dilatación térmica de la estructura. La diferencia existente entre los parámetros de red obtenidos a 1073 K en aire y en vacío se debe a una posible pérdida de oxígeno. La variación es similar a la encontrada entre esta misma muestra (01Ca-NH) y la fase 01Ca-AR (apartado III.3.4.1.1.). En este caso las diferencias son mayores debido a que las condiciones en que se realizaron la medida de la muestra 01Ca-NH son más reductoras (vacío dinámico-1073 K) que las de la síntesis de la muestra 01Ca-AR (argón-600 K).

TABLA.III.3.2. Parámetros obtenidos a diferentes temperaturas para la muestra 01CaNH.

Temperatura (K)	a (Å)	c(Å)
298	3.8700(4)	7.661(1)
673	3.8879(7)	7.713(1)
1073	3.9051(6)	7.758(1)
1073(vacío)	3.8986(7)	7.714(2)

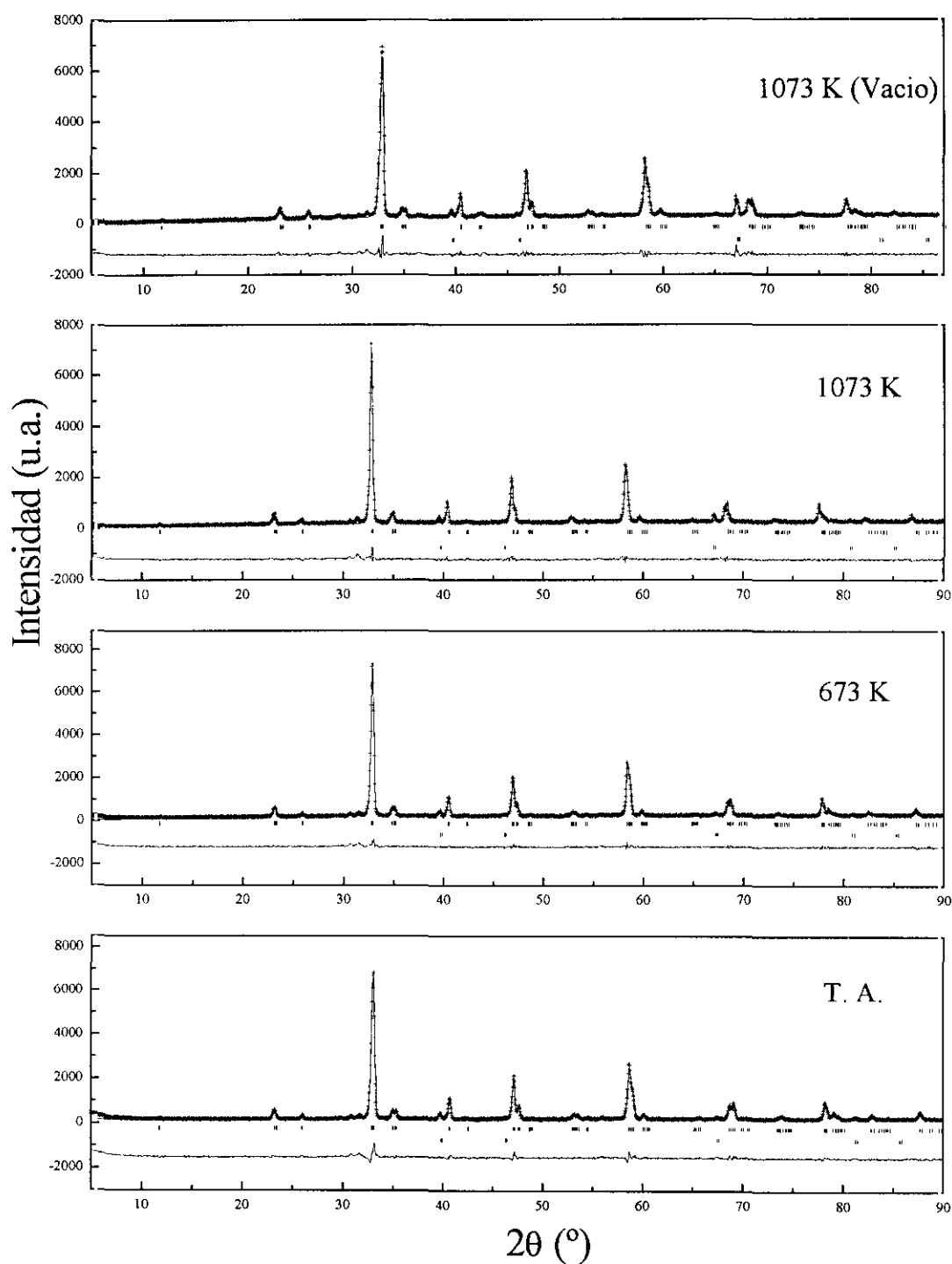


FIGURA III.3.12. Perfiles de difracción experimentales, calculados y diferencia para la fase 01Ca-NH a temperatura ambiente, 673 K, 1073 K y a 1073 K en vacío. Las líneas verticales representan las posiciones de las reflexiones permitidas para esta fase (fila superior) y para el platino (fila inferior).

III.3.4.1. Estructura nuclear.

III.3.4.1.1. Difracción de neutrones.

Las medidas de difracción de neutrones en polvo a diferentes temperaturas fueron realizadas sobre las muestras 01Ca-NH y 01Ca-AR. En las figuras III.3.13 a la III.3.17. se presentan los distintos diagramas de difracción de neutrones para ambos compuestos. En todos los difractogramas, excepto en los recogidos a 600 K, aparecen reflexiones extras de origen magnético.

Se realizó un análisis previo de los datos de difracción mediante un ajuste de perfil (sin modelo estructural) para determinar los parámetros de red y el resto de parámetros de perfil. El diagrama de difracción de la muestra 01Ca-NH obtenido a 600 K se puede ajustar a una fase de simetría tetragonal y parámetros de red $a=a_p$ y $c\approx 2a_p$. En los otros diagramas de difracción realizados a temperatura ambiente y a 8 K para esta muestra y para 01Ca-NH2 y 01Ca-AR aparecen reflexiones situadas a bajos ángulos que no se pueden asignar a esta celdilla. Como se estudiará en el apartado III.3.4.2. estas reflexiones son de origen magnético. Todos los intentos que se realizaron para ajustar los datos a los distintos modelos estructurales propuestos en la bibliografía para la fase YBaCuFeO₃ [2,7,22] condujeron a los mismos problemas: factores térmicos negativos y desviaciones estándar muy altas de las posiciones atómicas. Una situación similar se encontró al intentar ajustar a estos modelos los datos de difracción de neutrones de la fase sin dopar (apartado II.3.4.1.1.). Los mejores resultados se han obtenido usando el grupo espacial $P4/mmm$ donde existe una única posición cristalografica para los metales de transición. No se observa ninguna mejoría en el ajuste utilizando un modelo que considera el desdoblamiento de las posiciones del cobre y el hierro, tal como proponen Caignaert y col. [22]. Los mismos resultados se obtienen en los ajustes de los diagramas de difracción a distintas temperaturas para las fases 01Ca-NH y 01Ca-AR. Así pues, la estructura promedio de estas fases presenta una distribución al azar de los cationes 3d en ambas capas de pirámides cuadradas al igual que las muestras sin dopar con calcio, y esta distribución media no se ve afectada por el tratamiento en atmósfera reductora.

La relación ytrio/calcio de las muestras se determinó a partir de los datos de difracción de rayos-X en polvo a temperatura ambiente debido a la mayor diferencia que presentan los factores de dispersión de rayos-X para estos elementos respecto a los correspondientes factores de dispersión para neutrones. Se procedió a un ajuste combinando ambas técnicas en un proceso iterativo donde se utilizaban los factores

térmicos obtenidos mediante difracción de neutrones en los ajustes de los datos de rayos-X, y la relación Y/Ca obtenida del análisis de estos últimos datos en el ajuste del diagrama de difracción de neutrones. Mediante este procedimiento se llegó a una relación Y/Ca 0.94(2):0.06(2); valor que está en buen acuerdo con los datos obtenidos en los análisis semicuantitativos mediante EDS: Y/Ca 0.93(5):0.07(5) (apartado III.3.2.1.).

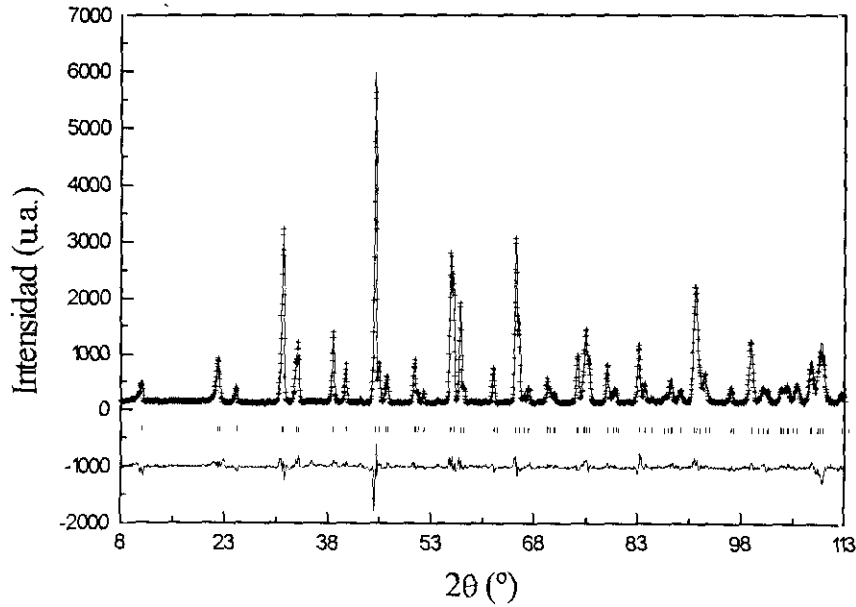


FIGURA III.3.13. Perfiles de difracción de neutrones experimental, calculado y diferencia para la muestra 01Ca-NH obtenido a 600 K. Las líneas verticales indican las posiciones de las reflexiones permitidas para la estructura nuclear.

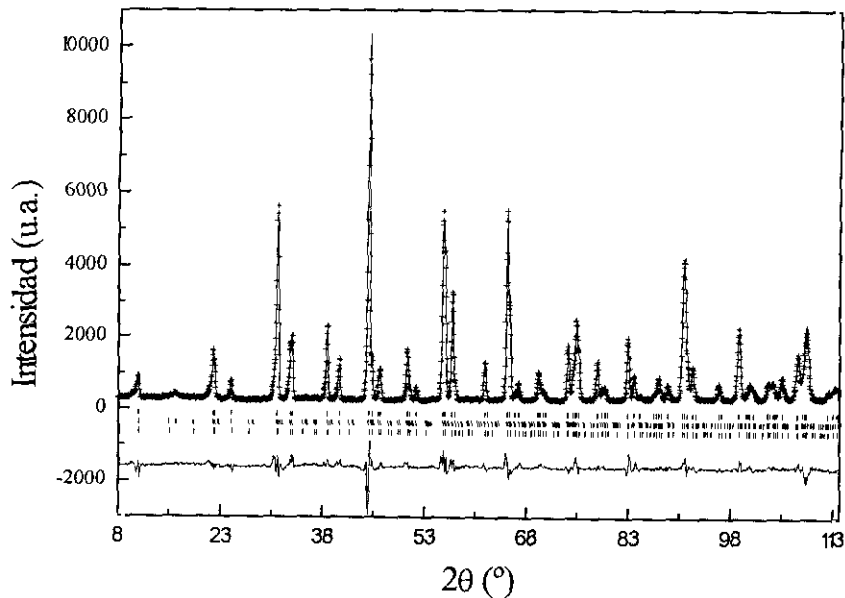


FIGURA III.3.14. Perfiles de difracción de neutrones experimental, calculado y diferencia para la muestra 01Ca-NH obtenido a temperatura ambiente. Las líneas verticales indican las posiciones de las reflexiones permitidas para la estructura nuclear (arriba), la estructura magnética con los dos vectores de propagación k_1 (fila tercera) y k_2 (fila segunda).

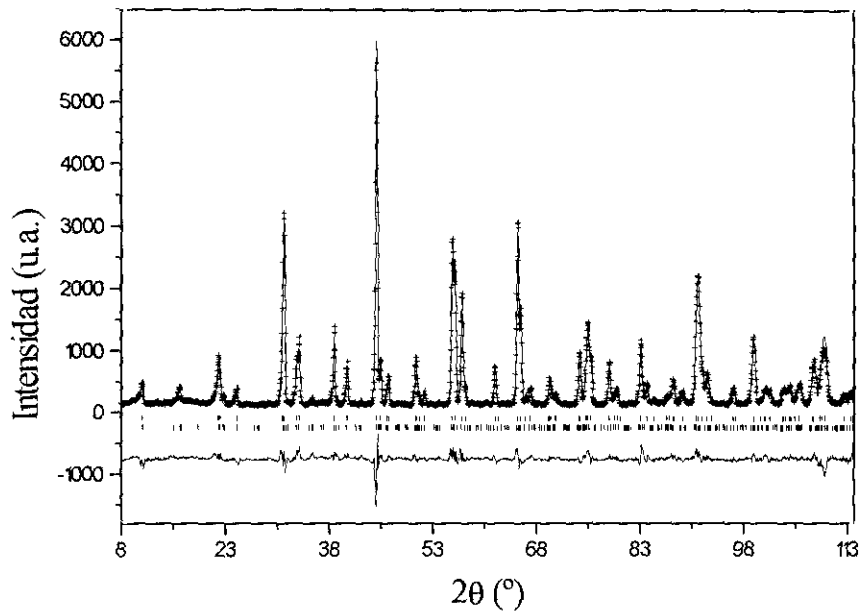


FIGURA III.3.15. Perfiles de difracción de neutrones experimental, calculado y diferencia para la muestra 01Ca-NH obtenido a 8 K. Las líneas verticales indican las posiciones de las reflexiones permitidas para la estructura nuclear (arriba) y la estructura magnética (abajo).

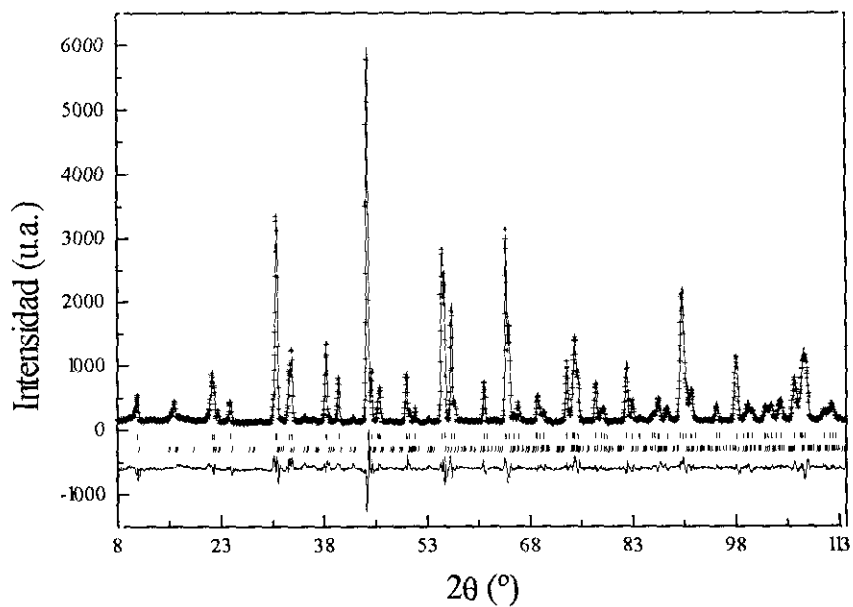


FIGURA III.3.16. Perfiles de difracción de neutrones experimental, calculado y diferencia para la muestra 01Ca-NH2 obtenido a 8 K. Las líneas verticales indican las posiciones de las reflexiones permitidas para la estructura nuclear (arriba) y la estructura magnética (abajo).

Mediante los análisis termogravimétricos se había comprobado la tendencia que presentaban las muestras dopadas con calcio a perder oxígeno; por lo tanto uno de los problemas que se planteaban era determinar en qué posiciones de la estructura se producen las vacantes. El refinamiento de la ocupación de oxígeno de la posición 4i (oxígeno ecuatorial) en la muestra 01Ca-NH dió lugar a una ocupación 3.96(4), lo que supone la existencia de aproximadamente un 1% de vacantes. En cambio, cuando se refina la ocupación del O(1) (posición 2c) se obtiene un grado de ocupación del 100%. Por lo tanto la composición obtenida combinando la difracción de rayos-X y de neutrones en polvo para la muestra 01CaNH a temperatura ambiente es $Y_{0.94(2)}Ca_{0.06(2)}BaCuFeO_{4.96(4)}$. Así pues, el material $Y_{1-x}Ca_xBaCuFeO_{5-\delta}$ es un compuesto no estequiométrico con valores de $\delta \approx 0.05(2)$, con las vacantes aniónicas localizadas en la posición O(2) que corresponde al plano basal de la pirámide. Una disminución del contenido en oxígeno asociada con la sustitución parcial de Y^{3+} por Ca^{2+} ha sido observada anteriormente en $YBa_2Cu_3O_{6+d}$ dopados con calcio. En estos materiales, la sustitución de ytrio por calcio en la estructura no conlleva una oxidación del cobre, sino la disminución del contenido de oxígeno respecto al material sin dopar. Por lo tanto, el estado de oxidación del cobre permanece constante [19, 23].

Por otra parte, el ajuste de los datos de difracción de neutrones obtenido a 600 K condujo a una ocupación de la posición del oxígeno O(2) de 3.86(5) lo que da lugar a una composición del material a esta temperatura de $Y_{0.94(2)}Ca_{0.06(2)}BaCuFeO_{4.86(5)}$. Esta pérdida de oxígeno es debida a que las medidas se realizan a vacío, y como ya habíamos comentado anteriormente, las muestras dopadas con Ca presentan una clara tendencia a perder oxígeno cuando se calientan a temperaturas moderadas en atmósferas reductoras (argón, nitrógeno o vacío). Sin embargo, en los datos obtenidos a 8 K (medidas realizadas posteriormente a las llevadas a cabo a 600 K) se observa que el oxígeno que se perdió a 600 K se recupera casi en su totalidad, siendo la composición del material: $Y_{0.94(2)}Ca_{0.06(2)}BaCuFeO_{4.94(4)}$. El compuesto $Y_{1-x}Ca_xBaCuFeO_{5-\delta}$ al ser calentado en atmósferas reductoras pierde oxígeno para mantener el cobre como Cu(II) y el hierro como Fe(III). Esta pérdida de oxígeno del plano basal de la pirámide conduce a una coordinación pseudotetraédrica de algunos cationes de cobre o de hierro.

Se probó también, la posibilidad de que la muestra pudiera tener un exceso de oxígeno situado en la posición (1/2,1/2,1/2) con lo que se completaría la coordinación octaédrica de una parte de los cationes 3d, y que este oxígeno fuera el que se perdiese al someter la muestra a un tratamiento térmico en atmósfera reductora. En los compuestos isoestructurales $LnBaCuFeO_{5+\delta}$, donde Ln son los lantanidos de mayor tamaño, la posición

(1/2, 1/2, 1/2) de la estructura está parcialmente ocupada cuando las muestras se sintetizan en aire (apartado IV.3.4.1.1.) [24]. Este oxígeno se pierde al tratar el material en atmósferas reductoras. Un modelo que considere oxígeno extra en esta posición para las muestras dopadas con calcio no permite obtener un buen ajuste de los datos de difracción de neutrones. Por lo tanto ni el YBaCuFeO₅ (apartado II.3.4.1.1.) ni las fases sustituidas con calcio presentan oxígeno extra.

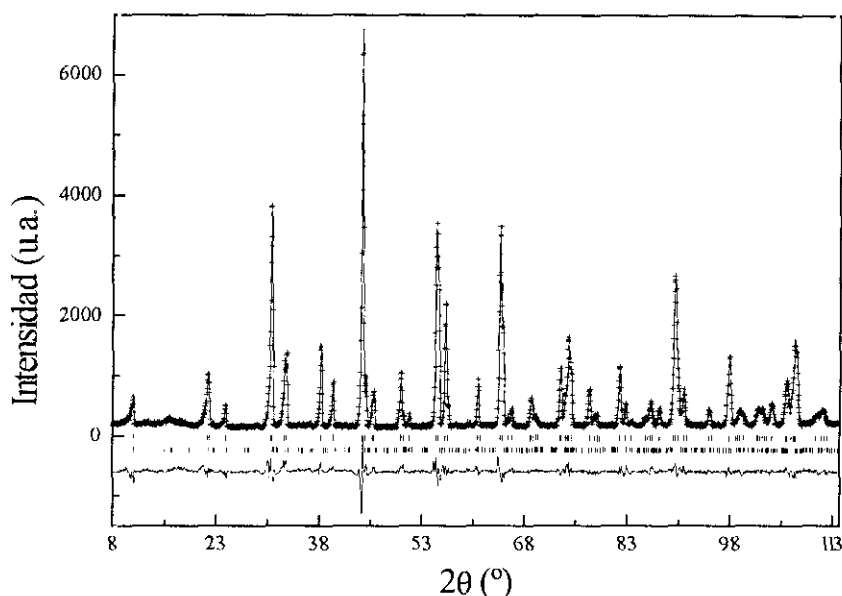


FIGURA III.3.17. Perfiles de difracción de neutrones experimental, calculado y diferencia para la muestra 01Ca-AR obtenido a temperatura ambiente.

En la tabla III.3.4. se recogen las posiciones atómicas, los parámetros reticulares y los factores isotrópicos de temperatura para los distintos átomos así como los índices de acuerdo obtenidos en el refinamiento estructural a partir de los datos de difracción de neutrones de la muestra 01Ca-NH realizados a distintas temperaturas. También aparecen en la tabla los valores correspondientes a las muestras 01Ca-NH2 (tratada a 1273 K y enfriada lentamente en el horno) a 8 K y 01Ca-AR (873 K en argón) a temperatura ambiente; que fueron preparadas con el fin de estudiar la influencia del método de síntesis sobre el comportamiento magnético de este material. La muestra 01Ca-NH2 (Y_{0.94(2)}Ca_{0.06(2)}BaCuFeO_{4.95(4)}) es deficiente en oxígeno, lo que parece confirmar que los compuestos dopados con calcio son siempre deficientes en oxígeno en mayor o en menor grado, y que al ser tratados en condiciones más reductoras (1073 K/argón) la cantidad de vacantes aumenta : Y_{0.94(2)}Ca_{0.06(2)}BaCuFeO_{4.90(4)}.

TABLA III.3.4. Posiciones atómicas, parámetro reticulares y factores isotrópicos de temperatura para los distintos átomos así como índices de acuerdo obtenidos en el refinamiento estructural a partir de los datos de difracción de neutrones a distintas temperaturas para la muestra 01Ca-NH y para la muestras 01Ca-NHR a 8K y 01Ca-AR a temperatura ambiente.

Muestra		01Ca-NH	01Ca-NH	01Ca-NH	01Ca-NH2	01Ca-AR
Temperatura (K)		600	298	8	8	298
a (Å)		3.8795(3)	3.8710(2)	3.8658(2)	3.8618(2)	3.8673(2)
c (Å)		7.6929(5)	7.6656(4)	7.6378(5)	7.6317(5)	7.6569(4)
V(Å ³)		115.78(3)	114.86(2)	114.14(2)	113.81(2)	114.51(2)
Y/Ca	B(Å ²)	1.03(9))	0.63(6)	0.51(7)	0.60(7)	0.90(6)
Ba	B(Å ²)	1.16(11)	0.96(8)	0.69(9)	0.63(9)	0.91(8)
Fe/Cu	B(Å ²)	1.01(7)	0.69(5)	0.55(6)	0.54(6)	0.80(5)
	z	0.2684(4)	0.2682(3)	0.2685(3)	0.2680(3)	0.2680(3)
O(1)	B(Å ²)	1.99(15)	1.49(11)	1.27(12)	1.25(12)	1.60(11)
O(2)	B(Å ²)	1.07(9)	0.83(6)	0.63(7)	0.50(7)	0.82(6)
	z	0.3147(3)	0.3147(3)	0.3143(3)	0.3143(3)	0.3148(2)
	Ocup.	3.86(5)	3.96(4)	3.94(4)	3.95(4)	3.90(4)
R _{exp}		0.0439	0.0412	0.0549	0.0555	0.0524
R _p		0.0764	0.0710	0.0838	0.0859	0.0788
R _{wp}		0.111	0.103	0.0115	0.118	0.109
R _B		0.0748	0.0471	0.0554	0.0457	0.0424
R _f		0.0514	0.0253	0.0290	0.0264	0.0245
χ ²		0.0642	0.0627	0.0441	0.045	0.0436

Grupo espacial $P4/mmm$ Y/Ca en 1b (0,0,1/2), Ba en 1a (0,0,0), Fe/Cu en 2h (1/2,1/2,z), O(1) en 1c (1/2,1/2,0) y O(2) en 4i (1/2,0,z). La relación Y/Ca fue determinada a partir de las medidas de difracción de rayos-X y en todos los casos es Y: 0.94(6)/Ca0.06(2).

Si se comparan los parámetros reticulares de la fase sin dopar con la sustituida con calcio $Y_{0.94(2)}Ca_{0.06(2)}BaCuFeO_{4.96(4)}$ se observa que se produce una contracción general de la estructura que se refleja en una disminución del volumen desde 115.14 Å³ (apartado II.3.4.1.1.) a 114.86 Å³. No obstante, la disminución más acusada se produce en el eje a que pasa de 3.8751 Å a 3.8710 Å. El radio iónico del Ca²⁺ en coordinación cubica es 1.12 Å mientras que el del Y³⁺ es 1.019 Å [18], por lo que se esperaría el efecto opuesto: una expansión de la estructura. En el apartado III.3.2.3. se había atribuido la contracción de la estructura al aumento del estado de oxidación de una parte del cobre y/o hierro considerando que la estequiometría de oxígeno no variaba. Sin embargo como se acaba de

explicar, se produce una pérdida de oxígeno en los planos basales de las pirámides cuadradas, con la consiguiente contracción de la estructura que debe compensar, y aún superar, el efecto del mayor tamaño del ytrio. Los estado de oxidación del cobre y el hierro se pueden considerar que permanecen constantes.

En el material que presenta el mayor número de vacantes, Y_{0.94(2)}Ca_{0.06(2)}BaCuFeO_{4.90(4)} (01Ca-NH) el tamaño de la celda unidad es menor: 114.51 Å³. El eje *a* disminuye ligeramente siendo el eje *c* donde se observa la disminución más pronunciada ~ 0.01 Å. En un principio se podía considerar que una pérdida de oxígeno en los planos de pirámides afectara principalmente al eje *a* de la estructura. Sin embargo esta disminución del contenido de oxígeno va acompañada a su vez de la reducción de algunos de los cationes 3d. Parte del Cu²⁺ pasaría a Cu⁺ ó parte del Fe³⁺ se reduciría a Fe²⁺, cationes que presentan un radio iónico mayor ($r(\text{Cu}^{2+})^{\text{VI}} = 0.73 \text{ \AA}$, $r(\text{Cu}^{\text{I}})^{\text{VI}} = 0.77 \text{ \AA}$; $r(\text{Fe}^{3+})^{\text{VI}} = 0.645 \text{ \AA}$; $r(\text{Fe}^{2+})^{\text{VI}} = 0.78 \text{ \AA}$), por lo que ambos efectos, (creación de vacantes aniónicas y reducción de los iones 3d), se compensarían. Respecto al eje *c*, debe producirse, una contracción en las posiciones ocupadas por el calcio debido a una disminución de la coordinación de i.c.8 a i.c.7. Por otra parte, el entorno de coordinación del Cu²⁺ suele distorsionarse con una distancia Cu-O_{apical} mayor que la distancias Cu-O_{basal} [25]. La formación de Cu⁺, que no presenta este efecto, favorecerá la contracción a lo largo del eje *c*. En las muestras con mayor contenido de calcio, (apartado III.3.2.3.) la pérdida de oxígeno en los planos basales de la estructura que se produce al aumentar la temperatura de síntesis debe ser responsable de la disminución del parámetro *a*.

En la tabla III.3.5. se muestran las principales distancias de enlace obtenidas para las fases Y_{0.94(2)}Ca_{0.06(2)}BaCuFeO_{4.96(4)} (01Ca-NH) y Y_{0.94(2)}Ca_{0.06(2)}BaCuFeO_{4.90(4)} (01Ca-AR) a temperatura ambiente. Al aumentar la concentración de vacantes aniónicas en los planos de pirámides, se observa una disminución en las distancias de enlace que tienen una mayor componente en el plano *ab* respecto a las de la fase YBaCuFeO₅ a la misma temperatura. Las distancias Ba-O(1) disminuyen desde 2.7405(1) Å en la muestra sin dopar a 2.7346(1) Å en la muestra con mayor deficiencia de oxígeno, de la misma forma que las distancias Fe/Cu-O_{ecuatorial} lo hacen desde 1.9719(6) Å en el YBaCuFeO₅ hasta 1.9664(5) Å en Y_{0.94(2)}Ca_{0.06(2)}BaCuFeO_{4.90(4)}. El resto de las distancias permanecen esencialmente constantes. La explicación de estos aspectos, cómo ya se ha comentado, al igual que la disminución observada en los parámetros de red, estriba en la creación de vacantes en las bases de las pirámides, por lo que el plano *ab* de la estructura es el más afectado.

TABLA III.3.5. Principales distancias de enlace obtenidas para las fases $Y_{0.94(2)}Ca_{0.06(2)}BaCuFeO_{4.96(4)}$ y $Y_{0.94(2)}Ca_{0.06(2)}BaCuFeO_{4.90(4)}$ a temperatura ambiente.

$Y_{0.94(2)}Ca_{0.06(2)}BaCuFeO_{4.96(4)} (01Ca-NH)$		
Ba-O(1) 2.7372(1) x4	Y/Ca-O(2) 2.4001(1) x8	Fe/Cu-O(1) 2.056(2) x1
Ba-O(2) 3.093(2) x8		Fe/Cu-O(2) 1.9680(6) x4
i.c. = 12, $\Sigma V_{Ba} = 2.07$	i.c. = 8, $\Sigma V_Y = 2.82$	i.c.=5, $\Sigma V_{Cu} = 2.17$, $\Sigma V_{Fe} = 2.70$
$Y_{0.94(2)}Ca_{0.06(2)}BaCuFeO_{4.90(4)} (01Ca-AR)$		
Ba-O(1) 2.7346(1) x4	Y/Ca-O(2) 2.39791(9) x8	Fe/Cu-O(1) 2.053(2) x1
Ba-O(2) 3.090(1) x8		Fe/Cu-O(2) 1.9664(5) x4
i.c. = 12, $\Sigma V_{Ba} = 2.07$	i.c. = 8, $\Sigma V_Y = 2.80$	i.c.=5, $\Sigma V_{Cu} = 2.16$, $\Sigma V_{Fe} = 2.67$

Se ha aplicado el método de la suma de las valencias de enlace [26] a las fases $Y_{0.94(2)}Ca_{0.06(2)}BaCuFeO_{4.96(4)}$ y $Y_{0.94(2)}Ca_{0.06(2)}BaCuFeO_{4.90(4)}$. En la tabla III.3.5. se observa una ligera disminución de la valencias obtenidas para el cobre y el hierro en la fase que presenta mayor número de vacantes aniónicas. Esto estaría de acuerdo con la reducción de una pequeña parte de Cu^{2+} y Fe^{3+} existente en el material.

El límite de sustitución del ytrio por calcio en esta fase es muy bajo, mientras que en el $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ el límite de solubilidad es mayor $x \approx 0.3$ [10]; otros superconductores como los sistemas de $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ ($n=1, 2$ y 3) y $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ ($n=1, 2, 3$ y 4) aceptan niveles de dopajes mucho más altos [27]. La introducción de Ca^{2+} en estos compuestos supone la oxidación formal de Cu^{2+} a Cu^{3+} . La obtención de estados de oxidación altos en el cobre esta favorecida por la presencia de cobre en coordinación plana cuadrada en la estructura [10] como las que se encuentran en la posición Cu(1) en el $YBa_2Cu_3O_7$ (figura III.3.18.) y en los sistemas de $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ ($n=1, 2$ y 3) y $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ ($n = 1, 2, 3$ y 4) donde las láminas Cu-O son casi planas y pueden aceptar una mayor concentración de Cu en estados de oxidación superiores a dos. En la fase $Y_{0.94(2)}Ca_{0.06(2)}BaCuFeO_{4.96(4)}$ el ángulo M-O-M en el plano ecuatorial es bastante lejano de 180° . Aunque la situación es similar a la que presentan las capas de pirámides cuadradas en el $YBa_2Cu_3O_7$ [16] la distancia del metal 3d a la base de la pirámide (u) es mayor en el $Y_{1-x}Ca_xBaCuFeO_{5-\delta}$ ($u \approx 0.36\text{Å}$) que en el $YBa_2Cu_3O_7$ ($u \approx 0.2$). Así, la sustitución del ytrio por calcio en $YBaCuFeO_5$ parece estar impedida desde un punto de vista estructural debido al zigzagueamiento que las capas MO_2 presentan en esta fase (figura III.3.18.) La misma dificultad en el dopaje se encuentra en los materiales $Ln_2Ba_2Cu_2Ti_2O_{11}$ [26,27], donde tampoco se consigue incrementar la carga de los planos

Cu-O. En ambos casos la sustitución por calcio va acompañada de la creación de vacantes aniónicas.

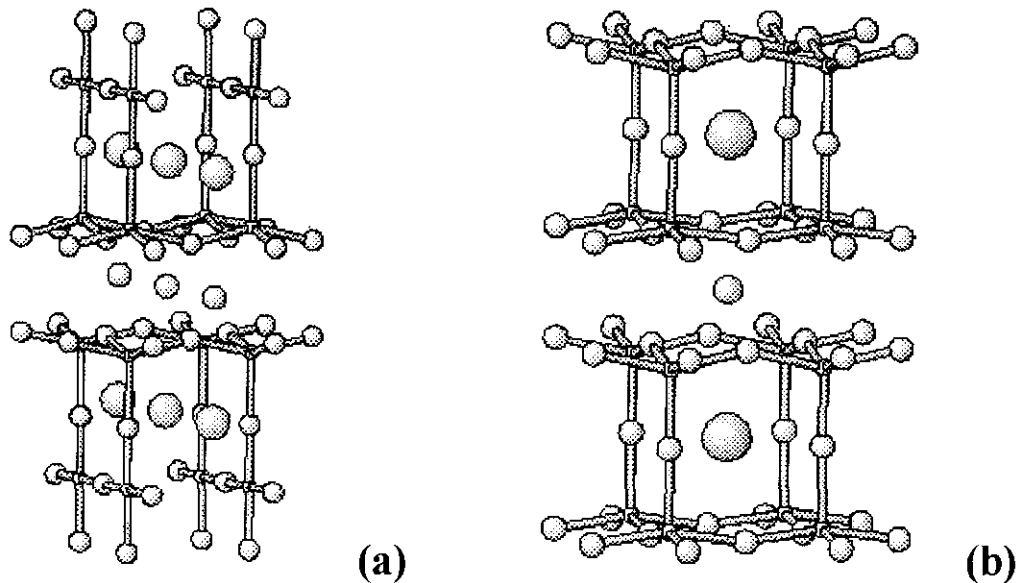


FIGURA III.3.18. Coordinación planocuadrada en la posición del Cu(1) para $YBa_2Cu_3O_{6+d}$ y ziguezagueamiento en la posición del Cu(2) en esta misma fase y en el $YBaCuFeO_5$.

III.3.4.1.2. Difracción de electrones.

Los diagramas de difracción de rayos-X las muestras con mayor contenido en calcio y preparadas a temperaturas altas presentan un desdoblamiento de la reflexión de mayor intensidad centrada a 32.5° (apartado III.3.2.3.). En un principio se apuntó la posibilidad de que este “desdoblamiento” fuera debido a la existencia de una distorsión estructural asociada a la sustitución de Y^{3+} por Ca^{2+} . Aunque este “desdoblamiento” se puede atribuir a una separación de las reflexiones (110) y (102) producida por la variación de los ejes a y c , debido a la pérdida de oxígeno, no se puede descartar la existencia de una distorsión ortorrómbica en base a evidencias indirectas, como son las variaciones de los parámetros. En la figura III.3.19. se presentan los diagramas de difracción de haz convergente en el eje de zona $[001]$ para las muestras YBCF-T y 03Ca-AT. En ambos casos los diagramas pueden asignarse a fases con simetría tetragonal y parámetros $a=b=a_p$. Por lo tanto la sustitución de calcio por ytrio en estos compuestos no produce una distorsión ortorrómbica de la estructura. En ninguna de las muestras estudiadas (01Ca-NH y 03Ca-AT) se observan cambios microestructurales con respecto a la fase sin dopar $YBaCuFeO_5$; sin embargo, estos cambios sí se producían en el compuesto $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$

dopado con calcio [13]. El hecho de que no se originen cambios en la microestructura de las fases $Y_{1-x}Ca_xBaCuFeO_{5-\delta}$ puede ser debido a que las concentraciones de calcio y de vacantes aniónicas en la estructura son muy bajas.

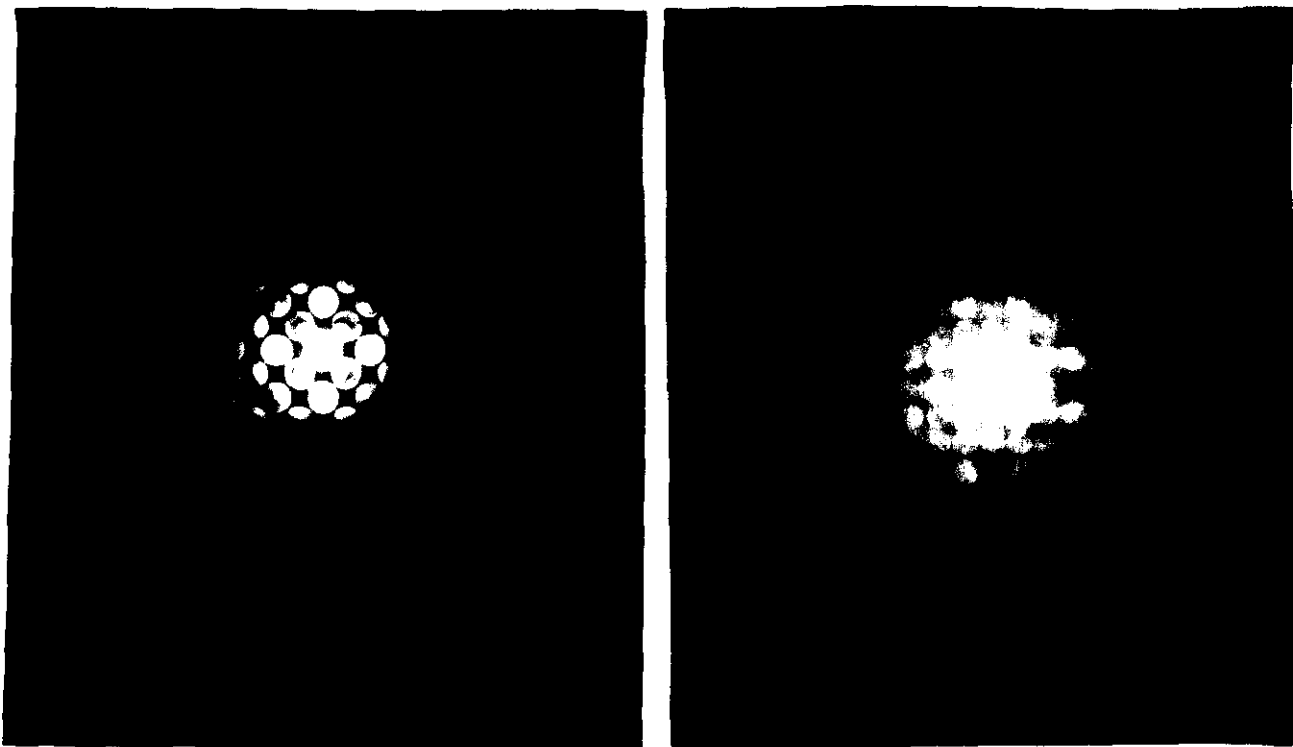


FIGURA III.3.19. Diagramas de difracción de electrones de haz convergente correspondientes a las muestras 03Ca-AT (a) y YBCF-T (b) en el eje de zona [001].

III.3.4.1.3. Espectroscopía Mössbauer.

Los espectros Mössbauer realizados para las muestras 01Ca-NH y 02Ca a diferentes temperaturas se presentan en las figuras III.3.20. a la III.3.25. y sus correspondientes parámetros Mössbauer se recogen en las tabla III.3.6.

En el espectro Mössbauer de la fase $Y_{0.94(2)}Ca_{0.06(2)}BaCuFeO_{4.96(4)}$ (01Ca-NH) realizado en la zona paramagnética a 523 K aparecen dos picos correspondientes a Fe^{3+} en dos posiciones no equivalentes de la red. Ambos dobletes poseen valores de desplazamiento isomérico muy similares y característicos de Fe^{3+} en alto espín [30,31].

Los desdoblamientos cuadrupolares observados para ambos subespectros se deben a la presencia de un gradiente de campo eléctrico en el núcleo de hierro diferente de cero debido a los entornos de coordinación no simétricos que presenta el Fe^{3+} . El valor tan bajo del desdoblamiento cuadrupolar correspondiente al doblete mayoritario indica que la

mayor parte del Fe³⁺ se encuentra en una posición bastante simétrica. Se puede asociar a esta señal la posición del Fe³⁺ que se encuentra en una coordinación de pirámide de base cuadrada. Los parámetros Mössbauer correspondiente a este doblete son similares a los que Meyer y col [3] encontraron en la fase sin dopar y a los de otras estructuras que presentan hierro en coordinación de pirámide cuadrada [32,33]. La segunda señal, minoritaria, presenta un valor de desdoblamiento cuadrupolar mayor (1.10 mm/s) por lo que correspondería a un Fe³⁺ situado en un entorno bastante más distorsionado. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos mediante difracción de neutrones, donde observábamos que en el compuesto existían vacantes en los planos basales de las pirámides, podemos asignar esta señal a un entorno tetraédrico muy distorsionado (un tetraedro regular no presentaría desdoblamiento cuadrupolar para el Fe³⁺). Valores similares y aún mayores de desdoblamiento cuadrupolar han sido asignados a posiciones tetraédricas en compuestos relacionados con la estructura perovskita, tales como brownmillerita Ca₂Fe₂O₅ ($\Delta Q=1.38\text{mm/s}$) [34], Ca₂Fe_{2-x}Ti_{2-2x}O_{6-x} [35] ($\Delta Q=1.45\text{mm/s}$) y SrTi_{1-x}Fe_xO_{3-y} [36] ($\Delta Q=1.2\text{mm/s}$). El hecho de que los compuestos con calcio presenten valores de desdoblamiento cuadrupolar más alto puede deberse a que el menor tamaño del calcio empeore el empaquetamiento de los aniones distorsionando a su vez los entornos de los átomos metálicos [36].

Considerando que el 11.0(4)% del área resonante corresponde a hierro en coordinación tetraédrica, la muestra 01Ca-NH tiene que presentar, como mínimo, un 6.87% de vacantes aniónicas respecto a la posición 4i, oxígeno basal, (por cada vacante que se crea aparecen dos cationes 3d con coordinación tetraédrica). La composición determinada por las técnicas de difracción a 600 K en vacío es, Y_{0.94(2)}Ca_{0.06(2)}BaCuFeO_{4.86(5)} lo que correspondería a un 3.5% de vacantes aniónicas. No obstante, debemos considerar que la recogida de espectros Mössbauer a 523 K se realiza en vacío dinámico, pudiendo generarse una cantidad adicional de vacantes. Además, hay que tener en cuenta, la aproximación que supone la determinación de la población de hierro a partir del área resonante. La formación de vacantes en el plano MO₂ conlleva que los tetraedros aparezcan en las estructura asociados en parejas, como puede observarse en la figura III.3.26., de la misma forma que también aparecen parejas de pirámides en las posiciones del Cu(1) en Y_{1-z}Ca_zSr₂Cu_{2.5}Fe_{0.5}O_{6+x} al ser tratado en atmósfera reductora [20].

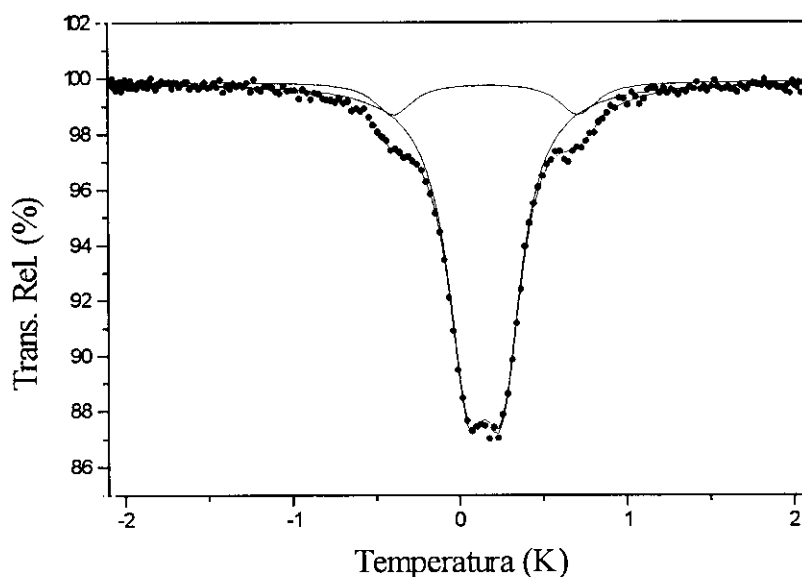


FIGURA III.3.20. Espectro Mössbauer de la muestra 01Ca-NH registrado a 523K.

En el resto de espectros Mössbauer registrados para la muestra 01Ca-NH a diferentes temperaturas se observan sextetes mejor o peor definidos característicos de interacciones magnéticas. El espectro Mössbauer de esta muestra obtenido a temperatura ambiente (figura III.3.21.) es similar al que Meyer y col. [3] registraron para YBaCuFeO_3 a 440 K. En él se observa la coexistencia de fase paramagnética con fase magnética que, como ya se comentó en el apartado II.3.4.1.3., se ha relacionado con el carácter magnético bidimensional de estas fases [35]. Se ajustó el espectro Mössbauer con una distribución de campos magnéticos con el máximo centrado a 14.07(7) T. Como se observa en la figura II.3.22. la temperatura de orden magnético de la muestra 01Ca-NH debe estar bastante próxima a temperatura ambiente. Esto corrobora el hecho de que la introducción de calcio en la estructura conlleva una debilitación de las interacciones magnéticas como se había deducido a partir de las medidas de susceptibilidad magnética. En el espectro recogido a 122 K (figura III.3.22.) se aprecia un sextete mejor definido, aunque la distribución de campos utilizada para ajustar estos datos todavía no es lo suficientemente estrecha como para considerar que el material esté bien ordenado magnéticamente. A 84 K el espectro presenta una distribución de campos más estrecha centrada a 43.5 T (figura III.3.23.). Este valor es inferior al obtenido para la fase YBaCuFeO_3 a la misma temperatura. Debido a la pobre estadística de las medidas realizadas, a la mayor magnitud de la interacción magnética dipolar respecto a la interacción eléctrica cuadrupolar en el caso del Fe^{3+} y a que una de las señales es minoritaria respecto a la otra, en los espectros de baja temperatura se observa un sextete

con las líneas ensanchadas que no fue posible ajustar a dos especies ordenadas magnéticamente; por ello se tuvieron que ajustar a una distribución de campos.

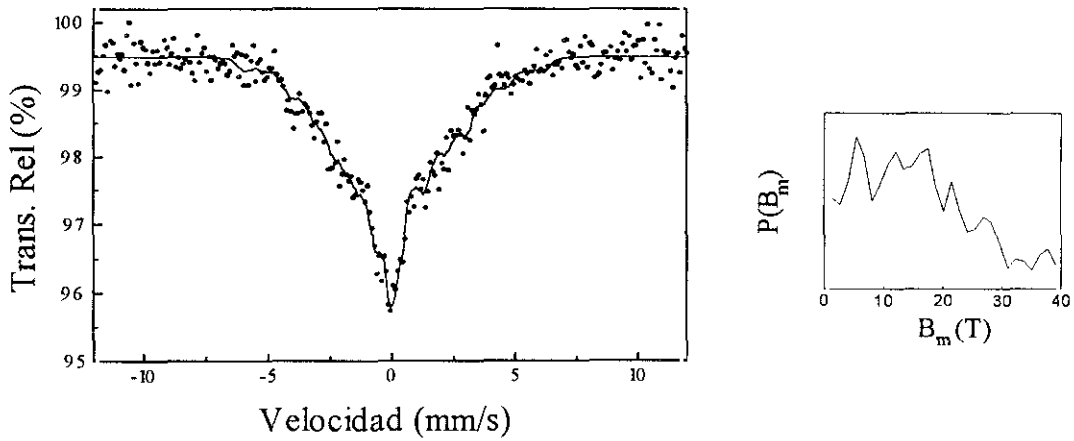


FIGURA III.3.21. Espectro Mössbauer de la muestra 01Ca-NH registrado a temperatura ambiente. A la derecha de la figura se muestra la distribución de campos magnéticos obtenida.

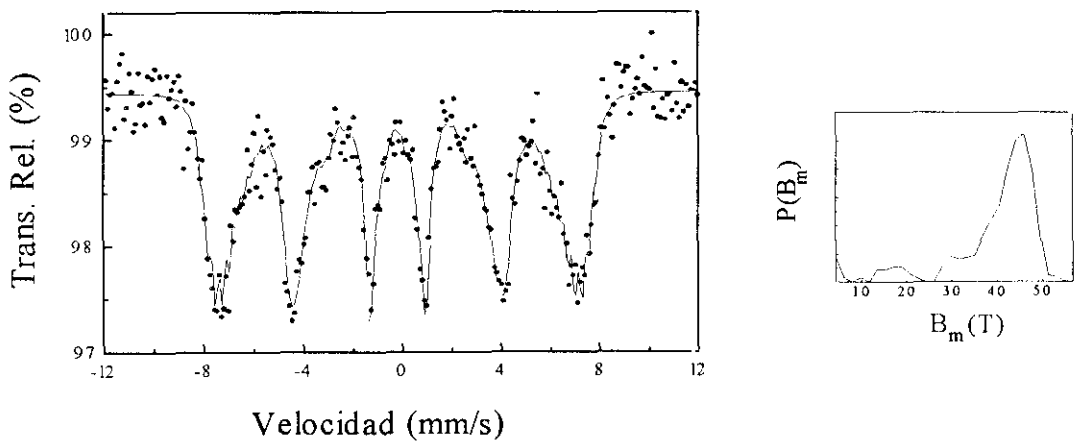


FIGURA III.3.22. Espectro Mössbauer de la muestra 01Ca-NH registrado a 122 K. A la derecha de la figura se muestra la distribución de campos magnéticos obtenida.

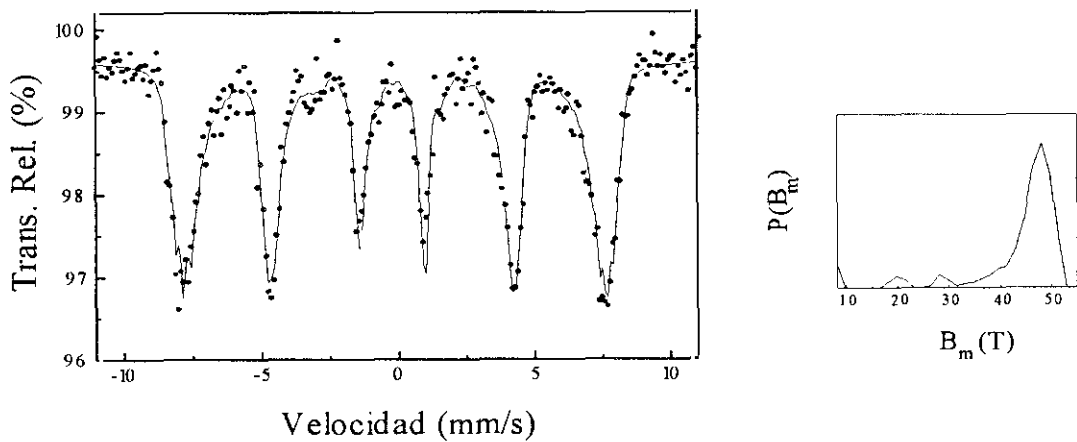


FIGURA III.3.23. Espectro Mössbauer de la muestra 01Ca-NH registrado a 84 K. A la derecha de la figura se muestra la distribución de campos magnéticos obtenida.

TABLA III.3.6. Valores de desdoblamiento cuadrupolar, desplazamiento isomérico, anchura a media altura $\Gamma/2$ en mm/s y máximos de las distribuciones de campos magnéticos obtenidos en los ajustes realizados de los distintos espectros para las muestras 01Ca-NH y 02Ca. Los datos no afectados de error se han considerado fijos en el ajuste de los espectros

Muestra 01Ca-NH						
Temperatura(K)	Subespectro	IS	ΔQ *	$\Gamma/2$	H(T)	%
523K	I	0.028(1)	0.205(1)	0.140(2)		89
	II	0.016(2)	1.103(8)	0.140(2)		11
298K	•	0.04(2)	0.62(3)	0.157(3)	14.07(7)	
122K	•	-0.16(4)	0.06(1)	0.173(4)	39.33 (15)	
84.4K	•	-0.13(1)	0.13(1)	0.176(4)	43.55(17)	
Muestra 02Ca						
Temperatura(K)	Subespectro	IS	ΔQ *	$\Gamma/2$	H(T)	%
298K	I'	0.286(3)	0.26(1)	0.2		19.5
	II'	0.66(1)	0	0.2	14.9(4)	80.5
92K	•	0.37(7)	(1)	0.2	46.2(6)	

* $\Delta Q = (1/2) e^2 qQ$ en la zona paramagnética y $\Delta Q = (1/4) e^2 qQ (3\cos^3 \theta - 1)$ para la zona magnética.

• Los espectros registrados en el rango de temperaturas donde existen interacciones magnéticas fueron ajustados con una distribución de campos magnéticos.

En el espectro Mössbauer de la muestra 02Ca a temperatura ambiente (figura II.3.24.) se observa también coexistencia de la fase paramagnética y la fase magnética. No obstante, en este caso el área correspondiente a la fase paramagnética es mayor que la que se observa en la muestra 01Ca-NH a la misma temperatura, por lo que la fase 02Ca presenta una temperatura de orden magnético inferior. Por lo tanto, conforme aumenta el contenido de calcio de la muestra el ordenamiento magnético se produce a temperaturas inferiores. En la tabla III.3.6. aparecen los parámetros correspondientes al ajuste de este espectro con dos señales una paramagnética y otra magnética. También se ha realizado el ajuste considerando una distribución de campos hiperfinos. El máximo de la distribución obtenida estaría centrado a campo cero.

A 92 K se observa una distribución de campo magnético (figura III.3.25.) análoga a la observada en la muestra 01Ca-NH a 84 K y en la fase YBaCuFeO₃ a 77 K [3]. Aunque en los diagramas de difracción de rayos-X de esta muestra aparece otra fase minoritaria, ésta no aparece en los espectros Mössbauer, ya que las señales que se observan son similares a las que presenta el YBaCuFeO₃ a otras temperaturas.

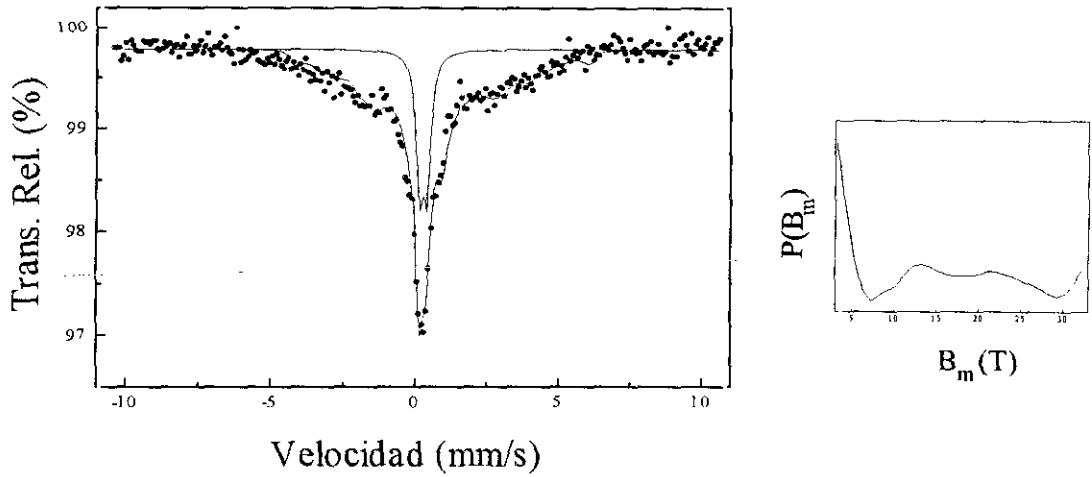


FIGURA III.3.24. Espectro Mössbauer de la muestra 02Ca registrado a temperatura ambiente. A la derecha de la figura se muestra la distribución de campos magnéticos obtenida.

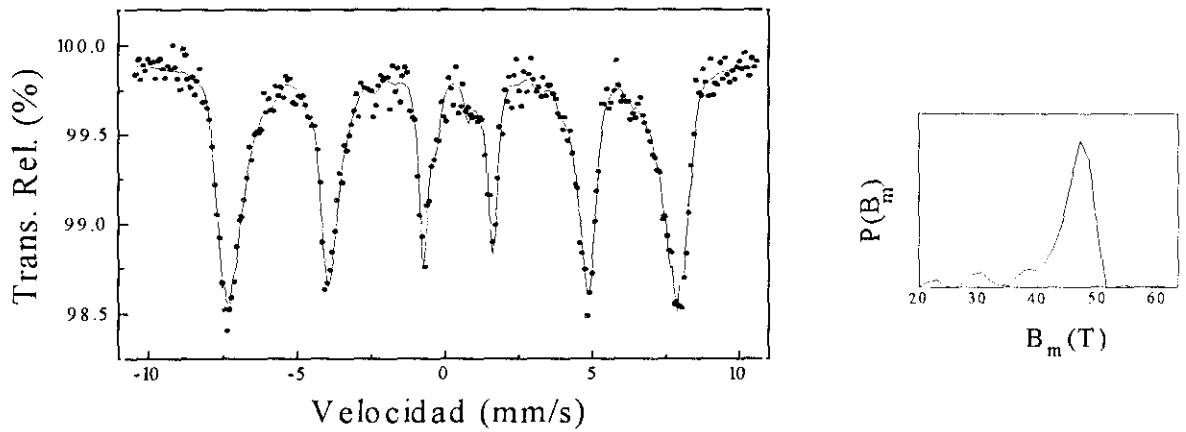


FIGURA III.3.25. Espectro Mössbauer de la muestra 02Ca registrado a 92 K. A la derecha de la figura se muestra la distribución de campos hiperfinos obtenida.

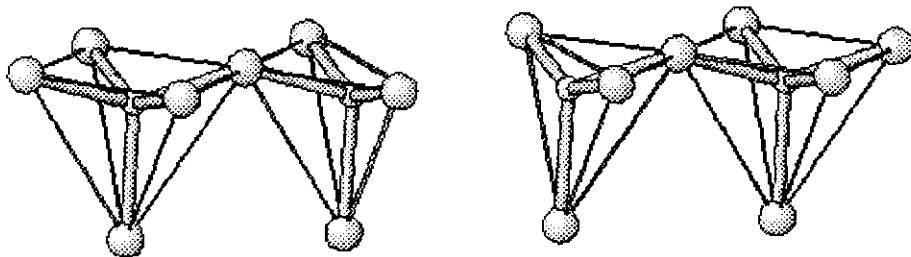


FIGURA III.3.26. Pares de tetraedros que aparecen en la estructura de la fases dopadas con calcio debido a la presencia de vacantes aniónicas en los planos MO_2 .

III.3.4.2. Estructura magnética.

Uno de los objetivos del presente trabajo es el estudio de la influencia del dopado con calcio sobre las estructuras magnéticas que presenta la fase sin dopar $YBaCuFeO_5$. Por ello se realizaron medidas de difracción de neutrones de las muestras 01Ca-NH (1253 K enfriada en el horno), 01Ca-NH2 (1273 K enfriada en el horno), 0.1Ca-NHV (muestra 0.1Ca-NH tratada a 600 K en vacío) y 01Ca-Ar (873 K-argón). Estos experimentos permiten estudiar la influencia del tratamiento en atmósfera reductora así como la concentración de vacantes aniónicas en las estructuras magnéticas de la fase dopada con calcio.

Como ya se ha observado previamente, excepto en el diagrama de difracción de neutrones a 600 K de la fase $Y_{0.94(2)}Ca_{0.06(2)}BaCuFeO_{4.96(4)}$ (muestra 01CaNH), en todos los demás diagramas del resto de las muestras estudiadas aparecen reflexiones a bajos ángulos de origen magnético. Al igual que se hizo para $YBaCuFeO_5$, en los distintos refinamientos de la estructura magnética se utilizó el factor de forma magnético del Fe^{3+} [38, 39]. En las figuras III.3.27. a III.3.30. se representa una ampliación de los diferentes diagramas de difracción de neutrones ($8 < 2\theta < 70$) para mostrar con más detalle las reflexiones de origen magnético.

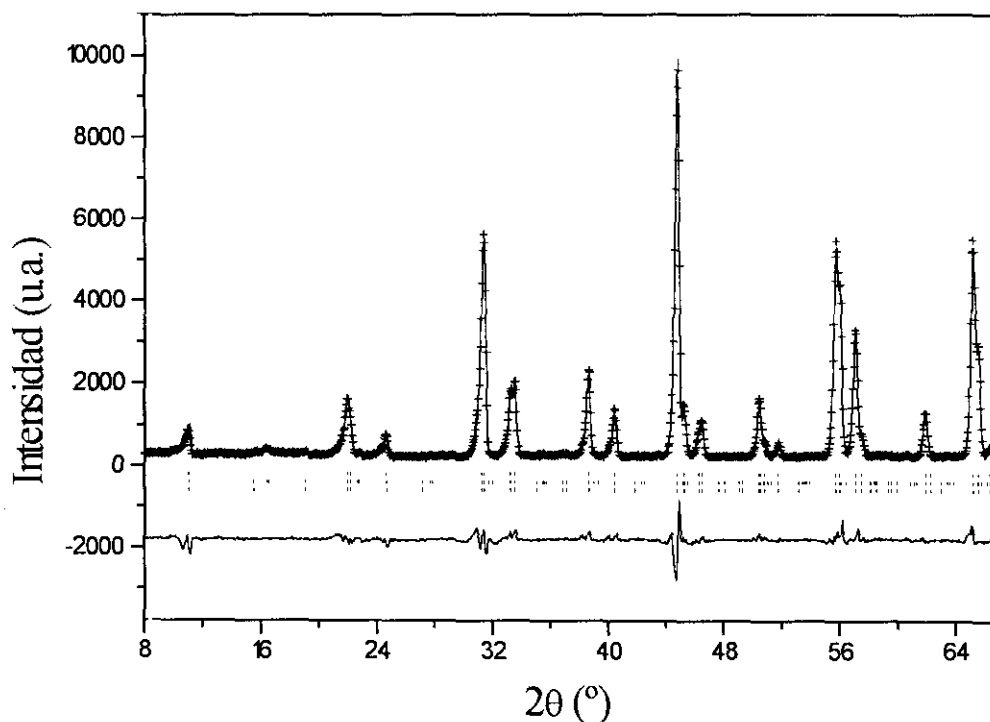


FIGURA III.3.27. Perfiles de difracción de neutrones observado, calculado y diferencia para la muestra 01Ca-NH a temperatura ambiente. Las líneas verticales indican las posiciones de las reflexiones permitidas para la estructura nuclear (fila superior) y para las estructuras magnéticas (filas inferiores).

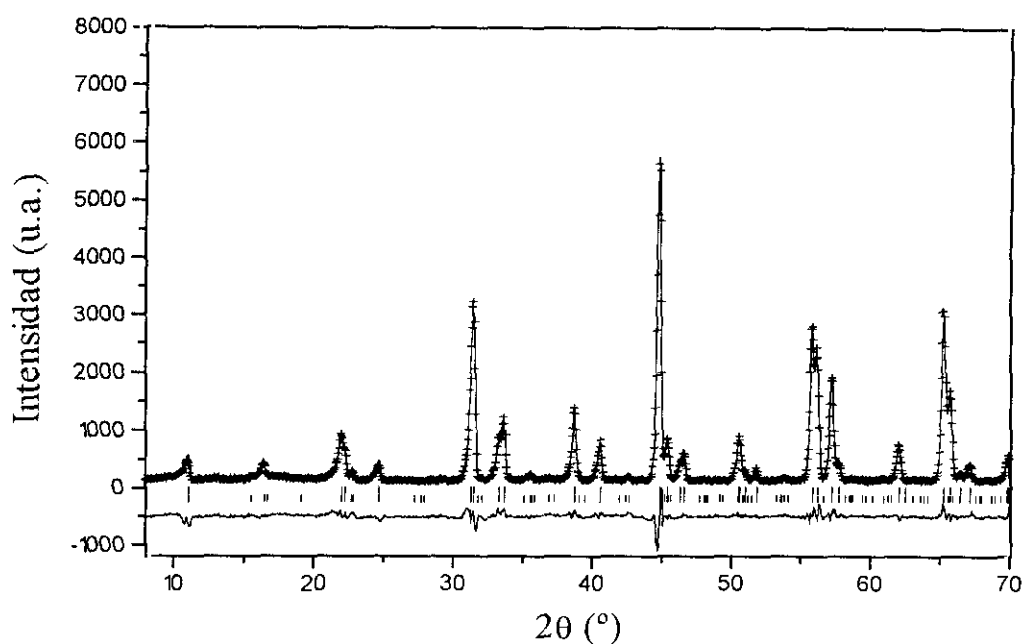


FIGURA III.3.28. Perfiles de difracción de neutrones observado, calculado y diferencia para la muestra 01Ca-NHV a 8 K. Las líneas verticales indican las posiciones de las reflexiones permitidas para la estructura nuclear (fila superior) y para la estructura magnética (fila inferior).

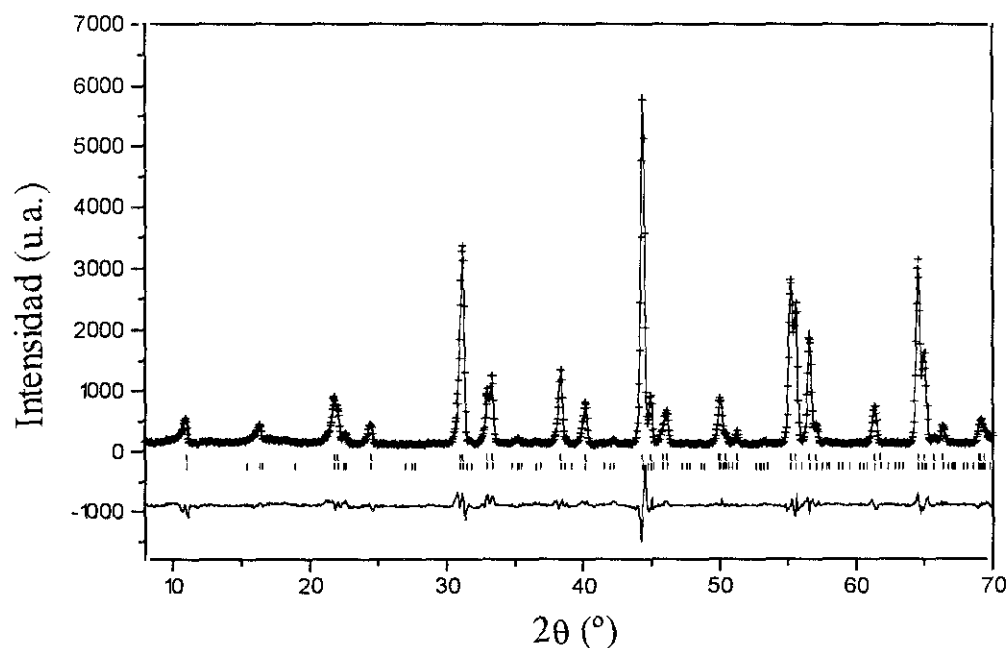


FIGURA III.3.29. Perfiles de difracción de neutrones observado, calculado y diferencia para la muestra 01Ca-NH2 a 8 K. Las líneas verticales indican las posiciones de las reflexiones permitidas para la estructura nuclear (fila superior) y para la estructura magnética (fila inferior).

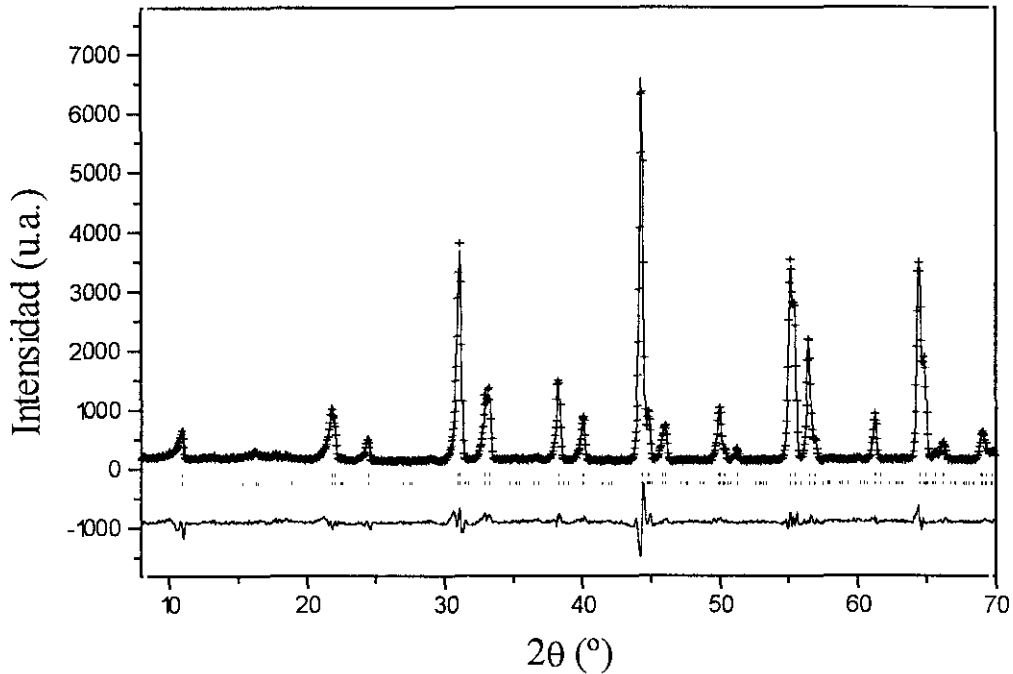


FIGURA III.3.30. Perfiles de difracción de neutrones observado calculado y diferencia para la muestra 01Ca-AR a temperatura ambiente. Las líneas verticales indican las posiciones de las reflexiones permitidas para la estructura nuclear (fila superior) y para la estructura magnética (fila inferior).

La sustitución de ytrio por calcio induce modificaciones muy importantes en la estructura magnética del compuesto YBaCuFeO₅. En la figura III.3.27. se muestra el diagrama de difracción de neutrones de la fase Y_{0.94(2)}Ca_{0.06(2)}BaCuFeO_{4.96(4)} a temperatura ambiente. Mientras que el compuesto YBaCuFeO₅ a temperatura ambiente presenta una estructura magnética bien desarrollada (figura II.3.35.), en la fase dopada se observa una reflexión más intensa en el centro de una banda muy ancha. Esta reflexión correspondería a una estructura magnética con parámetros reticulares $a_m = \sqrt{2}a_n$ y $c_m = 2c_n$ y vector de propagación $k_1 = [1/2, 1/2, 1/2]$, que es la estructura AF1 que presenta el compuesto sin dopar a temperatura ambiente. Esto sugiere que el orden magnético a lo largo del eje c todavía no es de largo alcance, existiendo dominios magnéticos en el material. También aparece un pico definido con muy baja intensidad con índices (1/2, 1/2, 1) que correspondería a un ordenamiento antiferromagnético con vector de propagación $k_2 = [1/2, 1/2, 0]$, donde el parámetro c de la celdilla magnética coincide con el de la celdilla nuclear que denominaremos AF1'. Este tipo de ordenamiento se ha observado con anterioridad en compuestos de esta familia, como se ha comentado previamente en el apartado II.3.4.2. Caignaert y col. [22] la observan, en el compuesto sin dopar a más baja temperatura y también aparece en el compuesto de praseodimio estequiométrico (apartado IV.3.4.2.), donde los picos están bien definidos y las reflexiones con l entero son mucho

más intensas. Las fases isoestructurales con cobalto YBaCO_{2-x}Cu_xO_{5+δ} donde $x < 0.75$ [40] también presentan la estructura magnética AF1'. Todo esto sugiere que el debilitamiento de las interacciones magnéticas inducido por el dopaje rompe la correlación magnética a largo alcance. Como consecuencia se produce una disminución de la $T_{\text{Néel}}$ de la primera transición antiferromagnética observada en el YBaCuFeO₅. El intento de refinamiento de los datos a temperatura ambiente con un modelo que considera dos estructuras magnéticas con vectores de propagación \mathbf{k}_1 y \mathbf{k}_2 conduce a un momento magnético $\mu = 1.29(5)$ MB para la fase con parámetros $\mathbf{a}_m = (\mathbf{a}_n)^{1/2}$ y $\mathbf{c}_m = 2\mathbf{c}_n$ y $\mu = 0.63(6)$ MB para la fase con $\mathbf{a}_m = (\mathbf{a}_n)^{1/2}$ y $\mathbf{c}_m = \mathbf{c}_n$. Para la estructura AF1' el momento magnético se ha considerado perpendicular al eje c : debido a la poca intensidad de los picos magnéticos es difícil determinar el módulo y la dirección de los momentos magnéticos y ambos parámetros se obtienen con baja precisión. Los factores de acuerdo obtenidos con este modelo para la estructura magnética del compuesto Y_{0.94(2)}Ca_{0.06(2)}BaCuFeO_{4.96(4)} (01Ca-NH), así como los momentos magnéticos y parámetros de celdilla se recogen en la tabla III.3.7. En la figura III.3.31. se presenta un esquema de las dos estructuras magnéticas propuestas para esta fase a temperatura ambiente. Aunque en ambos casos los momentos de los iones 3d dentro de la celdilla unidad cristalográfica están ordenados antiferromagnéticamente, los momentos magnéticos de los átomos unidos por el oxígeno apical están ordenados ferromagnéticamente para la estructura magnética AF1 con vector de propagación $\mathbf{k}_1 = [1/2, 1/2, 1/2]$, y antiferromagnéticamente para la asociada a $\mathbf{k}_2 = [1/2, 1/2, 0]$, AF1'.

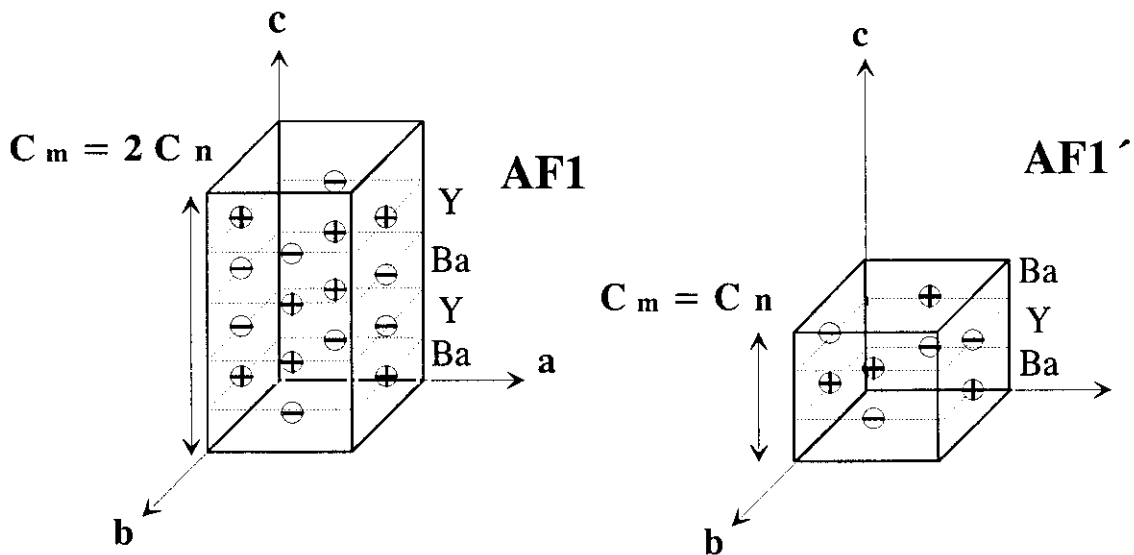


FIGURA III.3.31. Representación esquemática de las estructuras magnéticas AF1 y AF1' para el modelo magnético al que se ha ajustado la fase Y_{0.94(2)}Ca_{0.06(2)}BaCuFeO_{4.96(4)} a temperatura ambiente.

En la figura III.3.28. se representa el diagrama de difracción de neutrones obtenido para la muestra 01Ca-NHV a 8 K (Y_{0.94(2)}Ca_{0.06(2)}BaCuFeO_{4.94(4)}) después de recogerse el

diagrama a 600 K en vacío. El diagrama es similar al que se observa para el YBaCuFeO₅ a temperatura ambiente. El refinamiento de la estructura magnética con el mismo modelo de la fase sin dopar a temperatura ambiente (apartado II.3.4.2.) (ver figura III.3.31., estructura AF1) conduce a un momento magnético de 1.53(4) MB que forma un ángulo de 12(5)° con el eje c. Los factores de acuerdo y las componentes del momento magnético se recogen en la tabla III.3.7. El momento magnético obtenido es ligeramente superior al observado a temperatura ambiente para la fase sin dopar, 1.45(5) MB, pero en cambio es mucho menor que el que presenta YBaCuFeO₅ en la estructura magnética de baja temperatura a 8 K (2.35(15) MB). El valor del momento magnético, menor en la fase dopada con calcio que en YBaCuFeO₅ puede deberse a una temperatura de orden inferior así como a la deficiencia de oxígeno observada en la primera. Las vacantes de oxígeno localizadas en los planos (Fe/Cu)-O(2) provocan, como ya se ha comentado, la desaparición de algunos caminos de superintercambio (Cu/Fe)-O-(Cu/Fe). Por lo tanto, algunos de los iones 3d se “desconectan” parcialmente de los demás, y sus momentos magnéticos en vez de ordenarse, fluctúan. Estas fluctuaciones provocan la disminución del valor del momento magnético observado.

El diagrama de difracción de neutrones de la muestra 01Ca-NH2 (preparada a 1273K en las condiciones de síntesis iniciales), figura III.3.29., es similar al obtenido de la muestra 01Ca-NH después de medir a 600 K en vacío (01Ca-NHV). El momento magnético, 1.66(4)MB, obtenido al refinar los datos con el mismo modelo, es ligeramente mayor. Esto podría ser debido a un menor número de vacantes de oxígeno. Por lo tanto, el tratamiento a temperaturas moderadas en vacío no modifica la estructura magnética que se observa para el material Y_{0.94(2)}Ca_{0.06(2)}BaCuFeO_{4.94(4)} (01Ca-NH2) a 8K, que es la misma que presenta la fase sin dopar entre T_{N1} y T_{N2} (apartado II.3.4.2.).

No se observa en ninguna de las muestras dopadas con calcio la estructura magnética AF2 que presenta el YBaCuFeO₅ a baja temperatura (T<230K). El debilitamiento de las interacciones magnéticas debido a la existencia de vacantes aniónicas que suprimen el acoplamiento vía superintercambio M-O-M en algunas posiciones de los planos MO₂, no sólo disminuye la temperatura de Néel de la primera transición antiferromagnética sino que también elimina la transición a la estructura AF2. Por lo tanto, el efecto de las vacantes aniónicas en el comportamiento magnético de las fases dopadas con calcio es doble: disminución de la temperatura de Néel de la primera transición antiferromagnética y desaparición de la segunda transición.

TABLA III.3.7. Módulo del momento magnético, ángulo que forma con el eje *c* y factores de acuerdo para los refinamientos magnéticos de las fases que se indican en la tabla.

Muestra	Composición	T (K)	Fase	μ_T (μ_B)	θ	R_M	χ^2
01Ca-NH	$Y_{0.94(2)}Ca_{0.06(2)}BaCuFeO_{4.96(4)}$	298K	AF1	1.29(5)	6(1)	0.131	6.27
			AF1'	0.63(6)	90	0.214	
01Ca-NH	$Y_{0.94(2)}Ca_{0.06(2)}BaCuFeO_{4.94(4)}$	8K	AF1	1.53(4)	12(5)	0.156	4.41
01Ca-NH2	$Y_{0.94(2)}Ca_{0.06(2)}BaCuFeO_{4.94(4)}$	8K	AF1	1.66(4)	18(5)	0.153	4.5
01Ca-AR	$Y_{0.94(2)}Ca_{0.06(2)}BaCuFeO_{4.90(4)}$	298K	AF1	1.63(5)	19(9)	0.187	4.36

Por último en el difractograma de la muestra 01Ca-AR (tratada a 873 K en atmósfera de argón durante 12 h) (figura III.3.30.) aparece también un máximo de difracción con índices (1/2, 1/2, 1/2) respecto a la celda nuclear, en el centro de una banda muy ancha que se extiende desde 14.8° hasta 18.7°, pero no se observa ningún pico con índices (h, k, l) con *l* entero. Esto puede ser debido a los distintos tratamientos térmicos realizados. Se ha observado en el YBa₂Cu₃O_{6+ δ} dopado con Co o Fe que tratamientos reductores a altas temperaturas favorecen la formación de clusters del metal trivalente [41-43]. Clusters de hierro y/o cobre se pueden producir desordenadamente en la muestra 01Ca-Ar de forma que no exista un cambio en la simetría a largo alcance. Como ya se comentó en el apartado II.3.4.2., aunque la distribución de los cationes en la estructura no afecta al orden antiferromagnético existente en los planos MO₂, sí puede influir en el tipo de ordenamiento magnético a lo largo del eje *c*. No obstante, tampoco es descartable que sea la mayor deficiencia de oxígeno en la muestra 01Ca-AR ($Y_{0.94(2)}Ca_{0.06(2)}BaCuFeO_{4.90(4)}$) respecto a la muestra inicial 01Ca-NH ($Y_{0.94(2)}Ca_{0.06(2)}BaCuFeO_{4.96(4)}$) lo que provoque las diferencias en cuanto a los ordenamientos magnéticos presentes en la muestra 01Ca-AR. El momento magnético refinado, $\mu=1.63(4)$ MB, es alto comparado con el determinado para la fase con menor número de vacantes aniónicas $Y_{0.94(2)}Ca_{0.06(2)}BaCuFeO_{4.96(4)}$. Esto puede deberse a la anchura y poca definición de los picos magnéticos, por lo que el valor del momento magnético es poco preciso. Los parámetros de ajuste, que no son muy buenos por la mismas razones, se muestran en la tabla III.3.7. Por lo tanto, el aumento de vacantes aniónicas no parece afectar al establecimiento de un orden magnético a largo alcance (todavía no perfecto) a temperatura ambiente aunque sí pueda afectar al tipo de ordenamiento.

III.4. RECAPITULACIÓN.

El margen de la disolución sólida Y_{1-x}Ca_xBaCuFeO_{5-δ} es muy estrecho x<0.1. Desde el punto de vista estructural el cambio más importante que induce esta sustitución es la creación de vacantes aniónicas en el plano basal de las pirámides cuadradas, por lo que alguno de los metales de transición adoptan una coordinación tetraédrica muy distorsionada.

Estos cambios afectan a las estructuras magnéticas que presentan los compuestos Y_{1-x}Ca_xBaCuFeO_{5-δ}. Se produce una disminución de la T_{Néel} del primer ordenamiento antiferromagnético observado en YBaCuFeO₅, AF1, que puede deberse a que las vacantes de oxígeno suprimen algunos caminos de superintercambio M-O-M. A temperatura ambiente en el diagrama de difracción de neutrones se observa una reflexión característica de un ordenamiento magnético con el parámetro c_m=c_n, correspondiente a una estructura magnética AF1'.

En estas muestras nunca llega a observarse el ordenamiento antiferromagnético AF2 que adopta el material sin dopar a baja temperatura, debido probablemente al debilitamiento de las interacciones magnéticas en los planos MO₂. Así pues, el comportamiento magnético de los compuestos LnBaCuFeO_{5+δ} (Ln=lantánido) es muy sensible al contenido en oxígeno. Fases deficientes en oxígeno como la dopada con ytrio o fases con exceso de oxígeno (como se estudiará en el capítulo IV) presentan un comportamiento magnético distinto al observado en el YBaCuFeO₅.

III.5. BIBLIOGRAFÍA.

- [1] M.Pissas, C.Mitros, G.Kallias, V. Psycharis, A.Simopoulus, A. Kostikas and D. Niarchos, *Phisycs C*, **192**, 35, (1992).
- [2] A.W. Momburu, C.Christides, A.Lappas, K.Prassides, M.Pissas, C.Mitros, y D. Niarchos, *Inorg. Chem.*, **33**, 1255, (1994).
- [3] C.Meyer, F.Hartmann-Boutron, Y.Gros y P.Strobel, *Solid State Commun.*, **76**, 163, (1990).
- [4] J.T.Vaughey, *Proceedings of the International Electronic Ceramics Conferences*, Special Publication 804; National institute of standard and Technology; Whashington, DC., 419, (1991).

- [5] A.Aharony, R.J.Birgeneau, A.Coniglio, M.A.Kastner y H.E.Stanley, *Phys. Rev. B* **60** n°13, 1330, (1988).
- [6] J.M.Tranquada, A.H.-Moudden, A.I.Goldman, P.Zolliker, D.E.Cox, G.Shirane, S.K.Shinha, D.Vaknin, D.C.Jonshton, M.S.Alvarez, A.J.Jacobson, J.T.Lewandowski y J.M.Newsam, *Phys. Rev. B*, **38** n°4, 2477, (1988).
- [7] Er-Rakho, C.Michel, P.Lacorre, and B.Raveau, *J. Solid State Chem.*, **73**, 531, (1988).
- [8] J.G.Bernoz y A.K.Muller, *Z.Phys.B* **64**, 824, (1986).
- [9] M.A.Subraanian, J.Golapalakrishnan, CC.Torardi, T.R.Askew, R.B.Flippen, A.W.Sleight, JJ.Lin y S.J.Poon, *Science*, **240**, 2802, (1988).
- [10] E.M. McCarron III, M.K.Crawford, y J.B.Parise, *J. Solid State Chem.*, **78**, 192 (1989).
- [11] E.Baggio-Saitovich, R.B.Scorzelli, I.S.Azevedo, C.A.Dos Santos y F.G.Listterst *Physica C*, **166**, 518, (1990).
- [12] R.J.Cava, B.Batlogg, E.A.Rietman, S.M.Zahuran, y D.Werder, *Phys. Rev. B*, **36**, 5719, (1987).
- [13] J.B. Parise, P.L.Gai, M.K.Craford, y E.M. McCarron, *Mater Res. Soc. Proc. High Tc supercond.* **156**, 105, Ed. De. Jorgensen y col., San Diego, (1989).
- [14] J.Rodriguez Carvajal, 'FULLPROF A program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Anaysis ', Absatracs of the Satellite Meeting on Powder Difraccion of the XV Congress of the International Union Chrystallography, p127, Tolouse, Francia (1990)
- [15] F.Fernandez, Tesis Doctoral, Universidad Complutense, Madrid (1990).
- [16] S.R.Herrera Apéstigue, Tesina de Lincenciatura, Madrid (1997).
- [17] J.D.Tornero y A.H.Bravo, *Solid State Commun.*, **61**, 303, (1987).
- [18] R.D.Shannon y C.Prewitt, *Acta Crystallogr.* **22**, 151, (1969).
- [19] A.Tokiwa, Y.Syono, M.Kikuchi, R.Suzuki, T.Kajitani, N.Kobayashi, T.Sasaki, O.Nakatsu y Y.Muto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L1009, (1988).
- [20] M.G.Smith, J.B.Goodenough, R.D.Taylor, J.J.Neumeier y J.O.Willis, *Physica C* **222**, 157, (1994).
- [21] A.H.Morrish, "*The Physical Principles of Magnetism*", Ed.Krieger, Florida, (1965).
- [22] V.Caignaert, I.Mirebeau, F.Bouree.N.Nguyen, J-M. Greneche y B.Raveau, *J. Solid State Chem.*, **114**, 24, (1995).
- [23] P.Berastegui, S-G.Eriksson, L.G.Jonhansson, M.Kakihana, M.Osada, H.Mazaki, y S.Tochihara, *J. Solid State Chem.* **127**, 56, (1996).
- [24] M.Pissas, C.Mitros, G.Kallias, V. Psycharis, A.Simopoulus, A. Kostikas and D. Niarchos, *Physica C*, **192**, 35, (1992).
- [25] K. Otszchi, K. Koga, y Y.Ueda, *J. Solid State Chem.*, **115**, 490, (1995).
- [26] I.D.Brown y D.Altermatt, *Acta Crystallogr.* **B41**, 244, (1985).

- [27] M.A.Subramanian, J.Golapalakrishnan, C.C.Torardi, T.R.Askew, R.B.Askew, R.B.Flipen, A.W.Sleight, J.J.Lina, y S.J.Poon, *Science* **240**, 495, (1988).
- [28] A.Gormezano y M.T.Weller, *Chem. Mater.* **7**, 1625, (1995).
- [29] P.A.Salvador, T.O.Mason, K.Otzchi, K.B.Greenwood, K.R.Poeppelmeier y B.Dabrowski. *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 3756, (1997) y referencias allí incluidas.
- [30] G.K.Wertheim, "*Mössbauer Effect: principles and applications*". Ed. Academic Press, New York-London, (1964).
- [31] "*Mössbauer Spectroscopy*", Grenwood and Gibb, Chapman y Hall, London (1971).
- [32] I.Felner, I.Knowik, U.Yaron, O.Cohen, E.R.Baumiminger, T.Kroener y G.Czjek, *Phys. Rev. B*, **48** n° 21, 16040, (1993).
- [33] M.Pissas, C.Mitros, G.Kallias, D.Niarchos, A.Simopoulos, M.Abrashev, V.Hadjimitov y M.Iliev, *Phys. Rev. B*, **50** n°14, 10157, (1994).
- [34] J.Geller, R.W.Grant, y L.D.Fullmer, *J. Phys. Chem. Solids*, **31**, 793, (1970).
- [35] J.C.Grenier, F.Menil, M.Pouchard, y P.Hawenmuller, *Mat. Res. Bull.*, **13**, 329, (1978).
- [36] J.Rodríguez Carvajal, Tesis Doctoral, Barcelona (1984).
- [37] J.S.Kim, J.Y.Lee, J.S.Swinnea, H.Steinfink, W.M.Reiff, P.Lightfoot, S.Pei y J.D.Jorgensen., *J. Solid State. Chem.* **90**, 331, (1991).
- [38] J.B.Forsyth y M.J.Weels, *Acta Crystallogr.*, **12**, 412, (1959).
- [39] P.J.Brown, "*Tables of magnetic form factors*", ILL Tecnichal Report No.88BR04T, March 1988.
- [40] L.Barbey, V.Caignaert, F.Studer, y B.Raveau, *J. Solid State Chem.* **112**, 148, (1994).
- [41] I.Mirebeau, E.Stuard, V.Caignaert y F.Bouree, *Phys. Rev. B*, **50** n° 5, 3230, (1994).
- [42] S.Shamoto, M.Sato, J.M.Tranquada, B.j.Sterlieb y G.Shirane, *Phys. Rev. B*, **48** n°18 13817, (1993).
- [43] D.Hechel, I.Nowick, E.R.Bauminger, y I.Felner, *Phys. Rev. B*, **42** n°4 2166, (1990).



Capitulo IV.
Influencia del contenido de oxígeno en la
fase PrBaCuFeO_{5+δ}

IV.1. INTRODUCCIÓN.

En el material YBaCuFeO_5 se puede sustituir el ytrio por el resto de las tierra raras dando lugar a la familia de compuestos $\text{LnBaCuFeO}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Y, Nd, Sm, Gd, Dy, Tm y Lu}$) [1,2]. Pissas y col. [1] determinaron mediante espectroscopía Mössbauer que la temperatura a la cual se ordenan magnéticamente estos materiales depende del contenido de oxígeno extra que incorporan, que a su vez depende del tamaño de la tierra rara. A mayor tamaño del ion lantánido más cantidad de oxígeno extra presenta el material. La reducción de las muestras conlleva la eliminación de este oxígeno extra y el aumento de la temperatura de orden magnético.

El praseodimio es uno de los pocos lantánidos capaz de adoptar más de un estado de oxidación. En las perovskitas BaPrO_3 y SrPrO_3 [3-7], el praseodimio se encuentra como Pr^{4+} . En el compuesto $\text{PrBaCuFeO}_{5+\delta}$ se puede incorporar como Pr^{3+} y/o como Pr^{4+} . Esto, junto a la presencia de dos metales Fe y Cu que pueden adoptar también varios estados de oxidación abre un amplio campo de estudio: la cantidad de oxígeno extra que puede incorporar la fase y la consecuente oxidación de algún ó algunos cationes metálicos presentes en la misma.

El compuesto $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ [8] sintetizado a 1373 K en atmósfera de oxígeno presenta en el diagrama de difracción de rayos-X y en los diagramas de difracción de electrones reflexiones adicionales que pueden asignarse una superestructura de orden $3a \times 3a \times 1c$ respecto a la celdilla unidad de la fase YBaCuCoO_5 . Esta superestructura es debida al orden de oxígeno extra que ocupa las posiciones aniónicas entre capas MO_2 , completando la coordinación octaédrica de dos cobaltos adyacentes. La composición de la fase resultante sería $\text{Y}_9\text{Ba}_9\text{Co}_{18}\text{O}_{46}$ con un estado de oxidación promedio del cobalto de +2.61. Si se trata este compuesto en atmósfera reductora desaparecen todas las reflexiones adicionales. La movilidad del exceso de oxígeno parece ser una característica común a estos materiales $\text{LnBaMM}'\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Lantanido}$ $\text{M} = \text{Co, Cu}$ y $\text{M}' = \text{Fe, Co}$) lo que permite modificar, en numerosos casos, el estado de oxidación de los cationes 3d [1,8-12].

Por otra parte, el praseodimio tendría en el $\text{PrBaCuFeO}_{5+\delta}$ un entorno de coordinación similar al que presenta en las fase estructuralmente relacionada $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+d}$ [13]. En estos materiales, la fase con praseodimio presenta un comportamiento anómalo respecto al resto de la serie. Mientras que en el resto de la familia $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+d}$ ($\text{Ln} = \text{lantánido}$), [14] aparece transición al estado superconductor a temperaturas similares a la T_c del arquetipo $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+d}$, el compuesto $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+d}$ no es superconductor [15].

Esta ausencia de superconductividad viene acompañada de otras características que han hecho de este material uno de los compuestos más discutidos y estudiados a lo largo de los últimos años en el campo de los superconductores de alta temperatura. Ha existido una gran controversia respecto al estado de oxidación del praseodimio en esta fase; los estudios fundamentalmente magnéticos apoyaban un estado de oxidación superior a III [16,17], mientras que los estudios espectroscópicos [18,19] apuntan la presencia de praseodimio trivalente. La fase $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+d}$ presenta un comportamiento aislante a temperaturas superiores a T_c frente al carácter metálico del resto de la familia. El estado fundamental pseudotriplete confiere a este compuesto unas propiedades magnéticas anómalas con una temperatura de orden magnético superior a la del resto de la familia [20-23]. Uno de los factores que influyen en todas las anomalías que presenta este material es el grado de solapamiento de los orbitales 4f del Pr^{3+} y los orbitales 2p de los oxígenos más próximos, lo que produce una localización de los huecos positivos de los planos MO_2 [24].

Por último, hay que considerar las posibles interacciones magnéticas que pueden establecerse al presentar el material $\text{PrBaCuFeO}_{5+\delta}$ un tercer catión paramagnético. Aunque las tierras raras, suelen presentar temperaturas de orden magnético muy bajas, la presencia de cationes paramagnéticos 3d provoca un aumento de la temperatura de orden [25-27] a través del fuerte campo magnético local generado por el ordenamiento de la subred del metal 3d. Ya se ha mencionado anteriormente la alta temperatura de orden magnético que presenta el Pr^{3+} en $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+d}$ respecto al resto de la serie, con temperaturas de Néel inferiores a 2K. Según Guillaume y col. [28] el compuesto $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ presenta una estructura antiferromagnética con un vector de propagación $\mathbf{k}=[1/2, 1/2, 1/2]$ y momentos magnéticos paralelos al eje c. Otros autores, por medio de estudios de RMN de ^{141}Pr , encuentran que los momentos son perpendiculares al eje c [29]. Datos de difracción de neutrones sobre monocristales de $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+d}$ dopados con aluminio [30] apoyan los resultados obtenidos de los estudios de RMN. Mas recientemente A.T.Boothroyd y col [31] observan que el orden del praseodimio está acompañado por una reorientación de los espines del cobre que da lugar a un orden no colineal de los momentos magnéticos de las capas MO_2 . El contenido de oxígeno influye también en la temperatura de orden de los momentos del Pr^{3+} . La $T_{\text{Néel}}$ varía entre 17 y 10 K dependiendo del contenido de oxígeno extra, aunque A.Longmore y col [30] sugieren que más que el contenido de oxígeno es la presencia de aluminio en las posiciones del cobre la que influye en la disminución de la temperatura de orden. No obstante, tanto en muestras sintetizadas en polvo como en monocristal se ha observado la influencia del contenido de oxígeno para otras fases de la familia $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+d}$ (Dy, Er y Nd) tanto en

la temperatura de orden como en el tipo de estructuras magnéticas que adoptan estos materiales [32]. No sólo el Pr^{3+} puede interaccionar magnéticamente, en el BaPrO_3 el Pr^{4+} se ordena antiferromagnéticamente a 11.7 K, con una reorientación de los espines a bajos campos para dar lugar a una estructura antiferromagnética con canting [3,6]. En cambio, en la fase SrPrO_3 no existen evidencias de orden magnético a temperaturas superiores a 2 K [7].

Por todo lo expuesto anteriormente se consideró que el compuesto $\text{PrBaCuFeO}_{5.6}$ podía ser un buen candidato para estudiar la influencia de una tierra rara paramagnética en las propiedades magnéticas y eléctricas de este material, así como la posible existencia de interacciones magnéticas que se pudieran establecer entre los iones lantanidos y los metales 3d presentes en la fase. Por otro lado podría permitir preparar muestras con diferentes contenidos en oxígeno que hicieran posible estudiar la influencia del contenido de oxígeno tanto en la estructura del material como en las propiedades magnéticas y de transporte.

IV.2. PARTE EXPERIMENTAL.

Los compuestos fueron preparados mediante el método cerámico a partir de los reactivos Fe_2O_3 , CuO , BaCO_3 y Pr_6O_{11} . En algunas síntesis las muestras se obtuvieron en atmósferas reductoras u oxidantes. En estos casos se utilizó argón comercial N50 (99.999% de riqueza) y oxígeno N40 (99.99% de riqueza). La preparación de muestras bajo alta presión de oxígeno se realizó en un horno Morrish, con cuerpo de inconel dotado de una electroválvula capaz de regular la presión. Las condiciones de síntesis de cada material se detallan en el apartado IV.3.1.

La inserción de oxígeno por vía electroquímica se realizó en un potenciostato-galvanostato VerStat (modelo 253) controlado por un ordenador que trabaja bajo el programa EG&G PARC Command Set.

La caracterización estructural previa se realizó mediante difracción de rayos-X en polvo en dos difractómetros Siemens D-5000 y D-501 utilizando radiación monocromática $\text{Cu}(K_\alpha)$. La evolución térmica de las muestras fue analizada mediante difracción de rayos-X en una cámara de alta temperatura Anton Paar tipo HTK-10. El portamuestras es una lamina de platino y el vacío que se alcanza es de 10^{-5} atmósferas. El tiempo de estabilización de la temperatura fue de dos horas.

Los experimentos de difracción de neutrones en polvo a diferentes temperaturas fueron realizados en el difractómetro del reactor DR3 del laboratorio Nacional de Risø. Se utilizó como portamuestras una caña de vanadio de 9mm de diámetro y 50mm de longitud. Como los experimentos se realizaron en diferentes ocasiones se trabajó con distintas longitudes de onda que se detallan en el apartado IV.3.4.1.1.

Los datos obtenidos por las técnicas de difracción fueron analizados mediante el programa Fullprof [33].

El análisis termogravimétrico se realizó en atmósfera de argón hasta 1173 K utilizando un aparato Seiko 320U con una velocidad de calentamiento de 10 K/min. Algunos experimentos se realizaron en el mismo equipo pero en atmósfera de oxígeno o aire.

Las medidas de susceptibilidad magnética fueron realizadas en un magnetómetro SQUID MPMS-5S Quantum Design con un campo magnético de 0.01 Teslas. Las medidas de magnetización frente al campo se realizaron en el mismo aparato hasta campos magnéticos de 5 Teslas. Las medidas de susceptibilidad a temperaturas superiores a la ambiente en aire fueron realizadas en un magnetómetro automático DMS 8 basado en el método de Faraday [34] equipado con horno GR1 de MANICS [35].

Las medidas de resistividad eléctrica fueron realizadas por el método de las cuatro puntas aplicando una corriente continua de 1 mA. El límite de medida del equipo se encuentra en torno a los 50 KΩ.

Los espectros Mössbauer han sido registrados empleando un espectrómetro Mössbauer que trabaja en modo convencional [36] con una fuente de ⁵⁷Co(Rh). El portamuestras en los experimentos realizados a alta temperatura es de nitruro de boro, mientras que el portamuestra en los espectros recogidos a temperatura inferior a la ambiente es un bastidor de cobre con ventana de berilio.

La difracción de electrones se ha realizado en un microscopio electrónico PHILIPS CM200 FEG, con posibilidad de inclinación del goniómetro de ± 45°, resolución de punto de 2.35Å y límite de resolución de 1.0 Å.

IV.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

IV.3.1. SÍNTESIS.

IV. 3.1.1. Síntesis de $\text{PrBaCuFeO}_{5+\delta}$.

Las muestras que se sintetizan por el método cerámico se obtienen monofásicas, dependiendo del tiempo de tratamiento, en un rango de temperatura comprendido entre 1223 y 1298 K. A 1298 K es suficiente con 48 h, mientras que a temperaturas de 1223 K se requieren largos tiempos de tratamiento, en torno a las 120 h. Los materiales obtenidos en atmósfera de aire siempre presentan un contenido de oxígeno superior a cinco ($\text{PrBaCuFeO}_{5+\delta}$; con $\delta > 0$). Este mismo hecho ha sido observado anteriormente por Pissas y col. [1,2] en compuestos isoestructurales con los lantánidos de mayor tamaño Nd^{3+} , Sm^{3+} .

La muestra estudiada por difracción de neutrones se sintetizó por el método cerámico con un tratamiento inicial a 1223 K durante 72 h. Posteriormente se empastilló el material y se realizaron tratamientos sucesivos a 1223 K con moliendas intermedias durante 168 horas. Por último se enfrió lentamente dentro del horno. La muestra obtenida se denominó PRBCF-AI.

IV.3.1.2 Obtención del compuesto estequiométrico PrBaCuFeO_5 .

La fase estequiométrica PrBaCuFeO_5 se obtiene al someter la muestra sintetizada por el método cerámico descrito en el epígrafe anterior a un tratamiento en atmósfera de argón a temperaturas en torno a 1073 K. Tratamientos bajo argón a temperaturas superiores de 1073 K producen descomposición parcial de la muestra en CuO y otras u otras fases que no han sido identificadas.

La muestra PRBCF-AR, que se estudió mediante difracción de neutrones en polvo, se preparó a partir de la muestra PRBCF-AI tratada a 873 K en atmósfera de argón durante 48 h, seguido de un tratamiento a 773 K, en la misma atmósfera, durante 24 h. Finalmente la muestra fue enfriada lentamente en el horno.

IV.3.1.3. Oxidación de la fase $\text{PrBaCuFeO}_{5+\delta}$.

La fase $\text{PrBaCuFeO}_{5+\delta}$ presenta tres cationes con varios estados de oxidación posibles. Entre ellos se encuentra el praseodimio que es uno de los pocos casos en que una tierra rara puede adoptar dos estados de oxidación diferentes: Pr^{3+} y Pr^{4+} . Como ya se ha mencionado, en la bibliografía habían aparecido trabajos [1,2], donde se ponía de manifiesto que en la familia de compuestos $\text{LnBaCuFeO}_{5+\delta}$ (Ln = Lantánido) para los lantánidos de mayor tamaño el contenido de oxígeno es superior a cinco. Por ello, se consideró interesante la obtención de muestras no estequiométricas con contenidos de oxígeno $\delta > 0$. El oxígeno extra puede influir tanto en la estructura, si se encuentra ordenado, como en las propiedades físicas, magnéticas y de transporte. Así, se procedió a la oxidación del material mediante los diferentes métodos que se detallan a continuación.

a) Tratamiento en atmósfera oxidante.

El compuesto inicialmente sintetizado al aire fue tratado en atmósfera de oxígeno a 1273 K durante 72 h. Posteriormente se procedió a su enfriamiento lento dentro del horno; la muestra así obtenida se denominó PRBCF-O.

b) Tratamiento a alta presión de oxígeno.

Se realizaron dos experimentos en alta presión de oxígeno:

En el primero se partió de la muestra PRBCF-AR. Primero se introdujo el oxígeno en el horno a temperatura ambiente a una presión de 200 bares y se cerró herméticamente. Se subió la temperatura a una velocidad de $10^\circ/\text{min}$ hasta alcanzar los 873 K temperatura a la que se mantuvo la muestra durante 12 h, la presión de oxígeno se mantuvo a 200 bares. Posteriormente se bajó la temperatura a una velocidad de $5^\circ/\text{min}$ hasta 373 K. La muestra obtenida se denominó PRBCF-PO1.

En el segundo experimento se partió de la muestra PRBCF-AI. Se trató a 1073 K durante 12 horas, en lo referente a la presión de oxígeno, se trabajó en las mismas condiciones que las empleadas para obtener la muestra PRBCF-PO1. El material obtenido se denominó PRBCF-PO2.

c) Oxidación por vía química a temperatura ambiente.

Se oxidó la muestra PRBCF-AI en una disolución alcalina de hipobromito mediante el método descrito en la bibliografía para el La_2CuO_4 [37]. Previamente se había comprobado la estabilidad de la muestra en disolución acuosa alcalina.

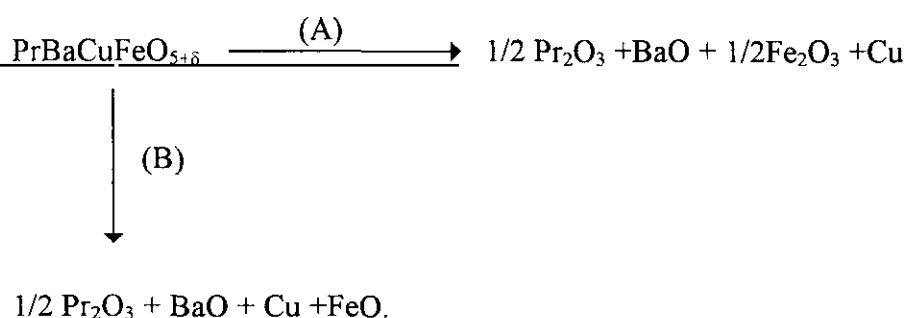
La disolución de hipobromito sódico fue preparada mediante la adición de 2.5 ml de Br_2 a 100 ml de una disolución 5M de NaOH. Una suspensión de aproximadamente 1 gramo de la muestra PRBCF-AI en 20 ml de la disolución anterior (a 273K) se matuvo en agitación durante distintos tiempos de reacción. Finalizada la reacción el producto obtenido se filtro, se lavó varias veces con agua y acetona, y por último se secó en vacío. Se realizaron distintos experimentos con tiempos de reacción de 24 h y 58 h. Las muestras obtenidas se denominaron PRBCF-BR1 (24 h) y PRBCF-BR2 (58 h).

Los compuestos $\text{LnBaCuFeO}_{5+\delta}$ están estructuralmente relacionados con otras perovskitas [38,39] y fases K_2NiF_4 [40-42] y dado que en éstas es posible insertar oxígeno por vía electroquímica se ha explorado esta posibilidad para la fase $\text{PrBaCuFeO}_{5+\delta}$. En un primer experimento se realizó un barrido de 30 minutos en un intervalo de potencial de -0.978 V a 1.222 V respecto al electrodo normal de hidrógeno. El electrodo de referencia utilizado fue Cl/AgCl cuyo potencial de reducción es 0.222 V. En los voltamperogramas obtenidos no se observa ningún pico asociado a ningún proceso redox. No obstante hay que tener en cuenta que debido al tipo de dispositivo utilizado estos experimentos se realizaron en tiempos muy cortos (30 min.). Una de las limitaciones de la inserción de oxígeno es el bajo coeficiente de difusión de este elemento en estructuras tipo perovskita [39]; por lo tanto, el proceso presenta cinéticas muy lentas que requieren mayores tiempos de reacción [41-43]. Se realizó un experimento de oxidación a potencial constante de 0.8 V durante veintiuna horas. En estas condiciones el compuesto inserta una cantidad de 0.14 oxígeno por formula. Esta cantidad está de acuerdo con los resultados obtenidos en la determinación analítica realizada en la misma muestra, PRBCF-EL, como se verá en el apartado IV.3.2.2.. Para obtener mayores contenidos de oxígeno se deberían realizar experimentos de intercalación electroquímica más largos dada la cinética del proceso [41-43].

IV.3.2. CARACTERIZACIÓN PRELIMINAR.

IV.3.2.1. Análisis termogravimétrico.

Para determinar el contenido de oxígeno de las muestras estudiadas en el presente capítulo se recurrió al análisis termogravimétrico. En un principio se intentó determinar el oxígeno extra presente en las fases mediante ATG en condiciones muy reductoras como las utilizadas para el PrBa₂Cu₃O_{6+d} [13] y YBaCo_{2-x}Cu_xO_{5+δ} [9]. Por ello se realizó un análisis termogravimétrico de la muestra PRBCF-PO2 hasta una temperatura de 1223 K empleando una atmósfera de composición N₂ 90% -H₂ 10% con una velocidad de barrido de 10°/min. El proceso que se representa en la figura IV.3.1. consta de tres pérdidas de peso independientes: 2.14% entre 498 K y 723 K; 2.7% entre 723 K y 953 K y finalmente 0.7% entre 723 K y 1173 K. En el tratamiento de los datos se encontraron los mismos problemas que en los ATG realizados en la misma atmósfera de la muestra dopada con calcio (ver apartado III.3.2.2.) a pesar de alcanzar temperaturas superiores. En el diagrama de difracción de rayos-X se detectó cobre metálico y Pr₂O₃, quedando numerosas reflexiones que no han podido ser asignadas a ningún óxido conocido de hierro y bario. Por lo tanto se desconocen los productos finales de la reducción. En un principio se podría suponer que el proceso global transcurre a través de una de las siguientes reacciones:



La pérdida de peso total observada de 5.35% correspondería a un exceso de oxígeno de 0.63 átomos por fórmula si se produjera el proceso (A). Si el catión hierro se redujera a Fe²⁺, (proceso (B)), la pérdida de peso global correspondería a δ=0.1. Este exceso de oxígeno es menor que el que presenta la muestra sintetizada en aire PRBCF-AI por lo que la reducción en hidrógeno no puede transcurrir únicamente a través del proceso (B). No obstante, con los datos de los que se dispone no se puede asegurar si la reducción ocurre a través de la reacción (A) ó a través de ambos procesos.

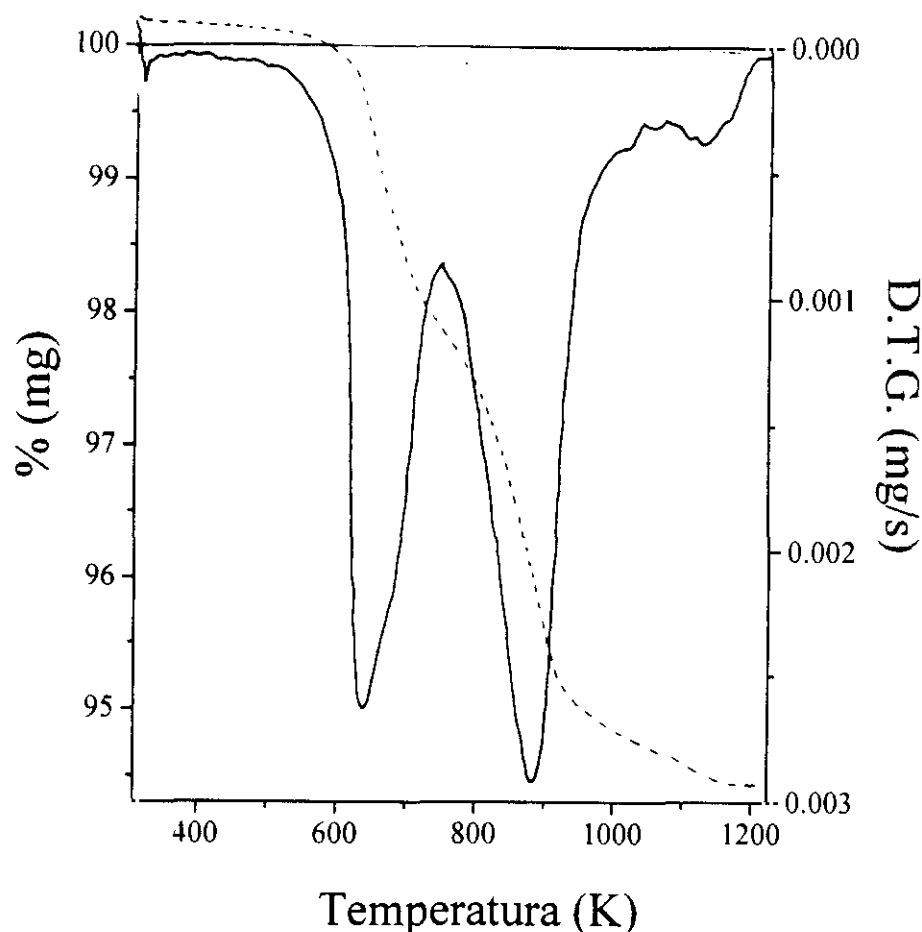


FIGURA IV.3.1. Termograma realizado hasta 1223K en una atmósfera de 90% N_2 y 10% H_2 para la muestra PRBCF-PO2.

Si consideramos que la primera pérdida de peso se puede atribuir a la pérdida del exceso de oxígeno exclusivamente, como producto final de esta etapa se obtendría la fase estequiométrica. La pérdida de peso correspondería a $\delta = 0.68$, y la composición inicial de la muestra PRBCF-PO2 sería $\text{PrBaCuFeO}_{5.68}$. No obstante, ninguna de las hipótesis formuladas a partir de estos datos se pueden comprobar. Incluso, aunque se realizara un experimento sólo hasta 723 K no se podría asegurar que se hubiera evitado el solapamiento de los dos procesos que se observan en el diagrama de la figura IV.3.1.; esto es, no se puede asumir que no se produce la descomposición parcial del compuesto estequiométrico PrBaCuFeO_5 una vez formado.

Como se ha comprobado en ésta, y en las fases estudiadas en capítulos anteriores, es difícil determinar por ATG los contenidos de oxígeno extra que presenta estos compuestos. Aunque se han realizado análisis mediante reducciones en hidrógeno hasta temperaturas de 1223 K los productos que se obtienen son difícilmente identificables. Debido a esto se intentó obtener el contenido de oxígeno extra de estas fases mediante ATG realizados en atmósfera ligeramente reductoras, como es el argón, suponiendo que el

residuo final que se obtiene es el material estequiométrico donde el hierro y el cobre están en estado de oxidación +2 y +3 respectivamente.

El contenido en oxígeno de las muestras PRBCF-AR, PRBCF-AI, PRBCF-EL, PRBCF-O, PRBCF-PO2 y PRBCF-BR2 fue determinado mediante ATG, empleando una atmósfera de argón con una velocidad de barrido de $10^\circ/\text{min}$ hasta alcanzar la temperatura de 1073 K. En la figura IV.3.2. se presentan los correspondientes diagramas de los análisis termogravimétricos tanto en la etapa de calentamiento como en la de enfriamiento.

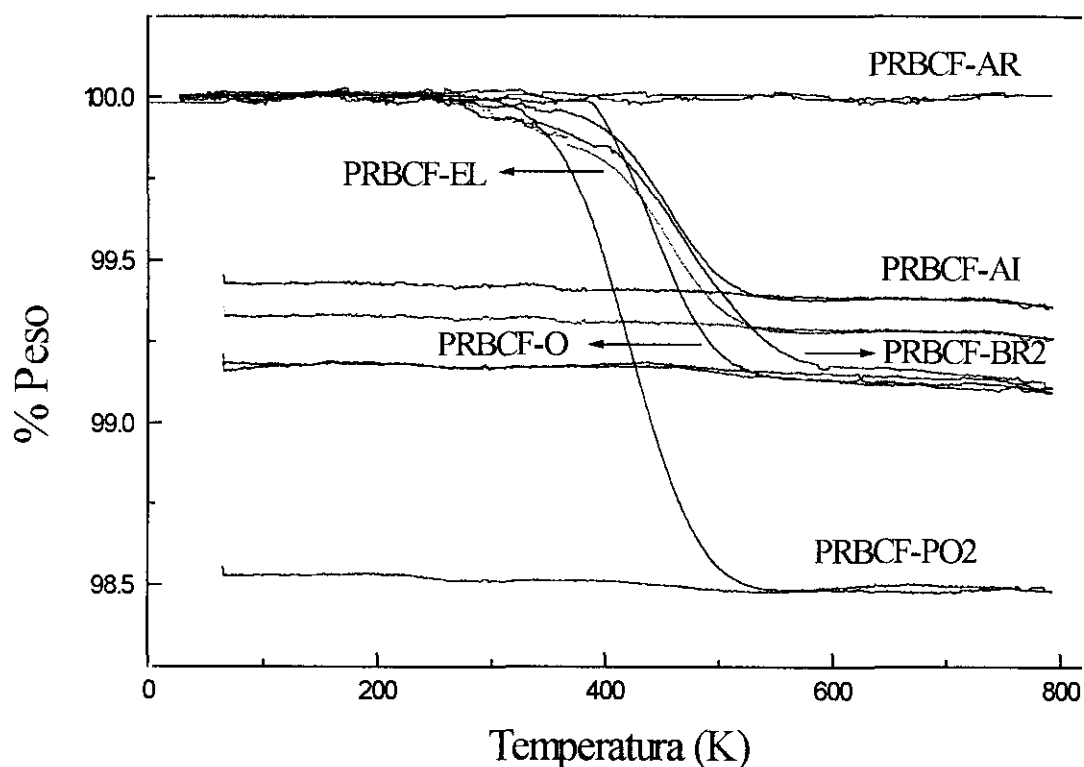


FIGURA IV.3.2. Termogramas realizados en argón hasta 1073K para las muestras PRBCF-AR, PRBCF-AI, PRBCF-EL, PRBCF-BR2, PRBCF-O y PRBCF-PO2.

Para la muestra PRBCF-AR la pérdida de peso es insignificante por lo que se tendría que $\delta=0$ y la composición obtenida sería la fase estequiométrica PrBaCuFeO_5 . La pérdida total de peso para la muestra PRBCF-AI es aproximadamente del 0.75% lo que corresponde a un exceso de oxígeno $\delta \sim 0.19$ y a una composición inicial $\text{PrBaCuFeO}_{5.19}$. Por lo tanto la muestra preparada al aire ya posee un contenido extra en oxígeno bastante apreciable y mayor que el que aparece en la bibliografía para el material que contiene Nd ($\delta \sim 0.17$) [1]. Esto apoya la hipótesis de que en la familia $\text{LnBaCuFeO}_{5+\delta}$ el tamaño de la tierra rara está directamente relacionado con el contenido de oxígeno extra que incorpora el material al ser sintetizada al aire ($r(\text{Pr}^{3+})^{\text{VIII}} = 1.14 \text{ \AA}$ y $r(\text{Nd}^{3+})^{\text{VIII}} = 1.12 \text{ \AA}$) [44].

En los diagramas de difracción de rayos-X correspondientes a los residuos de las muestras de los análisis termogravimétricos realizados hasta 1073 K no se observa ningún signo de descomposición de la fase, lo que concuerda con lo comentado previamente en el apartado de síntesis. Los resultados de los distintos ATG realizados aparecen en la tabla IV.3.1.

TABLA IV.3.1. Pérdidas de peso y oxígeno extra obtenidas en los análisis termogravimétricos realizados en argón hasta temperaturas de 1073K.

Muestra	Pérdida de peso $\Delta(\%)$	Composición inicial
PRBCF-AR	0	PrBaCuFeO _{5.0(2)}
PRBCF-AI	0.650(3)	PrBaCuFeO _{5.20(2)}
PRBCF-EL	0.960(3)	PrBaCuFeO _{5.28(2)}
PRBCF-BR2	0.901(3)	PrBaCuFeO _{5.30(2)}
PRBCF-O	1.172(3)	PrBaCuFeO _{5.34(2)}
PRBCF-PO2	1.520(3)	PrBaCuFeO _{5.47(2)}

En todas las muestras estudiadas se observan pérdidas apreciables de peso en la etapa de calentamiento que corresponderían a las composiciones iniciales que se recogen en la tabla IV.3.1., considerando que en este proceso se pierde todo el oxígeno extra que contienen. No obstante, el contenido de oxígeno extra determinado por esta técnica es inferior al obtenido por métodos químicos (apartado IV.3.2.2.). Los estudios realizados mediante difracción de neutrones, que se analizarán con detalle en el apartado IV.3.4.1.1., así como los datos de ATG de muestras similares aparecidos recientemente en la bibliografía [45] indican un contenido de oxígeno mayor para estas fases que el obtenido en nuestros análisis termogravimétricos. Esta discrepancia puede ser debida a que la pérdida de oxígeno extra no sea total al haber realizado los análisis sólo hasta 1073 K. En los ATG realizados por Pissas y col. [45] hasta 1173 K para una muestra sintetizada en condiciones similares a PRBCF-O se observan pérdidas próximas al 0.3% entre 1073 y 1173 K. Las diferencias mayores aparecen en las muestras sintetizadas en atmósfera de oxígeno ($\delta \approx 0.47 \pm 0.02$ para la muestra obtenida por Pissas y col. [45]). La pérdida de peso en este último tramo de temperatura debe ser más grande conforme mayor es el contenido de oxígeno extra de la muestra.

No obstante, aunque mediante estos análisis no se puede determinar con exactitud la composición inicial de las muestras, sí se puede realizar un estudio semicuantitativo de su comportamiento en atmósfera de argón en función de la temperatura. En las muestras oxidadas por vía química o por vía electroquímica a temperatura ambiente, las pérdidas de peso se empiezan a producir a temperaturas inferiores que en las muestras preparadas en distintas presiones parciales de oxígeno a alta temperatura. Con el objeto de estudiar el proceso de oxidación de estas fases se realizaron ATG en atmósferas con diferentes presiones de oxígeno. Se partió de la muestra estequiométrica PRBCF-AR y se procedió al registro de las variaciones de peso al aumentar la temperatura hasta 1073 K en aire y oxígeno. Los ATG realizados, en los que también se registraron las variaciones de peso durante el enfriamiento, se presentan en la figura IV.3.3. Los resultados obtenidos se detallan en la tabla IV.3.2

TABLA VI.3.2. Pérdidas y ganancias de peso así como composiciones obtenidas a lo largo de las distintas etapas de los ATG realizados.

CALENTAMIENTO 298-1073 K		
Atmósfera	Aire	Oxígeno
1ª Etapa	614-756 K	588-751 K
Composición final	$\Delta(\%) = 0.241(3) \quad \delta = 0.07(2)$ PrBaCuFeO _{5.07(2)}	$\Delta(\%) = 0.450(3) \quad \delta = 0.14(2)$ PrBaCuFeO _{5.14(2)}
2ª Etapa	756-1073 K	751-1073 K
Composición final	$\Delta(\%) = -0.131(3) \quad \delta = -0.04(1)$ PrBaCuFeO _{5.03(2)}	$\Delta(\%) = -0.230(3) \quad \delta = -0.07(1)$ PrBaCuFeO _{5.07(2)}
ENFRIAMIENTO 1073- 341 K		
Atmósfera	Aire	Oxígeno
3ª Etapa	1073-643 K	1073-611 K
Composición final	$\Delta(\%) = 0.301(3) \quad \delta = 0.09(2)$ PrBaCuFeO _{5.12(2)}	$\Delta(\%) = 0.421(3) \quad \delta = 0.13(2)$ PrBaCuFeO _{5.20(2)}

El aumento de peso en la primera etapa del calentamiento es mayor conforme aumenta la presión parcial de oxígeno (P(O₂)). Este incremento del contenido de oxígeno se produce en un rango de temperatura muy próximo al rango donde se observan las pérdidas en los ATG realizados en argón. A partir de ~ 750 K se produce una pérdida de peso gradual. En los ciclos de enfriamiento se produce una primera etapa de aumento de peso que está directamente relacionada con la P(O₂). Por debajo de 340-370 K no se observa variación alguna de masa. Por lo tanto el enfriamiento de las muestras es

determinante en el contenido de oxígeno de las mismas. Los contenidos de oxígeno obtenidos son notablemente inferiores a los que presentan las muestras sintetizadas en aire y oxígeno. No obstante hay que tener en cuenta que los ATG son procesos dinámicos que se realizan en tiempos cortos mientras que en la preparación de los materiales se han empleado largos tiempos de reacción. En todos los ATG realizados las variaciones mayores en el contenido de oxígeno se observan en un rango estrecho de temperatura 600-800 K. Esto está relacionado con la difusión del oxígeno, que está favorecida a temperaturas relativamente altas. Un comportamiento similar ocurre en la fase estructuralmente relacionada YBa₂Cu₃O_{6+d} [46, 47].

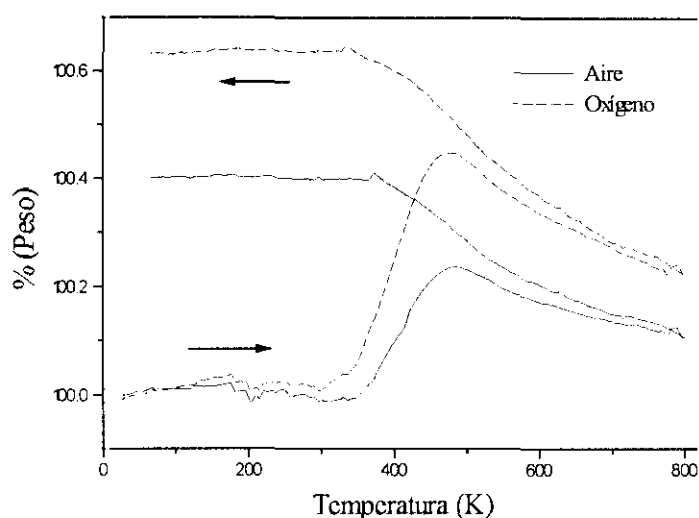
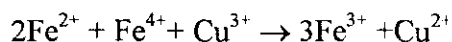


FIGURA IV.3.3. Termogramas de la muestra PRBCF-AR realizados en aire y oxígeno hasta la temperatura de 1073 K.

IV.3.2.2. Análisis Químico.

En la tabla IV.3.3 se muestran los datos del contenido en oxígeno extra obtenidos mediante las valoraciones por retroceso de la sal de Mohr con dicromato potásico [48,49]. El Fe²⁺ presente en la sal de Mohr reduce al Fe⁴⁺ y el Cu³⁺ presente en las fases analizadas según el proceso:



El Fe²⁺ que no ha reaccionado se analiza con una disolución de dicromato potásico utilizando como indicador difenil-4-sulfonato de bario. Debido a la dificultad de disolver las muestras en HCl y a la tendencia que presenta el Fe²⁺ a oxidarse en contacto con el aire, las muestras se disolvieron en atmósfera inerte con agitación constante. En todos los

casos se realizó un blanco en las mismas condiciones. El error estimado en las valoraciones es de un 3% en la concentración de Fe⁴⁺ y Cu³⁺.

El contenido de oxígeno determinado por este método es siempre superior al obtenido a partir de los ATG realizados en argón; la diferencia se hace mayor conforme aumenta el contenido de oxígeno extra de la fase. Las muestras sometidas a tratamientos oxidantes presentan elevados contenidos de oxígeno intersticial.

Por otro lado, existe una relación directa y exponencial entre la presión parcial de oxígeno durante la síntesis y el contenido de oxígeno extra de la muestra. El tiempo es un factor importante para la oxidación química, hecho que también ha sido observado en la oxidación del La₂CuO₄ [37].

TABLA IV.3.3. Contenido de oxígeno extra determinado mediante análisis químico, y estequiometría asignada a cada muestra.

Muestra	δ	Composición
PRBCF-AR	0.002(3)	PrBaCuFeO _{5.002(3)}
PRBCF-AI	0.230(9)	PrBaCuFeO _{5.230(9)}
PRBCF-BR1	0.270(9)	PrBaCuFeO _{5.270(9)}
PRBCF-ELC	0.37(1)	PrBaCuFeO _{5.37(1)}
PRBCF-BR2	0.40(1)	PrBaCuFeO _{5.40(1)}
PRBCF-O	0.45(2)	PrBaCuFeO _{5.45(2)}
PRBCF-PO1	0.62(2)	PrBaCuFeO _{5.62(2)}
PRBCF-PO2	0.63(2)	PrBaCuFeO _{5.63(2)}

En cualquier caso, la capacidad de aceptar oxígeno extra por parte de este material es bastante elevada como se puede observar en la tabla IV.3.3.

VI.3.2.3. Difracción de rayos-X.

La caracterización estructural previa de las diferentes muestras sintetizadas se ha llevado a cabo utilizando la difracción de rayos-X. Para algunas de ellas, PRBCF-AR y PRBCF-AI este estudio se ha profundizado y complementado mediante medidas de difracción de neutrones en polvo, difracción de electrones y espectroscopía Mössbauer.

En todos los casos se ha realizado un ajuste de perfil (sin modelo estructural) comprobándose la homogeneidad y carácter monofásico de las muestras. En las figuras IV.3.4. a la IV.3.7. se presentan los diagramas de difracción de rayos-X de polvo experimental y calculado para las muestras, PRBCF-AI, PRBCF-O, PRBCF-BR2, y PRBCF-PO2. Todos se pueden interpretar en base a una celda de simetría tetragonal (grupo espacial $P4/mmm$) de parámetros $a \sim a_p$ y $c \sim 2a_p$, donde a_p es el parámetro de la perousquita cúbica. En la tabla IV.3.4. se presentan los parámetros reticulares, los factores de acuerdo, así como el volumen de celdilla para todas las muestras estudiadas.

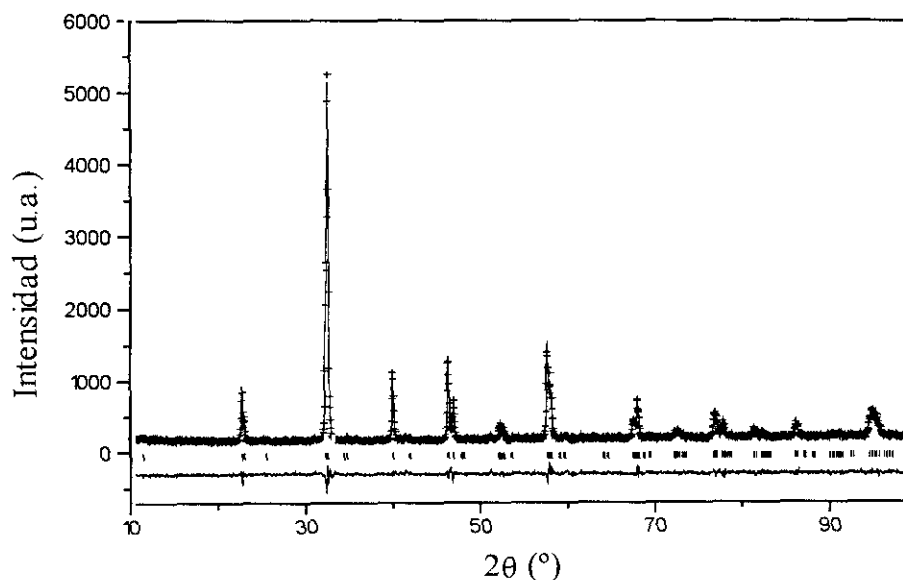


FIGURA IV.3.4. Perfiles de difracción de rayos-X observado, calculado y diferencia para la muestra PRBCF-AI. Las líneas verticales nos indican las posiciones de las reflexiones permitidas.

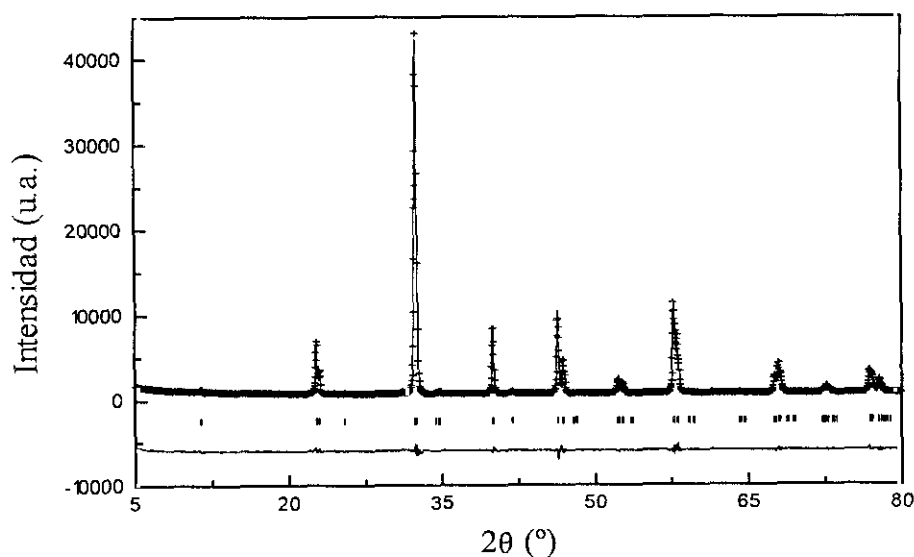


FIGURA IV.3.5. Perfiles de difracción de rayos-X observado, calculado y diferencia para la muestra PRBCF-BR2. Las líneas verticales nos indican las posiciones de las reflexiones permitidas.

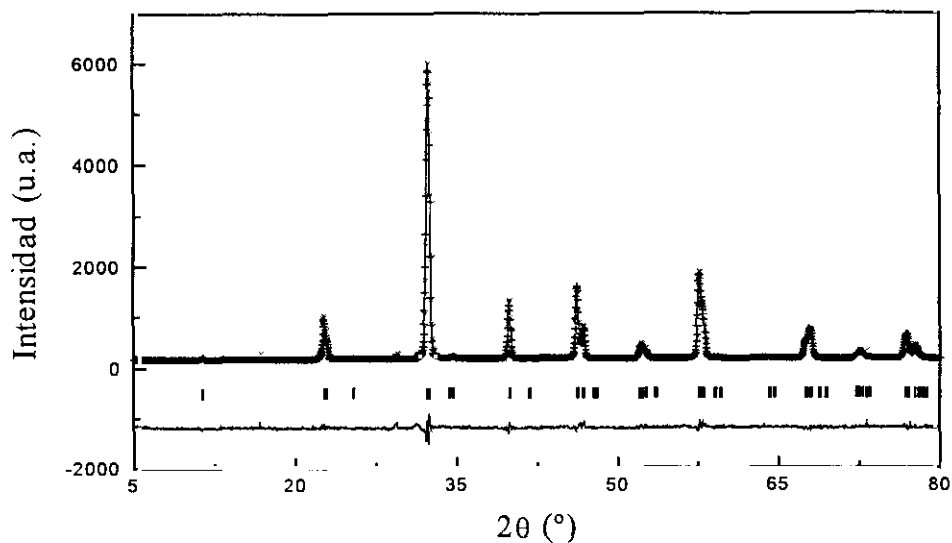


FIGURA IV.3.6. Perfiles de difracción de rayos-X observado, calculado y diferencia para la muestra PRBCF-O. Las líneas verticales nos indican las posiciones de las reflexiones permitidas.

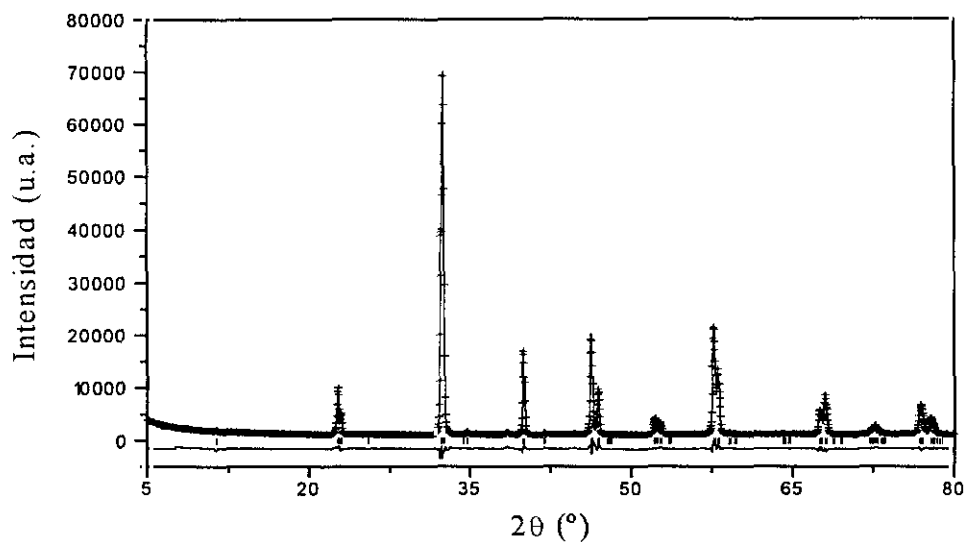


FIGURA IV.3.7. Perfiles de difracción de rayos-X observado, calculado y diferencia para la muestra PRBCF-PO2. Las líneas verticales nos indican las posiciones de las reflexiones permitidas.

El mayor o menor contenido de oxígeno extra de las muestras no parece afectar a la simetría promedio; siendo todas ellas tetragonales al igual que el arquetipo de la familia YBaCuFeO_5 . Por lo tanto, no se observa, en principio, ningún cambio de simetría relacionado con el contenido de oxígeno, modificación que sí presenta la fase estructuralmente relacionada $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+d}$ ya que para $d \leq 0.5$ la simetría es tetragonal mientras que para $d > 0.5$ la simetría es ortorrómbica [50]. Aunque se conocen numerosos

casos de compuestos de lantanidos que adoptan diferentes tipos o distorsiones estructurales en función del tamaño del lantanido y/o el contenido de oxígeno, en estas muestras no se observa ningún efecto de este tipo [25,51,52].

TABLA IV.3.4. Parámetros reticulares, volúmenes de celdilla y factores de acuerdo obtenidos para la fase de praseodimio con distintos contenidos de oxígeno extra.

Muestra	δ	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	R_{exp}	R_{wp}	R_B	R_f
PRBCF-AR	0.002(2)	3.9228(5)	7.754(1)	119.32(5)	0.0476	0.124	0.0526	0.0725
PRBCF-AI	0.230(9)	3.9267(2)	7.7628(6)	119.69(2)	0.0481	0.0834	0.0715	0.0955
PRBCF-BR	0.270(9)	3.9228(8)	7.758(1)	119.3(2)	0.0212	0.0421	0.0297	0.0199
PRBCF-EL	0.40(1)	3.9217(6)	7.754(1)	119.25(5)	0.0378	0.0790	0.0370	0.0455
PRBCF-BR	0.45(2)	3.9221(2)	7.7565(7)	119.31(2)	0.0164	0.0369	0.0280	0.0474
PRBCF-O	0.37(1)	3.9200(7)	7.754(1)	119.03(5)	0.0471	0.0839	0.0344	0.0518
PRBCF-PO1	0.62(2)	3.9219(4)	7.743(1)	119.09(4)	0.0547	0.1290	0.0696	0.0647
PRBCF-PO2	0.63(2)	3.9195(2)	7.7423(6)	118.86(2)	0.0155	0.0552	0.0445	0.0540

El parámetro c así como el volumen de celdilla aumentan desde la fase estequiométrica hasta la fase PrBaCuFeO_{5.22(2)} para luego disminuir conforme aumenta el contenido de oxígeno. Sin embargo, el parámetro a no muestra una tendencia clara. Existen dos efectos contrapuestos asociados con la presencia de oxígeno extra: por una parte el efecto estérico asociado a la incorporación de oxígeno entre las capas de pirámides cuadradas, y por otra la disminución del tamaño de los iones 3d al aumentar el estado de oxidación [44]. Para bajos contenidos de oxígeno extra predomina el primer factor, mientras que a medida que aumenta δ es el menor tamaño de los cationes el que predomina provocando la disminución del eje c y del volumen de la celda.

IV.3.3. PROPIEDADES FÍSICAS.

IV.3.3.1. Propiedades magnéticas.

En los materiales PrBaCuFeO_{5+δ} la presencia de tres iones magnéticos (Cu²⁺, Fe³⁺, Pr³⁺), junto a la posibilidad de variar sus estados de oxidación dada la capacidad de incorporar oxígeno extra que presentan estos compuestos, hace prever un comportamiento magnético aún más complicado que el observado en el arquetipo de la familia YBaCuFeO₅.

descrito en el capítulo II. Para la fase estequiométrica, PRBCF-AR, no sólo el Cu^{2+} y Fe^{3+} pueden interaccionar magnéticamente sino que existe la posibilidad de que un tercer catión, Pr^{3+} intervenga en los ordenamientos magnéticos. En los compuestos que presentan oxígeno extra la presencia de varios cationes con diferentes estados de oxidación puede dar lugar a numerosas y variadas interacciones magnéticas. La complejidad de las interacciones magnéticas de los materiales con mayor contenido en oxígeno puede conllevar la formación de sistemas magnéticamente frustrados y/o a la observación de fenómenos como el vidrio de espín. Todo esto se discutirá a continuación.

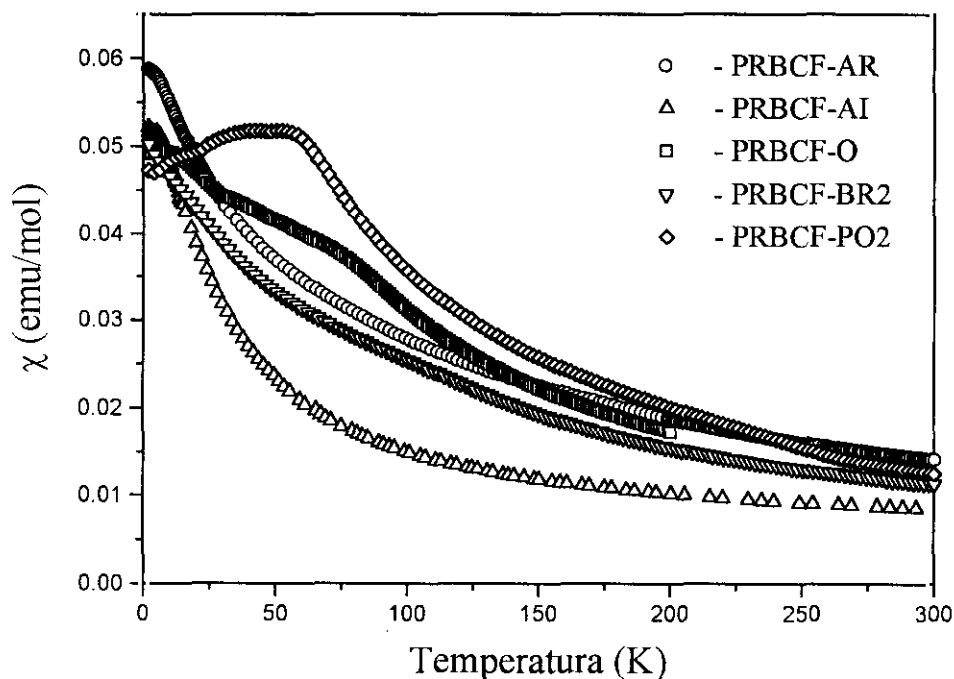


FIGURA IV.3.8. Variación de la susceptibilidad magnética con la temperatura para las muestras PRBCF-AR, PRBCF-AI, PRBCF-BR2, PRBCF-O y PRBCF-PO2.

En la figura IV.3.8. se presenta la variación de la susceptibilidad magnética entre temperatura ambiente y 2 K para las muestras PRBCF-AR, PRBCF-AI, PRBCF-BR2, PRBCF-O y PRBCF-PO2. Se observa que el comportamiento magnético de los distintos materiales es claramente diferente en función de la cantidad de oxígeno extra que presentan. No obstante, en ningún caso se aprecia transición al estado superconductor.

a) Fase PrBaCuFeO_5 : PRBCF-AR.

En la figura IV.3.9. se presenta la variación del inverso de la susceptibilidad magnética para la muestra PRBCF-AR entre 800 K y 1.8 K. En el rango de temperaturas

comprendido entre 800 y 400 K la susceptibilidad sigue una ley de Curie-Weiss ($\chi=(C/T+\theta)$) con una constante de Curie de 6.87 emuK/mol y una constante de Weiss (θ) de -458.3 K. El valor negativo de esta última sugiere la existencia de fuertes interacciones AF en las subred del cobre y el hierro. Esto también se observa en el compuesto isoestructural de ytrio, aunque en este caso la constante de Weiss es el doble de la obtenida para la fase de praseodimio estequiométrica. Por lo tanto, la existencia de interacciones de orden local a altas temperaturas, es un hecho común a toda esta familia de compuestos. Estas interacciones están asociadas a la existencia de planos MO₂, como se observa en otros compuestos estructuralmente relacionados (ver apartado II.3.3.1.) [53-58]. Aunque el praseodimio es también un ion paramagnético, nunca existirían interacciones en su subred a temperaturas tan elevadas, como se comentará con mayor profundidad en este mismo apartado.

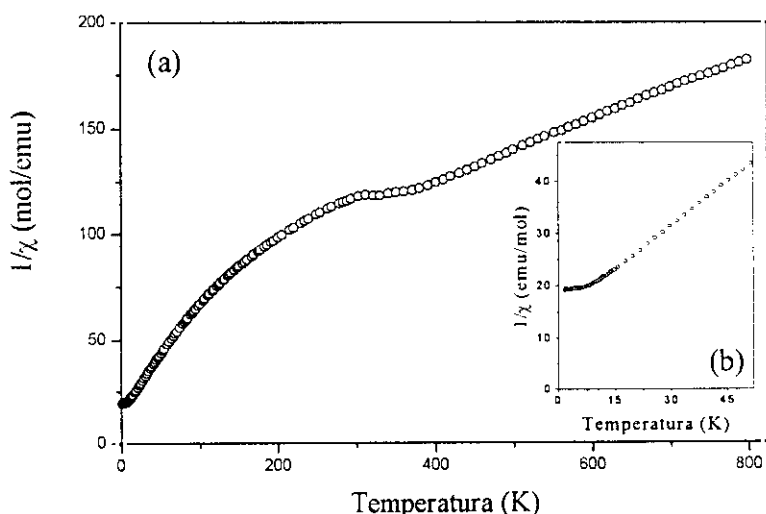


FIGURA IV.3.9. Variación del inverso de la susceptibilidad magnética con la temperatura para la muestra PRBCF-AR (a). La figura (b) es una ampliación de la zona de bajas temperaturas donde se observa con mayor claridad el efecto de saturación de la susceptibilidad debido a la presencia de Pr³⁺.

Si se considera que la fase es estequiométrica los estados de oxidación de los cationes son Fe³⁺, Cu²⁺ y Pr³⁺: la constante de Curie, en la zona paramagnética sería la suma de las constantes individuales de cada uno de los iones paramagnéticos presentes en la estructura.

$$C_T = C(\text{Cu}^{2+}) + C(\text{Fe}^{3+}) + C(\text{Pr}^{3+}) = 6.35 \text{ emuK/mol}$$

Ya que la constante de Curie calculada es bastante próxima a la experimental, se puede suponer que el contenido de oxígeno del material es próximo a cinco, de acuerdo con los resultados tanto de ATG como de los análisis químicos (apartados IV.3.2.1. y IV.3.2.2.).

A temperaturas inferiores a 400 K el compuesto no sigue una ley de Curie-Weiss. En la figura IV.3.10.a. se presenta la variación de χT con la temperatura donde se aprecia claramente un cambio de pendiente a esa temperatura. Éste debe estar asociado al ordenamiento antiferromagnético de la subred del cobre y el hierro. No aparece ningún máximo en los valores de la susceptibilidad, debido a la contribución del momento magnético del Pr^{3+} que enmascara la transición antiferromagnética. El comportamiento magnético del catión Pr^{3+} , como el del resto de los iones de las tierras raras está fuertemente influenciados por el carácter interno de los orbitales 4f [59]. Los electrones situados en estos orbitales están apantallados por los electrones de los orbitales 6s y 5p; debido a esto, las interacciones magnéticas en las que intervienen cationes f, que se producen a través de acoplamientos dipolares principalmente, suceden a temperaturas inferiores a 4K [25]. No obstante, como ya se ha mencionado en la introducción del presente capítulo, en numerosos compuestos donde coexisten cationes 4f con iones 3d paramagnéticos se ha observado la existencia de interacciones magnéticas cooperativas a temperaturas superiores [25-27]. En estas interacciones es fundamental el papel del catión 3d como promotor del ordenamiento de la subred de la tierra rara [25]. Sin embargo, las temperaturas de Néel de estas interacciones son relativamente bajas y no se han observado a temperaturas superiores a 50-65 K [27]. Por lo tanto, a las temperaturas a las que aparece la anomalía magnética en PrBaCuFeO_5 , el Pr^{3+} se comporta como un ion libre. Tanto la constante de Weiss, como la disminución del valor de χT que se aprecia en la figura IV.5.10. (a) concuerda claramente con la existencia de un ordenamiento AF en la estructura. Si se considera que el praseodimio sigue una ley de Curie a estas temperaturas, se puede restar su contribución a la susceptibilidad magnética. Aparece un máximo ancho y redondeado en torno a 360 K (figura IV.3.11.). En la derivada de χT respecto a la temperatura (figura IV.3.10.) existen dos picos a 357 y 319 K. El primero estaría asociado al máximo correspondiente a la transición antiferromagnética que se observa en la figura IV.3.11., mientras que el segundo correspondería a un punto de inflexión que se observa en la misma figura y que se señala en la gráfica. La aparición de este punto es debido a la existencia de dos contribuciones opuestas en la susceptibilidad de la muestra como se refleja en la figura IV.3.11.: la señal paramagnética del Pr^{3+} y la disminución del momento magnético de los iones 3d que se están ordenando antiferromagnéticamente. De las medidas de la susceptibilidad magnética realizadas no se puede determinar el carácter extenso o local de la interacción antiferromagnética que se produce a esta temperatura. No obstante, teniendo en cuenta lo observado en la fase de ytrio, se podría considerar esta temperatura como la $T_{\text{Néel}}$ a la que se produce el ordenamiento conjunto de todas las capas MO_2 . La temperatura de Néel de la fase PrBaCuFeO_5 es 115 K inferior a la observada en

el compuesto de ytrio. Esto puede deberse, como se verá en el apartado IV.3.4.1.1. a la mayor distancia entre las capas M-O en la fase de praseodimio.

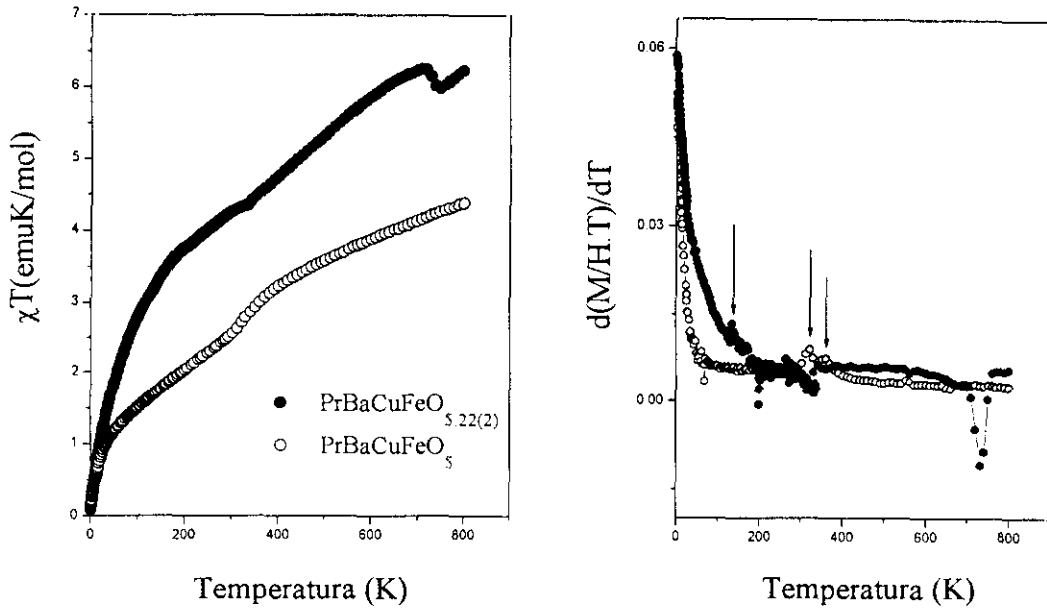


FIGURA IV.3.10. Variación de χT frente a la temperatura para las muestras PRBCF-AR y PRBCF-AI y derivada de χT respecto a la temperatura.

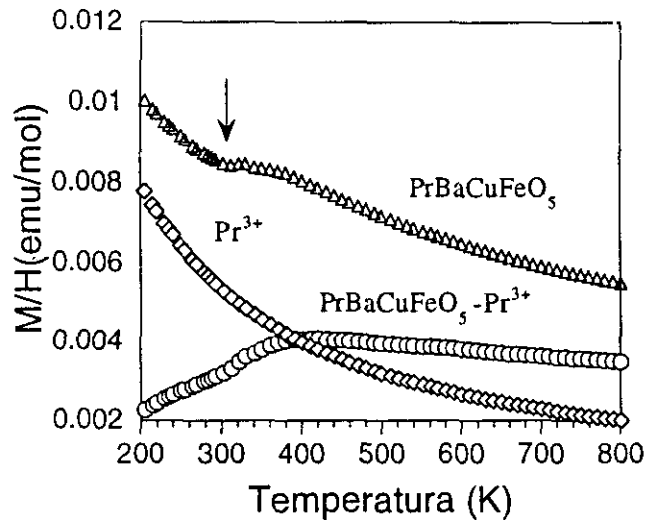


FIGURA IV.3.11. Representación de la susceptibilidad magnética entre 800K y 2K para: la muestra PRBCF-AR, la contribución paramagnética del Pr^{3+} , y de la muestra PRBCF-AR descontando la contribución del praseodimio.

En la figura IV.3.9.(b), que representa una ampliación de la figura IV.3.9.(a), en la zona de baja temperatura, se observa que a temperaturas próximas a 0 K el valor del inverso de la susceptibilidad magnética no varía. Es decir, la susceptibilidad a baja

temperatura es independiente de ésta. Esto es característico del ión Pr^{3+} , cuyo estado fundamental ($4f^2$, 3H_4) presenta nueve niveles de energía que debido al campo del cristal se desdobla en nueve singletes. A temperaturas muy bajas los dos electrones ocupan el singlete de más baja energía y por lo tanto la única contribución a la susceptibilidad proviene del término independiente de la temperatura [59,60].

b) Fase $\text{PrBaCuFeO}_{5.22(2)}$: PRBCF-AI.

La variación de la susceptibilidad magnética de la muestra PRBCF-AI ($\text{PrBaCuFeO}_{5.22(2)}$) en función de la temperatura (figura IV.3.8.) no presenta ninguna anomalía asociable a la aparición de interacciones magnéticas. El inverso de la susceptibilidad sigue una dependencia lineal con ligeros cambios en la pendiente en torno a 320 K y 700 K (figura IV.3.12.). Este último se debe a la pérdida de una parte importante del oxígeno extra que contiene la muestra PRBCF-AI ya que las medidas a altas temperaturas se realizan a vacío. En el apartado IV.3.2.1. se ha comentado la tendencia que tiene este compuesto a perder el oxígeno extra al ser calentado en atmósferas reductoras.

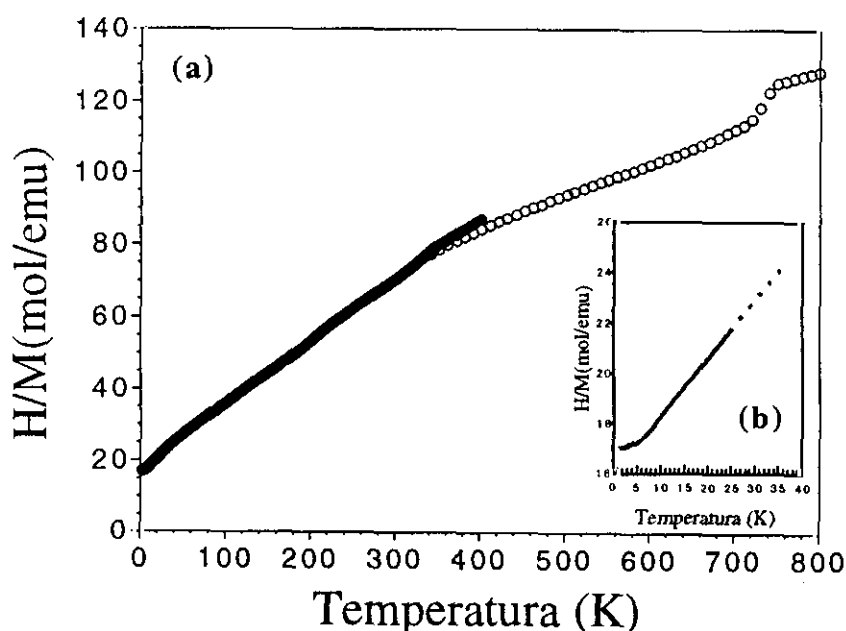


FIGURA IV.3.12. Variación del inverso de la susceptibilidad magnética con la temperatura para la muestra PRBCF-AI (a). La figura (b) es una ampliación de la zona de bajas temperaturas donde se observa con mayor claridad el efecto de saturación de la susceptibilidad debido a la presencia de Pr^{3+} .

Del ajuste de los datos a una ley de Curie-Weiss entre 700 y 300 K se obtiene una constante de Curie de 10.10 emuK/mol y una constante de Weiss de -443.13 K. Esta constante de Curie no tiene sentido físico ya que casi duplica el valor correspondiente a la

constante observada en el compuesto estequiométrico. La existencia de oxígeno extra en la muestra conlleva la oxidación de una parte de los iones paramagnéticos de la fase. La presencia de Fe⁴⁺, y/o Cu³⁺ y/o Pr⁴⁺ implicaría una constante de Curie menor que en la muestra estequiométrica ya que estos cationes poseen un momento magnético para el ion libre menor [60]. Sólo si los iones Cu³⁺ (d⁸) presentasen una configuración en alto espín aumentaría ligeramente el momento magnético observado ($C(\text{Cu}^{3+}) = 0.5 \text{ emuK/mol}$).

Para evitar posibles pérdidas de oxígeno que pudieran conducir a valores de la constante de Curie carentes de sentido físico, se midió la susceptibilidad magnética de ésta muestra y de otras muestras que contienen oxígeno extra, a temperaturas superiores a la ambiente usando una balanza Faraday que permite realizar las medidas en aire. En la figura IV.3.13. se representa la variación del inverso de la susceptibilidad para las muestras PRBCF-AI, PRBCF-BR2 y PRBCF-O entre temperatura ambiente y 800 K. En todos los casos se observa un cambio de pendiente en torno a 600 K posiblemente asociado a la pérdida de oxígeno. En la tabla IV.3.5. se recogen los resultados obtenidos de los ajustes a una ley de Curie Weiss para los dos tramos rectos que se observan en el inverso de la susceptibilidad de los tres compuestos.

TABLA IV.3.5. Constantes de Curie (C) y constante de Weiss (θ) en los rangos de temperaturas que se indican para las muestras PRBCF-AI, PRBCF-O, y PRBCF-BR2.

Muestra	PRBCF-AI		PRBCF-BR2		PRBCF-O	
Composición	(PrBaCuFeO _{5.22(2)})		(PrBaCuFeO _{5.40(1)})		(PrBaCuFeO _{5.45(2)})	
Intervalo de temperatura	298-620 K	620-800 K	298-550 K	550-800 K	298-649 K	670-800 K
C(emuK/mol)	5.92	6.48	4.79	5.18	4.76	4.07
θ(K)	-212.4	-278.38	-135.37	-195.63	-101.6	+5.9

Teniendo en cuenta el contenido de oxígeno extra que posee la fase PRBCF-AI, ~0.22, presentaría un 40% bien de Cu³⁺ o bien de Fe⁴⁺, o una mezcla de Fe⁴⁺ y Cu³⁺ en una proporción desconocida. Se descartó en un principio la presencia de Pr⁴⁺, ya que a bajas temperaturas (figura IV.3.12.) se observa la saturación del valor de la susceptibilidad característico de la presencia de Pr³⁺ [59,60]. Si existiera Pr⁴⁺ (4f¹, ²F_{5/2}) en la muestra se observaría un descenso progresivo del valor del inverso de la susceptibilidad. Este efecto se observa, por ejemplo, en las medidas de la susceptibilidad de la perovskita Ba₂PtPrO₆ [13] que contiene Pr⁴⁺.

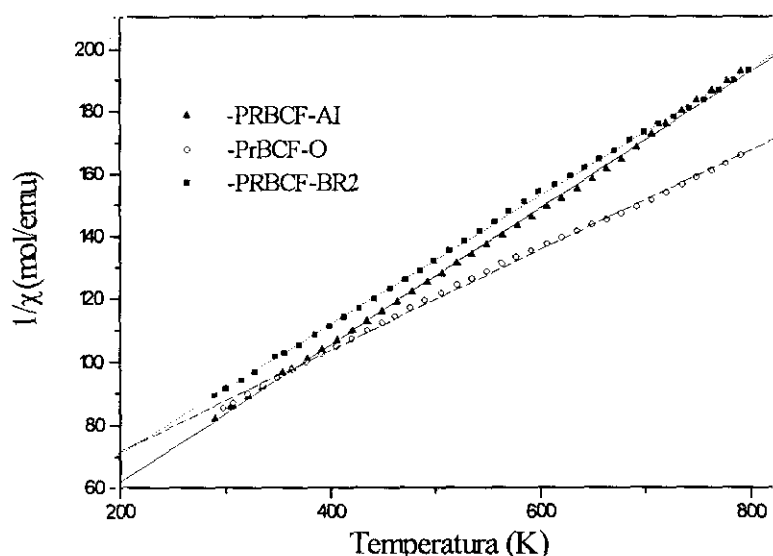


FIGURA IV.3.13. Variación del inverso de la susceptibilidad magnética a alta temperatura para las muestras PRBCF-AI, PRBCF-BR2 y PRBCF-O.

Intentar obtener los estados de oxidación a partir de la constante de Curie observada considerando que los iones se comportan como libres [59], es en un principio bastante complicado, debido a la presencia de varios iones paramagnéticos con varios estados de oxidación. Si sólo se oxidase el cobre, se tendría un 44% de Cu^{3+} (d^8) que en coordinación de pirámide cuadrada puede estar en alto espín o en bajo espín (ver figura IV.3.14.) con todos los electrones apareados en el primer caso ($S=0$ y $C(\text{Cu}^{3+})=0$ emuK/mol) y dos electrones desapareados en el segundo caso ($S=2$ y $C=0.5$ emuK/mol). En ambos casos obtendríamos una constante de Curie correspondiente al hierro inferior a la calculada considerando Fe^{3+} en alto espín $C=4.38$ emuK/mol. Para explicar esto habría que considerar la existencia de Fe^{3+} en espín intermedio ($S=3/2$ y $C=2.25$ emuK/mol), aunque sí existe en complejos de Fe^{3+} [61], en óxidos muy rara vez aparece. Ha sido observado en los espectros Mössbauer de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+y}$ dopados con hierro [62,63] y en compuestos estructuralmente relacionados [64,65]. Si sólo se oxidase el hierro presente en la fase, tendríamos un 44% de Fe^{4+} (d^4 y $C_{\text{CaI}}=3$ emuK/mol), y la constante de Curie observada correspondiente al cobre ($C=0.54$ emuK/mol), sería superior a la que se espera para el ion Cu^{2+} ($C_{\text{CaI}}=0.37$ emuK/mol). Por todo ésto, es muy probable que ambos iones adopten estados de oxidación superiores, con lo que existiría un 44% de Cu^{3+} y Fe^{4+} en total presente en la fase. En esta situación, considerando el Cu^{III} en bajo espín, con lo que no contribuiría magnéticamente, tendríamos un 17% de Cu^{3+} y un 27% de Fe^{4+} . Si el Cu^{2+} se encuentra en alto espín en $\text{PrBaCuFeO}_{5,22(2)}$ existiría un 32% de Fe^{4+} y un 12% de Cu^{3+} . Como se verá en el apartado IV.3.4.1.3. los resultados obtenidos de los espectros Mössbauer de esta fase apoyan la primera hipótesis: 17% Cu^{3+} y 27% Fe^{4+} .

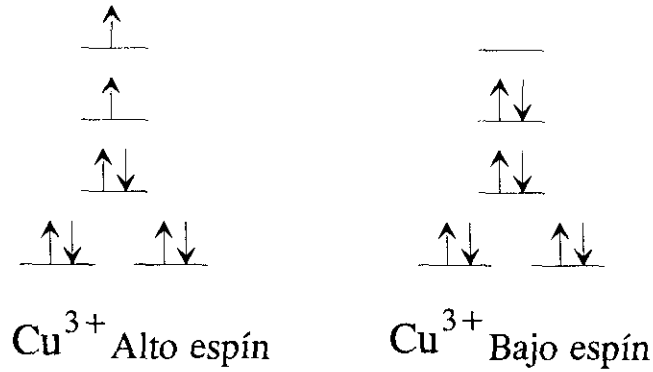


FIGURA IV.3.14. Esquema cualitativo de los orbitales d para Cu^{3+} (d^8) en alto y bajo espín en coordinación de pirámide cuadrada.

El ajuste a una ley de Curie-Weiss del tramo de mayor temperatura da lugar a una constante de Curie superior a la que se obtiene ajustando el tramo de temperaturas más bajas y mayor de la correspondiente a la muestra estequiométrica. Si únicamente, solo se oxidase el Cu^{2+} a Cu^{3+} y éste estuviese en alto espín podríamos obtener un valor de C próximo al experimental ($C=6.44$ emuK/mol). Esta hipótesis parece poco probable ya que la espectroscopía Mössbauer sugiere la presencia de hierro en estado de oxidación superior a +3. Así, debe producirse la pérdida de parte del oxígeno extra al aumentar la temperatura por encima de 600K lo que distorsiona de alguna manera la medida. Esto ya se había observado en las medidas realizadas en el SQUID si bien a temperaturas inferiores ya que en este caso las medidas se realizan a vacío.

En la figura IV 3.10. se observa que el producto χT para $\text{PrBaCuFeO}_{5.22}$ siempre es superior al de la muestra estequiométrica en todo el rango de temperaturas. Esto confirma, como ya se ha señalado, que la muestra no presenta interacciones magnéticas al menos hasta temperaturas próximas a 200 K. A temperaturas inferiores χT disminuye bruscamente, con una caída más pronunciada a partir de 137 K, temperatura a la que se observa un máximo en la derivada. Esta disminución puede estar asociada a la existencia de interacciones antiferromagnéticas en la subred de los iones 3d. Dichas interacciones se ponen de manifiesto mediante espectroscopia Mössbauer como se verá posteriormente en el apartado IV.3.4.1.3. En relación con esto, cabe resaltar que en los diagramas de difracción de neutrones de esta fase sólo aparecen picos magnéticos a temperaturas muy bajas ($\approx 8\text{K}$). La disminución de la temperatura de Néel parece estar asociada a la presencia del oxígeno extra que provoca la oxidación de parte del Cu^{2+} y del Fe^{3+} . Esta disminución de la temperatura de orden magnético también ha sido observada en la fase $\text{YSr}_2\text{Cu}_2\text{FeO}_y$ [65] donde las interacciones magnéticas de los hierros situados en las posiciones del Cu(2) (figura II.3.5.(a) del apartado II.3.3.1.) están fuertemente

influenciadas por el contenido de oxígeno del compuesto. Para muestras con mayor contenido en oxígeno la $T_{\text{Néel}}$ disminuye de 445 K a 60 K lo que se ha explicado por la localización de los huecos en los iones oxígeno [66] que cambian de signo la interacción entre dos Cu^{2+} vecinos. La interacción $\text{Cu}^{2+} \uparrow - \downarrow \text{O}^{2-} \uparrow - \text{Cu}^{2+} \downarrow$ es antiferromagnética mientras que la que se establece a través del O⁻ es ferromagnética $\text{Cu}^{2+} \uparrow - \text{O}^{2-} \downarrow - \text{Cu}^{2+} \uparrow$ [66]. Por su parte la presencia de Fe^{4+} da lugar a interacciones ferromagnéticas, como se verá posteriormente en este apartado. La competición entre interacciones antiferromagnéticas y ferromagnéticas da lugar a una frustración que destruye el orden magnético a altas temperaturas.

c) Fases oxidadas.

El comportamiento magnético de las fases con mayor contenido de oxígeno a temperaturas superiores a la ambiente es similar al observado para la muestra preparada al aire PRBCF-AI, ver figura IV.3.13. En ella se observa un comportamiento lineal con un cambio de pendiente asociado a la pérdida del oxígeno extra. Para la muestra PRBCF-BR2 el cambio de pendiente aparece a una temperatura menor que en el resto, lo que está de acuerdo con lo observado por análisis termogravimétrico (ver apartado IV.3.2.1.).

Las constantes de Curie obtenidas para las muestras PRBCF-O (PrBaCuFeO_{5.45}), y PRBCF-BR2 (PrBaCuFeO_{5.4}), tabla IV.3.5., no se pueden justificar considerando la presencia de Cu^{3+} (en alto o bajo espín) y Fe^{4+} en la estructura. Es necesario admitir la existencia de Fe^{3+} en un estado de espín intermedio o que parte de la contribución electrónica de Cu^{3+} y Fe^{4+} se encuentre deslocalizada y no contribuya al momento magnético. No obstante, las medidas de resistividad a distintos campos excluyen, en un principio, la existencia de electrones deslocalizados en estas muestras. También se obtienen constantes de Curie calculadas superiores a las observadas experimentalmente considerandose que sólo se oxida el cobre ó el hierro presentes en ambas fases, incluso si se tiene Cu^{3+} en bajo espín. Por último, se puede suponer la existencia de hierro en estados de oxidación superiores a +4. La presencia de Fe^{5+} en perovskitas es más común de lo que parece en un principio. Este estado de oxidación ha sido atribuido al hierro que contienen algunas perovskitas [67] para explicar las señales detectadas en los espectros Mössbauer. No obstante, aún teniendo en cuenta el posible estado de oxidación superior a 4 para el hierro, se obtienen constantes de Curie superiores a la experimental.

Para todas las muestras la constante de Weiss (θ) es negativa lo que sugiere la presencia de interacciones antiferromagnéticas en la subred de los iones 3d. El parámetro

θ disminuye conforme aumenta el contenido de oxígeno. Esta disminución estaría de acuerdo con la existencia de hierro y cobre en estados de oxidación superior con lo que algunos de las posibles interacciones magnéticas M-O-M podrían pasar de ser antiferromagnéticas a ser ferromagnéticas.

En el caso de la fase estequiométrica las interacciones magnéticas presentes en los planos de pirámides son de carácter antiferromagnético debidas a las interacciones de superintercambio $\text{Cu}^{2+}\text{-O-Cu}^{2+}$, $\text{Fe}^{3+}\text{-O-Fe}^{3+}$ y $\text{Fe}^{3+}\text{-O-Cu}^{2+}$. La localización de los huecos creados por el oxígeno extra en los oxígenos del plano basal cambia el sentido de las interacciones al igual que se ha observado en el $\text{YSr}_2\text{Cu}_2\text{FeO}_y$ [65]. La presencia de Fe^{4+} en entorno de pirámide cuadrada o en octaedros con efecto Jahn-Teller (ver figura IV.3.15.) introduciría interacciones ferromagnéticas: $\text{Fe}^{4+}\text{-O-Fe}^{3+}$, $\text{Fe}^{4+}\text{-O-Cu}^{2+}$ a través de los orbitales $d_{x^2-y^2}$ de ambos cationes (solapamiento frontal de un orbital parcialmente ocupado con uno vacío) mientras que a través de los orbitales d_{z^2} de estos cationes serían antiferromagnéticas (solapamiento π) [68]. En cambio las interacciones $\text{Fe}^{4+}\text{-O-Fe}^{3+}$, $\text{Fe}^{4+}\text{-O-Cu}^{2+}$ entre las pirámides que comparten el O(1) (apical) o entre pirámide y octaedro que comparten el O(1) y/o el O(3) a lo largo del eje c serían de carácter antiferromagnético (solapamiento de dos orbitales parcialmente ocupados). Por su parte las interacciones directas entre $\text{Cu}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ con Fe^{4+} serían de carácter ferromagnético. La hipotética presencia de Fe^{5+} en el material también supondría la existencia de interacciones ferromagnéticas $\text{Fe}^{5+}\text{-O-Fe}^{3+}$, $\text{Fe}^{5+}\text{-O-Cu}^{2+}$ [76]. La presencia de interacciones de distinto signo que se producen desordenadamente en el material puede dar lugar a un cierto grado de frustración magnética.

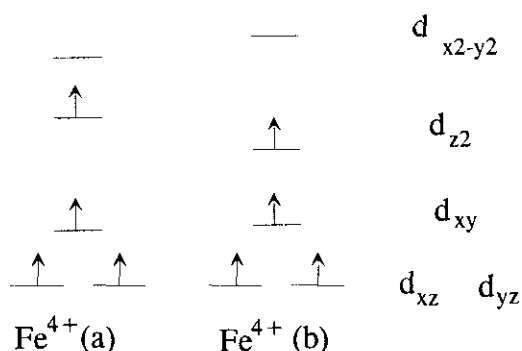


FIGURA IV.3.15. Esquema de los orbitales d para Fe^{4+} (d^4) en octaedro con efecto Jahn-Teller (a) y pirámide cuadrada (b).

En la figura IV.3.16. se representa la variación de la susceptibilidad magnética y su derivada para la muestra PRBCF-O. Las medidas se han realizado entre 1 y 200 K aplicando un campo de 500 Oe. A bajas temperaturas el material $\text{PrBaCuFeO}_{5.45}$ presenta comportamientos magnéticos distintos si se enfría aplicando un campo (FC en la literatura

anglosajona) y si las medidas se realizan enfriando sin campo (ZFC). Esta clase de anomalía se ha relacionado con sistemas magnéticamente frustrados en los que no se observa un orden magnético a largo alcance [69,70]. Se denomina temperatura de “congelamiento de los espines” T_F a la temperatura en la que la magnetización FC y ZFC adoptan valores diferentes. Para este compuesto T_F es $\sim 75\text{K}$. Este valor está de acuerdo con lo observado por Pissas y col. [45] para una muestra de similares características. En las medidas ZFC se observan dos anomalías magnéticas en torno a 60 y 10 K aproximadamente. En la derivada de la susceptibilidad (ZFC) éstas se aprecian más claramente, y aparecen otras que no son evidentes en las medidas de la susceptibilidad. Se observa un primer mínimo en torno a 90 K, temperatura a la que la muestra deja de seguir un comportamiento de Curie-Weiss (figura IV. 3.16.(b)). Los dos máximos consecutivos a 60 y 32 K pueden asociarse a dos picos muy solapados que aparecen en la medidas de susceptibilidad magnética y la tercera anomalía a 7 K coincide con la presencia de un tercer pico a baja temperatura.

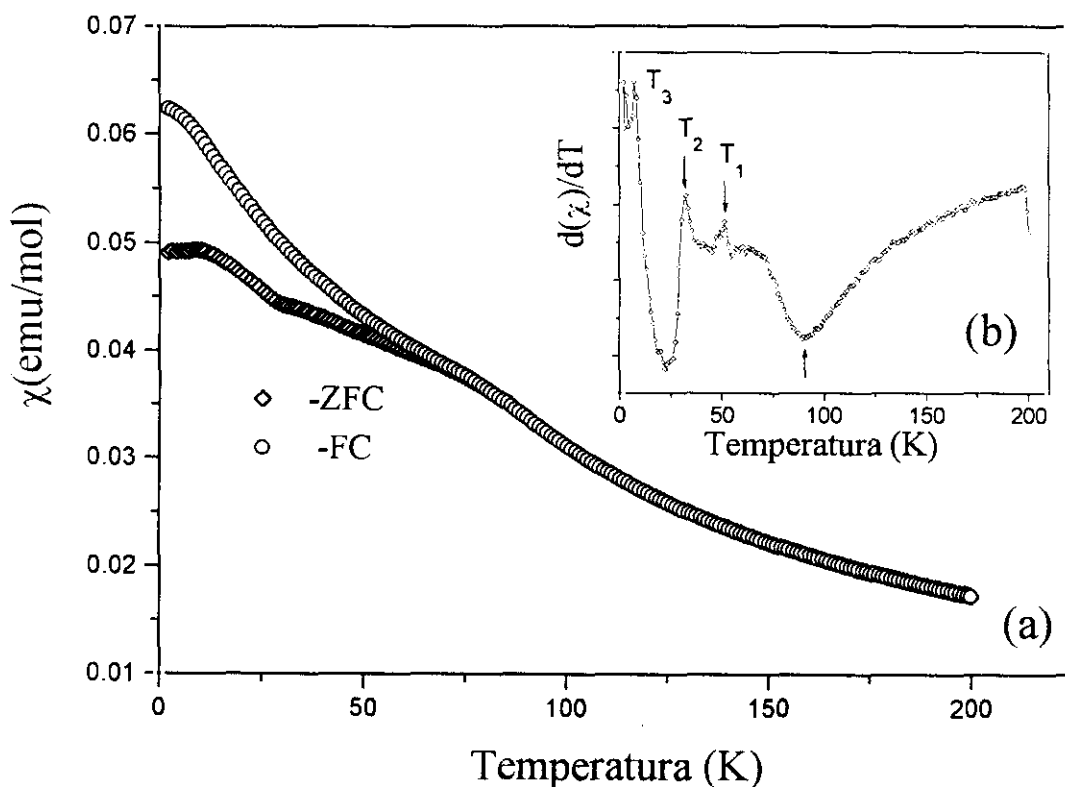


FIGURA IV.3.16. Variación de la susceptibilidad magnética FC y ZFC con la temperatura para la fase PRBCF-O (a) y la derivada de la susceptibilidad ZFC frente a la temperatura (b).

En la tabla IV.3.6. se muestran las temperaturas de estas anomalías magnéticas, la T_F y los parámetros obtenidos en los ajustes de Curie-Weiss a temperaturas inferiores a la

ambiente para las muestras PRBCF-O, PRBCF-BR2 y PRBCF-PO2. Tanto las constantes de Curie, como las de Weiss obtenidas disminuyen conforme lo hace el contenido de oxígeno extra de las muestra.

En la figura IV.3.17.(b) se observa el efecto de la saturación de la susceptibilidad característico de la presencia de Pr^{3+} para la muestra PRBCF-O. El ajuste a una ley de Curie Weiss conduce a una constante de Curie ligeramente inferior a la observada a temperaturas superiores al ambiente.

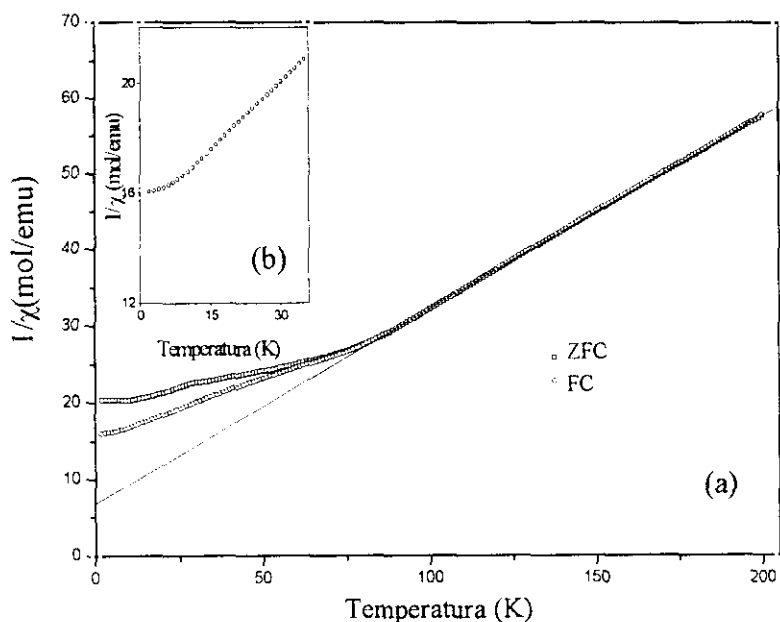


FIGURA IV.3.17. Variación del inverso de la susceptibilidad magnética con la temperatura para la muestra PRBCF-O (a). La figura (b) es una ampliación de la zona de bajas temperaturas donde se observa con mayor claridad el efecto de saturación de la susceptibilidad debido a la presencia de Pr^{3+} en la fase.

En la representación del producto χT frente a la temperatura se observa una disminución brusca a partir de 75 K (figura IV.3.18.) ligeramente más acusada en las medidas de ZFC. Esta disminución, junto al valor negativo de la constante de Weiss sugieren que las interacciones predominantes en el sistema son de carácter antiferromagnético. Pissas y col. [45] no observan reflexiones de origen magnético en los experimentos de difracción de neutrones para una muestra de composición $\text{PrBaCuFeO}_{5.49(1)}$ similar a la de la muestra PRBCF-O. Así el orden magnético es de carácter local sin llegar a producirse el ordenamiento antiferromagnético a largo alcance de los espines. Nos encontramos ante un sistema magnéticamente frustrado. En este caso el frustramiento no sería debido a la estructura que presenta el material, como ocurre en otros materiales [71], sino que estaría provocado por la distribución de los iones

magnéticos con distintos estados de oxidación en las distintas posiciones cristalográficas lo que daría lugar a la existencia de interacciones magnéticas competitivas. No obstante, hay que considerar el papel que desempeña el oxígeno extra en las interacciones magnéticas de estos materiales. En la fase $\text{PrBaCuFeO}_{5.003(2)}$ las interacciones magnéticas más fuertes, (superintercambio M-O-M), se producen en los planos MO_2 . Conforme aumenta el contenido de oxígeno extra de la fase, algunas de las interacciones magnéticas a lo largo del eje c entre las bicapas de pirámides, que antes eran directas M-M y más débiles que las que se producen en los planos, se transforman en interacciones magnéticas de superintercambio a través del oxígeno extra. Al ser de igual magnitud que las que se establecen en los planos compiten con estas últimas.

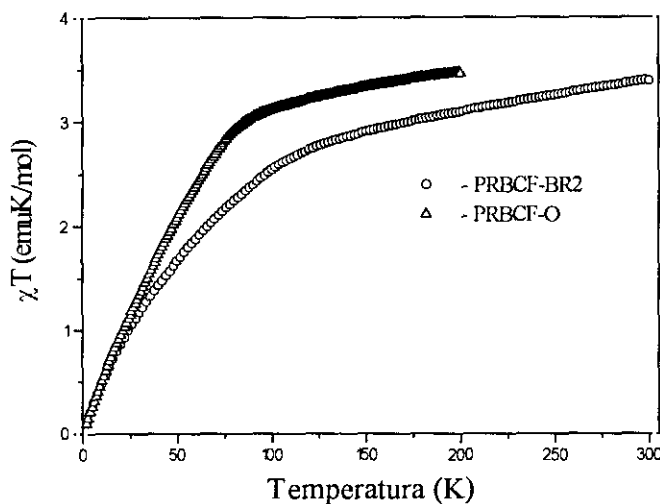


FIGURA IV.3.18. Variación de χT con la temperatura para las muestras PRBCF-BR2 y PRBCF-O.

En la representación de la variación térmica de la susceptibilidad magnética (figura IV.3.19.) para la muestra PRBCF-BR2 ($\text{PrBaCuFeO}_{5.40(1)}$) también se observan diferencias entre las medidas de ZFC y FC aunque menos acusadas que en la fase $\text{PrBaCuFeO}_{5.45(2)}$ (muestra PRBCF-O). La T_F que presenta la primera es superior a la de esta última. En la tabla IV.3.6. se observa que la temperatura de congelamiento de los espines disminuye conforme aumenta el contenido de oxígeno extra. Esto en un principio podría parecer contradictorio ya que el aumento de δ esta asociado con una mayor presencia en el material de interacciones magnéticas que compiten entre sí. El comportamiento es muy similar al que presentan las disoluciones sólidas $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_4$ y $\text{SrLaFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_4$ [72] donde se observan mayores temperaturas de congelamiento de los espines para los compuestos con menor grado de sustitución. En las fases $\text{PrBaCuFeO}_{5+\delta}$ al aumentar las interacciones ferromagnéticas, aumenta el grado de frustración del sistema, y por lo tanto, la temperatura a la cual se establece un cierto orden magnético cooperativo disminuye. Sin embargo, la diferencia entre la susceptibilidad FC y ZFC es mayor conforme aumenta el

contenido de oxígeno (ver figuras IV.3.16., IV.3.19. y IV.3.21.). Esto es debido a que en las medidas de FC se favorecerán las interacciones ferromagnéticas presentes en el material, y por lo tanto en la muestra con un contenido de oxígeno más alto, donde existen mayor número de interacciones ferromagnéticas, la susceptibilidad FC es un orden de magnitud mayor que la susceptibilidad ZFC (figura IV.3.21.).

La derivada de la susceptibilidad de la fase PRBCF-BR2 (figura IV.3.19.) presenta la misma forma aunque los máximos y mínimos son menos acusados, que en el caso de la muestra PRBCF-O, con mayor contenido de oxígeno. Hay que resaltar que estos máximos aparecen a temperaturas superiores. El primer mínimo que aparece a 108 K se asocia tanto a la T_F como a la temperatura en que esta fase deja de seguir una ley de Curie-Weiss, ya que ambas son muy similares.

En este compuesto, PRBCF-BR2, no se observa el efecto de saturación de la susceptibilidad asociado a la presencia de Pr^{3+} , como se muestra en la figura IV.3.20.(b) aunque tampoco aparece el efecto que supondría la presencia de Pr^{4+} en la estructura (desviación inferior). Por ello, no es descartable la presencia de un pequeño porcentaje de Pr^{4+} que solapara el efecto del Pr^{3+} , pero que no fuera suficiente para que se observara con claridad la desviación hacia valores mayores de χ característicos del Pr^{3+} . El hecho de que en esta muestra oxidada con bromo, en la cual el contenido de oxígeno es el menor de todas las fases oxidadas, se forme Pr^{4+} puede ser debido a que esta muestra se obtiene en condiciones de no equilibrio a temperatura ambiente y puede obtenerse Pr^{4+} metaestablemente. El resto de las muestras se han sintetizado en condiciones de equilibrio a alta temperatura y con distintas presiones de oxígeno.

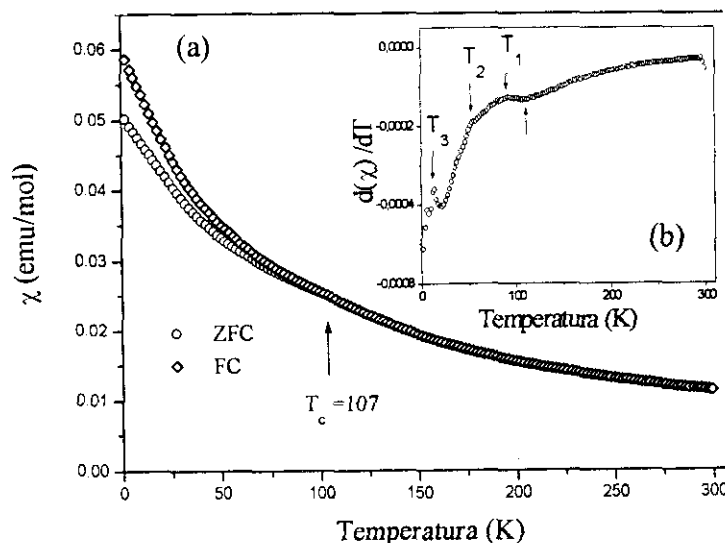


FIGURA IV.3.19. Variación de la susceptibilidad magnética FC y ZFC con la temperatura para la fase PRBCF-BR2 (a) y la derivada de la susceptibilidad ZFC frente a la temperatura (b).

La variación de χT frente a la temperatura (figura IV.3.18.) es similar a la que se observa en la muestra PRBCF-O con una brusca disminución a partir de 100 K característica de la existencia de interacciones antiferromagnéticas que como en el caso anterior serán de carácter local.

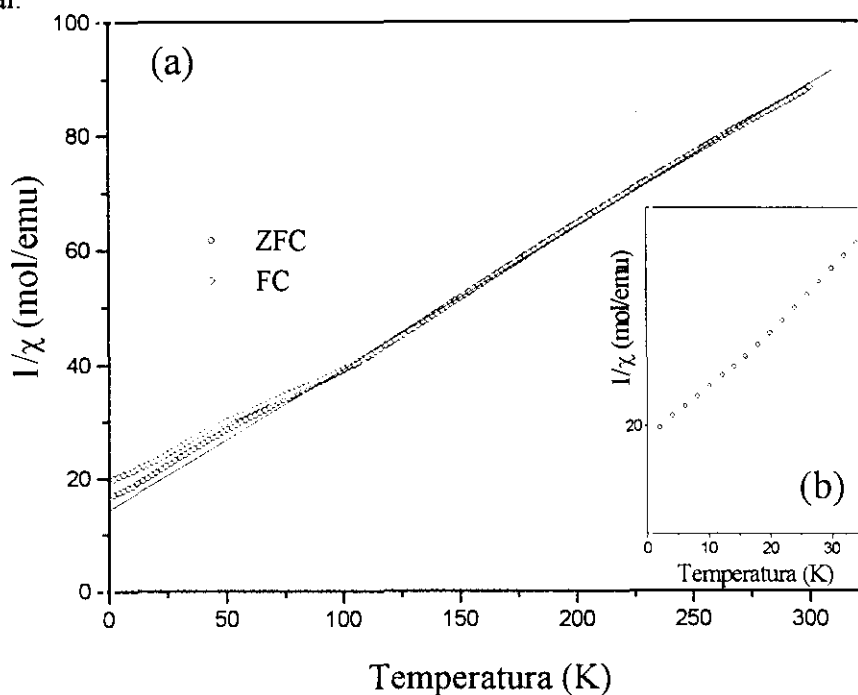


FIGURA IV.3.20. Variación del inverso de la susceptibilidad magnética con la temperatura para la muestra PRBCF-BR2 (a). La figura (b) es una ampliación de la zona de bajas temperaturas.

En el caso de la muestra con mayor contenido de oxígeno extra, PRBCF-PO2, las diferencias entre las medidas realizadas a FC y ZFC a partir de 50 K son las mayores que se han encontrado en todos los compuestos estudiados (figura IV.3.21.). Se observa un aumento muy brusco de la susceptibilidad FC a temperaturas próximas a 50 K que sugiere la existencia de una pequeña componente ferromagnética, mientras la susceptibilidad ZFC apenas varía con la temperatura. En la misma figura se representa el inverso de χ frente a la temperatura, observándose un comportamiento lineal hasta unos 260 K, temperatura a la que existe un cambio de pendiente con un segundo tramo lineal hasta temperaturas próximas a los 70 K. En la tabla IV.3.6. se recogen los parámetros obtenidos del ajuste a una ley de Curie Weiss en el tramo de mayor temperatura. La constante de Curie en este caso es menor que para el resto de compuestos $\text{PrBaCuFeO}_{5+\delta}$, lo que está de acuerdo con el mayor contenido de oxígeno extra de la muestra. Para el segundo tramo lineal desde 245 K hasta 75 K se obtiene una $C = 4.54 \text{ emuK/mol}$ mayor que la observada entre 298-260 K (figura IV.3.21. (b)). Esto, junto con el ligero aumento observado en la representación de χT frente a T a 260 K (figura IV.3.23.) justificaría la existencia de interacciones de carácter ferromagnético en la estructura. No obstante, no es descartable

la presencia de una fase minoritaria, no detectada por difracción de rayos-X, que tuviese un ordenamiento ferromagnético a esta temperatura.

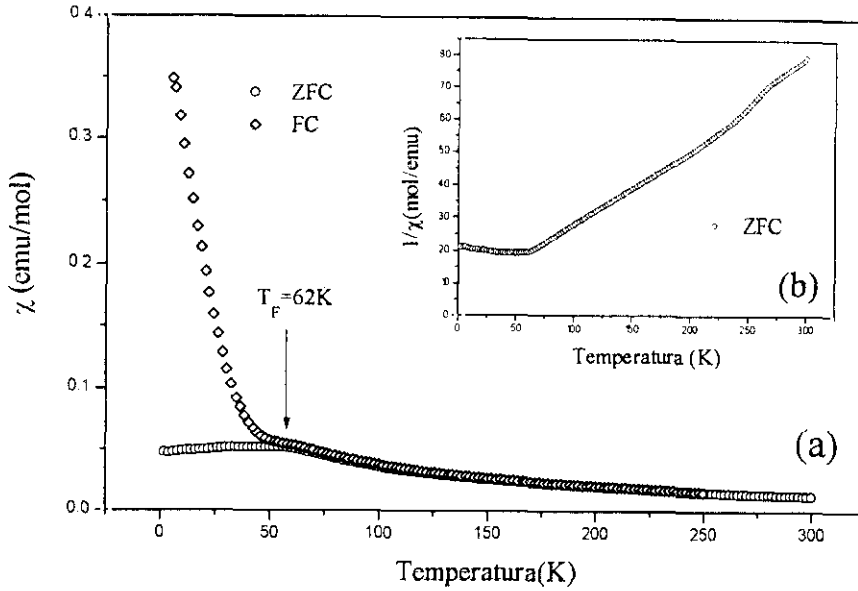


FIGURA IV.3.21. Variación de la susceptibilidad magnética FC y ZFC con la temperatura para la fase PRBCF-PO2 (a) y la inversa de la susceptibilidad ZFC frente a la temperatura (b).

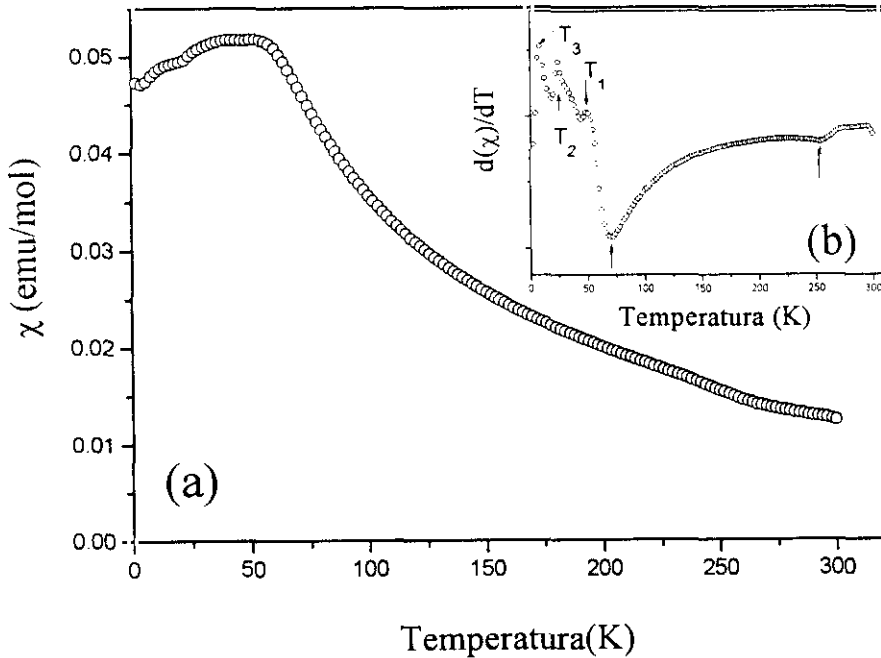


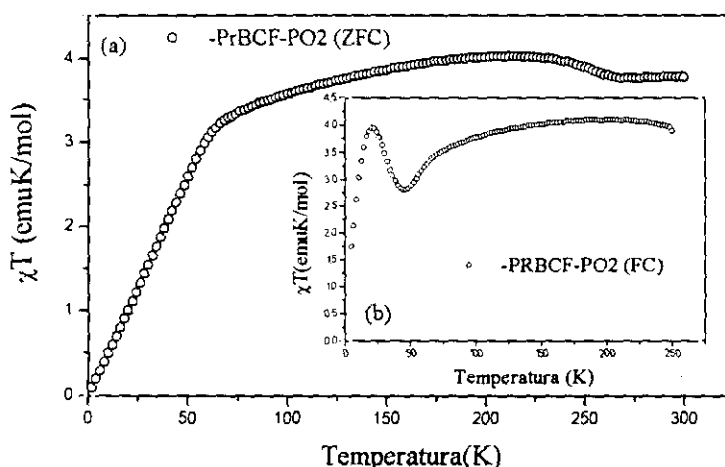
FIGURA IV.3.22. Variación de la susceptibilidad magnética ZFC con la temperatura para la fase PRBCF-PO2 (a) y la derivada de la susceptibilidad ZFC frente a la temperatura (b).

En la figura IV.3.22. se observa con más detalle la susceptibilidad magnética ZFC para la muestra PRBCF-PO2 junto a su derivada. A bajas temperaturas, aparece un máximo muy ancho y deformado. En la derivada se observa un comportamiento análogo al

que presentan las muestras con mayor contenido de oxígeno extra. (tabla IV.3.6.). Los máximos y mínimos están desplazados a temperaturas inferiores. El primero, a 68 K se asocia a la temperatura en la que χ deja de comportarse linealmente. Los máximos que aparecen a 48 K y 8 K se corresponden con los picos que se observan en la susceptibilidad. La anomalía que aparece a 23 K coincide con el punto de inflexión entre ambos picos.

En la variación de χT con la temperatura (figura IV.3.23.) se observa una disminución brusca a partir de 60 K, lo que indicaría la existencia de interacciones AF de corto alcance en la estructura. En el caso de las medidas realizadas en FC, el producto χT presenta una caída que empieza en 68 K y termina en torno a 50 K. A esta temperatura se observaba el primer máximo en la $d(\chi)/dT$ (ZFC) (primer pico de la susceptibilidad magnética). A temperaturas inferiores se observa un aumento del momento magnético del sistema hasta 23 K. A esta temperatura aparecía el punto de inflexión entre los dos máximos que se observan en la susceptibilidad (ZFC). Este comportamiento sugiere la existencia de interacciones antiferromagnéticas y ferromagnéticas que compiten entre sí. Estas interacciones son debidas a la presencia de Fe^{4+} (o Fe^{5+} como se discutirá en el apartado correspondiente a la espectroscopía Mössbauer) o a la localización de huecos en los oxígenos que, como se ha mencionado anteriormente, introduce acoplamiento ferromagnéticos en la estructura debilitando el orden AF de largo alcance observado en la fase estequiométrica. La disminución de χT a temperaturas inferiores podría deberse a los efectos del campo del cristal para el ion Pr^{3+} .

En la figura IV.3.21. se observa que a bajas temperaturas $1/\chi$ no varia, lo que confirma la existencia de Pr^{3+} en esta muestra. El alto contenido en oxígeno ($\delta \sim 0.63$) de la muestra supone la existencia de una cantidad apreciable de hierro y cobre en estados de oxidación superiores a +3 y +2 respectivamente.



IV.3.23. Variación de χT frente a la temperatura para la muestra PRBCF-PO2 (a) ZFC y (b) FC.

La posible existencia de componentes ferromagnéticas en los ordenamientos magnéticos existentes en la fase $\text{PrBaCuFeO}_{5.63}$ se confirmó por medidas de la magnetización frente al campo a las temperaturas a las que se observaban las anomalías magnéticas. En la figura IV.3.24. se muestran las isotermas a 50, 25 y 2 K. A 2 K se observa un comportamiento lineal de la magnetización. A 50 K sólo a campos grandes se observan ligeras desviaciones de la linealidad. Estas desviaciones se hacen más acusadas a 25 K para campos mayores de 25.000 Oe. A esta temperatura en la gráfica de χT (figura IV.3.23.) se observa un máximo. Si extrapolamos a campos altos para los datos correspondientes a 50 y 25 K se obtiene una magnetización de saturación de 0.12 y 0.13 MB respectivamente. Este valor esta de acuerdo por una parte, con la existencia de una débil componente ferromagnética que se satura a valores de campos relativamente bajos, y por otra con lo observado en las medidas de FC, un aumento de un orden de magnitud en la susceptibilidad a baja temperatura (figura IV.3.21.).

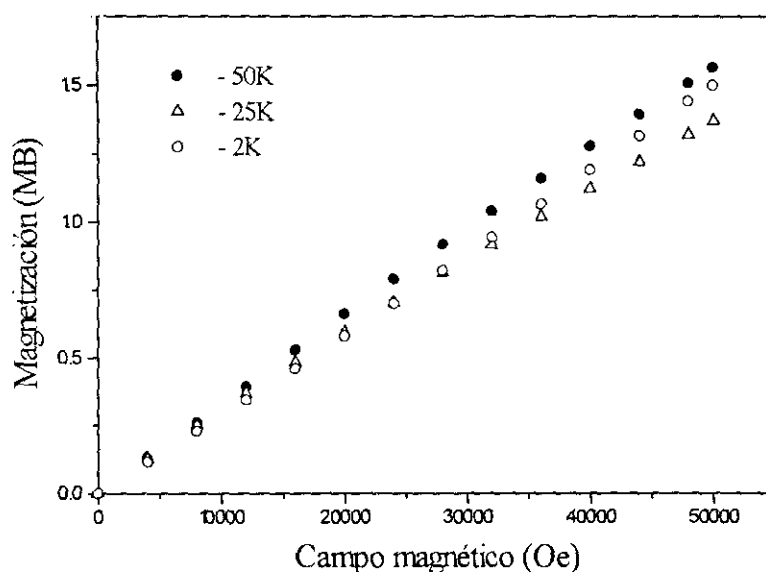


FIGURA IV.3.24. Magnetización frente al campo para la muestra PRBCF-PO2 a 50 K, 25 K y 2 K.

TABLA IV.3.6. Temperaturas T_1 , T_2 y T_3 a las que aparecen las anomalías magnéticas en las derivadas de la χ frente a la temperatura (ZFC), T_C y constantes determinadas en el ajuste a una ley de Curie-Weiss.

Muestra	δ	T_F (K)	T_1 (K)	T_2 (K)	T_3 (K)	Rango- T^a	θ (K)	C (emuK/mol)
PRBCF-BR2	0.40(1)	107	90	57	14	175-298	-65	4.13
PRBCF-O	0.45(2)	75	60	32	7.5	100-298	-26	3.92
PRBCF-PO2	0.63(2)	62	48	23	7.6	260-298	-3.6	3.84

Por medio de las medidas de susceptibilidad magnética se ha comprobado que el comportamiento magnético de todas las fases oxidadas es similar. Existen otras técnicas

como la espectroscopia Mössbauer, que pueden aportar información complementaria sobre el comportamiento magnético local de estos compuestos. Como no ha sido posible recoger espectros Mössbauer en las zonas magnéticas de las muestras oxidadas, se recurrió a los datos bibliográficos de las medidas realizadas por Pissas y colaboradores [45] en una muestra de similares características a la fase PRBCF-O. Estos autores obtuvieron los espectros a 4.2 K, 40 K, 70 K y 100 K con el propósito de estudiar el efecto que la anomalía que aparece en las medidas de susceptibilidad a 70 K (en nuestro caso a 75 K) tuviese sobre estas medidas. A 100 K recogen un espectro paramagnético mientras que a 70 K obtienen un espectro muy ancho e irresoluble. Un espectro de este tipo puede originarlo una distribución de campos magnéticos hiperfinos o puede producirse por fenómenos de relajación. Un estudio más profundo se realizará en el apartado dedicado a la espectroscopia Mössbauer. A 40 K observan ya un espectro bien definido magnéticamente. Siguiendo este modelo, que se puede extender a todas las muestras oxidadas, T_F correspondería con la temperatura a la que se empiezan a observar en estas fases interacciones magnéticas, en T_2 estas interacciones ya son cooperativas y corresponderían al segundo máximo que se observa en la curva de la susceptibilidad. El resto de las anomalías que aparecen pueden estar asociada a las competiciones entre los distintos tipos de interacciones magnéticas existentes en estas fases. El máximo observado a T_1 en las medidas de la susceptibilidad no parece estar asociado con ninguna anomalía en los espectros Mössbauer recogidos a temperaturas próximas. No es del todo descartable que el tercer máximo T_3 pueda corresponder a la existencia de interacciones magnéticas en la subred de la tierra rara.

En los compuestos PrBaCuFeO_{5+δ} pasamos de un sistema ordenado antiferromagnéticamente a temperaturas altas para la fase estequiométrica a compuestos cada vez más frustrados desde el punto de vista magnético conforme aumenta el valor de δ . El deterioro del orden magnético de la estructura se produce por la existencia de interacciones antiferromagnéticas y ferromagnéticas que compiten entre sí. Conforme aumenta el contenido de hierro y cobre en estado de oxidación a +4 y +3 respectivamente las interacciones ferromagnéticas aumentan en el sistema. La distribución al azar de estas iones en la estructura (apartado IV.3.4.1.1.) contribuye al aumento del grado de frustración del sistema.

IV.3.3.2. Propiedades de transporte: resistencia eléctrica.

El material PrBaCuFeO_5 es un aislante; la resistencia eléctrica, a temperatura ambiente, de la muestra PRBCF-AR (estimada para una pastilla de diámetro 13mm) es del orden de $100 \text{ K}\Omega$. No se pudo realizar un estudio más detallado mediante el método de las cuatro puntas debido al límite de medida del dispositivo experimental. La resistencia de las muestras estequiométricas PRBCF-AR ($\text{PrBaCuFeO}_{5.002(3)}$) y YBCF-NT (YBaCuFeO_5) son del mismo orden de magnitud ambas muestras son aislantes.

La muestra PRBCF-AI ($\text{PrBaCuFeO}_{5.22(2)}$) a temperatura ambiente presenta una disminución de tres ordenes de magnitud en la resistencia con respecto al material estequiométrico. La resistividad de la muestra PRBCF-O ($\text{PrBaCuFeO}_{5.45(2)}$) es también inferior a la que presenta la fase PRBCF-AI ($\text{PrBaCuFeO}_{5.22(2)}$) con menor contenido de oxígeno. El aumento del estado de oxidación de los cationes 3d debido a la presencia de oxígeno extra conlleva una mejora evidente de las propiedades de transporte.

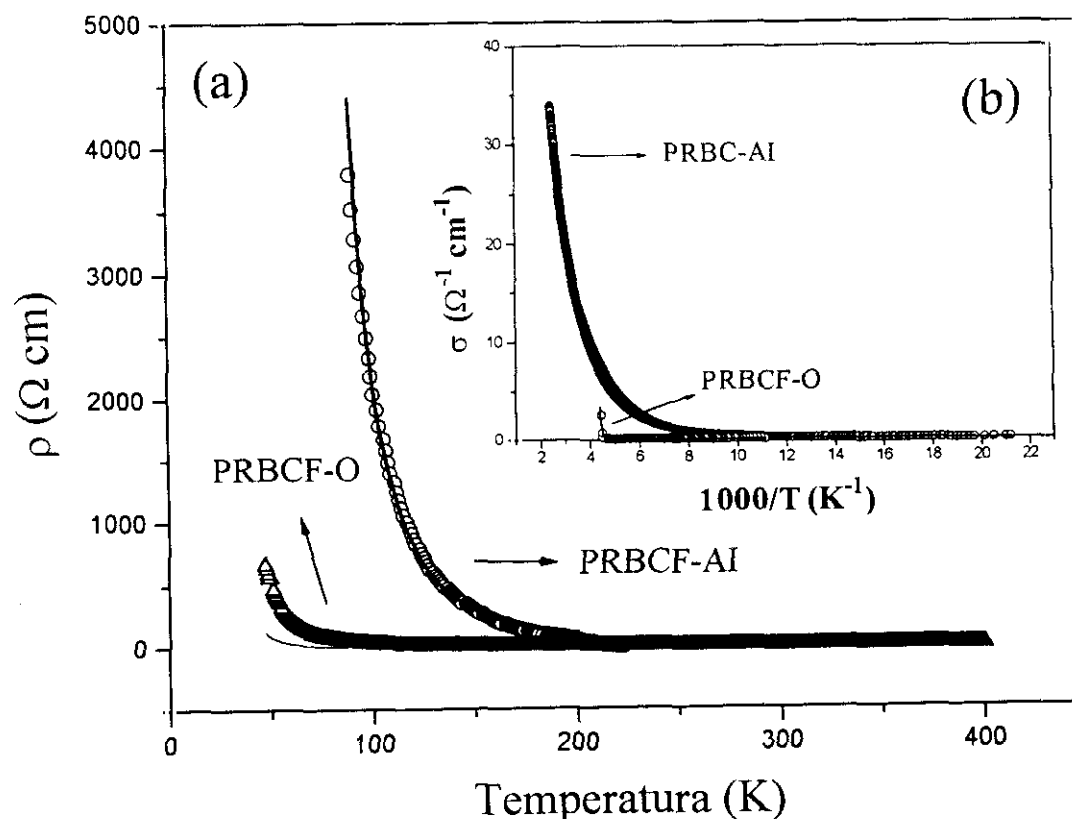


FIGURA IV.3.25. Representación de la resistividad de las muestras PRBCF-AI (\circ) y PRBCF-O (Δ) en función de la temperatura (a). La línea recta representa los datos de la resistividad obtenidos a partir de la ecuación (Ecuación.IV.1.). (b) Representación de la conductividad frente al inverso de la temperatura para las mismas muestras.

En la figura IV.3.25. se representa la variación de la resistividad con la temperatura para las muestras PRBCF-AI y PRBCF-O. Ambas presentan un comportamiento semiconductor: la resistividad aumenta de forma continua al disminuir la temperatura. En los dos casos se observa un salto de la resistividad a las temperatura a las que empiezan a aparecer interacciones magnéticas. Otros autores han observado cambios en las energías de activación de sus compuestos asociados a la aparición de interacciones magnéticas [73]. Para la muestra PRBCF-AI esto ocurre a temperaturas próximas a 180 K, mientras que el aumento de la resistividad en el compuesto PRBCF-O se produce a temperaturas inferiores (~ 110 K). No obstante, el aumento de la resistividad de la fase $\text{PrBaCuFeO}_{5.22(2)}$ es dos ordenes de magnitud mayor que para $\text{PrBaCuFeO}_{5.45(2)}$. Para temperaturas inferiores a 80 K la resistencia de la muestra PRBCF-AI se encuentra por encima del límite de medida del equipo. Las medidas de la resistividad bajo campos magnéticos son similares a las que se obtuvieron sin campo, por lo que apoyan el carácter eminentemente localizado de los electrones en estos materiales.

En la figura IV.3.26. se presenta el logaritmo neperiano de la resistividad en función de $1000/T$ para las muestras PRBCF-AI y PRBCF-O, en el rango de temperatura medido. Las curvas de $\ln \sigma = f(10^3/T)$ son sólo rectas a alta y a baja temperatura, por lo que sólo en estos tramos se puede ajustar la resistividad a un comportamiento tipo Arrhenius. Para el tramo de alta temperatura las energías de activación obtenidas son bastantes altas para ambos compuestos, mientras que son inferiores en ambos casos para el tramo de menor temperatura. Las energías de activación de baja y alta temperatura se recogen en la tabla IV.3.7. Estos valores confirman el carácter semiconductor de las muestras. A bajas temperaturas las energías de activación de ambas muestras son diferentes. No obstante, no se ha obtenido ninguna conclusión de la variación de la energía de activación en función del contenido de oxígeno, debido a que los tramos de temperatura en que se han calculado son diferentes. Como ya se ha indicado previamente no se ha podido realizar la medida para la fase PRBCF-O a temperaturas inferiores a 90 K, ya que la resistencia de esta muestra es muy alta.

TABLA IV.3.7. Energías de activación obtenidas en los tramos de alta y baja temperatura para las fases PRBCF-AI y PRBCF-O.

Muestra	δ	Tramo de alta T^a	$E_a(\text{eV})$	Tramo de baja T^a	$E_a(\text{eV})$
PRBCF-AI	0.22(2)	250-223 K	-	142-90 K	0.597
PRBCF-O	0.45(2)	400-153 K	0.69	80-50 K	0.278

En el tramo intermedio se observa una curvatura donde la pendiente aumenta con la temperatura, lo que indica que otro modelo de conducción predomina y se superpone al que existe a altas temperaturas. Aún más, estas curvas presentan varios tramos de pendiente ligeramente diferente, hecho característico de un cambio en el modo de conducción que ya ha sido observado previamente en otros compuestos [74, 75].

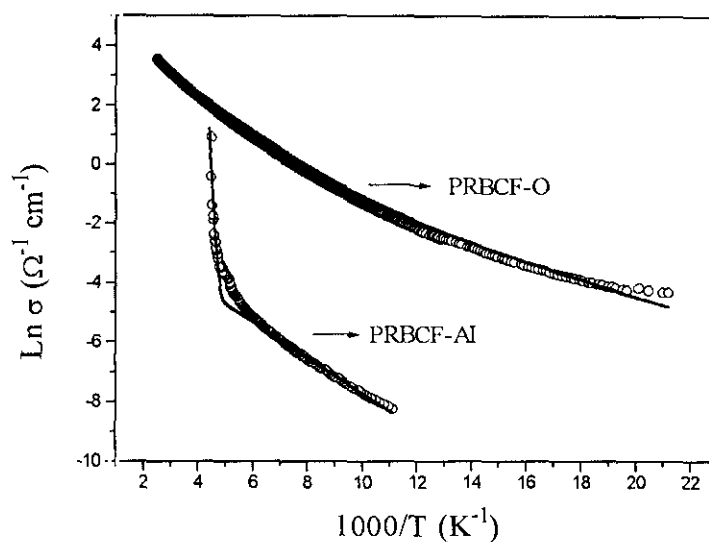


FIGURA IV.3.26. Representación de $\text{Ln}(\sigma)$ en función de $1000/T$ para las muestras PRBCF-AI (O) y PRBCF-O (Δ).

La interpretación de las medidas de la resistividad se puede hacer en base a un modelo mixto que tenga en cuenta dos tipos de mecanismos de conducción diferentes:

- conducción por saltos (hopping) en el tramo de bajas temperaturas.
- comportamiento semiconductor clásico que domine en el tramo de altas temperaturas.

y una zona de temperatura intermedia donde coexisten ambos mecanismos de conducción.

Un mecanismo de conducción por saltos se produce en compuestos que contienen un elemento con dos estados de oxidación en un único sitio cristalográfico. Estos suelen presentar el fenómeno de transferencia de carga o “charge hopping”. Esta misma situación, aunque más complicada, es la que se produce en las fases $\text{PrBaCuFeO}_{5+\delta}$ para $\delta > 0$, donde coexisten en una única posición cristalográfica dos cationes, Fe y Cu en dos posibles estados de oxidación. La transferencia de carga o hopping se puede producir de varias formas: $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{4+}$, $\text{Cu}^{3+} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$, $\text{Cu}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{4+}$ o $\text{Fe}^{4+} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$, por lo que no existiría un único mecanismo de hopping sino la superposición de varios, cada uno de ellos con su energía de activación propia.

Un comportamiento de semiconductor clásico se puede interpretar como la excitación de los electrones de su nivel discreto a la banda de conducción. Este modelo de conducción se deriva de la introducción de niveles intermedios entre la banda de valencia y la banda de conducción. Estos niveles son producidos por la presencia de Cu^{3+} y Fe^{4+} en estos compuestos. Las energías de activación son superiores en el caso del comportamiento de semiconductor clásico que sería el modelo que dominaría a alta temperatura. Aquí al igual que ocurre en el modelo de conducción por saltos, existe más de un único nivel de energía intermedio creado por la presencia de Fe^{4+} y/o Cu^{3+} , por lo que la energía de activación medida representa una media de las energías de estos niveles respecto a la banda de conducción.

Los resultados experimentales pueden interpretarse en base a un modelo empírico que considere la variación de σ en función de la temperatura como suma de dos comportamientos electrónicos distintos:

$$\sigma_T = \sigma_{SC} + \sigma_H = cte(-E_{SC}/kT) + cte'(-E_H/kT) \quad (\text{Ec.VI.1})$$

donde σ_{SC} es la conductividad para un semiconductor clásico, E_{SC} en valor absoluto, la energía de activación de un nivel, tomando como referencia la banda de conducción y σ_H es la conductividad para un semiconductor por saltos y E_H la energía de activación que tiene que adquirir un electrón para saltar la barrera de potencial.

En ambos compuestos, la variación del $\ln\sigma$ con la temperatura se puede interpretar en base a este modelo: transición de una conducción por saltos caracterizada por una energía de activación relativamente baja (0.6-0.2 eV) a una conducción de tipo semiconductor extrínseco, caracterizada por un nivel situado a una energía (E_{SC}) de la banda de conducción, cuyo valor está fuertemente influenciado por el contenido de oxígeno extra de la muestra. En la figura IV.3.25. se representa con una línea continua los datos obtenidos para la variación de la resistividad en función de la temperatura al aplicar el modelo mixto que considera los dos mecanismos de conducción (Ec. IV.1.). El ajuste entre los datos experimentales y calculados es aceptable en el rango de temperatura medido, por lo que se puede considerar que el comportamiento de la resistividad en función de la temperatura para estos compuestos sigue el modelo propuesto.

En los dos mecanismos de conducción que se han considerado, hay que tener en cuenta la presencia de cationes en dos estados de oxidación que origina el fenómeno de la transferencia de carga, y añaden niveles intermedios entre la banda de valencia y la banda

de conducción. La presencia de Fe^{4+} y Cu^{3+} en estas muestras, esta corroborado por otras técnicas. En las medidas de susceptibilidad magnética se observa una disminución de la constante de Curie conforme aumenta el contenido de oxígeno extra de las fases (apartado IV.3.3.1.) lo que indica la oxidación de parte del Cu^{2+} a Cu^{3+} y de Fe^{3+} a Fe^{4+} . Los espectros Mössbauer de estas fases también confirman la presencia de hierro en estado de oxidación superior a III (apartado IV.3.4.1.3.). En los espectros Mössbauer cuando se da el fenómeno de conducción por saltos se observa una señal que corresponde a un estado de oxidación intermedio. En los materiales $\text{PrBaCuFeO}_{5+\delta}$, aunque no se observa una única señal sí se observa bandas muy anchas que pueden ser debidas a una cierta transferencia de carga.

En términos generales, del comportamiento claramente aislante que presenta la muestra PRBCF-AR pasamos a uno semiconductor de las muestras con oxígeno extra (PRBCF-AI y PRBCF-O). Este hecho ya ha sido observado en otros compuestos similares. Así por ejemplo, cuando el compuesto $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13.1}$ metálico [76,77] se somete a condiciones reductoras se obtiene la fase $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{12}$ [76] aislante. En el mismo sentido óxidos con concentraciones altas de Cu^{3+} en su estructura tales como $(\text{La,Sr})_8\text{Cu}_8\text{O}_{18+\delta}$, $(\text{La,Sr})_4\text{Cu}_4\text{O}_{10}$ y $(\text{La,Sr})_8\text{Cu}_8\text{O}_{20}$ presentan conductividad metálica [78,79,78] mientras que los que presentan menor contenido en oxígeno son semiconductores $(\text{La,Sr})_8\text{Cu}_8\text{O}_{16+\delta}$ [78]. Por lo que se refiere al hierro, en la fase $(\text{La,Sr})_8\text{Cu}_8\text{O}_{20}$ dopada con hierro se observa una transición desde un estado metálico a uno semimetálico a mediada que aumenta la concentración de Fe^{3+} [81]. Para contenidos de 1.2 en hierro se observa un comportamiento semiconductor. En esta disolución sólida el factor que gobierna la conductividad es la progresiva localización de los portadores de carga en las posiciones ocupadas por los Fe^{3+} [81]. En las fases $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-y}$ [73] se observa un comportamiento semiconductor donde la energía de activación disminuye conforme aumenta el contenido de Fe^{4+} . Esta disminución esta asociada a una rápida transferencia de los electrones entre Fe^{3+} al Fe^{4+} que aumenta con la concentración de este último catión.

Una variación no lineal del $\text{Ln}\sigma$ con $1/T$ similar a la de las muestras PRBCF-O y PRBCF-AI ha sido observado en la fase $\text{Sr}_{3-x}\text{A}_x\text{Fe}_2\text{O}_7$ $x = 0$, $x = 0.3$ y $\text{A} = \text{Ba}$, y $x = 0.4$ y $\text{A} = \text{La}$, donde el hierro esta en estado de oxidación formal +4 [82]. En los espectros Mössbauer de estas fases se ha detectado un cierto grado de dismutación del Fe^{4+} en Fe^{3+} y Fe^{5+} (ver apartado IV.3.4.1.3.). La conductividad del $\text{Sr}_{2.6}\text{La}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_7$ es algunos ordenes de magnitud menor que la observada para el compuesto sin dopar. La fuerte localización de los electrones es debida al aumento del contenido en Fe^{3+} . En el caso de las fases

$\text{PrBaCuFeO}_{5+\delta}$ los valores de resistividad son mucho más altos que los que los presentan los compuestos anteriores. Esto está relacionado con el bajo contenido en Fe^{4+} y/o Cu^{3+} de estos compuestos.

En el comportamiento eléctrico de las fases $\text{PrBaCuFeO}_{5+\delta}$ se observa una transición aislante-semiconductor conforme aumenta el contenido de Cu^{3+} y Fe^{4+} .

IV.3.4. CARACTERIZACIÓN CRISTALOGRÁFICA Y ESTRUCTURAS MAGNÉTICAS.

Para la obtención de mayor información sobre la estructura nuclear y magnética de las fases objeto del presente capítulo se llevó a cabo el estudio de las muestras PRBCF-AI (PrBaCuFeO_5) y PRBCF-AR ($\text{PrBaCuFeO}_{5.22}$) por difracción de neutrones sobre polvo a diferentes temperaturas. Como alguna de las medidas para la muestra PRBCF-AI se realizó a temperatura superior a la ambiente, se estudió la estabilidad térmica del material mediante difracción de rayos-X hasta 1073 K. En la figura IV.3.27. se presentan los diagramas de difracción de rayos-X en polvo realizados a temperatura ambiente, 673 K, y 1073 K en aire y a 1073 K a vacío. El ajuste de perfil (sin modelo estructural) de todos los difractogramas se puede realizar en base a una celdilla de simetría tetragonal y parámetros $a = a_p$ y $c = 2a_p$ donde a_p es el parámetro de red de la perovskita cubica simple. En la tabla IV.3.8. se recogen los parámetros de red para las distintas temperaturas; existe una variación lineal de los parámetros de la muestra tratada en aire con la temperatura. Por otra parte, el parámetro c de la muestra medida a 1073 K a vacío es menor que el determinado a la misma temperatura en aire. Esto, como se verá en más detalle, es debido a la pérdida del oxígeno extra.

TABLA IV.3.8. Parámetros de red obtenidos a diferentes temperatura para la fase $\text{PrBaCuFeO}_{5.22(2)}$.

Temperatura (K)	a (Å)	c (Å)
295	3.9242(7)	7.760(2)
673	3.9481(6)	7.812(2)
1073	3.9681(7)	7.858(2)
1073 (vacío)	3.9693(9)	7.842(2)

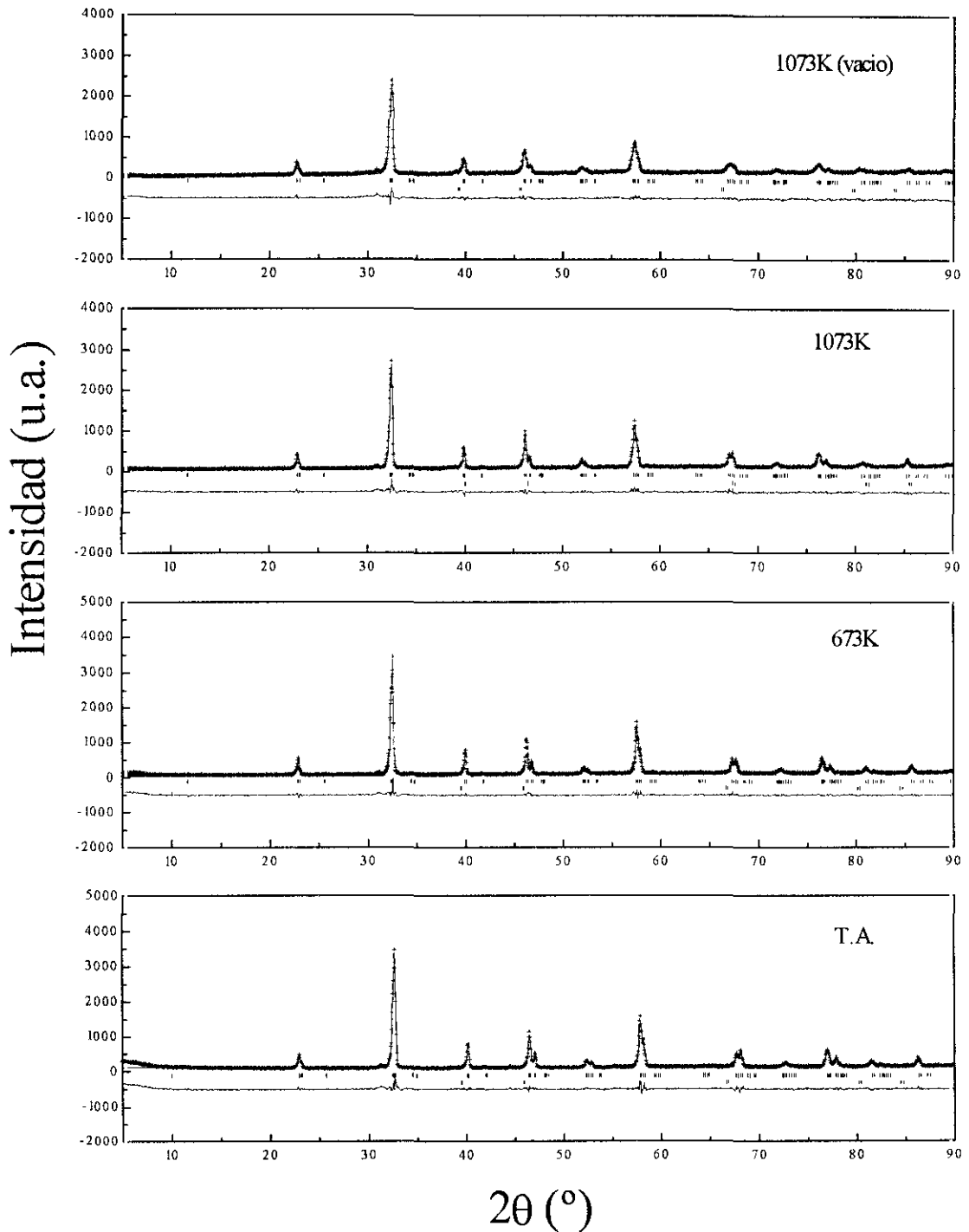


FIGURA IV.3.27. Perfiles de difracción observados, calculados y diferencia para la fase $\text{PrBaCuFeO}_{5.22(2)}$. Las líneas verticales indican las posiciones de las reflexiones permitidas para este compuesto (fila superior) y para el platino (fila inferior).

IV.3.4.1. Caracterización estructural.

IV.3.4.1.1 Difracción de neutrones.

Se realizaron medidas de difracción de neutrones a distintas temperaturas de los compuestos PRBCF-AR y PRBCF-AI. En las figuras IV.3.28. a IV.3.30. se representan los difractogramas de la muestra PRBCF-AI, con exceso de oxígeno. Excepto en el difractograma recogido a 8 K donde se observa una reflexión poco intensa de origen magnético, en el resto sólo aparecen reflexiones de origen nuclear. Sin embargo en la fase estequiométrica, PrBaCuFeO_5 (figuras IV.3.31. y IV.3.32.) se observan reflexiones de origen magnético tanto en los difractogramas recogidos a 8 K como a 295 K.

Para ambas muestras se realizó inicialmente un análisis de los datos mediante un ajuste de perfil (sin modelo estructural) para determinar con precisión los parámetros de red y los parámetros instrumentales. En los refinamientos realizados se confirma la simetría tetragonal de la estructura promedio de ambos compuestos. Como modelo estructural de partida se ha empleado el que se ha obtenido en el capítulo II de la presente memoria para la fase YBaCuFeO_5 en el grupo espacial $P4/mmm$ (apartado II.3.4.1.1.).

$\text{PrBaCuFeO}_{5.22(2)}$

En los refinamientos de la muestra PRBCF-AI el oxígeno extra se localizó en la posición 1d: (1/2, 1/2, 1/2). Estas posiciones, en el compuesto arquetipo de la familia, YBaCuFeO_5 no están ocupadas. La cantidad de oxígeno extra determinada en el refinamiento, 0.22(2) está en buen acuerdo con los resultados obtenidos por ATG (0.19) (apartado IV.3.2.1.).

Se realizaron también otros refinamientos considerando las mismas posibilidades que se habían tenido en cuenta en la fase con ytrio. Cuando se utilizó el grupo espacial $P4mm$, con el cobre y el hierro tanto separados como distribuidos al azar [83-84], siempre aparecían los mismos problemas observados en el caso del YBaCuFeO_5 : factores térmicos negativos y desviaciones estándar muy altas en las coordenadas de los metales de transición. Si se incluye el desdoblamiento de la posición del cobre y el hierro propuesto por Caignaert y col. [85], tampoco se observa ninguna mejora significativa en el ajuste. Pissas y col. [45] tampoco encuentran mejoras notables en el ajuste de sus datos, correspondientes a un material de composición $\text{PrBaCuFeO}_{5.49(1)}$, al considerar el desdoblamiento de las posiciones 3d. Aun así, estos autores eligen este último modelo. No

obstante hay que considerar que en este modelo se introducen más parámetros en el refinamiento. Además en el proceso de refinamiento sucede lo mismo que ocurría en la fase con ytrio: dependiendo del proceso seguido en el ajuste de los datos de difracción, en algunos casos se obtiene el cobre en una posición más próxima a la base de la pirámide cuadrada, mientras en otros es el hierro el que se encuentra en esta posición.

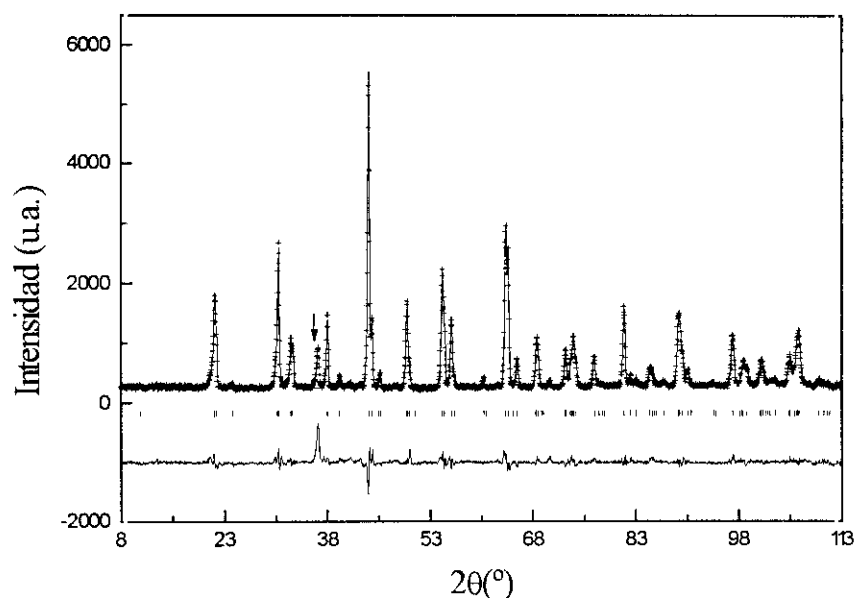


FIGURA IV.3.28. Perfiles de difracción de neutrones observado, calculado y diferencia para la muestra PRBCF-AI a 600K. Las líneas verticales indican las posiciones de las reflexiones permitidas para esta fase. La flecha señala la reflexión correspondiente al horno.

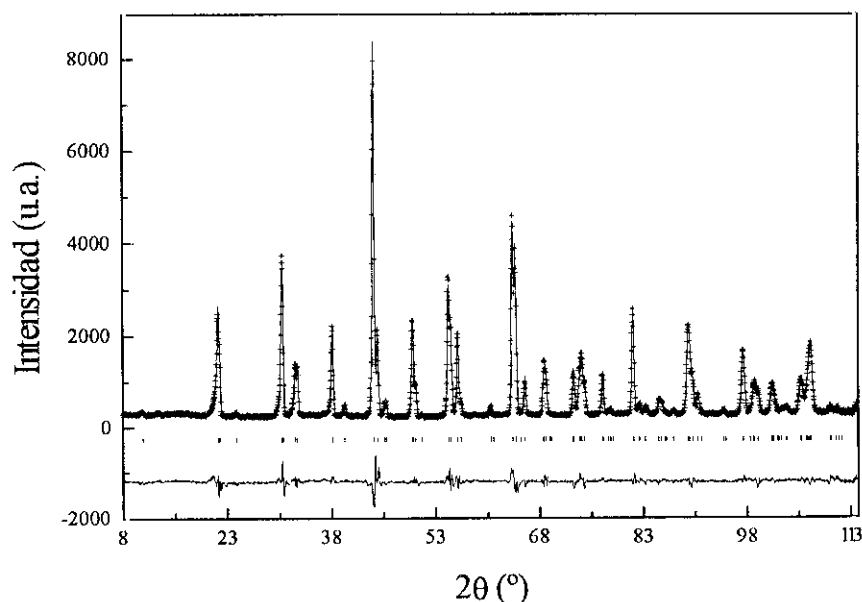


FIGURA IV.3.29. Perfiles de difracción de neutrones observado, calculado y diferencia para la muestra PRBCF-AI a temperatura ambiente. Las líneas verticales indican las posiciones de las reflexiones permitidas para esta fase.

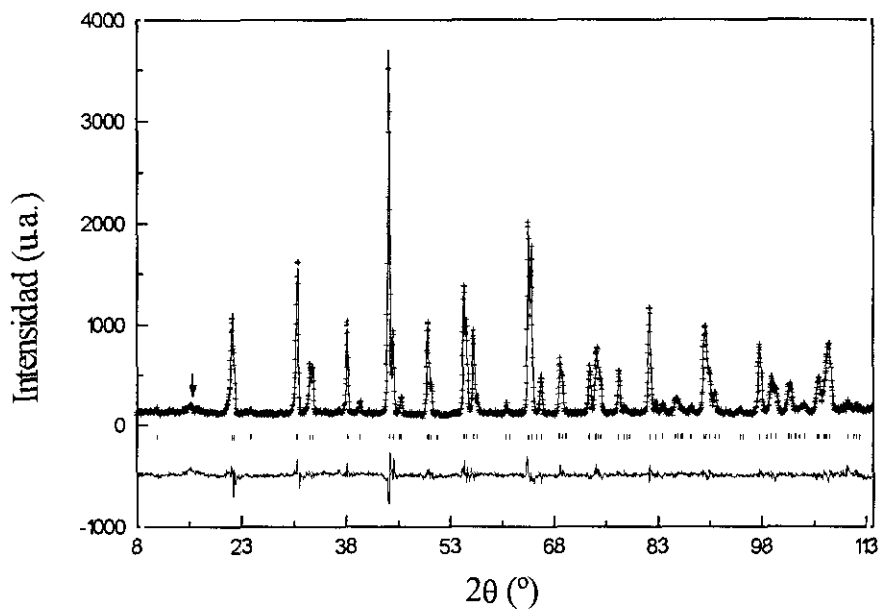


FIGURA IV.3.30. Perfiles de difracción de neutrones observado, calculado y diferencia para la muestra PRBCF-AI a 8K. Las líneas verticales indican las posiciones de las reflexiones permitidas para esta fase. En la figura se señala la reflexión de origen magnético.

Como el tamaño del ion Ba^{2+} es más parecido al ión praseodimio que el del ytrio ($r(\text{Pr}^{3+})^{\text{VIII}}=1.14 \text{ \AA}$; $r(\text{Y}^{3+})^{\text{VIII}}=1.019 \text{ \AA}$ y $r(\text{Ba}^{2+})^{\text{VIII}}=1.42 \text{ \AA}$) [44] se consideró la posibilidad de que el bario y el praseodimio estuviesen repartidos al azar en las posiciones: 1a y 1b. Esto ha sido previamente observado en la familias de compuestos $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ y $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ ($\text{Ln}=\text{Lantánidos}$) [13,86,87]; para los lantánidos de mayor tamaño en algunos caso se ha observado que estos cationes pueden sustituir parcialmente al bario en la posición de mayor coordinación. El ajuste de los datos a este modelo no es estable. Si se refinan las ocupaciones de las posiciones 1a y 1b por bario y praseodimio cuando el proceso de refinamiento converge la posición 1a está ocupada sólo por bario y la 1b por Pr. Por lo tanto el mejor ajuste posible para la muestra PRBCF-AI se alcanza utilizando el grupo espacial $P4/mmm$ considerando el cobre y el hierro distribuido al azar en ambas capas de pirámides y el praseodimio y el bario separados en las posiciones 1b (0,0,1/2) y 1a (0,0,0), respectivamente y el oxígeno extra situado en la posición 1d (1/2,1/2,1/2). La composición obtenida mediante difracción de neutrones para esta muestra a temperatura ambiente es $\text{PrBaCuFeO}_{5.22(2)}$, y como ya se ha indicado, está en buen acuerdo con el resultado del análisis termogravimétrico. El contenido de oxígeno extra obtenido a 600 K, 0.21(2), no parece evidenciar una pérdida apreciable a esta temperatura, al contrario de lo que se observa en el la fase de ytrio dopada con calcio (ver apartado III.3.4.1.1.). Por lo tanto, la estabilidad del oxígeno extra a esta temperatura en la muestra PRBCF-AI está de

acuerdo con lo observado en los diagramas de ATG donde la pérdida de peso se produce a partir de unos 690 K.

En la tabla IV.3.9. se recogen las coordenadas atómicas, los parámetros de red y los factores de acuerdo obtenidos de los datos de refinamiento de neutrones a las distintas temperaturas para la muestra PRBCF-AI.

TABLA IV.3.9. Posiciones atómicas, parámetros reticulares y parámetros térmicos refinados a partir de las datos de difracción de neutrones a distintas temperaturas para la muestra PRBCF-AI. Donde Ocup. es el factor de ocupación y $B(\text{Å}^2)$ es el factor isotrópico de temperatura.

Temperatura (K)	600K	298K	8K
a (Å)	3.9328(2)	3.9242(2)	3.9163(3)
c(Å)	7.7868(5)	7.7631(4)	7.7388(5)
V (Å ³)	120.438	119.547	118.693
Ba B (Å ²)	1.35(12)	0.90(9)	0.57(10)
Pr B(Å ²)	1.19(13)	0.83(11)	0.51(12)
Cu/Fe B(Å ²)	0.82(5)	0.65(5)	0.47(6)
z	0.2588(3)	0.2589(3)	0.2591(3)
O(1) B(Å ²)	1.61(13)	1.42(11)	1.07(12)
O(2) B(Å ²)	1.74(6)	1.31(5)	1.07(12)
z	0.2989(3)	0.2987(3)	0.2987(3)
O(3) B(Å ²)	1.1(7)	1.04(61)	0.8(7)
Ocup.	0.21(2)	0.22(2)	0.22(2)
R _{exp}	0.0420	0.0378	0.0566
R _p	0.0622	0.0672	0.0795
R _{wp}	0.0804	0.0893	0.105
R _B	0.0644	0.0623	0.0561
R _f	0.0485	0.0448	0.0391
χ	0.0367	0.0560	0.0347

Grupo espacial $P4/mmm$; Pr en 1b (0,0,1/2), Ba en 1a (0,0,0), Fe/Cu en 2h (1/2,1/2,z), O(1) en 1c (1/2,1/2,0), O(2) en 4i (1/2,0,z) y O(3) en 1d (1/2,1/2,1/2). las posiciones del Pr, Ba, O(1) y O(2) se encuentran completamente ocupadas, mientras que Fe y Cu comparten las posiciones 2h al 50% y la ocupación del O(3) es un parámetro refinado.

PrBaCuFeO₅

Como modelo estructural de partida en el ajuste de los datos correspondientes a la muestra estequiométrica PRBCF-AR se utilizó el obtenido para la fase $YBaCuFeO_5$ (apartado II.3.4.1.1.). El mejor ajuste se obtiene empleando el grupo espacial $P4/mmm$ con el modelo estructural del compuesto $YBaCuFeO_5$ (*modelo I*) (apartado II.3.4.1.1.).

Pissas y col. [45] determinan que el mejor modelo estructural para la fase estequiométrica es el que considera el desdoblamiento de las posición 2h. Las medidas de espectroscopia Mössbauer realizadas en la zona paramagnética revelan la existencia de dos señales correspondientes a dos entornos distintos de hierro (apartado IV.3.4.1.3.). Este resultado no es un hecho espúreo ni corresponde a una fase secundaria, ya que ha sido observado también por otros autores [45]. Una posible explicación es la presencia de oxígeno extra en la posición 1d que no ha sido eliminado en el tratamiento en atmósfera de argón lo que haría que el contenido de oxígeno fuera superior a cinco. Cuando se consideró esta posibilidad en el modelo estructural el ajuste de los datos experimentales no mejora. Las cantidades de oxígeno extra refinadas hasta alcanzar la convergencia del proceso se encontraban dentro del error experimental. Aunque el contenido de oxígeno extra que es necesario considerar para justificar la cantidad de hierro presente en el segundo entorno de coordinación determinado por espectroscopia Mössbauer no es muy grande ~ 0.1 , es una cantidad suficiente para ser detectada mediante difracción de neutrones. Esta técnica es adecuada tanto para la determinación como para la localización de átomos ligeros como el oxígeno en cantidades similares a las que encontramos en estos materiales [88]. Por tanto, se puede admitir que la muestra no contiene oxígeno extra. Además, apoyando esto, están los resultados obtenidos a partir de los diagramas de ATG donde no se observa pérdida de peso.

Se consideró la posibilidad de que la muestra PRBCF-AR fuera deficiente en oxígeno como es el caso del compuesto $Y_{1-x}Ca_xBaCuFeO_{5-\delta}$ (capítulo III). Las vacantes aniónicas en este compuesto pueden situarse en la posición del oxígeno que ocupa el vértice de la pirámide (posición 1c) o en la base de la misma (posición 4i). El intento de refinar la ocupación del oxígeno situado en la posición 1c, (que denominaremos *modelo II*) condujo a ocupaciones ligeramente superiores a la multiplicidad del sitio cristalográfico. Si esta posición tuviera una ocupación menor de uno algunos iones del metal de transición se encontrarían en coordinación plano cuadrada. Este entorno de coordinación es frecuente para el cobre, pero no hemos encontrado en la bibliografía ningún óxido donde el hierro en alguno de sus múltiples estados de oxidación adopte esta

coordinación. En este caso existirían, dos entornos de coordinación distintos para el cobre: plano cuadrado y pirámide, pero, habría un único entorno para el hierro. Si las vacantes aniónicas se localizaran en los planos basales de las pirámides (*modelo III*) la situación sería idéntica al caso de las muestras dopadas con calcio (apartado III.3.4.1.1). Entonces la coordinación resultante sería tetraédrica, que es un entorno bastante frecuente para hierro. La mayor parte del hierro se encontraría en coordinación de pirámide cuadrada y el resto en coordinación tetraédrica. El refinamiento de la ocupación de la posición (4i) conduce a valores muy próximos a 4: 3.987(47), por lo que tampoco este modelo nos da una posible explicación a las dos señales encontradas en el espectro Mössbauer.

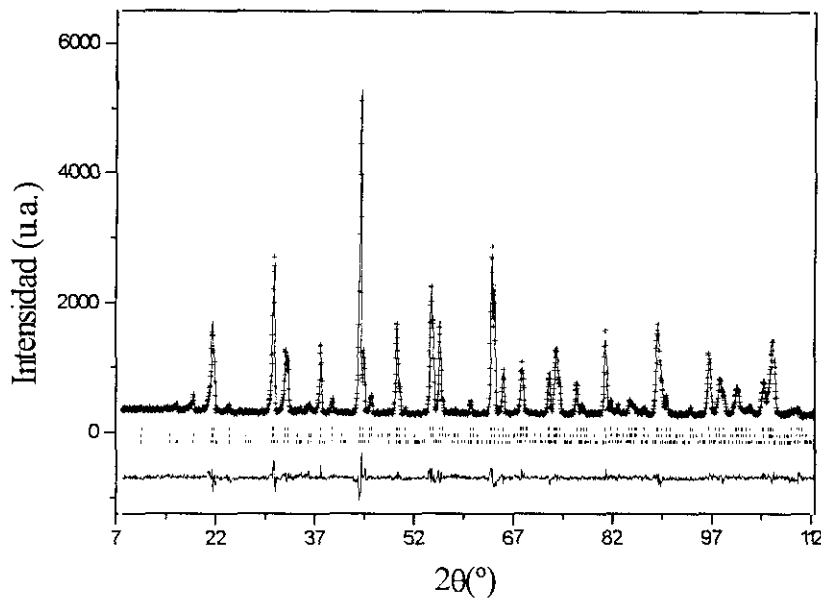


FIGURA III.3.31. Perfiles de difracción de neutrones observado, calculado y diferencia para la muestra PRBCF-AR a temperatura ambiente. Las líneas verticales indican las posiciones de las reflexiones permitidas para la estructura nuclear (fila superior) y para las estructuras magnéticas (filas inferiores).

Se consideró la posibilidad de que existiera una pequeña cantidad de oxígeno de la posición 1d que no se hubiese eliminado en el tratamiento con argón; y a su vez existiera una deficiencia de oxígeno en los planos de pirámides, en la posición 4i. Este supuesto nos conduciría a dos modelos distintos: *Modelo IV* con dos tipos de pirámide cuadrada una con el plano basal perpendicular a la dirección $[001]$ (pirámide A) y otra con su plano basal paralelo a esta misma dirección (pirámide B), (ver figura IV.3.33., *modelo IV*) y el *modelo V*, con tres entornos de coordinación distintos. En este último existiría un entorno octaédrico resultado del aumento de la coordinación de una parte de los metales de transición a seis debido a la ocupación parcial de la posición 1d. La posiciones 4i vacantes darían lugar a una disminución de la coordinación a cuatro con un entorno tetraédrico y el resto son posiciones con coordinación de pirámide cuadrada. Esta situación es en un principio mucho más complicada que el modelo IV. Mediante difracción de neutrones no

se puede diferenciar entre ambos modelos por lo que hay que recurrir a la información obtenida por otras técnicas. Debido a que sólo se observan dos señales en el espectro Mössbauer de esta fase, el hierro tendría que encontrarse sólo en pirámides y octaedros o pirámides y tetraedros. No obstante el tanto por ciento de octaedros (10%) o de tetraedros (12%) en estos dos modelos es inferior al porcentaje de hierro que correspondería al segundo componente Mössbauer (24%). Sin embargo, hay que considerar que el porcentaje de hierro correspondiente a una señal calculada a partir de su área conlleva siempre un cierto error y por lo tanto es difícil descartar con seguridad este modelo. Los refinamientos de las ocupaciones de las posiciones de los oxígenos 4i y 1d conducen a un valor de 3.948(45) y 0.065(19) respectivamente. Es destacable que se mantiene la estequiometría, la suma de ambos da un valor total ~ 4 , por lo que la composición refinada de la muestra PRBCF-AR es $\text{PrBaCuFeO}_{5.013(5)}$. Hay que considerar que el refinamiento se ha realizado sin ninguna restricción y los parámetros térmicos de los oxígenos se han refinado independientemente. Aunque con el modelo IV (figura IV.3.33.), considerando dos pirámides, no se observa una gran mejoría en los factores de acuerdo, hay que tener en cuenta que permite interpretar los dos entornos de hierro que se determinan con otra técnica. En el apartado IV.3.4.1.3 se discutirán los posibles entornos de coordinación que presenta este catión en la fase PrBaCuFeO_5 determinados a partir de la información obtenida de la espectroscopia Mössbauer.

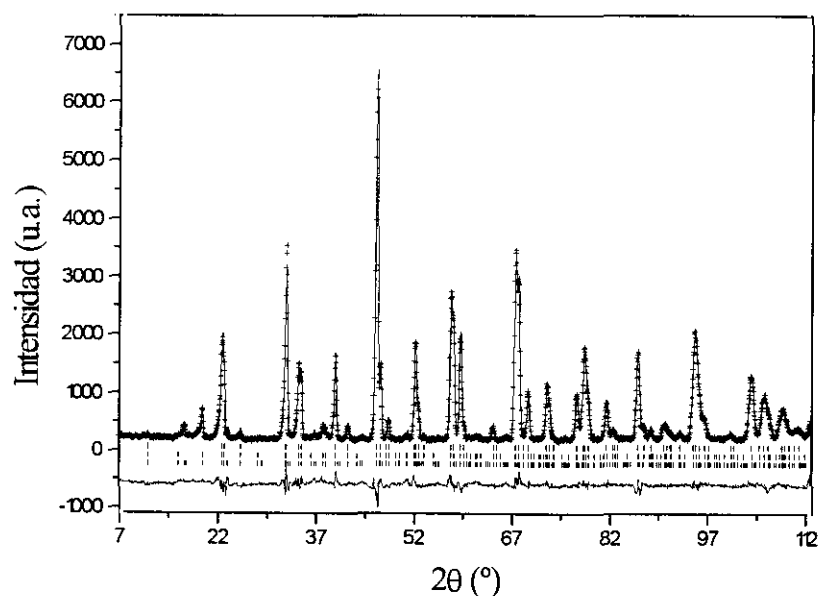


FIGURA III.3.32. Perfiles de difracción de neutrones observado, calculado y diferencia para la muestra PRBCF-AR a 8K. Las líneas verticales indican las posiciones de las reflexiones permitidas para la estructura nuclear (fila superior) y para las estructuras magnéticas (filas inferiores).

En la tabla IV.3.10. se muestran los parámetros estructurales y los factores de acuerdo para la fase PRBCF-AR considerando el modelo estructural del YBaCuFeO₅, modelo I (con sólo un entorno para los metales 3d) y el modelo IV.

TABLA IV.3.10. Parámetros cristalográficos refinados a partir de las datos de difracción de neutrones a temperatura ambiente y 17 K para la muestra PRBCF-AR. El modelo I corresponde a una estructura donde existe un único entorno para los cationes de transición. El modelo IV tiene en cuenta la existencia en la estructura de dos tipos de pirámides.

Temperatura (K)		298		17	
Modelo estructural		I	IV	I	IV
a (Å)		3.9241(2)	3.9241(2)	3.9227(3)	3.9225(3)
c(Å)		7.7593(5)	7.7592(5)	7.7476(7)	7.7472(7)
V(Å ³)		119.48(2)	119.48(2)	119.21(3)	119.19(3)
Ba	B(Å ²)	1.01(9)	0.87(10)	0.75(10)	0.61(10)
Pr	B(Å ²)	0.69(11)	0.87(12)	0.56(11)	0.77(12)
Fe/Cu	B(Å ²)	0.63(6)	0.63(6)	0.63(7)	0.64(7)
	z	0.2587(3)	0.2589(3)	0.2585	0.2589
O(1)	B(Å ²)	1.12(12)	1.21(13)	1.41(14)	1.44(14)
O(2)	B(Å ²)	1.00(8)	0.98(8)	0.85(8)	0.72(8)
	z	0.3032(3)	0.3036(3)	0.3028(3)	0.3034(3)
	ocup.	1	3.95(5)	1	3.87(5)
O(3)	B(Å ²)		1.1(9)		0.72(8)
	ocup.		0.06(2)		0.08(1)
R _{exp}		0.0402	0.0402	0.0452	0.0452
R _p		0.0585	0.0581	0.0664	0.0642
R _{wp}		0.0786	0.0774	0.0901	0.0871
R _B		0.0551	0.0561	0.0442	0.0413
R _f		0.0399	0.0398	0.0261	0.0258
χ ²		3.82	3.72	4.15	3.72

Grupo espacial $P4/mmm$; Pr en 1b (0,0,1/2), Ba en 1a (0,0,0), Fe/Cu en 2h (1/2,1/2,z), O(1) en 1c (1/2,1/2,0), O(2) en 4i (1/2,0,z) y O(3) en 1d (1/2,1/2,1/2). Las posiciones del Pr, Ba, O(1) y O(2) se encuentran completamente ocupadas mientras que el Fe y el Cu ocupan la posición 2h al 50%. Los factores térmicos isotrópicos de los O(2) y O(3) a 17 K con el modelo IV se refinaron de forma que B (O(2)) = B(O(3)).

El modelo IV (figura IV.3.33.) es consistente con el modo en que se sintetiza este material; la muestra se obtiene a partir de una fase con exceso de oxígeno por reducción

en atmósfera de argón. Como se observa en la figura IV.3.33. se parte de una estructura donde existe oxígeno en la posición 1d completando la coordinación octaédrica de algunos cationes 3d (figura IV.3.33.a). Este oxígeno será eliminado con preferencia a cualquier otro de la estructura dado el mayor tamaño del bario y su tendencia a una mayor coordinación. No obstante, puede ocurrir que una pequeña porción de oxígeno situado en la posición 4i (en los planos MO_2) pueda eliminarse conduciendo al modelo IV (b). En este modelo una parte del praseodimio aumentaría su esfera de coordinación, debido al oxígeno extra que no se ha eliminado totalmente de la posición 1d, encontrándose rodeado de 9 oxígenos ($r(\text{Pr}^{3+})^{\text{IX}} = 1.179\text{\AA}$). El que esta situación no se produzca en la fase YBaCuFeO_5 puede ser debido a los tamaños de los iones Y^{3+} y el Ba^{2+} [44]. La diferencia entre los radios iónicos de estos cationes es mayor que la que existe entre el Pr^{3+} y el Ba^{2+} . Por lo tanto, el Y^{3+} tiende a un menor índice de coordinación que el Ba^{2+} , debido a su menor tamaño. En este sentido, ya se ha comentado en capítulos anteriores la dificultad de introducir oxígeno extra en la posición 1d del compuesto YBaCuFeO_5 , debido al pequeño tamaño del Y^{3+} .

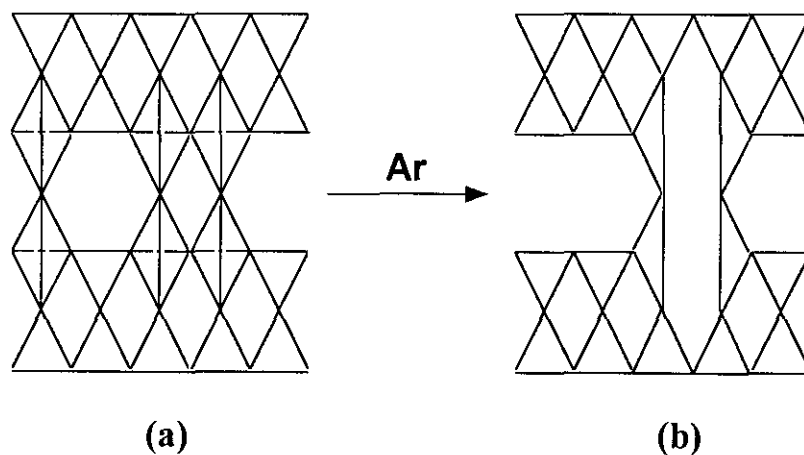


FIGURA IV.3.34. Relación entre las estructuras de las fases PRBCF-AI (a) y PRBCF-AR modelo IV (b).

En la tabla IV.3.11. se recogen las principales distancias M-O para los átomos metálicos de las fases PrBaCuFeO_5 y $\text{PrBaCuFeO}_{5.22(2)}$ a temperatura ambiente así como la sumas de las valencias de enlace (SEV) determinadas por el método de Brown-Altterman [89]. En una primera aproximación se observa que mientras en el compuesto estequiométrico el hierro y el cobre sólo presentan coordinación 5, en el compuesto con oxígeno extra aproximadamente un veintidós por ciento de los cationes 3d han aumentado su coordinación a seis (figura IV.3.36.). Los dos entornos de coordinación de pirámide cuadrada que existen en la fase PrBaCuFeO_5 son bastante diferentes. La mayoría de los cationes 3d se encuentran en un entorno de coordinación de pirámide cuadrada (A) muy

simétrica con cuatro distancias ecuatoriales iguales entre sí y muy próximas, aunque menores a la distancia metal-oxígeno apical. En cambio, la pirámide B está bastante distorsionada; en el plano basal se encuentran dos distancias más largas y dos distancias más cortas, con una distancia oxígeno apical intermedia entre ambas. Este tipo de entorno es frecuente para el cobre en algunos compuestos con lantano y estroncio o bario donde existen coordinaciones de pirámide cuadrada bastante distorsionadas: $La_4BaCu_5O_{12}$ [76], $(La,Sr)_8Cu_8O_{16.07}$, $(La,Sr)_8Cu_8O_{18.14}$ [78], $(La,Sr)_4Cu_4O_{10}$ [79]. En la fase $La_4BaCu_5O_{12}$ [76] el entorno de pirámide cuadrada presenta cinco distancias que van desde 2.376(19)Å hasta 1.892(10)Å mientras que en $La_2Sr_6Cu_8O_{16}$ [78] se encuentra dos pares de distancias Cu-O 1.852(1)Å y 2.053(4)Å, y una más larga de 2.627(6) Å. En todos los casos, la distancia Cu-O mayor es la distancia al oxígeno apical. Esta distorsión es debida a la desigual ocupación de los orbitales dz^2 y dz^2-y^2 . El mismo efecto se observa en la pirámide A pero las diferencias observadas entre las distancias son mucho menores.

En la fase que presenta oxígeno extra, el entorno piramidal se distorsiona levemente. La distancia al oxígeno apical permanece constante mientras se observa una disminución apreciable de las distancias a los oxígenos basales respecto a la distancia M-O(1) de la pirámide A en la fase PRBCF-O. Esta disminución de las distancias M-O es consistente con la oxidación de parte de los cationes 3d. El menor tamaño de estos cationes implicará distancias M-O más cortas. El oxígeno extra localizado en la posición (1/2,1/2,1/2) completa una coordinación octaédrica con uno de los enlaces metal oxígeno apical (O(3)) muy corto (distancia paralela al eje c). Por lo tanto este entorno también presenta una considerable distorsión de forma que el octaedro resultante es achatado (distancia media $M-O_{apical}=1.94\text{Å}$). Octaedros CuO_6 achatados se han observado también en $(La,Sr)_8Cu_8O_{18.55}$ y $La_4BaCu_5O_{13+y}$ [78,90]. La distancia media apical tan corta respecto a la que presentan el Cu^{2+} y el Fe^{3+} en coordinación octaédrica en otros materiales [91,92] puede ser también debida a la presencia de Cu^{3+} o Fe^{4+} en este entorno de coordinación.

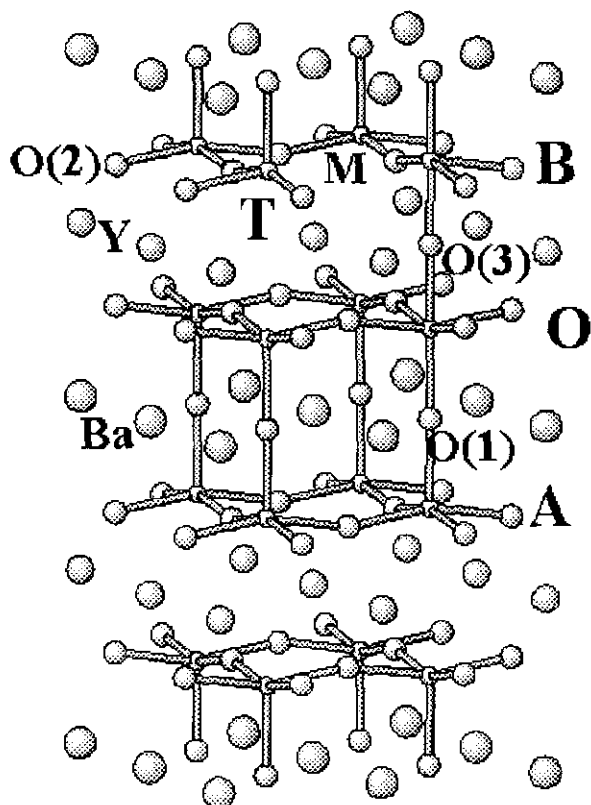


FIGURA IV.3.34. Posibles entornos cationicos en la estructura de las fases $\text{PrBaCuFeO}_{5.22(2)}$ y PrBaCuFeO_5 .

TABLA IV.3.11. Distancias metal-oxígeno y valencias de enlace para las fases PrBaCuFeO_5 y $\text{PrBaCuFeO}_{5.22(2)}$.

PrBaCuFeO ₅ (PRBCF-AR)			
		Pirámide A	Pirámide B
Ba-O(1) 2.7736(1) x 4	Pr-O(2) 2.483(1) x 8	M-O(1) 2.010(3) x 1	M-O(1) 2.010(3) x 2
Ba-O(2) 3.061(2) x 8	i.c. 8 $\Sigma V = 3.15$	M-O(2) 1.9923(6) x 4	M-O(2) 1.9923(6) x 1
i.c. 12 $\Sigma V = 2.05$	Pr-O(3) 2.7736(1) x 1	i.c. 5, $\Sigma V_{\text{Cu}} = 2.43, \Sigma V_{\text{Fe}} = 2.63$	M-O(3) 1.870(2) x 2
	i.c. 9 $\Sigma V = 3.32$		i.c. 5, $\Sigma V_{\text{Cu}} = 2.44, \Sigma V_{\text{Fe}} = 3.11$
PrBaCuFeO _{5.22(2)} (PRBCF-AI)			
Ba-O(1) 2.7749(1) x 4	Pr-O(2) 2.508(2) x 8	M-O(1) 2.009(2) x 1	M-O(1) 2.009(2) x 1
Ba-O(2) 3.038(2) x 8	Pr-O(3) 2.7749(1) x n	M-O(2) 1.9863(5) x 4	M-O(2) 1.9863(5) x 4
i.c. 12 $\Sigma V = 2.05$	$\Sigma V = 3.023$	i.c. 5, $\Sigma V_{\text{Cu}} = 2.15, \Sigma V_{\text{Fe}} = 2.67$	M-O(3) 1.872(2) x 1
			i.c. 5, $\Sigma V_{\text{Cu}} = 2.74, \Sigma V_{\text{Fe}} = 3.48$

n puede variar de 1 a 4.

Los parámetros de red de la fase estequiométrica PrBaCuFeO_5 son mayores que los correspondientes a la fase con ytrio ($a=3.8751(2)\text{Å}$ y $c=7.6676(4)\text{Å}$), aunque es el eje

c el que se ve más afectado (+1.18%). La introducción de un lantánido de mayor tamaño deforma ligeramente las capas M-O, aumentando las distancias metal 3d-oxígeno ecuatorial (M-O(2) en $\text{YBaCuFeO}_5=1.9719(6)\text{Å}$). El efecto contrario se observa en la distancia metal-oxígeno apical. Esta disminución no concuerda con el aumento del eje c. No obstante, si se comparan las distancias M-M entre capas (M = Cu/Fe) se observa un aumento que contrarresta la disminución de la distancia M-O_{apical}. Por lo tanto el factor que influye en el tamaño del eje c es la mayor separación entre las capas de pirámides. Ambos efectos van a tener consecuencias importantes en las propiedades magnéticas de la fase PrBaCuFeO_5 . La mayor distancia M-O_{ecuatorial} debilita las interacciones magnéticas de superintercambio que se producen entre los planos MO_2 a través del O(2). El aumento de la distancia entre capas de pirámides debilita las interacciones directas M-M a lo largo del eje c. Por ello, la temperatura de orden magnético de la fase PrBaCuFeO_5 es inferior a la que presenta el compuesto de ytrio. Se podría considerar que el oxígeno situado en la posición 1d contribuiría al aumento de las interacciones magnéticas en la dirección [001] en la fase de praseodimio, con el consiguiente aumento de la temperatura de Néel. No es así, ya que la presencia de este oxígeno supone la creación de vacantes en el plano MO_2 . Sin embargo sí influye en la estructura magnética que la fase adopta (apartado IV.3.4.2).

En la figura IV.3.35. se representa la variación de las distancias M-O en función del contenido de oxígeno extra que presentan las fases, $\text{PrBaCuFeO}_{5+\delta}$. En ella, se observa una disminución de las distancias ecuatoriales y apical M-O(1) y un aumento de la distancia M-O(3) conforme aumenta δ . La disminución en el primer caso estaría de acuerdo con el mayor estado de oxidación de parte de los cationes 3d, y el aumento de la distancia M-O(3) reflejaría una mayor distancia entre capas debido a la presencia de oxígeno extra. Al aumentar éste, los entornos de coordinación de los metales de transición son más regulares.

El aumento de la distancia M-O(1) y la disminución de la distancia M-O(2) en PrBaCuFeO_5 respecto a YBaCuFeO_5 , hace que las pirámides A (figura IV.3.34.) sean más regulares en el primero que en el segundo (ver apartado II.3.4.1.1.); aunque esta diferencia es tan pequeña que no ha sido posible detectarla por espectroscopia Mössbauer ya que, como se verá en el apartado IV.3.4.1.3., los valores de desdoblamiento cuadrupolar son similares en el PrBaCuFeO_5 y en el YBaCuFeO_5 [93]. La existencia de entornos más regulares para los iones 3d en la fase de praseodimio puede deberse al tamaño más parecido de los iones del Ba^{2+} y Pr^{3+} que induce un ordenamiento más regular de los oxígenos.

Los cálculos de valencia de enlace realizados están de acuerdo con un estado de oxidación del praseodimio +3 en ambas fases (PrBaCuFeO_5 y $\text{PrBaCuFeO}_{5.22(2)}$) (tabla IV.3.11.). Estos cálculos sugieren un aumento del estado de oxidación tanto del hierro como del cobre en la muestra PRBCF-AI. Las medidas de susceptibilidad magnética y espectroscopia Mössbauer parecen corroborar esto.

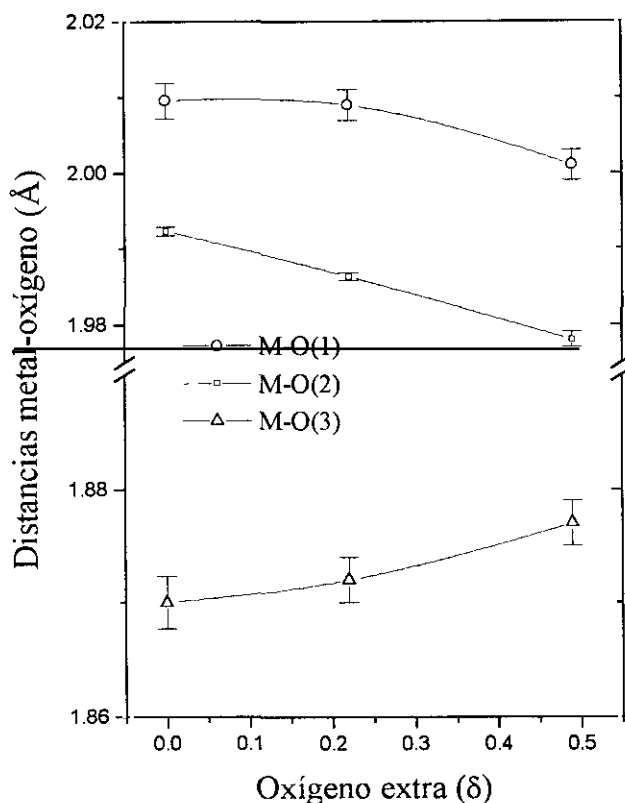


FIGURA IV.3.35. Variación de las distancias metal oxígeno en función del contenido de oxígeno para las fases PrBaCuFeO_5 , $\text{PrBaCuFeO}_{5.22(2)}$ y $\text{PrBaCuFeO}_{5.49(1)}$ (los datos para este último compuestos están tomados de la referencia [45]).

La presencia de oxígeno extra en las fases $\text{PrBaCuFeO}_{5+\delta}$ puede dar lugar a la existencia de ordenes, defectos que afecten a la microestructura o distorsiones estructurales de alcance local, como ocurre en otros materiales estructuralmente relacionados [13,94]. El estudio de estos posibles efectos se llevó a cabo mediante difracción de electrones, microscopía electrónica y espectroscopia Mössbauer.

IV.3.4.1.2. Difracción de electrones.

En la figura IV.3.36. se muestran los diagramas de difracción de electrones de la fase $\text{PrBaCuFeO}_{5.22(2)}$ en los ejes de zona principales $[001]$ y $[010]$. No se observa la presencia de máximos de difracción que indiquen algún orden del oxígeno extra. Todos los diagramas se pueden interpretar en base a una celdilla tetragonal de parámetros $a=a_p$ y $c\approx 2a_p$. Tampoco aparecen extinciones sistemáticas. En la imagen de microscopía electrónica (figura IV.3.37.) correspondiente al eje de zona $[010]$ se observa un ordenamiento regular sin ningún tipo de defectos. Los diagramas de difracción de electrones e imágenes de microscopía electrónica correspondientes a la fase estequiométrica PrBaCuFeO_5 , (no mostrados), son similares. Por lo tanto a pesar de que en estos materiales existen numerosos entornos de coordinación (apartado IV.3.4.1.3.) se puede concluir que tanto desde el punto de vista de la estructura promedio como de la microestructura, el oxígeno extra se introduce de forma desordenada, no existiendo diferencias apreciables entre la muestras reducida y la preparada al aire.

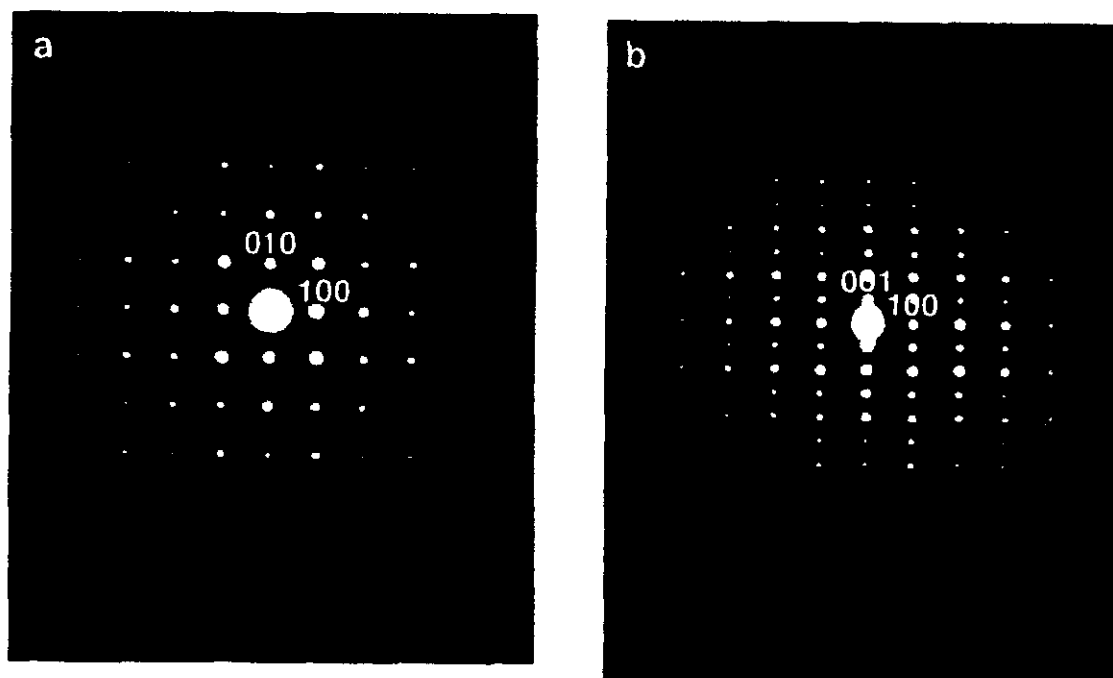


FIGURA IV.3.36. Diagramas de difracción de electrones de la muestra $\text{PrBaCuFeO}_{5.22(2)}$ en los ejes de zona $[001]$ (a) y $[010]$ (b).

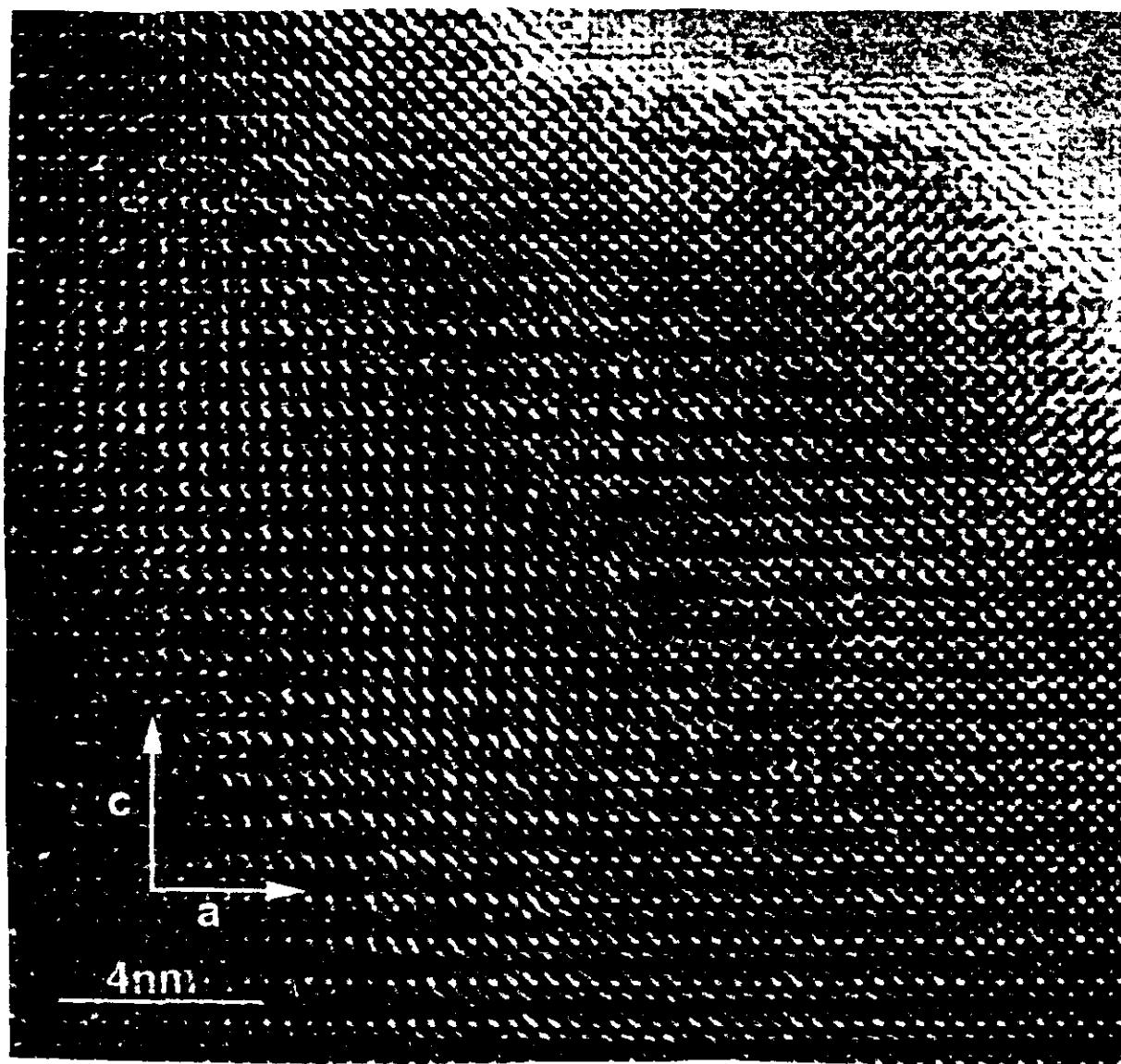


FIGURA IV.3.37. Imagen de microscopía electrónica correspondiente al eje de zona [010] para la fase $\text{PrBaCuFeO}_{5.22(2)}$.

IV.3.4.1.3. Espectroscopía Mössbauer.

La presencia de oxígeno extra en las fases $\text{PrBaCuFeO}_{5+\delta}$ influye de una manera drástica en el entorno local del hierro, como se puede observar en los espectros Mössbauer realizados para las muestras PRBCF-AR (PrBaCuFeO_5), PRBCF-AI ($\text{PrBaCuFeO}_{5.22}$), y PRBCF-PO2 ($\text{PrBaCuFeO}_{5.63}$) a diferentes temperaturas (figuras IV.3.38. a la IV.3.44.). Los parámetros obtenidos en el ajuste de los espectros se recogen en la tabla IV.3.12.

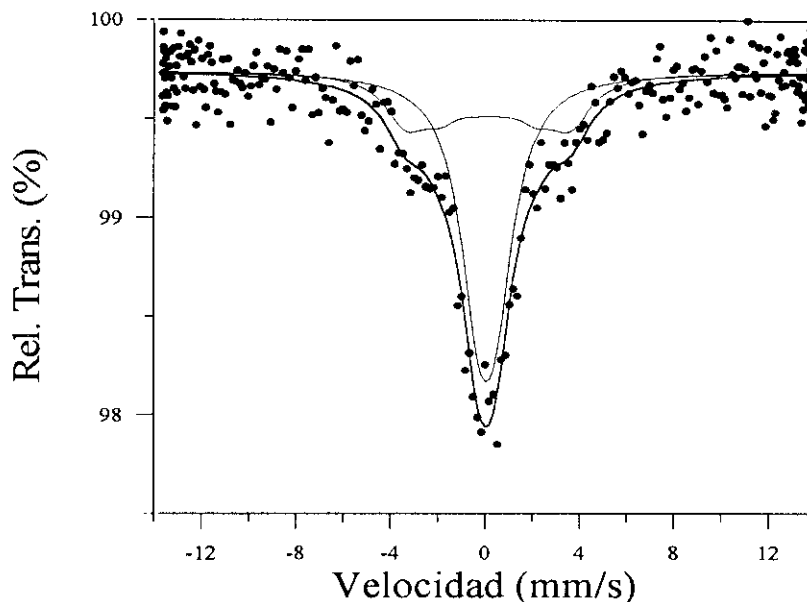


FIGURA IV.3.38. Espectro Mössbauer de la fase PrBaCuFeO_5 obtenido a 773K.

En el espectro Mössbauer de la fase estequiométrica PrBaCuFeO_5 , realizado en la zona paramagnética (a 773 K), se observan dos señales cuyos desplazamientos isoméricos son típicos de Fe^{3+} en alto espín [95]. Los valores del desdoblamiento cuadrupolar que presentan ambos subespectros, son bastantes diferentes. A la primera señal, *A*, le corresponde un valor de desdoblamiento cuadrupolar muy similar al observado en la fase YBaCuFeO_5 [93], al componente mayoritario de la muestra dopada con calcio (ver apartados II.3.4.1.3. y III.3.4.1.3.) y a otros compuestos que presentan hierro en un entorno de pirámide cuadrada [92]. Se puede asignar a la señal de Fe^{3+} con $\Delta Q = 0.206(2)$ mm/s un entorno de coordinación bastante regular como son las pirámides A (apartado IV.3.4.1.1. y figura IV.3.44.). La segunda señal, que denominaremos *B*, presenta un valor de desdoblamiento cuadrupolar bastante grande, característico de un entorno de coordinación no regular. Así, a este componente del espectro Mössbauer le correspondería un entorno de coordinación más distorsionado que la pirámide de base cuadrada característica de esta familia de fases [1,93].

La presencia de dos componentes en el espectro Mössbauer de esta muestra (PRBCF-AR) no concuerda con lo que se espera de un modelo estructural donde sólo existe una posición cristalográfica para el hierro, como es el caso del arquetipo de la familia YBaCuFeO_5 . La señal *B* corresponde aproximadamente al 24% del hierro total presente en la muestra, lo que excluye que pueda deberse a una fase minoritaria no detectable por técnicas difractométricas (DRX o DN). Tampoco es un hecho espúreo, ya que ha sido detectada por otros autores en muestras preparadas en condiciones similares

[45]. Por lo tanto, este segundo entorno de hierro es inherente a la fase, y el modelo estructural del compuesto PrBaCuFeO₅ debe diferir del de YBaCuFeO₅, en donde existe un único entorno para el hierro (apartado II.3.4.1.3. y figura II.1.1.). Pissas y col. [45] han intentado explicar la presencia de este segundo componente en el espectro Mössbauer del compuesto con praseodimio asignando esta señal a hierro octaédricamente coordinado. Este entorno sería debido a la presencia de oxígeno remanente que ocuparía la posición (1/2,1/2,1/2). Como ya se ha mencionado previamente en el apartado IV.3.4.1.1. una cantidad de oxígeno extra de ~0.1 tendría que ser detectado por otras técnicas empleadas (difracción de neutrones), y esto no ocurre en este caso.

Otra posibilidad contemplada por Pissas y col. [45] considerando el modelo estructural que tiene en cuenta el desdoblamiento de las posiciones de los cationes 3d sería la presencia de parte del hierro en la posición (1/2,1/2,0.27), normalmente ocupada por el cobre. No obstante, aunque se utilizara este modelo estructural para la fase PrBaCuFeO₅ los valores de las distancias M-O en las dos posiciones no difieren tanto como para justificar unos valores de desdoblamiento cuadrupolar tan diferentes ($d(\text{Cu-O}_{\text{apical}})=2.113(2)\text{Å}$; $d(\text{Cu-O}_{\text{ecuatorial}})=1.978(1)\text{Å}$ y $d(\text{Fe-O}_{\text{apical}})=2.016(3)\text{Å}$, $d(\text{Fe-O}_{\text{ecuatorial}})=1.895(8)\text{Å}$ [45] respectivamente). Por último, según estos mismos autores, el cobre y el hierro podrían estar separados en ambas capas de pirámides y una pequeña cantidad de hierro se habría situado en los planos Cu-O(2). Esto no parece probable ni concuerda con los resultados obtenidos mediante difracción de neutrones y microscopía electrónica para esta fase, ya que ambas técnicas confirman la distribución al azar tanto del cobre como el hierro en ambas capas de pirámides.

Los datos obtenidos mediante la difracción de neutrones (apartado IV.3.4.1.1.) pueden explicar de forma sencilla la presencia de dos posiciones no equivalentes para el Fe³⁺ en la estructura del PrBaCuFeO₅, considerando el modelo IV. Aunque en este modelo se consideran dos entornos de coordinación para el hierro, correspondientes ambos a pirámides cuadradas, desde el punto de vista de la simetría local del catión son bastante diferentes. El primero, como ya se ha comentado previamente, corresponde a una pirámide cuadrada muy poco distorsionada con cuatro distancias M-O_{ecuatorial} muy próximas a la distancia M-O_{apical} (tabla IV.3.11.). Los cationes Fe³⁺ situados en este entorno darían lugar al primer subespectro Mössbauer A. La segunda señal B se asignaría al hierro situado en la pirámide B con distancias M-O_{ecuatorial} intermedias bastantes diferentes a la distancia M-O_{axial} (ver figura IV.3.44.). El catión Fe³⁺ situado en esta pirámide distorsionada, daría lugar a valores de desdoblamiento cuadrupolar superiores a los observados para el hierro situado en la pirámide A. En el compuesto La_{6.4}Sr_{1.6}Cu₈O₂₀ dopado con hierro se observa

una señal correspondiente a Fe^{3+} con un $\Delta Q = 1.52$ mm/s que los autores asocian a una coordinación de pirámide cuadrada [81]. El entorno piramidal para este material, como ya se ha mencionado en el apartado IV.3.4.1.1., está muy distorsionado con cuatro distancias ecuatoriales $1.962(1)$ Å x 2 y $1.931(9)$ Å x 2 y una apical muy larga $2.421(9)$ Å. En el caso de la muestra PRBBCF-AR el entorno es más regular y el valor de ΔQ correspondiente es más pequeño, 0.84 mm/s (ver tabla IV.3.12.).

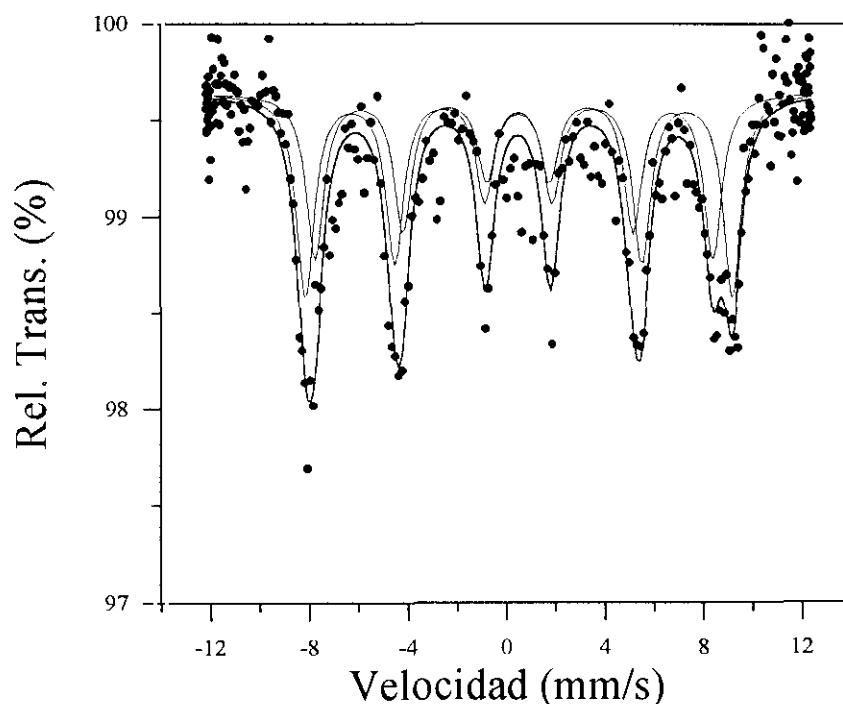


FIGURA IV.3.39. Espectro Mössbauer de la fase PrBaCuFeO_5 obtenido a 77 K.

El espectro registrado a 77 K para la muestra PRBBCF-AR (figura IV.3.39.) presenta una interacción magnética hiperfina. El ajuste del espectro magnético para todas las fases que se estudian en este apartado se ha realizado manteniendo la relación 3:2:1:1:2:3 entre las intensidades de las líneas de cada sextete, como corresponde a los valores esperados para una muestra policristalina [95]. El espectro consta de dos componentes cuyos valores de campo magnético confirman la existencia de Fe^{3+} en alto espín [95]. Ambos valores son muy similares a los que encuentran Pissas y col [1,2] en los compuestos LnBaCuFeO_5 (Ln = lantano), y a los que presentan tanto la fase de ytrio (apartado II.3.4.1.3.) como el compuesto dopado con calcio (apartado III.3.4.1.3.).

En el espectro Mössbauer de la muestra PRBBCF-AI, $\text{PrBaCuFeO}_{5.22(2)}$ recogido a temperatura ambiente se observa una fase paramagnética. Debido a la asimetría y solapamiento de los subspectros se obtienen ajustes similares para distintos modelos ensayados. Inicialmente, se ajustó el espectro considerando dos componentes con

desplazamientos isoméricos de 0.255(2) mm/s y 0.159(8) mm/s respectivamente (ajuste no mostrado). Ambos valores son característicos de Fe^{3+} . Se asignó el pico simple a una coordinación de pirámide cuadrada y el doblete con $\Delta Q = 0.779(5)$ mm/s a una coordinación pseudooctaédrica. La población para ambas posiciones es aproximadamente del 50%. Este valor estaría de acuerdo, dentro del error experimental, con el contenido de oxígeno extra que presenta la muestra (0.22), considerando que este oxígeno completa la coordinación octaédrica de dos átomos de hierro situados en capas adyacentes. Esto implicaría que la introducción de oxígeno extra provoca la oxidación de parte del Cu^{2+} a Cu^{3+} manteniéndose todo el hierro como Fe^{3+} . Esta hipótesis no está de acuerdo con los datos de susceptibilidad magnética de esta fase (para un veintidós por ciento de Cu^{3+} la constante de Curie calculada, 6.2 emuK/mol, es claramente mayor que la observada 5.92 emuK/mol).

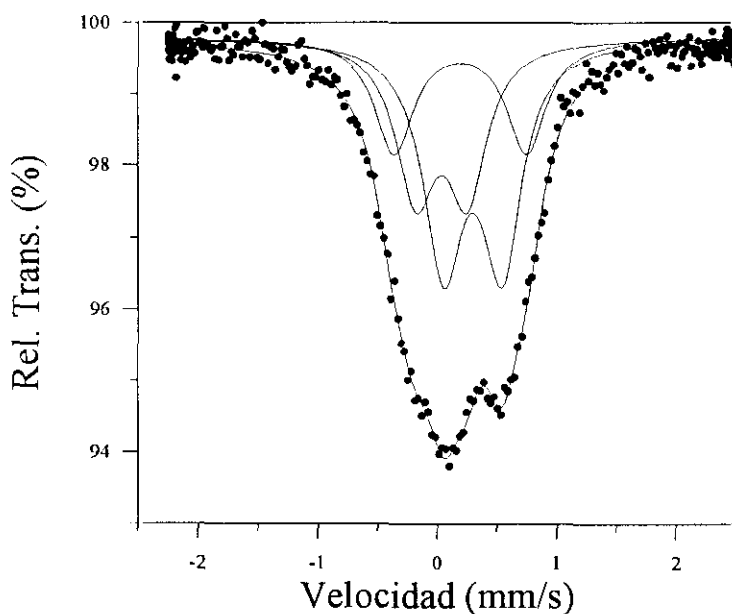


FIGURA IV.3.40. Espectro Mössbauer de la fase $\text{PrBaCuFeO}_{5.22(2)}$ obtenido a temperatura ambiente.

En segundo lugar se consideró la presencia de una tercera señal en el espectro Mössbauer: dos subespectros con valores de desplazamiento isomérico asignables a Fe^{3+} y un tercero correspondiente a hierro en un estado de oxidación superior a +3 (las denominaremos señal *I*, *II* y *III* respectivamente). El desdoblamiento cuadrupolar del primer componente es similar al que presenta la señal mayoritaria en el espectro Mössbauer de la muestra estequiométrica PrBaCuFeO_5 . Por lo tanto, se podría asignar a Fe^{3+} en una coordinación de pirámide cuadrada. En cambio, el valor de desdoblamiento cuadrupolar de la señal *II* es mayor, por lo que debe corresponder a un entorno más distorsionado. Al comparar las distancias del entorno octaédrico con las del entorno piramidal (tabla IV.3.11.), se observa que el primero está más distorsionado por lo que se podría asignar la componente *II* a Fe^{3+} en coordinación octaédrica. Este entorno se genera

en la estructura por la introducción del oxígeno extra en la posición (1/2,1/2,1/2) como ya se ha descrito. La componente III presenta un desdoblamiento cuadrupolar de 0.631(5) mm/s que también correspondería a un entorno distorsionado, pero en este caso de hierro en estado de oxidación superior a 3+. Así, teniendo en cuenta, toda la información proporcionada por las diferentes técnicas, (medidas de susceptibilidad magnética y espectroscopia Mössbauer) los datos experimentales obtenidos pueden ajustarse a un modelo según el cual tanto el cobre como el hierro se oxidan, existiendo aproximadamente un 27% del hierro total como Fe^{4+} . Considerando esta proporción de hierro 4+, y la correspondiente de Cu^{3+} obtenida a partir del contenido en oxígeno extra de la muestra la constante de Curie calculada y la observada son similares, $C_{\text{cal}} \approx C_{\text{exp}} = 5.92 \text{ emuK/mol}$ (apartado IV.3.3.1.).

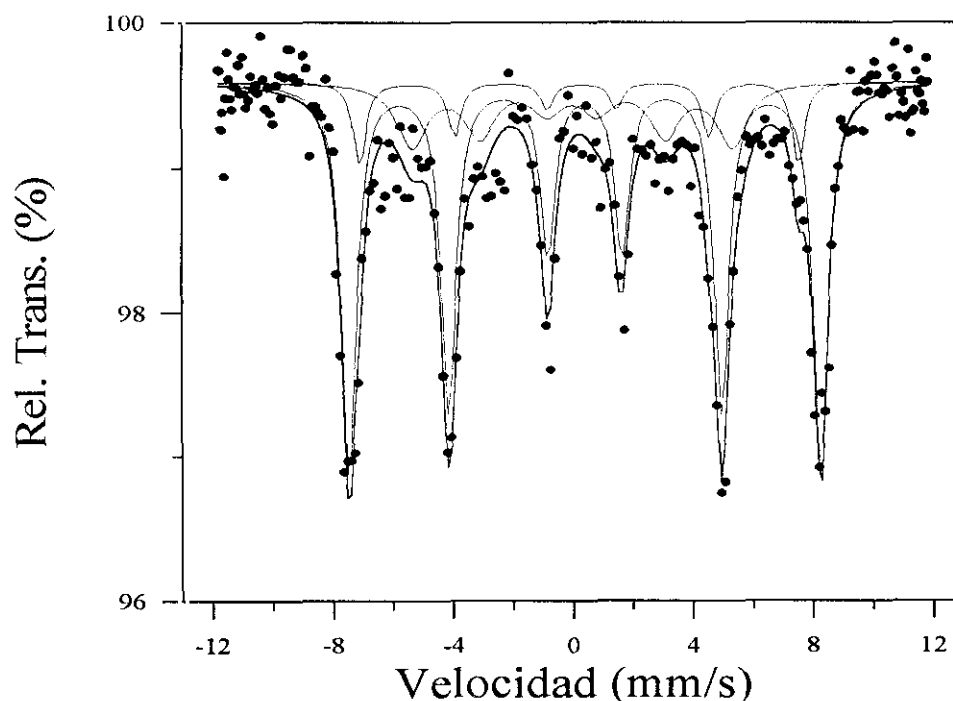


FIGURA IV.3.41. Espectro Mössbauer de la fase $\text{PrBaCuFeO}_{5.22(2)}$ obtenido a 22K.

El espectro Mössbauer obtenido para la fase PRBCF-AI a 22 K (figura IV.3.41.) se ha ajustado como superposición de tres sextetes. Los valores del campo magnético y los desplazamientos isoméricos obtenidos para los dos primeros son característicos de Fe^{3+} en alto espín. El tercer sextete muestra un campo magnético menor correspondiente a hierro en estado de oxidación superior a +3.

TABLA IV.3.12. Valores de desdoblamiento cuadrupolar,, desplazamiento isomérico, anchura a media altura $\Gamma/2$ en mm/s y campos magnéticos hiperfinos en Teslas obtenidos en los ajustes realizados de los distintos espectros para las fases PrBaCuFeO₅, PrBaCuFeO_{5.22(2)} y PrBaCuFeO_{5.63(2)}. Los datos no afectados de error se han considerando fijos en los ajustes.

Muestra PRBCF-AR		PrBaCuFeO ₅				
Temperatura(K)	Subespectro	IS	ΔQ *	$\Gamma/2$	H	%
773	A	0.028(1)	0.207(2)	0.17(1)		76
	B	0.016(2)	0.84(1)	0.19(2)		24
77	A	0.419(4)	-0.027(9)	0.17	50.6(3)	72
	B	0.45(3)	-0.11(3)	0.2	49.21(9)	28
Muestra PRBCF-AI		PrBaCuFeO _{5.22(2)}				
Temperatura(K)	Subespectro	IS	ΔQ *	$\Gamma/2$	H	%
295K	I	0.304(3)	0.29(5)	0.170(7)		47
	II	0.270(7)	0.86(1)	0.17		26
	III	0.001(4)	0.631(5)	0.17		27
22	I	0.417(8)	-0.01	0.5	48.77(8)	58
	II	0.276	-0.01	0.5	45.4(2)	22
	III	0.006	-0.1	0.5	33.1(5)	20
Muestra PRBCF-PO2		PrBaCuFeO _{5.63}				
Temperatura(K)	Subespectro	IS	ΔQ *	$\Gamma/2$	H	%
295K	I	0.340(3)	0.41(5)	0.165(7)		31
	II	0.221(4)	0.82(2)	0.165(5)		28
	III	-0.02	0.63(4)	0.16(5)		41

* $\Delta Q=(1/2)e^2qQ$ en la zona paramagnética y $\Delta Q=(1/4)e^2qQ(3\cos^3\theta-1)$ para la zona magnética.

En la figura IV.3.42. se presenta el espectro Mössbauer recogido a temperatura ambiente de la muestra PRBCF-PO2 (PrBaCuFeO_{5.63}). Es el más complicado de todos los espectros obtenidos para las distintas muestras de praseodimio. Se ha ajustado a tres señales que se corresponden con los tres componentes I, II y III de la muestra PRBCF-AI, aunque en proporciones diferentes. El subespectro I presenta un valor de desdoblamiento cuadrupolar superior a la señal I correspondiente a la muestra PRBCF-AI, lo que indica que conforme aumenta el contenido de oxígeno de las fases la distorsión del entorno piramidal es mayor. Los valores de desplazamiento isomérico obtenidos para los componentes I y II son similares a los que presenta la fase con menos contenido de oxígeno PrBaCuFeO_{5.22(2)}. El componente mayoritario correspondería a hierro en un estado de oxidación superior a +3. Los valores de las poblaciones de los distintos

subespectros parecen indicar que la muestra PRBCF-PO2 es análoga a la obtenida en atmósfera de oxígeno por Pissas y col. [45]. No obstante, a baja temperatura presenta un comportamiento diferente, mientras que el espectro de la muestra preparada por Pissas y col. a 70 K presenta una amplia señal originada por una distribución o relajación de campos magnéticos hiperfinos, en el espectro de la fase $\text{PrBaCuFeO}_{5.63}$ se observa un doblete asimétrico (figura IV.3.43.). El espectro se recogió a velocidad de 12mm/s para comprobar si a esta temperatura se producen interacciones magnéticas en el material que dieran lugar a la anomalía observada en la susceptibilidad magnética entorno a 250 K. Como se observa en la figura IV.3.43., no se aprecia la existencia de interacciones magnéticas en el compuesto $\text{PrBaCuFeO}_{5.63}$. Debido a la alta velocidad con que se ha recogido el espectro a 77 K, la resolución del mismo es muy baja, por lo que no se ha podido ajustar a tres señales como se hizo con el espectro de temperatura ambiente.

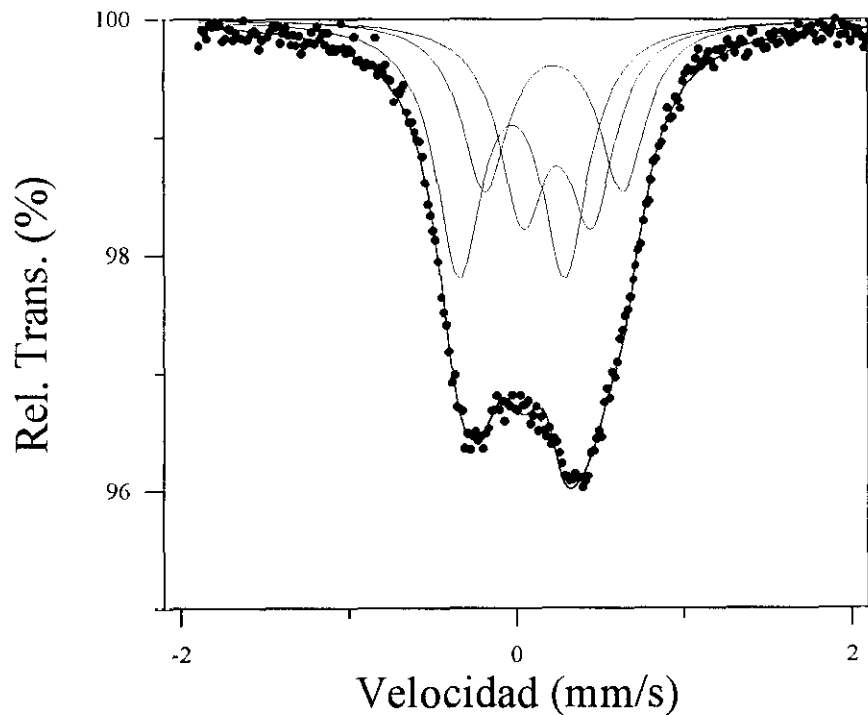


FIGURA IV.3.42. Espectro Mössbauer de la fase $\text{PrBaCuFeO}_{5.63(2)}$ obtenido a temperatura ambiente.

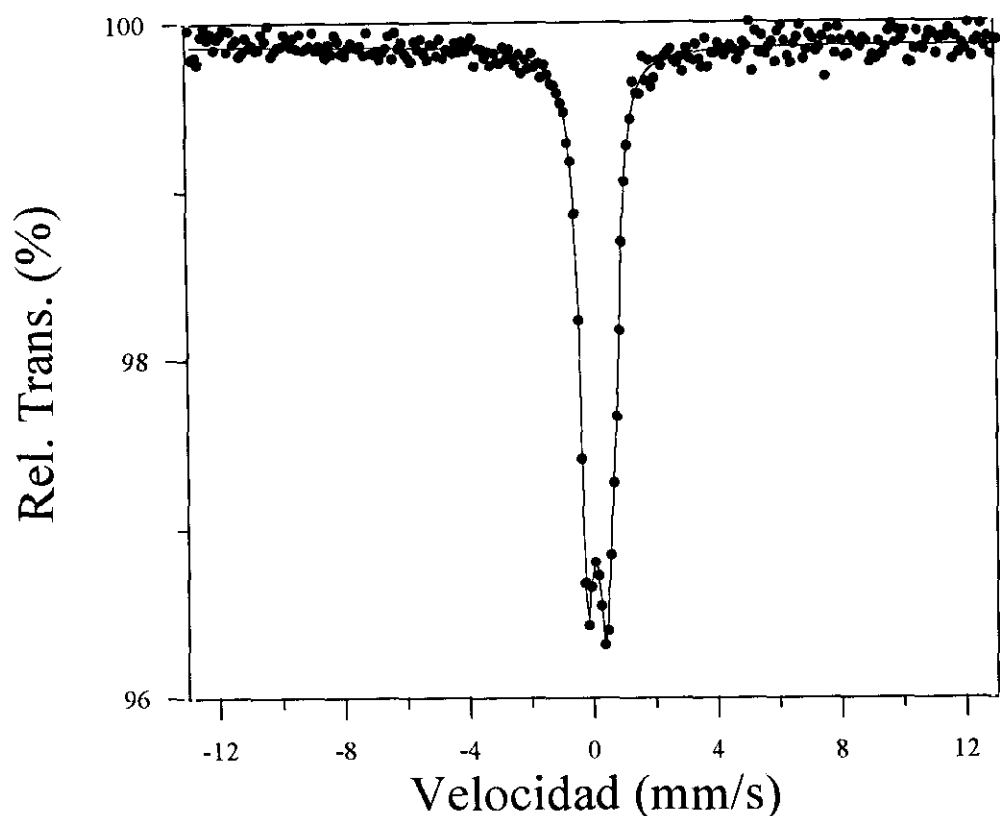


FIGURA IV.3.43. Espectro Mössbauer de la fase $\text{PrBaCuFeO}_{5.63(2)}$ obtenido a 77K.

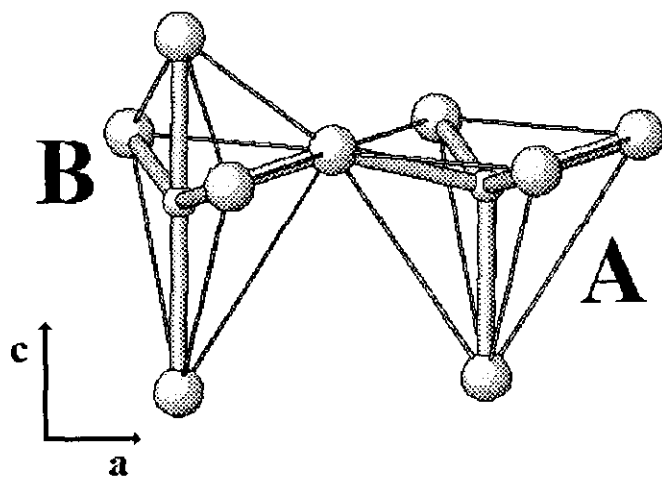


FIGURA IV.3.44. Pirámide A y pirámide B correspondientes a la fase PrBaCuFeO_5 .

El Fe^{4+} presente en las muestras $\text{PrBaCuFeO}_{5+\delta}$ con $\delta > 0$ puede estar en dos entornos de coordinación diferentes: en octaedros o en pirámides cuadradas. El valor del desdoblamiento cuadrupolar del componente III en la tabla IV.3.12. correspondería a un entorno más distorsionado que el descrito en la bibliografía para Fe^{4+} en coordinación de pirámide cuadrada [96]. Considerando que aproximadamente un veintiseis por ciento del

hierro presente en la muestra PRBCF-AI se encuentra como Fe^{3+} en entorno octaédrico (componente II), quedarían disponibles la mitad de las posiciones octaédricas (el 44% de los iones 3d se encuentra en octaedros). Por lo tanto todo el Fe^{4+} podría encontrarse en entorno octaédrico. No obstante, con los datos obtenidos de la espectroscopía Mössbauer es bastante difícil asignar un entorno piramidal u octaédrico para este catión.

Aunque en un principio se ha asignado la señal III a Fe^{4+} , en la bibliografía se ha asociado a este componente otros posibles estado de oxidación del hierro. Pissas y col. [45] realizaron espectroscopía Mössbauer del compuesto $\text{PrBaCuFeO}_{5.47(2)}$ con un contenido de oxígeno superior al que presenta la muestra PRBCF-AI preparada al aire. Las condiciones de síntesis en las que se prepara este compuesto son bastante parecidas a las que se han seguido en la obtención de la muestra PRBCF-O ($\text{PrBaCuFeO}_{5.45}$). El espectro Mössbauer de $\text{PrBaCuFeO}_{5.47(2)}$ presenta también tres señales con parámetros similares a los del compuesto $\text{PrBaCuFeO}_{5.22(2)}$, pero con una población de los tres componentes diferente: 23%, 36% y 41% frente a 47%, 26%, 27% respectivamente. Estos autores suponen que el cobre presente no se oxida. Por lo tanto, para mantener la electroneutralidad asignan al hierro correspondiente a la tercera señal un estado de oxidación 5+. Con esta hipótesis siempre se calculan constante de Curie inferiores a la que se observan experimentalmente (apartado IV.3.4.1.)

No es fácil asignar un estado de oxidación al hierro del tercer componente que aparece en los espectros Mössbauer de los materiales $\text{PrBaCuFeO}_{5+\delta}$ con oxígeno extra. Puede parecer que la estabilidad del Fe^{5+} es bastante menor que la del Fe^{4+} , no obstante, en la bibliografía sobre perousquitas con hierro en estado de oxidación superior a +3 se observa que lo anterior no es cierto en la mayoría de estos materiales. En la tabla IV.3.13. donde se recogen los parámetros Mössbauer de alguno de estos compuestos, se observa que la situación en muchos casos es bastante más complicada. Por ejemplo, la perousquita cúbica SrFeO_3 [97-99], que es uno de los pocos óxido que contienen Fe^{4+} , presenta un comportamiento metálico y un ordenamiento antiferromagnético con una $T_{\text{Néel}}$ de 130 K. Su espectro Mössbauer presenta tanto en la fase paramagnética como en la antiferromagnética una única señal correspondiente a Fe^{4+} en alto espín ($t_{2g}^3 e_g^1$) en coordinación octaédrica. Respecto al estado de alto o bajo espín que el hierro adopta en este compuesto, ha habido una gran controversia que se ha resuelto considerando que los orbitales e_g dan lugar a una banda estrecha ocupada parcialmente que confiere propiedades conductoras al compuesto [100]. Por ello, los valores de IS son diferentes de los determinados para otros óxidos con Fe^{4+} como el $\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{1.5}\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_4$ [101]. Esto

explicaría por qué no se observa efecto Janh-Teller en todo el rango de temperatura para el Fe^{4+} [99].

Un comportamiento más complicado presenta el material CaFeO_3 [98,102], semiconductor y antiferromagnético con una $T_{\text{Néel}} \approx 120$ K. En esta fase el Fe^{4+} experimenta una dismutación a Fe^{3+} y Fe^{5+} al disminuir la temperatura. Se produce una transición de un estado paramagnético a 290K con una sola señal en el espectro Mössbauer correspondiente a un estado de oxidación promedio (4+), a un estado paramagnético donde se distinguen claramente dos señales correspondientes a hierro +3 y +5. Finalmente se produce un ordenamiento magnético de la fase con dos sextetes claramente distintos en el espectro Mössbauer. Para esta fase la dismutación de Fe^{4+} a Fe^{3+} y Fe^{5+} conlleva la localización de los electrones con el consecuente comportamiento semiconductor.

Son muchos los ejemplos en la bibliografía donde se observa una dismutación del Fe^{+4} , $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-y}$ [103], $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-y}$ [104], $\text{Sr}_2\text{LaFe}_3\text{O}_{8+y}$ [105] $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$ [106]. Los compuestos con valencia mixta $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-y}$ [104] y $\text{Sr}_2\text{LaFe}_3\text{O}_{8+y}$ [105] presentan una transición directa del estado paramagnético con valencia promedio (+4) a un estado antiferromagnético con valencia mixta. En el caso de $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-y}$, se observa un cambio gradual con la composición. A temperatura ambiente, sólo se observa una señal cuyo desplazamiento isomérico es intermedio entre los observados para los extremos de la disolución sólida. A 4 K aparecen dos señales con poblaciones similares que corresponden a dos estados de oxidación diferentes de hierro. Las diferencias en campo e IS disminuyen conforme el contenido de estroncio aumenta, desapareciendo para $x=0$. Se esperaría que la dismutación estuviera acompañada de una distorsión estructural consecuencia de los diferentes radios iónicos del Fe^{3+} y Fe^{5+} pero no hay evidencias en ninguno de los casos estudiados.

Para el compuesto $\text{Sr}_2\text{LaFe}_3\text{O}_{8.94}$ [107] se han interpretado los datos experimentales en base a la existencia de una onda de densidad de carga acompañada en la zona antiferromagnética de baja temperatura de una onda de densidad de espín. Estos fenómenos deberían implicar distorsiones estructurales. Recientemente J.Q.Li y col. [108] han observado en el material $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ modulaciones estructurales mediante difracción de electrones a baja temperatura que han asociado al orden del Fe^{3+} y el Fe^{5+} . También se ha observado una discontinuidad, junto a una pequeña histéresis, en las medidas de la resistividad a la temperatura a la que se produce la dismutación.

TABLA IV.3.13. Parámetros Mössbauer de fases con hierro en estado de oxidación superior a +3.

Compuesto	T(K)	IS(mm/s)	H(T)	ΔQ*		
SrFeO ₃ [94-96]	RT	0.07	Fe ⁴⁺ Deslocalizado			
	4.2	0.17	Fe ⁴⁺ Deslocalizado	32.6		
CaFeO ₃ [98, 102]	RT	0.07	Fe ⁴⁺			
	4.2	(1)0.34	Fe ³⁺ (50%)	41.6		
		(2)0.00	Fe ⁵⁺ (50%)	27.9		
Sr ₂ FeO ₄ [109]	RT	-0.01	Fe ⁴⁺			
		0.07	(1)	32.9	0.44	
			(2)	30.3	-0.33	
			(3)	27.2	-0.20	
			(4)	24.6	0.36	
Sr ₃ Fe ₂ O ₇ [106]	RT	(1)0.20	Fe ³⁺ (50%)	0.20		
		(2)-0.06	Fe ⁵⁺ (50%)			
	4.2	(1)0.32	Fe ³⁺ (50%)	41.7	-0.07	
		(2)-0.06	Fe ⁵⁺ (50%)	28.3		
Ba _{1-x} La _x FeO ₃ [104]	RT	(1)0.44	(37%)	0.43		
		(2)0.05	(63%)	0.17		
	2	0.46	Fe ³⁺ (73%)	49		
		0.13	Fe ⁵⁺ (27%)	24.8		
	x = 0.5	RT	0.28	(62%)	0.39	
			0.10	(38%)	0.15	
			0.43	Fe ³⁺ (78%)	51	
			0.01	Fe ⁵⁺ (22%)	27	
Sr ₂ LaFe ₃ O _{8.417} [105]	RT	0.327	Fe ³⁺ (65%)	43.4	-0.38	
		-0.165	(34%)			
La ₂ LiFeO ₆ [110]	4K	-0.34		23		

* ΔQ=(1/2)e²qQ en la zona paramagnética y ΔQ=(1/4)e²qQ(3cos³ θ-1) para la zona magnética.

Todos los datos de los espectros Mössbauer de estos compuestos se pueden interpretar considerando una dismutación gradual en términos de un estado electrónico colectivo que conduce a unas ocupaciones fraccionarias de los orbitales e_g :



donde Fe^{4+} ($t_{2g}^3 e_g^1$) y Fe^{3+} ($t_{2g}^3 e_g^2$) con Fe^{5+} ($t_{2g}^3 e_g^0$) son los extremos correspondientes al estado ideal deslocalizado y localizado respectivamente. La presencia de Fe^{4+} confiere a estos compuestos un comportamiento metálico del que se alejan conforme aumenta el grado de dismutación. En el otro extremo estaría el comportamiento semiconductor con mayor presencia de Fe^{3+} y Fe^{5+} .

En la muestra PRBCF-AI los valores de desplazamiento isomérico y campo magnético de la señal *III* son bastantes similares a los que presenta el SrFeO_3 y Sr_2FeO_4 para Fe^{4+} . No obstante, como se observa en la tabla IV.3.13., los valores de desplazamiento isomérico en este tipo de óxidos son similares entre señales asignadas al Fe^{4+} y Fe^{5+} . El campo magnético que se obtiene para el componente *III* de la muestra PRBCF-AI es mayor que los campos correspondientes para Fe^{5+} (ver tabla IV.3.13.), por lo que en un principio se podría considerar el tercer componente correspondiente a Fe^{4+} , lo que estaría en un buen acuerdo con los datos de la susceptibilidad magnética.

Los datos de campo magnético para las tres señales obtenidos por Pissas y col. [45] para la fase $\text{PrBaCuFeO}_{5,5}$ son menores que los de las fases $\text{PrBaCuFeO}_{5+\delta}$ con menor contenido en oxígeno. El valor del campo para el tercer componente es muy próximo, como se puede observar en la tabla IV.3.13., al que se le asigna al Fe^{5+} en otros óxidos. Por ello se puede pensar que en el caso de existir dismutación en las fases de praseodimio ésta sería gradual y aumentaría conforme aumenta el contenido de oxígeno extra, obteniéndose campos magnéticos para el componente *III* menores conforme aumentara el grado de dismutación y por lo tanto la proporción de Fe^{5+} presente en la muestra. Para verificar esta hipótesis tendríamos que comprobar si el campo magnético del tercer componente de la muestra PRBCF-PO2 es menor que el observado en materiales con menor contenido de oxígeno. No obstante, aunque en las medidas de transporte se observa un aumento de la resistividad a bajas temperaturas en las muestras PBCF-AI y PRBCF-O, lo que estaría de acuerdo con la presencia de los estados localizados Fe^{3+} y Fe^{5+} , éste aumento no es superior en las fases que presentan mayor contenido de oxígeno extra, y por tanto mayor concentración de Fe^{4+} que pudiese dismutarse. Al contrario, el aumento que se produce en la muestra PRBCF-O es cuatro ordenes de magnitud menor. Por lo tanto, no existe ningún indicio en las medidas de resistividad que apoye la existencia de dismutación del Fe^{4+} en estados localizados en los compuestos $\text{PrBaCuFeO}_{5+\delta}$.

La espectroscopía Mössbauer es una técnica que puede ser de gran utilidad para el estudio de transiciones de fase tanto estructurales como magnéticas [111]. En las figuras IV.3.45. y IV.3.46. se muestran espectros Mössbauer de las fases $\text{PrBaCuFeO}_{5,22(2)}$ y

PrBaCuFeO_5 recogidos a distintas temperaturas donde se observa la transición desde la fase paramagnética a la fase magnética. En la figura IV.3.45. se observa que a 135 K la intensidad de las líneas espectrales para la fase $\text{PrBaCuFeO}_{5.22(2)}$ ha disminuido respecto a las intensidades de las señales detectadas a 198 K. Esto es aún más evidente a 121 K temperatura a la cual existe una señal paramagnética notablemente ensanchada que no se puede asociar a ninguno de los componentes *I*, *II*, y *III* a los que se ajustaba el espectro a temperatura ambiente y una componente magnética que se confunde con la línea base del espectro. A 112 K se observa una anchísima distribución magnética que imposibilita el ajuste de los espectros. La anchura de las líneas aumenta bruscamente al bajar la temperatura a partir de $\sim 180\text{K}$. Esto puede ser indicativo del comienzo de una transición de fase asociada a fenómenos de relajación. Normalmente el ensanchamiento de las líneas durante una transición magnética ocurre en un rango muy estrecho de temperatura, sin embargo debido a los procesos de relajación en este caso no se observa campo magnético efectivo hasta temperaturas menores de 112 K. En los espectros Mössbauer recogidos por Pissas y col. [45] en la fase $\text{PrBaCuFeO}_{5.49(1)}$ similar a la muestra PRBCF-O se observa un comportamiento análogo aunque en un menor rango de temperatura. A 100 K la fase todavía es paramagnética y a 70 K muestra un comportamiento análogo al espectro recogido para la muestra PRBCF-AI a 122 K, mientras que a 40 K el espectro ya es similar al de 2 K con los tres sextetes magnéticos bien definidos.

La relajación magnética anómala observada en estas fases es inusual y empieza a detectarse en los espectros Mössbauer a temperaturas próximas a la que la susceptibilidad magnética deja de comportarse de acuerdo a una ley de Curie-Weiss. En la figura IV.3.47. se recogen las temperaturas a las que empiezan a detectarse los fenómenos de relajación en materiales $\text{PrBaCuFeO}_{5+\delta}$ en función del contenido de oxígeno. Para la composición $\text{PrBaCuFeO}_{5.63}$ (muestra PRBCF-PO2) se espera que aparezcan estas anomalías a temperaturas inferiores pero próximas a las del espectro recogido en la figura IV.3.43. En el caso de la fase PRBCF-BR2 ($\text{PrBaCuFeO}_{5.4}$) no se disponen de los espectros Mössbauer, por lo que se ha extrapolado el comportamiento de las otras muestras, donde los fenómenos de relajación aparecen a temperaturas próximas aunque mayores que la temperatura a la que la susceptibilidad deja de seguir una ley de Curie-Weiss. Estas anomalías han sido asociadas por Pissas y col [45] al congelamiento de los espines del hierro orientados al azar con una gran variedad de entornos locales magnéticos. Esto produce que la velocidad de fluctuaciones de los espines sea similar a la frecuencia de Larmor del momento nuclear con la consiguiente aparición de fenómenos de relajación en los espectros Mössbauer. Existen numerosos compuestos donde este comportamiento se ha relacionado con la aparición de fenómenos de frustración magnética o vidrios de espín

[112-114]. Esto último explicaría el comportamiento observado en las muestras con exceso de oxígeno pero no los fenómenos de relajación que aparecen también en la muestra estequiométrica aunque en un menor rango de temperatura (figura IV.3.46.). Estas anomalías están asociadas con las interacciones magnéticas presentes en las fases.

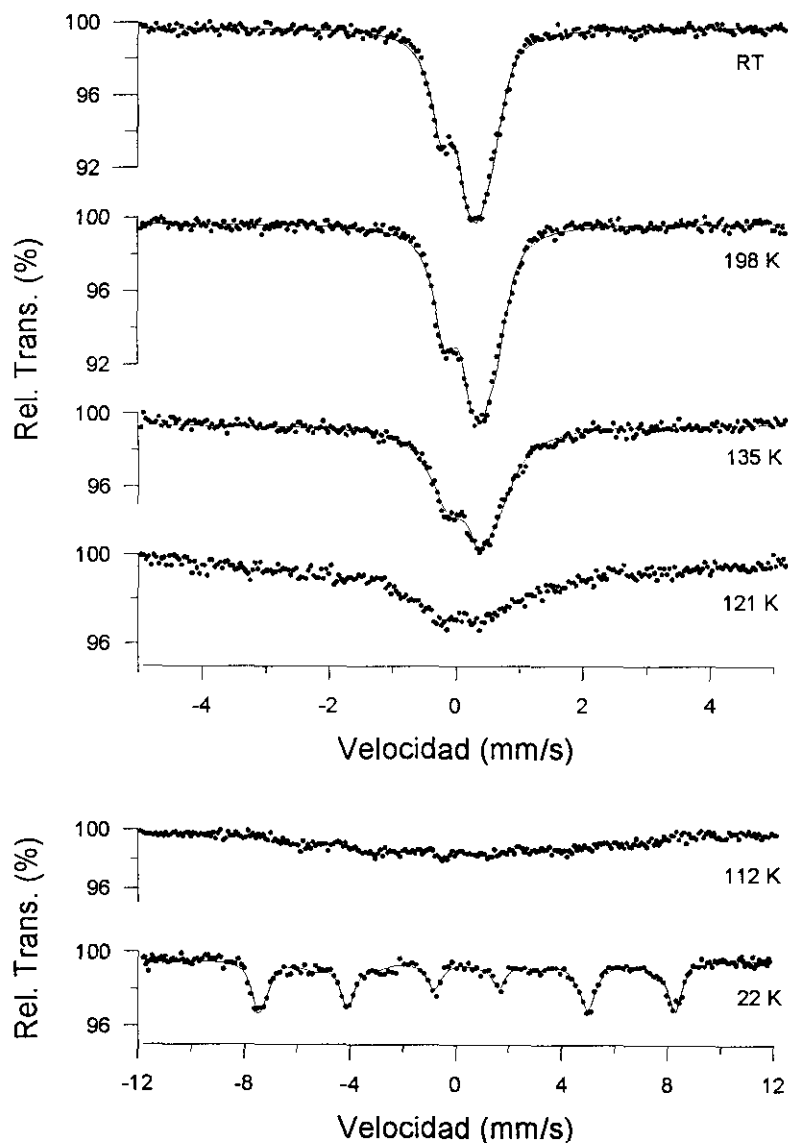


FIGURA IV.3.45. Espectros M6ssbauer de la fase PRBCF-AI recogidos a distintas temperaturas.

En las muestras con mayor contenido de ox6geno las interacciones magn6ticas inicialmente tienen lugar a corto alcance, dentro de *clusters* donde los espines correlacionados muestran un comportamiento de relajaci6n similar al que presentan los

sistemas superparamagnéticos [114]. Al disminuir la temperatura aumentan los tiempos de relajación y los *clusters* de espines acoplados aumentan de tamaño hasta que a T_F se produce un *cluster* de tamaño infinito. En los espectros Mössbauer de estos materiales se observa interacción magnética aunque no exista un orden a largo alcance. La coexistencia de señal paramagnética y magnética se debe a la presencia de una distribución de tamaños de *clusters* en la muestra. Los *clusters* de gran tamaño originan una superposición de componentes magnéticas mientras que los pequeños dan lugar a un doblete paramagnético colapsado. Los primeros crecen a expensas de los segundos conforme disminuye la temperatura.

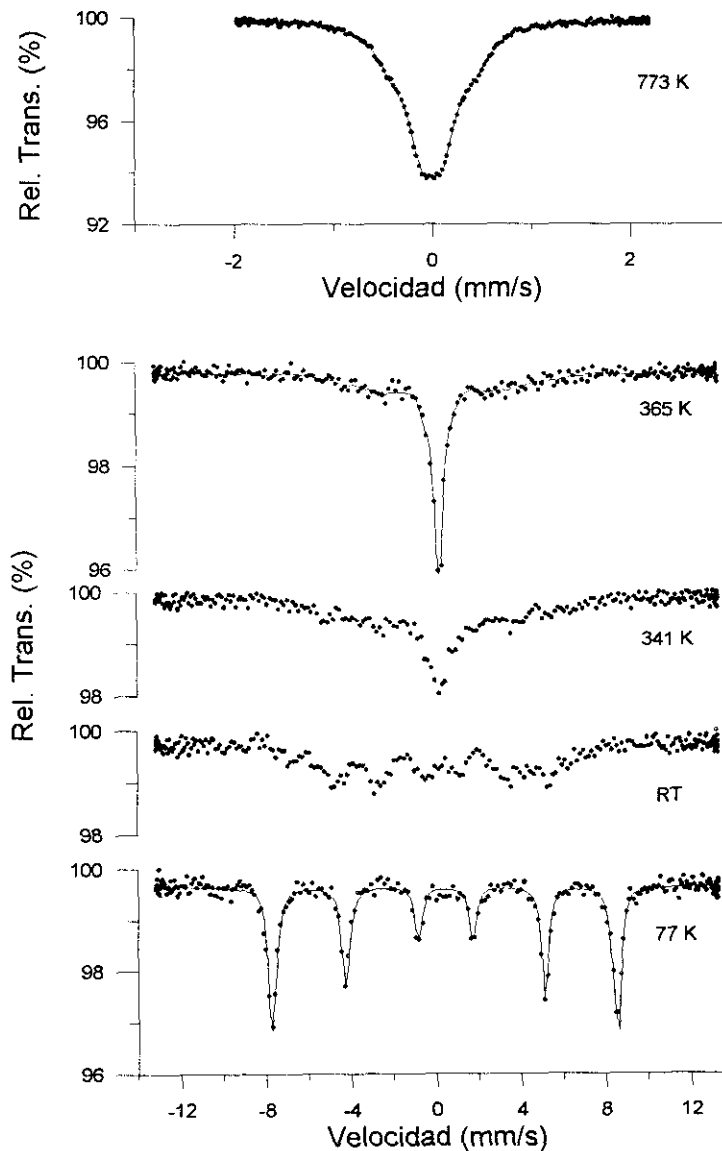


FIGURA IV.3.46. Espectros Mössbauer de la fase PRBCF-AR recogidos a distintas temperaturas.

La muestra PRBCF-AI presenta un comportamiento intermedio entre un material antiferromagnético convencional y un sistema frustrado similar al observado en la perovskita SrLaFeSnO_6 [114]. A altas temperaturas los *clusters* magnéticos presentan fenómenos de relajación debidos en el caso de la muestra PRBCF-AI a interacciones magnéticas competitivas. A bajas temperaturas (apartado IV.3.4.2.) se produce un orden magnético a largo alcance aunque con momentos magnéticos menores de lo esperado. En la muestra PRBCF-AR (figura IV.3.46.) donde se produce un ordenamiento antiferromagnético a altas temperaturas se observan fenómenos de relajación pero en un intervalo de temperatura más estrecho. Estos fenómenos están producidos por una distribución no uniforme de iones magnéticos, en este caso Cu^{2+} y Fe^{3+} , que dan lugar a la formación de *clusters* magnéticos. Mientras la fase está ordenándose magnéticamente los *clusters*, como en los caso anteriores se comportan como un sistema “paramagnético” produciendo fenómenos de relajación. En este caso una distribución de entornos magnéticos da lugar a una distribución de tiempos de relajación. Cuando el sistema finalmente se ordena tridimensionalmente el espectro Mössbauer presenta una interacción magnética hiperfina bien definida. Este comportamiento también ha sido observado en otros cupratos dopados o sustituidos parcialmente con hierro en coordinación de pirámide cuadrada y en el arquetipo de esta familia de fases [115,116] YBaCuFeO_5 .

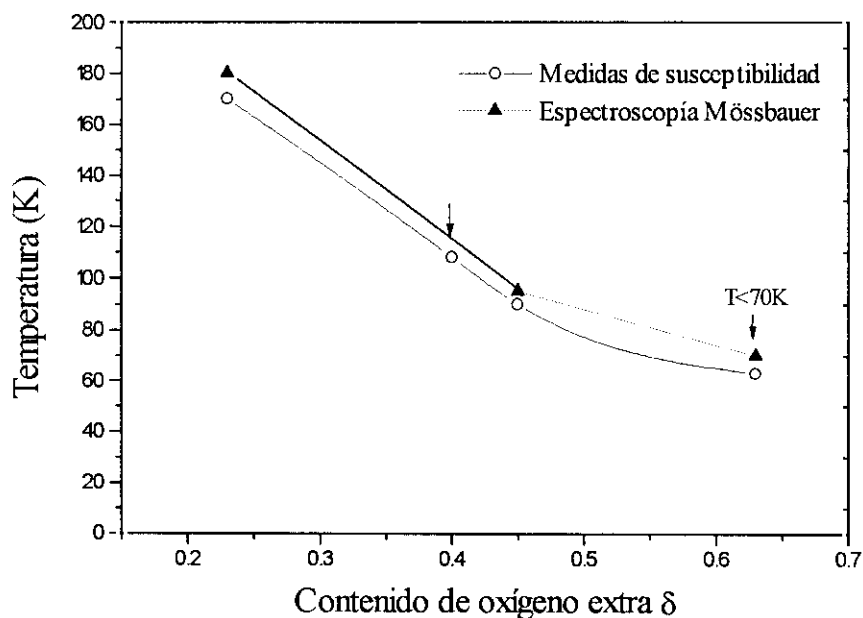


FIGURA IV.3.47. Representación de las temperaturas a las que empiezan a aparecer fenómenos de relajación en los espectros Mössbauer y a las que la susceptibilidad magnética deja de seguir una ley de Curie-Weiss en función del contenido de oxígeno extra para los compuestos $\text{PrBaCuFeO}_{5+\delta}$. Los datos de espectroscopía Mössbauer del compuesto con $\delta = 0.45$ se han tomado de la referencia [45].

IV.4.3.2. Estructuras magnéticas de las fases $\text{PrBaCuFeO}_{5+\delta}$.

En la figura IV.3.48. se presentan los diagramas de difracción de neutrones del material PrBaCuFeO_5 realizados a temperatura ambiente y a 17 K en el rango angular $10 \leq 2\theta \leq 70$, donde se observan con más detalle las reflexiones de origen magnético. Se confirma que las anomalías observadas en la susceptibilidad magnéticas en torno a 380 K corresponden a un verdadero ordenamiento antiferromagnético tridimensional de la estructura, ya que a temperatura ambiente aparecen reflexiones de carácter magnético. Por el contrario, en el diagrama de difracción de neutrones del compuesto $\text{PrBaCuFeO}_{5.22(2)}$ obtenido a temperatura ambiente (no mostrado) no se observan reflexiones de origen magnético, por lo tanto, como ya se ha mencionado anteriormente, la introducción de oxígeno extra en estos compuestos anula los ordenamientos magnéticos existentes en la fase estequiométrica a esta temperatura. No obstante, en el diagrama realizado a 8 K sí se observa un pequeño pico, bastante ancho, de carácter magnético centrado a 5.405 \AA (ver figura IV.3.49.).

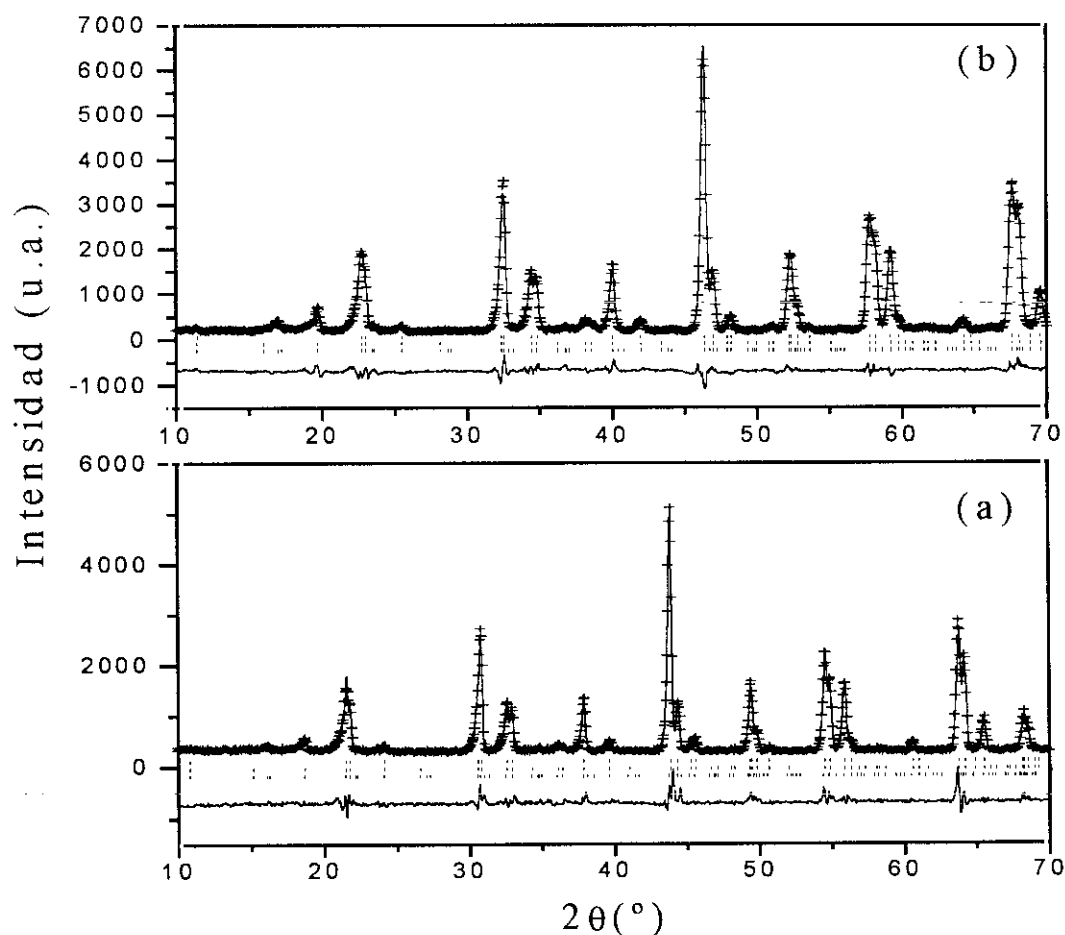


FIGURA IV.3.48. Diagramas de difracción de neutrones observado, calculado y diferencia para la fase PrBaCuFeO_5 a temperatura ambiente (a) y a 17 K (b). Las líneas verticales indican las reflexiones permitidas para la estructura nuclear (fila superior) y para la estructuras magnéticas (filas inferiores).

Las reflexiones de carácter magnético que aparecen en los diagramas de difracción de la muestra PRBCF-AR (PrBaCuFeO_5) realizados tanto a temperatura ambiente como a 17 K indican que la estructura magnética de este compuesto es claramente distinta de la que presenta YBaCuFeO_5 , tanto a temperatura ambiente como a 8 K. Por lo tanto, la presencia de una tierra rara paramagnética o las diferencias existentes entre las estructuras nucleares de ambas fases deben influir en la adopción de diferentes estructuras magnéticas. Sobre este punto se volverá a profundizar más ampliamente al final de este apartado.

Las reflexiones magnéticas que aparecen en el diagrama obtenido a 17 K pueden ser interpretadas en base a una celdilla magnética de parámetros $\mathbf{a}_m = \mathbf{a}_n \sqrt{2}$ y $\mathbf{c}_m = 2\mathbf{c}_n$ donde \mathbf{a}_n , y \mathbf{c}_n son los parámetros de la celdilla unidad cristalográfica. Con esta celdilla las reflexiones obtenidas tienen índices $h_m + k_m$ impares y l_m par, que con un vector de propagación $\mathbf{k} = [1/2, 1/2, 1/2]$ igual que el de la estructura magnética AF1 del YBaCuFeO_5 supondría que la estructura es no colineal. La reflexión (102) que se observa claramente en la figura IV.3.48. aparecía en los modelos B, D y E, que se consideraron en el apartado II.3.4.2. para la fase YBaCuFeO_5 (figuras II.3.38., II.3.40. y II.3.41.).

Otra posible explicación para la aparición de estas reflexiones de origen magnético, es considerar una estructura magnética con dos vectores de propagación $\mathbf{k}_1 = [1/2, 1/2, 1/2]$ y $\mathbf{k}_2 = [1/2, 1/2, 0]$. Así aparecen dos conjuntos de reflexiones magnéticas (h_1, k_1, l_1) y (h_2, k_2, l_2) cada una de ellas asociadas a un vector. Todas las reflexiones cumplen la condición $h_m + k_m$ y l_m impar. Para ambos vectores los momentos magnéticos de los iones $\text{Cu}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ respecto a sus primeros vecinos son antiparalelos. En cambio en el primer caso respecto al eje c, los espines separados por \mathbf{c}_n son antiparalelos mientras que para el segundo vector de propagación serían paralelos. Los modelos que corresponderían a ambos vectores de propagación se esquematizan en la figura IV.3.50. Para el vector \mathbf{k}_1 existen dos posibles modelos: las secuencias I y II que se consideraron en el caso de la fase YBaCuFeO_5 (apartado II.3.4.2.): secuencia I: $+ [+ -] -$ y secuencia II : $+ [- -] +$ donde los signos muestran los acoplamientos a lo largo del eje c y los corchetes indican la posición del praseodimio. En cambio, sólo existe un único modelo para el vector \mathbf{k}_2 con una secuencia $[+ -]$ a lo largo de la dirección $[001]$. En este caso, de la misma forma que ocurría para la fase YBaCuFeO_5 , la resolución de la estructura magnética se reduce a la determinación de los momentos magnéticos del Cu/Fe dentro de la celdilla unidad cristalográfica.

El refinamiento de la estructura magnética considerando los modelos magnéticos no colineales B (secuencia I girando por el plano de los praseodimios) y D (secuencia II girando por el plano de la base) conducen a factores de acuerdo similares (ver tabla

IV.3.14.). Otros refinamientos realizados considerando los otros modelos no colineales E, A y C dan lugar a factores de acuerdo muy altos por lo que no se han tenido en cuenta. Todos estos modelos tienen en común que la/o una de las rotaciones se realiza a través de capas acopladas ferromagnéticamente. Por lo tanto en el caso de que la estructura magnética fuera no colineal los giros siempre estarían favorecidos a través de capas acopladas ferromagnéticamente entre sí.

Los refinamientos de la estructura magnética considerando los dos vectores de propagación para ambas secuencias también conducen a factores de acuerdo bastante similares (tabla IV.3.12). Los mejores resultados, en cualquier caso, se obtienen al considerar para el vector de propagación \mathbf{k}_1 los momentos magnéticos formando un ángulo con el eje c de unos 25° . Los parámetros de las distintas estructuras magnéticas consideradas para el ajuste de los datos de difracción de neutrones a 17 K se recogen en la tabla IV.3.14., así como los factores de acuerdo. Para ambos modelos el ángulo formado con el eje c es mucho menor que el obtenido para la fase YBaCuFeO_5 , esto puede deberse tanto a la presencia de una tierra rara paramagnética como al oxígeno situado en la posición $(1/2, 1/2, 1/2)$ en la fase de praseodimio.

TABLA IV.3.14. Momentos magnéticos obtenidos, factores de acuerdo, ángulo (α) con respecto al eje c, y ángulo de rotación (β) entre momentos situados en diferentes planos obtenidos de los datos de difracción de neutrones a 17K para la fase PrBaCuFeO_5 .

Modelo	$\mu(\text{MB})$	$\alpha(^{\circ})$	$\beta(^{\circ})$	R_{wp}	R_{exp}	R_{B}	R_{M}
No colineal B:	1.95(4)	59(2)	50(6)	0.0958	0.0453	0.0441	0.181
No colineal D:	1.97(3)	67(1)	46(4)	0.0875	0.0453	0.0427	0.174
Dos vectores \mathbf{k}_1 y \mathbf{k}_2				0.0871	0.0452	0.0413	
\mathbf{k}_1 secuencia I	1.32(5)	27(2)					0.157
\mathbf{k}_2	1.97(9)	0					0.13
Dos vectores \mathbf{k}_1 y \mathbf{k}_2				0.0877	0.0452	0.0404	
\mathbf{k}_1 secuencia II	1.26(7)	20(2)					0.16
\mathbf{k}_2	1.94(9)	0					0.113

Los factores de acuerdo obtenidos en los ajustes de los datos de difracción de neutrones de polvo no permiten decidir qué modelo sería el más adecuado para describir la estructura magnética del material PrBaCuFeO_5 . La situación es muy similar a la que se encuentra para el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+y}$ dopado con Al^{3+} , Co^{2+} o Fe^{3+} cuando transiciona desde la

estructura magnética a temperatura ambiente AFI ($\mathbf{k}_1 = [1/2, 1/2, 0]$) a la AFII ($\mathbf{k}_2 = [1/2, 1/2, 1/2]$) [117-122] como se explicó en el apartado II.3.4.2. Durante la transición magnética se observan reflexiones correspondientes a ambas estructuras magnéticas, por lo que la transición de fase puede transcurrir a través de la coexistencia de ambas fases o a través de un estructura magnética intermedia no colineal [122]. Los factores de acuerdo que se obtienen considerando ambas posibilidades son similares, por lo que ambos modelos son equivalentes desde el punto de vista de la difracción de neutrones. Sólo a través de medidas de resonancia de cuadrupolo nuclear se ha podido diferenciar entre ambas posibilidades [123]. En el caso del compuesto PrBaCuFeO_5 no parece existir una transición de fase, ya que incluso a temperatura ambiente se observan reflexiones correspondientes a los dos vectores de propagación.

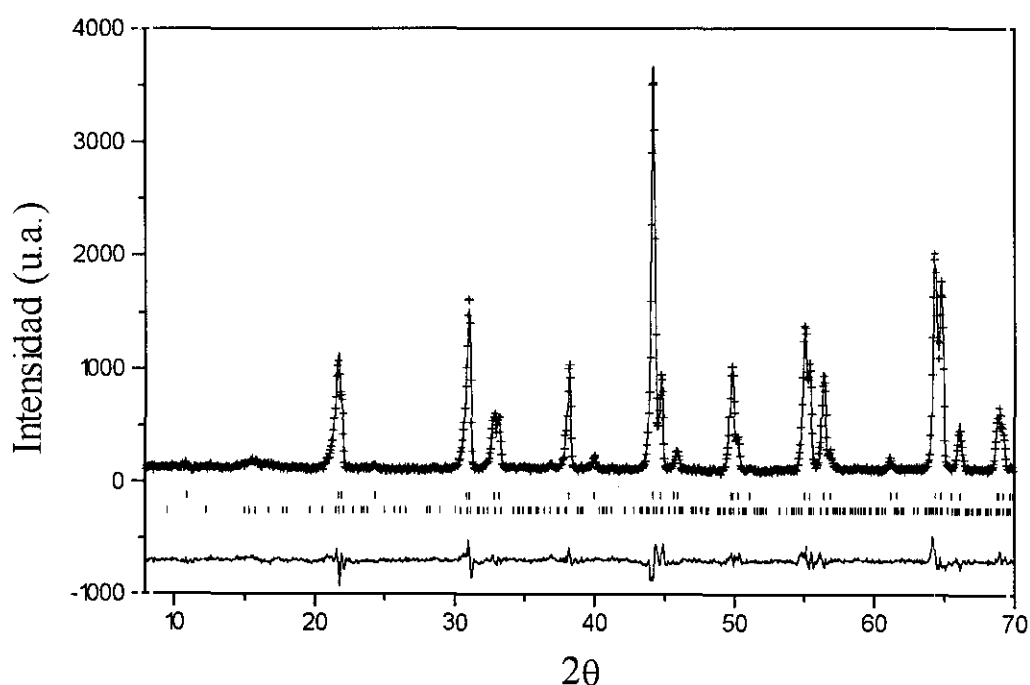


FIGURA IV.3.49. Diagrama de difracción de neutrones observado, calculado y diferencia para la fase $\text{PrBaCuFeO}_{5,22(2)}$ a 8 K. Las líneas verticales representan las reflexiones permitidas para la estructura nuclear (fila superior) y para la estructura magnética (fila inferior).

Pissas y col. [45] en los refinamientos magnéticos realizados en esta misma fase sólo consideran la posibilidad de los dos vectores de propagación que pueden ser interpretados en base a dos modelos. El primero es una mezcla incoherente de dominios con diferentes vectores de propagación pero con el mismo momento magnético en ambos ocupando diferentes volúmenes, mientras que el segundo es un modelo no colineal donde el vector de propagación se origina por superposición de dos estructuras magnéticas colineales con diferentes momentos magnéticos pero ocupando el mismo volumen [124]. Estos autores consideran un tercer modelo posible (figura IV.3.50.) para el vector de

propagación k_2 ($+[0-]0$), que es similar al que propusieron Momburu y col. [84] para la fase YBaCuFeO_5 . Se descartó por las mismas razones que se expusieron en el apartado II.3.4.2.: la gran distancia que existe entre capas acopladas antiferromagnéticamente. Los resultados obtenidos por estos autores no difieren mucho de los expuestos anteriormente. La mayor diferencia se encuentra en el momento obtenido para ambos vectores de propagación ($\mu(k_1)=1.34$ MB y $\mu(k_2)=1.57$ MB a 2 K). Esta diferencia es debida a las diferentes relaciones de las intensidades correspondientes a las reflexiones con índice l entero respecto a las reflexiones con índice l semientero. Ellos observan una relación de intensidades de la reflexión $(1/2 \ 1/2 \ 1/2)$ respecto a $(1/2, 1/2, 1)$ de 0.75, mientras que en la muestra PRBCF-AR la relación es de 0.6. Estas diferencias pueden ser atribuidas a ligeras variaciones en el proceso de síntesis, que como ya se comentó previamente en el apartado II.3.4.2. puede influir en los diferentes ordenamientos que adoptan este tipo de fases.

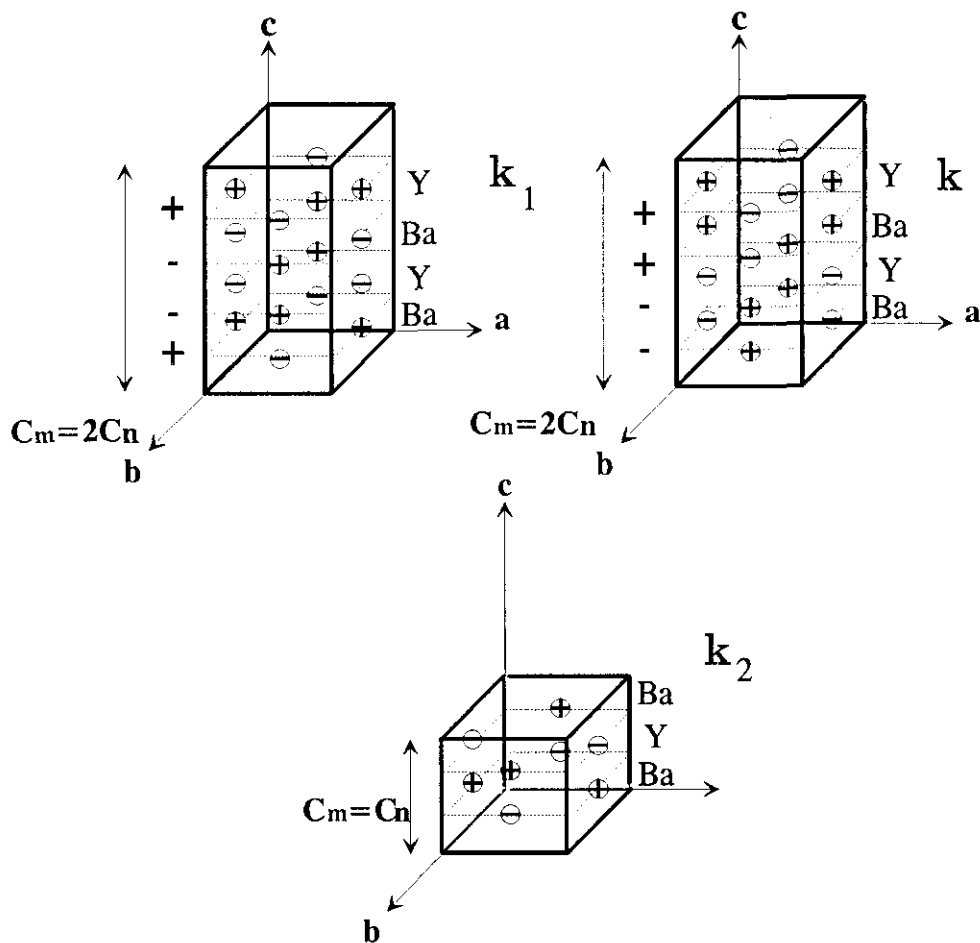


FIGURA IV.3.50. Posibles modelos de estructuras magnéticas para los vectores de propagación k_1 y k_2 .

Se ha intentado ajustar el diagrama de difracción de neutrones a temperatura ambiente para la fase PrBaCuFeO_5 con los modelos propuestos anteriormente para el diagrama obtenido a 17 K. No obstante, los índices de acuerdo obtenidos son altos debido

a la escasa intensidad y definición de las reflexiones magnéticas ($R_M(k_1)=0.263$ y $R_M(k_2)=0.243$).

Uno de las causas, ya mencionadas en la introducción, por lo que se consideró interesante el estudio de PrBaCuFeO_5 fue el posible ordenamiento magnético de la subred del Pr^{3+} . En este compuesto se observan dos tipos de ordenamiento (k_1 y k_2) y se podría asignar uno de ellos al Pr^{3+} , no obstante, el hecho de que ambos existan a temperatura ambiente hace descartar esta posibilidad. A 17 K tampoco aparecen nuevos picos magnéticos que puedan sugerir algún tipo de orden magnético que incluyera la tierra rara. Ya se ha comentado anteriormente que existen compuestos en donde coexisten lantánidos con cationes 3d paramagnéticos en los que se observan ordenes magnéticos en la subred de la tierra rara a temperaturas relativamente altas [25-27]. En estos casos es fundamental el papel que desempeña el metal 3d como promotor. Por lo tanto en un principio se podría esperar algún tipo de orden magnético donde interviniese el praseodimio favorecido por la presencia de Cu^{2+} y Fe^{3+} . No obstante ni en las medidas de susceptibilidad magnética ni en los diagramas de difracción de neutrones realizados hay indicios de estas interacciones.

En las fases estructuralmente relacionadas con PrBaCuFeO_5 como son el $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+d}$ [22], $\text{PrBa}_2\text{Cu}_2\text{NbO}_8$ [125] y $(\text{Pr}_{1.5}\text{Ce}_{0.5})\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{MO}_{10-d}$ [126] ($M = \text{Nb, Ta}$) se ha observado orden en la subred del praseodimio con $T_{\text{Néel}}$ de 17K, 12K y 10K respectivamente. Estas temperaturas de orden son superiores a las que presentan estas mismas fases para el resto de los lantánidos incluso para aquellos de mayor momento magnético [127]. El Pr^{3+} en estos compuestos presenta un comportamiento magnético anómalo debido a que el campo del cristal desdobra el estado fundamental en un pseudotriplete con energías muy similares lo que conlleva una disminución del momento magnético [128,129]. Estos compuestos presenta un comportamiento aislante, una temperatura de Néel dos ordenes de magnitud mayor de la esperada y fuertes interacciones entre los orbitales 4f del praseodimio y la estructura de bandas de los planos CuO_2 . Esto está relacionado con el hecho de que en estos compuestos el praseodimio suprime la superconductividad que si se observa en el resto de la familia de estas fases. En compuestos de praseodimio donde si existe superconductividad todas estas anomalías no se observan [130]. Las interacciones magnéticas en la subred del praseodimio parecen estar relacionadas con el entorno que adopta este catión, que es similar al que presenta el Pr^{3+} en la fase PrBaCuFeO_5 . T.J.Goodwin y col. [131] estudiando correlaciones existentes entre la estructura y las propiedades magnética de este tipo de compuesto han establecido una relación entre la distancia Pr-O y la $T_{\text{Néel}}$ (figura IV.3.51.). Según estos autores cuanto menor es la distancia Pr-O mayor será la interacción de superintercambio a través del oxígeno y/o mayor la interacción directa Pr-Pr. En la figura IV.3.51. se puede

observar, que el PrBaCuFeO_5 con una distancia Pr-O de 2.48 Å tendría, según este modelo, una temperatura de orden superior a 5K. No obstante este modelo es demasiado simplista y en el caso de la fase PrBaCuFeO_5 hay que considerar la existencia de Fe^{3+} en los planos MO_2 . En el caso del $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ dopado con hierro [132], conforme el contenido de Fe^{3+} aumenta se observa una disminución de la temperatura de orden magnético del praseodimio, lo que podría estar relacionado con cambios en las interacciones entre el praseodimio y los electrones de conducción debido a la presencia de hierro en los planos. Por lo tanto estaría de acuerdo con la ausencia de orden magnético en la subred del praseodimio en el compuesto PRBCF-AR.

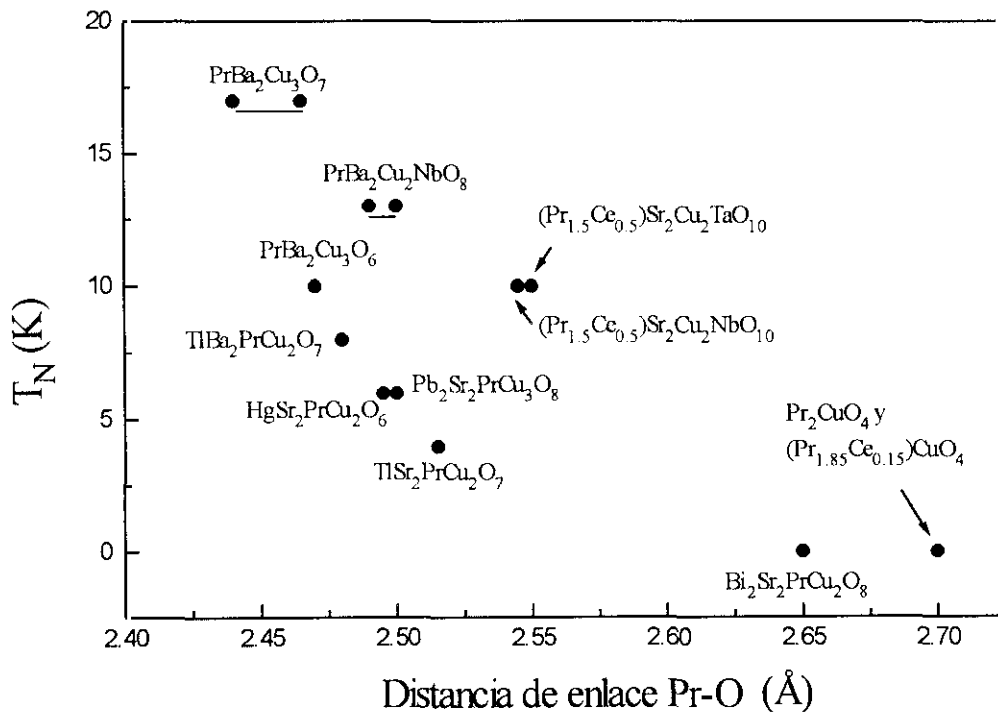


FIGURA IV.3.51. Relación entre las distancias de enlace y las temperaturas de Néel de fases estructuralmente relacionadas con el PrBaCuFeO_5 .

El PrBaCuFeO_5 presenta una estructura magnética bastante diferente del arquetipo de la familia (apartado II.3.4.2.). Las diferencias entre la estructura magnética del YBaCuFeO_5 y PrBaCuFeO_5 podrían deberse a la presencia de un catión paramagnético entre las capas de piramides de base cuadrada que afectarían a las interacciones magnéticas a lo largo del eje c. Sin embargo el compuesto YSrCuFeO_5 [133] presenta una estructura magnética similar siendo el ytrio es un catión diamagnético. Mas aún, el compuesto isoestructural HoBaCuFeO_5 está ordenado antiferromagnéticamente a temperatura ambiente con la estructura AF1, que es la que presenta el YBaCuFeO_5 entre T_{N1} y T_{N2} (apartado II.3.4.2.). El momento magnético del Ho^{3+} es mayor que el del Pr^{3+} ,

por lo tanto se puede descartar el carácter magnético del praseodimio como causa de que el material PrBaCuFeO_5 presente un ordenamiento magnético diferente al YBaCuFeO_5 . Si consideramos el modelo estructural IV (apartado IV.3.4.1.1.), la fase estequiométrica del compuesto con praseodimio presenta una estructura ligeramente diferente a la del arquetipo de la familia, lo que puede ser el origen de las distintas estructuras magnéticas. En el PrBaCuFeO_5 existen pirámides con el plano basal paralelo al eje c (pirámides B), por lo tanto la interacción magnética de superintercambio a lo largo de esta dirección en este caso será antiferromagnética sea cual sea el catión que ocupe estas pirámides. Entre pirámides A y B que comparten un oxígeno a lo largo del plano a-b la interacción tendrá carácter antiferromagnético (solapamiento entre dos orbitales semillenos) si se produce entre Fe-Fe o entre cobre (pirámide A) e hierro (pirámide B) mientras que la interacción será ferromagnética si se produce entre Cu-Cu o hierro (pirámide A) y cobre (pirámide B) (solapamiento entre un orbital semilleno y otro lleno). Por lo tanto la situación puede ser bastante compleja dependiendo de la distribución local de los cationes 3d en los dos entornos piramidales de la estructura. En la figura IV.3.52. se presenta una de las posibles distribuciones con la que se obtendría el vector de propagación \mathbf{k}_1 . Así en la fase PrBaCuFeO_5 se obtiene una mezcla incoherente de dominios magnéticos que dan lugar a los dos vectores de propagación observados experimentalmente $\mathbf{k}_1 = [1/2, 1/2, 1/2]$ y $\mathbf{k}_2 = [1/2, 1/2, 0]$. Una situación análoga a la descrita para YBaCuFeO_5 y PrBaCuFeO_5 se observa entre el compuesto $\text{PrBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_8$ [134] y el $\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_8$ [135]. Este último compuesto estructuralmente es muy similar al $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$, con la excepción de que los iones Fe^{3+} que ocupan las posiciones del cobre situado en las cadenas adopta una coordinación octaédrica. La estructura magnética de esta fase corresponde a un vector de propagación $\mathbf{k} = [1/2, 1/2, 1/2]$, con los iones Fe^{3+} ordenados antiferromagnéticamente en los planos y con una secuencia de acoplamientos magnéticos a lo largo del eje c $+-+-$ [134]. Sin embargo en el compuesto isoestructural de praseodimio V.P.S. Awana y col. [134] encuentran una ocupación parcial de 0.5 átomos de oxígeno por fórmula en la posición (0,0,1/2) (en el plano del praseodimio) y una menor ocupación de la posición del oxígeno (1/2,0,0) de forma que se mantiene la estequiometría con ocho átomos de oxígeno por fórmula unidad (ver figura IV.3.53.). Estos cambios en las ocupaciones de los oxígenos son similares a las que se han considerado en el modelo IV para la fase PrBaCuFeO_5 . Los estudios previos de difracción de neutrones realizados a temperatura ambiente indican que la estructura magnética del $\text{PrBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_8$ es muy distinta a la del compuesto con ytrio.

Se ha mencionado anteriormente que en el diagrama de difracción de neutrones de la fase $\text{PrBaCuFeO}_{5.22(2)}$ aparece un pico de origen magnético. No obstante, debido a su poca intensidad y pobre definición no se ha podido resolver la estructura magnética. Esta

reflexión no parece corresponder a la celdilla magnética de la estructura AF1 que se observa en el compuesto de ytrio, ya que el pico magnético está situado entre las reflexiones (101) y (103) (figura IV.3.49.). A partir del diagrama de difracción de neutrones de la figura IV.3.49. no se puede obtener mucha información, y sólo se puede asegurar que a esta temperatura la fase $\text{PrBaCuFeO}_{5.22(2)}$ presentan orden magnético tridimensional. En cualquier caso, cabe esperar que la estructura magnética conserve el orden antiferromagnético en los planos MO_2 característicos de la familia de compuestos $\text{LnBaCuFeO}_{5+\delta}$, con una secuencia a lo largo del eje c desconocida.

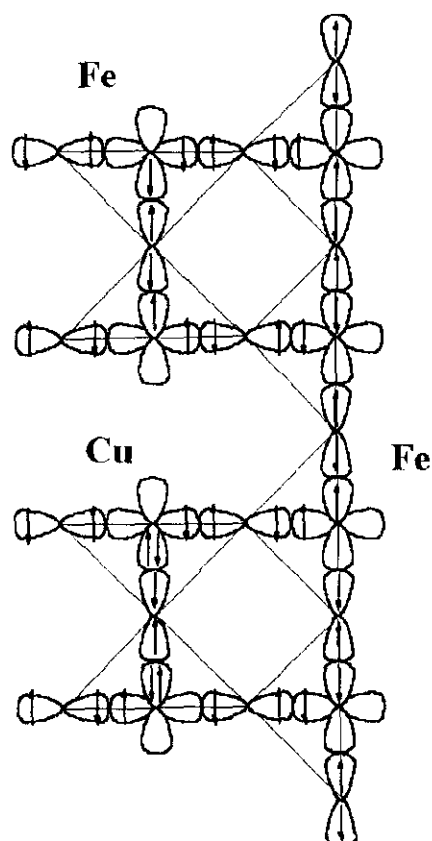


FIGURA IV.3.52. Posibles interacciones magnéticas que darían lugar al vector de propagación k_1 para la estructura magnética de la fase PrBaCuFeO_5 .

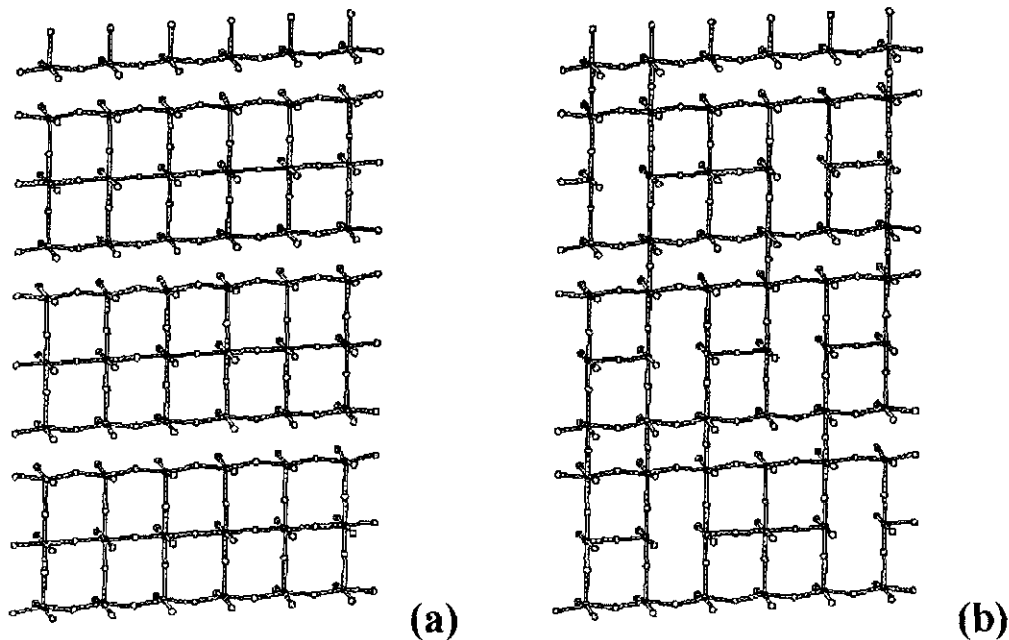


FIGURA IV.3.53. Representación esquemática de los compuestos $\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_8$ (a) y $\text{PrBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_8$ (b).

IV.4. RECAPITULACIÓN.

En las fases $\text{PrBaCuFeO}_{5+\delta}$ la presencia de oxígeno extra, produce importantes cambios que se manifiestan principalmente en las propiedades magnéticas y de transporte.

La capacidad de incorporar oxígeno extra de los compuestos $\text{PrBaCuFeO}_{5+\delta}$ es bastante elevada, a 200 Bares de presión y 800°C alcanzan un valor de $\delta \sim 0.63$. Este oxígeno se sitúa de forma desordenada en la estructura en la posición $(1/2, 1/2, 1/2)$ completando la coordinación octaédrica de algunos de los cationes 3d.

En la fase estequiométrica una pequeña parte del oxígeno se encuentra en la posición cristalográfica $(1/2, 1/2, 1/2)$ creándose vacantes aniónicas en los planos basales de las pirámides cuadradas. El hierro se encuentran en dos entornos de coordinación distintos, como se confirma por espectroscopía Mössbauer, con una señal minoritaria correspondiente al entorno cristalográfico más distorsionado. Estos datos se pueden ajustar a un modelo con dos pirámides A y B, esta última con el plano basal paralelo al eje c.

La presencia de oxígeno extra hace que parte del hierro y el cobre se encuentren en estado de oxidación superior a +2 y +3 respectivamente. En los espectros Mössbauer de

estas fases se observa una señal que puede corresponder a Fe^{4+} . No existen evidencias de que se produzca dismutación de éste en Fe^{5+} y Fe^{3+} . Las medidas de susceptibilidad magnética parecen confirmar la presencia de Pr^{3+} en todas las muestras.

El comportamiento magnético de los materiales $\text{PrBaCuFeO}_{5+\delta}$ con oxígeno extra es bastante complicado. El orden magnético tridimensional existente en el compuesto estequiométrico PrBaCuFeO_5 se cancela en los compuestos que presentan un $\delta > 0$. La presencia de Fe^{4+} y Cu^{3+} introduce acoplamientos ferromagnéticos que compiten con las interacciones antiferromagnéticas características en estos materiales. Esto, junto a la distribución al azar de los iones paramagnéticos en la estructura, da lugar a la formación de sistemas magnéticamente frustrados. El grado de frustramiento aumenta con el contenido de oxígeno extra. Por otra parte, la presencia de “*cluster* magnéticos”, originados tanto por la existencias de interacciones competitivas como por la distribución no uniforme de los iones magnéticos da lugar a la aparición de fenómenos de relajación inusuales asociados a la transición magnética.

La introducción de oxígeno extra conlleva una mejora evidente de las propiedades de transporte de estas fases: PrBaCuFeO_5 es un material aislante, mientras que las muestras con contenido de oxígeno superior a cinco átomos por fórmula son semiconductoras. La conductividad de estas últimas se puede explicar en base a un modelo mixto donde se considera la presencia de dos mecanismos de conducción. A altas temperaturas predomina un mecanismo de conducción de tipo semiconductor clásico, derivado de la introducción de niveles adicionales por los iones Fe^{4+} y Cu^{3+} entre la banda de valencia y la banda de conducción. A bajas temperaturas se observa una conducción por saltos.

El material PrBaCuFeO_5 con una temperatura de Néel en torno a 360 K presenta una estructura magnética con dos vectores de propagación $\mathbf{k}_1 = [1/2 \ 1/2 \ 1/2]$ y $\mathbf{k}_2 = [1/2 \ 1/2 \ 0]$. La estructura magnética puede ser interpretada con un modelo magnético no colineal o como una mezcla incoherente de dominios con diferentes vectores de propagación. En ninguno de los casos estudiados se observa orden tridimensional de la subred de la tierra rara.

IV.5. BIBLIOGRAFÍA.

- [1] M.Pissas, C.Mitros, G.Kallias, V. Psycharis, A.Simopoulos, A. Kostikas and D. Niarchos, *Physica C*, **192**, 35 (1992).
- [2] M.Pissas, V.Psycharis, C.Mitros, G.Kallias, D.Niarchos, A.Koufoudakis, y A.Simopoulos, ICMAS-91, 263, (1991).
- [3] J.B.Bulman, M.V.Kuric, R.P.Guertin, S.Foner, E.J.McNiff Jr., G.Cao, J.O'Riely, J.E.Crow, P.P. Wise y Tan Yuen, *J. Appl. Phys.*, **68** (8) 4874, (1991).
- [4] I.Felner, Y.Yerhusrun, G.Hilscher, T.Holubar, G.Shaudy, U.Yaron, O.Cohen, Y.Wolfus, E.R.Yacoby, L.Klein, F.H. Potter, C.S. Rastomjee y R.G. Edgell, *Phys. Rev. B* **46** (14), 9132, (1992).
- [5] Yukio Hinatsu, *J. Solid State Chem.*, **102**, 362, (1991).
- [6] G.Cao, Tan Yuen, P.Pernambuco-Wise, J.E.Crow, J.O'Riely, M.V.Kuric, y R.P.Guertin, N.Rosov, y J.W.Lynn, *J. Appl. Phys.*, **70** (10), 6332 (1991).
- [7] Y.Hinatsu, M.Itoth y N.Edelstein, *J. Solid State Chem.*, **132**, 337, (1996).
- [8] Wuzong Zhou, *Chem. Mater.*, **6**, 441, (1994).
- [9] L.Barbey, N.Nguyen, V.Caignaert, M.Herbieu y B.Raveau, *Mater. Res. Bull.*, **27**, 295, (1992).
- [10] T.Reentschler, *J. Alloys Compd.*, **232**, 43, (1996).
- [11] T.Reentschler, *Thermochimica Acta* **284** (2), 367, (1996).
- [12] T.Reentschler y U. Sazama, *J. Therm. Anal.*, **47** (2), 349, (1996).
- [13] U.Amador, Tesis Doctoral, Universidad Complutense, Madrid (1992).
- [14] J.B.Goodenough y A.Mathiram, *J. Solid State Chem.*, **88**, 115, (1990).
- [15] L.Soderholm, K.Zhang, D.G.Hinks, M.A.Beno, J.D.Jorgensen, C.U.Segre, y I.K. Sculler, *Nature*, **328**, 604, (1987).
- [16] B.Okai, M.Kosuge, H.Nozaqui, K. Takashaki y M.Otha, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L41 (1988).
- [17] E.Morán, U.Amador, M.Barahona, M.A.Alario-Franco, A.vegas y J.Rodriguez Carvajal, *Solid State Commun.*, **65**, 1001, (1988).
- [18] E.E. Alp, L. Soderholm, G.K. Shenoy, D.G.Hinks, B.W. Veal, P.A. Montano, *Physica B*, **150**, 74, (1988).
- [19] H.B.Radousky, K.F.McCarty, J.L.Peng, y R.N. Shelton, *Phys. Rev. B*, **39**, 12383, (1989).
- [20] H.D.Yang, M.W.Lin, y C.K.Chiou y W.H.Lee, *Phys. Rev. B*, **46** n° 2, 1176, (1992).
- [21] S.Uma, T.Sarkar, M.Seshasayee, G.Rangarajan, C.R.Venkateswara Rao y C.Subramanian, *Solid State Commun.*, **87** n°4, 289, (1993).

- [22] W-H Li, J.W.Lynn, S.Santharkumar, T.W.Clinton, A.Kebede, C-S. Jee, J.E.Crow y T.Mihalisin, *Phys. Rev. B*, **40** n°7, 5300, (1989).
- [23] H.B.Rabodousky, *J. Mater. Res. Soc.*, **7**, 1917 (1992).
- [24] H-D. Jorstarndt, U.Walter, J.Harnischmacher, J.Kalenborn, A.Severing y E.Holland-Moritz, *Phys. Rev. B*, **46** n° 22, 14872, (1992).
- [25] A.Salinas, Tesis Doctoral, Universidad Complutense, Madrid (1992).
- [26] R.Saez-Puche y J. Hernandez Velasco, *Adv. Mater. Res.*, **1-2**, 65, (1994).
- [27] E.García-Matres, J.L. García-Muñoz, J.L.Martínez y J.Rodríguez-Carvajal, *J. Magn. Mater.*, **149**, 363, (1995).
- [28] M.Guillaume, P.Fisher, B.Roessli, A.Podlesnyak, J.Shefer y A.Furrer, *J. Appl. Phys.*, **75** (10), 6331, (1994).
- [29] K.Nehrke, y M.W. Pierpe, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 1936, (1996).
- [30] A.Longmore, A.T.Boothroyd, Chen Changkang, Hu Yongle, M.P. Nutley, N.H.Andersen, H.Casalta, P.Sheleger y A.N. Christensen, *Phys. Rev. B*, **53** n°14, 9382, (1996).
- [31] A.T.Boothoyd, A.Longmore, N.H.Andersen, E.Bretch, y Th.Wolf, *Phys. Rev. Lett.*, **78** n°1, 130, (1997).
- [32] T.W.Clinton, J.W.Lynn, J.Z.Liu, Y.X.Jia, T.J.Goodwin, R.N.Shelton, B.W.Lee, M.Bucgeister, M.B.Maple y J.L.Peng, *Phys. Rev. B*, **51** n°21, 15429, (1995).
- [33] J.Rodríguez Carvajal, 'FULLPROF a program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analisis "Abastracs of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the International Union Chrystallography" 127 Tlouse, Francia (1990).
- [34] F.Fernandez, Tesis Doctoral, Universidad Complutense, Madrid (1990).
- [35] S.R.Herrera Apéstigue, Tesina de Lincenciatura, Universidad complutense, Madrid (1997).
- [36] J.D.Tornero y A.H.Bravo, *Solid State Comm.*, **61**, 303, (1987).
- [37] P.Rudolf y P.Schöllhorn, *J. Chem. Soc. Chem.Comm.*, 1158, (1992).
- [38] A.Nemudry, P.Rudolf y P.Schöllhorn, *Chem. Mater.*, **8**, 2232, (1996).
- [39] J.Grenier, A.wattiaux, J-P.Doumerc, P,Dordo, L.Fournes, J-P.Chaminade, y M.Pouchard, *J. Solid State Chem.*, **96**, 20, (1992).
- [40] N.Lagueyete, A.Wattiaux, J.C.Park, J.C.Crenier, L.Fournes y M.Pouchard, *J. Phys. III France*, **1**, 1755, (1991).
- [41] I.Yazdi, S.Bhavaraju, J.F.DiCarlo, D.P.Scarfe, I.Yazdi y A.J.Jacobson, *Chem. Mater.*, **6**, 2078, (1994).
- [42] S.Bhavaraju, J.F.DiCarlo, D.P.Scarfe, y A.J.Jacobson, *Chem. Mater.*, **6**, 2172, (1994).
- [43] J.F.DiCarlo, I.Yazdi, D.P.Scarfe, y A.J.Jacobson, *Chem. Mater.*, **5**, 1692, (1993).

- [44] R.D. Shanon y C. Prewitt, *Acta Chystallogr. B*, **25**, 925, (1969).
- [45] M. Pissas, G. Kallias, V. Psycharis, H. Gamari-Seale, D. Niarchos, A. Simopoulos y R. Sonntang, *Phys. Rev. B*, **55** n°1, 397, (1997).
- [46] J. Karinski, K. Conder, Ch. Kruger, H. Schewr, I. Mangelchots, E. Jilek E. Kaldis "Materials and Chrystallographic Aspects of HT_c - Superconductivity", 555, ASI (1994)
- [47] G.F. Voronin "Materials and Chrystallographic Aspects of HT_c - Superconductivity" 585, ASI (1994)
- [48] I.M. Kolhoff, E.B. Sandell, E.J. Meehan y S. Bruckenstein "Análisis químico cuantitativo", Ed. Nigarsa S.A., Buenos Aires, (1969).
- [49] E. García Gonzalez, Tesis Doctoral, Universidad Complutense, Madrid (1993)
- [50] B.L. Chamberland "Chemistry of Superconductor Materials", 2, Ed. Vanderah, Noyes Publications, New Yersey, (1992).
- [51] I. Bueno Carrascosa, Tesis Doctoral, Universidad Complutense, Madrid (1992).
- [52] J. Hernandez Velasco, Tesina de Licenciatura, Universidad Complutense, Madrid (1992).
- [53] J.M. Tranquada, A.H. Moudden, A.I. Goldman, P. Zolliker, D.E. Cox, G. Shirane, S.K. Sinha, D. Vaknin, D.C. Jonhston, M.S. Alvarez, A.J. Jacobson, J.T. Lewandowski y J.M. Newsam, *Phys. Rev. B*, **38**, 2477 (1988).
- [54] H. Brewer, E.J. Ansado, J.F. Carolan, A.C.D. Chaklader, W.N. Hardy, D.R. Harsman, M.E. Hayden, M. Ishikawa, N. Kaplan, R. Keitel, J. Kempton, R.F. Kiefl, W.J. Kossler, S.R. Kreitzman, A. Kulpa, Y. Kuno G.m. Luke, H. Miyatake, K. Nagamine, Y. Nakazawa, N. Nishida, K. Nishiyama, S. Ohkuma, T.M. Riseman, G. Roehmaer, P. Shleger, D. Shimada C.E. Stronach, T. Takabatake, Y.J. Uemura, Y. Watanabe, D.L. Willians, T. Yamazaki y B. Yang, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1073, (1988).
- [55] A. Aharony, R.J. Birgeneau, A. Coniglio, M.A. Kastner y H.E. Stanley. *Phys. Rev. Lett.*, **60** n°13, 1330, (1988), y referencias allí incluidas.
- [56] G. Le Flem, G. Demazeau, y P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.*, **44**, 82, (1982).
- [57] J. Fava, M. Danot, N.T. Dinh, A. Daoudi, G. Le Flem, y P.B. Fabritchnyi, *Solid State Comm.* **22**, 733, (1977)
- [58] S.M. Kauzlarich, J.F. Ellena, P.D. Stupik, W.M. Reiff y A. Averill, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 4561, (1987).
- [59] A.H. Morrish, "The Physical Principles of Magnetism", Ed. Krieger, Florida (1965).
- [60] L. Soderholm, C.K. Loong, G.L. Goodman y B.D. Dabrowski, *Phys. Rev. B*, **43**, 4923, (1991).
- [61] R.L. Martin y A.H. White, *Inorg. Chem.*, **6**, 712, (1967).
- [62] I.S. Lyybutin, S.T. Lin y A.M. Balagurov, *Chinese J. Phys.*, **34** 3-1, 788, (1996).

- [63] I.S.Lyubutin, V.G.Terziev, T.V.Dimitrieva, S.V.Luchko y A.Ya Shapiro, *Solid State Commun.*, **86** n°10, 651, (1993).
- [64] M.Pissas, G.Kallias, D.Niarchos, A.Simopoulos, N.Poulakis, y E.Liarokapis, comunicación privada.
- [65] M.Pissas, G.Kallias, D.Niarchos, A.Simopoulos, y K.Kostikas, *Phys. Rev. B.*, **46** n°21, 14119, (1992).
- [66] Y.Guo, J-M.Langlois y W.A.Goddard III, *Science*, **239**, 896, (1988).
- [67] C.MacCammon, *Phases Transit.*, **58**, 1, (1996).
- [68] J.B.Goodenough, "Magnetism and the Chemical Bond", Ed.InterScience, New York-London (1963)
- [69] P.D.Battle, S.K.Bollen, y A.V.Powell, *J. Solid State Chem.*, **99**, 267, (1992).
- [70] S.L.Suib y L.E.Iton, *Chem. Mater.*, **6**, 429, (1994).
- [71] O.Mentre, A.-C.Dahaussy y F.Abraham, *J. Solid State Chem.*, **130**, 223, (1997).
- [72] T.C.Gibbs, A.J.Herod, S.T.Lees y P.D.Battle, *J. Mater. Chem.*, **5**, n° 2, 285, (1995).
- [73] C.Hyun Yo, I.Young Jung, K.Hyun Ryu, K. Sun Ryu, y J. Ho Choy, *J. Solid State Chem.*, **114**, 226, (1995).
- [74] A.Carpy, A.Casolot, M.Pouchard, J.Galy, P.Halenmunller, *J. Solid State Chem.*, **5**, 229, (1972).
- [75] O.Nonnereau, A.Casalat, *J. Solid State Chem.*, **23**, 399, (1978).
- [76] N.Rangavittal, G.N.Subbanna, T.N.Guru Row y C.N.R.Rao, *J. Solid State Chem.*, **114**, 95, (1995).
- [77] C.Michel, L.Er-Rakho, M.Hervieu, J.Pannetier, y B.Raveau, *J. Solid State Chem.*, **68**, 143, (1987).
- [78] L.Er-Rakho, C.Michel y B.Raveau, *J. Solid State Chem.*, **73**, 514, (1988).
- [79] K.Oztschi, K.Koga, Y.Ueda, *J. Solid State Chem.*, **115**, 490, (1995).
- [80] K.Oztschi y Y. Ueda, *J. Solid State Chem.*, **107**, 149, (1993).
- [81] R.Genoul, C.Michel, N.Nguyen, M.Hervieu, y B.Raveau, *J. Solid State Chem.*, **115**, 469, (1995).
- [82] P.Adler, *J. Solid State Chem.*, **130**, 129, (1997).
- [83] ER-Rakho, C.Michel, P.Lacorre, and B.Raveau, *J. Solid State Chem.*, **73**, 531 (1988).
- [84] A.W. Momburu, C.Christides, A.Lappas, K.Prassides, M.Pissas, C.Mitros y D.Niarchos, *Inorg. Chem.*, **33**, 1255, (1994).
- [85] V.Caignaert, I.Mirebeau, F.Bouree.N.Nguyen, J-M. Greneche. y B.Raveau, *J. Solid State Chem.*, **114**, 24, (1995).
- [86] S.K.Malik, R.Prasad, N.C.Soni, K.Adhikary y W.B.Yelon, *Physica B*, **223-224**, 562 (1996).

- [87] P.Gomez-Romero, M.R.Palacin y J.Rodriguez Carvajal, *Chem. Mater.*, **6**, 2118, (1994).
- [88] C.Rial, E.Moran, M.A.Alario-Franco, U.Amador y N.H.Andersen, *Physica C*, **288**, 91, (1997).
- [89] I.D.Brown y D.Altermatt, *Acta Chystallogr.*, **B41**, 244, (1985).
- [90] K.Ottschi, A.Hayashi, Y.Fujiwara y Y. Ueda, *J. Solid State Chem.*, **105**, 573, (1993).
- [91] C.C. Torardi, "*Chemitry of Superconductor Materials*", pg 485, Ed.T.A.Vanderah, Noyes Publication, New Yersey, (1992).
- [92] Q.Huang, P.Karen, V.L.Karen, A.Ljekshus, J.W.Lynn, A.D.Mighell, N.Rosov y A.Santoro, *Phys. Rev. B*, **45** n°17, 9611, (1991).
- [93] C.Meyer. F.Hartmann-Boutron, Y.Gros y P.Strobel., *Solid State Commun.*, **76**, 163, (1990).
- [94] B.Raveau, C.Michel, M.Herviou y D.Groult, "*Chemitry of Superconductor Material*", pg 107, Ed.T.A.Vanderah, Noyes Publication, New Yersey, (1992).
- [95] Mössbauer Spectroscopy, Grenwood and Gibb, Chapman y Hall, London (1971).
- [96] T.C.Gibb, *J. Mater. Chem.*, **4** n°9, 1445, (1994).
- [97] J.B.MacChesney, R.C.Sherwood y J.D.Potter, *J.Chem.Phys.*, **43**, 1907, (1965).
- [98] P.K.Gallagher, J.B.MacChesney y D.N.E. Buchanan, *J.Chem.Phys.*, **41**, 2429, (1964).
- [99] G.Demazeau, P.Fabritchinyi, L.Fournes, S.Darracq, I.A.Presniakov, K.V.Pokholok, V.P.Gorko y J.Ertourneau, *J.Mater. Chem.*, **5** n°4, 553, (1995).
- [100] M.Takano, T.Okita, N.Nakayama, Y.Bando, Y.Takeda O.Yamamoto y J.B.Goodenought, *J. Solid State Chem.*, **73**, 140, (1988).
- [101] G.Demazau, M.Pouchard, N.Chevreau, J.F.Colombet, M.Thomas, F.Menjl y P.Hagenmuller, *J.Less Common Metals*, **76**, 279, (1080).
- [102] M.Takano, N.Nakanishi, Y.Takeda, S.Naka, y T.Takeda y J.B.Goodenought, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 3267 (1991).
- [103] M.Takano, J.Kawachi, N.Nakanishi, Y.Takeda, *J.Solid State Chem.*, **39**, 75, (1981).
- [104] T.C.Gibbs y M.Matsuo *J. Solid State Chem.*, **81**, 83 (1989).
- [105] P.D.Battle, T.C.Gibbs y S.Nixon, *J. Solid State Chem.*, **77**, 124, (1988).
- [106] S.E.Dann, M.T.Weller, D.B.Currie, M.F.Thomas y A.D.Al-Rawwas, *J. Mater. Chem.*, **3** n°12, 1231, (1993).
- [107] P.D.Battle, T.C.Gibb y P.Lightfoot, *J. Solid State Chem.*, **84**, 271, (1990).
- [108] J.Q.Li, Y.Matsui, S.K.Park y Y.Tokura, *Phys. Rev. Lett.*, **79** n°2, 297, (1997).
- [109] P.Adler, *J. Solid State Chem.*, **108**, 275, (1994).
- [110] G.Demazau, B.Buffat, F.Menjl, L.Fournes, M.Pouchard, J.M.Dance y P.Hagenmuller, *Mater. Res. Bull.*, **16**, 1465, (1981).

- [111] N.Menendez, Tesis Doctoral, Universidad Autónoma, Madrid (1995).
- [112] T.C.Gibbs, P.D.Battle, S.K.Bollen y R.J.Whitehead, *J. Mater. Chem.*, **2** nº1, 111, (1992).
- [113] T.C.Gibb, *J. Mater. Chem.*, **3** nº5, 441, (1993).
- [114] T.C.Gibb, *J. Mater. Chem.*, **2** nº4, 415, (1992).
- [115] Y.Takano, T.Okada, S.Nakagawa, H. Suzuki, T.Matsumoto, S.Noro, y T.Yamadaya, *Mater. Res. Bull.*, **30** nº7, 789, (1995).
- [116] B.Seling, A.Ehman, S.kemmeler-Sack, J.Linhart, W.Reimers, G.Filiti, A.Avramescu y M.Rosenberg, *Physica B*, **224-236**, 625, (1997).
- [117] I.Mirebeau, E.Stuard, V.CAignaert y F.Bouree, *Phys. Rev. B*, **50** nº5, 3230, (1994).
- [118] P.F.Micelli, J.M.Tarascon, P.Barboux, L.H.Greene, B.G.Bagley, G.W.Hull, M.Giroud, J.J.Rhyne, y D.A.Newman, *Phys. Rev. B*, **39** nº 16, 12375, (1989).
- [119] P.Zolliquer, D.E.Cox, J.M.Tranquada, y G.Shirane, *Phys. Rev. B*, **38** nº10, 6575, (1988).
- [120] P.F.Micelli, J.M.Tarascon, P.Barboux, L.H.Greene, B.G.Bagley, D.A.Neuman, J.J.Rhyne, L.F.Scheemeyer, y J.V.Waszac, *Phys. Rev. B*, **38** nº13, 9209, (1988).
- [121] I.Mirebeau, C.Bellouard, M.Hennion, V.CAignaert y E.Stuard, *J. Appl. Phys.*, **73** nº10, 5689, (1993).
- [122] E.Brecht, W.W.Schahl, H.Fuess, H.Casalta, P.Schleger, B.Lebech, N.H.Andersen y T.H.Wolf, *Phys. Rev. B*, **52** nº13, 9601, (1995).
- [123] E.Brecht, W.W.Schahl, H.Fuess, S.Schemenn, H.Lügermeier, N.H.Andersen, B.Lebech y T.H.Wolf, *Phys. Rev. B*, **56** nº2, 940, (1997).
- [124] P.F.Micelli, J.M.Tarascon, L.H.Greene, P.Bardoux, M.Giroud, D.A.Neumann, J.J.Rhyne, L.F.Scheemeyer, y J.V.Waszczak, *Phys. Rev. B.*, **37**, 7932 (1988).
- [125] M.Bennahmias, J.C.O'Brien, H.B.Radousky, T.J.Goodwin, P.Klavins, J.M.Link, C.A. Smith, y R.N.Shelton, *Phys. Rev. B*, **46** nº18, 11986, (1992).
- [126] T.J.Goodwin, R.N.Shelton, H.B.Radousky, N.Rosov y J.W.Lynn, *Phys. Rev. B*, **55** nº5, 3297, (1997).
- [127] I.Felner, U.Yaron, U.Asaf, T.Kröner y V.Breir, *Phys. Rev. B*, **49** nº10, 6903, (1994).
- [128] L.Soderholm, C-K. Loong, G.L.Goodman y B.D.Dabrowski, *Phys. Rev. B*, **43** nº10, 7923 (1991).
- [129] U.Statub, I.Soderholm, S.Skanthakumar, R.Osborn y F.Fauth, *Europhys. Lett.*, **39** (6), 663, (1997).
- [130] T.J.Goodwin, H.B.Radousky, y R.N.Shelton, *Phys. Rev. B*, **59** nº9, 5144, (1997).
- [131] T.J.Goodwin, H.B.Radousky y R.N.Shelton, *J. Solid State Chem.*, **113**, 445, (1997).

- [132] H.D. Yang y M.W. Lin, *Phys. Rev. B*, **44**, 5384, (1991).
- [133] G.Kallias, M.Pissas, C.Christides, R.Sonntang y D.Niarchos, *Physica B*, **234-236**, 608, (1997).
- [134] V.P.S. Awana, Latika Menon, S.K.Malik, Apurva Mehta, Sanjay Mishra y W.B.Yelon, *Physica B*, **223-224**, 558, (1996).
- [135] Q.Huang, P.Karen, V.L.Karen, A.Kjekshus, J.W.Lynn, A.D. Mighell, I.Natali Sora, N.Rosov, y A.Santoro, *J. Solid State Chem.*, **108**, 80, (1994).

Capítulo V.

Estudio de las fases $Ln_{1+x}Ba_{1+x}CuFeO_{5+\delta}$

V.1. INTRODUCCIÓN.

Son numerosos los trabajos que a lo largo de estos últimos años se han publicado sobre perovskitas deficientes en oxígeno ABO_{3-y} cuyas posiciones B están ocupadas por cobre y otros metales 3d [1-7]. En la mayoría de los compuestos estudiados las vacantes aniónicas se ordenan, generándose estructuras tridimensionales con túneles, o estructuras en capas como es el caso de la familia de fases $LnBaCuFeO_{5+\delta}$ [5,8] objeto de esta Memoria. En la notación aquí empleada la aparente hiperestequiometría en oxígeno ($5+\delta$) es en realidad deficiencia del mismo con relación a la perovskita ideal ($6, \delta < 1$). De este modo se hablara indistintamente de aquí en adelante de oxígeno extra (δ) por comparación a la estequiometría $AA'BB'O_5$ o de vacantes aniónicas por referencia a la estequiometría $AA'BB'O_6$. El interés de estos compuestos reside en sus propiedades de transporte y magnéticas que están muy relacionadas con los estados de oxidación mixtos que muy a menudo presentan los elementos de transición en este tipo de compuestos.

En las fases $LnBaCuFeO_{5+\delta}$ [5,8] se mantiene el orden de la subred de los cationes B que duplica el parámetro c de la estructura respecto al de la perovskita; incluso en el caso de los compuestos $PrBaCuFeO_{5+\delta}$ (capítulo IV.). Son pocas las perovskitas deficientes en oxígeno con simetría cubica [9-13]. No obstante se han obtenido dos familias de compuestos donde coexisten hierro y cobre ($AFe_{1-x}Cu_xO_{2.5-(x/2)+\delta}$ ($A=Ba, Sr$) y $Ba_{0.5}La_{0.5}Fe_{1-x}Cu_xO_{2.5-(x/2)+\delta}$) que presentan esta simetría [10,11]. L.Er-Rakho y col. [11], han sintetizado la disolución sólida $Ba_{0.5}La_{0.5}Fe_{1-x}Cu_xO_{2.5-(x/2)+\delta}$, donde el término $x = 0.5$ correspondería a la fase $LaBaCuFeO_{5+\delta}$, observando para estas fases una simetría cubica.

En la familia de compuestos $La_{0.5}Ba_{0.5}Co_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ [13], el material con $x = 0.5$ resulta ser bien de simetría cubica, o bien tetragonal con parámetros $a = a_p$ y $c \approx 2a_p$ dependiendo de las condiciones de síntesis. La estructura de este último ha sido descrita como dominios isoestructurales a la fase $YBaCuFeO_5$, orientados entre sí 90° dentro de una matriz de estequiometría y estructura perovskita $La_{0.5}Ba_{0.5}Co_{1-x}Fe_xO_3$. Las propiedades magnéticas de esta disolución sólida muestran una evolución desde un comportamiento antiferromagnético para $x \geq 0.5$ a un comportamiento ferromagnético para $x < 0.5$. La fase tetragonal con mayor deficiencia aniónica presenta la temperatura de Néel más alta; para todas las composiciones con $x \geq 0.5$ aparece una segunda transición antiferromagnética.

Los compuestos $La_{0.2}Sr_{0.8}Cu_{0.4}M_{0.6}O_{3-y}$ ($M=Co, Fe$) son cubicos con un desorden de los cationes Sr y La en la posiciones A de la perovskita, presentando una transición

desde un comportamiento semiconductor a uno semimetálico conforme aumenta el contenido de oxígeno [12].

En este último capítulo de la presente Memoria se aborda el estudio de los materiales $LaBaCuFeO_{5+\delta}$, de la estructura que adoptan en función de las condiciones de síntesis y el contenido de oxígeno, así como de la influencia de todo ello sobre las propiedades físicas. Debido al mayor tamaño del lantano respecto a las otras tierras raras se prevee que el contenido de oxígeno extra de estos compuestos sea mayor [8,14]. Por lo tanto en este material se podrá estudiar la oxidación de los cationes hierro y cobre sin la presencia de un tercer elemento con varios estados de oxidación posibles como ocurría en el caso de las fases de praseodimio. Por otra parte, el lantano es un catión diamagnético, por lo que no influirá en las propiedades magnéticas del compuesto. Se realizará también un estudio microestructural para determinar la existencia de algún tipo de orden adicional. Por último se abordará el estudio de la disolución sólida $La_{1-x}Ba_xCuFeO_{5+\delta}$ ($0 \leq x \leq 2$).

V.2. PARTE EXPERIMENTAL.

Las muestras fueron preparadas mediante los siguientes métodos:

a) Método cerámico tradicional a partir de los reactivos Fe_2O_3 , CuO , La_2O_3 y $Ba(CO_3)_2$.

b) "Método de los nitratos" (ver apartado II.2.) a partir de Fe metálico en polvo, CuO , $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ y $BaCO_3$.

c) Técnica de solidificación de disoluciones líquidas [15]. Este método de síntesis se puede esquematizar en los siguientes pasos:

- Preparación de una disolución saturada de ácido cítrico.
- Disolución de Fe metálico en polvo en la mínima cantidad de HNO_3 .
- Disolución de los reactivos de partida, $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $BaCO_3$, $Cu(NO_3)_2$ y el hierro disuelto en ácido nítrico, en la disolución de ácido cítrico en las cantidades estequiométricas adecuadas.
- Calentamiento de la disolución hasta que el volumen se reduzca aproximadamente a la mitad.
- Adición de un pequeño volumen de etilenglicol para aumentar la viscosidad de la disolución.

- Evaporación lenta hasta la formación de la resina.
- Descomposición de la resina por eliminación de la materia orgánica a temperaturas próximas a 450°C en una placa calefactora, (aparición de “humos blancos” de CO₂, H₂O y “humos rojizos” gases nitrosos).
- El sólido obtenido se muele en un mortero de ágata y se somete a tratamientos térmicos posteriores hasta la obtención de la fase deseada.

Las condiciones de síntesis en las que se preparan cada una de las muestras se especifican en el apartado V.3.1.

El análisis químico fue realizado mediante retrovaloraciones de disoluciones patrón de sal de Mohr con dicromato potásico [16,17], como se ha detallado en el apartado IV.3.2.2.

El estudio termogravimétrico de las muestras fue realizado en atmósfera de argón hasta 1173 K en un aparato Seiko 320U con alúmina como referencia inerte con una velocidad de calentamiento de 10°/min. En algunos casos se realizaron también análisis termogravimétricos en atmósfera de aire hasta la misma temperatura y a la misma velocidad de calentamiento; estos se realizaron utilizando un equipo Stanton Sta-781.

Las caracterización estructural se realizó mediante difracción de rayos-X en polvo en dos difractómetros Siemens D-501 y D-5000 utilizando radiación monocromática Cu (K_{α}). Se realizaron experimentos de difracción de neutrones en polvo con el difractómetro SLAD en Studsvik Neutron Research Laboratory. La longitud de onda de los neutrones utilizados fue de 1.100Å. Se utilizó como portamuestra una caña de vanadio de 8mm de diámetro.

Los datos obtenidos a partir de las técnicas difractométricas fueron analizados mediante el programa FULLPROF [18].

Las medidas de susceptibilidad magnética fueron realizadas con dos aparatos distintos: un magnetómetro automático DMS 8 basado en el método Faraday [19] con un campo magnético de 5500 Gauss y en un magnetómetro SQUID con campos magnéticos de 1000 y 500 Gauss. En las medida a temperaturas superiores a la ambiente realizadas en aire se utilizó un horno GR1 de MANICS acoplado al magnetómetro automático según se especifica en la referencia [20].

Los espectros Mössbauer han sido registrados empleando un espectrómetro convencional que trabaja en modo de aceleración constante [21]. La fuente radiactiva es ^{52}Co en matriz de Rh. En los espectros recogidos a temperaturas superiores a la ambiente el portamuestras es de nitruro de boro, mientras que en los espectros obtenidos a bajas temperaturas el portamuestra es un bastidor de cobre con ventana de berilio.

Los estudios de difracción de electrones se realizaron en un microscopio electrónico de transmisión JEOL 2000FX con una tensión de aceleración de 200 KV y posibilidad de inclinación del goniómetro de $\pm 45^\circ$.

V.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

V.3.1. SÍNTESIS.

Inicialmente se procedió a la síntesis de la fase $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$ mediante el método cerámico. La muestra no se obtiene monofásica hasta 1273 K después de numerosos recocidos con un tiempo total de tratamiento de 216 h y posterior templado (muestra LBCF-C). Como ya se ha comentado en la introducción de este capítulo, esta fase ya había sido previamente estudiada por L.Er-Rakho y col. [11] que determinaron una simetría cubica para este compuesto. En esta muestra, como se estudiará con más detenimiento en el apartado V.3.2.3. no fue posible asignar índices a todas las reflexiones que aparecen en el diagrama de difracción de rayos-X con una celdilla de simetría cubica. L.Er-Rakho y col. [11] sintetizaron las fases $\text{LaBaFe}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$ a temperaturas superiores que van desde 1373 K hasta 1473 K con un posterior recocido a 673 K en aire durante 24 h. Con el fin de estudiar la influencia de las condiciones de síntesis en la estructura del material se prepararon muestras en distintas condiciones de temperatura y presión parcial de oxígeno.

Para reducir el contenido de oxígeno del material preparado a 1273 K (LBCF-C) se procedió a su tratamiento en atmósfera de argón durante 12 h a 873 K. La muestra así obtenida se denominó LBCF-AR.

Se intentó disminuir la temperatura de formación de la fase sintetizándola por el método de los nitratos; aunque el tiempo de tratamiento se reduce considerablemente (48 h) la muestra nunca se obtiene monofásica a temperaturas inferiores de 1223 K. En cambio, si la síntesis se realiza mediante el método de solidificación de disoluciones

líquidas la fase aparece a temperaturas inferiores a 1073 K, y a 1123 K la muestra es monofásica. Mediante este método se obtuvieron dos muestras en diferentes condiciones de síntesis: muestra LBCF-BT sintetizada a 1123 K y enfriada lentamente en el horno y la muestra LBCF-AT sintetizada a 1273 K y templada.

Los compuestos con mayor contenido en bario $La_{1-x}Ba_{1+x}CuFeO_{5+\delta}$ fueron sintetizados mediante el método de solidificación de disoluciones líquidas. Se prepararon muestras con distintos contenidos en bario hasta $x = 0.2$. Para esta composición ya no se observan diferencias en los diagramas de difracción de rayos-X de las muestras BT y AT: no aparece el desdoblamiento de la reflexión centrada a 46° en las muestras preparadas a 1273 K que sí se observa en los difractogramas de las fases con menor contenido en bario sintetizadas a esta temperatura (apartado V.3.2.3.). Se prepararon muestras a 1123 K enfriadas lentamente en el horno que denominamos $L0XBA$ -BT donde $0X$ indica el tanto por uno de lantano que se ha sustituido por bario. Por su parte, las muestras $L0XBA$ -AT se prepararon a 1273 K y posteriormente se templaron.

Se oxidaron las muestras LBCF-AT y $L02BA$ -AT con bromo [22] en disolución acuosa de NaOH (ver apartado IV.3.1.) durante 24 h. Posteriormente se filtraron a vacío y se lavaron con agua destilada y acetona. Las muestras así obtenidas se denominaron LBCF-BR y $L02BA$ -BR.

V.3.2. CARACTERIZACIÓN PRELIMINAR.

V.3.2.1. Análisis termogravimétricos.

Con el fin de determinar el contenido de oxígeno de las diferentes muestras se realizaron medidas de ATG en atmósfera de argón hasta una temperatura de 1073 K. Este proceso supondría la reducción de los iones hierro y cobre en estados de oxidación superiores a Cu^{2+} y Fe^{3+} respectivamente, de forma que la muestra sin dopar con bario fuera estequiométrica mientras que las sustituidas con bario serían deficientes en oxígeno. Todas las muestras pierden peso (ver tabla V.3.1.) incluida la sintetizada en atmósfera de argón que, en este caso, no es estequiométrica. La muestra LBCF-AR que se preparó en atmósfera de argón, comienza a perder peso a temperaturas superiores a la de síntesis. Los contenidos de oxígeno de las muestras $LaBaCuFeO_{5+\delta}$ son menores que los que se obtienen mediante las valoraciones por retroceso en el apartado V.3.2.2.. Como ya se comentó en el caso de las fases $PrBaCuFeO_{5+\delta}$ (apartado IV.3.2.1.), esto puede ser debido

a que son necesarias temperaturas superiores para que la muestras pierdan todo el oxígeno extra. En cambio cuanto mayor es el contenido en bario las diferencias entre el oxígeno extra calculado a partir de los análisis químicos (apartado V.3.2.2.) y el determinado mediante ATG son menores, sobre todo en las muestras sintetizadas a menor temperatura.

TABLA V.3.1. Resultados obtenidos de los ATG realizados en argón donde y es la pérdida de oxígeno por formula unidad.

MUESTRA	Intervalo T ^a (K)	Δ (%)	y	Composición inicial
LBCF-BT	643-1073	0.810(3)	0.34(2)	LaBaCuFeO _{5.34(2)}
LBCF-AT	653-1073	0.601(4)	0.18(2)	LaBaCuFeO _{5.18(2)}
LBCF-AR	885-1073	0.201(3)	0.10(2)	LaBaCuFeO _{5.10(2)}
L01BA-AT	700-1073	0.702(3)	0.21(2)	La _{0.9} Ba _{1.1} CuFeO _{5.15(2)}
L015BA-BT	589-1073	1.101(3)	0.35(2)	La _{0.85} Ba _{1.15} CuFeO _{5.27(2)}
L015BA-AT	703-1073	0.301(3)	0.28(2)	La _{0.85} Ba _{1.15} CuFeO _{5.20(2)}
L02BA-BT	587-1073	1.102(3)	0.37(2)	La _{0.8} Ba _{1.2} CuFeO _{5.27(2)}
L02BA-AT	660-1073	0.700(3)	0.30(2)	La _{0.8} Ba _{1.2} CuFeO _{5.20(2)}

Se realizaron ATG en aire para comprobar si las medidas de la susceptibilidad magnética de estas muestras se podrían ver influenciadas por pérdidas de oxígeno. En los termogramas se empiezan a detectar pérdidas de peso a partir de 673 K aproximadamente. Las temperaturas a las que se producen pérdidas de peso son similares tanto en aire como en argón, siendo éstas mayores conforme aumenta el contenido en bario. En la tabla V.3.2. se recogen los datos obtenidos para los ATG realizados en aire. Se ha calculado la composición final de las muestras considerando que el contenido de oxígeno extra inicial del material de partida es el determinado mediante los análisis químicos (apartado V.3.2.2.) por las consideraciones ya expuestas en este mismo apartado.

TABLA V.3.2. Resultados obtenidos en los ATG realizados en aire donde y' es la pérdida de oxígeno por formula unidad.

Muestra	Intervalo T ^a (K)	Δ (%)	y'	Composición final
LBCF-BT	606-1073	0.95(2)	0.28(9)	LaBaCuFeO _{5.12(9)}
L01BA-AT	699-1073	0.64(1)	0.19(8)	La _{0.9} Ba _{1.1} CuFeO _{5.06(8)}
L02BA-AT	618-1073	0.95(2)	0.29(9)	La _{0.85} Ba _{1.15} CuFeO _{4.90(9)}
L02BA-BT	613-1073	1.15(2)	0.34(9)	La _{0.8} Ba _{1.2} CuFeO _{5.08(9)}

V.3.2.2. Análisis químico.

Los contenidos de oxígeno extra de las muestras determinados por retrovaloración de disoluciones de sal de Mohr con dicromato potásico se recogen en la tabla V.3.3. Se han considerado composiciones de referencia aquellas que contienen únicamente hierro y cobre en estado de oxidación (III) y (II) respectivamente, por ello en las muestras con mayor cantidad de bario el contenido de oxígeno es menor que cinco. A partir de estas composiciones de referencia se ha definido el oxígeno extra en estos compuestos como $La_{1-x}Ba_{1+x}CuFeO_{(5-x/2)+\delta}$, esto es, el que provoca la oxidación del cobre y el hierro.

Las muestras obtenidas a 1123 K poseen un contenido de oxígeno superior a aquéllas con la misma composición catiónica sintetizadas a temperaturas superiores. El contenido de oxígeno extra de la fase preparada por ER-Rakho y col. [11], $LaBaCuFeO_{5.330(5)}$, es menor que el de la muestra LBCF-BT pero solo ligeramente superior al de la muestra LBCF-AT y sin embargo presentan estructuras con simetrías distintas. Por ello, no parece ser la cantidad de oxígeno extra el factor determinante de la simetría de estos compuestos.

En las muestras sustituidas con bario y sintetizadas a baja temperatura el contenido en oxígeno es inferior al de los compuestos sin dopar y disminuye conforme aumenta el contenido en bario. En las muestras sintetizadas a alta temperatura, aunque también se observa esta disminución, el porcentaje de $Fe^{4+}+Cu^{3+}$ permanece casi constante. Esto puede ser debido a que en estas muestras, sintetizadas a alta temperatura, se alcance un equilibrio entre $Cu^{2+}+Fe^{3+}$ y $Cu^{3+}+Fe^{4+}$ que se congele a temperatura ambiente por el templado.

Por último, se observa que la oxidación por vía química de la muestra L02BA-AT no ha sido efectiva ya que los contenidos de oxígeno de ésta y el compuesto resultante (L02BA-BR) son similares. Esto puede deberse al elevado contenido de oxígeno inicial de la muestra y al alto estado de oxidación promedio de los iones hierro y cobre en el compuesto sin oxidar. Todos estos efectos se volverán a discutir con más detenimiento en el apartado de caracterización estructural.

TABLA V.3.3. Contenidos de oxígeno extra determinados mediante análisis químico y composición obtenida.

Muestra	% ($Fe^{4+}+Cu^{3+}$)	Oxígeno extra (δ')	Composición obtenida.
LBCF-C	28	0.280(8)	$LaBaCuFeO_{5.280(8)}$
LBCF-BT	40	0.40(1)	$LaBaCuFeO_{5.40(1)}$
LBCF-AT	29	0.290(9)	$LaBaCuFeO_{5.290(9)}$
LBCF-AR	14	0.140(4)	$LaBaCuFeO_{5.140(4)}$
LBCF-BR	31	0.310(9)	$LaBaCuFeO_{5.310(9)}$
L01BA-AT	31	0.310(9)	$La_{0.9}Ba_{1.1}CuFeO_{5.260(9)}$
L015BA-BT	37.5	0.375(10)	$La_{0.85}Ba_{1.15}CuFeO_{5.30(1)}$
L015BA-AT	30	0.30(1)	$La_{0.85}Ba_{1.15}CuFeO_{5.23(1)}$
L02BA-BT	36	0.36(1)	$La_{0.8}Ba_{1.2}CuFeO_{5.26}$
L02BA-AT	29	0.290(9)	$La_{0.8}Ba_{1.2}CuFeO_{5.190(9)}$
L02BA-BR	30	0.300(9)	$La_{0.8}Ba_{1.2}CuFeO_{5.200(9)}$

V.3.2.3. Difracción de rayos-X.

Los ajustes del perfil de difracción de rayos-X (sin modelo estructural) para muestras $La_{1-x}Ba_{1+x}CuFeO_{5+\delta}$ obtenidas a diferentes temperaturas indican que todas son monofásicas. Los diagramas de difracción de las muestras preparadas a baja temperatura pueden interpretarse en base a una celdilla cubica de parámetro $a=a_p$ (a_p parámetro de la perovskita cubica simple) y G.E. $Pm3m$. No obstante, los diagramas de la muestras preparadas a altas temperaturas presentan una simetría más baja. Todos ellos se pueden interpretar en base una celda de simetría tetragonal de parámetros $a=a_p$ y $c<a_p$. Debido a que no se observan extinciones sistemáticas son posibles ocho grupos espaciales: $P4$, $P-4$, P/m , $P422$, $P-42m$, $P-4m2$, $P4mm$ y $P4/mmm$. En la tabla V.3.4. se recogen los parámetros reticulares obtenidos así como el volumen de celdilla para las diferentes muestras.

TABLA V.3.4. Parámetros reticulares, volumen de celdilla, índice de ortorrómbica, así como los factores de acuerdo en los ajustes realizados para las fases $La_{1-x}Ba_{1+x}CuFeO_{5+\delta}$

Muestra	a(Å)	c(Å)	((a-c)/c)x100	V(Å ³)	R _{exp}	R _{wp}	R _B
LBCF-BT	3.9234(2)			60.809(9)	0.0146	0.0706	0.0574
LBCF-BR	3.9290(4)	3.9160(7)	3.31	60.44(1)	0.0181	0.0582	0.0212
LBCF-AT	3.9296(5)	3.9092(6)	5.19	60.36(2)	0.0221	0.0555	0.0221
LBCF-C	3.9388(5)	3.9154(6)	5.94	60.74(2)	0.0310	0.0528	0.0368
LBCF-AR	3.9379(4)	3.9229(5)	3.81	60.83(2)	0.0274	0.07630	0.0166
L01BA-BT	3.9300(5)			60.69(2)	0.0165	0.0488	0.0265
L01BA-AT	3.9359(5)	3.9211(7)	3.76	60.74(3)	0.0310	0.0727	0.0187
L015BA-BT	3.9337(2)			60.870(9)	0.0256	0.0542	0.0157
L015BA-AT	3.9403(4)	3.9336(1)	1.70	61.073()	0.0179	0.0564	0.0267
L02BA-BT	3.9403(3)			61.177()	0.0077	0.0384	0.0204
L02BA-AT	3.9407(4)	3.9336(6)	1.80	61.122()	0.0077	0.0344	0.0216

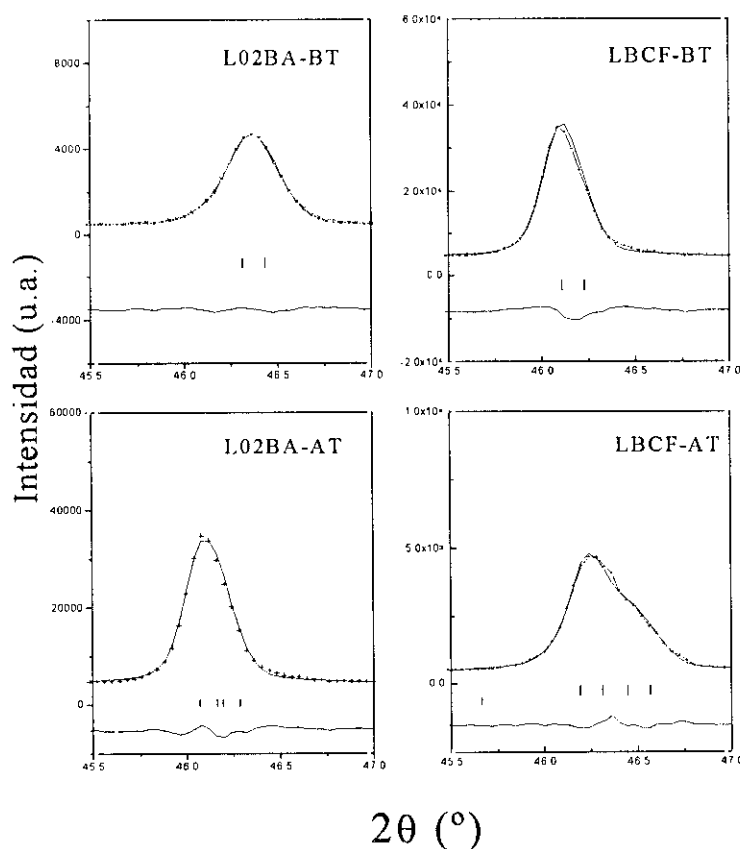


FIGURA V.3.1. Detalle de la reflexión centrada en torno a 46-47° para las distintas muestras.

En la figura V.3.1. se representa una ampliación de los diagramas de difracción de rayos-X de las distintas muestras en la zona de 46° (2θ). En esta zona es donde mejor se aprecia la diferencia entre las fases de baja y de alta temperatura. Como puede observarse en la tabla V.3.4. al aumenta el contenido en bario la diferencia entre los parámetros a y c de la muestras preparadas a altas temperaturas disminuye acercándose cada vez más a la simetría cubica. Desde el punto de vista estructural las muestras LBCF-AT y LBCF-C son diferentes de la fase obtenida por L.Er-Rakho y col. [11]. con la misma composición catiónica. Estos autores asignan una simetría cubica a la fase sin dopar con bario.

En las muestras preparadas a baja temperatura, (fases con simetría cubica), se observa un incremento del volumen de celda, debido a la sustitución de parte del lantano por un catión de mayor tamaño como es el Ba^{2+} [23]. Esta variación es similar a la observada en las muestras preparadas a 1273 K (AT); en estas fases tetragonales es el parámetro c el que se ve más afectado por la introducción de Ba^{2+} en la estructura. Para contenidos de bario $x \approx 0.2$ se obtiene el mismo parámetro a para todas las fases BT por lo que el limite de la disolución sólida debe estar en torno a este valor Aunque tanto en las muestras BT como en las AT, los cambios en los parámetros de red y en el volumen se deben principalmente a la sustitución del La^{3+} por otro ion de mayor tamaño, como es el Ba^{2+} , habría que tener en cuenta otros factores: el diferente contenido de oxígeno que presentan y el aumento del estado de oxidación de parte del hierro y/o del cobre, con la consiguiente disminución del tamaño de los iones. Sin embargo, sería necesario disponer de muestras con el mismo contenido en bario y diferentes contenidos en oxígeno para estudiar la influencia de todos estos factores.

La simetría tetragonal de las muestras preparadas a alta temperatura puede deberse a un orden de vacantes aniónicas con respecto a la estructura perovskita. Sin embargo, cuanto más bario se introduce en la estructura más parecidos son los parámetros a y b . La fase $La_{0.8}Ba_{1.2}CuFeO_{5.190(9)}$ puede considerarse de simetría pseudocúbica.

Debido a que las muestras sintetizadas a alta temperatura con simetría tetragonal son más similares al arquetipo de la familia $LnBaCuFeO_{5+\delta}$, y al resto de los compuestos de la misma, todo ello objeto de esta Memoria, el presente capítulo se dedicará al estudio de las fases $La_{1-x}Ba_{1+x}CuFeO_{5+\delta}$ de simetría tetragonal preparadas a alta temperatura.

V.3.3. PROPIEDADES FÍSICAS.

V.3.3.1. Susceptibilidad magnética.

El comportamiento magnético de las fases $La_{1-x}Ba_xCuFeO_{5+\delta}$ va a estar influenciado tanto por los diferentes contenidos en oxígeno como por las sustituciones cationicas. Debido a ello, para seguir un estudio sistemático de estos compuestos, éste se dividirá en subapartados donde se consideren los distintos factores que influyen en el comportamiento magnético.

V.3.3.1.1. Fases $LaBaCuFeO_{5+\delta}$ ($0.1 < \delta < 0.4$): influencia del contenido de oxígeno.

Al igual que en los compuestos de praseodimio, el contenido de oxígeno extra influye de manera decisiva en el tipo y fuerza de las interacciones magnéticas presente en el material.

a) Muestra LBCF-AR ($LaBaCuFeO_{5.140(4)}$).

En la figura V.3.2. se representa la variación de la susceptibilidad magnética y de su inversa con la temperatura entre 298 K y 2 K para la muestra LBCF-AR (que es la de menor contenido de oxígeno). La susceptibilidad magnética no sigue una ley de Curie-Weiss en todo el rango de temperaturas estudiado. En la representación del producto χT (figura V.3.3.) en función de la temperatura se aprecia una disminución lineal de éste. Esta cancelación de momentos magnéticos está de acuerdo con la presencia de interacciones antiferromagnéticas en la subred de los metales de transición. Por analogía con lo observado en los compuestos de praseodimio (apartado IV.3.3.1.), se puede sugerir que ocurre una transición antiferromagnética a temperaturas superiores a la ambiente en torno a 350-375 K. Esto está de acuerdo con lo observado por otras técnicas (espectroscopía Mössbauer y difracción de neutrones, como se verá en apartados posteriores V.3.4.1.3. y V.3.4.2.). Por lo tanto en esta fase las interacciones magnéticas son de carácter antiferromagnético. Este comportamiento es característico de un sistema donde coexisten mayoritariamente Cu^{2+} y Fe^{3+} , con interacciones magnéticas de superintercambio, M-O-M, a través del oxígeno.

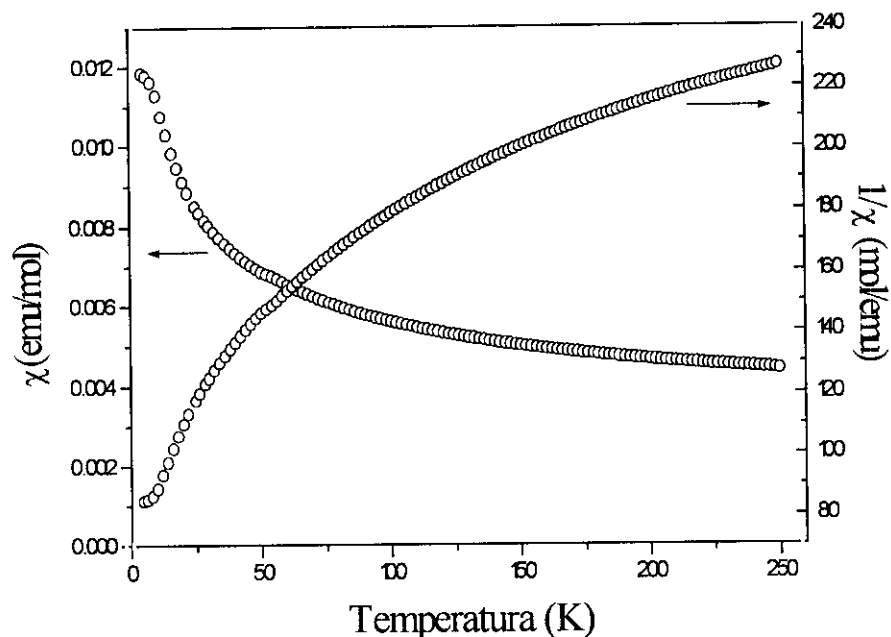


FIGURA V.3.2. Representación de la susceptibilidad magnética y de su inversa en función de la temperatura para la muestra LBCF-AR ($LaBaCuFeO_{5.140(4)}$).

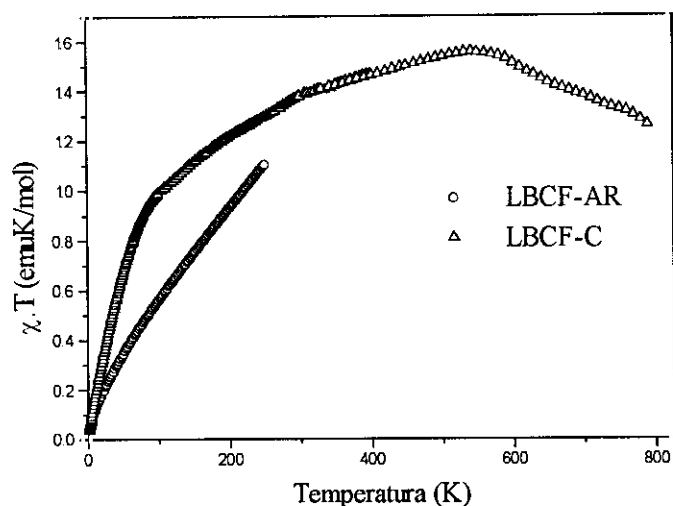


FIGURA V.3.3. Variación de χT en función de la temperatura para las muestras LBCF-AR ($LaBaCuFeO_{5.140(4)}$) y LBCF-AT ($LaBaCuFeO_{5.290(9)}$).

b) Muestra LBCF-C ($LaBaCuFeO_{5.280(8)}$).

En la variación de la susceptibilidad de la muestra sintetizada a alta temperatura por el método cerámico, LBCF-C, ($LaBaCuFeO_{5.2}$) no se observa en principio ningún máximo en el rango de temperaturas medido (figura V.3.4.(a)). En la zona entre 1-100 K se intuye un máximo en torno a 50 K solapado por la señal debida a una fase minoritaria

paramagnética no detectada por las técnicas difractométricas. Esta anomalía se hace evidente en la derivada de la susceptibilidad frente a la temperatura donde aparece un mínimo a 80 K y un máximo a 33 K (ver fig.V.3.4.(b)). La variación del producto χT con la temperatura (ver figura V.3.3.) indica que se produce una cancelación de los momentos magnéticos en la estructura en torno a 100 K, por lo tanto a partir de esta temperatura en el sistema deben existir acoplamientos antiferromagnéticos. La disminución de χT a temperaturas superiores de 475 K puede ser debido a que la pérdida de oxígeno que se produce distorsione la medida.

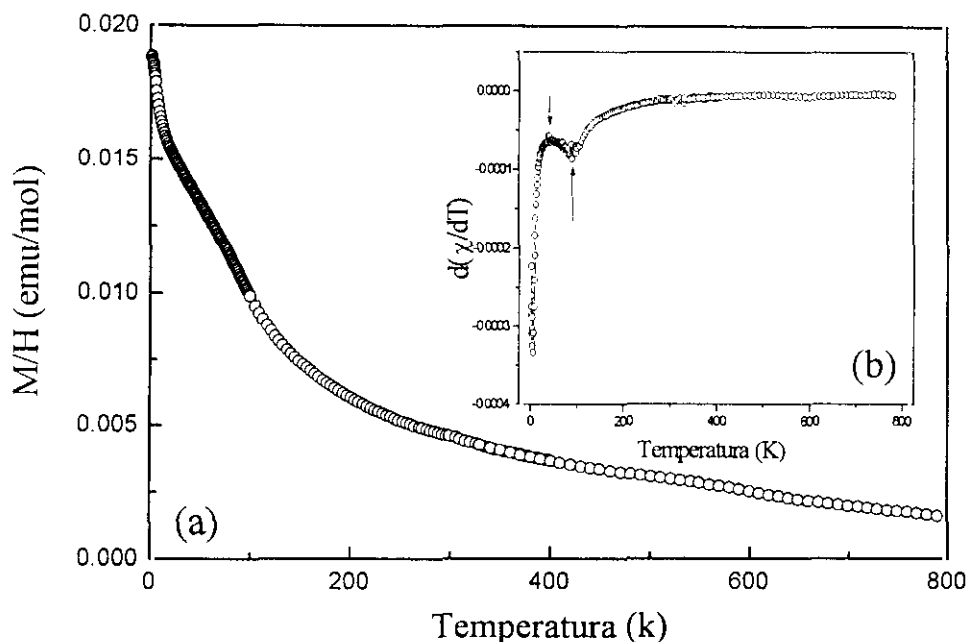


FIGURA V.3.4. Representación de la susceptibilidad magnética, (a) y su derivada (b) en función de la temperatura para la muestra LBCF-C.

En esta fase, al igual que ocurre con el compuesto $PrBaCuFeO_{5.22(2)}$, la presencia de oxígeno extra disminuye la temperatura a la cual aparecen las interacciones antiferromagnéticas con respecto a la fase reducida en argón. Esto es debido, como ya se comentó en el apartado IV.3.3.1., a la existencia de hierro y cobre en estados de oxidación superiores a III y II, respectivamente, lo que provoca la aparición de interacciones ferromagnéticas que compiten con las interacciones antiferromagnéticas [24,25], anulando el orden antiferromagnético que se observa a más alta temperatura en la muestra reducida.

c) LBCF-BR ($LaBaCuFeO_{5.31(9)}$).

En la figura V.3.5. se representa la susceptibilidad FC (enfriada con campo) y ZFC (enfriada sin campo) para la muestra LBCF-BR ($LaBaCuFeO_{5.31}$). Las medidas se han realizado entre 2 K y 200 K aplicando un campo de 500 Oe. A bajas temperaturas se

observa un comportamiento distinto en las medidas FC y ZFC, característico de un sistema magnéticamente frustrado [26,27]; la temperatura de congelamiento de los espines (T_F) es de 52 K, aproximadamente. En las medidas de la susceptibilidad ZFC se observan dos máximos de características diferentes, el primero es muy ancho y está centrado a unos 26 K, mientras que el segundo a 12 K, es muy estrecho y está bien definido.

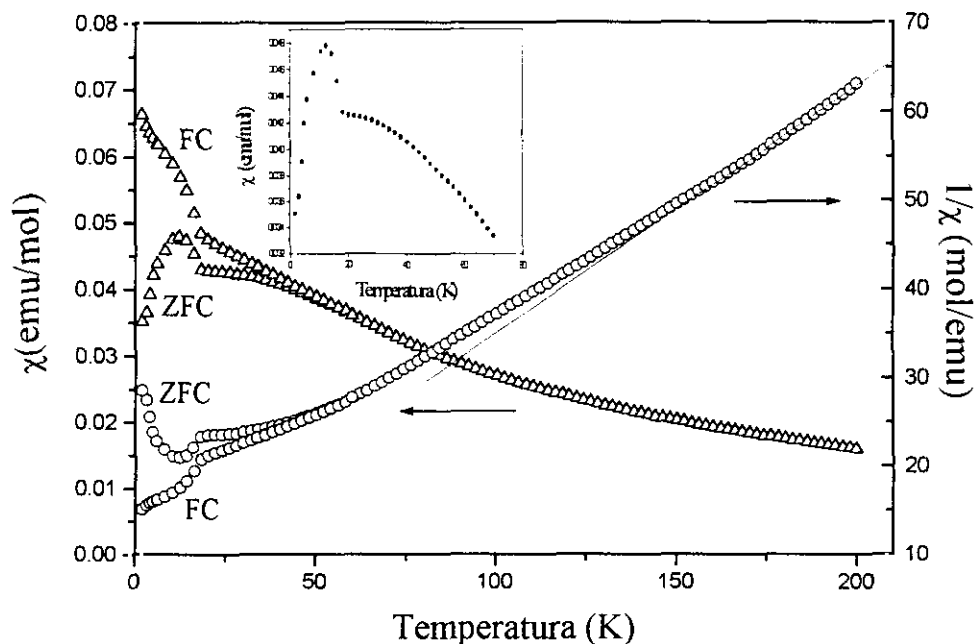


FIGURA V.3.5. Representación de la susceptibilidad FC y ZFC y de su inversa en función de la temperatura para la muestra LBCF-BR.

La susceptibilidad ZFC a temperaturas inferiores a 200 K, no sigue una ley de Curie-Weiss y por lo tanto deben existir interacciones magnéticas en la subred del cobre y el hierro. La pendiente de $1/\chi$ disminuye gradualmente al bajar la temperatura, lo que se corresponde con un aumento del momento magnético. Un comportamiento similar ha sido descrito por P. Addler [28,29] en los compuestos $Sr_{3-x}A_xFe_2O_7$ ($A=La, Ba$) y Sr_2FeO_4 . Este autor sugiere que a temperaturas superiores a la del ordenamiento magnético, se forman *clusters* magnéticos donde predominan las interacciones ferromagnéticas; éstos se ordenan antiferromagnéticamente por debajo de T_N . Los *clusters* magnéticos crecen en tamaño al disminuir la temperatura, lo que provoca la disminución de la pendiente del $1/\chi$ frente a T. La presencia de interacciones ferromagnéticas estaría justificada, como ya se ha comentado anteriormente, por la presencia de hierro y cobre en estado de oxidación superior a +3 y +2 respectivamente, y estaría de acuerdo con las diferencias observadas en la susceptibilidad FC y ZFC. Por lo tanto, la existencia de interacciones magnéticas de distinto signo produciría frustración en el material impidiendo el ordenamiento magnético tridimensional.

V.3.3.1.2. Fases $La_{1-x}Ba_xCuFeO_{5+\delta}$: influencia del contenido de bario y de oxígeno.

Las medidas de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura (figura V.3.6.) para las muestras BT y AT sugieren un comportamiento tipo Curie-Weiss entre temperatura ambiente y 600 K aproximadamente. El cambio de pendiente que aparece a temperaturas superiores en ambas series es debido a la pérdida de oxígeno de las muestras (apartado V.3.2.1.). En la tabla V.3.5. se recogen las constantes de Curie así como las temperaturas de Weiss obtenidas en los ajustes de los datos. Los valores de C_{exp} tanto para las muestras BT como las AT, corresponderían a un contenido de Fe^{4+} superior al que daría lugar el contenido de oxígeno previamente determinado (apartado V.3.2.2.), incluso considerando una deslocalización electrónica en la subred del cobre, como asumen L.Er-Rakho y col. [11]. Se tendría que considerar un modelo donde los electrones del Fe^{4+} estuviesen deslocalizados, pero las medidas de la resistividad de estas muestras bajo campo magnético sugieren un comportamiento de electrones localizados (apartado V.3.3.2.).

En todos los casos las constantes de Debye de ambas series son negativas, lo que sugiere la existencia de interacciones antiferromagnéticas en la subred del cobre y el hierro. Estas constantes son menores en las muestras BT que en las AT, lo que está de acuerdo con el mayor contenido en oxígeno de las primeras y por lo tanto con un mayor grado de frustración debido a la mayor presencia de interacciones ferromagnéticas.

TABLA V.3.5. Constantes de Curie y de Weiss obtenidas a partir de los datos de susceptibilidad magnética a temperaturas superiores a la ambiente.

Muestra	Contenido Ba^{2+}	C(emuK/mol)	$\theta(K)$	Rango de T^a
LBCF-BT	0	3.2	-205	300-560
L015BA-BT	0.15	3.1	-150	300-600
L02BA-BT	0.2	3.1	-165	300-600
LBCF-AT	0	3.5	-373	300-634
L01BA-AT	0.1	2.85	-357	300-520
L015BA-AT	0.15	2.9	-358	300-650
L02BA-AT	0.2	3.1	-400	300-600

Las constantes de Curie observadas para las muestras BT son similares dentro del error experimental, debido a el porcentaje de Fe(IV) y Cu(III) es similar en todas las muestras sintetizadas a baja temperatura (diferencia máxima del 4%).

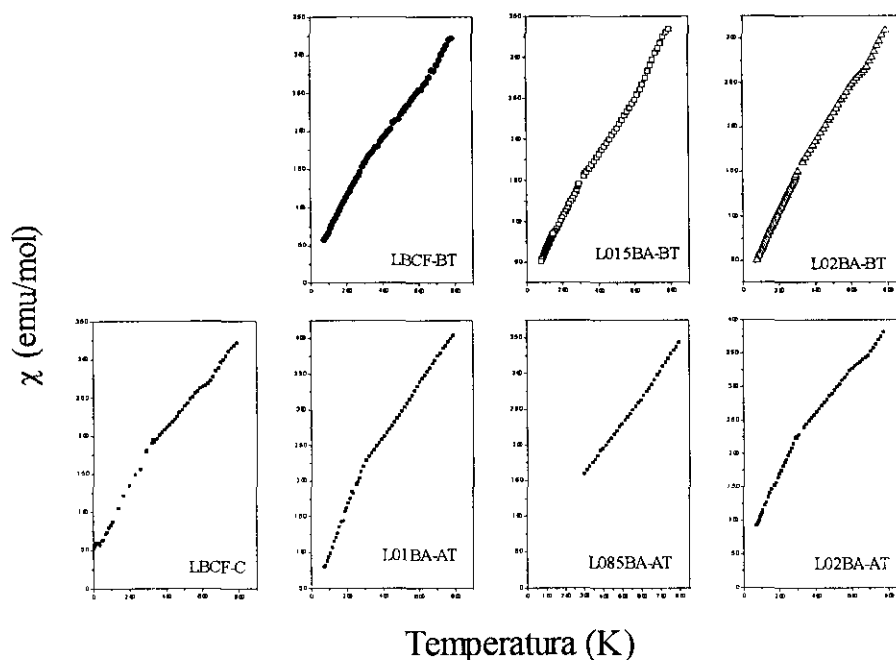


FIGURA V.3.6. Variación de la susceptibilidad magnética con la temperatura para las muestras sintetizadas a alta temperatura (a) y las preparadas a baja temperatura (b).

En la figura V.3.7. se representa la susceptibilidad de las fases L01BA-AT y L02BA-AT a bajas temperaturas. Ambas muestras presentan un máximo muy ancho característico de interacciones de baja dimensionalidad a temperaturas próximas a 50 K para la fase L01BA-AT y 35 K para L02BA-AT. La disminución de la temperatura a la que se produce el máximo debe estar asociada al aumento del Ba^{2+} , ya que la concentración de Fe^{4+} y Cu^{3+} en ambas fases es similar. La sustitución de La^{3+} por Ba^{2+} aumenta las distancias de enlace M-O lo que debilita las interacciones magnéticas de superintercambio a través del oxígeno [24].

Ambas muestras, L01BA-AT y L02BA-AT siguen una ley de Curie-Weiss entre temperatura ambiente y 150 K y 125K respectivamente (figura V.3.7.), por lo que en ambos compuestos la presencia de oxígeno extra cancela el orden antiferromagnético a altas temperaturas.

En los compuestos $La_{1-x}Ba_{1+x}CuFeO_{5+\delta}$, al igual que ocurría en los materiales $PrBaCuFeO_{5+\delta}$, pasamos de un sistema ordenado antiferromagnéticamente a temperaturas altas, para la fase reducida $LaBaCuFeO_{5.140(4)}$, a compuestos cada vez más frustrados

desde el punto de vista magnético conforme aumenta el contenido de oxígeno extra. El frustramiento del orden magnético en la estructura es debido a la existencia de interacciones antiferromagnéticas y ferromagnéticas, que compiten entre sí. La distribución al azar de los iones paramagnéticos (apartado V.3.4.1.1.) contribuye también al aumento del grado de frustración del sistema. El único efecto de la sustitución de La^{3+} por Ba^{2+} sobre las propiedades magnéticas, es un debilitamiento de las interacciones magnéticas.

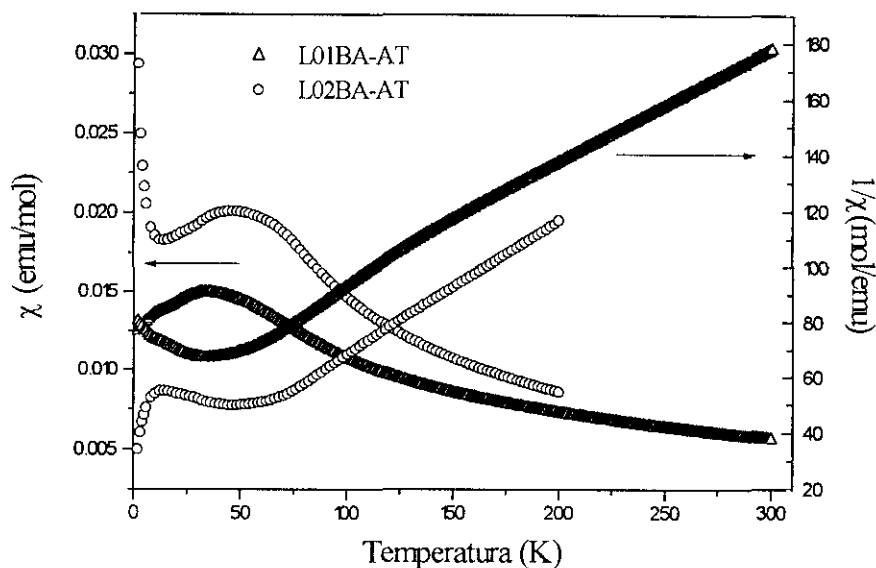


FIGURA V.3.7. Representación de la susceptibilidad magnética (a) y de su inversa (b) en función de la temperatura para las muestras L01BA-AT y L02BA-AT.

V.3.3.2. Resistencia eléctrica.

La fase reducida LBCF-AR ($LaBaCuFeO_{5.14(4)}$) presenta un comportamiento aislante al igual que los compuestos estequiométricos $YBaCuFeO_5$ y $PrBaCuFeO_5$. La resistencia eléctrica de una pastilla de 1.3 cm de diámetro del primer material es del orden de los $K\Omega$ a temperatura ambiente. Como en los anteriores casos, no se pudo realizar un estudio más detallado debido al límite de detección del dispositivo de medida.

En la figura V.3.8. se representa la variación de la resistividad en función de la temperatura para las muestras LBCF-AT ($LaBaCuFeO_{5.290(9)}$), LBCF-BT ($LaBaCuFeO_{5.40(1)}$), L015BA-AT ($La_{0.85}Ba_{1.15}CuFeO_{5.23(1)}$) y L02BA-BT ($La_{0.8}Ba_{1.2}CuFeO_{5.26(1)}$). Todas ellas presentan un comportamiento semiconductor. Este comportamiento es similar a lo que ocurría en las fases $PrBaCuFeO_{5+\delta}$ (apartado IV.3.3.2.), la presencia de hierro y cobre en estado superior a +3 y +2 respectivamente

mejora las propiedades de transporte electrónico de estos compuestos como ya ha sido observado en otros materiales [30-33]. En todos los casos se observa un aumento de varios ordenes de magnitud de la resistividad al bajar la temperatura. A temperaturas superiores a 100 K la resistividad en la figura V.3.8.(a), parece constante, no obstante al ajustar la escala (figura V.3.8.(b)) se observa que la resistividad aumenta al bajar la temperatura aunque muy suavemente hasta 25 K.

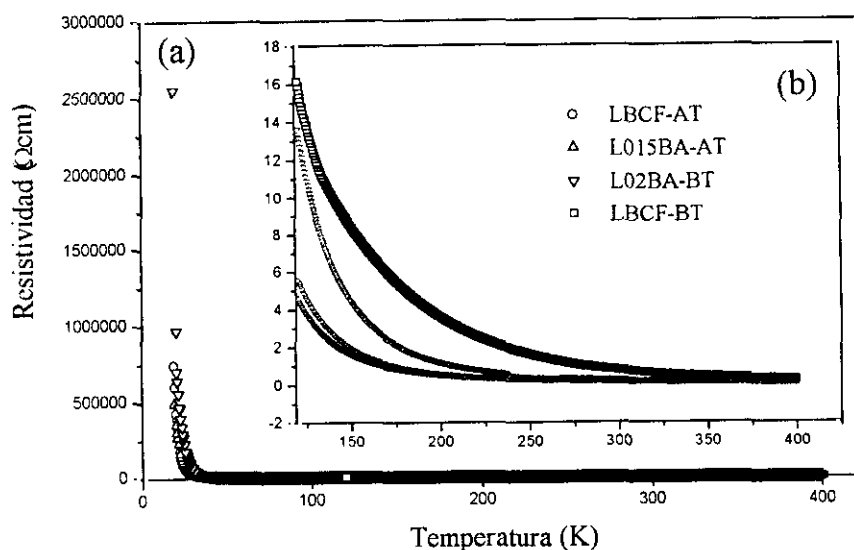


FIGURA V.3.8. Representación de la resistividad de las muestras LBCF-AT, LBCF-BT, L015BA-AT y L02BA-BT en función de la temperatura (a). La línea recta representa los datos de la resistividad obtenidos a partir de la ecuación (Ec.V.1). Ampliación de $\rho = f(T)$ a partir de 100 K.

Las medidas de la resistividad realizadas bajo campo magnético y sin campo (no mostradas) son similares, lo que en un principio apoyaría el carácter localizado de los electrones en estos compuestos. La variación del logaritmo neperiano de la resistividad en función de $1000/T$ (figura V.3.9.) no sigue una variación lineal en todo el rango de temperatura estudiado. El comportamiento de la resistividad eléctrica de estos materiales es similar al encontrado en los compuestos $PrBaCuFeO_{5+\delta}$, observándose una variación lineal tanto en el tramo de altas como en el de bajas temperaturas. En algunos casos la situación es más complicada, llegando a observar tres tramos lineales (muestra LBCF-BT, figura V.3.9.). Esta situación, como ya se comentó en el apartado IV.3.3.2 es característica de un cambio en el modo de conducción [34].

La interpretación de las medidas de la resistividad se puede hacer en base a un modelo mixto, suma de dos comportamientos electrónicos distintos:

$$\sigma_T = \sigma_{SC} + \sigma_H = cte(-E_{SC}/kT) + cte'(-E_H/kT) \quad (\text{Ec.V.1})$$

- Un comportamiento de semiconductor clásico a altas temperaturas donde σ_{SC} es la conductividad para un semiconductor clásico, y E_{SC} en valor absoluto, la energía de activación de un nivel, tomando como referencia la banda de conducción.

- Conducción por saltos (hopping) que es el mecanismo que gobernaría la conductividad a bajas temperaturas, donde σ_H es la conductividad para un semiconductor por saltos y E_H la energía de activación que tiene adquirir un electrón para saltar la barrera de potencial.

En la zona intermedia se superponen ambos mecanismos de conducción y predomina uno u otro en función de la temperatura.

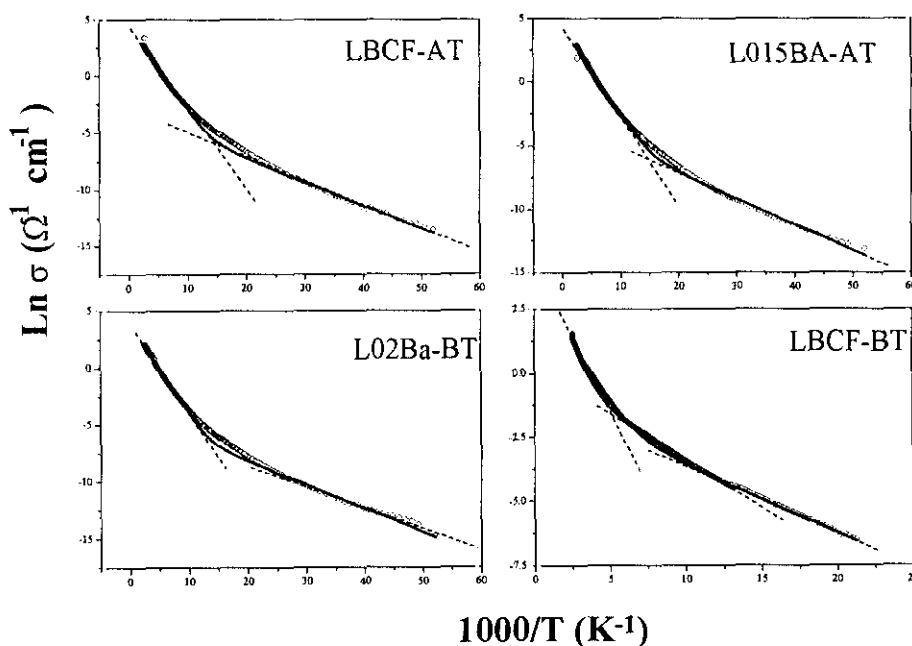


FIGURA V.3.9. Representación de $\text{Ln}(\sigma)$ en función de $1000/T$ para las muestras LBCF-AT, LBCF-BT, L015BA-AT y L02BA-BT.

Las energías de activación obtenidas en los tramos de alta (E_{SC}) y baja temperatura (E_H) se recogen en la tabla V.3.5. Las energías de activación para el mecanismo de conducción por saltos son relativamente bajas y casi idénticas para todas las muestras. En el caso de la muestra LBCF-BT es más alta debido a que sólo se ha podido medir la resistividad hasta 45 K. Los valores de energía de activación representan una media de todos los posibles mecanismos de transferencia de carga que pueden existir en el material debido a la presencia de Fe y Cu en varios estados de oxidación. La barrera de potencial que debe superar un electrón para que se produzca el “hopping” debe ser muy similar en todas estos materiales.

Las energías de activación para un mecanismo de semiconducción clásico son superiores y están en torno a 0.9 eV. Al igual que en el caso anterior, se obtiene la energía media de todos los niveles intermedios situados entre la banda de valencia y la banda de conducción, que en este caso estaría situado a unos 0.9 eV de la banda de conducción. Estos niveles están producidos por la presencia de Cu^{3+} y Fe^{4+} . En la figura V.3.9. se representan con una línea continua los datos obtenidos de la resistividad considerando este modelo mixto. El ajuste entre los datos experimentales y calculados es razonable. Además otras técnicas, medidas de susceptibilidad magnética (apartado V.3.3.1.) y la espectroscopía Mössbauer, confirman este modelo de conducción mixta, ya que corroboran la presencia de Fe^{4+} y Cu^{3+} en estos compuestos. Las constante de Curie obtenidas son muy pequeñas lo que estaría de acuerdo con la existencia de hierro y cobre en estado de oxidación superior a +3 y +2 respectivamente. En el espectro Mössbauer de la fase $LaBaCuFeO_{5.290(9)}$ (LBCF-AT) se observa una señal correspondiente a hierro en estado de oxidación superior a +3. Además los picos son bastantes anchos lo que puede indicar un cierto grado de transferencia de carga.

TABLA IV.3.6. Energías de activación obtenidas en los tramos de alta y baja temperatura para las fases LBCF-AT ($LaBaCuFeO_{5.290(9)}$), LBCF-BT ($LaBaCuFeO_{5.40(1)}$), L015BA-AT ($La_{0.85}Ba_{1.15}CuFeO_{5.23(1)}$) y L02BA-BT ($La_{0.8}Ba_{1.2}CuFeO_{5.26(1)}$).

Muestra	Tramo de alta T ^a	E _{sc} (eV)	Tramo de baja T ^a	E _H (eV)
LBCF-AT	400-200 K	0.91	40-20	0.20
LBCF-BT	400-200 K	1.03	67-45	0.26
L015BA-AT	400-200 K	0.87	40-20	0.20
L02BA-BT	400-117 K	0.89	40-20	0.20

La presencia de oxígeno extra, con la correspondiente oxidación del Fe^{3+} y el Cu^{2+} , conlleva la mejora de las propiedades de transporte de los compuestos $La_{1-x}Ba_{1+x}CuFeO_{5+\delta}$: la muestra reducida es un material aislante (LBCF-AR) mientras que las muestras con mayor contenido de oxígeno son semiconductoras. La sustitución parcial de La^{3+} por Ba^{2+} no parece influir en las propiedades eléctricas de estos materiales.

V.3.4. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y ESTRUCTURAS MAGNÉTICAS.

V.3.4.1. Caracterización estructural.

V.3.4.1.1. Difracción de neutrones.

Se estudiaron las muestras LBCF-AT ($LaBaCuFeO_{5.29}$) y LBCF-AR ($LaBaCuFeO_{5.14}$) mediante difracción de neutrones. Esta técnica es una importante herramienta en el conocimiento de la estructura de compuestos en los que existen elementos ligeros como el oxígeno y que presentan dos cationes, La^{3+} y Ba^{2+} , isoelectrónicos que para otras técnicas difractométricas son indistinguibles. Como ya se comentó previamente en el apartado V.3.2.3., el estudio estructural se ha centrado sobre las muestras tetragonales por ser, en un principio, las más parecidas estructuralmente el resto de los materiales objeto de esta Memoria. Se eligió para ello, al igual que se hizo con las fases de praseodimio, la muestra con menor contenido de oxígeno LBCF-AR y la muestra preparada al aire LBCF-AT que posee una cantidad considerable de oxígeno extra.

Las figuras V.3.10. a la V.3.13. representan los diagramas de difracción de neutrones correspondientes a las fases $LaBaCuFeO_{5.14}$ y $LaBaCuFeO_{5.29}$ realizados a 180 y 115 K. Se eligieron estas temperaturas, porque en la fase $LaBaCuFeO_{5.29}$ empiezan a aparecer interacciones magnéticas a temperaturas intermedias en torno a 130 K (apartado V.3.3.1. y V.3.4.1.3.) y a temperaturas tan bajas la fase reducida, LBCF-AR ya está bien ordenada magnéticamente. En todos los difractogramas, además de los picos de Bragg, se observan unas reflexiones muy anchas y poco intensas que, a altos ángulos, se van transformando en bandas cada vez más anchas. Estas bandas son debidas a la existencia de un orden de corto alcance que se estudiará en el apartado V.3.4.1.2. En los diagramas de difracción de neutrones del compuesto $LaBaCuFeO_{5.14}$ realizados a 115 K y a 180 K (figuras V.3.20 y V.3.13.) se observan, a bajos ángulos, reflexiones de origen magnético.

Para ambos compuestos se realizó inicialmente un análisis de los datos mediante un ajuste de perfil, sin modelo estructural, para determinar con precisión los parámetros instrumentales así como la celdilla unidad. Todos los difractogramas se pueden ajustar considerando una celdilla de simetría tetragonal con parámetros $a = a_p$ y $c \approx a_p$. En las fases $LnBaCuFeO_{5+\delta}$ que contienen ytrio, u otras tierras raras de menor tamaño que el La^{3+} , se produce un orden en la subred de los cationes A de la perousquita (Ln y Ba) que da lugar

a la aparición de una superestructura de orden dos (figura V.3.14.) [8,5]. Esta se mantiene incluso en las muestras que presentan altos contenidos de oxígeno extra (PrBaCuFeO_{5.63} apartado IV.3.2.3.). Por el contrario, en los compuestos LaBaCuFeO_{5+δ} no existe orden a largo alcance debido a los iones bario y lantano, ni debido al oxígeno.

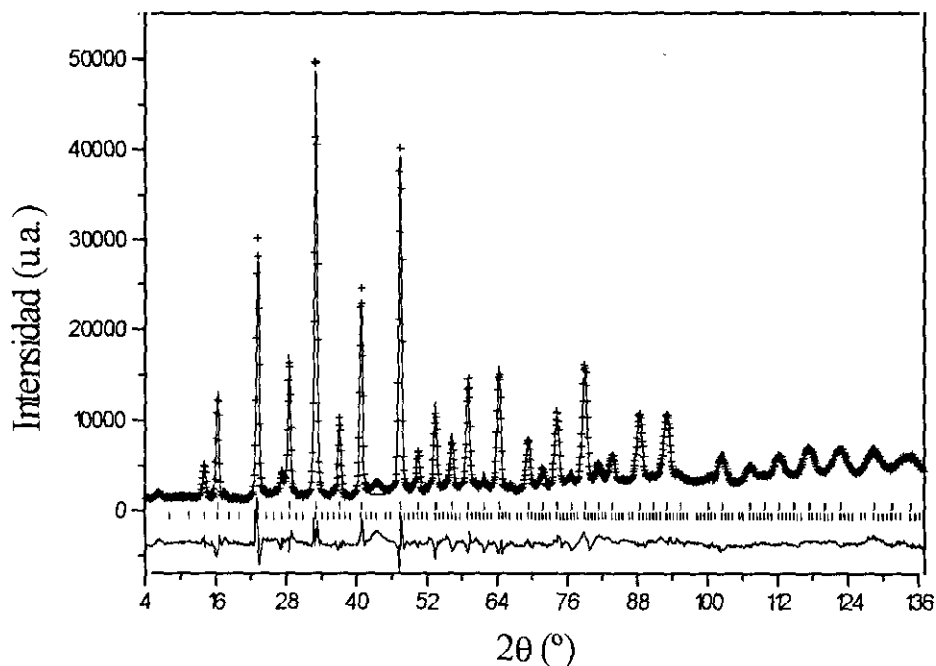


FIGURA V.3.10. Diagramas de difracción de neutrones calculado, observado y diferencia para la muestra LBCF-AR ($LaBaCuFeO_{5.14}$) a 180 K. Las líneas verticales indican las reflexiones permitidas para la estructura nuclear (superiores) y la magnética (inferiores).

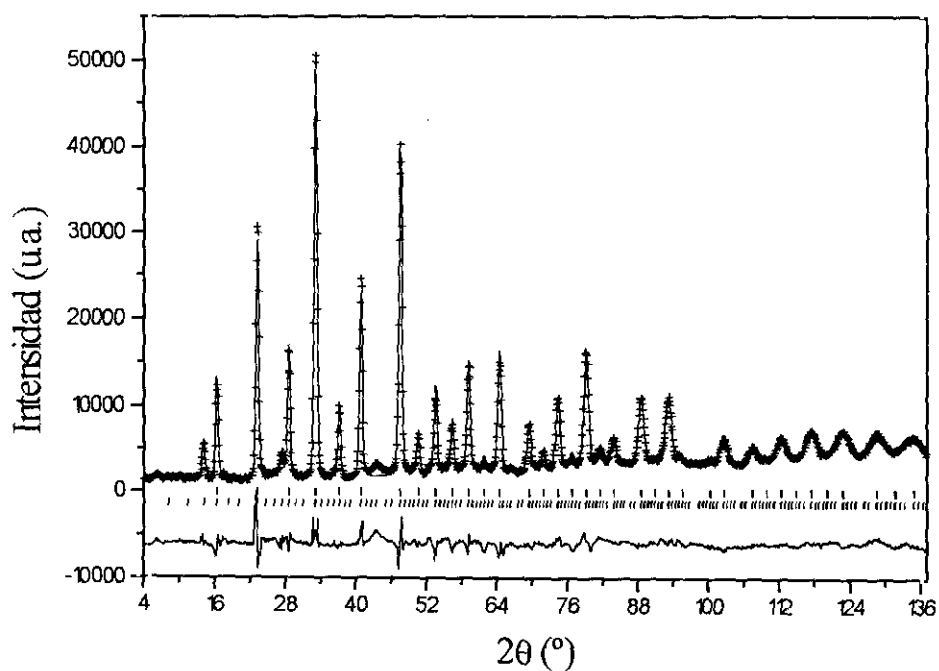


FIGURA V.3.11. Diagramas de difracción de neutrones calculado, observado y diferencia para la muestra LBCF-AR ($LaBaCuFeO_{5.14}$) a 115 K. Las líneas verticales indican las reflexiones permitidas para la estructura nuclear (superiores) y la magnética (inferiores).

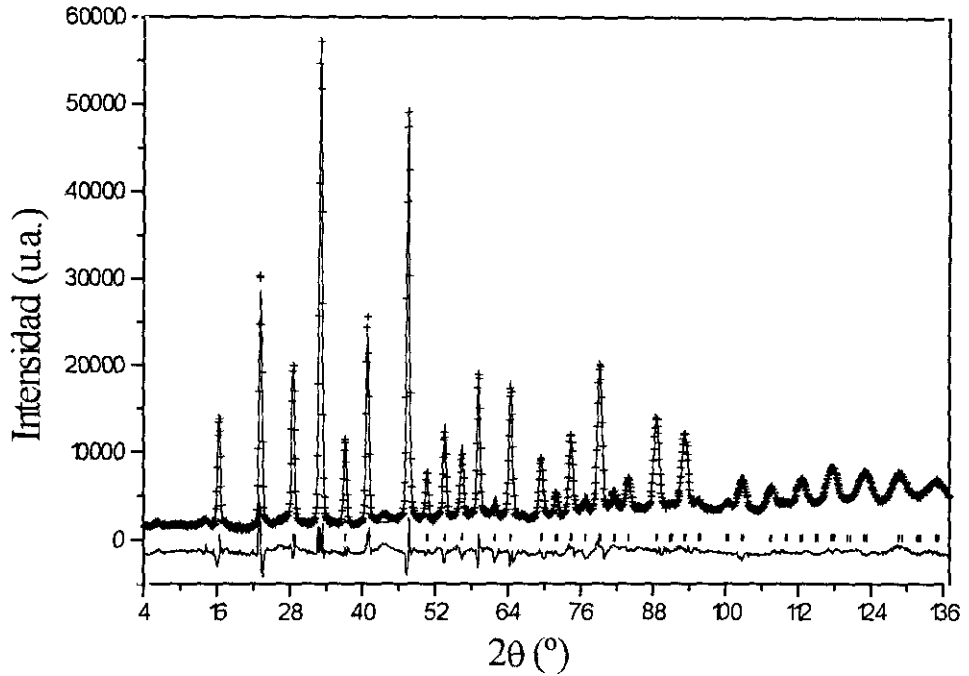


FIGURA V.3.12. Diagramas de difracción de neutrones calculado, observado y diferencia para la muestra LBCF-AT ($LaBaCuFeO_{5.29}$) a 180 K. Las líneas verticales indican las reflexiones permitidas para la estructura nuclear.

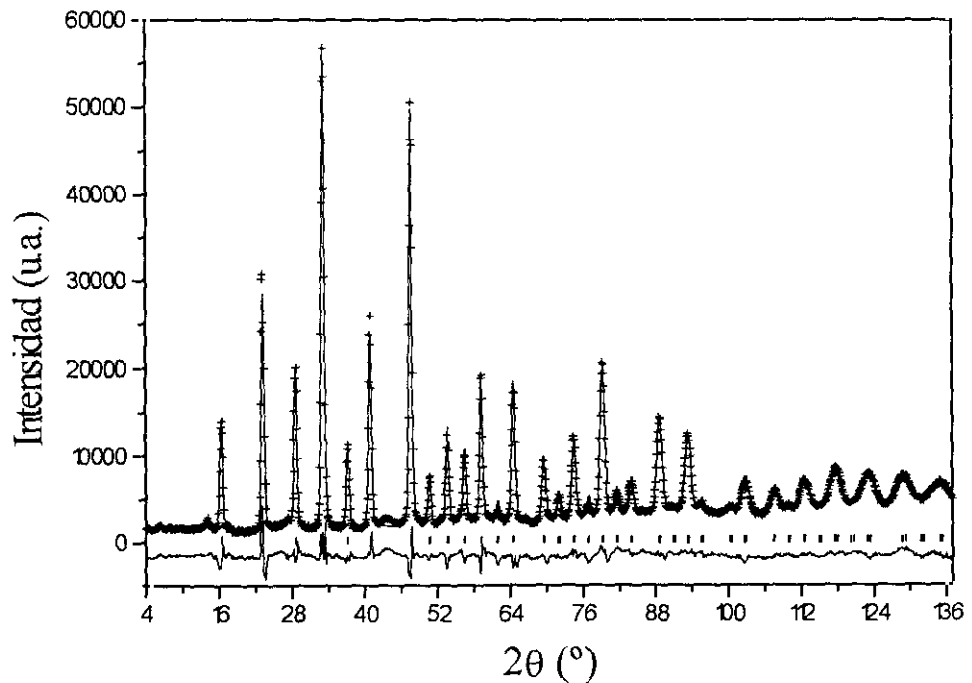


FIGURA V.3.13. Diagramas de difracción de neutrones calculado, observado y diferencia para la muestra LBCF-AT ($LaBaCuFeO_{5.29}$) a 115 K. Las líneas verticales indican las reflexiones permitidas para la estructura nuclear.

Como ya se ha comentado en el apartado V.3.2.3., los diagramas de difracción de neutrones no presentan extinciones sistemáticas por lo que son posibles ocho grupos espaciales. De ellos siguiendo los criterios habituales se elegirían los que presentan mayor simetría: P4mm y P4/mmm, siendo éste último centrosimétrico. En la tabla V.3.7. se recogen las distintas posiciones que ocuparían los átomos pertenecientes a estas fases en ambos grupos espaciales.

TABLA V.3.7. Posiciones atómicas para las fases $LaBaCuFeO_{5+\delta}$ en los grupos espaciales P4/mmm y P4mm [35].

Átomo	P4/mmm			P4mm		
	x	y	z	x	y	z
La/Ba	1a	0	0	0	0	$z \sim 0$
Cu/Fe	1d	1/2	1/2	1/2	1/2	$z \sim 1/2$
O(1)	1c	1/2	1/2	1/2	1/2	$z \sim 0$
O(2)	2e	1/2	0	1/2	0	$z \sim 1/2$

Con ambos grupos espaciales se obtienen parámetros de bondad del ajuste similares. Los valores obtenidos al utilizar el grupo espacial P4mm son ligeramente mejores debido al mayor número de parámetros refinados. En la estructura con simetría P4/mmm, los planos MO_2 serían “perfectamente planos” (ángulos M-O-M de 180°) (figura V.3.15.). La existencia de planos “perfectos” estaría en desacuerdo con la tendencia de los iones Fe^{3+} a situarse hacia el interior de la pirámide de base cuadrada (apartado II.3.4.1.1.). Más aún, aunque el cobre tiende a situarse más cerca del plano formado por los oxígenos, en pocos compuestos aparecen capas CuO_2 perfectamente planas [36,37], una de éstos es $Ca_{0.86}Sr_{0.14}CuO_2$ [38]. Por todo esto se consideró que las fases $LaBaCuFeO_{5+\delta}$ están mejor descritas por un modelo estructural de simetría P4mm. En la tabla V.3.8. se recogen las coordenadas atómicas, los parámetros reticulares, los factores térmicos isotrópicos así como los índices de acuerdo obtenidos en los ajustes de los datos de difracción de neutrones de los compuestos $LaBaCuFeO_{5.14}$ y $LaBaCuFeO_{5.29}$ a 180 K y 115 K con este modelo estructural. Cuando se intentó refinar la ocupación del oxígeno O(2) se obtuvieron valores superiores a la multiplicidad del sitio cristalográfico, por lo que se asumió la ocupación completa. Por ello, en la estructura de estos compuestos se conservan los planos MO_2 que también aparecen en la familia $LnBaCuFeO_{5+\delta}$ ($Ln =$ lantánido).

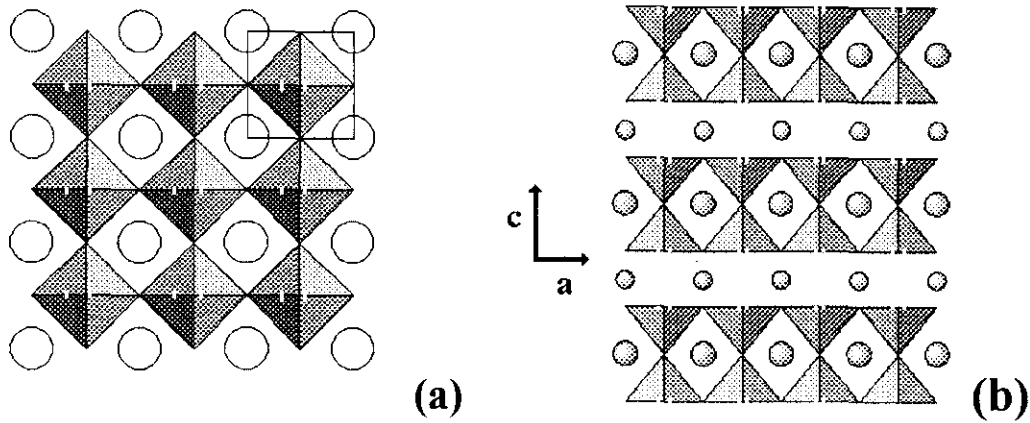


FIGURA V.3.14. Proyección de la estructura de la perovskita (a) y de las fases $LnBaCuFeO_{5+\delta}$ ($Ln = Y, Pr$) (b) en el plano a - c .

TABLA V.3.8. Parámetros cristalográficos refinados a partir de los datos de difracción de neutrones a 115 y 180 K y factores de acuerdo para las muestras LBCF-AR y LBCF-AT.

Muestra		LFCB-AT ($LaBaCuFeO_{5.29}$)		LBCF-AR ($LaBaCuFeO_{5.14}$)	
Temperatura (K)		180	115	180	115
a (Å)		3.8604(8)	3.8588(7)	3.864(1)	3.859(1)
c (Å)		3.849(1)	3.847(1)	3.861(1)	3.862(2)
V (Å ³)		57.36(4)	57.28(4)	56.64(4)	57.51(6)
Ba/La	B (Å ²)	0.66(4)	0.67(4)	0.77(4)	0.73(4)
Fe/Cu	B (Å ²)	0.49(4)	0.44(4)	0.58(5)	0.61(5)
	z	0.495(3)	0.494(3)	0.493(3)	0.493(3)
O(1)	B (Å ²)	1.91(6)	1.82(6)	2.04(8)	2.06(8)
	occup.	0.42(2)	0.40(2)	0.18(2)	0.15(2)
O(2)	B (Å ²)	1.91(6)	1.82(6)	2.04(8)	2.06(8)
	z	0.537(3)	0.536(3)	0.543(3)	0.539(4)
R_{exp}		0.0137	0.0137	0.0142	0.0141
R_p		0.0597	0.0596	0.0659	0.0651
R_{wp}		0.0811	0.0799	0.0870	0.0875
R_B		0.0494	0.0645	0.0782	0.0794
R_f		0.0494	0.0472	0.0555	0.0547
χ^2		33.9	34.2	37.3	38.5

Grupo espacial $P4mm$; La/Ba en 1a (0,0,0), Fe/Cu en 1b (1/2, 1/2, z), O(1) en 1b (1/2, 1/2, 0) y O(2) en 2c (1/2, 0, z). El La/Ba y el O(1) ocupan la posición 1a al 50%, mientras que la del Cu/Fe y del O(2) está ocupada completamente. En las dos primeras cada pareja de cationes está repartida al 50%.

Se han realizados refinamientos empleando el grupo espacial P4/m que presenta la perousquita tetragonal $LaCuO_{2.95}$ [39]. Este grupo espacial permite mover las posiciones de los oxígenos situados en el plano basal del cobre. No obstante, los ajustes son claramente peores que los realizados con cualquiera de los otros dos modelos previamente descritos.

En la tabla V.3.9. se recogen las distancias metal-oxígeno más significativas en estos materiales a 180 K. El entorno cuboctaédrico del catión A (La/Ba) de la perousquita se encuentra bastante distorsionado. Por su parte el entorno de los metales 3d, considerando la mayor coordinación posible, es similar al encontrado en la fase $PrBaCuFeO_{5.22(2)}$ (apartado IV.3.4.1.1.), con cuatro distancias $M-O_{\text{basal}}$ iguales e intermedias entre las dos distancias $M-O_{\text{apical}}$. Existen cuatro posibles entornos de coordinación para los cationes 3d en función del número de oxígenos a los que se coordine: cuatro como mínimo considerando la ocupación total del sitio O(2), y seis máximo. Teniendo en cuenta la cristalquímica de los iones hierro y cobre, los entornos más probables serían tres para el cobre: octaedro, pirámide y planocuadrado, y dos para el hierro: octaedro y pirámide. Como ya se comentó en el apartado IV.3.4.1.1. no hemos encontrado en la bibliografía ningún compuesto en el que el hierro adopte coordinación planocuadrada. En ningún caso los entornos de coordinación de pirámide cuadrada u octaédricos serían regulares.

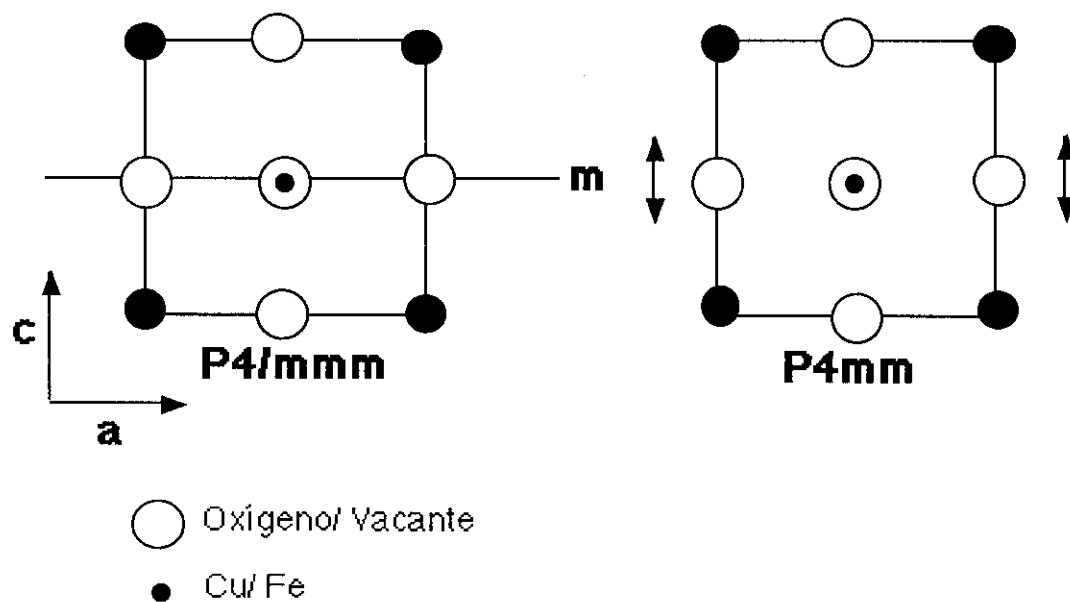


FIGURA V.3.15. Esquemas de la estructura de las fases $LaBaCuFeO_{5+\delta}$ en el G.E. P4/mmm y en el grupo espacial P4mm.

TABLA V.3.9. Distancias metal-oxígeno a 180K para las muestras LBCF-AT y LBCF-AR .

LaBaCuFeO _{5.290(9)}	
La/Ba-O(1) 2.7297(4)x n	Fe/Cu-O(1) 1.905(12)x 1*
La/Ba-O(2) 2.827(9)x4	Fe/Cu-O(2) 1.937(1)x4
La/Ba-O(2) 2.628(9)x4	Fe/Cu-O(3) 1.944(12)x 1*
ic = 8+n	ic = 6 *
LaBaCuFeO _{5.140(4)}	
La/Ba-O(1) 2.7321(6)x n	Fe/Cu-O(1) 1.904(13)x 1*
La/Ba-O(2) 2.850(10)x4	Fe/Cu-O(2) 1.941(1)x4
La/Ba-O(2) 2.617(9)x4	Fe/Cu-O(3) 1.957(13)x 1*
ic = 8+n	ic = 6 *

n puede variar de 1 a 4; * se indican los valores para la máxima coordinación que en estas fases puede adoptar el metal 3d.

A partir de los datos de difracción de neutrones se obtiene un promedio de todos los entornos catiónicos de las fases $LaBaCuFeO_{5+\delta}$, debido al desorden de los cationes y del oxígeno existente en estos compuestos. Para completar el estudio estructural se recurrió a otras técnicas que aporten información tanto a nivel local como de la microestructura de estos materiales.

V.3.4.1.2. Difracción de electrones y microscopía electrónica.

El estudio microestructural de las muestras LBCF-AT y LBCF-AR se ha realizado mediante difracción de electrones y microscopía electrónica. En la figura V.3.16. se representa el diagrama de difracción de electrones de la fase $LaBaCuFeO_{5.290(9)}$ tomado a lo largo de un eje de zona principal. Debido a la similitud de los parámetros a y c , mediante difracción de electrones no se pueden distinguir a que eje de zona principal corresponden los diagramas. Los máximos de difracción más intensos corresponden a una celdilla pseudocubica de parámetro $a \approx a_p$. Se observan reflexiones adicionales a lo largo de una de las direcciones principales. Estos máximos corresponden a una modulación inconmensurable de vector de modulación $q = 2.8$. Diagramas similares se ha observado para la muestra reducida $LaBaCuFeO_{5.14}$. En otros diagramas de difracción obtenidos también en ejes de zona principales y para ambas muestras se observa el alargamiento de los máximos adicionales de difracción (que se solapan en uno solo), lo que indica la

existencia de cierto orden a corto alcance en estos materiales a lo largo de una de las direcciones principales (figura V.3.17.).

Se han observado también numerosos diagramas de difracción en los que existen máximos adicionales a lo largo de dos direcciones principales (figura V.3.18.). Estos diagramas los generan cristales maclados con un ángulo de macla de 90° como se muestra en la imagen de microscopía electrónica (figura V.3.19.). Como ya se ha comentado en el apartado V.3.4.1.1., en los diagramas de difracción de neutrones de estas muestras se observan unas bandas que se corresponden con el ordenamiento inconmensurable detectado en los diagramas de difracción de electrones. En la figura V.3.20. se ilustra la correspondencia entre los máximos de difracción detectados mediante ambas técnicas para la fase $LaBaCuFeO_{5.290(9)}$. Para la muestra LBCF-AR algunos de estos máximos se solapan con los picos de origen magnético.

Desde el punto de vista microestructural las muestras LBCF-AT y LBCF-AR son similares. El orden inconmensurable a corto alcance que se observa en ambas muestras, tanto por difracción de electrones como por difracción de neutrones, debe ser originado por un orden de oxígenos, asociado a un cierto grado de orden del bario y el lantano debido a su distinto tamaño. Por analogía con la familia de fases $LnBaCuFeO_{5+\delta}$ ($Ln=L$ lantano), donde existe una superestructura de orden dos a lo largo del eje c originada por el ordenamiento del bario y el lantano, se puede proponer un “ordenamiento” del Ba^{2+} y La^{3+} a corto alcance en esta misma dirección $[001]$

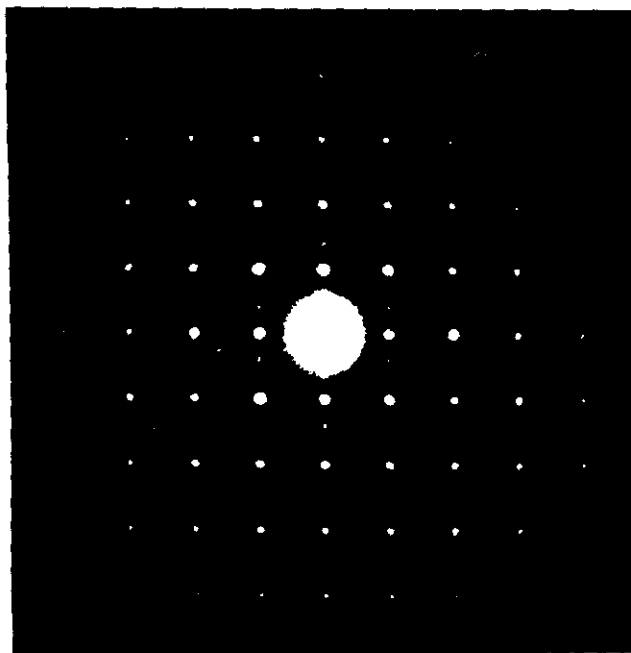


FIGURA V.3.16. Diagrama de difracción de electrones para la fase $LaBaCuFeO_{5.290(9)}$ (LBCF-AT) correspondiente a un eje de zona principal (ver texto).

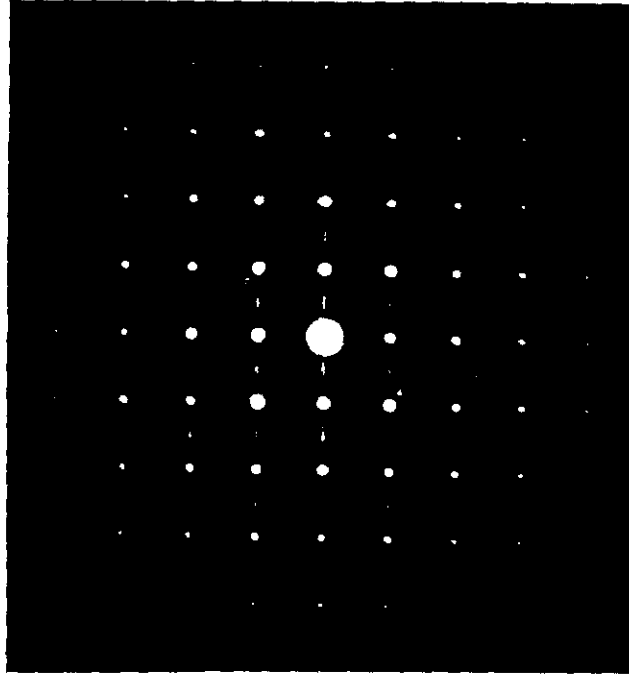


FIGURA V.3.17. Diagrama de difracción de electrones para la fase $LaBaCuFeO_{5.150(4)}$ (LBCF-AR) correspondiente a un eje de zona principal (ver texto).

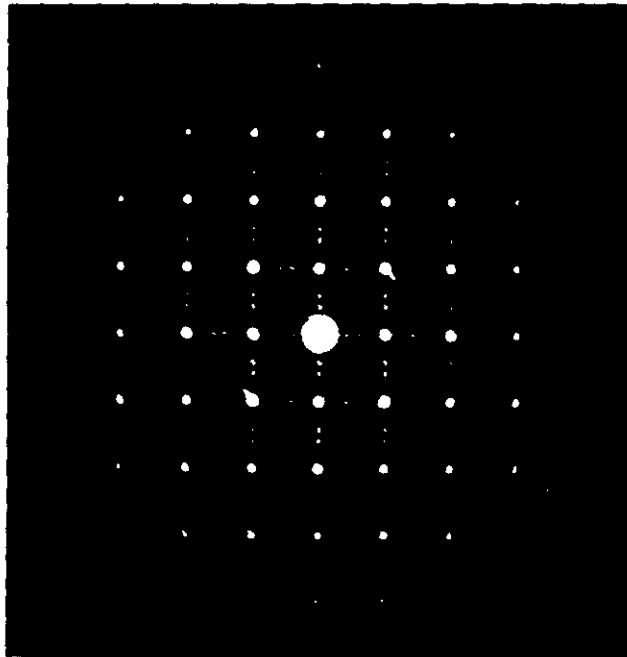


FIGURA V.3.18. Diagrama de difracción de electrones para la fase $LaBaCuFeO_{5.290(9)}$ (LBCF-AT) correspondiente a un eje de zona principal en donde se observan máximos adicionales a lo largo de las dos direcciones principales.



FIGURA V.3.19. Imagen correspondiente al microcristal de la muestra LBCF-AT ($LaBaCuFeO_{5.29}$), en el mismo eje de zona del diagrama de difracción de electrones de la figura V.3.18. en el que se observa la macla de 90° .

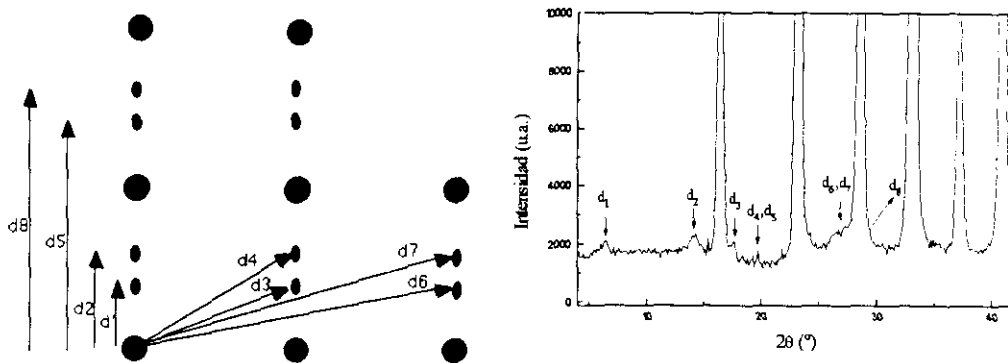


FIGURA V.3.20. Correspondencia entre los máximos adicionales observados en la difracción de neutrones y la difracción de neutrones para la muestra LBCF-AT.

V.3.4.1.3. Espectroscopía Mössbauer.

La espectroscopía Mössbauer aporta información sobre la estructura local y la distribución de vacantes aniónicas permitiendo conocer los distintos entornos de coordinación del hierro. Esta información es difícilmente accesible por otras técnicas. Los espectros Mössbauer recogidos a distintas temperaturas para las muestras LBCF-AR ($LaBaCuFeO_{5.140(4)}$) y LBCF-AT ($LaBaCuFeO_{5.290(9)}$) aparecen en las figuras V.3.21. a la V.3.23. En la tabla V.3.10. se recogen los parámetros obtenidos en los ajustes realizados. Como ocurre para las fases que contienen praseodimio, (apartado IV.3.4.1.3.), la introducción de oxígeno extra cancela el campo magnético en la posición del hierro. Así,

mientras que a temperatura ambiente la muestra LBCF-AT (figura V.3.23.) está desordenada magnéticamente, en el espectro de la fase reducida en argón (LBCF-AR) se observa un sextete magnético con las líneas bastante anchas (figura V.3.24.). Por ello el espectro de la fase paramagnética de la muestra LBCF-AR ($LaBaCuFeO_{5.140(4)}$) se recogió a 773 K (zona paramagnética).

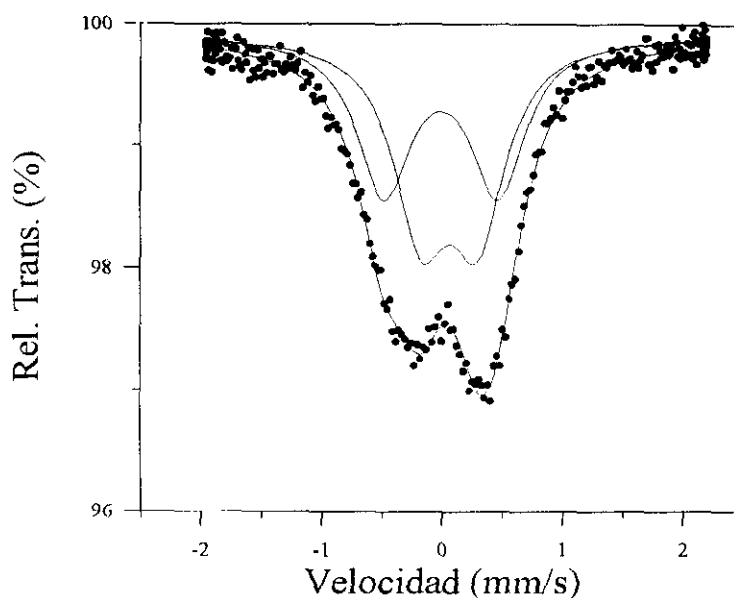


FIGURA V.3.21. Espectro Mössbauer de la fase $LaBaCuFeO_{5.140(4)}$ recogido a temperatura de 773K.

Este espectro (figura V.3.21.) presenta un doblete asimétrico muy ensanchado. Se pueden obtener factores de acuerdo similares con distintas hipótesis. Si el ajuste se realiza con tres señales, los valores de desplazamiento isomérico (IS) obtenidos corresponderían a Fe^{3+} . No obstante, a temperatura ambiente, los desplazamientos isoméricos adoptarían valores mayores que los observados para las fases de ytrio y praseodimio. Por lo tanto, se consideró la posibilidad de tener sólo dos componentes en el espectro. Ambas señales corresponden a Fe^{3+} en alto espín con valores de desdoblamiento cuadrupolar superiores a los obtenidos para la señal correspondiente al entorno de coordinación de pirámide cuadrada poco distorsionada característico de esta familia de fases. El desorden tanto catiónico (de bario y lantano) como aniónico presente en estos compuestos, influye más en los valores que se obtienen del momento cuadrupolar que en los valores de desplazamiento isomérico (el entorno de coordinación sólo afecta al IS a través del efecto que ejerce en el grado de penetración de los electrones s en el núcleo del hierro) [40, 41]. Por lo tanto, se puede considerar que en esta fase debido al desorden estructural, los entornos catiónicos van a estar más distorsionados y los correspondientes valores de desdoblamiento cuadrupolar van a ser mayores que los obtenidos para las fases $YBaCuFeO_5$ y $PrBaCuFeO_{5+\delta}$.

TABLA V.3.9. Valores de desdoblamiento cuadrupolar, desplazamiento isomérico, anchura a media altura $\Gamma/2$ en mm/s y campos magnéticos obtenidos en los ajustes realizados de los distintos espectros para las fases $LaBaCuFeO_{5.14}$ (LBCF-AR) y $LaBaCuFeO_{5.29(9)}$ (LBCF-AT).

Muestra LBCF-AR		LaBaCuFeO _{5.14}				
Temperatura(K)	Subespectro	IS	$\Delta Q/\epsilon$ *	$\Gamma/2$	H (T)	%
773	1	0.058(8)	0.47(2)	0.17(1)		56
	2	-0.012(5)	0.96(1)	0.19(2)		44
77	1	0.419	0.02(4)	0.42(2)	53.7(2)	56
	2	0.45(3)	-0.16(6)	0.2	50.7(3)	44
Muestra LBCF-AT		LaBaCuFeO _{5.29(2)}				
Temperatura(K)	Subespectro	IS	$\Delta Q/\epsilon$ *	$\Gamma/2$	H	%
RT	1	0.276(5)	0.48(7)	0.20(2)		44
	2	0.177(5)	1.09(3)	0.17		24
	3	0.014(9)	0.43(3)	0.17		30

* $\Delta Q=(1/2)e^2qQ$ en la zona paramagnética y $\Delta Q=(1/4)e^2qQ(3\cos^3\theta-1)$ para la zona magnética.

Los valores de desdoblamiento cuadrupolar de la muestra LBCF-AR (tabla V.3.10.) están de acuerdo con la existencia de dos entornos de hierro distorsionados, uno en bastante menor grado que el otro. La población de ambas posiciones sería aproximadamente del 50%. Si se considera que en la estructura hay bario y lantano distribuidos al azar (si se obvia el orden inconmensurable de corto alcance detectado por otras técnicas), existirá un 25% de iones hierro rodeados mayoritariamente por lantano en su segunda esfera de coordinación, otro 25% estarían coordinados a iones bario y por último un 50% tendría tanto Ba^{2+} como La^{3+} en sus entornos más próximos. Estos cationes, aunque no son los primeros vecinos, si condicionan la disposición de los oxígenos. Debido a que el tamaño de ambos iones es bastante distinto (el radio iónico del La^{3+} es menor que el del Ba^{2+}), se puede considerar que los iones hierro que se rodeen de ambos, tendrán un entorno de coordinación mas distorsionado que los que tengan una segunda esfera de coordinación mas uniforme. De esta forma se puede asignar la señal 1 ($\Delta Q=0.47(2)$ mm/s) a los Fe^{3+} coordinados mayoritariamente a Ba^{2+} o a La^{3+} (50%) y la señal 2 ($\Delta Q=0.96(1)$ mm/s) al 50% de iones hierro que se rodea de ambos cationes en distintas proporciones. La anchura de la líneas observadas es mayor en el caso del componente 2, lo que apoya la hipótesis de que el Fe^{3+} del subespectro 1 se encuentra en un entorno cristalográfico más regular que el hierro correspondiente a la señal 2. El reparto de bario y lantano en torno al Fe^{3+} (señal 2) daría lugar a un ligero ensanchamiento

de las líneas. Esta segunda señal podría ajustarse a una distribución de cuadrupolos que tuviera en cuenta las ligeras variaciones en el entorno de coordinación del hierro.

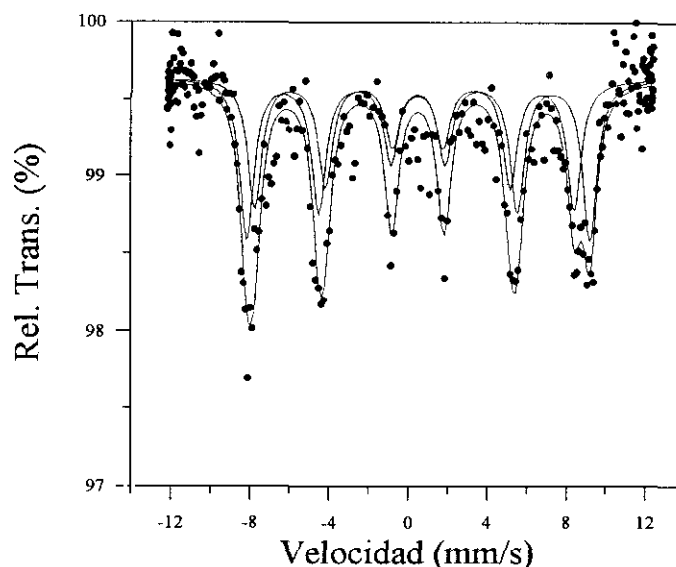


FIGURA V.3.22. Espectro Mössbauer de la fase $LaBaCuFeO_{5.140(4)}$ (LBCF-AR) recogido a 77K.

En el espectro de la muestra LBCF-AR recogido a 77 K (figura V.3.22.) se observa una interacción magnética hiperfina. El ajuste se ha realizado considerando dos sextetes magnéticos. Los valores obtenidos para los campos magnéticos hiperfinos están en buen acuerdo con los encontrados en esta familia de fases (ver apartados II.3.4.1.3.; III.3.4.1.3. y IV.3.4.1.3.) y corresponden a Fe^{3+} en alto espín para ambas señales [40]. La baja resolución del espectro es debida a la alta absorción que presentan el La^{3+} y el Ba^{2+} . Los valores de IS observados se corresponden con la variación esperada considerado el efecto Doppler de segundo orden [41].

En el espectro Mössbauer de la fase $LaBaCuFeO_{5.29}$ (LBCF-AT) a temperatura ambiente (figura V.3.23.) aparece un doblete muy ensanchado y asimétrico con las intensidades invertidas respecto al espectro de la muestra LBCF-AR. El espectro se ajusta con tres señales, dos de ellas con desplazamientos isoméricos característicos de Fe^{3+} , y una tercera con un IS casi nulo que se podría asignar a un estado de oxidación de hierro superior a +3 (tabla V.3.10). Las dos primeras componentes ya se habían observado en el compuesto preparado en argón (LBCF-AR) y la tercera correspondería a la introducción de oxígeno extra en la estructura. Los valores de desdoblamiento cuadrupolar para los subespectro 1 y 2 son ligeramente mayores que los que presenta el Fe^{3+} en la fase $LaBaCuFeO_{5.14}$ pero esto puede ser debido al mayor desorden aniónico existente en el compuesto $LaBaCuFeO_{5.29}$ lo que también influiría en la mayor anchura que presentan las líneas. Al tercer componente le corresponde un valor de cuadrupolo que indica que el

hierro con estado de oxidación superior a tres está en un entorno bastante distorsionado. El valor de desdoblamiento cuadrupolar es menor que el observado para la señal correspondiente en la muestra PRBCF-AI (apartado IV.3.4.1.3.). L.Er-Rakho y col [11], en una muestra con similar estequiometría ($LaBaCuFeO_{5.33}$) aunque preparada en diferentes condiciones de síntesis, observan también tres señales en el espectro Mössbauer pero con distintos parámetros. Dos de ellos correspondientes a Fe^{3+} en alto espín con desplazamientos isoméricos similares (0.273 y 0.258 mm/s) y desdoblamientos cuadrupolares 0.383 y 0.771, asignables ambas a entornos octaédricos de Fe^{3+} con distintos grados de distorsión. La tercera contribución con un valor de IS negativo la asignan estos autores a Fe^{4+} en coordinación octaédrica.

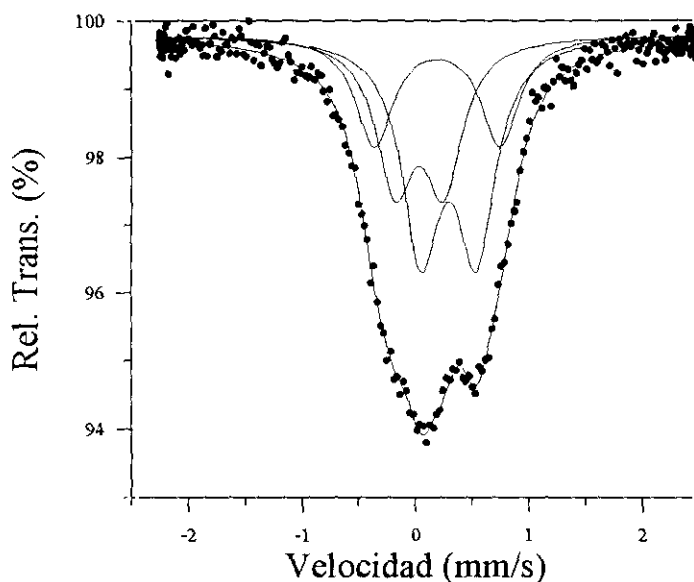


FIGURA V.3.23. Espectro Mössbauer de la fase $LaBaCuFeO_{5.290(9)}$ (LBCF-AT) recogido a temperatura ambiente.

Combinando los datos obtenidos mediante espectroscopía Mössbauer acerca del grado de distorsión de los distintos entornos cristalográficos del hierro y otros datos obtenidos por otras técnicas como la difracción de neutrones se puede intentar atribuir los poliedros de coordinación de los iones 3d. En el espectro de la muestra LBCF-AR con un contenido de oxígeno próximo a cinco átomos por fórmula ya se observan las dos señales de Fe^{3+} con desdoblamientos cuadrupolares similares a las de la muestra con exceso de oxígeno, LBCF-AT. Si se asignan ambas señales a entornos de coordinación octaédricos distorsionados el Cu^{2+} , considerando la estequiometría de la muestra $LaBaCuFeO_{5.14}$, debería adoptar un índice de coordinación IV (plano cuadrado ó tetraedro). Como ya se ha comentado en el apartado V.3.4.1.1. los resultados de difracción de neutrones ponen la existencia de los planos MO_2 , por lo que quedaría descartada la existencia de Cu^{2+} en

coordinación tetraédrica. El Cu^{2+} se encuentra en coordinación plana cuadrada en algunos compuestos [36-38], aunque parece poco probable que casi todo el cobre adopte esta coordinación. También existe la posibilidad de que el cobre y el hierro se encuentren en coordinación de pirámide de base cuadrada, como ocurre en las fases $LnBaCuFeO_5$. En este caso existirían dos pirámides en la fase reducida, con diferente grado de distorsión dependiendo de la segunda esfera de coordinación. No obstante con los datos disponibles no se puede asegurar cual de las dos hipótesis es la correcta, y se deberían realizar algunos experimentos que nos aportaran información sobre los entornos de coordinación del cobre. La introducción de oxígeno extra daría lugar a un aumento del estado de oxidación de parte del hierro y el cobre. En la muestra $LaBaCuFeO_{5.29(1)}$ se seguirían manteniendo los dos entornos de Fe^{3+} equivalentes a los observados en la fase reducida. La tercera señal en este compuesto correspondería a hierro en un estado de oxidación superior a +3, que podría encontrarse, en un entorno octaédrico distorsionado. Las diferencias existentes entre la muestra estudiada por L-Er Rakho y col. [11] y la fase $LaBaCuFeO_{5.29}$ puede deberse tanto al diferente contenido en oxígeno como a las distintas condiciones de síntesis del material.

El espectro recogido a 77 K de la fase $LaBaCuFeO_{5.29}$ (figura V.3.25.) muestra un señal anchísima magnéticamente desdoblada similar a la que observan Pissas y col. [42] en el compuesto $PrBaCuFeO_{5.5}$. El espectro no se puede ajustar considerando tres señales al igual que a mayor temperatura debido a la gran anchura y poca definición .

La transición de fase desde la zona paramagnética a la magnética en los espectros Mössbauer de los compuestos $LaBaCuFeO_{5+\delta}$ va asociada a fenómenos de relajación anómalos similares a los observados para las fases $PrBaCuFeO_5$ y $PrBaCuFeO_{5.22(2)}$ (apartado IV.3.4.1.3.). En el caso de la muestra LBCF-AR ($LaBaCuFeO_{5.140(4)}$) (figura V.3.24.) se empiezan a detectar estas anomalías en los espectros recogidos en torno a 573 K, donde aparece una señal paramagnética ensanchada que no se puede asociar a ninguna de las señales 1 y 2 que aparecían en la zona paramagnética. El ensanchamiento de las líneas se observa en los espectros en un amplio rango de temperatura. Estos fenómenos se originan en las muestras reducidas LBCF-AR, PRBCF-AR y en el arquetipo de la familia $YBaCuFeO_5$ [43] por una distribución no uniforme de los iones magnéticos presentes en estas fases. En el caso del compuesto $LaBaCuFeO_{5.14}$ los fenómenos de relajación se acentúan debido al desorden estructural. Así pues, la distribución de entornos magnéticos, da lugar a una distribución de tiempos de relajación.

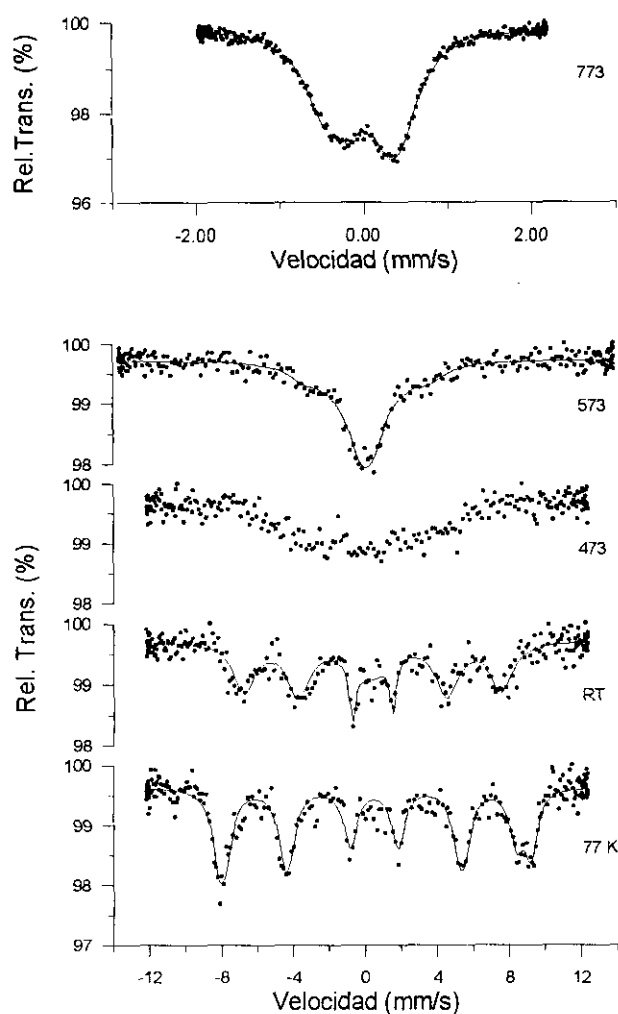


FIGURA V.3.24. Espectros recogidos a distintas temperaturas para la muestra LBCF-AR.

En la muestra LBCF-AT, (figura V.3.25.) con mayor contenido de oxígeno los fenómenos de relajación están asociados a la aparición de interacciones magnéticas que compiten entre sí (ferromagnéticas y antiferromagnéticas) que frustran el orden magnético, y que en el caso de la muestra reducida se dan en menor grado, ya que no impiden que se ordene magnéticamente a temperaturas superiores a la ambiente. Un comportamiento similar se observa en la fase $PrBaCuFeO_{5.22(2)}$ (apartado IV.3.4.1.3.). Estas anomalías aparecen en torno a 123 K, temperatura próxima a la que la susceptibilidad deja de seguir una ley de Curie-Weiss. A 77 K, como ya se ha comentado anteriormente, se observa una señal muy ancha, coexistiendo fase magnética y fase paramagnética. En este compuesto debido a la existencia de interacciones magnéticas competitivas aparecen *clusters* magnéticos que dan lugar a una distribución de tiempos de relajación en un amplio rango de temperaturas. El comportamiento magnético, desde el punto de vista de la espectroscopia Mössbauer, de las fases $LaBaCuFeO_{5+\delta}$ es similar al observado en los

compuestos $PrBaCuFeO_{5+\delta}$, estando fuertemente influenciado por el contenido de oxígeno y la distribución de los cationes 3d, lo que origina en todo los $LaBaCuFeO_{5+\delta}$ comportamiento magnético bastante complejo asociado a fenómenos de relajación.

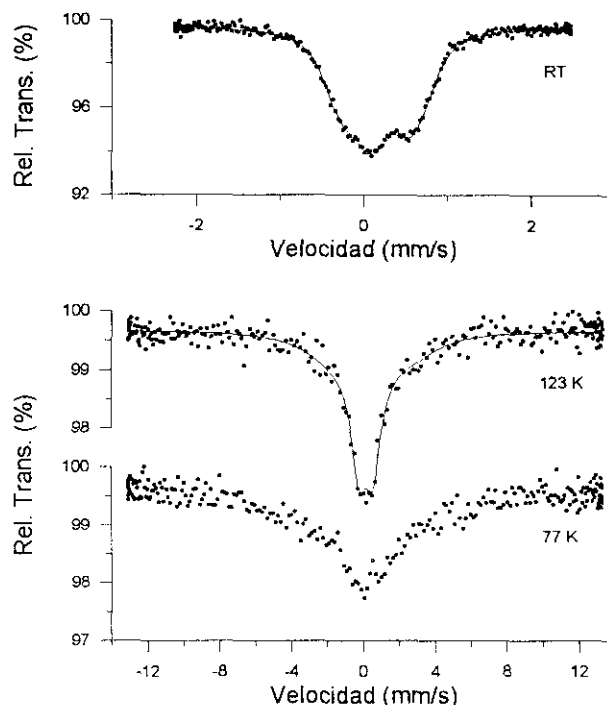


FIGURA V.3.25. Espectros recogidos a distintas temperaturas para la muestra LBCF-AT.

V.3.4.2. Estructura magnética de la fase $LaBaCuFeO_{5.14}$.

En las fases $LaBaCuFeO_{5+\delta}$, al igual que lo que sucedía en las análogas con praseodimio, la introducción de oxígeno extra reduce la temperatura de ordenamiento magnético o lo suprime.

En los diagramas de difracción de neutrones de la fase $LaBaCuFeO_{5.14}$ (muestra LBCF-AR) aparecen reflexiones bien definidas de origen magnético tanto a 180 K como a 115 K (figuras V.3.26. y V.3.27.). Esto está de acuerdo con lo observado mediante las medidas de susceptibilidad magnética y espectroscopía Mössbauer: este compuesto está ordenado magnéticamente a temperatura ambiente. Algunas de estas reflexiones solapan con las bandas producidas por el orden incommensurable detectado por difracción de electrones (apartado V.3.4.1.2.). No obstante, la forma y anchura de ambos tipos de reflexiones son distintas como se puede observar en la figura V.3.28. que muestra la zona comprendida entre $4 < 2\theta < 20$ del diagrama de difracción de las fases $LaBaCuFeO_{5.14}$

(LBCF-AR) y $LaBaCuFeO_{5.29}$ (LBCF-AT). Se puede descartar que los máximos que aparecen en este último compuesto tengan origen magnético, debido a que a la temperatura de 180 K ni en los espectros Mössbauer ni en las medidas de susceptibilidad se observa ninguna evidencia de interacciones magnéticas.

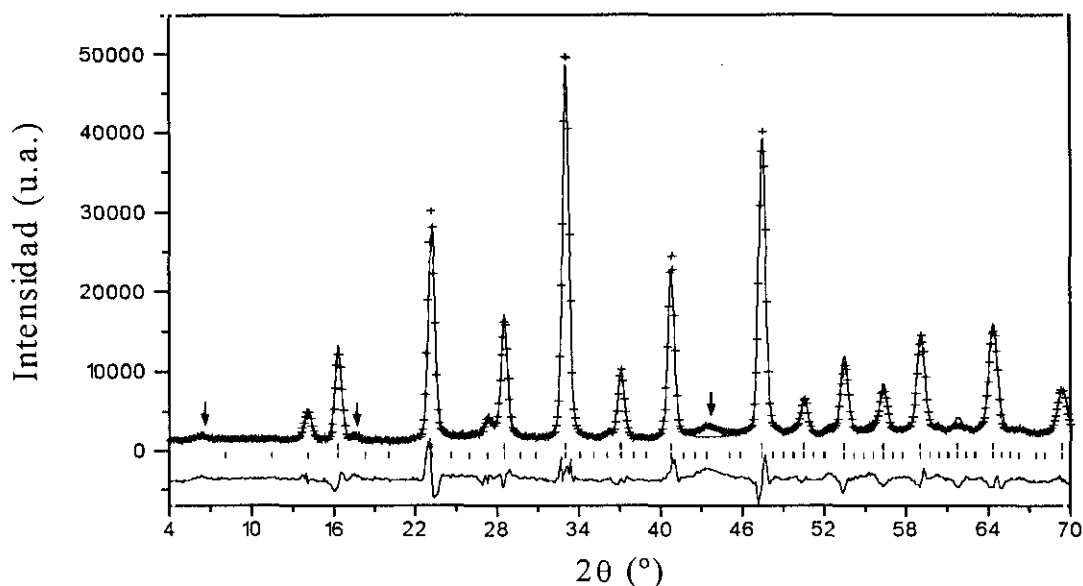


FIGURA V.3.26. Diagramas de difracción de neutrones calculado, observado y diferencia para la muestra LBCF-AR a 180 K. Las líneas verticales indican las reflexiones permitidas para la estructura nuclear (superiores) y la magnética (inferiores). Las flechas señalan las reflexiones que corresponden al ordenamiento incommensurable.

Todas las reflexiones de origen magnético pueden interpretarse con una celdilla $\mathbf{a}_m = \sqrt{2} \mathbf{a}_n$, y $\mathbf{c}_m = 2\mathbf{c}_n$ donde \mathbf{a}_n , y \mathbf{c}_n son los parámetros de la celdilla unidad cristalográfica. El vector de propagación correspondiente a esta estructura magnética es $\mathbf{k} = [1/2, 1/2, 1/2]$. Debido a que en el diagrama de difracción de neutrones sólo aparecen reflexiones con $h_m + k_m$ y l_m impares, los momentos magnéticos de los iones cobre o hierro separados por $(a_m + b_m)/2$ ó $c_m/2$ son antiparalelos. La estructura magnética en este compuesto consistiría en planos de hierro y cobre ordenados antiferromagnéticamente con una secuencia a lo largo del eje c [+]. Dentro de una capa MO_2 los iones hierro y cobre están ordenados antiferromagnéticamente a una distancia a_p y ferromagnéticamente a una distancia $a_p\sqrt{2}$. Un esquema de este modelo se representa en la figura V.3.29. Por lo tanto, los refinamientos de la estructura magnética en esta fase se reducen a determinar el módulo y dirección del momento magnético del ion cobre ó hierro situado en la celdilla unidad.

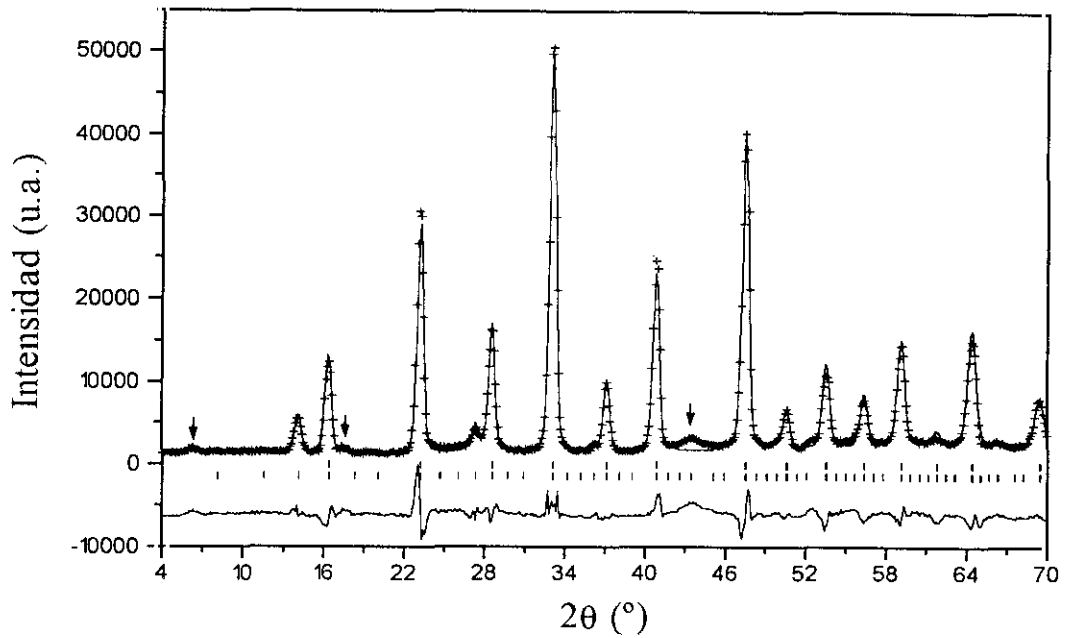


FIGURA V.3.27. Diagramas de difracción de neutrones calculado, observado y diferencia para la muestra LBCF-AR a 115 K. Las líneas verticales indican las reflexiones permitidas para la estructura nuclear (superiores) y la magnética (inferiores). Las flechas señalan las reflexiones que corresponden al ordenamiento incommensurable.

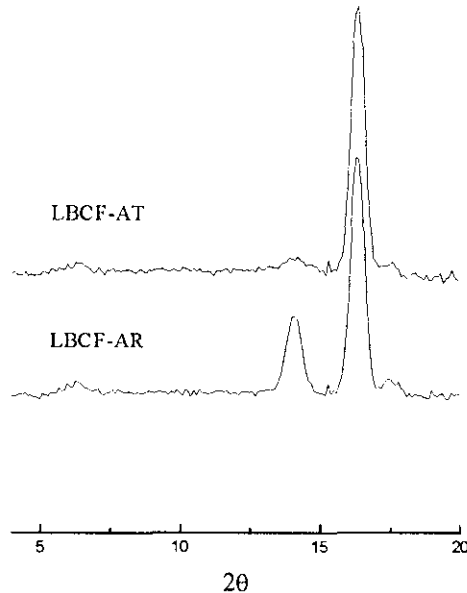


FIGURA V.3.28. Diagramas de difracción de neutrones en la zona comprendida entre $4 < 2\theta < 45$ para las muestras LBCF-AR y LBCF-AT. Los picos mejor definidos y más estrechos corresponden a máximos de Bragg de la estructura nuclear o magnética mientras que los máximos débiles y anchos se deben al ordenamiento incommensurable y de corto alcance.

Los refinamientos magnéticos se han realizado con el factor de forma magnético del Fe^{3+} . El mejor ajuste de los datos obtenidos a 180 K conduce a un momento magnético $\mu=1.68(7)$ MB. Debido a la pseudosimetría cubica de la fase a partir de datos de

difracción en polvo no se puede determinar la dirección del momento magnético. El ajuste del diagrama de difracción de neutrones obtenido a 115 K conduce a un momento magnético de 1.71(6) MB. En las figuras V.3.26. y V.3.27. se muestran los diagrama de difracción de neutrones observado y calculado para la fase $LaBaCuFeO_{5.14}$ a 180 K y a 115 K. En esta fase como en los compuestos anteriormente estudiados ($LnBaCuFeO_5$; $Ln=Pr, Y$) los momentos magnético situados en las capas de pirámides cuadradas están ordenados antiferromagnéticamente. La única diferencia entre las distintas estructuras magnéticas que presentan estos compuestos es la secuencia que presentan esta capas a lo largo del eje c.

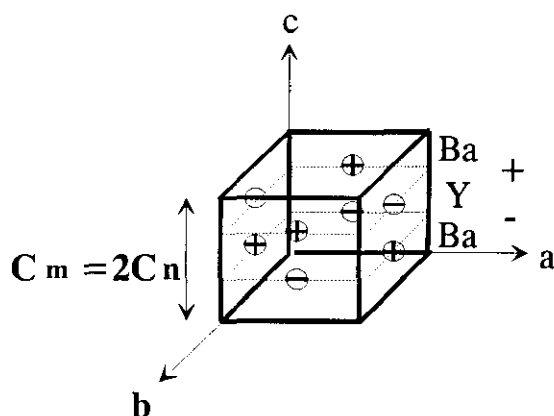


FIGURA V.3.29. Esquema de la estructura magnética de la fase $LaBaCuFeO_{5.140(4)}$.

En las estructuras magnéticas donde el parámetro c cristalográfico coincide con el c magnético [45, 46 y apartado IV.3.4.2.] los momentos son perpendiculares al eje c, mientras que en los otros casos la dirección de los momentos magnéticos esta fuera del plano a-b [47, apartado II.3.4.2., IV.3.4.2.]. Barbey y col. [44] han relacionado la orientación de los momentos magnéticos con la geometría de las pirámides MO_5 . Un entorno piramidal regular favorece que la dirección de los espines se encuentre en el plano a-b, mientras que los espines de los cationes situados en una pirámide elongada en la dirección $[001]$ tienden a alinearse en esta dirección. Las pirámides de la fase $PrBaCuFeO_5$ son más regulares que las del $YBaCuFeO_5$ y en el modelo magnético correspondiente al vector de propagación $k_2 = [1/2, 1/2, 0]$ para la fase de praseodimio los momentos magnéticos son perpendiculares al eje c. Los momentos magnéticos para la fase $LaBaCuFeO_{5.14}$, según lo expuesto anteriormente, se alinearían perpendicularmente al eje c. No obstante, existen otros factores como el desorden del oxígeno en las fases de lantano o el oxígeno situado en la posición $(1/2, 1/2, 1/2)$ en la fase de praseodimio, así como el procesado del material que deben tener igual o mayor influencia en el acoplamiento magnético de las capas MO_2 a lo largo del eje c.

Se puede concluir que, aunque estructuralmente las fases $LaBaCuFeO_{5+\delta}$ y $LnBaCuFeO_{5+\delta}$ ($Ln = Y, Pr$) son diferentes, su comportamiento magnético es similar. La presencia de oxígeno extra en todos estos compuestos suprime el ordenamiento magnético tridimensional existente en las muestras reducidas. Las estructuras magnéticas que presentan todas estas fases están relacionadas, todas poseen planos MO_2 antiferromagnéticamente ordenados, diferenciándose en la secuencia de ordenamiento a lo largo del eje c .

V.4. RECAPITULACIÓN.

La disolución sólida $La_{1-x}Ba_{1+x}CuFeO_{5+\delta}$ ($0 < x < 2$) desde el punto de vista estructural es bastante diferente de la familia de fases $LnBaCuFeO_{5+\delta}$ donde Ln es un lantánido de menor tamaño que el catión La^{3+} . En estos últimos se produce un orden en la subred de los cationes A (Ln^{3+} y Ba^{2+}) que origina una superestructura de orden dos en la dirección $[001]$, mientras que en los compuestos con lantano no se observa este orden.

Las fases sintetizadas a baja temperatura (1123 K) son de simetría cúbica, mientras que las preparadas a 1273 K son de simetría tetragonal con parámetros de red $a = a_p$ y $c < a_p$ y grupo espacial $P4mm$. Esta simetría se atribuye a un orden de las vacantes catiónicas.

En las fases $LaBaCuFeO_{5+\delta}$ se observa tanto por difracción de electrones como de neutrones un orden adicional (incomensurable) que puede ser debido a un ordenamiento de los oxígenos producidos por un cierto grado de orden entre el La^{3+} y Ba^{2+} . Los espectros Mössbauer de estos compuestos sugieren que los entornos catiónicos están más distorsionados que los de las fases $PrBaCuFeO_{5+\delta}$ como consecuencia del desorden catiónico existente.

No obstante, el comportamiento eléctrico y magnético de las fases $La_{1-x}Ba_{1+x}CuFeO_{5+\delta}$, es similar al observado en los compuestos $YBaCuFeO_5$ y $PrBaCuFeO_{5+\delta}$ (capítulo II y IV de la presente Memoria).

La resistividad eléctrica se ajusta a un modelo de conducción mixta: a alta temperatura predomina un comportamiento de semiconductor clásico y a bajas una conducción por saltos. Ambos mecanismos de conducción están originados por la presencia de Fe^{4+} y Cu^{3+} en estos materiales, que introducen niveles intermedios de conducción entre la banda de conducción y la banda de valencia.

El comportamiento magnético está gobernado por la presencia de Fe^{4+} y Cu^{3+} que introducen interacciones ferromagnéticas que compiten con las antiferromagnéticas, lo que origina cierto grado de frustramiento en el orden magnético. Por otro lado, la aparición de interacciones magnéticas competitivas junto a la distribución de entornos magnéticos generan la formación de *clusters* magnéticos que origina una distribución anómala de tiempos de relajación en los espectros Mössbauer en un amplio rango de temperaturas.

El material reducido $LaBaCuFeO_{5.140(4)}$ está ordenado antiferromagnéticamente a temperaturas superiores a la ambiente con una celdilla magnética $\mathbf{a}_m=(2)^{1/2}\mathbf{a}_n$, y $\mathbf{c}_m=2\mathbf{c}_n$. En esta fase se sigue observando los planos MO_2 ordenados antiferromagnéticamente característicos de la familia de compuestos $LnBaCuFeO_{5+\delta}$.

V.5. BIBLIOGRAFÍA.

- [1] M.T. Anderson, J.T. Vaughey y K. R. Poeppelmeier, *Chem. Mater.*, **5**, 151 (1993).
- [2] J.T. Vaughey, J.B. Wiley y K.R. Poppelmeier, *Anorg. Allg. Chem.* **598/599**, 327, (1991).
- [3] G. Roth, P. Adelman, R. Knitter, S. Massing, y T.H. Wolf, *J. Phys. I. France*, **99**, 376, (1992).
- [4] J.B. Wiley, m. Sabat, S-J. Hwu, K.R. Poeppelmaier, A. Reller, y T. Williams, *J. Solid State Chem.*, **87**, 250, (1990).
- [5] L. Er-Rakho, C. Michel, P. Lacorre y B. Raveau, *J. Solid State Chem.* **73**, 531, (1988).
- [6] M.R. Palacin, A. Fuertes, N. Casañ-Pastor y P. Gomez-Romero, *Advanced Materials*, **6** n°1, 54, (1994).
- [7] M.J. Pack, A. Gomerzano, y M.T. Weller, *Chem. Mater.*, **9**, 1547, (1997).
- [8] M. Pissas, C. Mitros, G. Kallias, V. Psycharis, A. Simopoulos, A. Kostikas, y D. Niarchos, *Physica C*, **192**, 35, (1992).
- [9] S. Kawasaki, M. Takano, y Y. Takeda, *J. Solid State Chem.*, **121**, 174, (1996).
- [10] L. Er-Rakho, C. Michel, F. Studer y B. Raveau, *J. Phys. Chem. Solids*, **49** n°9, 1101, (1988).
- [11] L. Er-Rakho, C. Michel, F. Studer y B. Raveau, *J. Phys. Chem. Solids*, **48** n°4, 377, (1987).
- [12] R. Genouel, C. Michel, N. Nguyen, F. Studer, M. Hervieu, y B. Raveau, *J. Solid State Chem.*, **119**, 260, (1995).
- [13] Y. Minet, V. Lefranc, N. Nguyen, B. Domengés, A. Maignan, y B. Raveau, *J. Solid State Chem.*, **121**, 158, (1996).

- [14] M.Pissas, V.Psycharis, C.Mitros, G.Kallias, D.Niarchos, A.Koufoudakis y A.Simopoulos, 263, ICMAS-91, (1991).
- [15] M.Pechini, U.S.P.3 321 328/1966.
- [16] "Análisis Químico Cuantitativo", I.M.Kolhoff, E.B.Sandell, E.J.Meehan y S.Bruckenstein, Nigarsa S.A., Buenos Aires, (1969).
- [17] E. García Gonzalez, Tesis Doctoral, Universidad Complutense, Madrid (1993)
- [18] J.Rodriguez Carvajal 'FULLPROF a program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analisis "Abastracs of the Satellite Meeting on powder Diffraction of the XV Congress of the International Union Chrystallography" 127 Tolouse, Francia (1990).
- [19] F.Fernandez, Tesis Doctoral, Universidad Complutense, Madrid (1990).
- [20] S.R.Herrera Apéstigue, Tesina de Lincenciatura, Madrid (1997).
- [21] J.D.Tornero y A.H.Bravo, *Solid State Commun.* **61**, 303, (1987).
- [22] A.Nemudry, P.Rudolf y P.Schöllhorn, *Chem. Mater.* **8**, 2232, (1996).
- [23] R.D.Shannon y C.Prewitt, *Acta Crystallog. B*, **25**, 925, (1969).
- [24] J.B.Goodenough "*Magnetims and the Chemical Bond*" Interscience, New York-London, (1963).
- [25] Y.Guo, J-M.Langlois y W.A.Goddard III, *Science*, **239**, 896, (1988).
- [26] P.D.Battle, S.K.Bollen, y A.V.Powell, *J. Solid State Chem.*, **99**, 267, (1992).
- [27] S.L.Suib y L.E.Iton, *Chem. Mater.*, **6**, 429, (1994).
- [28] P.Adler, *J. Solid State Chem.*, **130**, 129, (1997).
- [29] P.Adler, *J. Solid State Chem.*, **108**, 275, (1994).
- [30] N.Rangavittal, G.N.Subbanna, T.N.Guru Row y C.N.R.Rao, *J. Solid State Chem.* **114**, 95, (1995).
- [31] C.Michel, L.Er-Rakho, M.Hervieu, J.Pannetier, y B.Raveau, *J. Solid State Chem.*, **68**, 143, (1987).
- [33] L.Er-Rakho, C.Michel y B.Raveau, *J. Solid State Chem.*, **73**, 514, (1988).
- [34] R.Genoul, C.Michel, N.Nguyen, M.Hervieu, y B.Raveau, *J. Solid State Chem.*, **115**, 469, (1995).
- [35] O.Nonnereau, A.Casalat, *J. Solid State Chem.*, **23**, 399, (1978).
- [36] "International Tables for X-Ray Crystallography", The International Union of Crystallography, Ed.Kluwer Academic Publisher, Dordrecht/Boston/London(1989).
- [37] M.A.Subramanian, J.Golapalakashnan, C.C.Torardi, T.R.Askew, R.B.Askew, R.B.Flipen, A.W.Sleight, JJ.Lina, S.J.Poon, *Science*, **240**, 495, (1988).
- [38] C.C.Torardi, 485, "*Chemistry of Superconductor Materials*", Ed.A.Vanderah, Noyes Publications, New Yersey, (1991).
- [39] U.Amador, Tesis Doctoral, Universidad Complutense, Madrid (1992).

- [40] J.F. Bringley, B.A. Scott, S.J. La Placa, T.R. McGuire, F. Mehran, M.W. McElfresh y D.E. Cox, *Phys. Rev. B*, **47** n°22, 15269, (1993).
- [41] "Mossbauer Spectroscopy" Greenwood y Gibb, Ed. Chapman y Hall, London (1971).
- [42] N. Menendez, Tesis Doctoral, Universidad Autónoma, Madrid (1995).
- [43] M. Pissas, G. Kallias, V. Psycharis, H. Gamari-Seale, D. Niarchos, A. Simopoulos y R. Sonntang *Phys. Rev. B*, **55** n°1, 397, (1997).
- [44] C. Meyer, F. Hartman-Boutron, Y. Gros, P. Strobel, *Solid State Comm.*, **76**, 163, (1990).
- [45] L. Barbey, N. Nguyen, V. Caignaert, F. Studer, y B. Raveau, *J. Solid State Chem.* **112**, 148, (1994).
- [46] L. Barbey, N. Nguyen, A. Docouret, V. Caignaert, J.M. Grenèche y B. Raveau, *J. Solid State Chem.* **115**, 514, (1995).
- [47] Q. Huang, P. Karen, V.L. Karen, A. Kjekshus, J.W. Lynn, A.D. Mighell, I. Natali Sora, N. Rosov, y A. Santoro, *J. Solid State Chem.* **108**, 80, (1994).

Capitulo VI.

Conclusiones

VI.1. CONCLUSIONES.

A lo largo de la presente Memoria se ha expuesto el trabajo realizado sobre las fases $\text{LnBaCuFeO}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Pr}, \text{La}$). Estos materiales estructuralmente relacionados con las fases superconductoras $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$ presentan unas propiedades magnéticas y, en el caso de las muestras con exceso de oxígeno, eléctricas, suficientemente interesantes como para haber constituido el motivo principal de este trabajo.

Para los compuestos $\text{LnBaCuFeO}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Pr}$) queda confirmado la distribución al azar del cobre y el hierro en ambas capas de pirámides cuadradas. Estas fases presentan G.E. $P4/mmm$ y simetría tetragonal. Desde el punto de vista estructural la característica común a todas estas fases es el mantenimiento de los planos MO_2 , lo que les confiere un comportamiento magnético similar. Los compuestos de simetría tetragonal de la disolución sólida $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_{1+x}\text{CuFeO}_{5+\delta}$ muestran un desorden a largo alcance entre el Ba y el La, aunque a corto alcance presentan un cierto grado de orden en una de las direcciones principales, probablemente perpendicular a los planos MO_2 .

Todas las muestras reducidas en argón, con contenidos en oxígeno próximos a cinco son aislantes, mientras que las que poseen oxígeno extra son semiconductoras. La resistividad de estas últimas se puede interpretar en base a un modelo mixto de conducción con un mecanismo de conducción de semiconductor clásico en el rango de altas temperaturas y una conductividad por saltos a bajas. Ambos mecanismos están originados por la presencia de Fe^{4+} y Cu^{3+} en estos materiales que generan niveles intermedios entre la banda de conducción y la banda de valencia.

El comportamiento magnético de estos compuestos está fuertemente influido por el contenido de oxígeno. La existencia de vacantes en los planos basales de las pirámides disminuye la temperatura de ordenamiento magnético de la fase con ytrio, mientras que la presencia de oxígeno extra en los materiales con Pr y La da lugar a la aparición de sistemas magnéticamente frustrados por la existencia de interacciones magnéticas que compiten entre sí. Esto da lugar a la cancelación y/o desaparición del ordenamiento tridimensional existentes en las fases estequiométricas a temperaturas superiores a la ambiente.

En todas las muestra la transición magnética va acompañada de fenómenos de relajación inusuales que dificulta e incluso impide el estudio de la transición mediante espectroscopía Mössbauer.

Las estructuras magnéticas que presentan las fases estequiométricas, YBaCuFeO_5 y PrBaCuFeO_5 aunque diferentes están relacionadas entre sí. En todas, el eje $a_m = 2a_n$ mientras que el eje c_m es un múltiplo par del parámetro c_n , y sólo aparece reflexiones magnéticas (h_m, k_m, l_m) donde h_m+k_m y l_m son pares. Todas ellas se basan en la existencia de planos MO_2 ordenados antiferromagnéticamente. El acoplamiento magnético dentro de los planos es muy fuerte, mientras que el tipo de interacción existente entre planos va a depender de numerosos factores, por ello la diferencia entre unas estructuras y otras consiste en cómo se ordenan estos planos a lo largo del eje c . Este ordenamiento está influenciado tanto por el proceso de síntesis en el arquetipo de la familia, como por la presencia de oxígeno en las posiciones vacías entre capas de pirámides en la fase PrBaCuFeO_5 . En la figura VI.1.1. se muestra un esquema de los distintos modelos de estructuras magnéticas que adoptan estas fases. Para el arquetipo de la familia se han determinado dos estructuras magnéticas: entre T_{N1} y T_{N2} , AF1 con una secuencia a lo largo del eje c $+[-]+$ (figura VI.1.1.b) y para temperaturas inferiores a T_{N2} AF2 con una secuencia bastante complicada a lo largo en la dirección $[001]$ (figura VI.1.1.a). La segunda transición magnética depende tanto del campo magnético como de la temperatura. El compuesto PrBaCuFeO_5 presenta una mezcla incoherente de dominios magnéticos con dos vectores de propagación, correspondientes a dos secuencias distintas a lo largo del eje c : $[-]$ y $+[-]-$ o $+[-]+$ (figura VI.1.1. b y c). Por su parte en la estructura magnética de la fase de lantano reducida el parámetro c se duplica con respecto al de la celdilla nuclear, aunque en este caso hay que tener en cuenta que la celdilla cristalográfica para estas fases es pseudocúbica y el parámetro c cristalográfico es la mitad que el del resto de las fases de la familia. Por ello la estructura magnética de esta fase es la representada en la figura VI.1.1. como caso c.

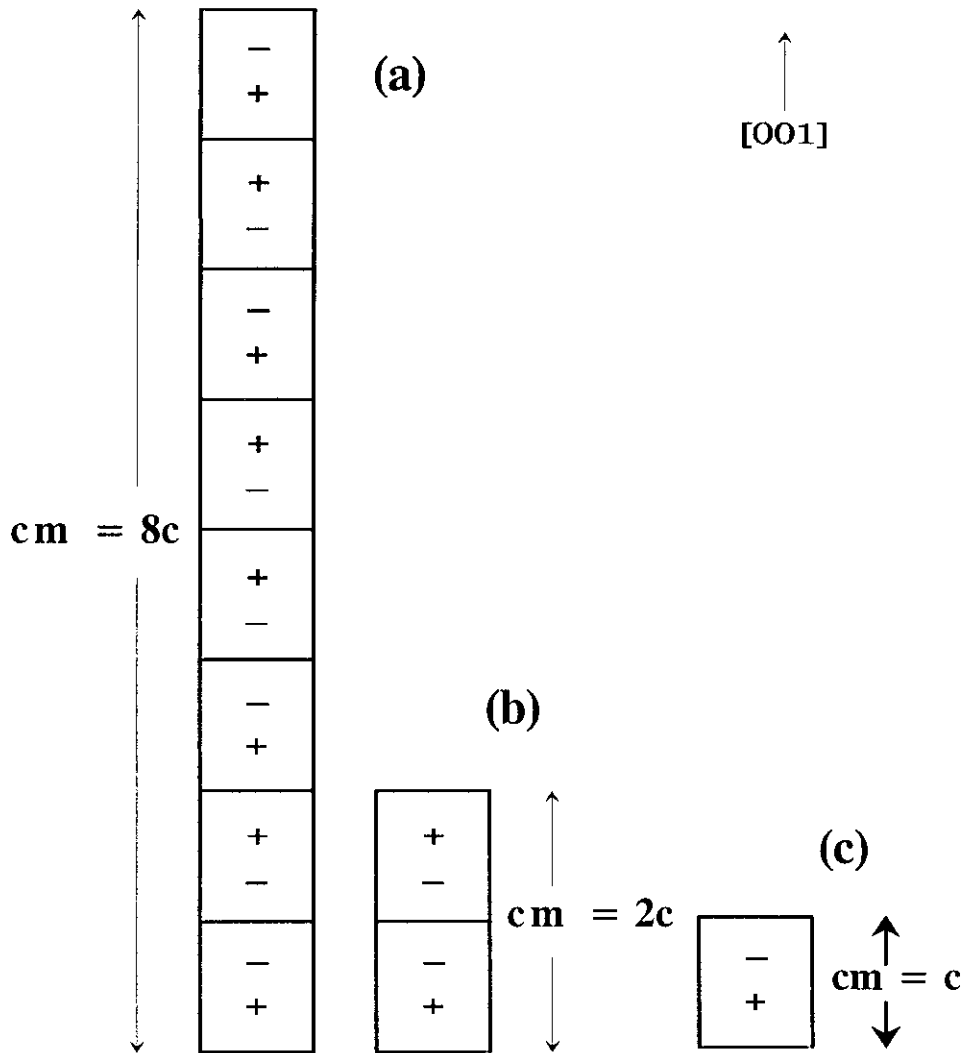


FIGURA VI.1. Esquema de las distintas estructuras magnéticas que adoptan las fases $LnBaCuMO_5$ ($Ln =$ Lantano). (a) Estructura AF2 de la fase $YBaCuFeO_5$, b) Estructura AF1 de la fase $YBaCuFeO_5$, y estructura correspondiente al vector de propagación k_2 para $PrBaCuFeO_5$ c) Estructura correspondiente al vector de propagación k_1 para $PrBaCuFeO_5$ y estructura magnética de la fase $LaBaCuFeO_{5,14}$.