

18.503

ALEJANDRO VÁREZ ALVAREZ



**CONDUCTORES IÓNICOS DE LITIO
BASADOS EN SUPERCONDUCTORES
DE ALTA TEMPERATURA**

MEMORIA

para optar al grado de

Doctor en Ciencias Químicas

Director: D. Miguel Angel Alario Franco
Catedrático de Química Inorgánica
Facultad de Ciencias Químicas.

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA
Madrid 1993**

I.- INTRODUCCIÓN.

I.1.-Superconductores de Alta Temperatura Crítica.	2
I.2.-Reacciones de Intercalación.	8

II.-PARTE EXPERIMENTAL

II.1.- Preparación de los materiales	21
II.1.1.-Síntesis de los materiales de partida	21
II.1.2.-Reacción con n-Butil-litio	21
II.1.3.-Preparación electroquímica.	22
II.1.4.-Análisis de litio	24
II.2.- Caracterización estructural.	26
II.2.1.- Difracción de rayos-X	26
II.2.2.-Difracción de Electrones y Microscopía Electrónica de Transmisión	28
II.3.-Propiedades fisico-químicas.	29
II.3.1.-Susceptibilidad Magnética	29
II.3.2.-Espectroscopía de Admitancia Compleja.	29
II.3.3.-Resonancia Magnética Nuclear de ^7Li .	30
II.4.-Simulación de la movilidad del litio.	30
II.5.- Bibliografía.	32

III.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

III.1- REACCIÓN DE n-BUTIL-LITIO CON $Ba_2YCu_3O_7$	34
III.1.1.-Introducción	35
III.1.2.-Objetivos.	41
III.1.3.-Resultados y discusión.	42
III.1.3.1.-Síntesis	42
III.1.3.1.a.- Materiales de partida	42
III.1.3.1.b.-Reacción con n-BuLi	43
III.1.3.1.c.-Preparación electroquímica	47
III.1.3.2.-Caracterización estructural	52
III.1.3.2.a.-Difracción de rayos-X.	52
III.1.3.2.b.-Difracción de electrones y microscopía electrónica de transmisión.	66
III.1.3.3.-Propiedades físico-químicas	79
III.1.3.3.a.- Estudio de las propiedades magnéticas.	79
III.1.3.3.b.-Espectroscopía de impedancia compleja.	87
III.1.3.3.c.- Resonancia magnética nuclear de 7Li .	104
III.1.3.4.-Simulación de la movilidad del litio en la estructura.	114
III.1.3.5.- Modelo de material híbrido.	140
III.1.4.- Conclusiones	141
III.1.5.-Bibliografía.	143

I.1.-MATERIALES SUPERCONDUCTORES.

En general, los materiales superconductores están caracterizados por dos propiedades que emergen por debajo de una temperatura característica, que se denomina temperatura de transición (T_C), y que generalmente se emplean para verificar si un material es superconductor o no. Estas propiedades son: resistencia eléctrica nula, y diamagnetismo perfecto. Es decir, por debajo de T_C , el material permite el paso de corriente eléctrica sin pérdidas, y en presencia de un campo magnético externo expulsa las líneas de fuerza y no deja que estas penetren en su interior (Efecto Meissner).

Cuando un material se encuentra por debajo de la temperatura de transición se dice que está en *estado superconductor*, mientras que cuando está por encima se encuentra en el *estado normal*. De tal forma que, por calentamiento o enfriamiento, se puede pasar de un estado a otro. Así mismo, el estado normal puede ser restituido por debajo de T_C mediante la aplicación de un campo magnético exterior superior a un valor crítico B_C . Este valor es cero a la temperatura de transición y aumenta al disminuir la temperatura siguiendo una ley parabólica. Por otro lado, dado que asociado a una corriente eléctrica aparece un campo magnético, también es posible hacer desaparecer las propiedades superconductoras por aplicación de una corriente eléctrica, tal que el campo magnético producida por ella sea igual a B_C . La densidad de corriente para la que esto sucede se denomina corriente crítica J_C . En consecuencia, se puede decir que un material superconductor viene descrito por tres parámetros característicos: temperatura crítica, T_C , campo crítico, B_C y densidad de corriente crítica, J_C .

Los materiales superconductores pueden agruparse de dos formas dependiendo de la manera en la que ocurra la transición al estado normal cuando el campo magnético aplicado sobrepasa el valor de B_C . En los denominados superconductores de tipo I, o superconductores blandos, la transición se produce de una manera brusca, es decir, todo el volumen del material pasa al estado normal cuando se igual el campo magnético externo al campo crítico, y ocurre generalmente en los metales. Por el contrario, en los superconductores de tipo II, la transición tienen lugar de forma gradual, es decir cuando el

campo externo alcanza un valor determinado B_{C1} el campo magnético comienza a penetrar, originándose un estado intermedio, que finaliza cuando la transición es completa, para un valor B_{C2} . Dentro de este grupo se encuentran la mayoría de las aleaciones y óxidos superconductores.

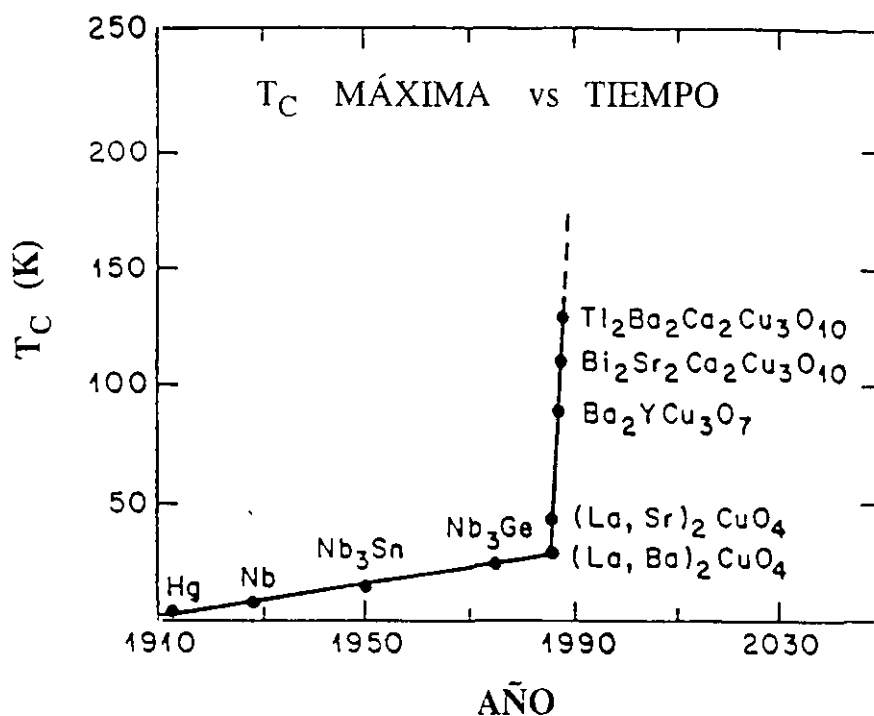


Figura I.1.- Evolución de la temperatura de transición superconductora desde su descubrimiento en 1911.

Sin duda alguna el fenómeno de la superconductividad, descubierto en 1911 por Kammerling-Onnes (1), constituye uno de los temas que más interés ha suscitado tanto desde el punto de vista científico -intentar comprender el fenómeno-, como aplicado -potenciales aplicaciones industriales y tecnológicas-(2). No en vano, tras su descubrimiento, fueron muchos los investigadores experimentales y teóricos que abordaron el problema. Metales, aleaciones, compuestos moleculares y polímeros han sido investigados con objeto de alcanzar temperaturas de transición más elevadas, pero no se logró superar el umbral de 23 K hasta 1986. En la figura I.1 se muestra la variación en el tiempo de la temperatura de transición desde el descubrimiento de la superconductividad hasta nuestros días. Puede distinguirse dos períodos: durante los primeros 70 años, el aumento medio de la temperatura de transición

era de 3 K por década, y desde 1987 hasta 1989 de 3 K por semana. Entre los compuestos químicos descubiertos durante el primer período, destacan las fases de Chevrel, aleaciones metálicas con estructura tipo A-15 como el Nb_3Ge , y óxidos metálicos tales como las soluciones sólidas $\text{Li}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ (3) con una T_C próxima a 12 K y $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ (4) cuya temperatura de transición era cercana a 13 K para composiciones $0.05 < x < 0.35$.

El segundo tramo comienza con el óxido mixto de fórmula general $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$, descubierto, como es bien conocido, por Bednorz y Muller (5) y que representó un hito en la historia de la ciencia de los materiales. Hasta el punto que muchos de los laboratorios del mundo comenzaron a trabajar en este material. Como fruto de ello rápidamente se alcanzaron los 40 K al tratar de sustituir bario por estroncio (6,7) y poco después Wu *et al* (8) intentando reemplazar lantano por ytrio, consigue superar la barrera psicológica del nitrógeno líquido, aunque no consigue determinar la fase responsable de la superconductividad, que fue determinada por Cava y colaboradores (9). Se trataba de una fase del sistema Y-Ba-Cu-O, cuya T_C superaba los 90 K y cuya fórmula resultó ser $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_7$ presentando una estructura, que al igual que la del $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ derivaba de la perovskita. Es decir, simplemente por sustitución de unos cationes por otros en un breve período de tiempo se consiguieron numerosos materiales con propiedades superconductoras a los que se les denominó Superconductores de Alta Temperatura (SAT). Poco menos de un año más tarde se descubren nuevos superconductores en el sistema Bi-Sr-Ca-Cu-O con T_C entre 80 y 110 K (10) así como en el de Tl-Ba-Ca-Cu-O, cuya temperatura transición máxima es de 125 K (11). Vemos pues que, todos los superconductores con mayor T_C , presentan una característica común, la presencia de cobre, y además, a medida que aumenta dicha temperatura, aumenta la complejidad de los materiales. En la actualidad existen 34 cupratos superconductores distintos, sin contar los que derivan de las sustituciones de los diferentes lantánidos ó elementos alcalinos. A pesar de haber disminuido la velocidad de descubrimiento de nuevos óxidos de cobre superconductores en los últimos cinco años, véase figura I.2, recientemente se ha obtenido un nuevo superconductor con cobre (12,13), cuya característica estructural es, al igual que todos los cupratos superconductores, presentar estructuras que pueden ser consideradas como derivadas de la perovskita.

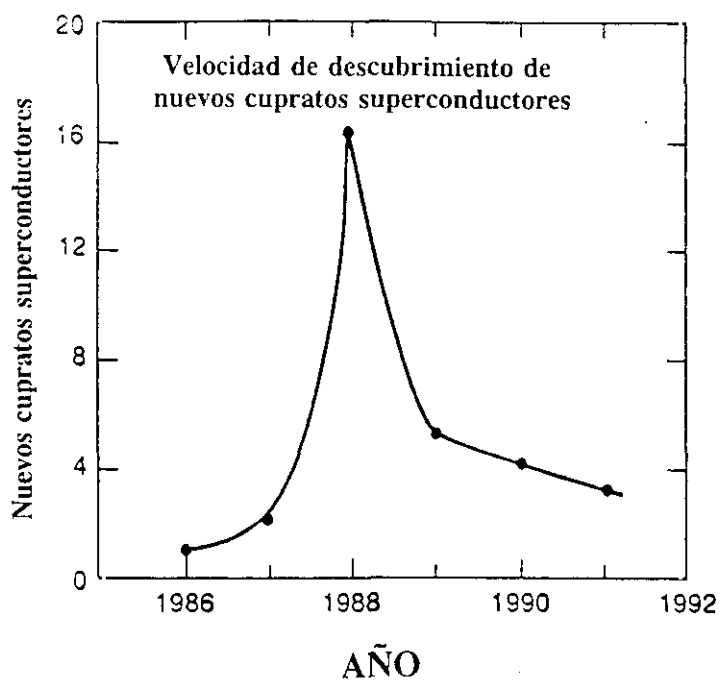


Figura I.2.- Velocidad de descubrimiento de los nuevos cupratos superconductores.

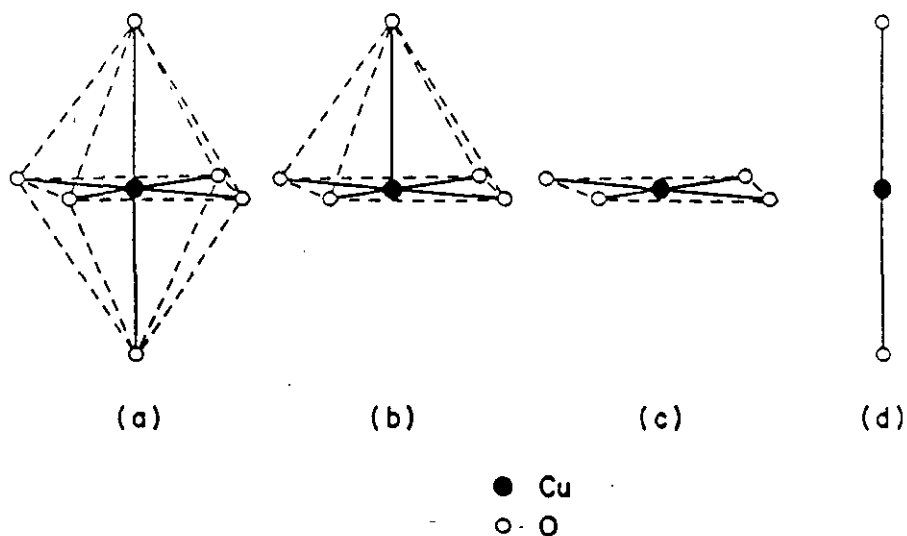


Figura I.3.- Diferentes coordinaciones de los iones cobre en materiales superconductores derivados de la estructura perovskita.

El gran número de materiales, superconductores o no, que han sido descubiertos en la última década, parece estar relacionado con la versatilidad del cobre para adoptar diferentes entornos de coordinación en estructuras derivadas de la perovskita: octaédrico, piramidal, plano cuadrado o lineal (figura I.3). No en vano son muchos los grupos de investigación que han intentado preparar materiales similares a los superconductores de cobre con otros metales de transición, incluso empleando métodos de síntesis complicados, sin obtener resultados satisfactorios. En la tabla I.1 se presenta los diferentes familias de cupratos superconductores descubiertos desde 1986 hasta la fecha. Sin embargo, no todos los superconductores descubiertos en los últimos siete años, y debido al esfuerzo realizado en muchos de los laboratorios de estado sólido de todo el mundo, presentan cobre en su estructura. Entre ellos merece la pena destacar, Li_xNbO_2 (15) $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ (16) y $\text{Mg}_{2-x}\text{Ti}_{1+x}\text{O}_4$ (17); sin embargo, presentan temperaturas de transición inferiores a 50 K, por lo que hasta ahora la superconductividad de alta temperatura parece limitada a los óxidos mixtos que contienen cobre.

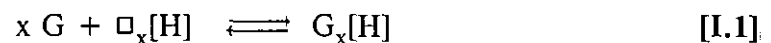
Tabla I.1.- Familias de cupratos superconductores y año de descubrimiento, aparecidas desde 1986 hasta la fecha.

$\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$	1986	" $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ "	1987
$\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$	1988	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$	1988
$\text{La}_2\text{CuO}_4\text{F}_x$	1988	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$	1988
$(\text{Nd}, \text{Sr}, \text{Ce})_2\text{CuO}_4$	1988	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2(\text{Ln}, \text{Ce})_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$	1990
$\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$	1989		
$\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$	1989	$\text{Tl}_2(\text{Ba}, \text{Ln})_2\text{CuO}_6$	1988
		$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$	1988
$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CaCu}_2\text{O}_6$	1990	$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$	1988
		$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12}$	1988
$\text{Sr}_{1-x}\text{CuO}_2$	1991		
$\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_2$	1991	$\text{TlBa}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_5$	1988
		$\text{TlBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$	1988
$\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_7$	1987	$\text{TlBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$	1988
$\text{Ba}_2\text{YCu}_4\text{O}_8$	1988		
$\text{Ba}_4\text{Y}_2\text{Cu}_7\text{O}_{15}$	1988	(Tl,Pb) Sr-Cu-variants of Tl-Ba compounds	1988
$\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_3\text{O}_8$	1988		
$\text{Pb}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{Cu}_2\text{O}_6$	1989	$(\text{Eu}, \text{Ce})_4(\text{Eu}, \text{Sr})_4\text{Cu}_6\text{O}_{19}$	1989
		$(\text{Pb}, \text{Cu})(\text{Eu}, \text{Ce})_2(\text{Eu}, \text{Sr})_2\text{Cu}_2\text{O}_8$	1990
		$(\text{Pb}, \text{Cu})\text{Sr}_2(\text{Y}, \text{Ca})\text{Cu}_2\text{O}_7$	1989
$(\text{Ba}, \text{Sr})_2\text{Cu}_{1+x}\text{O}_{2+y}\text{CO}_2$	1992	$\text{Sr}_2\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{GaCu}_2\text{O}_7$	1991
$\text{PbBaSr}(\text{Y}, \text{Ca})\text{Cu}_3\text{O}_x$	1990	$\text{Sr}_2(\text{Nd}, \text{Ce})_2\text{NbCu}_2\text{O}_{10}$	1992

I.2. REACCIONES DE INSERCIÓN

Las reacciones de inserción son un tipo de reacciones de estado sólido que, aunque no se puede decir que sean novedosas, pues datan de 1841, sí se pueden considerar en cierto modo exóticas, pues se producen generalmente a temperatura ambiente, permitiendo obtener fases metaestables. Estas reacciones inducen cambios en las propiedades físicas y, en algunos casos, importantes cambios estructurales.

En general, una reacción de inserción o de intercalación consiste en la introducción, bajo condiciones de reacción suaves, de una especie "huésped" en el seno de una estructura "anfitrión". Estas reacciones pueden ser esquematizadas como:



donde G representa la especie huésped, H la estructura anfitrión y \square la posición vacía de la red anfitrión.

En el transcurso de la reacción, la especie huésped ha de difundir desde la superficie al interior de la red, por lo que las posiciones vacías han de estar interconectadas para facilitar dicho proceso.

Las primeras reacciones de intercalación que fueron estudiadas de una forma sistemática, fueron las del grafito en 1841 (17), no obstante este tipo de reacciones se han realizado desde hace cientos de años por la naturaleza, ya que la introducción de agua en arcillas se puede considerar como una reacción de intercalación. Sin embargo, es a partir de la década de los 70, como consecuencia de la crisis energética, cuando el estudio de éstas experimenta un auge muy importante al proponerse estos nuevos materiales como electrodos o electrolitos en baterías de estado sólido.

En general, para que en un material se puedan realizar reacciones de intercalación (18), es necesario que el material anfitrión presente, por un lado iones metálicos en estado de oxidación alto susceptibles de ser reducidos y, por otro, una estructura abierta para poder albergar al ión huésped.

Estas reacciones pueden realizarse tanto por vía química como por vía electroquímica:

a) *Vía química.*

Consiste en hacer reaccionar un reactivo químico que contenga a la especie huésped con el material anfitrión. Los reactivos químicos usados para realizar este tipo de reacción pueden agruparse en tres grupos:

- metales.
- reactivos organometálicos.
- sales de metales alcalinos.

Las reacciones de inserción fueron realizadas originalmente por reacción directa a alta temperatura del material anfitrión con la especie o el material a insertar en su forma metálica. Estos normalmente debían tener bajos puntos de fusión o alta presión de vapor, ejemplos son inserción de alcalinos Cd, Hg, Au, Tl en bronce de tungsteno.

Posiblemente los reactivos que han sido más usados para la inserción de litio son los organolitios, y en concreto el n-butil-litio (19,20). Este reactivo debe ser manipulado en atmósfera inerte, teniendo como principal producto de reacción el octano. La reacción puede esquematizarse como:



Otros organometálicos frecuentemente empleados son benzofenona de sodio y potasio, naftaluros de litio, sodio y potasio en tetrahidrofurano (THF) y algunos reactivos de Grignard, R-MgBr o R-MgI en dietil-eter (21).

Se han empleado también ioduros metálicos disueltos en acetonitrilo, como LiI, NaI, KI, etc. (22,23). Recientemente se han estado empleando también disoluciones no acuosas de tetrahidruros de Al y Li(LiAlH₄) (24) o tetrahidrobóratos de Li y Na (25).

La principal ventaja de la vía química frente a la electroquímica es la preparación de grandes cantidades de producto, que a veces son necesarias para estudios químicos y calorimétricos o estudios de difracción de neutrones.

b) Vía Electroquímica:

En este caso el material a insertar actúa como cátodo y la especie huésped en forma metálica como el ánodo, de una célula electroquímica como la que ha sido esquematizada en la figura I.4. Como electrolitos se usan normalmente sales de metales, por ejemplo $A(\text{ClO}_4)_n$ ($A=\text{Li}, \text{Na}, \text{Mg}$), AAsF_6 ($A = \text{Li}, \text{Na}$), Al ($A=\text{Li}, \text{Na}$) (2) o ABH_4 disueltos en solventes orgánicos tales como sulfóxido de dimetilo (DMSO), carbonato de propileno (PC), etc.

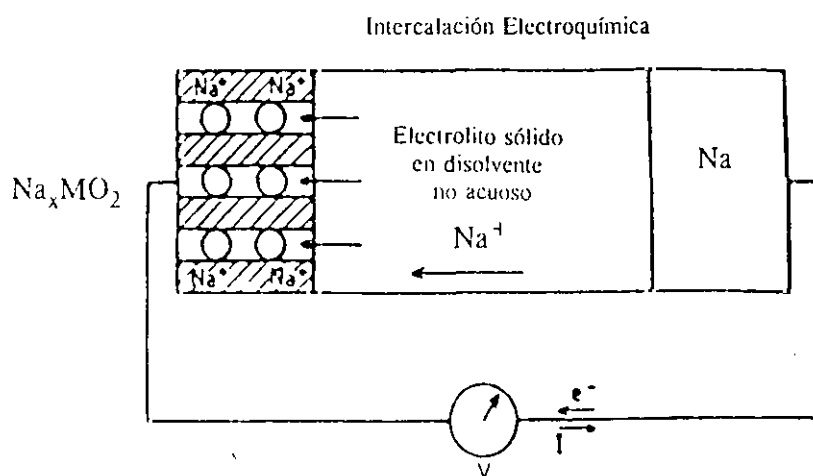


Figura I.4.- Representación esquemática de inserción electroquímica.

En figura I.5 se muestra la curva de descarga (f.e.m del circuito abierto *versus* composición, x ,) para la célula $\text{Li}(s)/\text{Li}$ (no acuoso)/ $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5(s)$. De estas curvas se pueden obtener el rango de existencia de dos o más fases, regiones de solución sólida y datos termodinámicos. Así, el *plateau* representa regiones de potencial químico constante, que corresponde a regiones donde coexisten dos fases en equilibrio con variación de energía libre constante, mientras que las zonas de las pendientes representan regiones de potencial químico variable correspondientes a monofases y con energía libre variable.

El método electroquímico tiene ciertas ventajas sobre los métodos químicos, ya que tanto el potencial redox como la velocidad de inserción y la estequiometría pueden ser controlados durante la descarga, lo que permite preparar fases intermedias A_xMO_n ($x < x_{\text{máx}}$) (26). La desventaja de los métodos electroquímicos es que no son adecuados para la preparación rutinaria de gran cantidad de muestra, ya que normalmente no más de 100 mg. de material anfitrión han de ser usados para la elaboración del electrodo positivo. Además,

muchas veces se emplean mezclas del material a insertar con carbón amorfo conductor para mejorar la conductividad electrónica, y también polímeros tales como teflón, PTFE, etc. para que actúen como un compactante que son, a menudo, imposible de separar posteriormente.

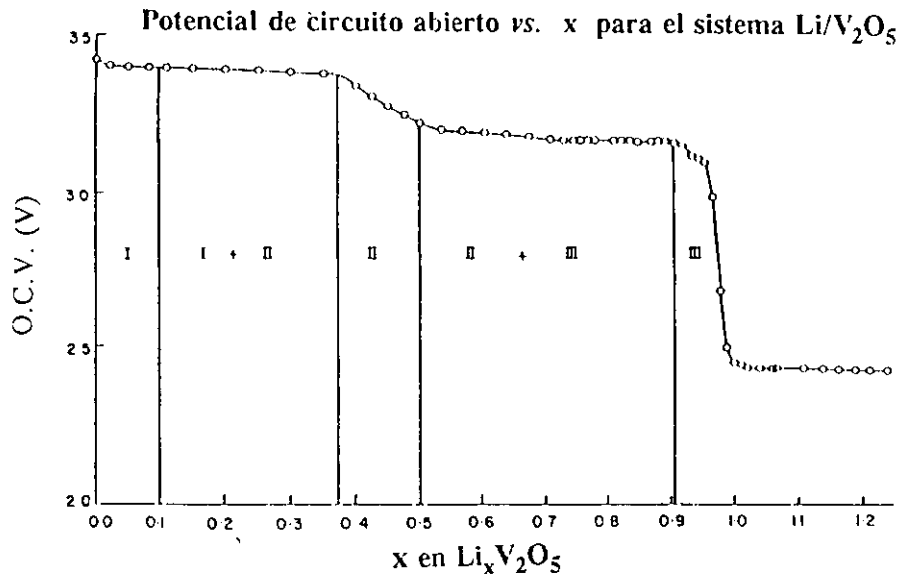


Figura I.5.- Variación del potencial en circuito abierto con la transferencia de carga durante el proceso de inserción de litio en el V_2O_5

Este tipo de reacciones se pueden realizar en estructuras de diferentes tipos (27):

- 1) modimensionales: sistemas con unidades estructurales tipo cadenas unidas por fuerzas de Van der Waals. Ejemplos: tricalcogenuros metálicos MoS_3 , NbS_3 , sulfuros ternarios AFeS_2 ($\text{A}=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$)
- 2) bidimensionales: sistemas formados por unidades laminares neutras, unidas entre sí por fuerzas de Van der Waals, estando las posiciones vacías en la zona de separación entre las capas. Ejemplos clásicos de este tipo son el grafito y los dicalcogenuros de metales de transición.
- 3) tridimensionales: sistemas cuya estructura presenta posiciones desocupadas unidas entre sí formando túneles. Ejemplos son: óxidos con estructura tipo rutilo, fases de Chevrel, perovskitas, espinelas, bronce de wolframio, etc. En este caso el catión ocupa las posiciones vacantes de la red.

Aplicaciones de las reacciones de inserción

Tanto desde el punto de vista básico como aplicado este tipo de reacciones son muy interesantes, ya que permiten obtener materiales que son difíciles de obtener por otras vías y además producen cambios importantes a nivel estructural y en las propiedades físicas.

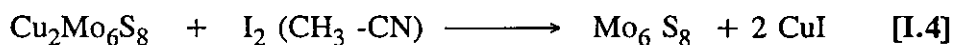
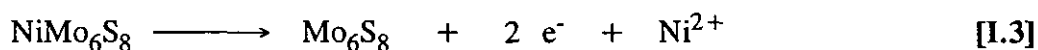
1) Obtención de fases que no se pueden preparar por otras técnicas de síntesis.

Los calcogenuros ternarios de molibdeno, llamados normalmente fases de Chevrel, son formulados generalmente como $M_xMo_6X_8$, donde M es una vacante, tierra rara o metal como Sr, Pb, Cu, etc., X es S, Se o Te.

Estos materiales despertaron, hace dos décadas, especial interés por las propiedades que presentan tales como superconductividad (28) hasta campos críticos muy altos (29), y coexistencia de superconductividad y orden magnético (30).

Su estructura, (31) puede ser considerada como un ordenamiento tridimensional de cúmulos Mo_6X_8 , en la que los átomos X forman un cubo y los átomos de Mo están ligeramente desplazados de los centros de las caras, formando octaedros. Cada cubo está rotado aproximadamente 25° sobre su diagonal (tiene un eje -3) de tal forma que cada átomo de X se aproxima a un átomo de Mo del agregado o cúmulo ("cluster") vecino. El ordenamiento de estos cúmulos origina túneles a lo largo de los tres ejes cristalográficos (a,b,c), que se ocupan parcialmente en el caso de las fases ternarias $M_xMo_6X_8$.

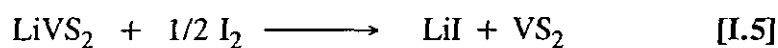
Estos compuestos son preparados generalmente por reacción en estado sólido a partir de los elementos entre 700 y 1000 °C. De esta forma, es posible obtener estos materiales cuando X=Se y Te, sin embargo, no es factible obtener por síntesis directa el Mo_6S_8 , que puede, no obstante, sintetizarse por desintercalación de Ni en el $NiMo_6S_8$ (32) así como por la reacción de éste con HCl ó por oxidación del $Cu_2Mo_6S_8$ con yodo (33).



Los materiales así obtenidos han sido empleados para la síntesis de compuestos ternarios mediante reacciones de intercalación de litio, obteniéndose fases ternarias $\text{Li}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ con $x=1,2,3,4$ (31), que son totalmente reversibles.

Así mismo, se han realizado reacciones de intercalación de otros cationes, Ag, Tl e In, para obtener los correspondientes compuestos ternarios, los cuales no son pueden ser obtenidos por síntesis directa (34,35).

Otro material que sólo ha sido posible obtenerlo mediante este tipo de reacciones, es el VS_2 (36). Este compuesto se intentó preparar por síntesis directa de los elementos en tubos cerrados de cuarzo (al igual que los otros MS_2 conocidos) obteniéndose siempre el V_5S_8 . Sin embargo, el LiVS_2 se puede preparar fácilmente por reacción en estado sólido, y una vez formado, si se elimina el litio con un agente oxidante como el I_2 , es posible obtener aquel.



Esta técnica también es útil para preparar nuevos polimorfos, en este sentido, existen calcogenuros de cobre en los que los iones cobre presentan una gran movilidad, como es el CuTi_2S_4 , con estructura espinela que se mantiene cuando se extrae el cobre, constituyendo un nuevo polimorfo del TiS_2 (37).

II) Cambios estructurales.

Uno de los casos más interesante de este tipo es la inserción de litio en el trióxido de renio.

El ReO_3 presenta una estructura cúbica ($a= 3.751 \text{ \AA}$), que consiste en octaedros ReO_6 que comparten vértices, de tal forma que cada átomo de renio está conectado a través de un oxígeno a otros 6 átomos de Re, formando por lo tanto un empaquetamiento tridimensional infinito de túneles interconectados. Su estructura, que aparece esquematizada en la figura I.6, presenta una amplia cavidad cubo-octaédrica sin ocupar.

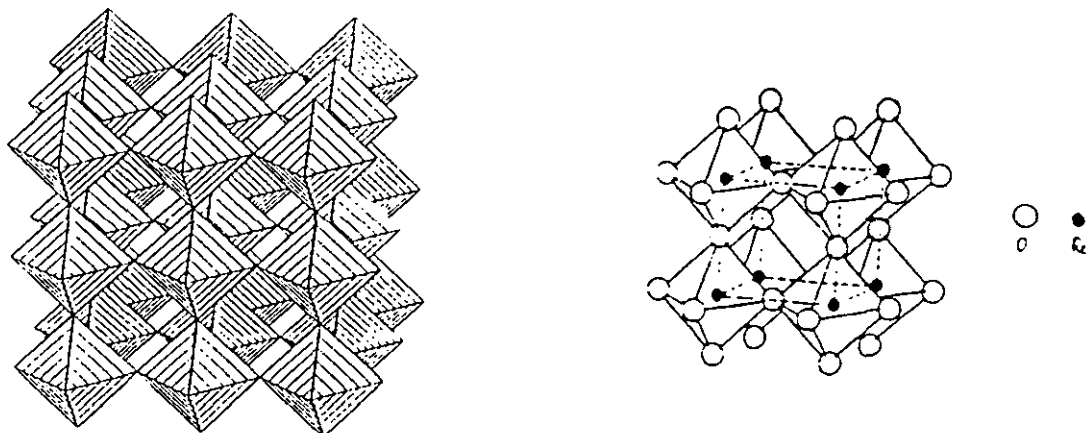


Figura I.6.- Estructura del ReO_3 ; se puede observar que los octaedros ReO_6 ocupan los vértices de un cubo, y comparten vértices.

Cuando este material se hace reaccionar con $n\text{-BuLi}$, se pueden obtener nuevas fases de composición LiReO_3 y Li_2ReO_3 (38).

La estructura de estas dos fases se puede interpretar como el paso de la cavidad cubooctaédrica vacante en el ReO_3 a dos cavidades formadas por dos octaedros que comparten caras (figura I.7).

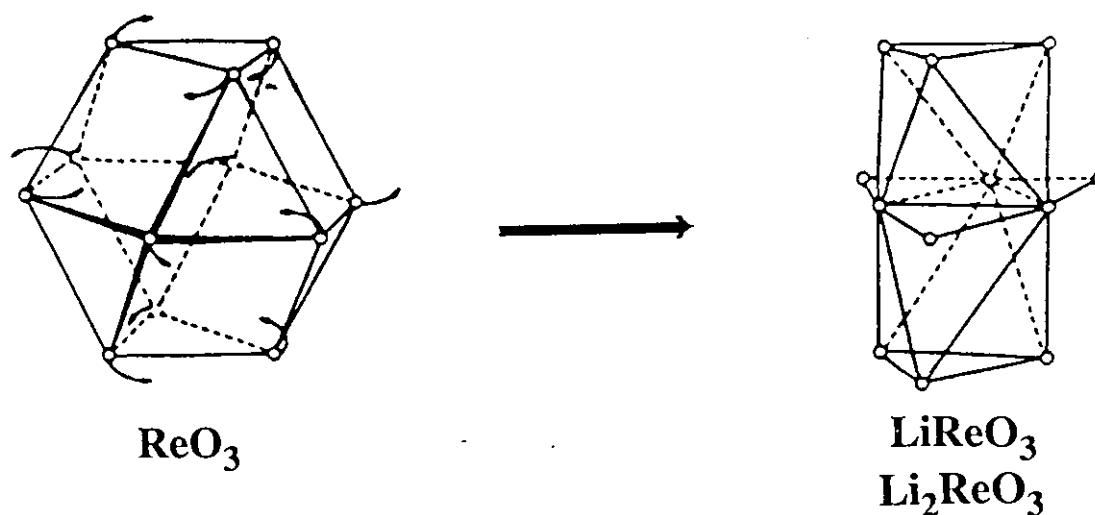


Figura I.7.- Representación del giro de la cavidad cubo-octaédrica sin ocupar en el ReO_3 para formar los dos octaedros que comparten caras que se encuentran en el LiReO_3 y Li_2ReO_3 (Ref.22).

En el caso del LiReO_3 un átomo de litio ocupa uno de los dos octaédros, mientras que en el Li_2ReO_3 están los dos octaédros ocupados.

La estructura de LiReO_3 consiste en cadenas de octaedros MO_6 ocupados o vacantes, compartiendo caras, y que corren paralelos al eje hexagonal c . Las cadenas vecinas de octaedros que comparten caras comparten solamente aristas. Hay tres cadenas por celda, con seis octaedros en cada cadena, definiendo el eje c , de tal forma que comenzando con el átomo de renio en el $(0,0,0)$, los octaedros están ocupados en la secuencia $\dots\text{Re-Li}-\square-\text{Re-Li}-\square\dots$ a lo largo del eje c .

La estructura del Li_2ReO_3 es similar a la del LiReO_3 , la diferencia está en que todos los octaedros están ahora ocupados, de tal forma que el átomo de renio está en la posición $(0,0,0)$ y los octaedros son ocupados siguiendo la secuencia $\dots\text{Re-Li}_1-\text{Li}_2-\text{Re-Li}_1-\text{Li}_2\dots$ a lo largo del eje c . Por otro lado, la introducción de un átomo de litio en el LiReO_3 , provoca una expansión de la estructura a lo largo del c , como se puede ver en la figura I.8.

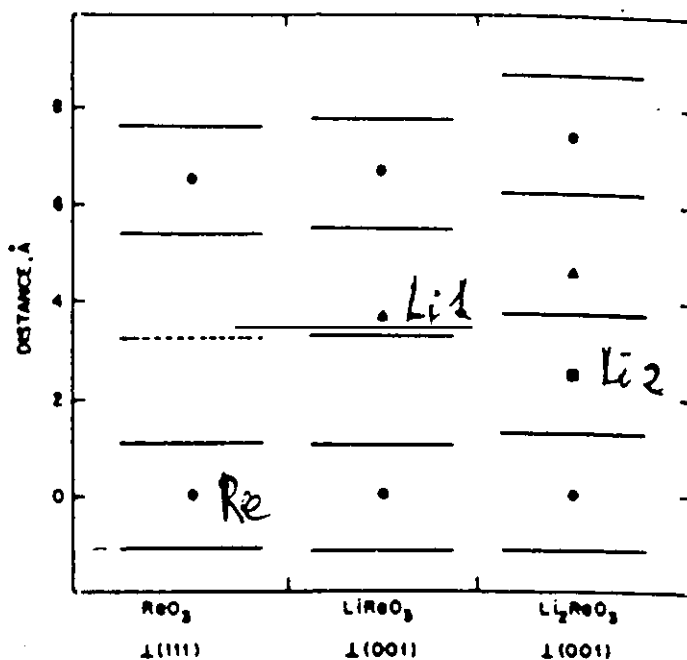


Figura I.8.- Comparación de las estructura ReO_3 , LiReO_3 y Li_2ReO_3 en la dirección perpendicular a los planos de oxígeno. Los planos de oxígeno son representados por líneas horizontales, y los átomos de Re, Li_1 y Li_2 por círculos, triángulos y cuadrados respectivamente.

c) Cambios en las propiedades físicas.

La inserción de litio en una de los polimorfos del óxido de titanio, anatasa, de estructura tetragonal, da lugar a una nueva fase, $\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_2$, de simetría ortorrómbica en la que los litios se acomodan de forma desordenada en las posiciones vacantes octaédricas del compuesto de partida, TiO_2 , (39,40). El posterior calentamiento de este material a temperaturas por encima de $500\text{ }^\circ\text{C}$ provoca la transformación en la espinela LiTi_2O_4 que, además de ser metálica, presenta propiedades superconductoras (figura I.9).

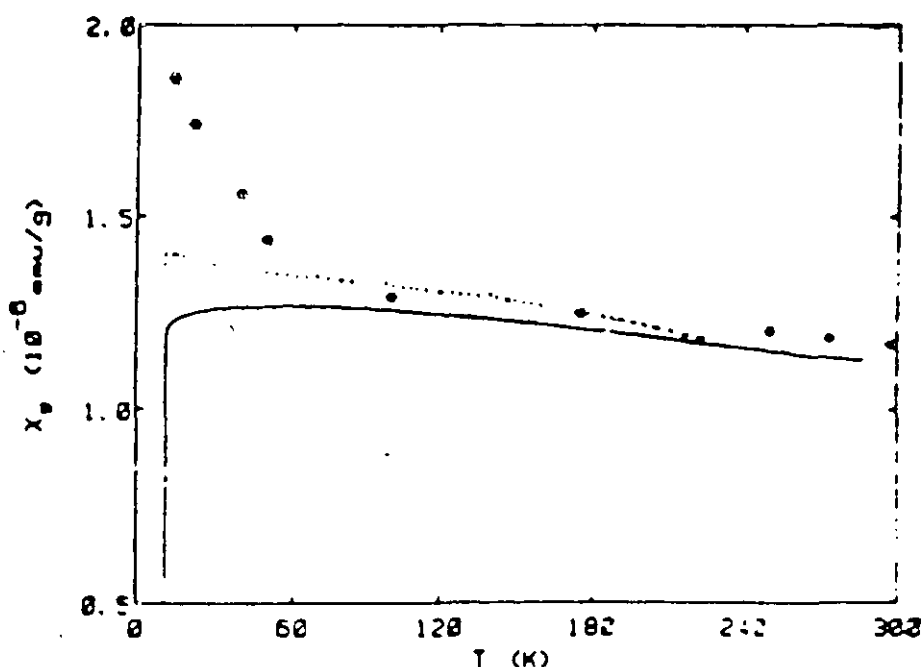


Figura I.9.- Susceptibilidad magnética del LiTi_2O_4 en función de la temperatura (Ref.25).

Una de las características más importantes del superconductor de alta temperatura $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_7$ es, como se discutirá más adelante, la no-estequiometría en oxígeno. Es decir, la composición en oxígeno, puede ser variada en el rango $6 < x < 7$ por variación de la temperatura y presión parcial de oxígeno (41), de tal forma que cuando $x=7$ el material es conductor metálico y superconductor (a $T < 90\text{ K}$), mientras que cuando $x=6$, el material se comporta como aislante. El comportamiento a composiciones intermedias de oxígeno, es bastante complejo y normalmente depende de las condiciones de preparación, observándose

bastante complejo y normalmente depende de las condiciones de preparación, observándose siempre una disminución progresiva de la T_c con el contenido en oxígeno (42). En consecuencia, estamos ante un caso en el que las propiedades físicas varían sustancialmente medida que varía el ión intercalado. Obviamente esto es así porque el proceso de inserción es un claro proceso de oxidación-reducción, de tal forma que, lo que estamos haciendo, es modificar formalmente el estado de oxidación del cobre, que, probablemente, es el causante de las propiedades superconductoras del material.

I.3.-BIBLIOGRAFIA.

- (1) H. Kammerlingh Onnes *Akad. van Wetenschappen (Amsterdam)*, **14**, 113 y 818 (1911).
- (2) V. Daniel Hunt, "Superconductivity Source Book". John Wiley & Sons, NY (1989).
- (3) D.C. Johnston, H. Prakash, W.H. Zachariasen and R. Viswanathan. *Mat. Res. Bull.*, **8**, 777, (1973).
- (4) A.W. Sleight, J.L. Gillson and F.E. Bierstedt. *Solid Stat. Commun.*, **17**, 27, (1975).
- (5) J.G. Bednorz and K.A. Muller, *Z. Phys. B*, **64**, 187, (1986).
- (6) R.J. Cava, R.B. van Dover, B. Batlogg and E.A. Reitman. *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 408, (1987).
- (7) S. Uchida, H. Takagi, K. Kitazawa and S. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, L1, (1987).
- (8) M.K. Wu, J.R. Ashborn, C.J. Torng, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, Z.J. Huang, Y.Q. Wang and C.W. Chu, *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 908, (1987).
- (9) R.J. Cava, B. Batlogg, R.B. Von Dover, D.V. Murphy, S. Sunshine, T. Siegrist, J.P. Remeika, E.A. Rietner, S. Zaharuk and G.P. Espinosa, *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 1676, (1987).
- (10) H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi and T. Asano, *Jpn. J. Appl. Phys. Lett.*, **27**, L209, (1988).
- (11) S.P. Parking, V.Y. Lee, E.M. Engler, A.J. Nazzari, T.C. Huang, G. Gorman, R. Savoy and R. Beyers, *Phys. Rev. Lett.*, (1988).
- (12) S.N. Putilin, E.V. Antipov, O. Chmaissem and M. Marezio. *Nature*, **362**, 226, (1993).
- (13) A. Schilling, M. Cantoni, J.D. Guo and H.R. Ott, *Nature*, **363**, 56, (1993).
- (14) M.J. Geselbracht, T.J. Richardson and A.M. Stacy. *Nature*. **345**, 324, (1990).
- (15) R.J. Cava, B. Batlogg, J.J. Krajewski, R. Farrow, L.W. Rupp Jr, A.E. White, K. Short, W.F. Peck and T. Kometani. *Nature*, **332**, 814, (1988).
- (16) T.J. Cogle, C.A.S. Mateus, J.H. Binks and J.T.S. Irvine. *J. Mat. Chem.*, **1**, 289, (1991).
- (17) P.J. Prakt. *Chem.* **21**, 155, (1841).
- (18) M.S. Whittingham. *Prog. Solid Stat. Chem.* **12**, 41, (1978).
- (19) M.B. Dynes. *Mat. Res. Bull.* **10**, 287, (1975).
- (20) D.W. Murphy, F.J. Di Salvo, G.W. Hull and J.V. Waszczak. *Inorg. Chem.* **15**, 17, (1976).
- (21) T.D. Gregory, R.J. Hoffman and R.C. Winterton. *J. Electrochem. Soc.* **137**, 775,

- (1990).
- (22) D.W. Murphy, P.A. Christian, F.J. Di Salvo, J.V. Waszczak, *Inorg. Chem* **18**, 2800, (1979).
- (23) A.V. Powell, Chemistry Part II Thesis, Oxford, (1986).
- (24) S.J. Hibbe, P.G. Dickens and J.C. Evison, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1809 (1985).
- (25) M.G. Kanatzidis and T.J. Marks, *Inorg. Chem.* **26**, 783, (1987).
- (26) C. Delmas and A. Nadiri, *Mat Res. Bull.* **23**, 65 (1988).
- (27) R. Schollhorn, *Physica* **99B**, 89, (1980).
- (28) B.T. Matthias, M. Marezio, E. Corenzwit, A.S. Cooper and N.E. Barz, *Science*, **175**, 1465, (1972).
- (29) O. Fischer *et al Phys. Lett. A*, **45**, 87, (1973).
- (30) O. Fischer and A. Treyvaud, *Solid Stat. Comm.* **17**, 721, (1975).
- (31) E. Gocke, R. Schollhorn, G. Aselmann and W. Muller-Warmuth. *Inorg. Chem.* **26**, 1805, (1987).
- (32) R. Schollhorn *et al. Mat Res. Bull.* **12**, 20, (1977).
- (33) J.M. Tarascon *et al. Mat. Res. Bull.* **19**, 915, (1984).
- (34) J.M. Tarascon, J.V. Waszczak, G.W. Hull, F.J. Disalvo and L. Blitzer, *Solid Stat. Comm.*, **47**, 973, (1983).
- (35) J.M. Tarascon, F.J. Disalvo, D.W. Murphy and J.V. Waszczak, *Phys. Rev. B*, **29**, 172, (1984).
- (36) D.W. Murphy *et al. Inorg. Chem.* **16**, 3027, (1977).
- (37) S. Sinha and D.W. Murphy, *Solid Stat. Ionics*, **20**, 81, (1986).
- (38) Cava *et al. J. Solid Stat. Chem.* **42**, 251, (1982).
- (39) D.W. Murphy, M. Greenblatt, S.M. Zahurak, R.J. Cava, J.V. Waszczak, G.W. Hull and R.S. Hutton. *Rev. de Chimie Minérale*, **19**, 441, (1982).
- (40) D.W. Murphy, R.J. Cava, S.M. Zahurak and A. Santoro. *Solid Stat. Ionics*, **9-10**, 413, (1983).
- (41) P. Strobel, J.J. Capponi, M. Marezio and P. Monod. *Solid Stat. Comm.* **64**, 513, (1987).
- (42) R.J. Cava, B. Batlogg, C.H. Chen, E.A. Rietman, S.M. Zahurak and D. Werder. *Phys. Rev. B* **36**, 5719, (1987).

II.-PARTE EXPERIMENTAL

II.1.- Preparación de los materiales.

II.1.1.- Síntesis de los materiales de partida.

Todas las muestras fueron preparadas por reacción en estado sólido de los correspondientes óxidos, carbonatos o nitratos de alta pureza (4 o 5 nueves). La mezcla adecuada para cada composición fue sometida, según el material en estudio, a distintos tratamientos térmicos. Las condiciones particulares se especifican en cada uno de los apartados.

II.1.2.- Reacción con *n*-Butil litio

La inserción de litio se realizó siguiendo la técnica que paralelamente desarrollaron Dines (1) y Murphy (2), consistente en utilizar *n*-BuLi disuelto en *n*-hexano, como agente reductor.

La reacción puede esquematizarse de la siguiente forma¹:



La solución de *n*-BuLi en hexano es prácticamente transparente, de color ligeramente amarillo, siendo estable en ausencia de humedad, por lo que la reacción debe hacerse en una atmósfera exenta de humedad. Para ello, se ha empleado una línea de vacío que permite tanto evacuar el interior del recipiente de reacción, como pasar un gas inerte -en nuestro caso fue argón o nitrógeno-, evitándose así el contacto del reactivo con la atmósfera externa.

¹Formalmente consideramos como producto de la reacción " $\text{Li}_x\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_7$ ", aunque, como veremos más adelante, además de, probablemente, dicho compuesto se obtienen otros. No obstante, siempre nos referiremos cuando hablemos del contenido en litio a la relación Li/Y obtenida por análisis yodométrico.

El procedimiento que fue empleado en todos los casos se puede resumir en los siguientes pasos:

- a) Desgasificación de la muestra.- Se introduce la muestra en el matraz de reacción y se hace vacío durante tres horas aproximadamente.
- b) Adición de n-BuLi, normalmente en ligero exceso respecto al estequiométrico, en el matraz de reacción. Esto se lleva a cabo en flujo continuo de gas inerte.
- c) Agitación continua a unas 1000 r.p.m. durante tiempos determinados.
- d) Eliminación del n-BuLi que no ha reaccionado. Para ello se lava varias veces con n-hexano previamente secado por calentamiento a reflujo sobre hilos de sodio metal.
- e) Evacuación en el matraz de reacción durante seis horas para eliminar el n-hexano que pueda quedar adsorbido en la superficie del material.

II.1.3.-Síntesis electroquímica.

La síntesis electroquímica se ha realizado en celulas Swagelock (3), que aparece esquematizada en la figura II.1.

Se empleó como electrodo negativo litio metal, mientras que el positivo fue elaborado a partir de una mezcla de $Ba_2YCu_3O_7$, carbón amorfo conductor y teflón en polvo (80:10:10). El electrolito empleado se preparó mediante disolución de $LiClO_4$ en carbonato de propileno (PC). Este electrolito permite (4) trabajar en un intervalo amplio de potencial (1.2-4.6 V), cuyo potencial mínimo se encuentra muy próximo al que teóricamente puede alcanzarse en las reacciones con n-BuLi.

Una vez moldeados los electrodos en pastillas de 8 mm. de diámetro y aproximadamente 0.5 mm. de espesor, fueron introducidos en la célula, separados por una disco de vidrio poroso, y empapados por el electrolito antes mencionado. La célula fue montada y cerrada en el interior de una caja-seca llena de argón y posteriormente sacada al exterior donde fue conectada a un potencióstato-galvanostato tipo MacPile, que permite pasar una intensidad de corriente constante durante un tiempo determinado y medir el voltaje cada 10 segundos. El aparato registra el voltaje medido cada vez que éste ha variado en un valor menor de 0.01 volts.

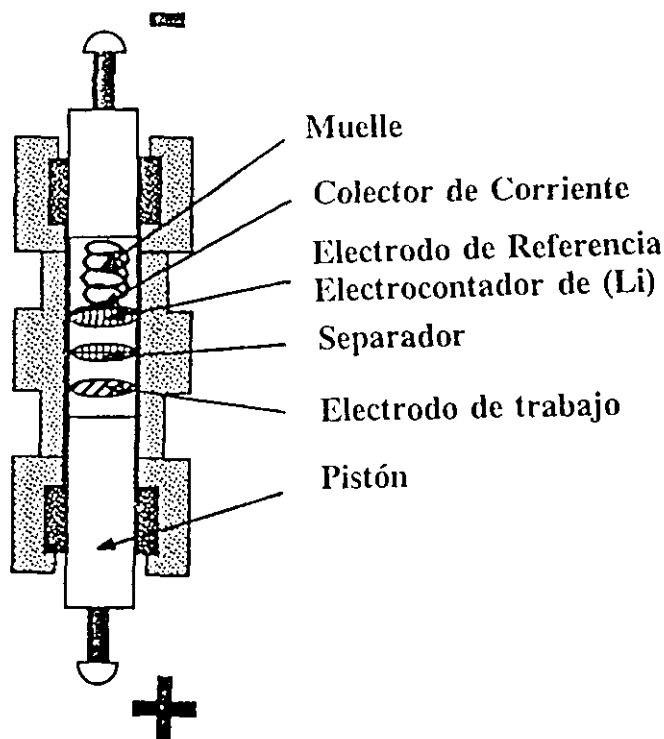
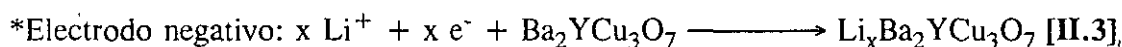
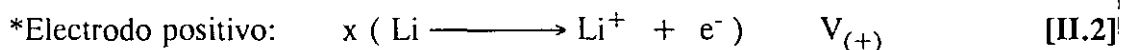
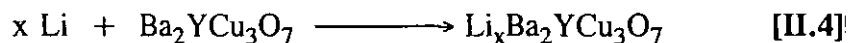


Figura II.1.- Esquema de la célula en la que se realizó la síntesis electroquímica.

Las reacciones que se producen en los dos electrodos son:



y la reacción global de la célula es:



El potencial medido corresponde al de la reacción global de la célula, ecuación [II.4].

Cuando la reacción ha finalizado, valores de voltaje muy pequeños, es posible invertir el sentido de la corriente, de tal forma que, las semirreacciones [II.2] y [II.3] se invierten, pudiendo, a partir de las curvas I-V, estudiar la reversibilidad de la reacción.

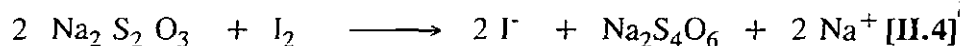
Los experimentos consistieron en pasar una intensidad de corriente constante de $20\mu\text{A}$ a través de la célula; el intervalo de potencial fue fijado como máximo entre 4 y 1.2 V, registrándose la variación de potencial cada 0.005 V.

II.1.4.-Análisis de litio.

Se han realizado valoraciones yodométricas de las muestras litiadas para la determinación del contenido en litio.

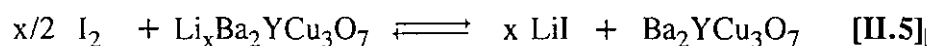
La determinación de la cantidad de litio se llevó a cabo a través de los siguientes pasos:

1) Valoración con tiosulfato sódico 0.05 M de una disolución de yodo en acetonitrilo también 0.05 M.



2) Extracción de Li^+ en forma de LiI .- Se introduce un volumen conocido de la disolución de iodo valorada en 1), en un matraz con una cantidad determinada de muestra litiada y se deja agitar durante 48 horas.

La reacción que tiene lugar puede esquematizarse mediante la ecuación:



3) Valoración del I_2 , que no ha reaccionado con el Li^+ , con la disolución de tiosulfato sódico.

A partir de aquí, la fórmula empleada para obtener la cantidad de litio por fórmula, x , es:

$$x = \frac{P_M}{\frac{1}{A} - P_{A(\text{Li})}} \quad [\text{II.6}]$$

$$A = \frac{M(V_0 - V_g)}{\omega_s} \quad [\text{II.7}]$$

donde P_M , es la masa molecular del $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_7$, $P_{A(\text{Li})}$ es la masa atómica del litio, M es la molaridad del tiosulfato sódico, V_0 el volumen de tiosulfato sódico empleado en valorar el volumen de disolución de yodo en acetonitrilo que se pone en contacto con el material litiado para que reaccione con éste, V_g es el volumen de tiosulfato sódico empleado para valorar la disolución de yodo después de haber reaccionado con el compuesto litiado y ω_s es la cantidad de muestra de material litiado que se hace reaccionar con el volumen, V_0 , de la disolución de yodo.

II.2.- Caracterización estructural.

II.2.1.- Difracción de rayos-X

Los diferentes materiales, obtenidos en forma de polvo, han sido caracterizados mediante la difracción de rayos-X utilizando dos difractómetros automáticos marca SIEMENS, modelos D-500 y D-5000, donde el generador de rayos-X opera a 40 kV y 30 mA. La radiación empleada fue Cu (K_{α}) ($\lambda_1=1.5406 \text{ \AA}$, $\lambda_2=1.5444 \text{ \AA}$) que se hace pasar por un monocromador para eliminar la radiación K_{β} .

La recogida de datos se realizó mediante el barrido por pasos entre $2\theta=5^{\circ}$ y 90° con un tamaño de paso de goniómetro de 0.04° y un tiempo de contaje de 15 a 20 segundos por paso. Debido a que las muestras presentaban máximos de difracción muy anchos, se han empleado rendijas muy pequeñas con objeto de poder discernir si en cada una de las reflexiones observadas, se trataba realmente de uno o varios máximos de difracción.

El análisis de la información contenida en los difractogramas ha sido evaluado mediante el ajuste del perfil, utilizando para ello el programa FULLPROF (5) que permite refinar simultáneamente los parámetros de celda y el fondo, obteniendo parámetros de red bastante precisos. Así mismo permite corregir el desplazamiento del cero del difractograma. Dicho programa es una versión modificada del programa DBW de Young y Wiles (6) escrito en Fortran IV y que opera tanto en VAX/VMS como en ordenadores personales con arquitectura XT y AT. Este programa presenta una gran versatilidad en tanto que permite el tratamiento simultáneo de hasta ocho fases, tiene en cuenta las posibles orientaciones preferenciales y la dependencia de la anchura de las reflexiones, y permite elegir la función del perfil de las mismas.

La principal característica del programa es que, emplea el perfil completo del difractograma y lo compara con el calculado, obtenido este a partir de una función que se va minimizando por el método de mínimos cuadrados y se extiende a todos los puntos de diagrama. Dicha función tiene en cuenta la fase cristalográfica, las posibles reflexiones de Bragg de la fase, el factor de escala, la intensidad integrada de las reflexiones, el fondo en cada una de las

reflexiones, así como efectos microestructurales e instrumentales. Para una información más detallada de ello consultarse la referencia 7.

Los factores de confianza que suministra el programa son:

$$R_p = 100 \sum_i |y_{i\text{obs.}} - y_{i\text{cal.}}| / \sum_i |y_{i\text{obs.}}|$$

$$R_{wp} = 100 [\sum_i \omega_i (y_{i\text{obs.}} - y_{i\text{cal.}})^2 / \sum_i \omega_i y_{i\text{obs.}}^2]^{1/2}$$

$$R_E = 100 [(N-P+C) / \sum_i \omega_i y_{i\text{obs.}}^2]^{1/2}$$

$$\chi^2 = (R_{wp} / R_E)^2$$

$$R_B = 100 \sum_k |I_{k\text{obs.}} - I_{k\text{cal.}}| / \sum_k |I_{k\text{obs.}}|$$

donde $y_{i\text{obs}}$ e $y_{i\text{cal}}$ corresponden al número de cuentas observado y calculado para cada posición angular, $2\theta_i$, ω_i representa el peso estadístico de cada reflexión, I_k es la intensidad integrada de la reflexión k y $(N+P+C)$ es el número de grados de libertad (N es el número de puntos en el difractograma, P el número de parámetros a refinar y C el número de ligaduras).

Los valores absolutos de estos índices no tienen un significado intrínseco más que cuando los errores sistemáticos son inexistentes, lo cual nunca ocurre en la realidad, y en consecuencia no existen un valor patrón para decir que el refinamiento es correcto. No obstante, Young y Wiles (8) propusieron basandose en el refinamiento de compuestos estándar, los siguientes valores:

$$12 < R_p < 20 \quad 13 < R_{wp} < 25 \quad 3 < R_B < 11$$

Como χ^2 es un valor estadístico debe estar lo más próximo a 1.

II.2.2.-Difracción de Electrones y microscopía electrónica de transmisión

Para la caracterización microestructural se han empleado dos de los microscopios instalados en el Centro de Microscopía de la Universidad Complutense de Madrid:

-Microscopio electrónico de transmisión JEOL 2000 FX, con un potencial de aceleración de 200 kV dotado con un portamuestras de entrada lateral y doble inclinación hasta un máximo de $\pm 45^\circ$ y un desplazamiento vertical de 0.5mm (+0.2 a -0.3mm). El poder de resolución aproximado es de 2.8 Å.

-Microscopio electrónico de transmisión JEOL 4000 EX, con un potencial de aceleración de 400 kV, y equipado con un portamuestras de entrada superior, que permite doble inclinación de $\pm 25^\circ$ y un desplazamiento vertical de +1mm y -0.5 mm (1.5mm). El poder de resolución teórico es de aproximadamente 1.7 Å.

Las muestras policristalinas se molieron en un mortero de ágata y se dispersaron en n-hexano -previamente secado por destilación a reflujo sobre hilos de sodio metal, y conservado en contacto con tamices moleculares- mediante un aparato de ultrasonidos. Unas gotas de la suspensión se depositaron sobre una rejilla de cobre recubierta de una película de polivinil-formal, sobre la que se dispersó previamente una capa de carbono como soporte, mediante un evaporador.

El método de trabajo consiste en elegir un cristal a bajos aumentos que sea lo suficientemente delgado para que se observe la difracción, obtención del diagrama de difracción de electrones girando el cristal hasta conseguir el eje de zona deseado y selección de una zona del cristal para obtener la imagen a aumentos altos.

II.3.-Propiedades fisico-químicas.

II.3.1.-Susceptibilidad Magnética

Las medidas de susceptibilidad magnética, fueron realizadas en una magnetómetro SQUID (Superconducting Quantum Interferometer Device) en el intervalo de temperatura 4-300 K. La realización del experimento se llevó a cabo de la siguiente manera: se enfrió la muestra hasta 4.2 K en ausencia de campo, posteriormente se lleva a cabo la medida de la susceptibilidad bajo un campo magnético, que en nuestro caso fue de 30 gauss, entre dicha temperatura y 300 K. A continuación, se vuelve a enfriar la muestra y se va midiendo hasta llegar de nuevo a 4.2 K. Esta forma de medir se conoce en la literatura inglesa como medidas en ZFC ("Zero Field Cooled") en el primer ciclo, y FC ("Field Cooled") en el segundo.

II.3.2.- Espectroscopía de admitancia compleja.

La caracterización de las medidas eléctricas, se realizaron de forma automática utilizando un analizador de impedancia 4192-A HEWLETT-PACKARD 86, controlado por un ordenador compatible, que está conectado al instrumento a través de una interfase IEEE-488.

Las medidas se realizaron sobre pastillas de material policristalino prensado de 1 mm. de espesor y 5 mm. de diámetro sobre las que se prepararon contactos depositando una película delgada de oro por evaporación en vacío. Las pastillas se montaron en un dispositivo, cerrado herméticamente, a través del cual se hizo circular un flujo de nitrógeno durante todo el experimento.

El procedimiento de toma de datos consistió en calentar previamente la muestra a 200°C durante 1 hora, para eliminar el agua adsorbida en la superficie, y posteriormente enfriar hasta temperatura ambiente. La toma de datos se realizó cada 20 grados entre

temperatura ambiente y 350 °C, mientras que el margen de frecuencia barrido fue 10-10⁷Hz, tomando diez puntos por década.

Los resultados obtenidos para cada temperatura fueron ajustados a diferentes modelos de circuitos teóricos mediante el programa Boukamp (9).

II.3.3.- Resonancia Magnética Nuclear de Litio.

Los espectros de RMN de ⁷Li se obtuvieron en un espectrómetro de pulsos marca Bruker, modelo SXP-4/100 equipado con una unidad de transformada de Fourier. El campo magnético externo utilizado fue de 9.4 T.

De forma general, la obtención de los espectros consistió en:

- Aplicación de un pulso de $\pi/2$ (duración 7 μ s) a la frecuencia de resonancia del ⁷Li, que fue de 34.947 MHz.
- Tiempo de espera (D_0) para evitar la saturación de la bobina y el receptor. Este fue de 12 segundos.
- Adquisición de la FID ("Free Induction Decay", o curva de amortiguamiento de la magnetización) y recuperación del sistema.
- El número de acumulaciones fue de 200
- El tiempo transcurrido entre la toma de dos puntos experimentales consecutivos (también denominado "dwell.time", D_w ,) fue entre 1 y 4 μ s dependiendo de la temperatura.

II.4.- Simulación de la Movilidad del Litio: Cálculo de Energías de Interacción.

El estudio de la simulación del litio dentro de las diferentes estructuras estudiadas se ha realizado mediante un conjunto de programas de ordenador (10) realizado por un componente del grupo de trabajado, el Dr. Amador. Dichos programas están escritos en Basic, y el diagrama de flujo de información en las sucesivas etapas del cálculo aparece reflejado en la figura II.2.

La entrada es un fichero que contiene información estructural, cargas, radios iónicos, polarizabilidades y un factor repulsivo para cada tipo de ión de la unidad asimétrica. El programa STRFACT genera un fichero que contiene los datos de cada uno de los iones en la celda unidad. El siguiente paso consiste en el cálculo de la interacción coulombiana a partir del programa COULOMB en cada punto de la unidad asimétrica, de tal forma que se divide en una red de 25x25x26 puntos. De igual forma se evalúa las interacciones de corto alcance (repulsión y polarización) mediante el programa SHORTRANGE. La suma de los ficheros que contiene la información de las interacciones de coulomb y las de repulsión y polarización, origina los ficheros de datos finales que están extendidos a la celda unidad, haciendo uso de la simetría de la red.

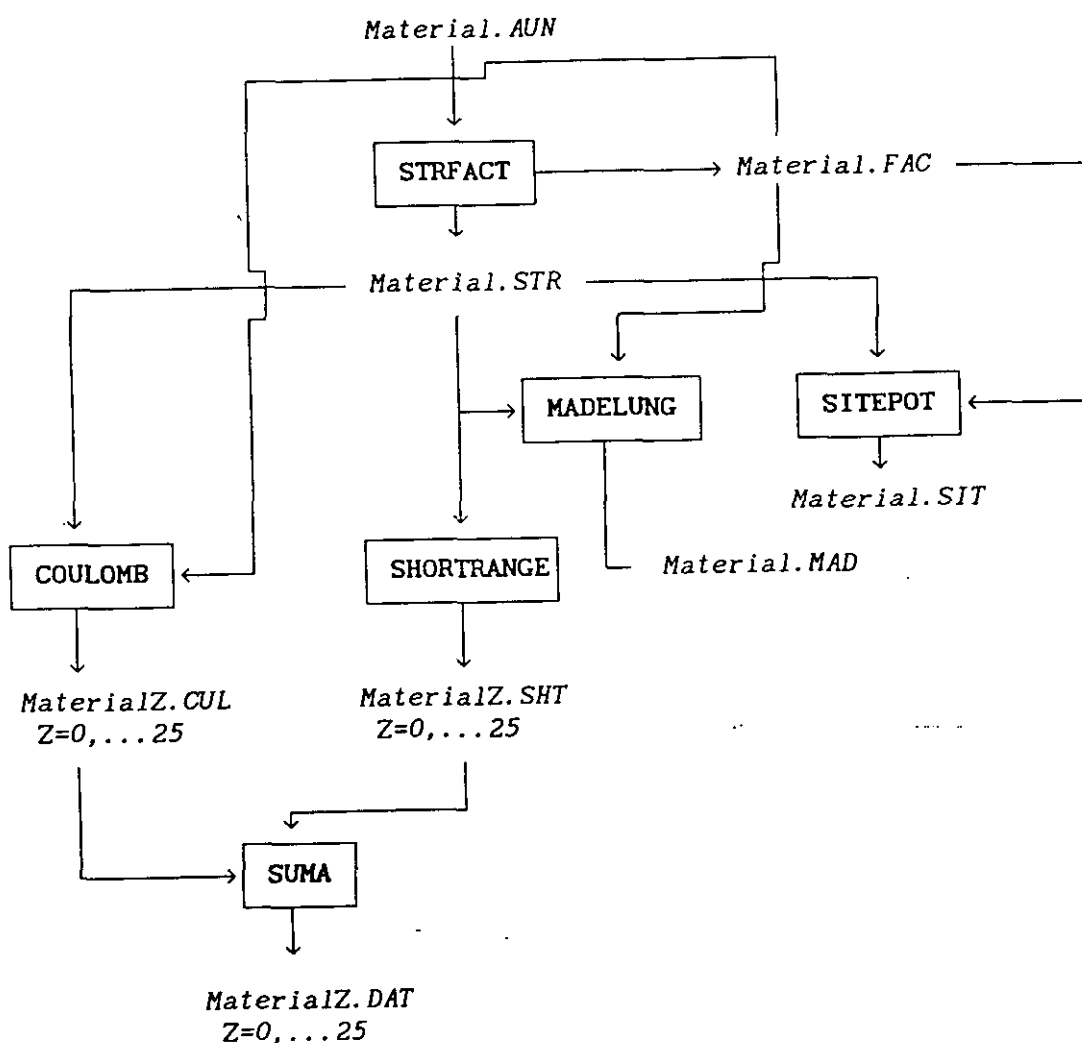


Figura II.2.- Diagrama de flujo de información relativo al cálculo de energía de interacción del ión difusor con la red (Tomado de Ref. 10).

II.5.- Bibliografía.

- (1) M.B. Dines, *Mat. Res. Bull.*, **10**, 287, (1975).
- (2) D.W. Murphy, F.J. Di Salvo, G.W. Hull and J.V. Waszczak, *Inorg. Chem.* **15(1)**, 17, (1976).
- (3) J.M. Tarascon. *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 2089, (1985).
- (4) D. Guyomard and J.M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.* **139**, 937, (1992).
- (5) J. Rodríguez-Carvajal, "FULLPROF: A Programm for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis", Abstract of the Satellite Meeting of the XVth Congress of the International Union of Crystallography., p 127, Toulouse, Francia (1990); J. Rodríguez, M. Anne and J. Pannetier. Institut Laue-Langevin Report N^o 87Ro14T.
- (6) D.B. Wiles and R.A. Young, *J. Appl. Cryst.* **14**, 149, (1981).
- (7) J.R. Carvajal, "Boletín de la Sociedad Castellonense de Cultura " pag. 571, Tomo LXV (1989).
- (8) R.A. Young and D.B. Wiles, *J. Appl. Cryst.* **15**, 430, (1982).
- (9) B.A. Boukamp. "Complex Non-linear Least Squares Immittance Fitting Program". *Solid Stat. Ionics* **11**, 339, (1984).
- (10) U. Amador Elizondo. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid. 1992.

III.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

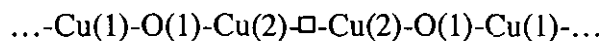
III.1- REACCIÓN DE n-BUTIL-LITIO CON Ba₂YCu₃O₇

III.1.1.-INTRODUCCIÓN.

Sin duda alguna, uno de los hitos más importantes en el campo de los superconductores surgió tras el descubrimiento del Ba₂YCu₃O_{7- δ} , o fase tipo "123"¹. Su temperatura de transición al estado superconductor (≈ 90 K) por encima de la temperatura de ebullición del nitrógeno líquido, junto con su fácil preparación, hicieron posible que, prácticamente en todos los laboratorios del mundo se pudiera trabajar con él. No en vano es el material superconductor más estudiado a lo largo de toda la historia, y actualmente se continúan haciendo estudios sobre él -bien sea en polvo microcristalino, monocristal, películas delgadas o fibras- aunque su protagonismo ha quedado recientemente algo aliviado por el descubrimiento de los fulerenos, algunos de ellos también superconductores.

Poco después de su descubrimiento se conoció la versatilidad de su estructura en tanto que permitía la sustitución catiónica en rangos variables en función del catión que se reemplazaba, así como la presencia de no-estequiometría en oxígeno.

Su estructura, que aparece representada en la figura III.1.1, presenta simetría ortorrómbica, -grupo espacial (G.E.) *Pmmm* y parámetros reticulares $a=3.820$ Å, $b=3.885$ Å y $c= 11.676$ Å (1)-, y puede ser fácilmente descrita a partir de la estructura tipo perovskita. El plano basal de la celda unidad corresponde al de la perovskita, mientras que el eje c es tres veces el de la perovskita, dando lugar a una superestructura de orden tres a lo largo de la dirección [001], de tal forma que los cationes que ocupan la posición A de la perovskita, ABO₃, se ordenan en la secuencia Ba-Y-Ba. Al ser una perovskita deficiente en oxígeno, existen posiciones no ocupadas, una por cada celda ABO₃; en la subcelda perovskita superior e inferior son las posiciones (0, 1/2, 1) y (0, 1/2, 0) respectivamente las que están sin ocupar, mientras que en la subcelda central es la (0, 0, 1/2) la que está vacía. Este ordenamiento hace que la secuencia de átomos de cobre y oxígeno a lo largo del eje c sea



¹El material Ba₂YCu₃O₇, y que frecuentemente aparece formulado como YBa₂Cu₃O₇, suele ser llamado fase "123", "Ybacuo" e "YBCO"; nosotros, a lo largo de la presente memoria, emplearemos indistintamente las dos primeras.

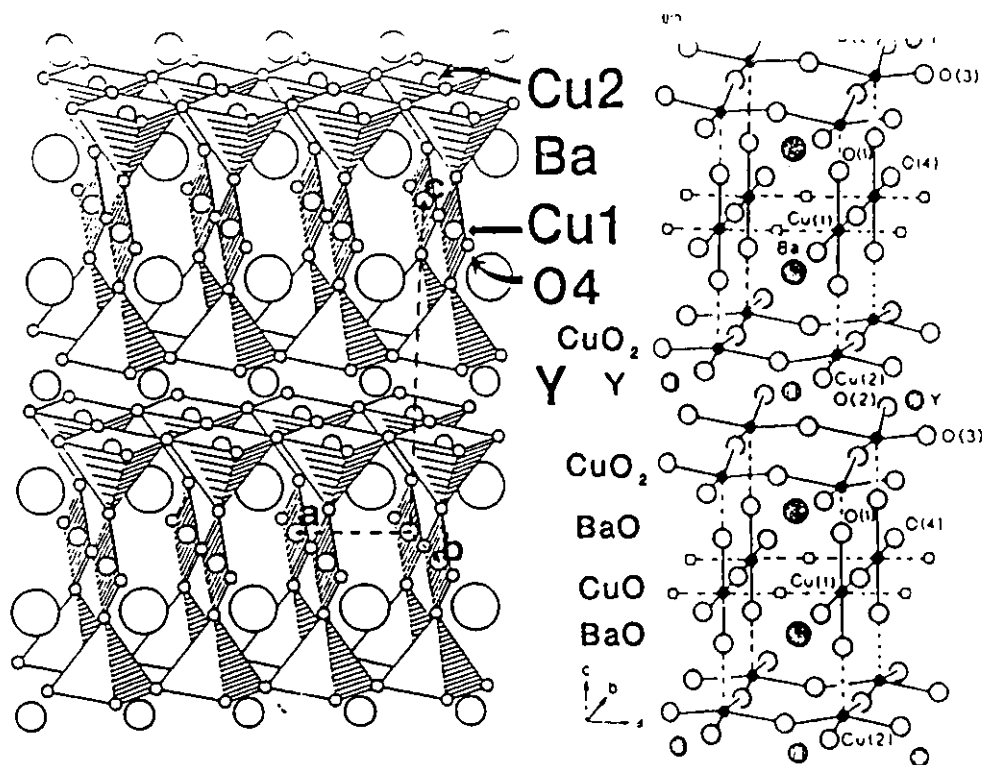


Figura III.1.1.- Estructura del "Ybacuo".

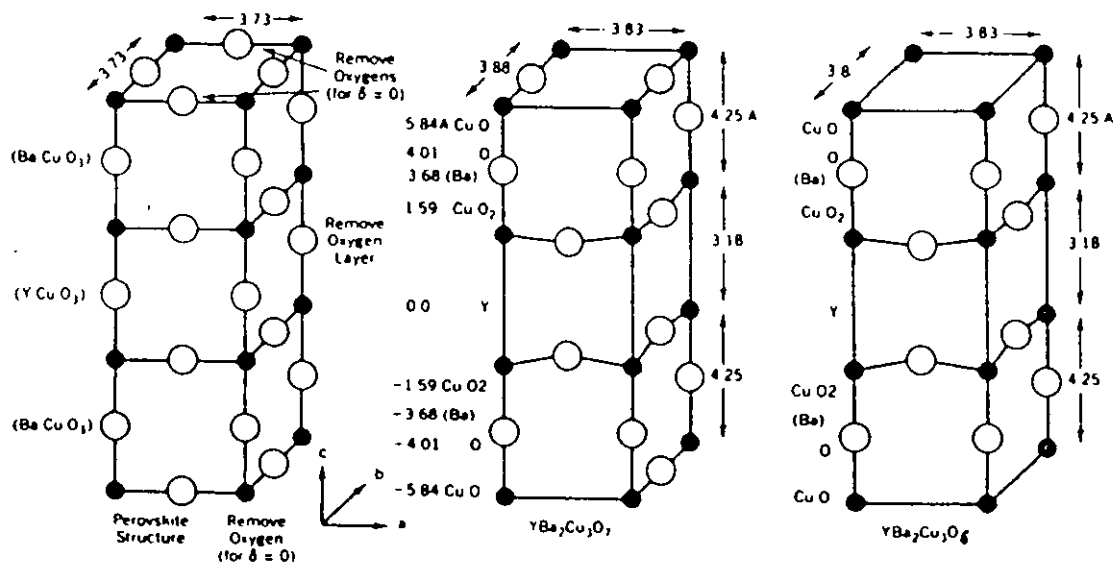


Figura III.1.2.- Representación esquemática del paso de tres celdas unidad tipo perovskita (izquierda) a la celda unidad del compuesto $Ba_2YCu_3O_7$ (central), y de ésta a la del $Ba_2YCu_3O_6$ (izquierda), donde se observa tanto la eliminación de dos átomos de oxígeno, como el desplazamiento de los átomos de cobre y oxígeno del apilamiento de las tres perovskitas (adaptada de la ref. 2).

mientras que en el plano basal la secuencia es:

*a lo largo del eje *a* , ...-Cu(1)-□-Cu(1)-...

*y a lo largo del eje *b*, ...-Cu(1)-O(4)-Cu(1)-...

En la figura III.1.2 se muestra de forma esquemática el paso de una perovskita triple a la estructura del "Ybacuo", donde se observa claramente los oxígenos que se eliminan así como la compresión a lo largo de la dirección [001], de la subcelda central como consecuencia del menor tamaño del radio iónico del ytrio respecto al del bario. También se aprecia cómo los oxígenos de las aristas centrales, (O(2) y O(3)), se desplazan de su posición dando lugar a una secuencia en zig-zag, Cu-O-Cu, con los cobres en posición Cu(2). De tal forma que los diferentes cationes se coordinan de la siguiente forma:

-el ytrio se encuentra en un cubo ligeramente distorsionado, con índice de coordinación ocho.

-el bario está situado en el centro de un cubo-octaedro, índice de coordinación diez.

-uno de los cobres, en posición Cu(2), está situado ligeramente desplazado de la base de una pirámide cuadrada, CuO₅, la cuál sufre un alargamiento atribuido habitualmente al efecto Jahn-Teller del Cu²⁺.

-el otro cobre, en posición Cu(1), está rodeado de cuatro oxígenos en coordinación plano-cuadrada, CuO₄, donde el cuadrado está ligeramente distorsionado.

La geometría de la celda unidad es tal que las pirámides de base cuadrada se unen entre sí a través de los vértices de la base, formando un entramado bidimensional del planos CuO₄ ondulados como consecuencia de que los Cu(2) no están exactamente coplanares con lo O(2) y O(3). Por su parte, los planos cuadrados en que se encuentra el Cu(1), se unen entre sí a través de dos vértices, formando cadenas infinitas a lo largo del eje *b* de la estructura. La conexión entre los dos poliedros de coordinación es a través del oxígeno apical de la pirámide de base cuadrada, de modo que la secuencia a lo largo del eje *c* de la estructura es de "bloques aislados" CuO₅-CuO₄-CuO₅.

Una de las características más importantes que presenta este material, es la no estequiometría de oxígeno, es decir, a cada temperatura el contenido en oxígeno es fuertemente dependiente de la presión de oxígeno (Figura III.1.3) y en consecuencia el "123"

es bi-variante termodinámicamente, y además, estructuralmente es aproximadamente monofásico (5), ya que el volumen de la celda unidad cambia gradualmente con la composición (Figura III.1.4).

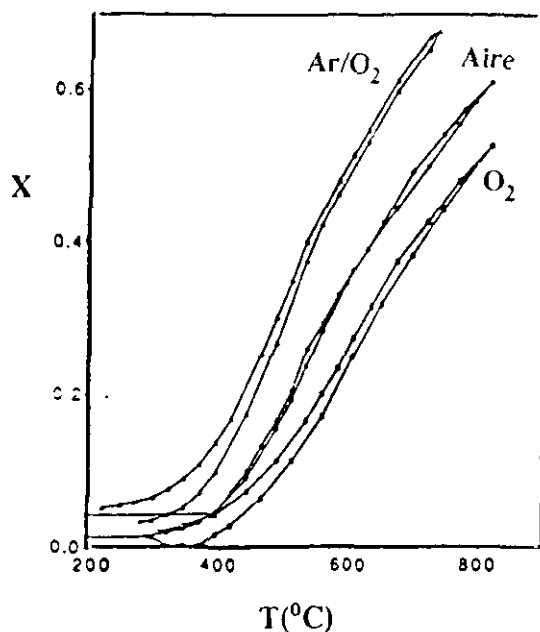


Figura III.1.3.- Variación de la composición de oxígeno en el $Ba_2YCu_3O_{6+x}$ con la temperatura para diferentes presiones parciales de oxígeno(Ref. 3)

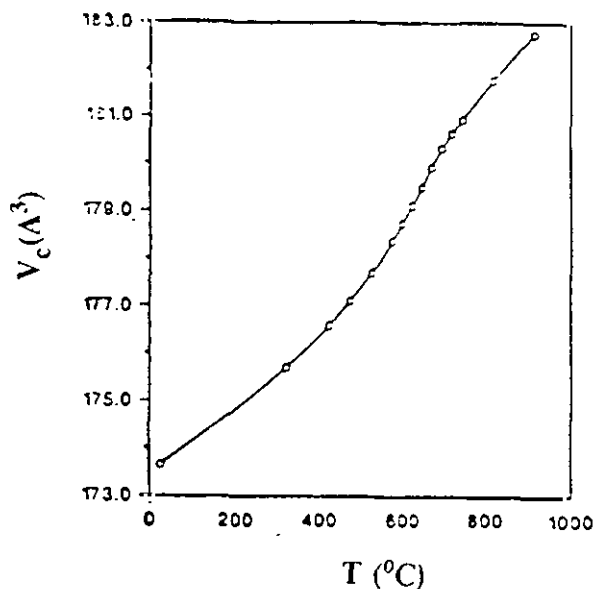


Figura III.1.4.- Variación de la celda unidad del $Ba_2YCu_3O_x$ con la o temperatura (Ref. 4)

Numerosos estudios han mostrado, además, que sus propiedades son fuertemente dependientes del contenido en oxígeno. Entre las propiedades que se ven afectadas al variar éste, además de la estructura cristalográfica, cabe destacar el comportamiento electrónico en el estado normal y la temperatura de la transición superconductor. Así por ejemplo, para $\delta=1$ el material es semiconductor en todo el rango de temperatura, mientras que para $\delta=0$ se observa la transición superconductor más alta ($T_c \approx 90$ K), comportándose en la zona normal como un metal, en cuanto a las propiedades eléctricas se refiere. Este cambio en las propiedades físicas no puede ser considerado como una transición de fase, ya que va acompañado de una modificación en la composición, debiéndose considerar mejor como una reacción química (6).

El comportamiento en la zona intermedia, $0 \leq \delta \leq 1$, es complejo, como lo manifiesta la controversia existente en los numerosos estudios experimentales y teóricos realizados en esta región, véase referencia 7 y las allí citadas. Dicha controversia surge, probablemente, porque la estequiometría exacta donde los cambios ocurren depende de la técnica de preparación del material; y así, para valores intermedios de δ hay varios posibles ordenamientos de oxígeno, a nivel microscópico, probablemente metaestables, en la región de las cadenas de cobre. Así por ejemplo, muestras con el mismo contenido en oxígeno pueden diferir sustancialmente en la presencia o naturaleza del ordenamiento de oxígenos a escala microscópica, dando lugar a diferencias en los parámetros estructurales -y en muchos casos superestructuras (5)- y en el comportamiento electrónico observado. En la figura III.1.5 se puede observar como varía T_c en función del contenido en oxígeno.

En lo que a la estructura se refiere, cuando este material pierde oxígeno, se ha demostrado por diferentes técnicas -difracción de neutrones (4) y experimentos de estructura fina por absorción de Rayos-X (8)- que se produce una disminución progresiva del grado de ocupación de los oxígenos O(4) de las cadenas (posición (0,1/2,0) y equivalentes, sin observarse ningún cambio en la ocupación de los oxígenos O(2) y O(3) de los planos Cu(2)-O. Para el caso de muestras templadas desde alta temperatura, hay evidencia (4,9) de que se producen vacantes en el oxígeno puente O(4), entre Cu(1) y Cu(2). Parece, no obstante, bien establecido que las vacantes oxígeno están asociadas con cadenas Cu(1)-O alternadas y no distribuidas al azar (10).

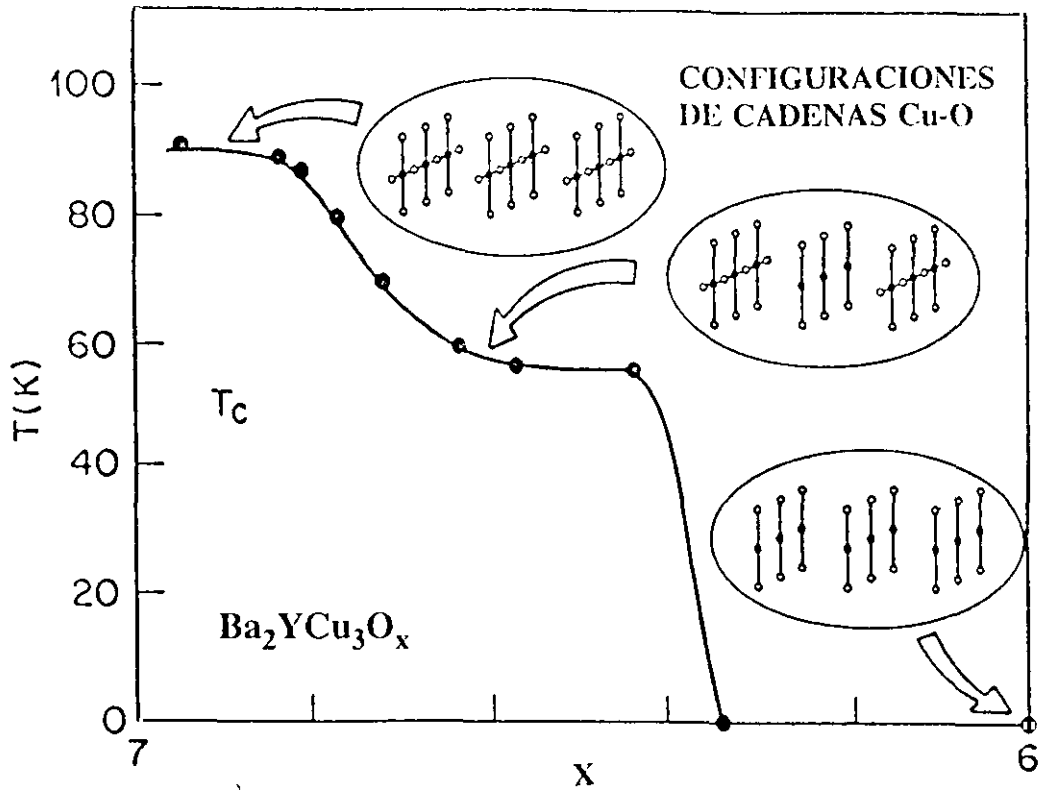


Figura III.1.5.- Variación de la temperatura de transición al estado superconductor en función del contenido en oxígeno. Se muestra de forma esquemática la configuración que adoptan las cadenas cobre-oxígeno a medida que se va eliminando oxígeno de la estructura (Ref. 6)

III.2.- OBJETIVOS

Cuando comenzamos este trabajo, nuestro objetivo fue unir dos campos de gran interés tecnológico en los últimos años, superconductividad de alta temperatura crítica y reacciones de intercalación, que como se ha comentado en la introducción, ambos experimentaron un auge muy importante en las dos últimas décadas, los primeros a raíz de su descubrimiento en 1987, y los segundos alcanzaron su máximo esplendor tras la crisis energética de los setenta, ya que los materiales obtenidos a partir de dichas reacciones podían ser usados como electrolitos en baterías de estado sólido.

Como se ha visto en el apartado I.2 de la introducción general, para que en un material se puedan realizar reacciones de intercalación, debe cumplir al menos dos requisitos:

- * presentar una estructura relativamente abierta para poder albergar al ión,
- * tener iones metálicos susceptibles de ser reducidos.

Si tenemos en cuenta que el material superconductor de alta temperatura $Ba_2YCu_3O_7$, presenta posiciones no ocupadas, dentro de túneles relativamente grandes -comparados con el radio del ión litio-, como son las capas de los ytrios y los túneles monodimensionales que forman las cadenas de planos cuadrados (Figura III.1.1), junto con la presencia de cobre en un estado de oxidación formal Cu^{2+} y Cu^{3+} , que puede ser reducido a estados inferiores, cabe la posibilidad de realizar reacciones de inserción de litio, de modo análogo a otros sistemas bien conocidos. De hecho desde 1988, hasta la fecha se han publicado diversos trabajos sobre la inserción de hidrógeno (11) y de litio (12,13) en este material e incluso se ha patentado (14,15) el material litiado para usarlo como electrodos en baterías de estado sólido.

En resumen pues, los objetivos básicos que nos planteamos a la hora de realizar el presente trabajo fueron:

- comprobar si era posible las reacciones de inserción-extracción de litio en el $Ba_2YCu_3O_{7-\delta}$.
- Estudio de las modificaciones en las propiedades de transporte como consecuencia de la reacción.

III.1.3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

III.1.3.1.-Síntesis.

III.1.3.1.a.-Síntesis de los materiales de partida.

Las muestras de Ba₂YCu₃O₇ fueron preparadas por el método cerámico tradicional en crisoles de alúmina sinterizada a partir de los siguientes reactivos:

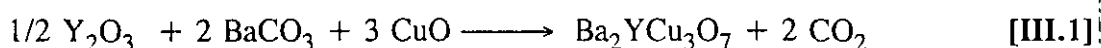
-Y₂O₃ Aldrich (99.99% de pureza), tratado previamente a 800 °C durante cuatro horas, con objeto de eliminar el posible carbonato que se forma, a partir del óxido, a temperatura ambiente.

-CuO Aldrich (99.99% de pureza), previamente secado a 700 °C durante cuatro horas.

-BaCO₃ Aldrich (99.99% de pureza).

El método de síntesis consta de las siguientes etapas:

a) Mezcla y homogenización en un mortero de ágata de los reactivos en cantidades estequiométricas según la ecuación:



b) Tratamiento a 950 °C durante veinticuatro horas y posterior enfriamiento rápido a temperatura ambiente. Este tratamiento se repite tres veces.

c) Tratamiento en corriente de oxígeno durante cuatro horas a 500 °C y posterior enfriamiento lento hasta temperatura ambiente, manteniendo en todo momento el flujo de oxígeno hasta temperatura ambiente. El enfriamiento lento en una atmósfera oxidante es necesario para obtener un valor de δ próximo a cero.

Todas las muestras obtenidas presentan un color negro metálico.

Como se ha comentado en la introducción del presente capítulo, el Ba₂YCu₃O₇ presenta no estequiometría de oxígeno, la cuál es función de las condiciones de preparación y repercute en las propiedades físicas del material. Por ello y con objeto de ver el efecto del contenido

en litio en dichas propiedades para un mismo contenido en oxígeno, preparamos cantidades grandes de material, aproximadamente 30 gramos; posteriormente, porciones de este material se utilizaron en la reacción con n-Butil-litio (n-BuLi).

III.1.3.1.b.-Reacción con n-Butil-litio.

La inserción de litio se realizó tal como se explicó en el apartado II.1.2 de la parte experimental, siguiendo la técnica de Dines (20) y Murphy (21), consistente en utilizar n-BuLi disuelto en n-hexano, como agente reductor.

A la hora de preparar muestras con diferentes contenidos en litio, hemos considerado una sólo variable, tiempo de reacción, manteniendo fijo concentración de n-BuLi y tamaño de partícula, variables que, como se ha demostrado anteriormente (13,22), influyen también en la cantidad de reactivo que reacciona.

Las condiciones que hemos empleado han sido:

- 5 ml de n-BuLi 1.6M por cada gramo de $Ba_2YCu_3O_7$.
- Tamaño de partícula inferior a 40 micrometros
- Tiempo de agitación variable.

Las muestras despues de la reacción presentan un color verde muy oscuro que, no obstante, se aclara con el tiempo de reacción, de tal forma que, para contenidos de litio mayores de 2 moles por fórmula, la muestra presenta una coloración verde, lo que se debe muy probablemente a la reducción del cobre.

El contenido en litio de las diferentes muestras tratadas con n-Buli se evaluó mediante una valoración yodométrica, tal como se ha comentado en el apartado II.1.4.

Conviene resaltar que, de esta forma, siempre se determina la cantidad de litio por defecto, ya que con el yodo no es posible extraer todo el litio que hay. Sin embargo, al

realizar extracciones sucesivas a muestras ya deslitiadas, no se consume más yodo, o si se consume está dentro del error experimental. La extracción se realiza de acuerdo con la ecuación:



El hecho de la imposibilidad de extraer todo el litio del material litiado, ha sido verificado mediante análisis de litio en muestras deslitiadas por absorción atómica y por espectroscopía de emisión por plasma (I.C.P).

Debido a que la disolución de yodo presenta propiedades oxidantes y el Ba₂YCu₃O₇ es, a su vez, susceptible a reacciones de oxidación-reducción (3), hemos sometido a la muestra inicial, es decir, a la que no se ha hecho reaccionar con el *n*-BuLi, al mismo tratamiento que a las muestras litiadas, observando que no ocurre reacción. También se ha verificado que la disolución de yodo en las condiciones empleadas no da reacción ni con el Li₂O ni con el Li₂CO₃. En consecuencia el yodo sólo reacciona con el Li⁺ que se encuentra dentro del material.

Los contenidos en litio, obtenidos a partir de las valoraciones yodométricas, en función del tiempo de reacción con *n*-BuLi aparecen recogidos en la figura III.1.6. En la misma figura se han representado también los resultados de los análisis por espectroscopía de emisión por plasma. Podemos observar que, por la técnica de ICP obtenemos siempre cantidades más elevadas de litio. Esto viene a confirmar la reacción de equilibrio entre el I₂ y el I⁻, y en consecuencia, no es posible extraer todo el posible litio insertado en la estructura como se ha comentado anteriormente. No obstante, el contenido en litio obtenido por ambas técnicas es bastante diferente, y aumenta, en ambas, con el tiempo de reacción, lo que parece indicar que, de todos los iones litio que se inserten en la estructura, sólo es posible extraer parte de ellos con un agente oxidante relativamente suave como es la disolución de yodo en acetonitrilo. También pudiera ocurrir que se estén formando especies de litio donde éste ocupa posiciones muy estables y sea difícil eliminar el litio con la disolución de yodo.

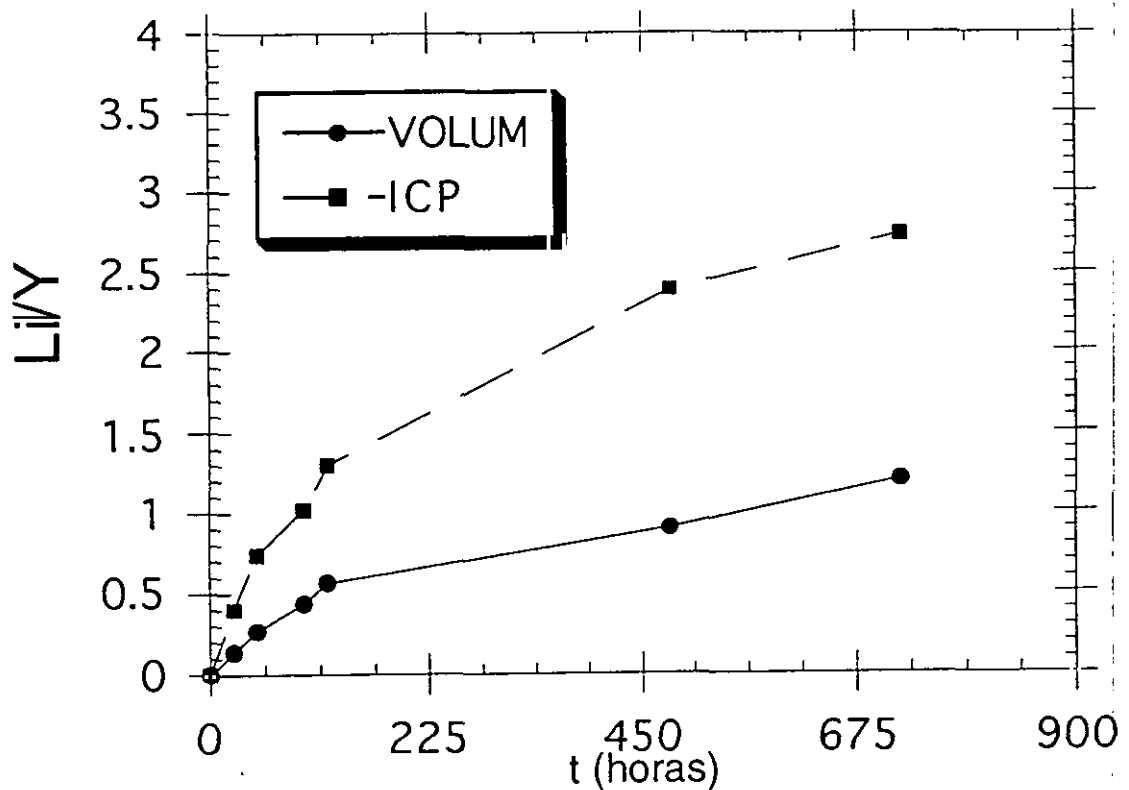


Figura III.1.6.- Contenido en litio en función del tiempo de reacción obtenido por ICP y por extracción de litio con una disolución de yodo en acetonitrilo.

Así mismo, también se puede observar que, ambas técnicas muestran comportamientos semejantes de la variación del contenido en litio con el tiempo de reacción, de tal forma que se distinguen dos tramos; en el primero de ellos, tiempos de reacción inferiores a 200 horas, el contenido en litio aumenta mucho con el tiempo de reacción, sin embargo para tiempos de reacción mayores a 200 horas la velocidad de inserción disminuye. Esto puede ser debido a que al principio la reacción tiene lugar por los centros más energéticos del material, bien sean dislocaciones u otro tipo de defectos, donde la energía reticular es muy elevada y en consecuencia son los puntos más vulnerables. Dichos centros, al principio se van generando -probablemente por el proceso de agitación- lo que provoca que aumente la cantidad de litio que reacciona, hasta que llega un punto que, por un lado el número de centros disminuye como consecuencia de la reacción y por otro, la concentración de reactivo disminuye. Esta situación provocaría una disminución en la velocidad de reacción, y en consecuencia un

cambio de pendiente. Una segunda posibilidad sería que, se introdujera más de un litio en la estructura, de tal forma que el primer tramo, correspondería a la introducción del primer litio, mientras que el segundo tramo surgiría como consecuencia de la inserción del segundo litio, que a su vez estaría más impedido que el primero, ya que parte de los huecos estaría ocupado, y provocaría un descenso en la velocidad de reacción.

Todas las muestras deslitiadas, es decir, las que han sido sometidas a la reacción con yodo, presentan una coloración negro-parduzca. La muestra con una relación $\text{Li/Y} > 2$, después de hacerla reaccionar con yodo presenta una coloración marrón. Lo que indica la ausencia de reversibilidad en lo que se refiere al color final de las muestras (original-litiada-deslitiada) con alto contenido en litio.

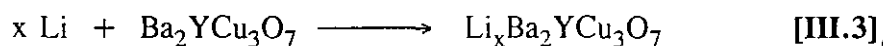
También se ha podido comprobar que el contenido en litio que se puede extraer con el yodo disminuye a medida que pasa el tiempo, a pesar de tener las muestras en un desecador con CaCl₂ y KOH. Así por ejemplo, una muestra recién preparada, la relación de Li/Y es de 0.57, después de 5 meses 0.44 y después de dos años 0.15.

De los resultados obtenidos en este apartado podemos decir que, la reacción de *n*-BuLi con el superconductor de alta temperatura "Ybaco" es posible como lo indica la "aparente" reversibilidad de la reacción. Así mismo, no se descarta la posibilidad de que exista más de un litio en la estructura, de tal forma que la extracción de uno o varios de ellos no sea posible con la disolución de yodo.

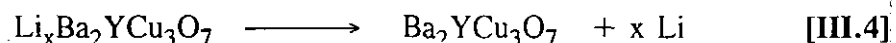
Por último, hay que señalar que, las muestras litiadas, probablemente se descomponen con el paso del tiempo a pesar de estar en un desecador con sustancias higroscópicas y que reaccionan con el CO₂.

III.1.3.1.c.-Preparación electroquímica.

En la figura III.1.7, se muestra el comportamiento del potencial de la célula Li / PC+LiClO₄(1M) / Ba₂YCu₃O₇ en el intervalo de potencial 3.65 a 1.5 Volts. Se puede observar dos zonas claramente diferenciadas. La primera de ellas, zona A, que se caracteriza porque el potencial va disminuyendo en función del tiempo, corresponde al proceso de reducción -también denominado proceso de descarga- del material que hace de electrodo positivo según la reacción global,



siendo por tanto la zona donde se produce el proceso de intercalación del litio en la estructura. La zona B, donde el potencial aumenta con el tiempo, correspondería al proceso de oxidación del material que hace de electrodo positivo -en el denominado proceso de carga- y se lleva a cabo cuando se invierte la corriente, según la reacción global de la célula,



En esta etapa puede decirse que se conseguiría extraer el litio intercalado en la primera etapa, es decir, correspondería al proceso de desintercalación.

En el proceso de descarga, podemos, a su vez, observar dos zonas en función de la pendiente de la curva. En la primera de ellas, para tiempos cortos, se observa una fuerte caída del potencial con el tiempo, mientras que en la segunda, la pendiente es menor, de tal forma que la diferencia de potencial entre los dos electrodos no varía prácticamente con el tiempo.

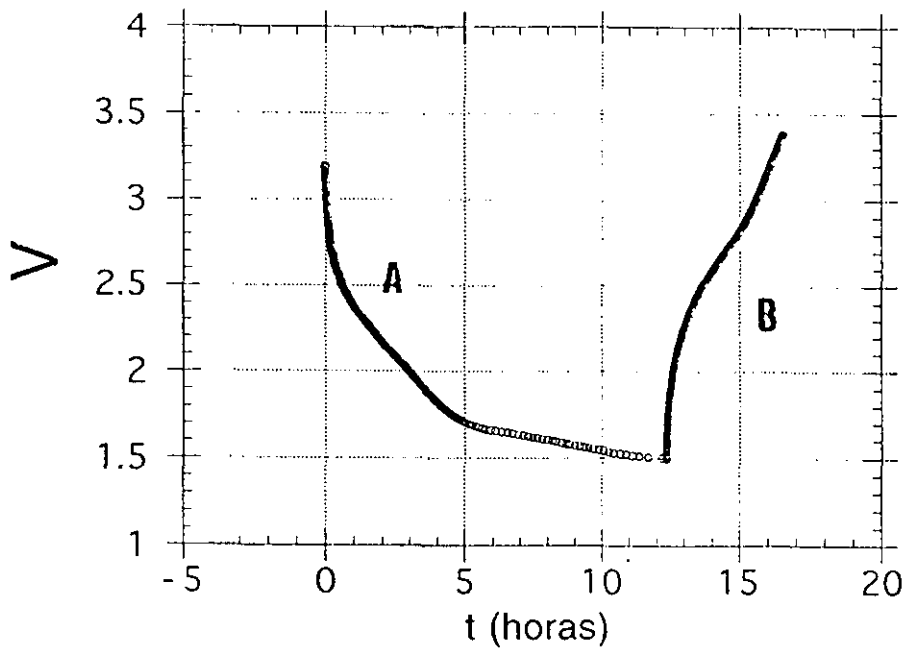


Figura III.1.7.- Variación del potencial de la celda $Li/PC+LiClO_4(1M)/Ba_2YCu_3O_7$ con el tiempo. La zona A corresponde al proceso de reducción (ó descarga), mientras que en la zona B se produce la oxidación (ó carga).

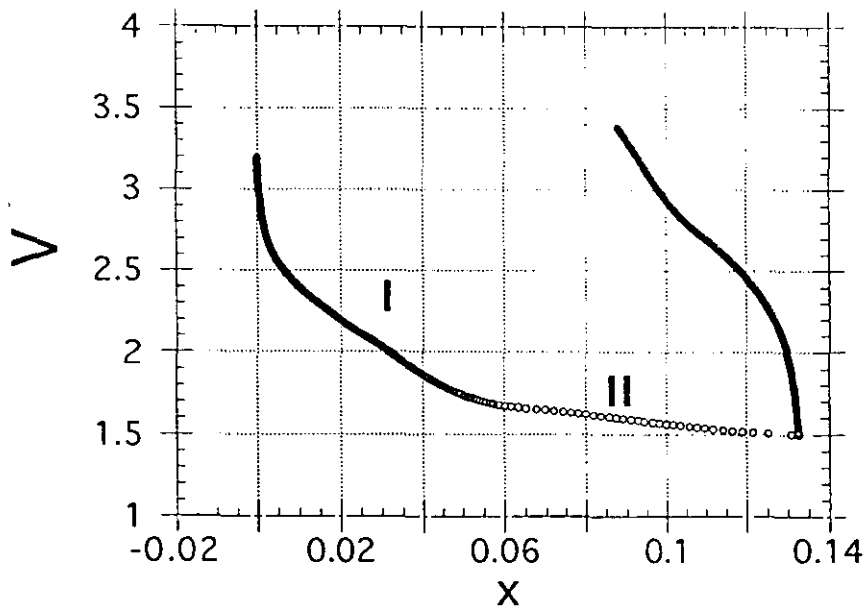


Figura III.1.8.- Variación del potencial de la celda $Li/PC+LiClO_4(1M)/Ba_2YCu_3O_7$ con la composición de litio. La zona I corresponde a un tramo de solución sólida, mientras que en la zona II coexisten al menos dos fases.

Como es bien sabido, a partir de la cantidad de electricidad que ha pasado a través de la célula se puede obtener la cantidad de litio que ha reaccionado con el material, lo que nos permite representar la variación de la diferencia de potencial entre los dos electrodos de la célula en función de la cantidad de litio insertado. Esto se ha representado en la figura III.1.8, donde se observa que la zona donde la caída de potencial es grande, corresponde a una composición $Li_xBa_2YCu_3O_7$ donde $0 \leq x \leq 0.06$, mientras que, si se tiene en cuenta ahora el segundo tramo, que se extiende hasta 1.5 Volts. se encuentra un contenido máximo en litio de 0.13 moles/fórmula. Aparentemente, el primer tramo corresponde a una solución sólida, mientras que el segundo tramo es atribuido a una mezcla de fase, tal y como se describió en la introducción de la presente memoria.

Por otro lado, la curva de desintercalación no sigue el mismo camino que la de la intercalación, es decir, para voltajes iguales en los dos procesos no coinciden las composiciones. Esta histéresis indica la no reversibilidad del proceso global. Para comprobar ésto, se realizaron varios ciclos de oxidación-reducción, esto es desintercalación-intercalación, que se muestran en la figura III.1.9. En ella se puede observar que, efectivamente, las diferentes curvas de oxidación-reducción no alcanzan la composición inicial, más aún, se observa un desplazamiento hacia valores de composición más altos, debido a que el proceso de descarga suele ser más largo que el de carga. Este efecto puede ser debido a la falta de reversibilidad de la segunda transformación, es decir, formación de una mezcla de fases, sin embargo, no elimina la posibilidad de que el primer proceso formación de solución sólida, fuera reversible.

La formación de la solución sólida, fue estudiada mediante un segundo experimento que consistió en parar el proceso de intercalación antes de llegar a la segunda zona, antes mencionada, en la figura III.1.7, es decir, se invirtió el sentido de la corriente a un potencial de dos voltios.

En la figura III.1.10, se muestra el resultado de dicho experimento, donde se observa cómo ahora los ciclos prácticamente acaban y empiezan en el mismo sitio, lo que da cuenta de la reversibilidad de la reacción. La cantidad máxima de litio insertado reversiblemente fue

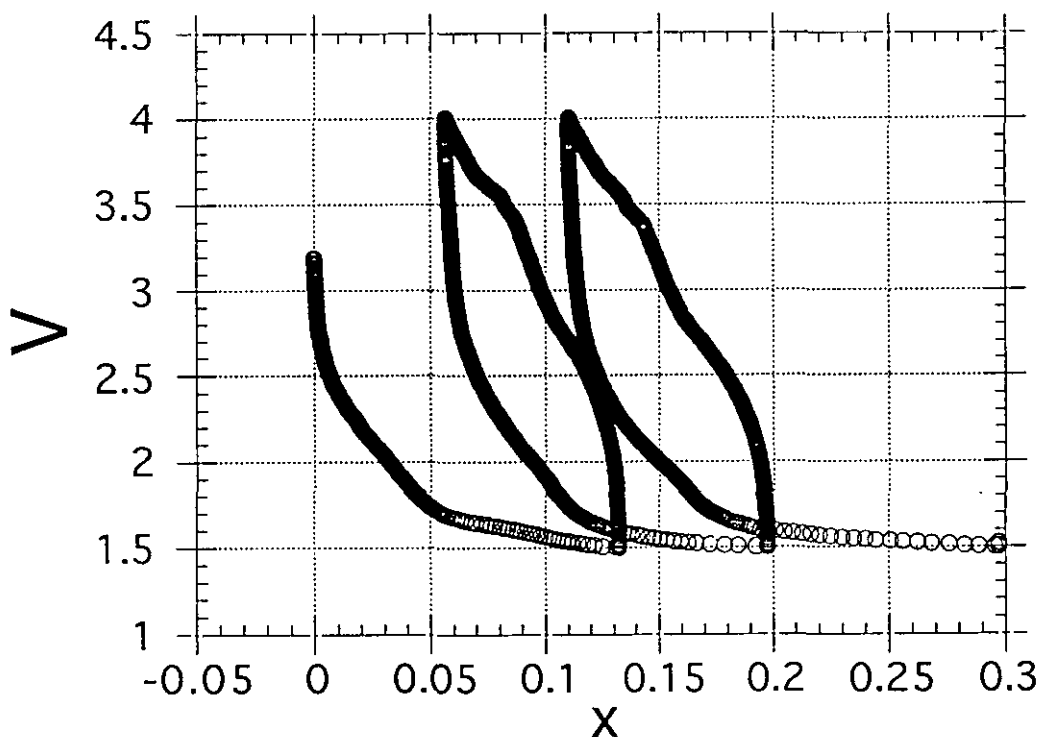


Figura III.1.9.- Variación del voltaje frente a la composición de varios ciclos de carga-descarga, mostrando la no reversibilidad del proceso.

de aproximadamente 0.035 moles/fórmula, sin duda alguna muy inferior a la obtenida por reacción con n-BuLi. En este sentido cabe destacar que diversos autores (15-18,) han realizado la inserción electroquímica en este material, llegando a obtener hasta un máximo de 1 mol de litio por fórmula, siendo la cantidad máxima de litio insertado de forma reversible de 0.2 moles (16).

En consecuencia de los resultados obtenidos a partir del estudio electroquímico del proceso de inserción, podemos decir que, para voltajes comprendidos entre 3.65 y 2 voltios, se produce la formación de una solución sólida $Li_xBa_2YCu_3O_7$ con $0 \leq x \leq 0.035$, donde el proceso de inserción es reversible, mientras que para potenciales mayores se forma una mezcla de fases, no siendo en este caso reversible la reacción. Las razones de la irreversibilidad de la segunda etapa, que plantean una cierta sombra de duda en los trabajos citados (15-18), se discutirán tras el análisis estructural.

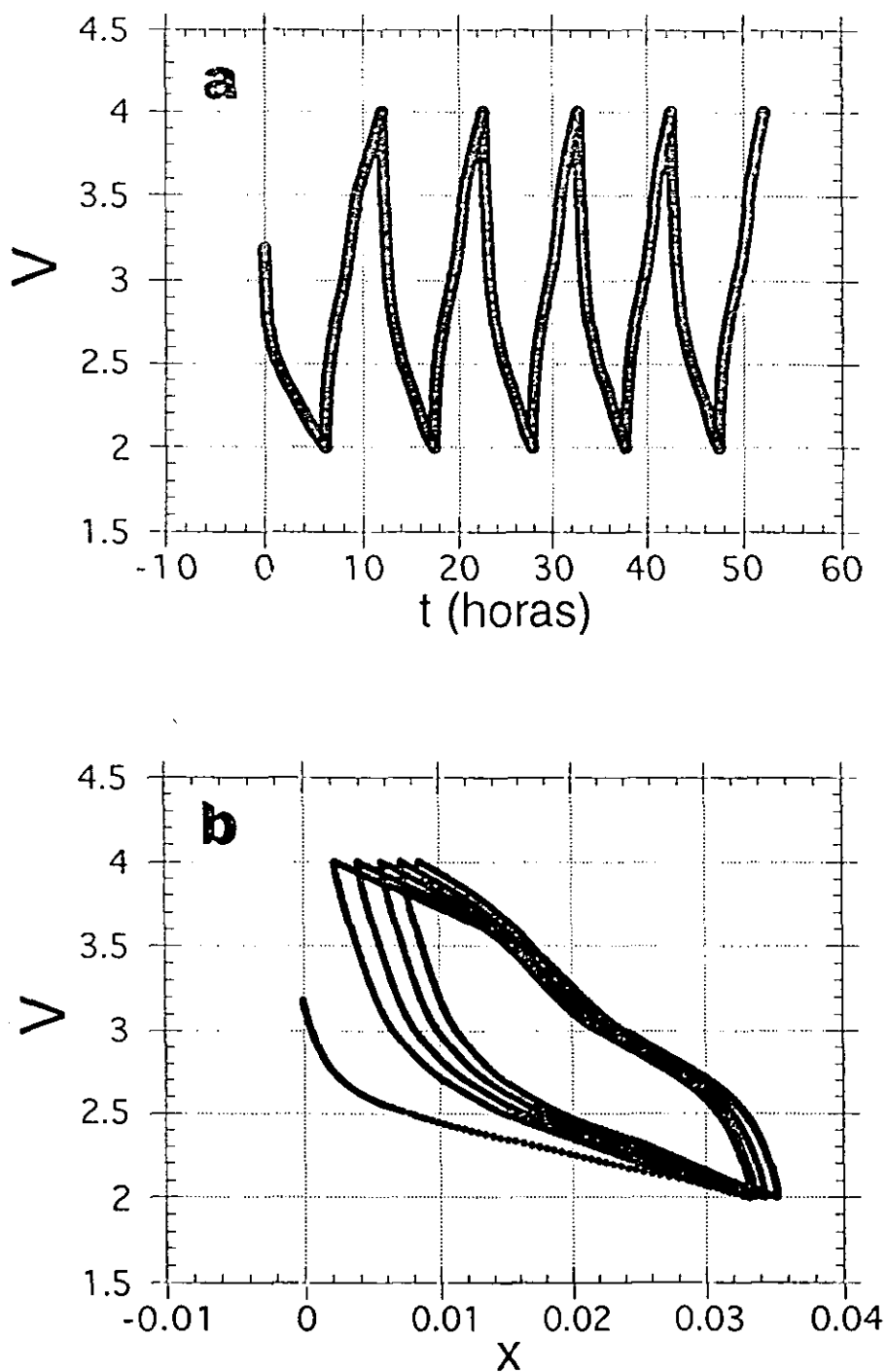


Figura III.1.10.- Curvas voltaje-tiempo (a) y voltaje-composición (b) invirtiendo el sentido de la corriente en 2 y 4 voltios. Se aprecia como ahora la reacción es reversible.

III.1.3.2.- CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL.

III.1.3.2.a.-Difracción de rayos-X

En las figuras III.1.11 a III.1.18, se muestran los diagramas de difracción de rayos-X correspondientes a una serie de materiales con diferentes contenidos en litio, obtenidos a partir de la reacción de *n*-BuLi con $Ba_2YCu_3O_7$, tal como se indica en el apartado anterior. En todos ellos se ha realizado un ajuste del perfil mediante el método de Rietveld (23), usando el programa FULLPROF (24). En la parte inferior de las figuras aparece la diferencia entre los diagramas experimentales y calculados, así como las reflexiones permitidas correspondientes a cada una de las fases (líneas verticales)

Se puede observar que el fondo de los diagramas de difracción de rayos-X aumenta con la relación Li/Y, lo que implicaría bien una pérdida de la cristalinidad del material, bien una disminución del tamaño de partícula a medida que aumenta el contenido en litio ó ambas cosas.

También podemos observar que, cuando el contenido en litio es bajo -esto es, la relación Li/Y es baja-, los difractogramas son muy similares, observándose siempre los máximos de difracción correspondientes al material antes de litiar, $Ba_2YCu_3O_7$. Además aparecen máximos de difracción suplementarios, que podrían, quizá, corresponder bien a máximos de superestructura causados por un ordenamiento del litio dentro de la red, o bien a fases secundarias producidas como consecuencia de la reacción. Dentro de estos máximos de difracción suplementarios, cabe destacar el que aparece a bajos ángulos, $2\theta < 7.5$. El estudio detallado de la evolución de esta reflexión, nos revela que para valores de $Li/Y < 0.2$, solo aparece un máximo con $d \approx 13.05$ Å; cuando $0.2 < Li/Y \leq 0.6$, se observa al menos dos máximos de difracción relativamente anchos que corresponden a distancias interplanares que varían entre 13.13 y 13.22 Å la primera y entre 13.86 y 14.15 Å; para valores de $Li/Y > 0.6$ tan solo aparece un máximo cuyo valor de d varía entre 14.10 y 14.27 Å.

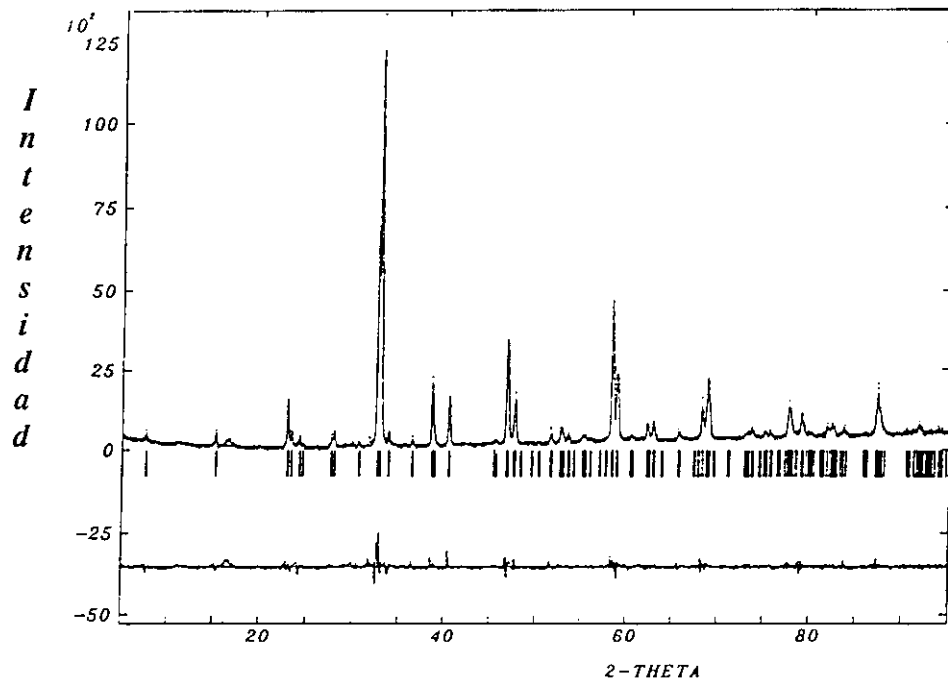


Figura III.1.11.- Diagrama de difracción de rayos-X correspondiente a una muestra de $Ba_2YCu_3O_7$.

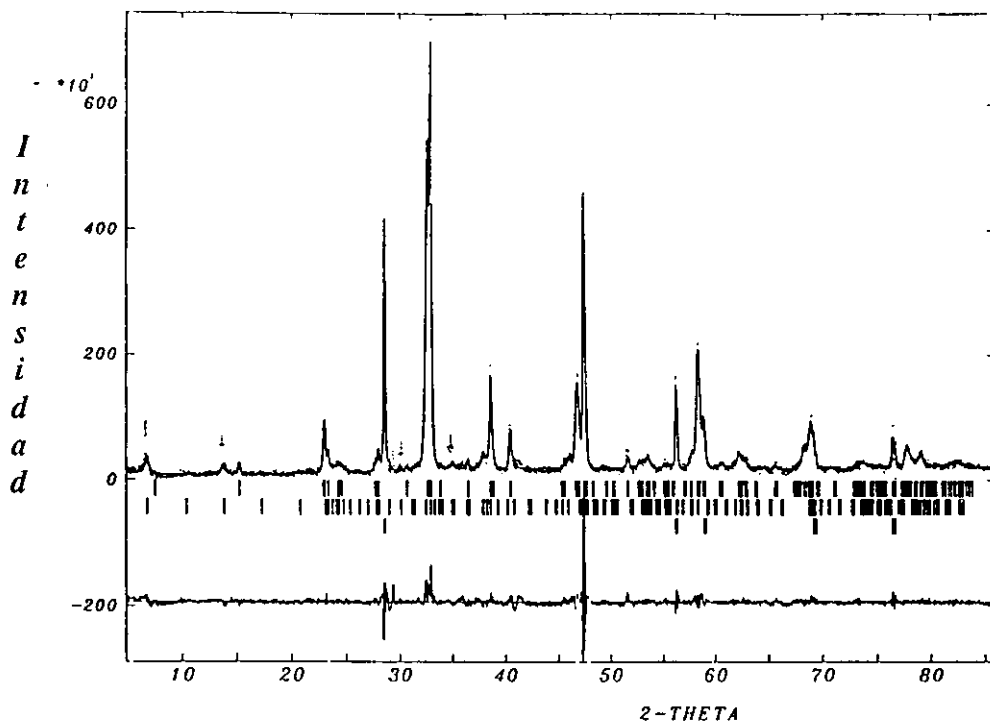


Figura III.1.12.- Diagrama de difracción de rayos-X de la muestra " $Li_{0.17}Ba_2YCu_3O_7$ ".

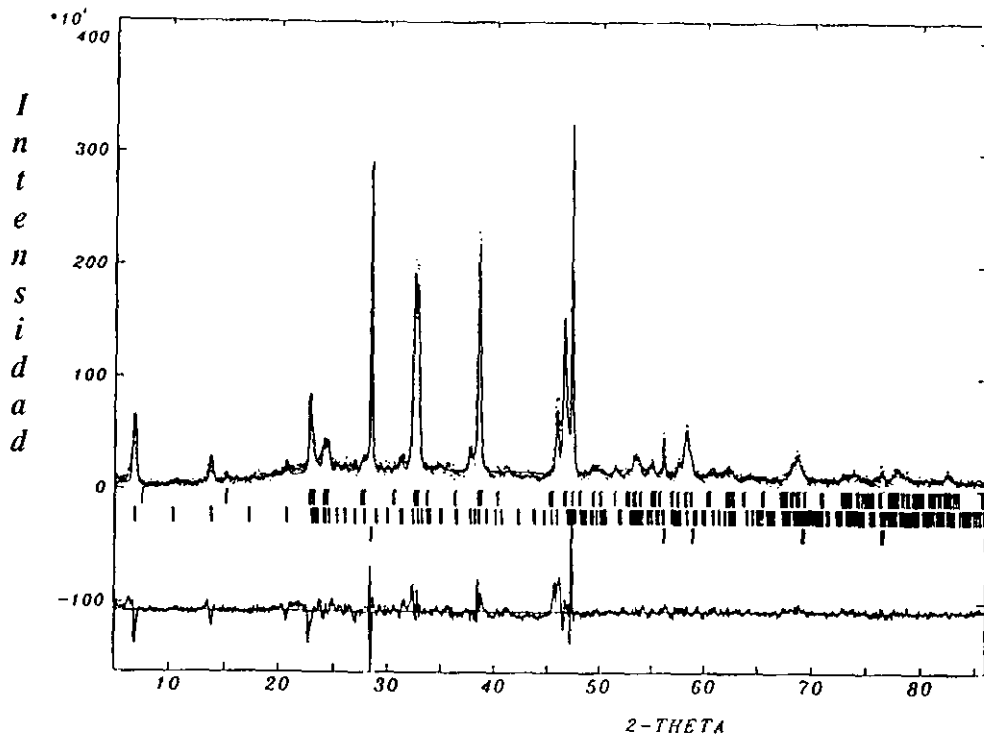


Figura III.1.13.- Diagrama de difracción de rayos-X de la muestra " $Li_{0.27}Ba_2YCu_3O_7$ ".

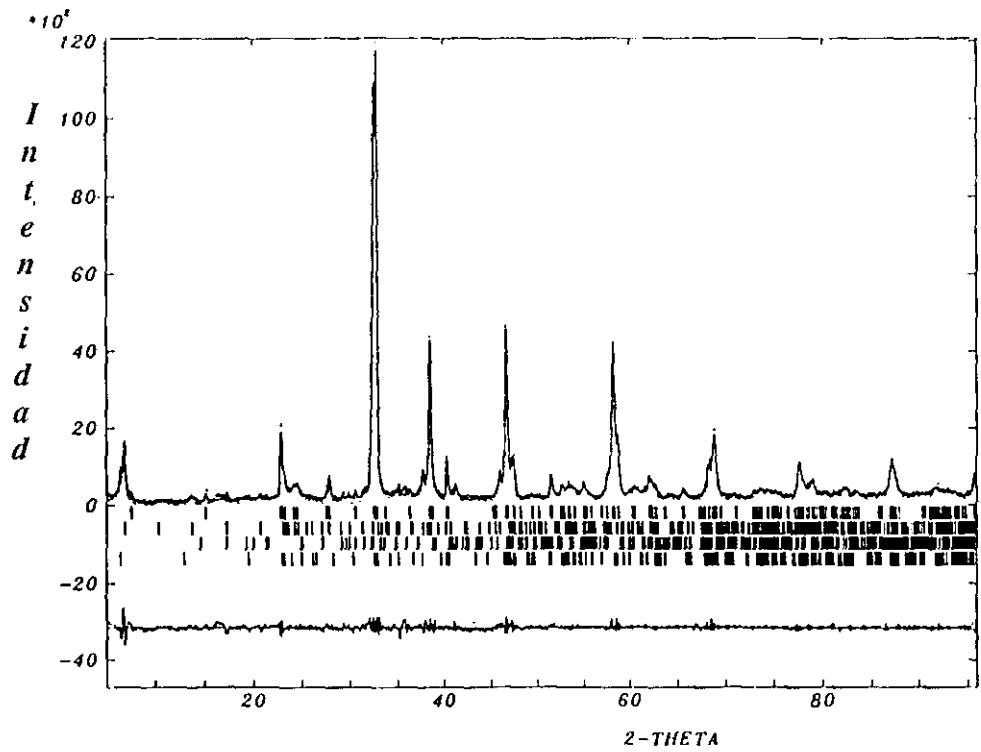


Figura III.1.14.- Diagrama de difracción de rayos-X de la muestra " $Li_{0.44}Ba_2YCu_3O_7$ ".

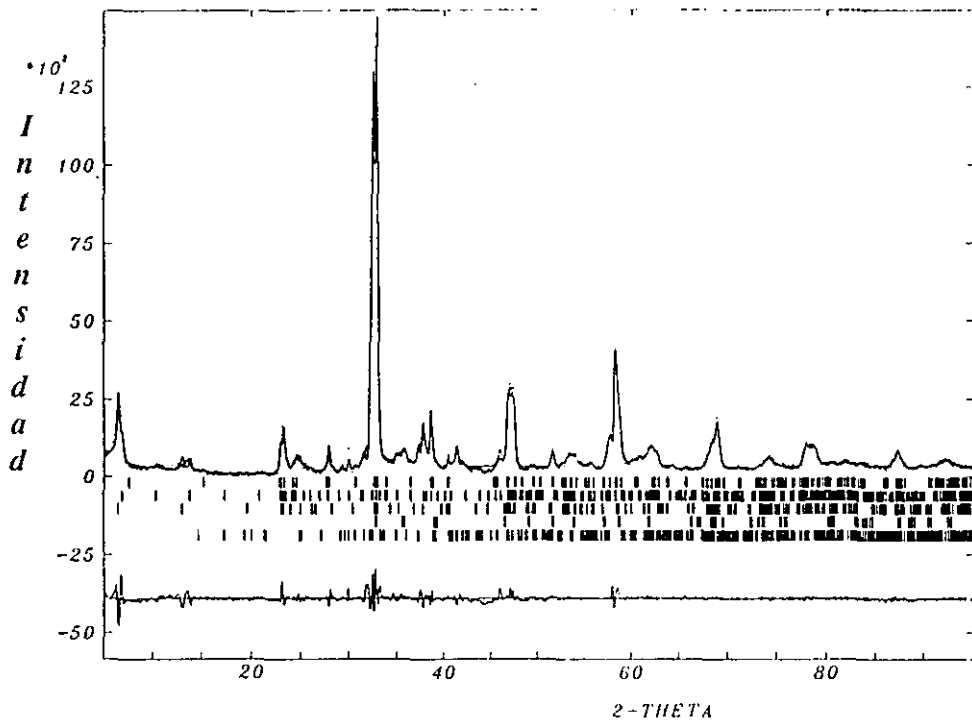


Figura III.1.15.- Diagrama de difracción de rayos-X de la muestra " $\text{Li}_{0.57}\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_7$ ".

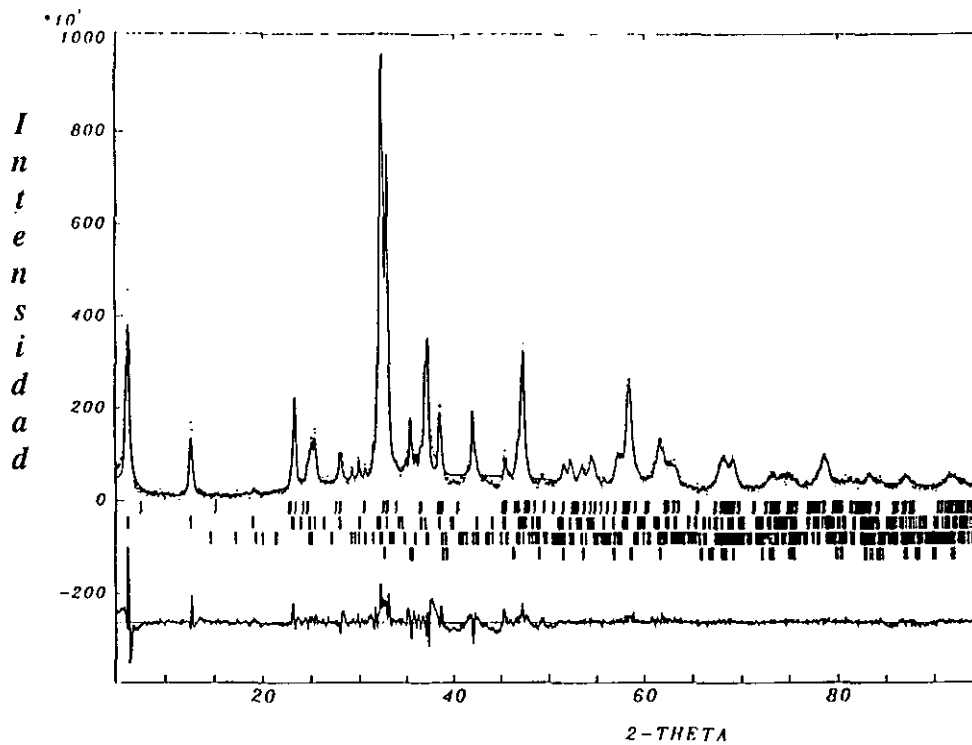


Figura III.1.16.- Diagrama de difracción de rayos-X de la muestra " $\text{Li}_{0.9}\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_7$ ".

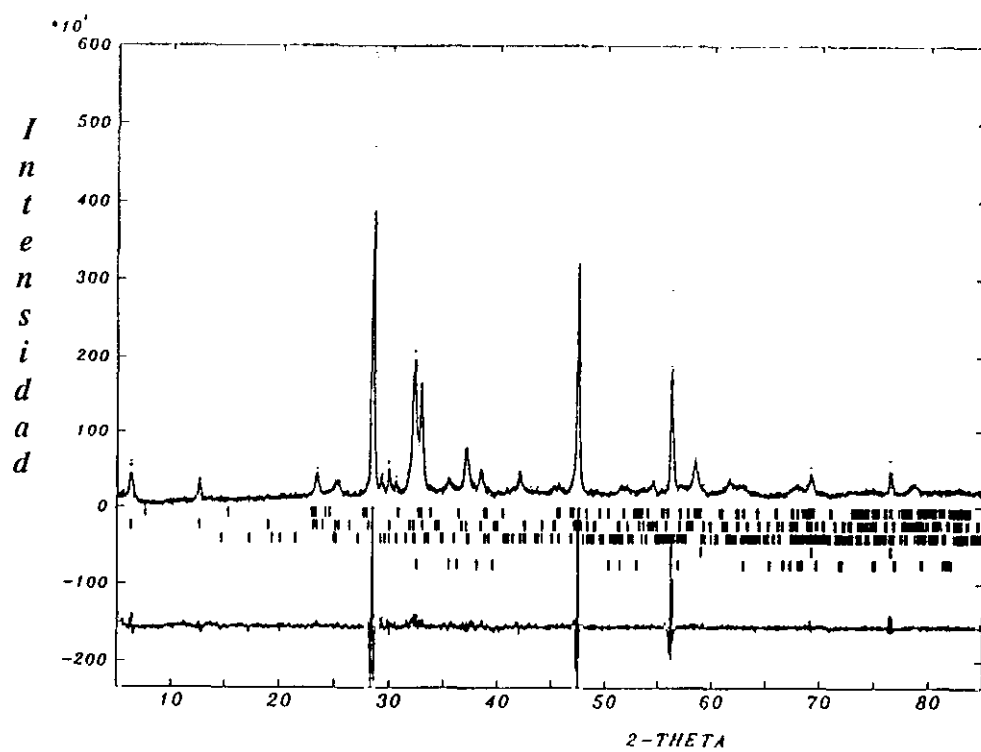


Figura III.1.17.- Diagrama de difracción de rayos-X de la muestra " $Li_{1.2}Ba_2YCu_3O_7$ ".

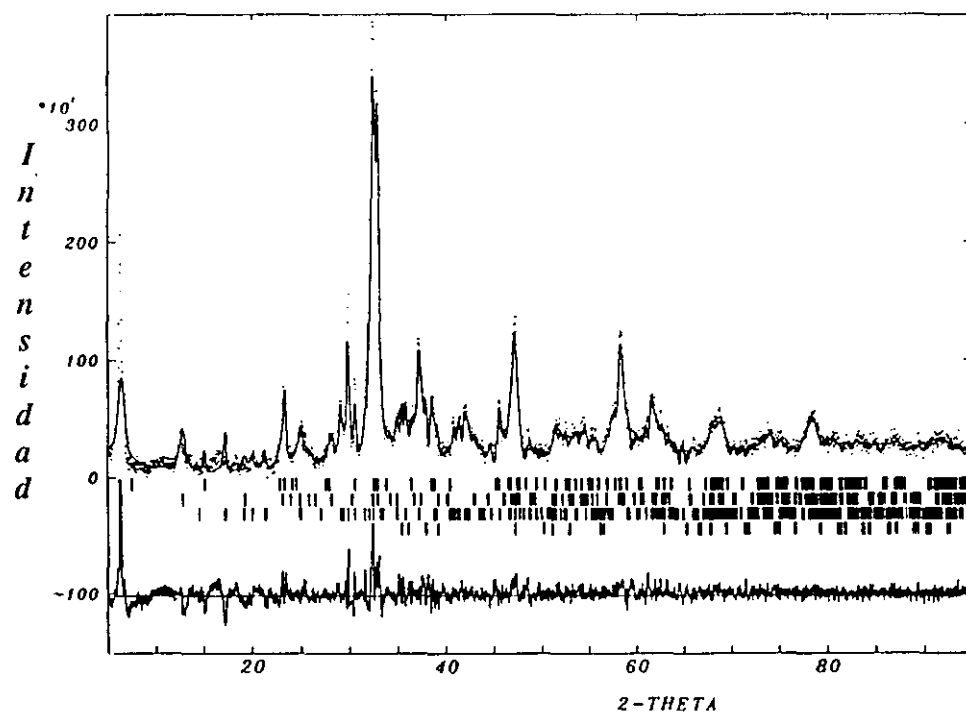
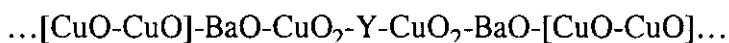


Figura III.1.18.- Diagrama de difracción de rayos-X de la muestra " $Li_{2.1}Ba_2YCu_3O_7$ ".

La difracción de electrones y microscopía electrónica de transmisión de estas muestras (25), como veremos en el siguiente apartado, reveló que estos máximos de difracción no correspondían a máximos de superestructura, sino que trataba de dos fases correspondientes a términos superiores de la familia Ba₄Y₂Cu_{6+n}O_{14+n} (26), en concreto, para bajos contenidos en litio, Li/Y < 0.5, la reacción con *n*-BuLi da lugar a la fase "247" (Ba₄Y₂Cu₇O₁₅ con n=1) y cuando el contenido en litio es mayor de 0.5 moles de litio por fórmula aparece la fase "124" (Ba₂YCu₄O₈ con n=2).

Las fases "247" y "124" fueron descubiertas por microscopía electrónica como defectos en la fase "123" en muestras parcialmente degradadas (27) y en películas delgadas (28). Las fases puras pudieron obtenerse, primero, empleando altas presiones de oxígeno (29) y actualmente es posible obtenerla a presión normal a partir de nitratos (30).

La fase "124" presenta una simetría ortorrómbica, G.E. *Ammm*, de parámetros *a*=3.842 Å, *b*=3.871 Å y *c*=27.24 Å (29). Su estructura, como se puede ver en la figura III.1.19-c, es muy similar a la de la fase "123", diferenciándose de ésta en que los bloques Ba-Y-Ba están separados, en vez de por uno, por dos planos CuO, formando dobles cadenas [CuO₄] que corren paralelas al eje *b*; de tal forma que la secuencia de planos a lo largo del eje *c* es ahora:



La presencia de la doble cadena hace que este compuesto, a diferencia del "Ybaco", presente una gran estabilidad frente a la pérdida de oxígenos, siendo siempre este material estequiométrico en oxígeno. Desde el punto de vista cristalográfico ello obliga a describir la celda unidad a lo largo del eje *c* como dos secuencias Cu-Cu-Ba-Y-Ba-Cu-Cu, de tal forma que cada bloque Ba-Y-Ba está desplazado (0, 1/2, 0) respecto al siguiente.

La estructura tipo "247", también presenta simetría ortorrómbica, G.E. *Ammm*, y los parámetros *a* = 3.851 Å y *b* = 3.869 Å, son próximos a los de la fase "124", mientras que el *c* es mucho mayor (50.29 Å) (31).

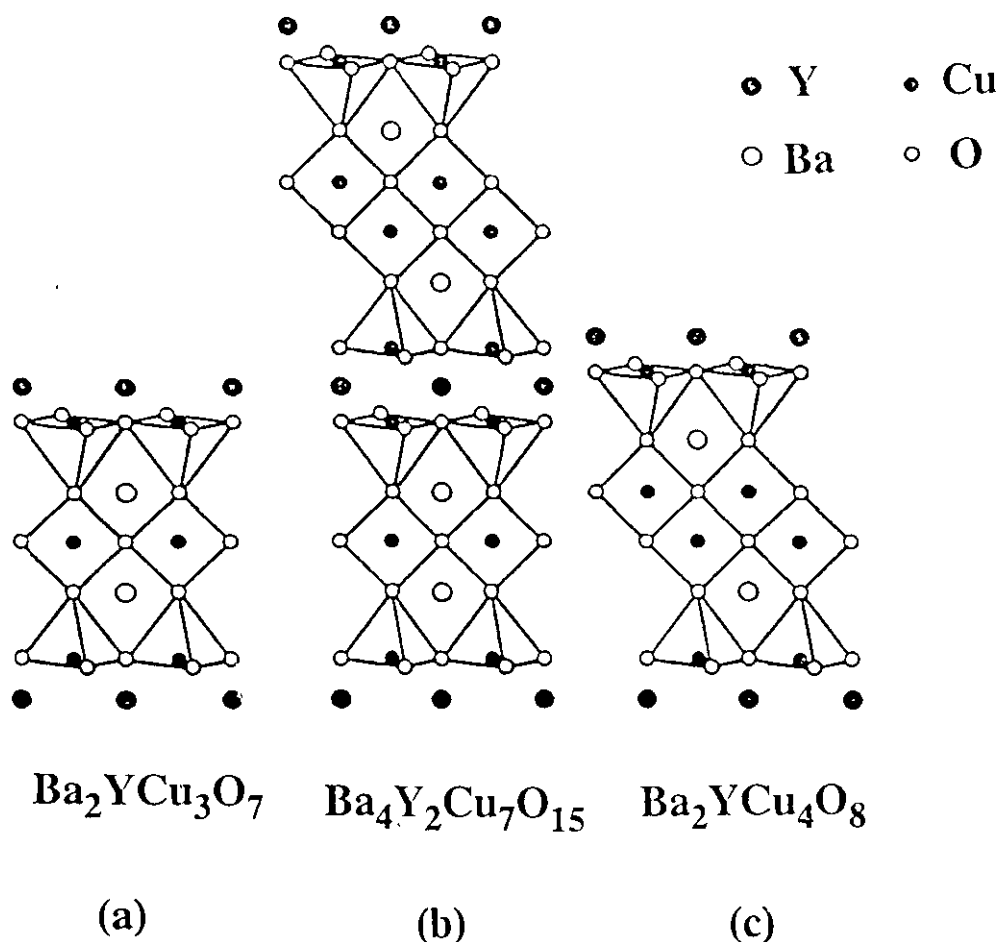


Figura III.1.19.- Representación esquemática de las estructuras de a) fase "123", b) fase "247" y c) fase "124".

Como puede verse en la figura III.1.19-c, la estructura consiste en una secuencia alternada, a lo largo del eje *c*, de un bloque estructural tipo "123" con media celda unidad tipo "124". De igual forma que en el caso de la estructura tipo "124" la existencia de la doble cadena de planos cuadrados de cobre provoca un desplazamiento de media celda unidad a lo largo del eje *b* de los dos bloques que están por encima y por debajo de ella, siendo pues necesario doblar la celda. Es decir, la celda unidad está formada por una celda unidad tipo "124" y dos tipo "123".

Si tenemos en cuenta que la formación tanto de la fase "247" como de la "124" necesita medio y un mol de óxido de cobre respectivamente, que durante la reacción no se

añade tal catión y, además, que permanece la fase "123", parece evidente que parte del material inicial, $Ba_2YCu_3O_7$, se descompone, como consecuencia de la reducción, para dar dos términos superiores de la mencionada familia, en concreto los correspondientes a $n=1$ y $n=2$. Efectivamente, por difracción de rayos-X hemos detectado la presencia de fases, BaY_2CuO_5 y $BaCuO_2$ -además de las fases "123", "247" y "124"-, que aparecen con relativa frecuencia en la síntesis de estos cupratos superconductores. Cabe recordar en este sentido que estas fueron las fases mayoritarias que obtuvieron Wu *et al.* (32) cuando intentaron sustituir lantano por ytrio en el primer óxido superconductor de alta temperatura crítica, "BaLaCuO", descubierto por Bednorz y Muller en 1986 (33). Dichas fases presentan la siguiente simetría y parámetros de red:

* $BaCuO_2$: Estructura cúbica, $a=18.26$ Å, G.E. $Im3m$ (34).

* BaY_2CuO_5 : Estructura ortorrómbica $a=12.18$ Å, $b=7.13$ Å y $c=5.66$ Å, G.E. $Pnma$ (35).

Hay que resaltar que la fase "123" se degrada por la humedad y el CO_2 de la atmósfera ambiental, dando lugar también a las fases "124", "247", $BaCuO_2$, BaY_2CuO_5 , $BaCO_3$ y CuO (36,37). En las muestras litiadas, sin embargo, no se ha detectado nunca $BaCO_3$, aunque si hemos detectado en ocasiones el máximo de difracción más intenso del CuO $d_{hkl}=2.33$ Å (Fig. III.1.15 y III.1.16), en concreto para muestras con un valor de $Li/Y \geq 0.59$. Por lo que el mecanismo de descomposición de la fase "123" debe ser diferente al de la litiación.

Una vez conocido las fases presentes en el difractograma, realizamos el ajuste del perfil mediante el método de Rietveld. Dicho ajuste, ha resultado muy tedioso debido al fondo irregular que presentaban los difractogramas. Como complicación adicional, muchos de los máximos de difracción de las diferentes fases están muy próximos entre sí y, por otro lado, son muy anchos, lo que nos ha obligado a ir dando valores razonables a los parámetros que tienen en cuenta la anchura de los picos, y mantenerlos fijos en el mejor de los ajustes. Todo ello implica que los valores que se obtienen del ajuste presenten un error mayor al que nos da el programa y que, por otro lado, resulta difícil de evaluar.

En la tabla III.1.1.1 se muestran los parámetros reticulares de las fases "123", "247" y "124" que presenta cada una de las muestras con diferente contenido en litio.

Tabla III.1.1.1.- Variación de los parámetros reticulares de la fase "123" de los diferentes materiales litiados, obtenidos del ajuste así como, los parámetros de acuerdo resultantes.

Li/Y	a(A)	b(A)	c(A)	V(A ³)	R _p	R _{wp}	χ ²	R _b
0	3.8231(2)	3.8842(2)	11.678(6)	173.4(1)	20.8	17.3	2.90	4.45
0.17	3.8048(9)	3.8864(2)	11.652(2)	172.3(1)	28,2	28,4	7.41	4.86
0.27	3.8235(6)	3.8851(6)	11.674(6)	173.4(1)	22.3	19.1	4.50	4.72
0.44	3.8239(2)	3.880(5)	11.684(2)	173.3(3)	16.2	16.0	4.12	1.39
0.57	3.8233(9)	3.8819(2)	11.686(4)	173.4(1)	17.8	15.8	4.45	2.86
0.9	3.8042(7)	3.8825(5)	11.733(2)	173.3(1)	22.3	19.1	5.39	5.22
1.2	3.8251(6)	3.8882(2)	11.601(3)	172.5(1)	22.4	19.2	5.44	3.64
2.1	3.8170(9)	3.881(1)	11.688(4)	173.1(2)	12.8	15.6	3.71	5.42

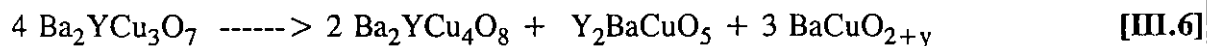
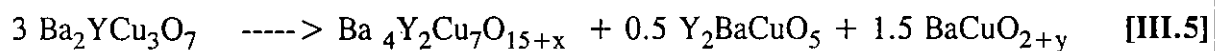
Se puede observar que los parámetros reticulares de la fase "123" prácticamente no varían salvo en el caso de las muestras con Li/Y = 0.17 y 0.9, que por otro lado corresponden con los factores de Bragg más altos. El volumen de celda se mantiene, así mismo, constante, lo que parece indicar que la fase "123" permanece inalterada a nivel estructural

En la tabla III.1.2, se muestra los parámetros reticulares de las fases "124" y "247" que aparecen en los materiales litiados.

Tabla III.1.2.- Variación de los parámetros reticulares de la fase "123" de los diferentes materiales litiados, obtenidos del ajuste, así como los parámetros de acuerdo resultantes.

Li/Y	Fase	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å ³)	R _B
0.17	"247"	3.8555(3)	3.8709(4)	51.304(5)	765.7(2)	2.65
0.27	"247"	3.8570(2)	3.8693(3)	51.310(6)	765.7(1)	3.50
	"124"	3.863(2)	3.875(2)	28.157(7)	420.4(6)	7.15
0.44	"247"	3.8389(5)	3.8657(7)	51.313(6)	761.5(3)	5.85
	"124"	3.8521(9)	3.8752(7)	28.014(6)	418.2(5)	6.85
0.57	"247"	3.8572(5)	3.8787(8)	51.215(6)	766.2(3)	7.60
	"124"	3.8605(4)	3.8724(7)	27.205(5)	406.7(2)	6.12
0.9	"124"	3.8540(7)	3.8715(8)	28.029(4)	418.2(2)	7.10
1.2	"124"	3.851(2)	3.863(2)	28.112(7)	418.3(5)	6.95
2.1	"124"	3.850(1)	3.876(1)	27.561(5)	411.3(3)	5.68

Teniendo en cuenta las fases que se detectan por difracción de rayos-X, un posible mecanismo estequiométrico de la reacción, que por supuesto, no implica el que podamos denominar mecanismo íntimo que tiene lugar a escala atómica y que discutiremos más adelante, podría ser



Los diagramas de difracción de rayos-X de las muestras deslitiadas resultan ser prácticamente iguales a los de las muestras litiadas, de tal forma que no desaparecen los máximos de difracción extra, y en consecuencia la reacción no es estructuralmente reversible, a pesar de que es posible extraer parte del litio con la disolución de yodo. A modo de ejemplo se presenta uno de ellos en la figura III.1.20.

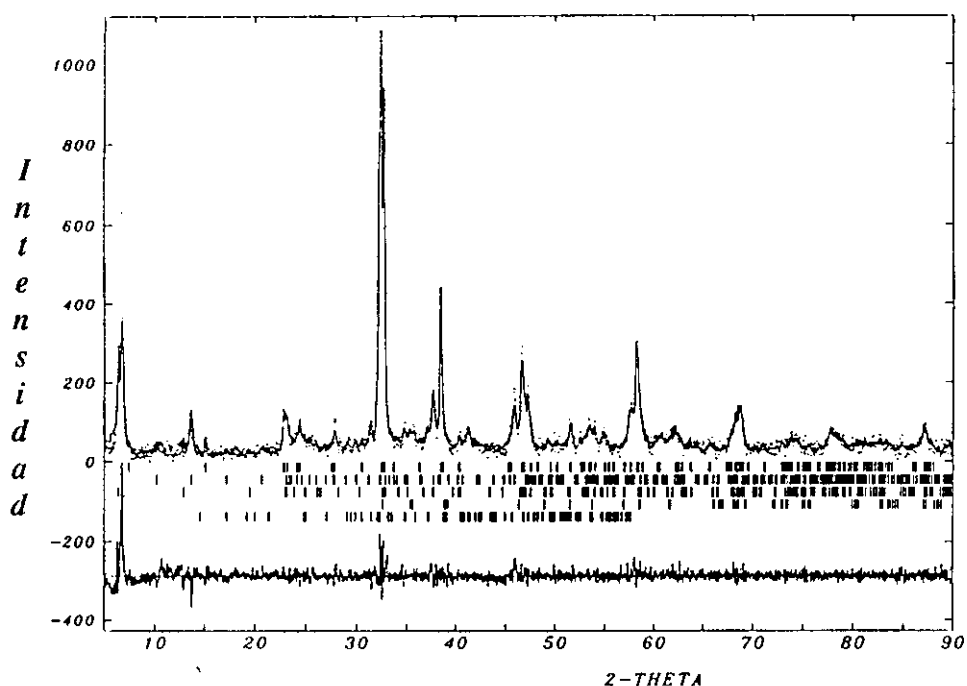


Figura III.1.20.- Diagrama de difracción de rayos-X correspondiente a una muestra " $\text{Li}_{.57}\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_7$ " que ha sido tratada con una disolución de yodo en acetonitrilo. Si se compara con la muestra antes de tratar con el agente oxidante, (figura III.1.15), se puede observar que no se produce ninguna modificación estructural.

Muestras preparadas por vía electroquímica.

Debido a que en la síntesis electroquímica se encontró una zona de solución sólida y otra de mezcla de fases, se llevó a cabo un estudio por difracción de rayos-X de las muestras de cada una de las zonas.

En la figura III.1.21-b se muestra el difractograma de una muestra correspondiente a la solución sólida $\text{Li}_x\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_7$ con x comprendido entre 0 y 0.035. Se puede observar que es prácticamente igual al difractograma de la muestra antes de litiar (Figura III.1.21-a).

Sin embargo, el difractograma correspondiente a la zona de mezcla de fase (Figura III.1.22), obtenida a potencial más bajo, es bastante diferente, ya que observamos la aparición de máximos de difracción extra, así como un ligero aumento en el fondo del difractograma, al igual que ocurría en el caso de las muestras que se les ha hecho reaccionar con n-BuLi. Estas reflexiones extras corresponden, fundamentalmente, a las de los planos (00l) de la fase "124". El hecho de que los máximos de difracción más intensos sean los correspondientes a dichos planos, se debe a que la colocación de la muestra en el portamuestra ha sido por presión, debido a la imposibilidad de separar el aglutinante, en nuestro caso PVC, del material, lo que no nos ha permitido molerlo y depositarlo sobre el portamuestra como normalmente se realiza este procedimiento.

Hay que destacar que, además de la presencia de las fases "123" y "124", aparece al menos una reflexión correspondiente a la denominada "fase verde", BaY_2CuO_5 , verificando una vez más la descomposición del material, descomposición que resulta lógica si se tiene en cuenta que se forma la fase "124".

A la vista de los resultados obtenidos, podemos decir que, en la zona de solución sólida, prácticamente, no varían los parámetros reticulares debido fundamentalmente al bajo margen de solubilidad, mientras que para potenciales más altos, se produce una reducción del material donde además de coexistir la zona de solución sólida, aparece la fase "124" y probablemente la "fase verde".

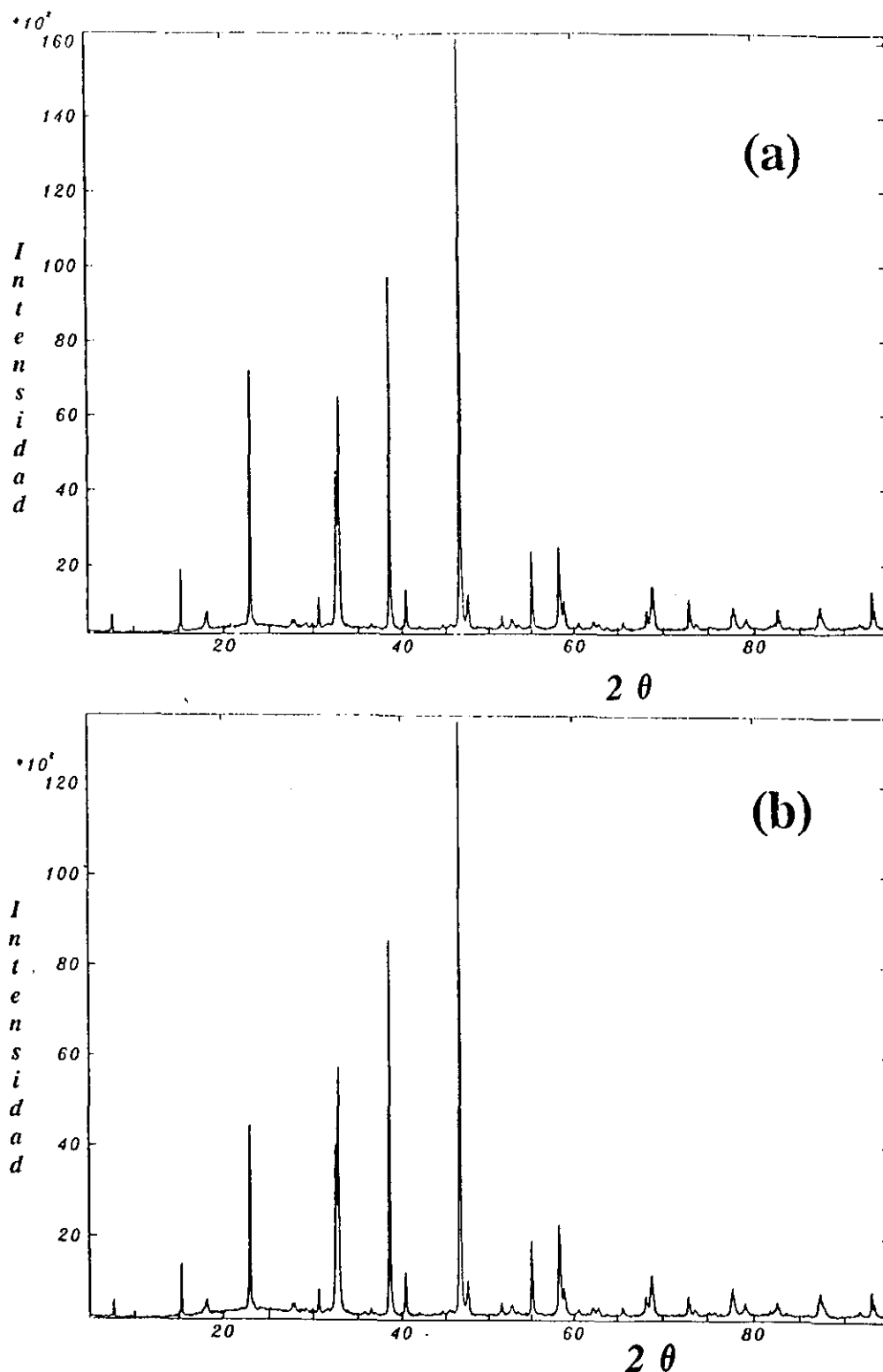


Figura III.1.-21.- Diagramas de difracción de rayos-X correspondientes a: (a) $Ba_2YCu_3O_7$ antes de someterle a la reducción con litio, y. (b) $Li_{0.03}Ba_2YCu_3O_7$ después de 5 ciclos de carga-descarga entre 2 y 4 V.

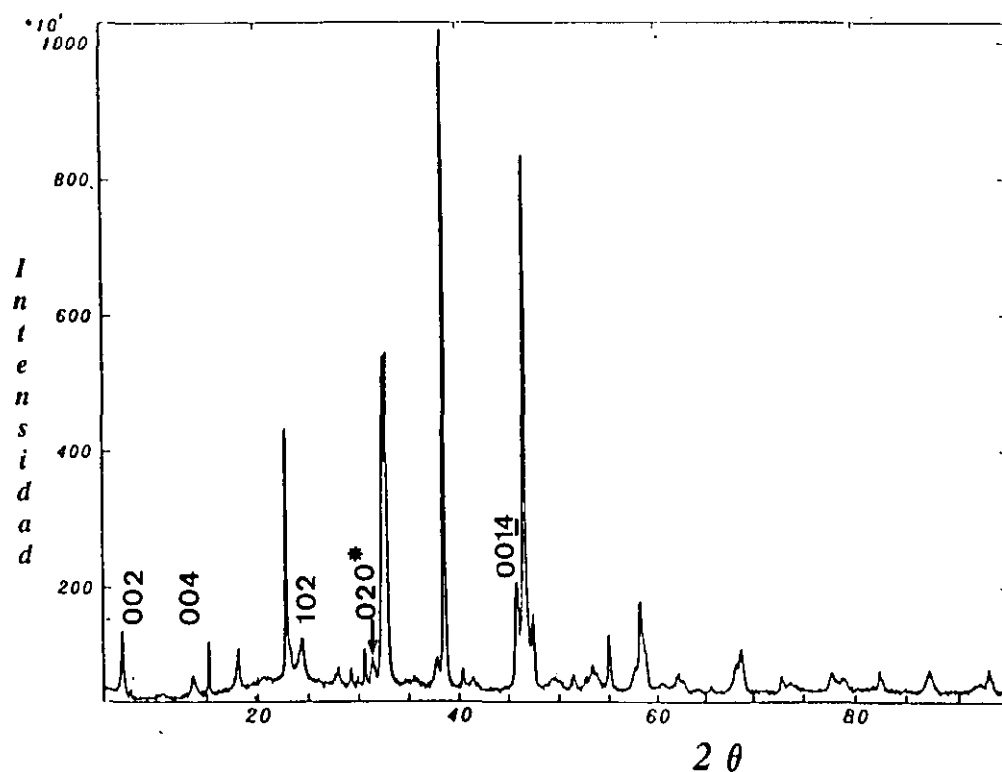


Figura III.1.22.- Diagrama de difracción de rayos-X de la muestra $Ba_2YCu_3O_7$ resultante de un ciclo reducción-oxidación, donde el potencial aplicado ha sido entre 4 y 1.5 V. Se han marcado las reflexiones más intensas de la fase "124", así como la (020) de la fase BaY_2CuO_5 .

III.1.3.2.b.-Difracción de Electrones y Microscopía Electrónica de Transmisión.

Como es bien sabido, la difracción de rayos-X da una información de la estructura media del material, sin embargo, son muchos los aspectos de las propiedades físico-químicas de un determinado material que están estrechamente ligados a su microestructura: maclas (38), superestructuras (5,39), fenómenos de orden-desorden (25), etc. poseen una marcada influencia en magnitudes tales como densidad de corriente crítica.

En nuestro caso y como veremos a continuación, la difracción de electrones y microscopía electrónica de alta resolución, ha revelado la presencia de nuevas fases, permitiendo abordar con más facilidad la interpretación de los resultados. Un estudio más detallado de los materiales "Li_xBa₂YCu₃O₇" por microscopía electrónica, puede ser consultado en la Tesis doctoral de uno de los miembros de nuestro grupo (25), la Dra. Dña. M. A. Señarís Rodríguez que, junto con el Dr. C.J.D. Hetherington han, realizado la microscopía electrónica de alta resolución de muchas de las muestras.

En la figura III.1.23-a se muestra un diagrama de difracción de electrones perteneciente a una muestra de composición media Li_{0.17}Ba₂YCu₃O₇, que corresponde a un eje de zona [001] de una celda ortorrómbica $a_c^* \cdot a_c^* \cdot 3a_c$ característica de la fase "123". Puede observarse la presencia de un desdoblamiento de los máximos de difracción como consecuencia de la macla que suele aparecer en el material de partida y que es debido a la proximidad en longitud de los ejes *a* y *b*. Cabe destacar que, en ocasiones, se han observado cristales donde la macla no está presente en la zona de observación (Figura III.1.23-b), a pesar de ser ortorrómbicos $b/a = 1.09$. En todo caso, parece pues, que el proceso de inserción no modifica la estructura en el plano *ab*. Por el contrario, los diagramas de difracción de electrones correspondiente a ejes de zonas que contienen el eje *c** son diferentes a los de la fase "123" inicial, ya que presentan una deformación más o menos acusada de los máximos de difracción ("streaking") a lo largo de dicho eje (Figura III.1.24). Esto sugiere la existencia de un cierto desorden en el espacio real perpendicular al eje *c*. Ello viene confirmado en las correspondientes micrografías electrónicas (Figura III.1.25), donde se observa la presencia,

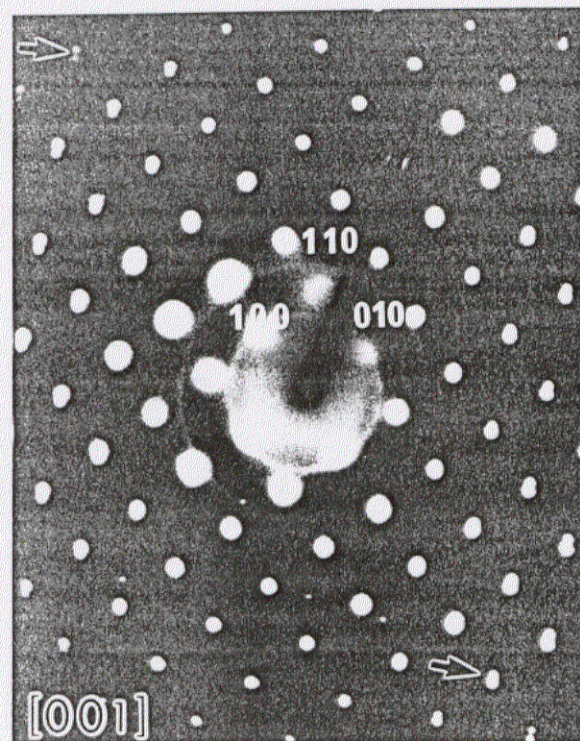


Figura III.23-a.- Diagrama de difracción de electrones correspondiente al eje de zona [001] de una muestra con contenido en litio bajo ($Li/Y=0.17$). Se puede observar como, a medida que nos alejamos del origen, aparece la macla característica de los superconductores de alta temperatura con estructura tipo "123".

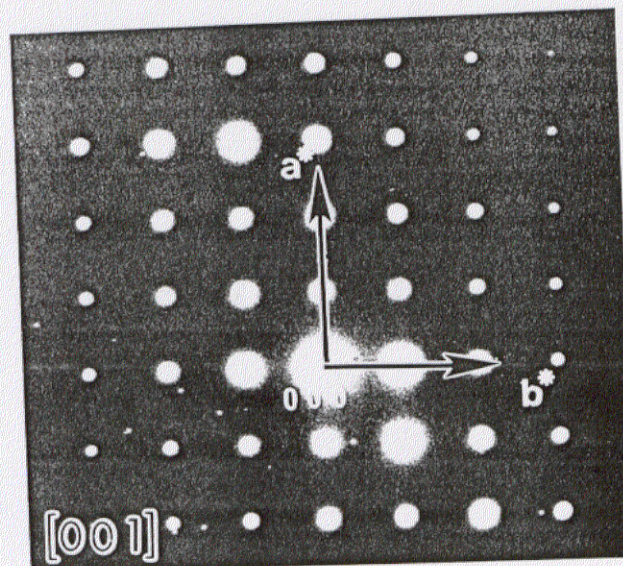


Figura III.23-b.- Diagrama de difracción de electrones del plano $(ab)^*$ de otro cristal de la muestra de composición media " $Li_{0.17}Ba_2YCu_3O_7$ ", donde no se observa la presencia de macla, a pesar de ser ortorrómbico ($b/a = 1.09$).

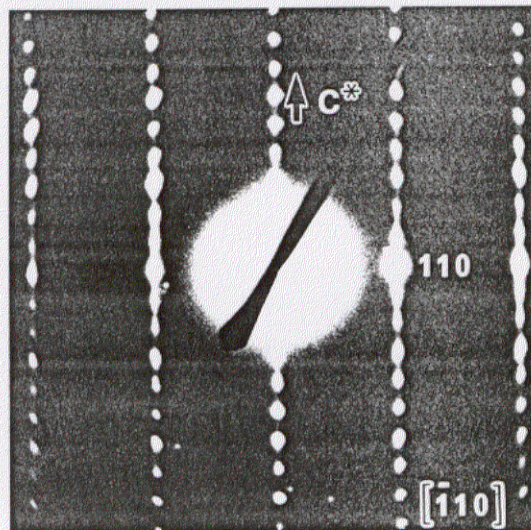


Figura III.24.- Diagrama de difracción de electrones de una muestra litiada ($Li/Y=0.17$), conteniendo al eje c^* , donde se puede apreciar el alargamiento de los máximos de difracción.

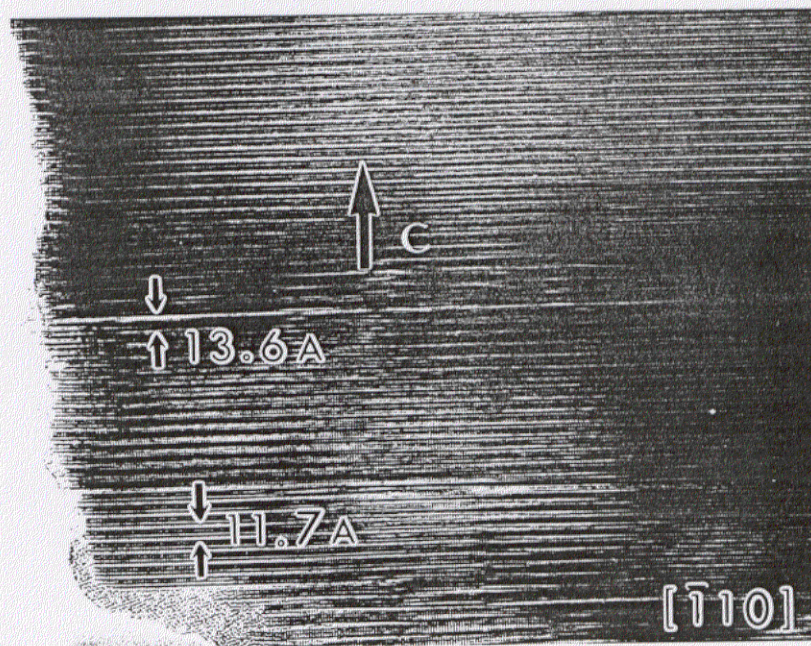


Figura III.25.- Micrografía electrónica correspondiente al diagrama de difracción de electrones de la figura III-24.

de defectos extensos perpendiculares al eje *c*. Estos defectos no presentan entre sí ningún tipo de orden; por este motivo no aparecen máximos de superestructura en los diagramas de difracción de electrones y, en consecuencia, las reflexiones suplementarias que aparecen en los diagramas de difracción de rayos-X deben corresponder a una o varias fases adicionales.

En las regiones libres de defectos, la estructura básica permanece esencialmente inalterada y el análisis de los diagramas de difracción parece indicar la presencia de una celda unidad ortorrómbica de parámetros reticulares, próximos a los de la fase "123". Cuando se estudia en detalle este tipo de defectos, se observa que su distancia interplanar es del orden de 13.6 Å, coincidiendo con el máximo de difracción observado a bajos ángulos en los difractogramas de rayos-X (Figura III.1.12-17 pág. 51-54)

Muchos autores han mostrado la presencia de defectos planos perpendiculares al eje *c* de la estructura "123". Al principio se pensó que podían estar relacionados con las propiedades superconductoras que presentaban estos materiales (40) aunque, poco después, se descartó esto atribuyendo su formación a una deformación mecánica durante la preparación del material (41). Esta hipótesis es relativamente aceptable, ya que, en algunos materiales, este tipo de defectos aparecen cuando son preparados por molienda de los cristales. Sin embargo, aunque es cierto que algunos defectos pueden ser producidos en el proceso de preparación de la rejilla para ser observada en el microscopio, se acepta actualmente que la formación de los defectos planos es debida a una descomposición -como consecuencia fundamentalmente de la humedad y eventualmente del CO₂ ambiental- de este tipo de materiales. No obstante, no se descarta la posibilidad de que esta descomposición del material esté favorecida por algún defecto producido en el proceso de molienda.

Hyde y colaboradores (42) fueron, probablemente, los primeros en atribuir la presencia de los defectos planos -caracterizados por la presencia de un alargamiento ("streaking") en los máximos de difracción en los diagramas que contenían al eje *c** -al deterioro de parte del material por acción del vapor de agua presente en la atmósfera, observando que, a pesar de su descomposición parcial, el material seguía siendo superconductor, ya que la mayor parte quedaba inalterada.

Al igual que las muestras sometidas a la degradación ambiental, bien sea producida por agua, o por CO₂, o por ambos, las muestras litiadas presentan tanto defectos planos localizados entre las dos capas de Ba-O, como una capa amorfa en la superficie de los cristales. Sin embargo, en el caso de las muestras litiadas, el grosor del defecto es generalmente de 2 Å, mientras que en las muestras degradadas resulta ser de 2 Å (36) y 4 Å (43), e incluso mezclas de ambos (44), entendiéndose por "defectos" en este caso la región extra entre las capas de Ba-O.

Por su parte, Wada *et al* (36) no encontraron capa amorfa, aunque sí el defecto insertado paralelo al plano (001) entre las dos capas de BaO de 2 Å, en muestras que habían estado en presencia de aire seco.

Podría pensarse que la presencia de los defectos observados en las muestras litiadas no son producidos por el litio. A este respecto hay que añadir que la muestra antes de litiar no presentaba los defectos (Figura III.1.26). Así mismo, si se tiene en cuenta que la reacción de inserción se lleva a cabo con agitación, junto con el hecho de que el contenido en litio, el número defectos en un cristal y el número de cristales con defectos se ven incrementados con el tiempo de agitación, se podría pensar que dichos defectos fueron producidos por la agitación mecánica. Esto queda también descartado, ya que se ha realizado un experimento, en el que se ha puesto en agitación una porción de "Ybacuo" en hexano durante 15 días y no se han observado los defectos.

Matsui y colaboradores (45,46), describieron que la falta de apilamiento causada por los defectos planos es debida a una capa extra de Cu-O, lo que también fue observado por Zandbergen y Thomas (47); todos estos autores han sugerido que la estructura de estos defectos planos es similar a la doble cadena de la fase "124".

La figura III.1.27 corresponde a una micrografía de alta resolución ampliada de la zona del defecto que aparece en las muestras litiadas; se puede apreciar la secuencia Ba-Y-Ba-CuO-CuO-Ba-Y-Ba, o, lo que es lo mismo, la presencia de una doble cadena de Cu-O entre los bloques Ba-Y-Ba característica de la estructura Ba₂YCu₄O₈, y que presenta una celda ortorrómbica de parámetros $a=3.842$, $b=3.871$, $c=27.24$ y G.E. *Ammm* (29), es decir: la mitad del parámetro c corresponde justamente al tamaño del defecto (13.6 Å).

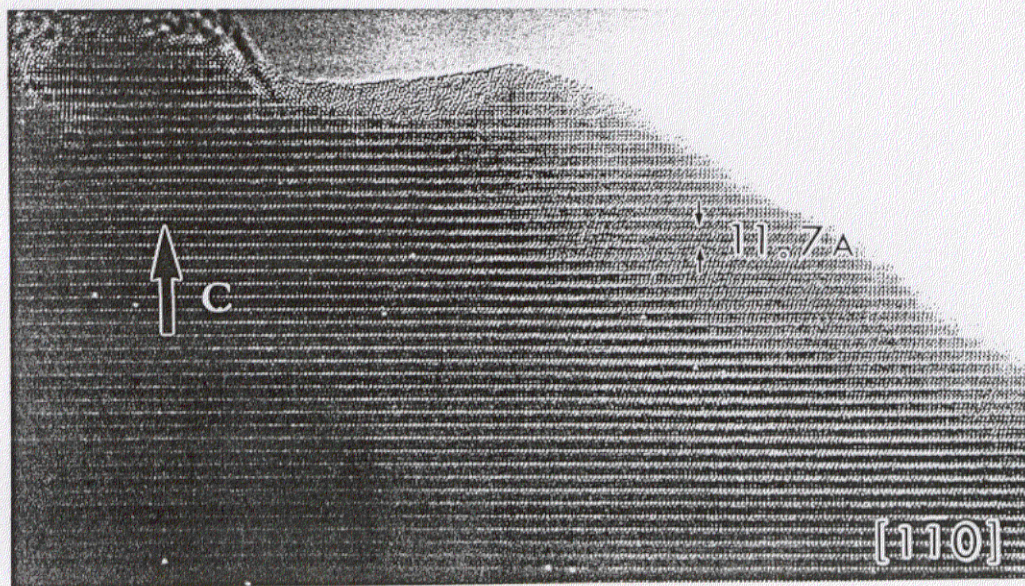


Figura III.26.- Micrografía electrónica de alta resolución de una muestra de $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_7$, sometida a agitación con *n*-hexano, conteniendo al eje *c*. Se puede apreciar la ausencia de defectos, que surgen después de la reacción con *n*-BuLi.

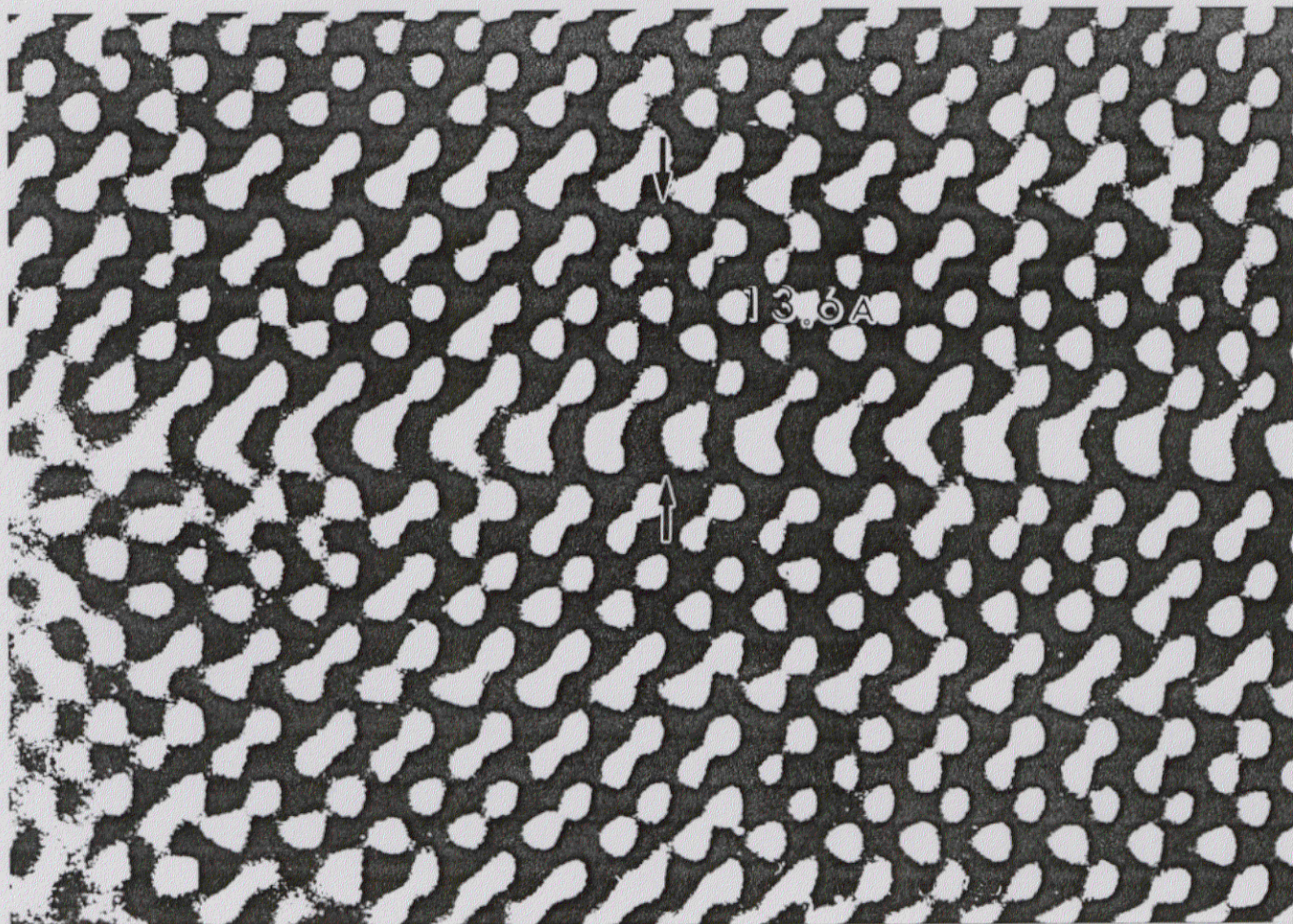


Figura III.27.- Micrografía electrónica de alta resolución, donde se aprecia claramente media celda unidad de la fase "124". (Cortesía de los Dres. Señarís-Rodríguez y Hetherington).

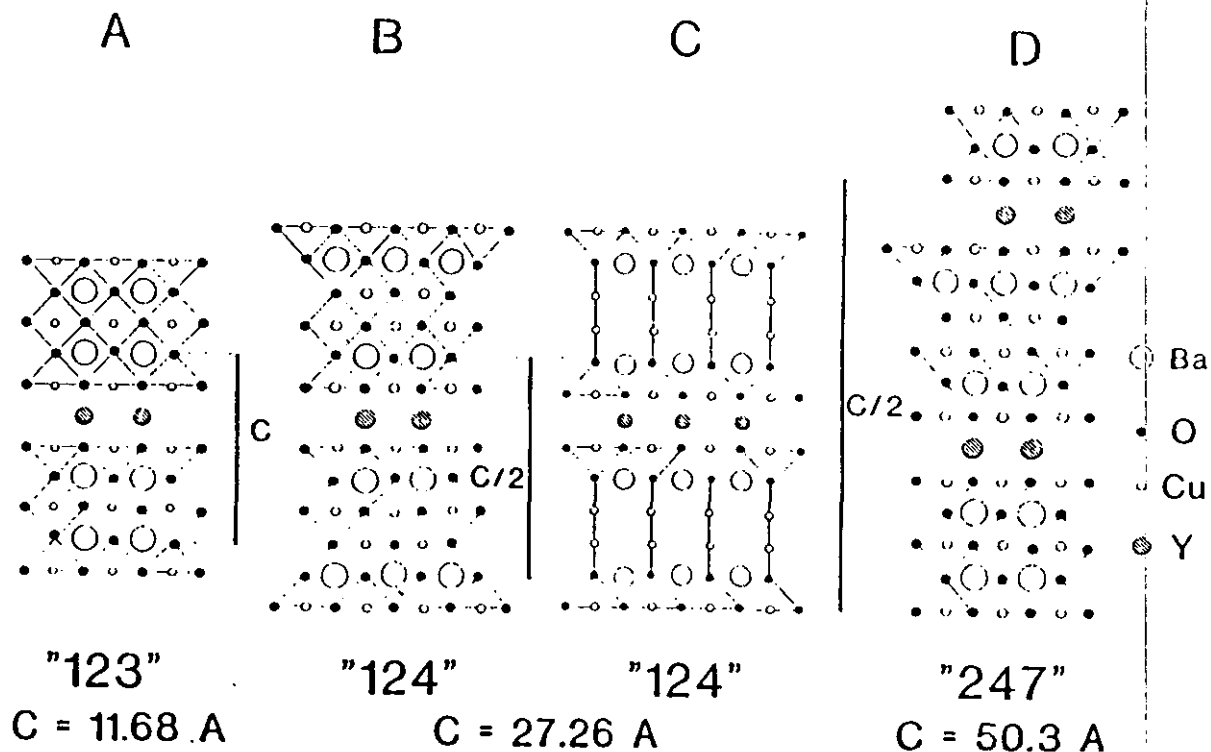


Figura III.1.28.- Ilustración esquemática de las estructuras "123" (A), "124" (B, C) y "247" (D) donde se muestra como, en la "124" los bloques Ba-Y-Ba están desplazados media celda unidad en la dirección [100] como consecuencia de la doble cadena Cu-O que corre paralela al eje *c*. Por el contrario si la estructura se observa en la dirección [010] los bloques Ba-Y-Ba no presentan esa traslación respecto a las celdas contiguas, precisamente por ser [100].

Si además tenemos en cuenta la similitud estructural entre las fases "123", "124" y "247" (Figura III.1.28) y que la fase "247" puede ser considerada como la inserción de media celda unidad de la estructura "124" dentro de la matriz "123" -lo que a veces se denomina defecto de Wadsley (48)-, podemos decir que para muestras con bajos contenidos en litio aparece, además de la fase "123", y en forma de intercrecimiento, la fase "247".

Para muestras con contenidos en litio más altos ($Li/Y > 0.9$), los diagramas de difracción de electrones (Figura III.1.29) ya no se pueden interpretar en base a una celda tipo "123", así por ejemplo, se observa que las reflexiones (hk0) no están permitidas cuando

$k = \text{impar}$, lo que implica un cambio de simetría. Para poder interpretarlos es necesario recurrir a la estructura "124", que presenta una celda centrada en las caras. Las imágenes correspondientes muestran una periodicidad de 27.2 Å a lo largo del eje c , lo que sugiere que se trata de la fase "124". Además, se puede observar una cierta ondulación de los planos que contienen al eje c , lo que se traduce en un ligero alargamiento de los máximos de difracción de electrones.

Cabe destacar que también se han observado (25) en estas muestras cristales de BaY_2CuO_5 y $BaCuO_2$, cuya composición ha sido confirmada tanto por difracción de electrones como por espectroscopía de rayos-X (EDS); ambas técnicas se han realizado sobre los cristales, ya que el microscopio electrónico utilizado permite hacer ambos experimentos. Se trata, sin duda, de productos de descomposición de la fase "123". Sin embargo, no se ha detectado en ningún caso la presencia de $BaCO_3$ como ocurre en las muestras dejadas a la acción de la atmósfera ambiental, y que parece ser se forma a partir de $Ba(OH)_2$ amorfo y CO_2 de la atmósfera (36,44).

Sin duda alguna, la información de los defectos observados en las muestras de "123" degradado por la atmósfera fueron útiles para la interpretación de nuestros resultados. No ocurre lo mismo con los mecanismos postulados de la formación de dichos defectos, ya que, además de no existir en la actualidad un modelo que presente una cierta credibilidad, el mecanismo probablemente sea diferente, en tanto que los productos de descomposición obtenidos no son exactamente los mismos. En consecuencia, el estudio de los diferentes materiales litiados de fórmula " $Li_xBa_2YCu_3O_7$ " mediante difracción de electrones y microscopía electrónica reveló fundamentalmente la transformación progresiva del material inicial (fase "123") en la fase "124" ($Ba_2YCu_4O_8$) pasando por miembros superiores de la familia $Ba_4Y_2Cu_{6+n}O_{14+n}$. Estos nuevos miembros han sido observados bien como intercrecimientos, dentro de la matriz "123", para contenidos en litio intermedios o bajos, o bien como fases aisladas para concentraciones altas; también ha sido puesta de manifiesto la presencia de cristales bien ordenados de BaY_2CuO_5 y $BaCuO_2$, pero no se ha observado

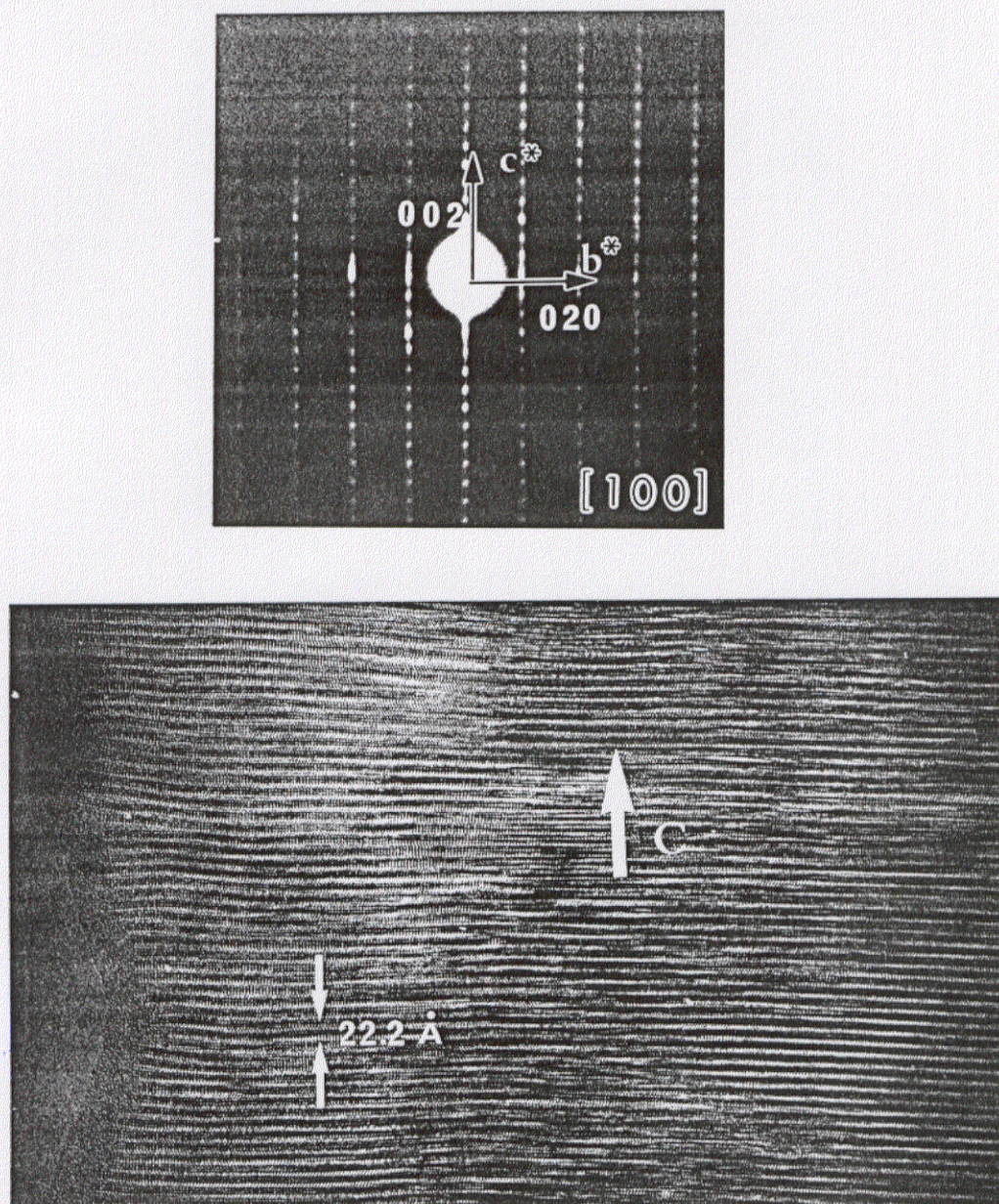


Figura III.29.- Imagen de alta resolución a lo largo del eje de zona [100] donde se observa la presencia de la fase "124", cuyo parámetro c es de 27.2 Å. Así mismo se observa el diagrama de difracción de electrones donde se aprecia como las reflexiones $(hk0)$ no están permitidas cuando k es impar.

nunca por difracción de rayos-X la presencia de $BaCO_3$, como en el caso de las muestras que han reaccionado con el agua. Hay que mencionar que en estas muestras, las degradadas por la acción atmosférica, se ha detectado CuO , material que hemos también detectado,

aunque en pequeña proporción, por difracción de rayos-X para altos contenidos en litio $Li/Y \geq 0.57$. En consecuencia, el mecanismo de formación de los defectos no debe ser igual en nuestro caso que en el caso del ataque ambiental, en tanto que por difracción de rayos-X, no han observado la presencia de la "124", "247", mientras que si observan $BaCO_3$ (36).

En cuanto al mecanismo de formación de los defectos planos, pensamos que puede ocurrir de una de las dos formas siguientes:

-que el reactivo *n*-BuLi actúa sobre centros donde la energía es muy elevada, dislocaciones u otro tipo de defectos, produciendo la reducción local, de tal forma el exceso de cationes sea expulsado del cristal y se combine para dar los correspondientes productos de descomposición.

-que el reactivo actúe sobre la superficie, descompongan al material y los iones cobre se intercalen por los planos (001) de la fase "123" arrastrando con ellos iones oxígeno, para dar lugar a la fase "124".

Pensamos que la última interpretación se adecúa más a los hechos experimentales, ya que las otras fases se formarían en la superficie, en principio como fases amorfas, que posteriormente daría lugar a los nuevos cristales, $BaCuO_2$ y BaY_2CuO_5 observados. Además como consecuencia de la intercalación de planos CuO , se producen tensiones en el material, dando lugar al ondulado característico de los materiales con razones Li/Y elevadas (Figura III.1.30).

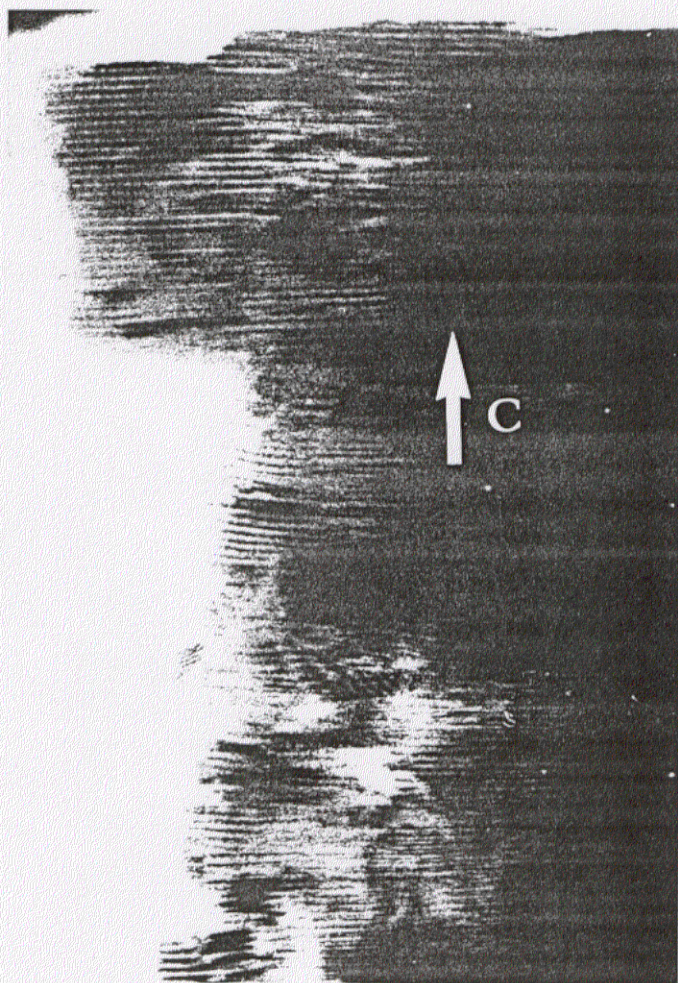
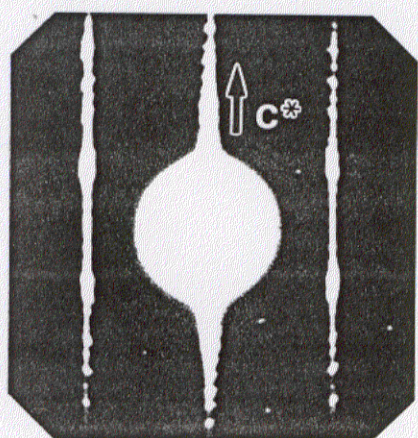


Figura III.30.- Micrografía electrónica donde se observa como los planos se van distorsionando como consecuencia de la inserción de planos CuO.

Como conclusión cabe decir que la microscopía electrónica confirma la aparición de las fases "124", "247", BaY₂CuO₅, y BaCuO₂ observadas por difracción de rayos-X.

El mecanismo de formación parece complicado, aunque en principio se trata de una reducción, como se ha demostrado por técnicas electroquímicas y por la propia naturaleza de los productos de reacción.

Esta reducción, que provoca la degradación de la fase inicial Ba₂YCu₃O₇, se produce de forma diferente que en las muestras expuestas a la presencia de humedad y CO₂, ya que en estas aparece siempre BaCO₃ como producto de descomposición, donde primeramente se forma hidróxido de bario, que se combina con CO₂ para dar el correspondiente carbonato. Más aún, aunque de forma microscópica se observa la fase "124" intercrecida en una matriz "123", no tenemos conocimiento de que se haya observado por difracción de rayos-X la presencia de las fases "124" y "247".

III.1.3.3.-PROPIEDADES FISICO-QUÍMICAS.

III.1.3.3.a.-Propiedades magnéticas.

Habitualmente el estudio de las propiedades superconductoras se realiza mediante el seguimiento tanto de la susceptibilidad magnética como de la resistividad del material con la temperatura. La imposibilidad de sinterizar los materiales litiados sin alterar su naturaleza ha vetado el estudio de la variación de su resistividad con la temperatura.

En la figura III.1.31 se muestra la variación de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura, entre 4 y 300K, de diferentes muestras " $Li_xBa_2YCu_3O_7$ " con valores de x comprendidos entre 0 y 2.1; el símbolo (∇) se refieren a experimentos de ZFC ("zero field cooled" es decir enfriando sin campo), mientras que el símbolo (o) se refiere a los valores de la susceptibilidad magnética tomados durante el experimento FC ("field cooled", enfriando bajo campo).

Lo primero que se observa es la presencia de transición superconductoras en todas las muestras. Por ello, hemos considerado dos partes a la hora de abordar los resultados: por un lado el comportamiento de los materiales a temperaturas por encima de la transición al estado superconductor y por otro su respuesta a temperaturas por debajo de T_C .

a) Temperaturas menores que T_C .

Podemos observar a temperaturas inferiores a la temperatura de transición, dos comportamientos diferentes en función del contenido en litio, de tal forma que para muestras " $Li_xBa_2YCu_3O_{7-\delta}$ " con un valor de $x < 0.9$, se aprecia una disminución del valor de la susceptibilidad magnética al aumentar el contenido en litio.

Las muestras con contenido en litio mayor de 0.9 moles, también experimentan un descenso en el valor de la señal superconductoras pero, a diferencia de las de bajo contenido en litio, desde 25 K y hasta 4 K el valor de la susceptibilidad magnética se incrementa de forma espectacular. Este comportamiento ha sido observado tanto en ZFC como en FC.

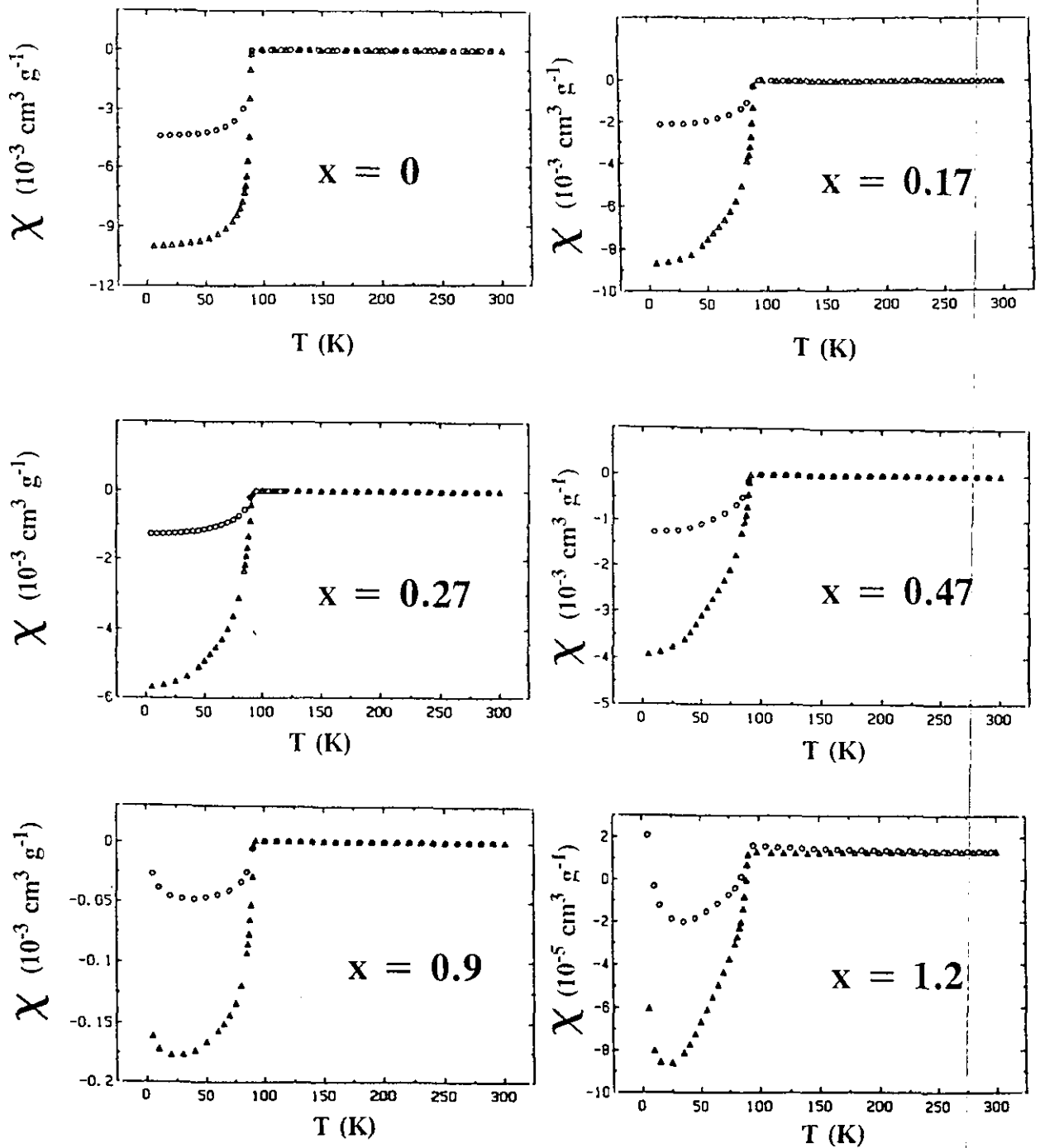


Figura III.1.31.- Variación de la susceptibilidad magnética con la temperatura de las muestras " $\text{Li}_x\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_7$ " con diferentes valores de x . El símbolo (∇) se refiere a experimentos ZFC, mientras que el (o) se refiere a FC.

Un comportamiento semejante ha sido observado en algunos superconductores (49), y se le ha denominado comportamiento "re-entrante". Ello significa que el material cuando está en estado superconductor, por debajo de una cierta temperatura deja penetrar las líneas de campo al igual que lo hace en el estado normal.

Como se ha explicado en el apartado anterior, a medida que aumenta el contenido en litio disminuye la fase "123" y van aumentando las fases "124", y/o "247", BaY₂CuO₅ y BaCuO₂. Esto implica que la fracción de muestra superconductora debe disminuir. Como es bien sabido, el volumen de fracción superconductora (%) está directamente relacionado con el valor de la susceptibilidad magnética a saturación mediante la siguiente ecuación:

$$\% = \chi_{\text{sat}} * \rho * 4\pi * 100 \quad \text{[III.7]}$$

donde ρ es la densidad de la muestra y χ_{sat} es el valor de la susceptibilidad a saturación. Hemos calculado el tanto por ciento de muestra superconductora para diferentes muestras con diferentes contenidos en litio a partir de esta ecuación y considerando la susceptibilidad magnética a saturación a 25 K, ya que a partir de esta temperatura la señal superconductora aumenta su valor. Los resultados aparecen reflejados en la figura III.1.32. En principio, el descenso debería ser lineal, de igual forma que ocurre cuando se elimina parcialmente el oxígeno de la estructura. Por otro lado, la reacción de n-BuLi es un proceso de reducción en el que el litio pasa a Li⁺ cediendo un electrón a la estructura anfitrión, -como en el Ba₂YCu₃O₇. Formalmente, se puede considerar que presenta 2/3 de Cu²⁺ y 1/3 Cu³⁺, y que además cuando todo es Cu²⁺ la superconductividad desaparece-; sería, por tanto, de esperar que sólo admitiera un mol de litio por fórmula y que Tc disminuyera progresivamente de igual forma que lo hace cuando se elimina medio mol de oxígeno.

A diferencia de lo esperado, el descenso del tanto por ciento de la muestra superconductora es exponencial con el contenido en litio (figura III.1.32). También observamos que la transición a estado superconductor ocurre siempre a la misma temperatura (≈ 90 K), independientemente del contenido en litio y coincidiendo con la del material sin litiar. Por otro lado, en éste material se observa que la temperatura a la que satura es relativamente alta ≈ 70 K mientras que en las muestras litiadas es inferior siempre a 50 K, observándose

curvaturas en el ZFC y no siguiendo un comportamiento paralelo con el FC. Esto es atribuido a la presencia de impurezas no superconductoras que perturban la señal magnética. En este sentido, cuando se realiza la inserción de hidrógeno en este material (50), se observa también un descenso en el volumen diamagnético efectivo y ensanchamiento de la señal. Este fenómeno se ha atribuido a la segregación de una fase no superconductoras. Dado que no han observado por difracción de rayos-X la presencia de dicha fase, consideran que se trata, probablemente, de un hidruro metálico amorfo.

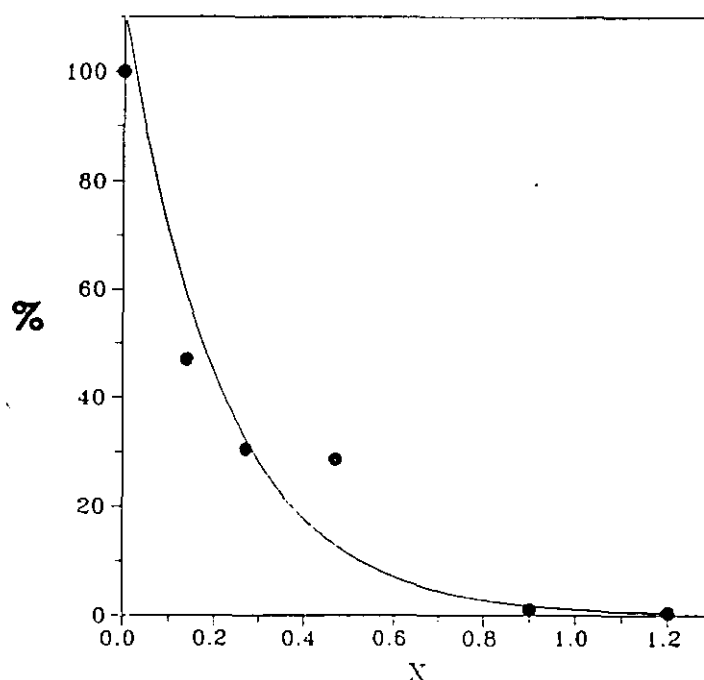


Figura III.1.32.- Variación del tanto por ciento de fracción superconductoras con el contenido en litio.

En la figura III.1.33 se observa como, para la muestra con un alto contenido en litio ($Li/Y > 2$), la susceptibilidad a partir de 90 K disminuye también con la temperatura, pero a diferencia del resto de las muestras litiadas, los valores de la susceptibilidad no llegan a hacerse negativos, es decir, no presentan un comportamiento diamagnético. Además, presenta una transición muy ancha, la más ancha de todas las muestras (en torno a 70 grados). Esto puede estar asociado a que, para estos contenidos en litio, el porcentaje de muestra superconductoras es muy bajo mientras que el de las fases secundarias obtenidas en la descomposición-reducción se incrementa notablemente. Como las fase mayoritarias BaY_2CuO_5 y $BaCuO_2$, presentan antiferromagnetismo (51) y paramagnetismo de Curie (34)

respectivamente, debe existir una clara competencia entre los diferentes fenómenos magnéticos que hace incrementar el valor de la susceptibilidad magnética a medida que aumenta el contenido en litio. Este argumento también nos permite explicar el hecho de que el descenso de tanto por ciento de fase superconductor no sea lineal con el contenido en litio, aunque la degradación lo fuera.

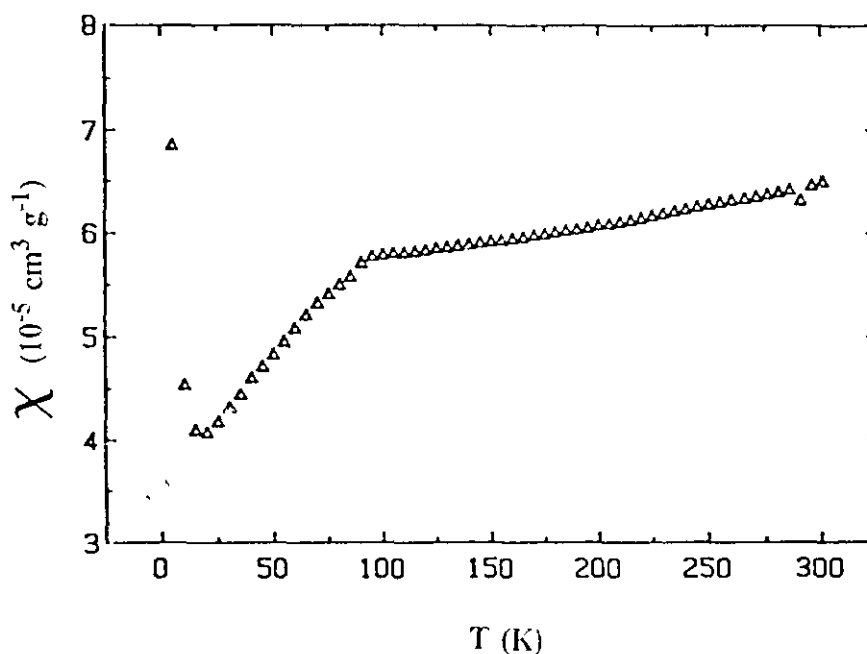


Figura III.1.33.- Susceptibilidad magnética en función de la temperatura para la muestra litiada que presenta una razón $\text{Li}/\text{Y}=2.1$. Puede observarse que, a pesar de existir una transición en torno a 90 K, los valores de susceptibilidad no se hacen negativos.

Por otro lado, el hecho de que a partir de razones de $\text{Li}/\text{Y} > 0.6$ se observe CuO en los diagramas de difracción de rayos-X nos permite explicar el espectacular aumento observado en la susceptibilidad en el intervalo de temperatura de 4 a 25 K, ya que como es sabido, el óxido de cobre (tenorita) presenta un comportamiento magnético anómalo también en ese intervalo. Sin embargo, no deja de ser peculiar el hecho de que el valor absoluto de este incremento en la susceptibilidad sea prácticamente constante (del orden de $3 \times 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{g}$) con la cantidad de litio, lo que nos hace pensar que si es realmente debido al CuO , éste debe estar presente en todas las muestras, incluso en la no litiada. De tal forma que solo se hace patente cuando el porcentaje de muestra superconductor es muy pequeño, mientras que en

los casos que no se observa es porque el fuerte diamagnetismo enmascara esa pequeña contribución a la susceptibilidad magnética, debida al cobre.

b) Temperaturas mayores que T_c

En un principio se supuso que el Ba₂YCu₃O_{7-δ} presentaba un paramagnetismo tipo Curie (52), e incluso que los cobres estaban ordenados antiferromagnéticamente (53). Sin embargo, actualmente está bien establecido que este comportamiento es provocado por las impurezas (BaCuO₂, CuO o BaY₂CuO₅) que, aunque en pequeñas cantidades, están siempre presentes. De tal forma que si se sustrae la pequeña contribución de Curie, así como la contribución diamagnética de los electrones de capas internas, e ignorando los efectos de correlación electrón-electrón (54), se puede obtener una susceptibilidad magnética corregida que puede ser comparada con el paramagnetismo de Pauli, característico de los materiales metálicos y debido a los electrones en la banda de conducción (55). La susceptibilidad magnética en la zona normal -zona comprendida entre temperatura ambiente y la temperatura de transición- de la muestra sin litio o de muestras con bajos contenidos en litio, tiene una débil dependencia con la temperatura, de tal forma que sigue prácticamente una ley de Curie-Weiss. Sin embargo, a medida que aumenta la relación Li/Y se va alejando del comportamiento de Curie, posiblemente debido a la presencia de otras fases, en concreto antiferromagnéticas, que provocan la desviación de la ley de Curie o Curie-Weiss (54). Este fenómeno ha sido observado en muestras que han sido tratadas a altas temperaturas en atmósferas con presiones parciales de oxígeno bajas y que se enfrían de forma rápida hasta temperatura ambiente. En estos casos, se ha observado que, a medida que aumenta la temperatura y disminuye la presión parcial de oxígeno, el contenido en impurezas aumenta, observándose una dependencia de la susceptibilidad magnética con la temperatura similar a la que aparece en las muestras litiadas, de tal forma que, a medida que la relación Li/Y es mayor, se aleja más de la ley de Curie, probablemente como consecuencia de que aumenta la cantidad de impurezas.

Los momentos magnéticos efectivos obtenidos a partir del valor de la susceptibilidad magnética a temperatura ambiente -calculada a partir de un ajuste de mínimos cuadrados de $X_m \cdot T$ vs T - aplicando la formula:

$$\mu = \sqrt{\frac{3\chi KT}{N\beta^2}} = \sqrt{(8\chi T)} \quad \text{[III.8]}$$

aparecen en la tabla III.1.3.

Tabla III.1.3.- Momentos magnéticos experimentales de diferentes muestras litiadas

Li/Y	μ_{ZFC} (M.B)	μ_{FC} (M.B.)
0	1.95	1.99
0.14	1.54	1.56
0.27	1.35	1.41
0.44	1.61	1.65
0.9	1.12	1.17
1.2	4.67	4.68
2.1	-----	10.14

Normalmente el valor del momento magnético del Ba₂YCu₃O_{7- δ} obtenido a partir de la formula anterior es inferior al que correspondería a un ión Cu²⁺ aislado ($\mu=1.73$ M.B.). Esta disminución es bastante común en el caso de que tengamos un catión magnético en una matriz metálica (55). En nuestro caso, el valor que obtenemos es ligeramente superior. Para las muestras litiadas dicho valor es siempre menor, y varía siempre de una forma aleatoria entre 1 y 1.6 M.B. Esta variación es comprensible en tanto

que aumenta el número de impurezas, cuya señal no se ha sustraído. No obstante si tenemos en cuenta que el número de impurezas aumenta con la relación Li/Y, la variación debería ser lineal. El problema radica en que al ser el Cu^{2+} el único ión que contribuye al momento magnético y presentar un valor tan pequeño, es difícil precisar el error de dicho valor. A partir de relaciones $Li/Y > 1$ el momento magnético aumenta de forma espectacular hasta 10 M.B., siendo este incremento gradual con el contenido en litio. En este sentido, cuando se inserta hidrógeno en la fase "123", se han obtenido también momentos magnéticos extraordinariamente altos (56,57), lo que parece indicar que el fenómeno es similar, aunque en este caso no se ha observado por difracción de rayos-X la presencia de otras fases. Este incremento en el valor del momento, podría estar relacionado con la aparición de superparamagnetismo, el cual podría estar relacionado con el tamaño de partícula de los materiales. En este sentido, hay que resaltar que, durante la reacción con n-BuLi el material está sometido a agitación mecánica, lo que sin duda alguna modifica su tamaño de grano. Más aún, como la variable de control de litio fue el tiempo de reacción, las muestras con alto contenido en litio son las que más tiempo han estado sometidas al proceso de agitación, y en consecuencia las de menor tamaño de partícula.

Como conclusión de los experimentos de la variación de la susceptibilidad con la temperatura, podemos decir que confirman que la reacción de n-BuLi con $Ba_2YCu_3O_{7-\delta}$ produce una degradación parcial del material. Como producto de la reacción se forman fases similares a las observadas en la degradación por tratamiento del material a alta temperatura y bajas presiones parciales de oxígeno y, en consecuencia las propiedades magnéticas son también muy similares, en concreto para contenidos en litio inferiores a 0.9 moles por fórmula. Sin embargo, para altos contenidos en litio se produce un incremento en los valores de los momentos magnéticos, que podría sugerir la aparición de superparamagnetismo. Esto podría pues ser debido a que en esas muestras el tamaño de partícula es muy pequeño como consecuencia de la agitación prolongada a la que han estado sometidos dichos materiales.

III.1.3.3.b.- Espectroscopía de Admitancia Compleja

Teniendo en cuenta que la litiación se produce a temperatura ambiente, junto con el pequeño tamaño de los iones litio así como su baja carga formal, es lógico pensar que la conductividad iónica de litio aparezca después de haber tratado a los materiales con el *n*-BuLi.

Una de las técnicas más habituales a la hora de cuantificar la conductividad iónica es el estudio de la respuesta dieléctrica (véase anexo V.I).

Hemos estudiado la conductividad iónica de litio de estos materiales mediante espectroscopía de admitancia compleja a diferentes temperaturas, lo que permitió cuantificar tanto la conductividad iónica, conductividad global del material, así como la energía que necesitan los iones para desplazarse dentro de la estructura del "material anfitrión".

En la figura III.1.34 se muestra la variación tanto de la parte real (ϵ') como de la imaginaria (ϵ'') de la permitividad con la frecuencia en escala doblemente logarítmica de una muestra $Li_{0.9}Ba_2YCu_3O_7$ para diferentes temperaturas.

A bajas temperaturas ($T < 473$ K) la parte imaginaria de la permitividad presenta una fuerte dispersión a bajas frecuencias, de tal forma que sigue una dependencia muy próxima a $\epsilon'' = A\omega^{-1}$, mientras que la parte real es proporcional a ω^{-n} con valores de *n* comprendidos entre cero y uno. Si tenemos en cuenta que el mecanismo de conducción electrónica se caracteriza por una dependencia de la permitividad tal que, la parte imaginaria, ϵ'' , es inversamente proporcional a la frecuencia, de tal forma que, cuando se representa una frente a la otra en escala doblemente logarítmica, resulta una línea recta con pendiente estrictamente -1, mientras que, la parte real de la permitividad es independiente con la frecuencia también en escala logarítmica. Podríamos interpretar nuestros resultados de baja frecuencia y baja temperatura como un mecanismo de conducción electrónica en continua, es decir, $\epsilon'' \propto \sigma_{dc}/\omega$ donde existe algún mecanismo en paralelo adicional que provoca la ligera dependencia con la frecuencia en escala logarítmica de la parte real de la permitividad.

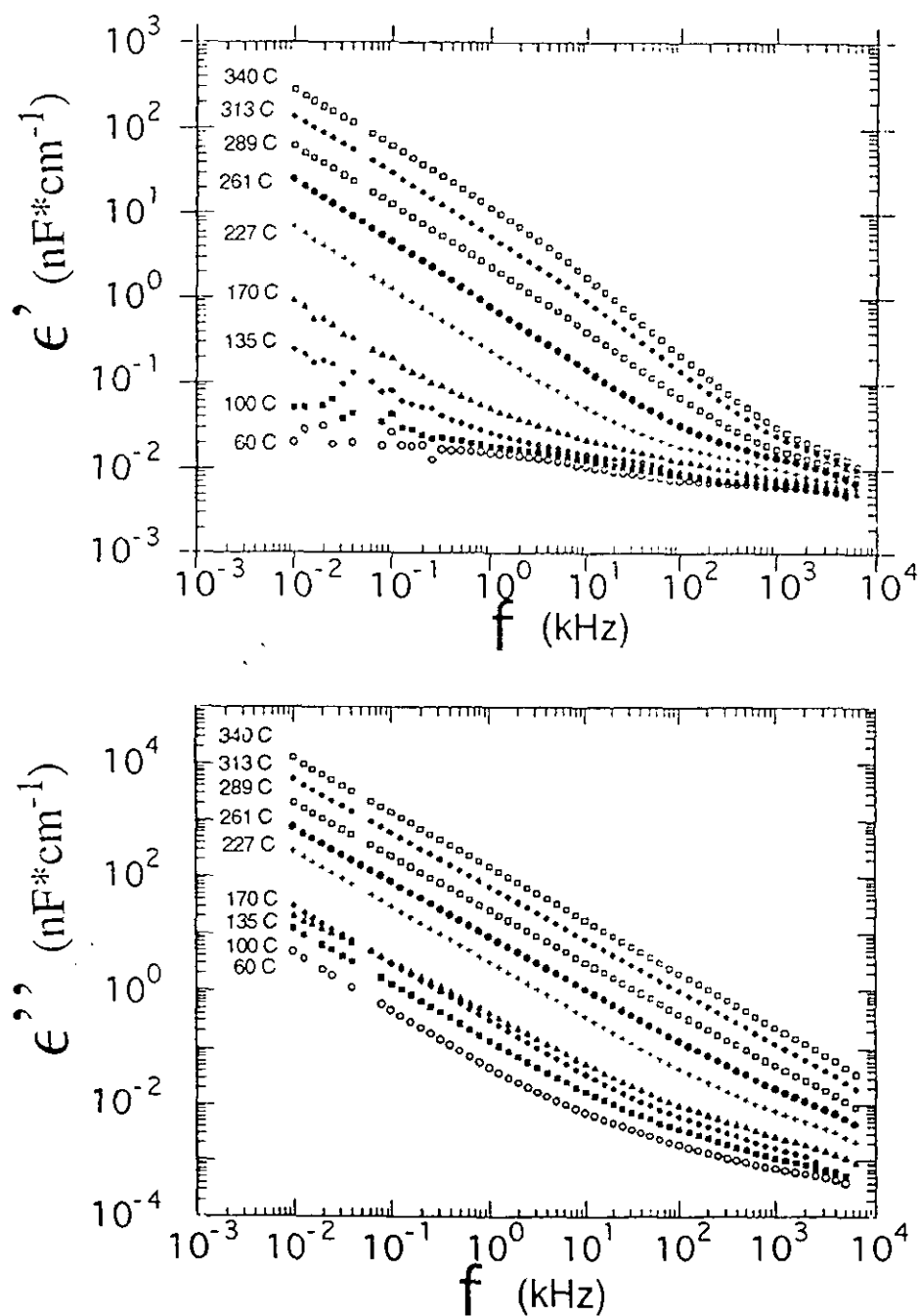


Figura III.1.34.- Representación en escala logarítmica de la parte real (ϵ') e imaginaria (ϵ'') de la permitividad frente a la frecuencia para diferentes temperaturas.

A frecuencias mayores, la parte real de la permitividad es prácticamente independiente de la frecuencia, mientras que la correspondiente parte imaginaria presenta fuerte dispersión, observándose un cambio de pendiente en torno a 12 kHz. Esto como veremos más adelante corresponde a un mecanismo de conducción en paralelo.

A medida que aumentamos la temperatura, el comportamiento es claramente diferente, observándose una fuerte dispersión a baja frecuencia en la parte real de la permitividad con una pendiente que varía entre 0 y -1 con la temperatura. Este comportamiento es característico de conductores iónicos (58). Por otro lado la parte imaginaria presenta una pendiente prácticamente -1 en escala logarítmica, no siguiendo un comportamiento paralelo con la correspondiente parte real, desviándose, por tanto, del comportamiento dieléctrico universal propuesto por Jonscher (59).

A temperaturas mucho más altas ($T > 289$ K) se aprecia en la zona de frecuencias bajas el principio de una saturación de la parte real de la permitividad, y que ha sido interpretado como un efecto de contacto en serie (60). Este fenómeno pensamos que está asociado a una acumulación de portadores en los electrodos.

El hecho de que a bajas temperaturas, prácticamente, no existe dependencia de la parte real de la permitividad con la frecuencia y que, a temperaturas más elevadas la parte real e imaginaria no presentan un comportamiento estrictamente paralelo, sugiere entonces dos mecanismos de conducción.

La variación de la conductividad con la frecuencia deducida de la expresión

$$\sigma(\omega) = \epsilon'' * \omega \quad \text{[III.9]}$$

se muestra en la figura III.1.35, se puede observar la presencia de un *plateau* a baja temperatura y bajas frecuencias, característico de una conducción en continua, esto es, independiente de la frecuencia, mientras que, a altas frecuencias varía de forma potencial con la frecuencia siguiendo una ley del tipo

$$\sigma(\omega) = \sigma(0) + A\omega^n \quad \text{[III.10]}$$

donde $\sigma(0)$ es la conductividad en continua, A es un parámetro dependiente de la temperatura y n un exponente que varía entre 0 y 1. Así mismo, se observa como el punto de inflexión se va desplazando a frecuencias mayores a medida que aumentamos la temperatura, sin duda alguna porque el término de continua cada vez va siendo mayor. A temperaturas muy altas ($T > 289$ K) ya no se observa en el margen de frecuencias medido.

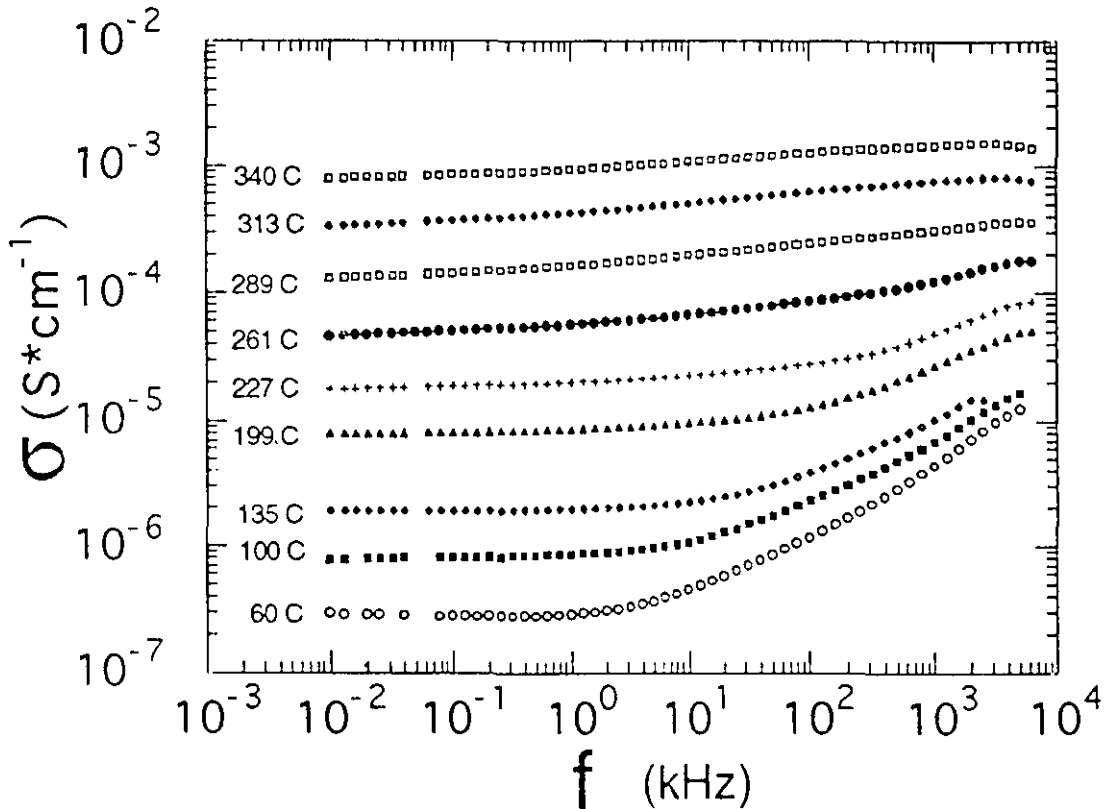


Figura III.1.35.- Variación de la conductividad con la frecuencia en escala logarítmica a diferentes temperaturas. Se puede observar cómo a partir de 261 °C desaparece el *plateau* correspondiente a la conducción de continua.

Es interesante ver como la presencia de una conducción de continua modifica la respuesta dieléctrica.

Cuando aplicamos un campo eléctrico (\mathbf{E}) dependiente del tiempo a un material, se produce una densidad de corriente (\mathbf{J}) que viene dada por suma de la corriente desplazamiento y la corriente de conducción:

$$\mathbf{J} = \mathbf{J}_D + \mathbf{J}_C = \delta \mathbf{D} / \delta t + \mathbf{J}_C \quad [\text{III.11}]$$

teniendo en cuenta que medimos en el espacio de la frecuencia, si se hace el análisis de Fourier, resulta que

$$\mathbf{J}(\omega) = j\omega\epsilon^*\mathbf{E}(\omega) + \sigma_0\mathbf{E}(\omega) \quad [\text{III.12}]$$

Si interpretamos esta conducción en términos de una conductividad compleja

$$\mathbf{J}(\omega) = \sigma^*\mathbf{E}(\omega) \quad [\text{III.13}]$$

tenemos que la conductividad compleja resulta ser,

$$\sigma^*(\omega) = j\omega\epsilon^*(\omega) + \sigma_0 = j\omega(\epsilon' - j\epsilon'') + \sigma_0 = j\omega\epsilon' + \omega\epsilon'' + \sigma_0 \quad [\text{III.14}]$$

y en consecuencia

$$\sigma' = \sigma_0 + \omega\epsilon'' \quad \text{y} \quad \sigma'' = \omega\epsilon' \quad [\text{III.15}]$$

Es claro que, el comportamiento de la conductividad en estos materiales está fuertemente dominado por una conducción en continua, σ_0 , sin que aparezcan efectos de bloqueo ni aún a bajas frecuencias y altas temperaturas. Esto apoya el hecho de que la conductividad sea electrónica.

En la figura III.1.36 se han representado los diagramas de impedancia a diferentes temperaturas. A baja temperatura, figura III.1.36-a, se observa un único semicírculo débilmente distorsionado, lo que indica un proceso de relajación, donde el grado de correlación, que viene dado por el grado de distorsión del semicírculo, es pequeño. A medida que aumenta la temperatura, se observa el inicio de un segundo semicírculo a bajas frecuencias, que podría ser interpretado como la contribución de la frontera de grano -ya que estos materiales no han podido ser sinterizados-. Sin embargo no pensamos que sea debido a esto, sino más bien a un segundo mecanismo de conducción que aparece también en la parte real de la permitividad y que, describirimos más adelante.

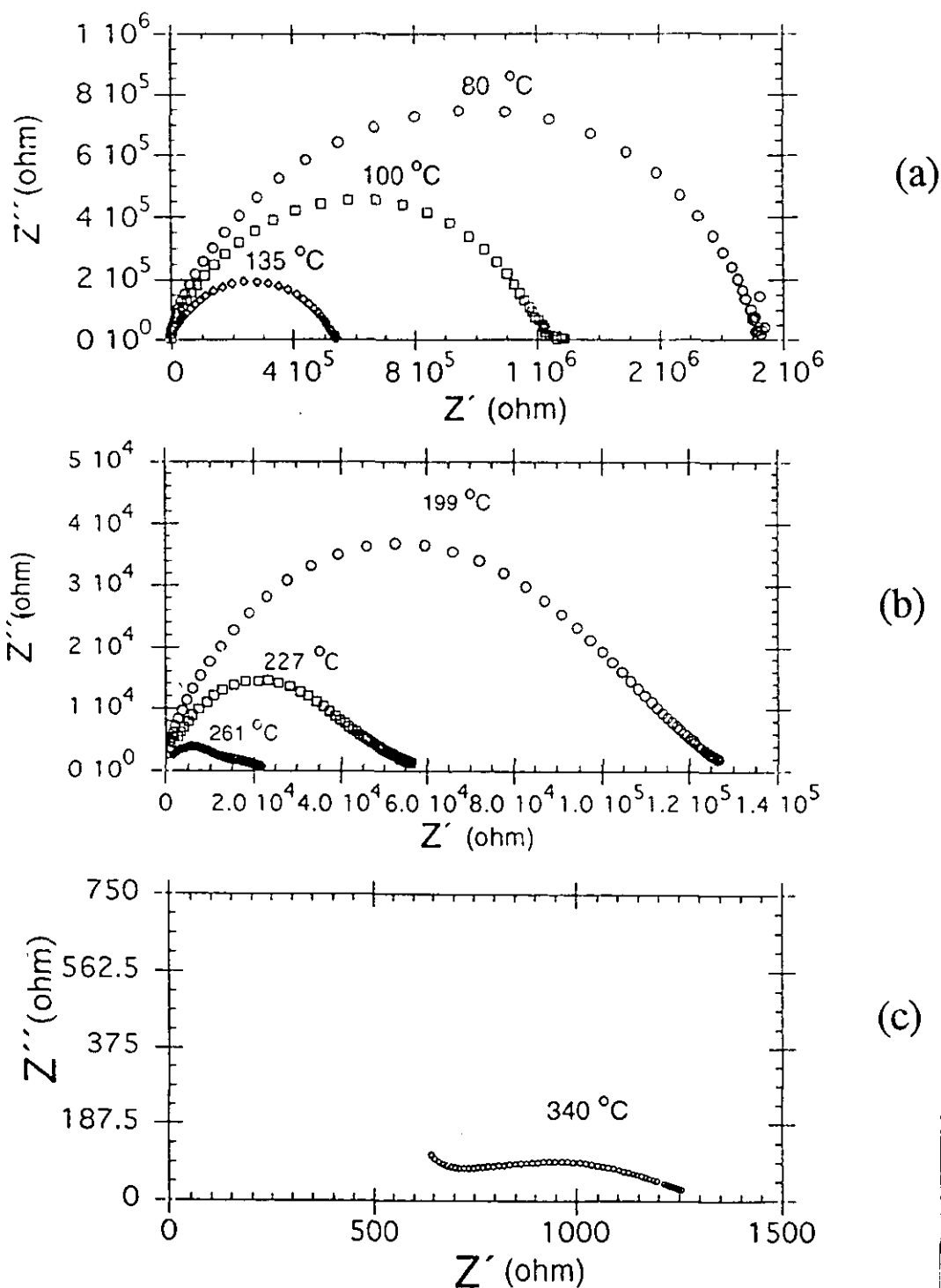


Figura III.1.36.- Diagramas de impedancia compleja: (a) a baja temperatura , donde se aprecia un único semicírculo achatado correspondiente a un proceso de relajación. (b) a temperaturas intermedias, donde aparece un segundo semicírculo debido a efectos de barrera y (c) a alta temperatura, donde los semicírculos están muy distorsionados, como consecuencia de que el grado

de correlación es muy alto.

A muy altas temperaturas, Figura III.1.36-c, se observa como el semicírculo de bajas frecuencias está muy distorsionado y en consecuencia va aumentando el grado de correlación.

El desplazamiento del centro de los semicírculos por debajo del eje real de la impedancia, es característico de los conductores iónicos, sin embargo no se aprecia el "spike" en la zona de baja frecuencia, que surge normalmente como consecuencia del bloqueo de los iones en los electrodos cuando estos son bloqueantes para los iones. Así mismo, se observa en la zona de baja frecuencia una fuerte caída de la impedancia hacia el eje real. Esto puede ser interpretado como la existencia de un segundo mecanismo de conducción electrónica, asociado en paralelo al responsable del proceso de relajación, y que probablemente enmascara al aumento de la impedancia a baja frecuencia como consecuencia del bloqueo de los iones en los electrodos.

Admitiendo que, como hemos visto, la conducción en continua no tiene efecto sobre la parte real de la permitividad y sabiendo que la parte real e imaginaria están relacionadas entre sí por las transformadas de Kramers-Kronig (véase anexo V.I)

$$\epsilon'(\omega) - \epsilon_{\infty} = \left(\frac{2}{\pi}\right) \int_0^{\infty} \left[\frac{x \epsilon''(x)}{x^2 - \omega^2} \right] dx \quad \text{[III.16]}$$

$$\epsilon''(\omega) = -\left(\frac{2\omega}{\pi}\right) \int_0^{\infty} \left[\frac{\epsilon'(x)}{x^2 - \omega^2} \right] dx \quad \text{[III.17]}$$

es posible, transformando la parte real llegar a una imaginaria que responde de los efectos dispersivos (conductividad en alterna). De hecho, recientemente ha sido propuesto un método, a partir del cuál es posible separar las dos contribuciones -electrónica e iónica- cuando se estudia la respuesta dieléctrica de conductores mixtos (61). Este método está basado justamente en realizar la transformada de Kramers-Kronig de la parte real de la permitividad, obteniéndose la correspondiente parte imaginaria, que da cuenta de la

conducción iónica de alterna, siendo, por tanto, posible separar por sustracción, ambas contribuciones.

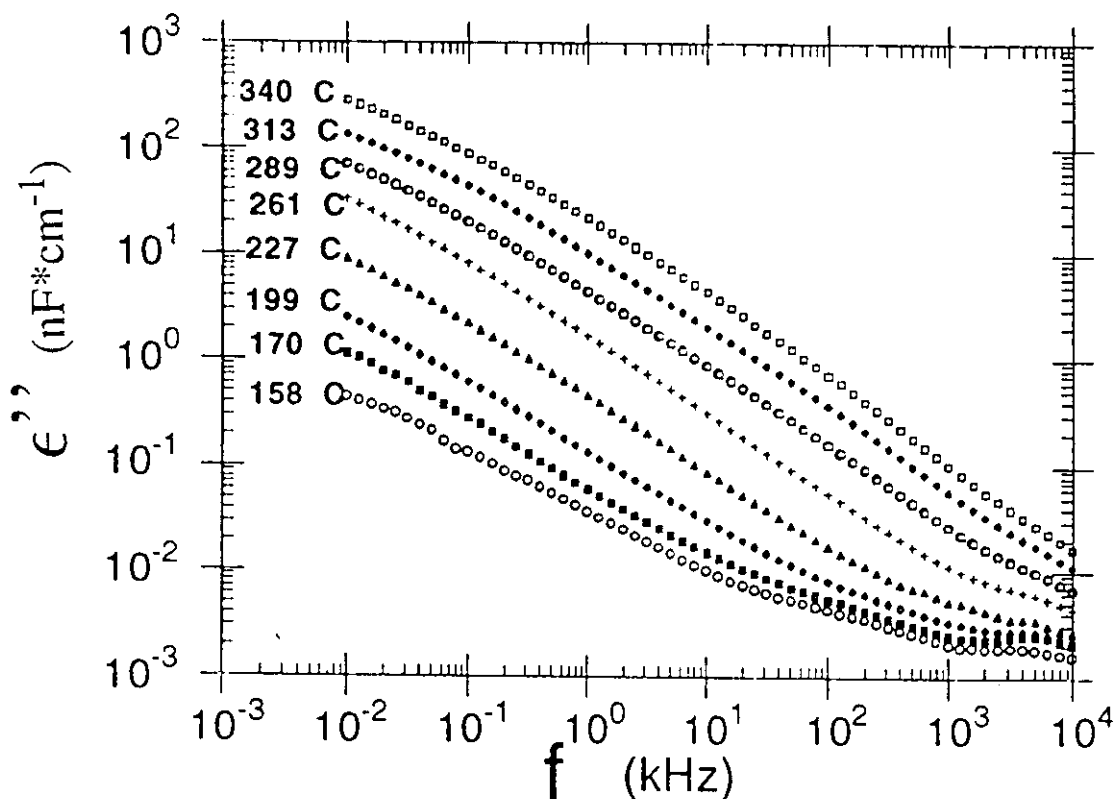


Figura III.1.37.- Parte imaginaria de la permitividad transformada en función de la frecuencia a diversas temperaturas, obtenida por sustracción de la contribución de continua.

A la vista de que existen claros indicios de conducción mixta en este tipo de materiales, hemos realizado la separación de las dos contribuciones. En la figura III.1.37, se ha representado la variación de la parte imaginaria de la permitividad con la frecuencia en escala logarítmica para diferentes temperaturas, una vez que se ha sustraído la parte electrónica. Se puede observar como ahora, la parte real e imaginaria presentan un comportamiento paralelo, siguiendo la ley universal del comportamiento dieléctrico, donde la permitividad es una función potencial de la forma (62):

[III.18]

$$\epsilon(\omega) = A (i\omega)^{-p} + B (i\omega)^{-(1-n)}$$

Esta dependencia potencial de la permitividad con la frecuencia ha sido atribuida por otros autores a un mecanismo de conducción iónica (62,63) y ha sido interpretado en términos de un modelo de "cluster", dentro de los cuales la estructura de la red es progresivamente distorsionada desde las fronteras, que son consideradas como regiones de máxima distorsión, hacia el interior. Sus dimensiones están definidas por el alcance de la interacción electrostática de un ión sobre sus vecinos, y pequeñas redistribuciones de los iones dentro del mismo "cluster" determinan estados energéticamente muy próximos -estos son los llamados estados correlacionados ("correlated states"). Las fluctuaciones vía "tunneling" configuracional son las que determinan las fluctuaciones en el momento dipolar neto del "cluster" y, en consecuencia, son los responsables de las dependencias potenciales en la permitividad (62). Este régimen que resulta del movimiento correlativo de los iones dentro del mismo "cluster" recibe el nombre de "*intracluster*" y aparece a altas frecuencias con pendiente $-(1-n)$. A frecuencias menores, temperaturas más altas o ambas, un ión es capaz de abandonar un "cluster" y pasar al vecino, hablaremos entonces de correlación "*intercluster*" y aparecerá un término potencial a bajas frecuencias ($-p$). De hecho, el caso límite de una conducción puramente de continua, donde no existiera correlación, el valor de p sería de -1 , y en consecuencia no habría dispersión en la parte real de la permitividad, ya que en rigor:

$$\epsilon' = \epsilon_{\infty} + \text{sen} \left[(1-p) \frac{\pi}{2} \right] \omega^{-p} \quad \text{[III.19]}$$

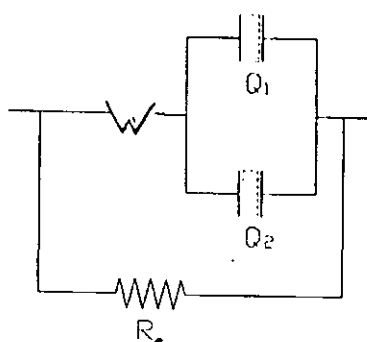
$$\epsilon'' = \text{cos} \left[(1-p) \frac{\pi}{2} \right] \omega^{-p} \quad \text{[III.20]}$$

En consecuencia se puede hablar de dos formas de movimiento para los iones:

movimiento *intercluster* e *intracluster*. El primero de ellos (que corresponde al exponente **p** en la ecuación III.1.18 domina a baja frecuencia y se hace más notorio a alta temperatura, correspondiendo al movimiento de iones a larga distancia y en consecuencia, al movimiento de cargas cuasi-libres. Por otro lado, el movimiento intracluster (exponente **n**) domina a frecuencias altas y deja de observarse a altas temperaturas, dando cuenta del movimiento de los iones en su entorno reducido, "cluster".

Una vez conocidos los diferentes mecanismos de conducción que se dan en el material y teniendo en cuenta que cada uno de ellos puede ser representado como un elemento en un circuito equivalente, véase anexo V.I, el siguiente paso fue proceder a un ajuste no lineal por mínimos cuadrados de los datos experimentales a un modelo circuital y verificar si nos proporciona una representación realista de las propiedades eléctricas del material.

El circuito equivalente que mejor se ajusta es:



Los dos condensadores universales, es decir, condensadores donde la capacidad depende de la frecuencia, dan cuenta de la conductividad iónica; uno se refiere al movimiento *intercluster* y el otro al *intracluster*. La resistencia, R_e , representa la conducción electrónica de continua, mientras que, W representa una impedancia del tipo Warburg característica de fenómenos de bloqueo en electrolitos sólidos y que, está caracterizada -véase anexo V.I- por formar una línea recta formando un ángulo de 45° con el eje real en los diagramas de impedancia compleja. Este elemento representa un proceso difusivo generalmente en el electrodo.

A partir del ajuste hemos obtenido los valores de los diferentes elementos del circuito y en consecuencia hemos podido obtener los de los exponentes de la ecuación III.1.18, que resultaron ser de 0.15 (entre 0.13 y 0.19) para el *intercluster* y 0.7 (entre 0.6 y 0.74) para

el intracluster. Estos valores son del mismo orden a los obtenidos en otros conductores iónicos (63, 64).

Por otro lado, en la figura III.1.39 se ha representado el diagrama de impedancia compleja del mismo material a la misma temperatura después de haber eliminado la contribución electrónica mediante la transformada de Kramers-Kronig. Se puede apreciar la presencia del "spike" característico de los conductores iónicos, que está asociado al bloqueo-difusión de los iones en una barrera, que puede ser electrodo, frontera de grano o interfase región litiada-región no litiada. Idealmente debería formar un ángulo de 45° con el eje real, sin embargo, rara es la vez que ocurre esto, fundamentalmente debido a rugosidades en los contactos.

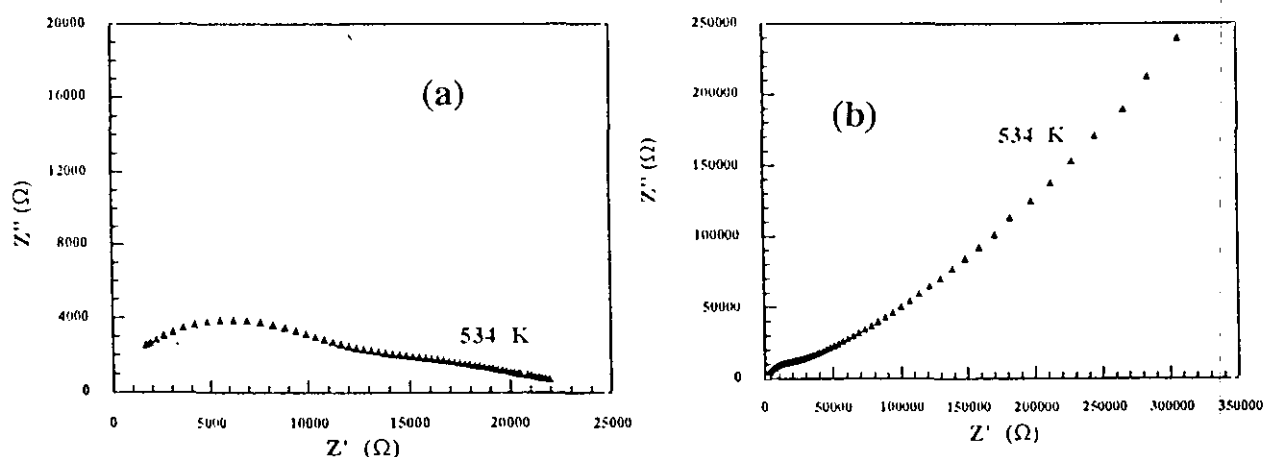


Figura III.1.39.- Diagramas de impedancia compleja (a) antes y (b) después de hacer la separación de la contribución electrónica e iónica.

El circuito equivalente que mejor se ajusta a los datos transformados, es decir a los que se le ha sustraído la parte electrónica, es exactamente igual al correspondiente antes de realizar la separación de las dos contribuciones, pero eliminando la resistencia electrónica

R_e. Se puede observar también, como las unidades en los datos transformados se han incrementado en más de un orden de magnitud, sin duda alguna como consecuencia de la fuerte contribución electrónica del material. Así mismo, se puede observar en la figura III.1.40, como al eliminar la parte electrónica desaparece la conducción de continua, presentando la conductividad una dependencia potencial con la frecuencia de la forma

$$\sigma(\omega) = A \omega^{-n} + B \omega^{(1-p)} \quad \text{[III.21]}$$

donde *p* y *n* corresponden nuevamente a los exponentes que caracterizan el grado de correlación de cada uno de los mecanismos, "intercluster" e "intracluster", descritos anteriormente.

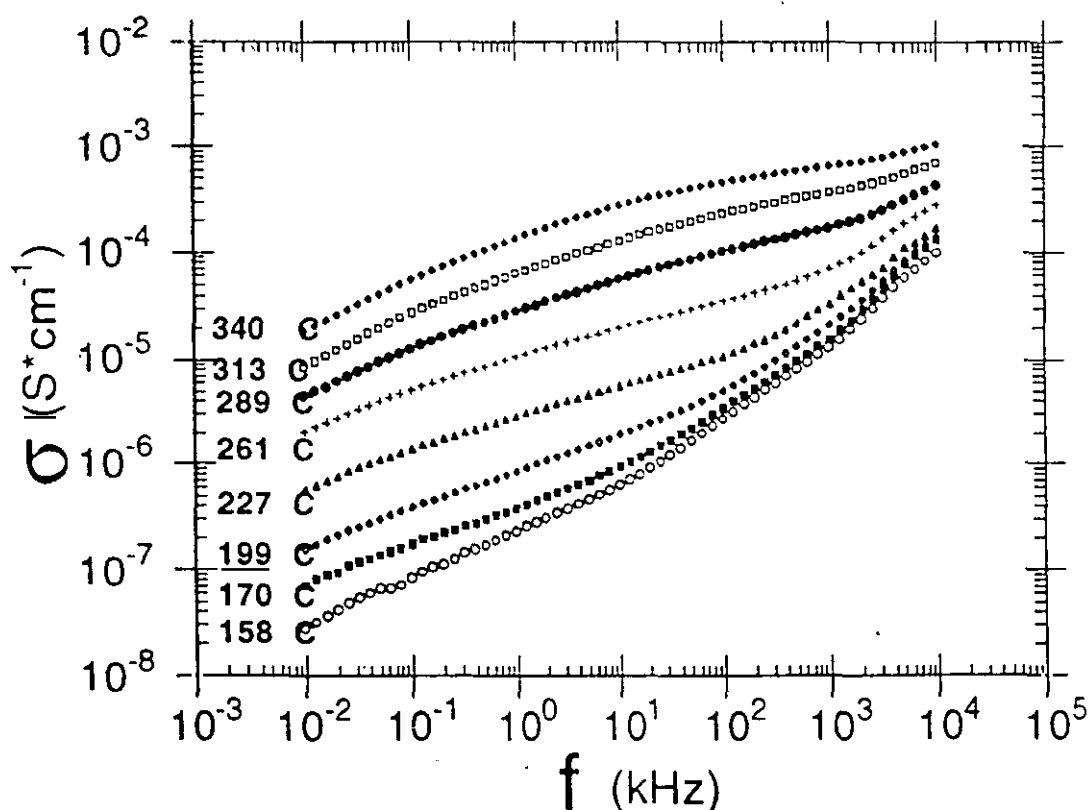


Figura III.1.40.- Variación de la conductividad en alterna en el rango de frecuencias medido para diferentes temperaturas.

Se ha representado los valores correspondientes al "intercluster", "intracluster" y resistencia de continua, obtenidos del ajuste no lineal por mínimos cuadrados mediante el programa Boukamp (65), frente al inverso de la temperatura (Figura III.1.41). Podemos observar como la conductividad electrónica a baja temperatura ($T < 475$ K) es uno o dos ordenes de magnitud mayor que la conductividad iónica. Esto es lo que provoca que en los diagramas de impedancia compleja el valor de la impedancia donde corta el semicírculo con el eje real en la zona de bajas frecuencias presente valores tan bajos, si se compara con los obtenidos de los transformado, y es la consecuencia directa de que en los diagramas de impedancia compleja de los datos experimentales no aparezca el "spike" característico de los conductores iónicos.

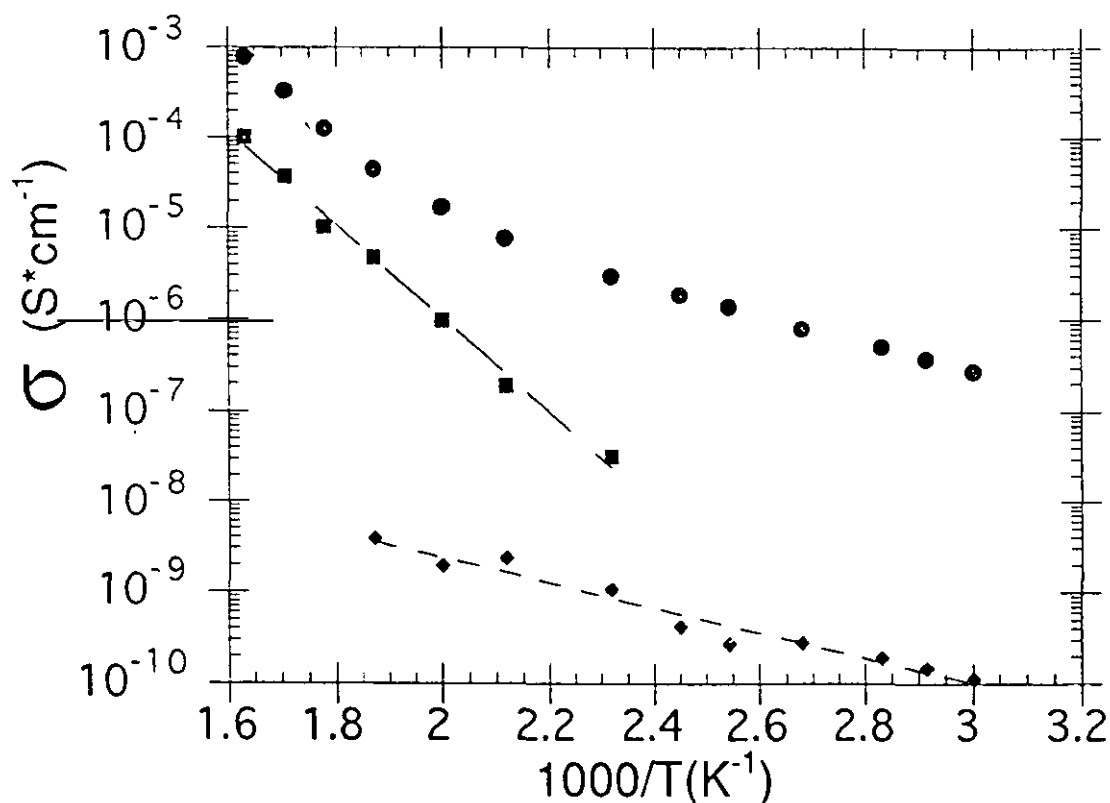


Figura III.1.41.- Variación de la conductividad con la temperatura de la muestra " $Li_{0.9}Ba_2YCu_3O_7$ ". El símbolo (●) corresponde a la conductividad electrónica; el (■) se refiere al "intercluster", y el (◆) para el "intracluster".

En consecuencia, del estudio de la respuesta dieléctrica, podemos decir que los materiales $Li_xBa_2YCu_3O_7$, presentan conducción mixta. A partir de las transformadas de Kramers-Kronig, hemos podido separar la contribución iónica de la electrónica, lo que nos ha facilitado el estudio de ambas por separado. En relación con la parte iónica, se ha puesto de manifiesto la existencia de dos mecanismo de conducción, que dan cuenta del movimiento de los iones, uno de corta distancia y otro de larga distancia. Las energías de activación para cada uno de los procesos, "intracluster" e "intercluster" obtenidas de los diagramas tipo Arrhenius, resultan ser de 0.27 eV y 1.01 eV respectivamente.

Respecto a la parte electrónica, la representación tipo Arrhenius, también muestra dos pendientes, a bajas temperaturas la energía de activación resulta ser de 0.28 eV, mientras que a alta temperatura presenta un valor de 0.82 eV. Ello podría indicar la existencia de dos mecanismos, o la existencia de dos fases, de tal forma que a baja temperatura la conductividad electrónica estaría gobernada por un mecanismo (o fase), el de menor pendiente, mientras que a temperaturas más altas, sería dominante el segundo mecanismo (o fase). Si bien una explicación en esta línea no puede ser descartada dado el carácter multifásico del material al que ya aludimos en los apartados anteriores, puede razonarse también desde otro punto de vista en los términos que hacemos a continuación: Posibles efectos serie relacionados con el bloqueo de iones en las fronteras de las zonas no litadas deben descartarse pues la reducción del campo efectivo en la proximidad de las mismas (en serie) daría lugar a una disminución de la conductividad, nunca a un aumento. Sin embargo, insistiendo una vez más en el interés del formalismo de conductividades frente al más tradicional de impedancias, una inspección de la figura III.1.35, muestra que para temperaturas superiores a 227 °C no puede decirse que la conductividad sea estrictamente de continua, sino que aún a las frecuencias más bajas presenta una cierta dependencia con la frecuencia; esto es probablemente debido a que existe alguna contribución de la conductividad en alterna. De hecho, la figura III.1.40, que recoge los datos de conductividad obtenidos por la transformación de Kramers-Kronig; muestra valores de la conductividad en alterna comparables a los de la conductividad en continua. En consecuencia, y volviendo a la figura III.1.41, el cambio de pendiente observado para temperaturas mayores a 261 °C, se debería a una contribución en alterna a la conductividad total. Esto justificaría que su activación sea la misma que la observada para el "intracluster".

Cuando a la muestra se extrae el litio con un agente ligeramente oxidante, como es el yodo, presenta una respuesta dieléctrica muy semejante a la muestra litiada. De tal forma que, la parte real de la permitividad presenta una fuerte dispersión a baja frecuencia mientras que la imaginaria es prácticamente proporcional a ω^{-1} (Figura III.1.42). Así mismo se observa a altas temperaturas y bajas frecuencias el efecto de contacto en serie, debido probablemente a una acumulación de los iones litio en el electrodo.

Los datos se evaluaron de forma análoga a los de la muestra litiada, resultando ajustarse a un circuito equivalente al de la muestra litiada.

En la figura III.1.43, se han representado los valores de la conductividad relativa al "intercluster" y electrónica de la muestra deslitiada, así como los de la litiada para poder compararlos entre ellos. Puede observarse como la conductividad tanto iónica ("intercluster") como electrónica se han incrementado un orden de magnitud respecto a las muestras litiadas. Así mismo, las energías de activación resultaron ser de 0.9 eV para el "intercluster" y 0.3 eV para la electrónica, es decir del mismo orden que la muestra litiada. Pensamos que hay dos posibles razones que justifiquen este incremento en el valor de la conductividad:

-Que fuera debido a que al haber menos litio en la estructura, la movilidad se incrementaría al existir más posiciones vacías y en consecuencia el movimiento estaría menos impedido, a pesar de que la energía que deben superar los iones para el movimiento sigue siendo similar al de las muestra litiada..

-Que el factor geométrico considerado sea muy diferente al real. Es decir, dado el carácter metálico del material $Ba_2YCu_3O_7$, que, como vimos anteriormente, podría actuar como electrodo de las zonas litiadas, junto con el carácter heterogeneo de los materiales, resulta imposible conocer el factor de escala de forma correcta, lo que sin duda alguna repercute en los valores de la conductividad, aunque no en los de la energía de activación.

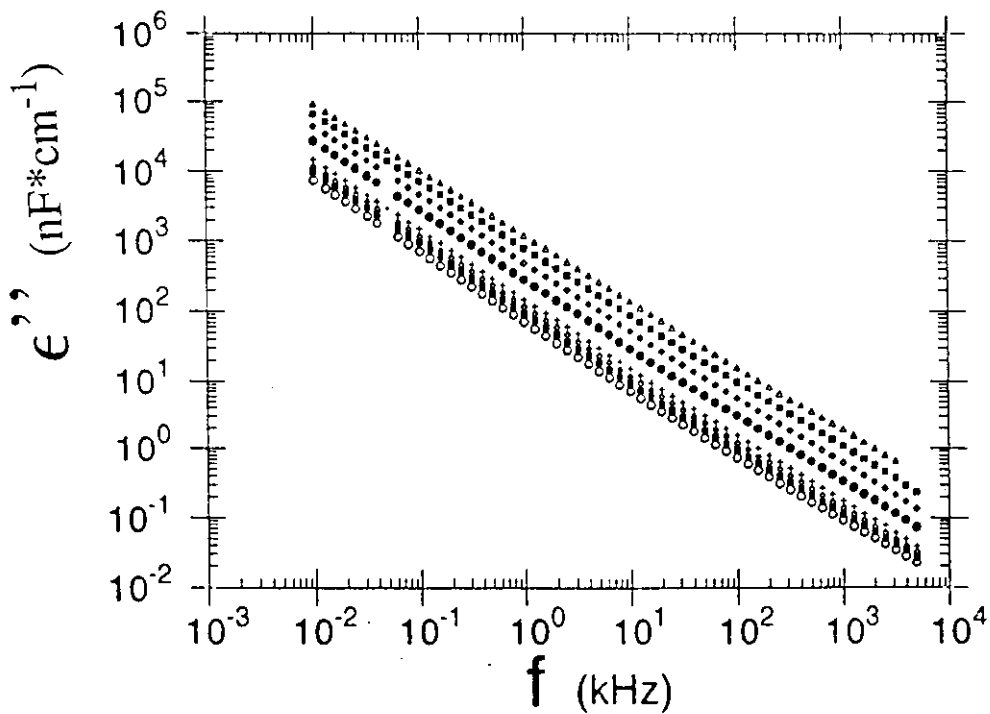
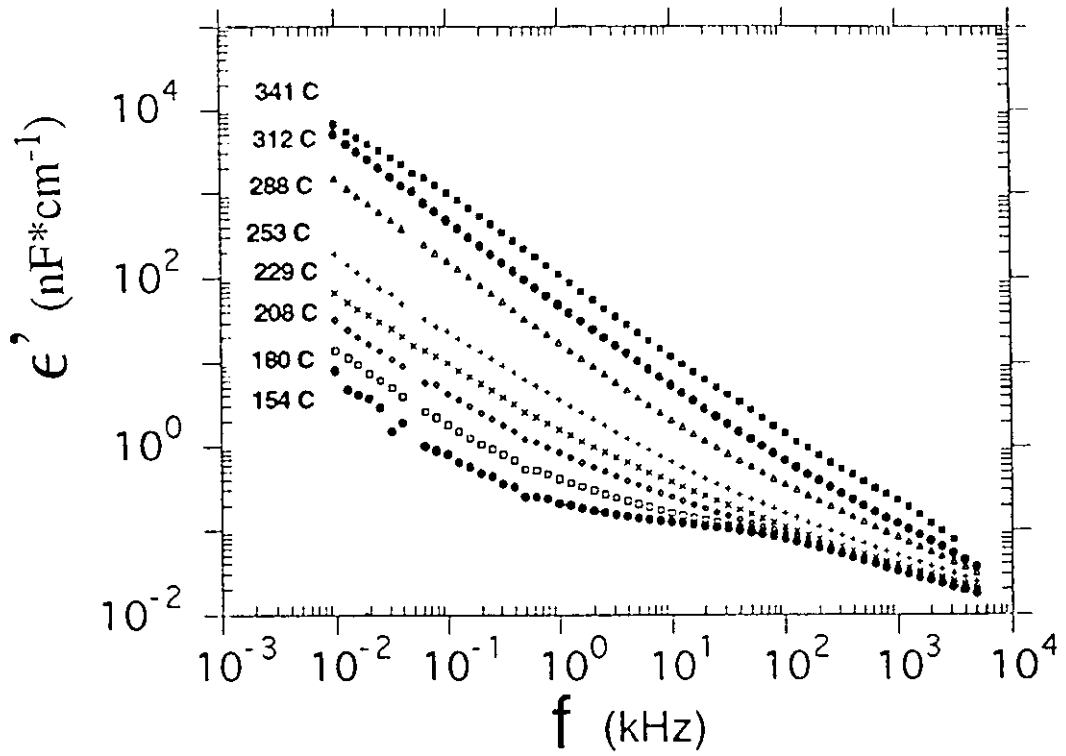


Figura III.1.42.-Parte real (ϵ') e imaginaria (ϵ'') de la permitividad de una muestra deslitiada.

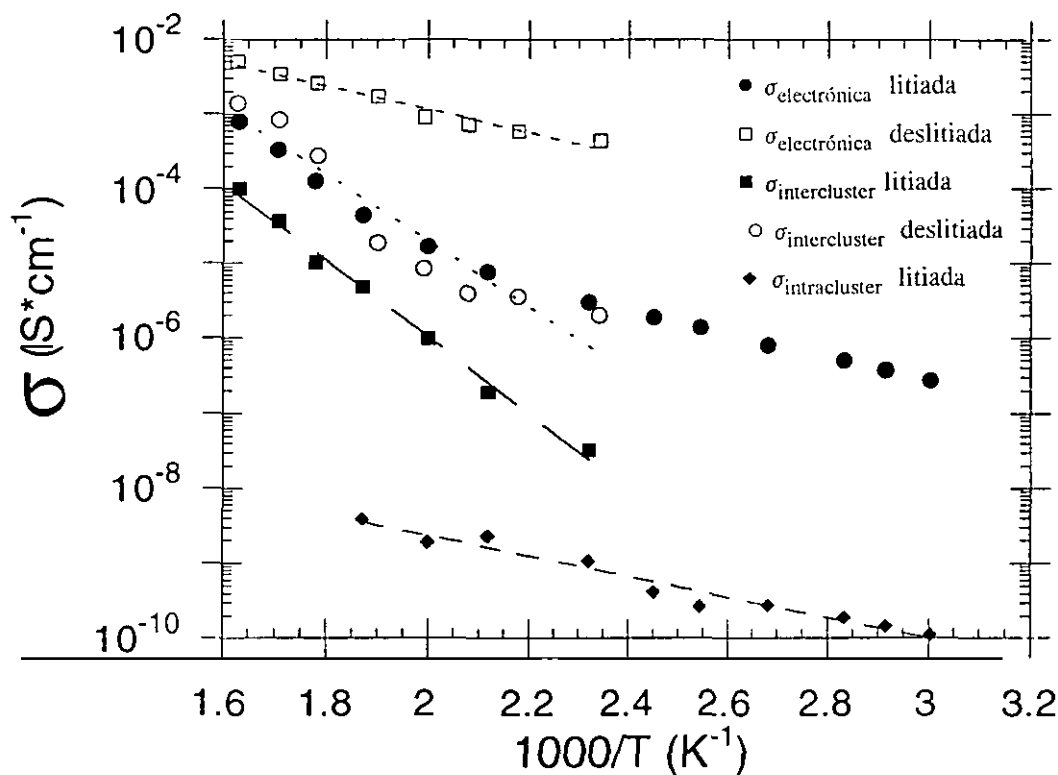


Figura III.1.43.-Variación de la conductividad iónica y electrónica con la temperatura de la muestra litiada y deslitiada.

En consecuencia nos encontramos ante un sistema complicado en el que parece coexistir conductividad iónica -como lo muestra la dependencia potencial de la permitividad- y electrónica -no se observa el efecto de bloqueo en los diagramas de impedancia-. Probablemente esta coexistencia no ocurra de forma homogénea, no en vano los estudios microestructurales muestran la presencia de cristales híbridos en los que en un mismo cristal coexisten dos fases, presentando una de ellas la misma microestructura que el material antes de reaccionar con el *n*-BuLi. Más aún, el hecho de que la temperatura de transición al estado superconductor permanezca constante a medida que aumenta el contenido en litio, mientras que el volumen de fracción superconductor va disminuyendo, nos hace pensar la porción de material que no ha reaccionado con el reactivo, sea el responsable si no totalmente al menos en parte de la conducción electrónica, siendo probablemente así mismo responsable del bloqueo en las fronteras con las regiones no litiadas, observado en la zona de baja frecuencia a temperaturas elevadas.

III.1.3.3.c.-Resonancia Magnética Nuclear de ⁷Li.

En las figuras III.1.44 y III.1.45 se presenta los espectros de resonancia magnética nuclear de ⁷Li de dos muestras con diferentes contenidos en litio a diferentes temperaturas. Se observa como a medida que aumenta la temperatura se produce un estrechamiento de la señal de resonancia como consecuencia de que las interacciones dipolares disminuyen con la temperatura. Normalmente este fenómeno es asociado a procesos de difusión, es decir el ión permanece en una posición fija durante un tiempo τ , que va disminuyendo al aumentar la temperatura. El estudio de la movilidad de los núcleos se ha realizado tradicionalmente sobre las medidas de tiempo de relajación spin-spin (T_2), ya que es una medida del tiempo que precisan los spins para desfasarse en un radian debido a perturbaciones locales de la intensidad del campo magnético B_i . Experimentalmente el valor de T_2 , se obtiene a partir del espectro de resonancia, ya que es justamente el inverso del ancho de la línea a la mitad de la altura $(\Delta\omega)_{1/2}$,

$$\delta = (\Delta\omega)_{1/2} = 1/T_2 = (\gamma B_i)^2 \tau \quad \text{[III.22]}$$

donde γ es la razón giromagnética del núcleo.

Teniendo en cuenta que $(\Delta\omega)_{1/2} = \delta = \delta_0 e^{-E_a/KT}$ puede ser deducida la energía de activación para el movimiento.

En la figura III.1.46, se presenta la evolución de la anchura con la temperatura en el intervalo de 300-450 K, de tres muestras con diferentes contenidos en litio. Se observa como todas ellas presentan el mismo comportamiento: A bajas temperaturas se observa el comienzo de un *plateau* que correspondería al valor del segundo momento cuando el ión está en una posición fija de la red. A medida que aumenta la temperatura el tiempo de residencia del ión disminuye, y por lo tanto también lo hace el ancho de la línea de resonancia. A altas temperaturas, se aprecia el inicio de una segunda meseta, que surge debido a que el tiempo de residencia, τ , es tan pequeño que prácticamente no varía, con lo cual es prácticamente constante.

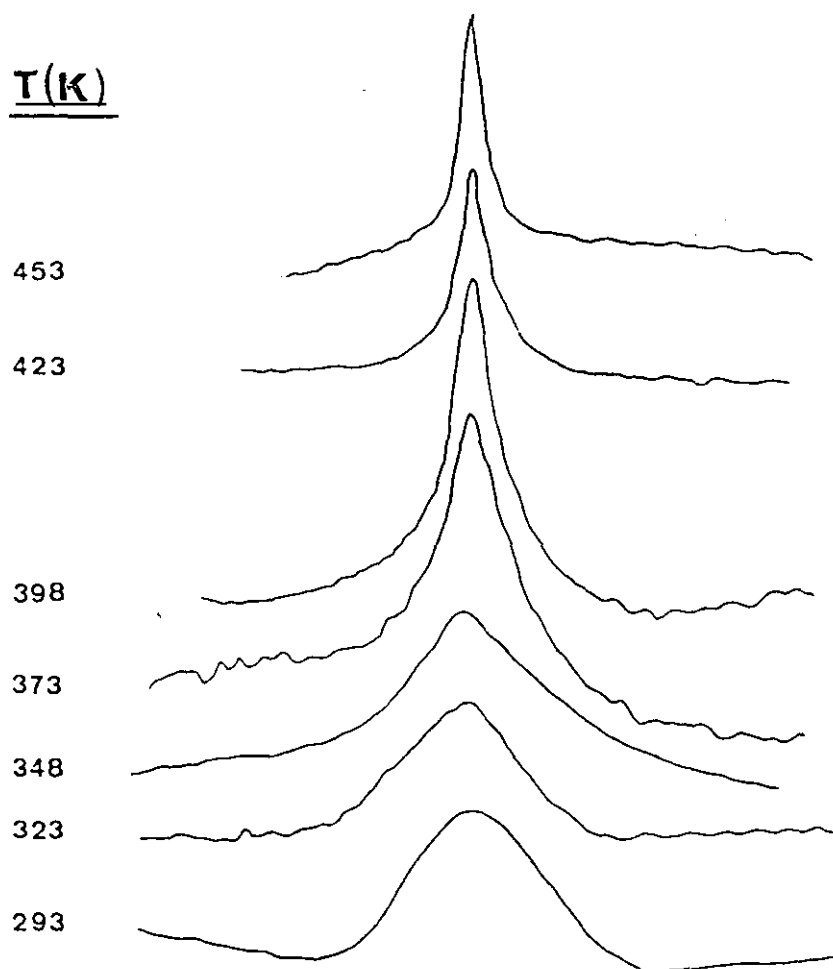


Figura III.1.44.- Variación del espectro de RMN de ${}^7\text{Li}$ con la temperatura de una muestra de composición " $\text{Li}_{0.17}\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_7$ "

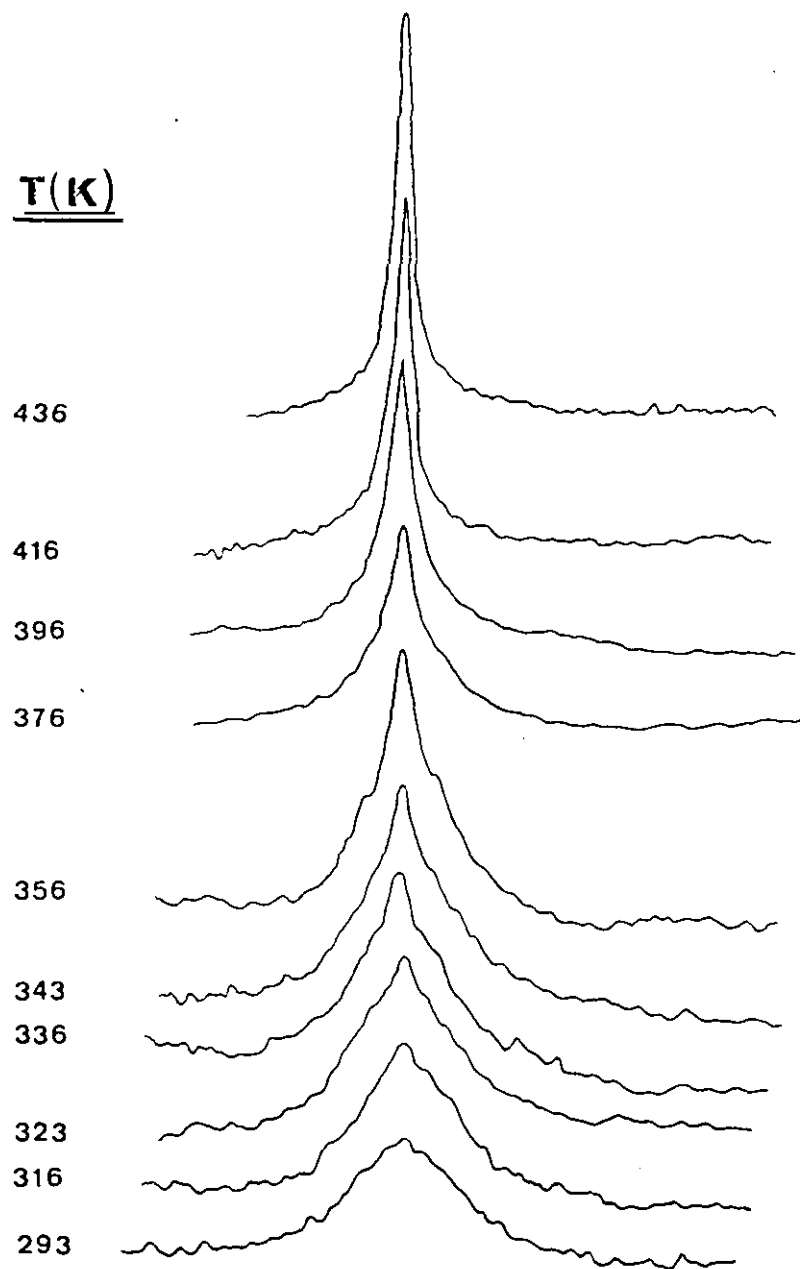


Figura III.1.45.- Variación del espectro de RMN de ^7Li con la temperatura de una muestra de composición " $\text{Li}_{0.9}\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_7$ "

En la figura III.1.46 y III.1.47 se ha representado el ancho de línea en función de la temperatura. De la pendiente de la recta de la representación tipo Arrhenius, se puede obtener la energía de activación del movimiento del ión, que resultó ser de aproximadamente 0.2 eV para las dos composiciones. Se puede observar que el valor del segundo momento, correspondiente al ión en una posición fija de la red, es ligeramente distinto para cada una de las muestras, lo que indicaría que, o bien el litio se encuentra en entramados estructurales distintos o que existe más de un litio dentro de la estructura.

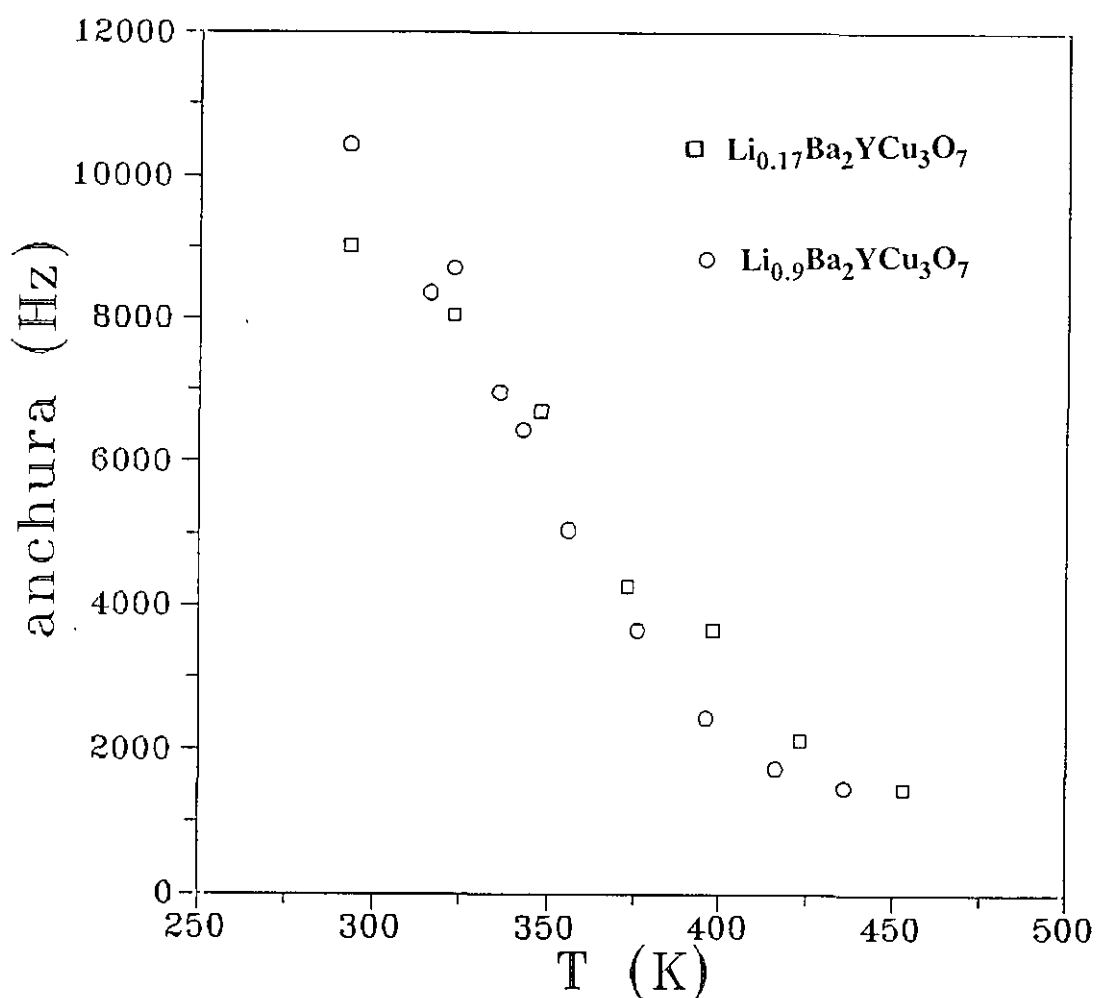


Figura III.1.46.- Evolución de la anchura a media altura del espectro de RMN de 7Li correspondiente a dos muestras " $Li_xBa_2YCu_3O_7$ " con diferentes valores de x , en el intervalo de 300-450 K. Se observa como ambas muestras presentan un comportamiento similar

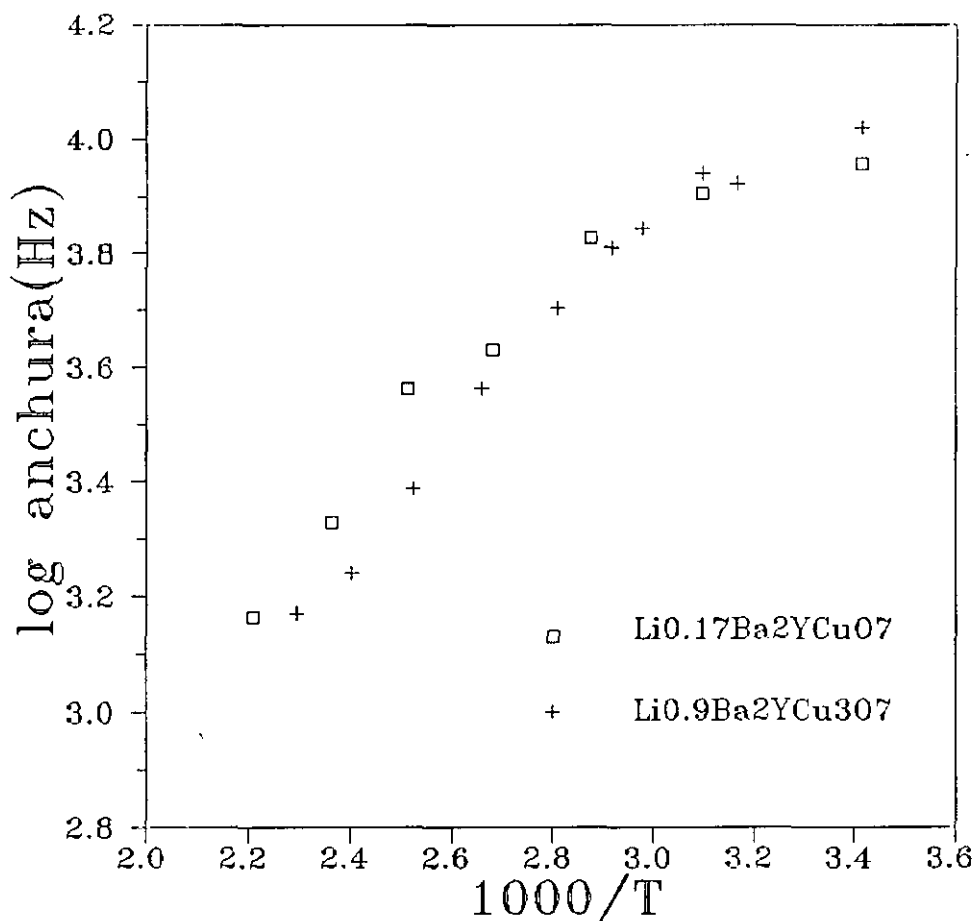


Figura III.1.47.- Evolución de la anchura a media altura del espectro de RMN de ^7Li con la temperatura en un diagrama tipo Arrhenius, para dos muestras con diferente contenido en litio.

Normalmente los experimentos de T_2 además de contener información de las interacciones dipolares, (Li-Li), vienen afectadas por otras contribuciones como interacciones paramagnéticas, que en este caso sería litio-electrones, fundamentalmente del cobre ó cuadrupolares, es decir interacciones entre el litio y el gradiente de campo eléctrico. Sin embargo, los experimentos de T_1 , dan cuenta sólo de la correlación entre los iones, de tal forma que si no hubiera ninguna perturbación de tipo paramagnético, ambas deberían coincidir.

A diferencia de la relajación spin-spin, el comportamiento de T_1 con la temperatura, presenta un pico que generalmente presenta forma asimétrica, (Fig.III.1.48), de tal forma que

en un diagrama tipo Arrhenius, las energías de activación obtenidas en cada uno de los tramos de la curva son bastante diferentes. El valor del tramo de alta temperatura, E₁, suele ser comparado con el obtenido por medidas eléctricas, mientras que el valor de la energía de activación obtenido a partir del tramo lineal de bajas temperaturas, E₂ suele ser menor, tal que E₂=αE₁, donde α=0.3-0.5. Así mismo, la parte de alta temperatura *versus* el inverso de la temperatura es independiente de la frecuencia, mientras que la parte de baja temperatura es dependiente de la frecuencia siguiendo una ley potencial, T₁ ∝ ωⁿ, donde 0 < n < 2.

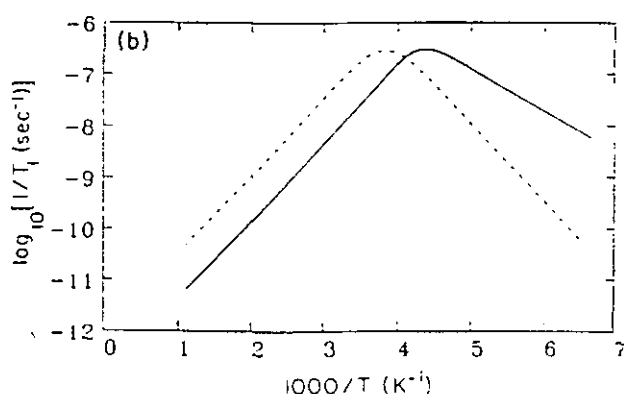


Figura III.1.48.- Evolución de la relajación spin-red con la temperatura característico de un conductor iónico.(Tomado de ref. 74).

Bloembergen, Purcell y Pounds (BPP) fueron los primeros en proponer un modelo para los procesos de relajación que tienen lugar por las interacciones dipolo-dipolo (66), de tal forma que la velocidad de relajación spin-red, puede ser escrita como

$$1/T_1 = C[J(\omega) + 4J(2\omega)] \quad \text{[III.23]}$$

donde J(ω) es la función espectral correspondiente a la correlación del movimiento dependiente del tiempo, que viene dada por la transformada de Fourier,

$$J(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} g(t) e^{i\omega t} dt \quad \text{[III.24]}$$

donde ω es la frecuencia de Larmor, C es una constante y $g(t)$ es la función de relajación que viene dada por,

$$g(t) = c e^{-\frac{t}{\tau}} \quad \text{[III.25]}$$

τ se refiere al tiempo de correlación característico, mientras que c es una constante, sustituyendo las ecuaciones III.1.24 y III.1.25 en la III.1.23 resulta que

$$\frac{1}{T_1} = c' \left[\frac{\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} + \frac{4\tau}{1 + 4\omega^2 \tau^2} \right] \quad \text{[III.26]}$$

siendo c' otra constante, y el pico de la representación de la velocidad de relajación spin-red *versus* inverso de temperatura, es simétrico siendo la energía de activación en cada uno de los tramos, baja y alta temperatura, iguales. Sin embargo, generalmente los datos experimentales no se ajustan a este modelo, surgiendo siempre curvas asimétricas, de tal forma que la energía de activación obtenida a partir de las medidas de impedancia compleja, que correspondería al tramo de alta temperatura, es siempre mayor a E_2 , obtenida por a partir de la velocidad de relajación spin-spin, T_2 , o spin-red, T_1 . Se ha sugerido (67) que la discrepancia surge porque la conductividad obtenida por las medidas eléctricas es una medida de la migración iónica de largo alcance mientras que la obtenida a partir de T_2 mediante técnicas de RMN es debida a movimientos de corto alcance, para los cuales la energía de migración debe ser diferente. Más recientemente, ha sido propuesto que el origen de la discrepancia entre las dos energías de activación va ligada a la dependencia con la frecuencia de la relajación (68-70), de tal forma que en la región de baja temperatura del pico de T_1 , corresponde a la condición de $\omega\tau \geq 1$, es equivalente en comportamiento a la región de alta frecuencia de la conductividad iónica la cuál, como se ha discutido en el apartado anterior, es dependiente de la frecuencia y tiene una dependencia con la temperatura menor que la región de alta temperatura, que se considera independiente con la frecuencia.

Por otro lado, se ha comprobado en algunos materiales que, a la misma frecuencia la conductividad obtenida tanto por técnicas de RMN como impedancia compleja, los valores de la energía de activación coinciden (71).

Para tener en cuenta la asimetría de los picos que surgen en la representación de $\ln(T_1)$ versus $1/T$, se han propuesto (72,73) diferentes distribuciones de tiempo de correlación, $g(\tau)$, que son modificaciones del modelo BPP, y que llevan un paralelismo con las funciones propuestas para tener en cuenta las desviaciones del modelo de Debye de la permitividad dependiente de la frecuencia (véase anexo V.I). La función de correlación es del tipo

$$g(t) = e^{-(t/\tau)^\beta} \quad \text{[III.27]}$$

donde $0 < \beta < 1$, e independiente del tiempo; la velocidad de relajación spin-red no tiene expresión analítica, se obtiene a partir de las ecuaciones III.23 y III.24 por métodos numéricos. Obviamente, cuando $\beta=1$ coincide con el modelo BPP.

El ajuste de los datos experimentales a esta ecuación nos permite obtener el valor de β , el cual nos permite obtener la pendiente de los dos tramos y en consecuencia la energía de activación de los dos procesos, energía de activación microscópica, E_a (del tramo de baja temperatura) y energía de activación para el transporte iónico E_a^* (del tramo de alta temperatura), ya que,

$$E_a = E_a^* \beta \quad \text{[III.28]}$$

En la figura III.49 se muestra la variación del logaritmo de $1/T_1$ con el inverso de la temperatura se puede observar la asimetría de la curva lo que indica que no se ajusta al modelo BPP. La energía de activación del primer tramo obtenida a partir de la pendiente resultó ser de 0.43 eV. Del ajuste de dichos datos a la ecuación III.24, considerando como función de correlación la ecuación III.27, se obtiene un valor de $\beta=0.35$; y a partir de la ecuación III.28, obtuvimos un valor para la energía de activación del transporte iónico o de movimiento a larga distancia de 1.1 eV. Estos valores están en acuerdo con los valores

obtenidos para el "intracluster" e "intercluster" obtenidos por espectroscopía de impedancia compleja . El hecho de que los valores de energía de activación obtenidos a partir de las medidas de T_2 no coincidan con los obtenidos a partir del T_1 , es, probablemente, debido a algún tipo de interacción paramagnética, Li-Cu.

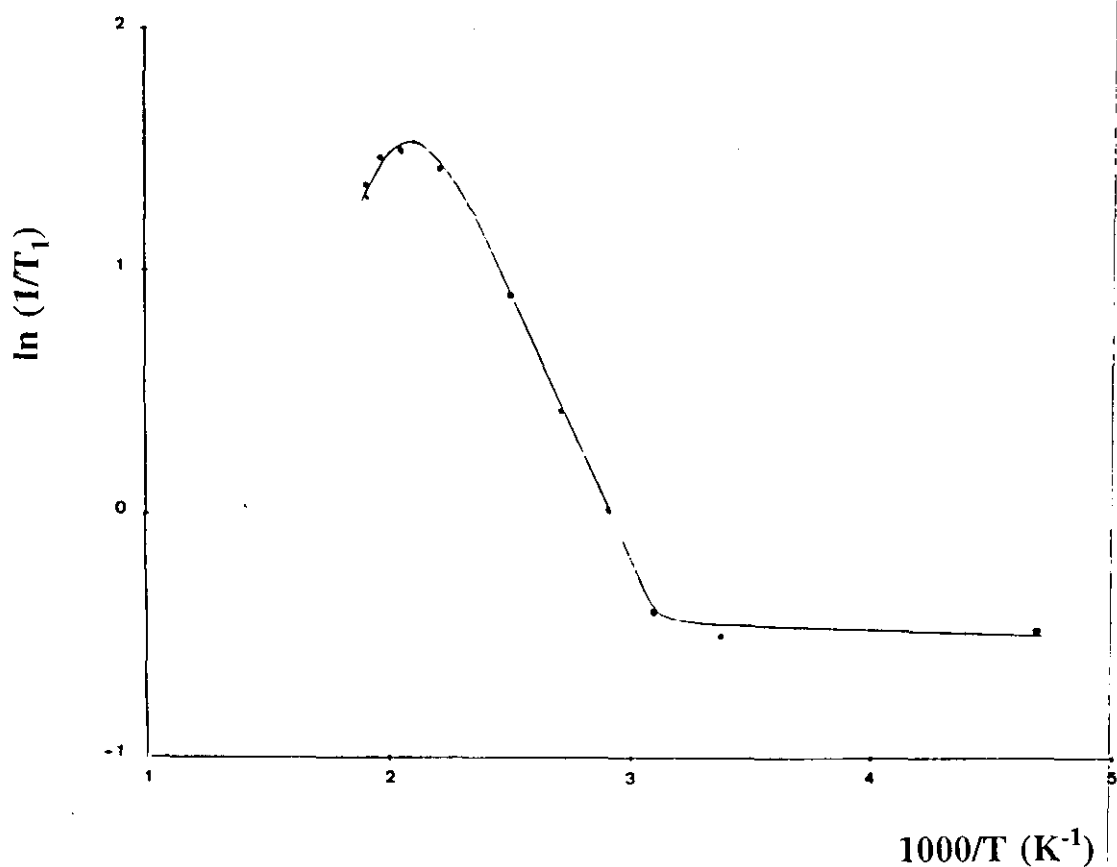


Figura III.1.49.- Evolución de la relajación spin-red con la temperatura para una muestra de composición "Li_{0.9}Ba₂YCu₃O₇".

En consecuencia, la resonancia magnética nuclear de ⁷Li nos confirma la existencia de procesos de relajación, debidos al ión litio. Así mismo, se ha detectado a partir de los experimentos de T₂, interacciones probablemente de tipo paramagnético. El análisis de los espectros de T₁, confirman la existencia de dos procesos de relajación, a baja y a alta temperatura, con energías de activación similares a los obtenidos por espectroscopía de impedancia compleja.

III.1.2.4.-Simulación de la movilidad del litio en los materiales litiados.

Con objeto de completar el trabajo e intentar comprender el mecanismo de la conductividad iónica a nivel atómico, hemos realizado un estudio de simulación, utilizando un método sencillo basado en el cálculo de la energía potencial de interacción del litio con los iones de la red -que consideramos fijos-, mediante un método computacional basado en el modelo de Born para sólidos cristalinos. Este estudio nos ha permitido conocer las posiciones de mínima energía y los caminos de difusión del litio dentro de la estructura. Este tipo de estudios han resultado útiles para la interpretación de algunos mecanismos de conducción iónica como, por ejemplo, movilidad del sodio en β -alúmina (75) y conductores de oxígeno (76) y de hidrógeno (77) en estructuras tipo perovskita.

Las interacciones entre iones a distancias r_{ij} son evaluados mediante un potencial de dos cuerpos tipo Born-Mayer (78)

$$E(r_{ij}) = e^2 \frac{q_i q_j}{r_{ij}} - e^2 \left[\frac{\alpha_j q_i^2 + \alpha_i q_j^2}{2r_{ij}^4} \right] + E_{ij}^{rep} \quad \text{[III.29]}$$

donde q y α son la carga y polarizabilidad isotrópica, mientras que i se refiere al ión móvil y j a los iones fijos de la red.

El primer término de la ecuación anterior da cuenta de la interacción coulombiana de largo alcance, y la suma sobre todos los pares de átomos ha sido calculada por el método de Ewald (79), evitando de esta forma problemas de divergencia.

El segundo término evalúa la influencia de la polarizabilidad y de la carga de los diferentes iones.

Las fuerzas repulsivas de corto alcance, que surgen como consecuencia del

solapamiento de las nubes electrónicas, así como el término que tiene en cuenta la polarización de los iones, han sido calculados hasta 10 Å -distancia suficiente para que la contribución de estos términos sea, a partir de ahí, despreciable (< 10⁻⁶ eV)- mediante un potencial repulsivo de corto alcance tipo Born-Mayer (75), y que ha sido empleado en cálculos similares,

$$b\epsilon_{ij} \exp[(\sigma_i + \sigma_j - r_{ij})/\rho] \quad \text{[III.30]}$$

donde $b=0.211$ eV, $\rho=1/3$ Å y el parámetro ϵ_{ij} viene dado por: $\epsilon_{ij}= 1 + Z_i/N_i + Z_j/N_j$; N y Z se refieren al número de electrones en última capa y al número atómico respectivamente; σ_i y σ_j son los radios iónicos de Shannon & Prewitt (80).

Litio en la estructura tipo "123".

Hemos considerado la estructura Ba₂YCu₃O₇ "ideal", tal y como se describe en el apartado III.1.1. La carga de los iones cobre que constituyen la estructura, ha sido objeto de amplia discusión en los últimos años. En un principio se supuso que el cobre en coordinación plano cuadrada, Cu(1), presentaba estado de oxidación 3+, mientras que el de las pirámides, Cu(2), era 2+ (81), de tal forma que habría dos tercios de Cu²⁺ y un tercio de Cu³⁺. Esta hipótesis resultaba coherente con la estructura resultante de la eliminación de medio mol de oxígeno por celda unidad, donde el Cu(1) adopta coordinación lineal con los oxígenos de los ápices de las pirámides y presenta presumiblemente estado de oxidación +1. Sin embargo, para otros autores, los huecos positivos estarían esencialmente en el oxígeno (82,83), lo que lleva a una disyuntiva aún no establecida de manera definitiva entre las dos situaciones extremas posibles.

Son muchos los autores que han realizado el cálculo de las valencias de enlace en estos materiales (1,7,81), y aunque al principio hubo algunas discrepancias, actualmente está aceptado (84) que, en el caso de Ba₂YCu₃O_{7- δ} , para valores de δ comprendidos entre 0 y 0.6 el cobre de las cadenas, Cu(1), adopta los estados de oxidación +2 y +3, mientras que

para valores de $\delta > 0.6$, dicha posición presenta al cobre como Cu^{2+} y Cu^+ . Por otro lado, el cobre de las pirámides presenta estados de oxidación I y II para $\delta = 1$, y para valores de $\delta < 0.4$ es Cu^{2+} y Cu^{3+} . Es decir, el Cu^+ ocupa exclusivamente las posiciones Cu(1), y es gradualmente reemplazado por Cu^{2+} a medida que aumenta el contenido en oxígeno, de 6 a 6.4. A partir de esta estequiometría, la variación del estado de oxidación del Cu(1), es lineal con el contenido en oxígeno, figura III.1.50, (a pesar de que la distancia del Cu(1)-O(4) y Cu(1)-O(1) no lo son (7,84)), si se considera que los oxígenos que pierde la estructura cuando se reduce son los de las cadenas (O1), como se ha demostrado tanto por difracción de neutrones (1,7,85) y por difracción de electrones (10), como por métodos de simulación atómica aplicados al estudio de defectos (86).

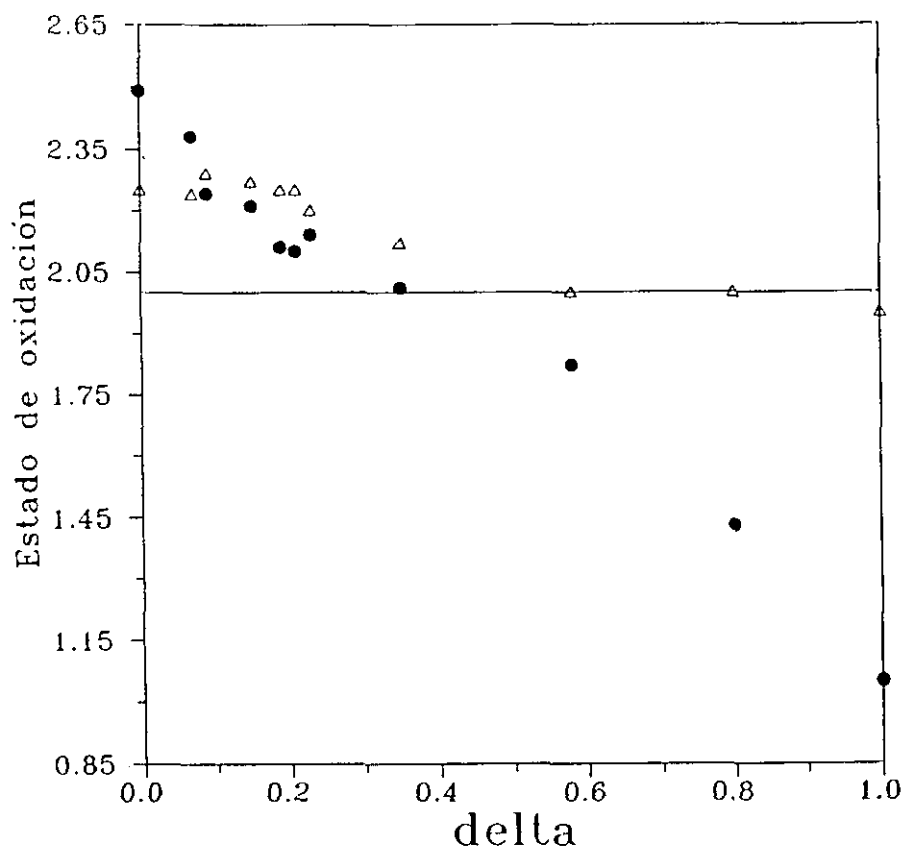


Figura III.1.50.- Estado de oxidación aparente del Cu(1) y Cu(2) en función del contenido en oxígeno (δ) según resultados de Brown (84). El símbolo (o) se refiere a la posición Cu(1) y (∇) a la Cu(2).

En nuestro cálculo, y con objeto de estimar la influencia de la carga de los iones cobre, hemos considerado tres casos en los que se varía la distribución de cargas en los dos tipos de cobre que presenta la estructura:

- a) que exista 1/3 de Cu³⁺ (Cu(1)) y 2/3 de Cu²⁺ (Cu(2))
- b) que el estado de oxidación sea +2.5 para el Cu(1), y +2.25 para el Cu(2) como indican los cálculos de valencia de enlace (84).
- c) que todos los cobres presenten la misma carga promedio, igual a +2.33.

El radio del ión litio lo hemos considerado fijo, a pesar de que debe ir cambiando de coordinación al moverse dentro de la estructura. Tener ello en cuenta complicaría excesivamente el procedimiento.

El cálculo se realizó en la unidad asimétrica considerado 26 secciones, paralelas al plano xy de la estructura, a lo largo del eje z. En cada una de las secciones hemos calculado la energía de interacción del litio con cada uno de los iones de la estructura, cada 0.02 unidades de longitud a lo largo de x e y, considerando éstos unitarios. De esta forma, obtenemos un total de 2500 puntos de energía potencial para cada una de las secciones, lo que nos ha permitido hacer mapas de energía potencial a lo largo del eje z de la unidad asimétrica. La expresión que nos da la energía de interacción del ión móvil en cada punto de la celda es (78):

$$E(r_{ij}) = e^2 \sum_j \frac{q_i q_j}{r_{ij}} - \frac{e^2}{2} \sum_j \left[\frac{\alpha_j q_i^2 + \alpha_i q_j^2}{2r_{ij}^4} \right] + \sum_j E_{ij}^{rep} \quad \text{[III.31]}$$

que corresponde a la sumatoria de las energías de interacción de todos los átomos de la red con el ión móvil.

Los valores de los diferentes parámetros utilizados en el cálculo se recogen en la tabla III.1.4.

TABLA III.1.4. Parámetros usados en la ecuación III.31. Las polarizabilidades isotrópicas (α) han sido tomadas de la referencia (87).

Átomo	r(A)	$\alpha \times 10^{24}(\text{cm}^3)$	Z/N
Y	1.075	0.9353	2.17
Ba	1.42	1.55	3.11
Cu(1)	0.62	0.46	1.61
Cu(2)	0.65	0.80	1.61
O	1.40	1.34	1.0
Li	0.59(*)	0.029	1.5

(*) El radio iónico del litio lo hemos considerado como si estuviera en coordinación IV

Si analizamos la estructura del Ba₂YCu₃O₇ (Figura III.1.1, pág. 34), podemos ver que, desde un punto de vista geométrico, existen dos túneles perpendiculares al eje *c*.

* [1/2,y,0], formado por las posiciones (1/2,0,0) vacías en el eje *a* de la celda unidad.

* [0,y,1/2] y [x,0,1/2], constituidos por las posiciones (0,0,1/2) no ocupadas por oxígenos en el plano de los iones ytrio.

En el primer caso, la difusión sería monodimensional a lo largo del eje *b*, mientras que en el segundo caso el ión difundiría en el plano *ab*.

En las tablas AS-I,II y III (véase anexo II) aparecen las posiciones de mínima energía para el litio, en cada uno de las secciones donde se ha realizado el cálculo, y donde hemos considerado las tres diferentes distribuciones de carga en los cobres, mencionadas anteriormente.

Cuando se considera que el Cu(1) y Cu(2) presenta estado de oxidación 3+ y 2+ respectivamente, las posición energéticamente más favorable resulta ser la (0.04,0,0.5), es decir, en el plano de los ytrios y en la vertical de los Cu(2). Si se considera la distribución

de cargas dada por Brown (84), las posiciones de mínima energía para el litio (Tabla AS-II) en cada una de las secciones, son prácticamente las mismas que cuando se considera que hay 2/3 de Cu²⁺ y 1/3 de Cu³⁺, y los valores absolutos no difieren demasiado. No obstante, y como era de esperar, se observa cómo las posiciones cercanas al Cu(2), cuya carga ha pasado de 2+ a 2.25+, son de mayor energía. Por el contrario, las posiciones cercanas al Cu(1), cuya carga ha disminuido de 3+ a 2.5+, han experimentado un descenso en el valor de la energía.

En el caso de que todos los cobres de la estructura presenten igual carga promedio, se observa un efecto análogo, de tal forma que, las posiciones de mínima energía siguen siendo la (0,0,0.5) pero al tener ahora los Cu(2) más carga, 2.33+, la energía es ligeramente mayor. Lo mismo ocurre en el caso de la posición de mínima energía en las secciones cercanas a las cadenas [CuO₄], que ahora presenta valores ligeramente menores al disminuir la carga de los Cu(1).

En la figura III.1.51 se observa como influyen la diferente distribución de cargas en las posiciones de mínima energía para cada una de las secciones donde se ha realizado el cálculo. Se puede observar como el mínimo de energía se encuentra en el plano de los ytrios, presentando un valor más pequeño cuanto menor es la carga de los cobres de las pirámides CuO₅. Por otro lado se observa también como la posición de mínima energía en el plano basal de la estructura se hace más inestable cuanto mayor es la carga de los cobres de las cadenas. Es interesante resaltar la existencia de un mínimo para valores de z=0.24, y que corresponde a un plano situado entre el ión bario y el plano Cu(2)-O, pudiéndose considerar ésta posición (0,0.5,0.24), como una candidata a la acomodación del litio.

En consecuencia se puede decir que las posiciones de mínima energía para la acomodación del litio, en cada una de las secciones, varía ligeramente con la distribución de carga de los iones cobre, produciéndose el cambio más drástico en el caso de considerar al cobre en coordinación plano-cuadrada. No obstante, en todos los casos, la posición más favorable es la (0,0,0.5), de tal forma que, el litio estaría en el plano de los ytrios a la altura de los planos de cobre, rodeado de dos Cu(2) y 4 átomos de ytrio.

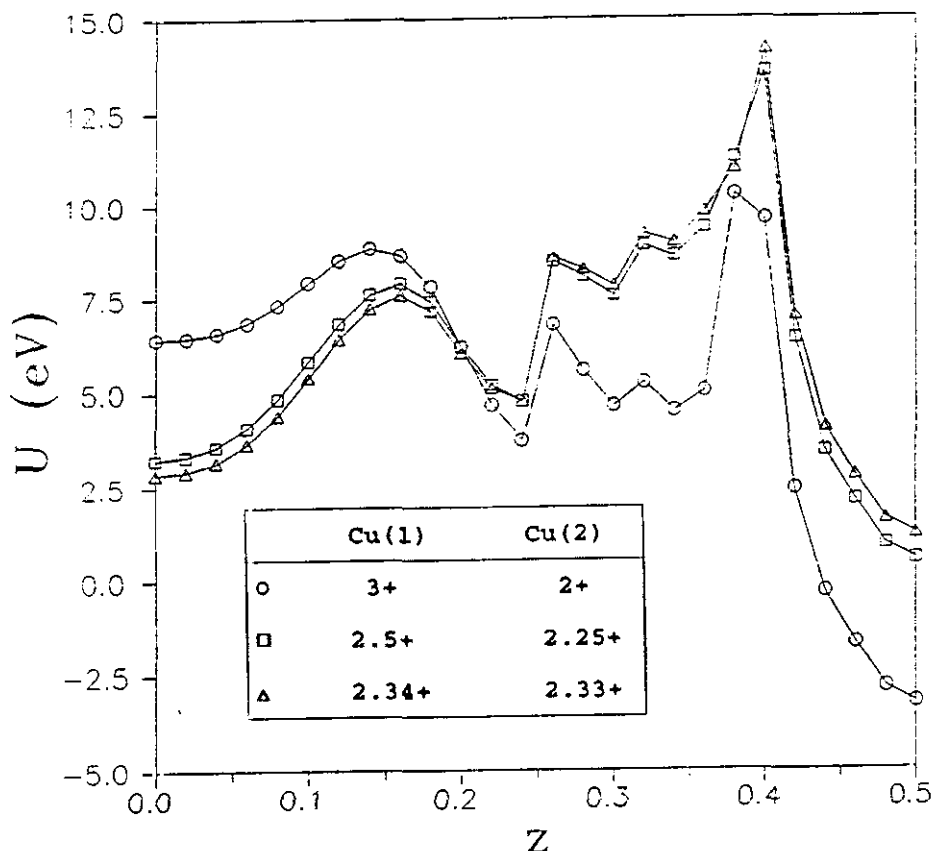


Figura III.1.51.- Variación de la posición de mínima energía en cada una de las secciones donde se ha realizado el cálculo en la estructura tipo "123", cuando se tiene en cuenta diferentes cargas en los cobres de las pirámides y de las cadenas de dicha estructura.

Islam y colaboradores (88), empleando un modelo similar, pero manteniendo fija la carga de los iones en Cu(1) y Cu(2) como +2 y suponiendo que los oxígenos O(1) y O(4) presentan carga -1.5, y teniendo en cuenta, también, la relajación que se produce en la red al moverse el litio, han obtenido como posición más estable la (0.5,0.5,0.355) que corresponde al plano de Cu(2)-O de la estructura. En consecuencia, el litio estaría prácticamente en coordinación plano cuadrada con los oxígenos de la base de las pirámides, a la altura de los Cu(2). Veremos más adelante, sin embargo, que éste tratamiento presenta una cierta deficiencia en relación con la realidad microestructural.

También, de éste tipo de información hemos determinado el camino energéticamente

más favorable para la difusión del litio: resultó ser en el plano [0,0,0.26], independientemente de las distintas distribuciones de carga consideradas para los iones cobre. De esta forma, el litio se movería bidimensionalmente entre la capa Ba-O y el plano Cu(2)-O, como se puede ver en la figura III.1.52, siendo la energía que debe superar para el movimiento de, aproximadamente, 2 eV. Este valor es algo alto si se compara con el obtenido tanto por espectroscopía de admitancia compleja, como por resonancia magnética nuclear de litio.

Islam y colaboradores (88), por el contrario, encontraron como caminos más favorables el plano de los ytrios y el de los barios, donde el litio solamente debía superar una barrera energética de 0.59 y 0.78 eV respectivamente; estos valores son intermedios entre los obtenidos por nosotros a partir de espectroscopía de impedancia compleja (véase apartado III.1.3.3, pág. 85-102) donde encontrábamos valores de 0.2 eV para el *intracúmulo* y de 1 eV para el *intercúmulo*¹. Es evidente sin embargo, que la consideración de los iones ytrio y cobre como iones duros -esto es no polarizables- hecha por Islam *et al.*, parece poco aceptable al menos en el caso del ión Cu²⁺, por lo que es difícil efectuar una comparación con los datos experimentales e incluso entre ambos modelos.

Por otro lado, hemos observado que algunos de los caminos de difusión, aunque no los más favorables, varían relativamente con las distribuciones de carga consideradas, fundamentalmente cuando el camino se encuentra en los planos donde hay cobres. Un ejemplo de ello es la variación que experimenta la difusión del litio por el túnel [1/2,y,0], figura III.1.53, donde se observa como la energía de activación para el movimiento varía hasta 1 eV, dependiendo de las cargas que se asignen al cobre.

El hecho de que los valores obtenidos mediante el cálculo se alejaran ligeramente de nuestros resultados experimentales, nos hizo pensar que podría ser debido a que nuestro material litiado, sobre el que hicimos las medidas de impedancia compleja y RMN de ⁷Li,

¹ Como se comentó en el apartado III.1.2.3.b, por *intercúmulo* e *intracúmulo* (intercluster e intracluster en la literatura inglesa) nos referimos a dos mecanismos de movimiento iónico, que estarían relacionados a un movimiento microscópico y a un movimiento a larga distancia; asignando el término de *cúmulo* (ó cluster) a un *microdominio de homogeneidad*.

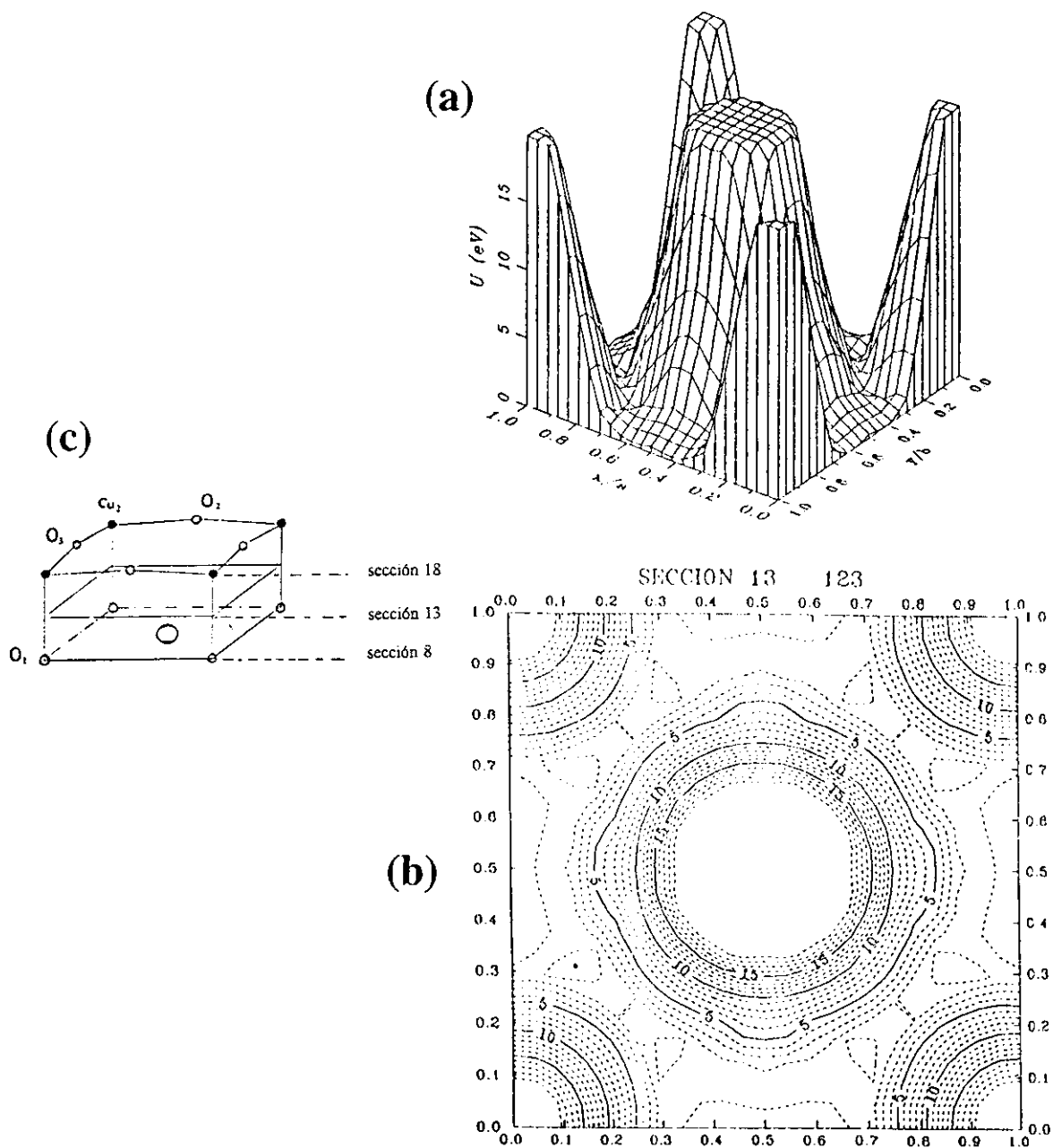


Figura III.1.52.- Representación tridimensional (a) y topográfica (b) de la energía potencial de interacción del ión litio con los iones de la estructura tipo "123" en el plano $[0,0,0.26]$. Dicho plano está situado entre el plano Cu-O de las pirámides y la capa BaO. Se puede apreciar el efecto repulsivo tanto de los átomos de bario como de los de cobre. El signo $-$ indica la posición de mínima energía. (c) Bloque $Ba_{0.5}Cu_{0.5}O_{1.5}$ donde se movería el litio en la estructura tipo "123".

no presentaba la estequiometría en oxígeno que se había empleado para el estudio de simulación. Por ello realizamos el cálculo considerando un contenido en oxígeno de 6,8 moles por fórmula.

Los parámetros estructurales, para dicho cálculo, fueron tomados de la referencia 7 y las cargas de los cobres de la 84. Consideramos que la ocupación del oxígeno de las cadenas era de 0.8 mientras que el oxígeno de los planos de Cu(2)-O no sufría ninguna modificación respecto al Ba₂YCu₃O₇ "ideal", como se ha discutido antes.

De los resultados de dicho cálculo se observó que la posición de mínima energía para la acomodación del litio dentro de la estructura, seguía siendo la misma, (0,0,0.5), que cuando se considera la estructura "ideal", aunque había ligeras diferencias en cuanto al valor absoluto de la energía.

El camino de difusión más favorable resultó ser el mismo que cuando se considera la estructura ideal. Sin embargo, en el plano basal de la estructura, -donde la ocupación de oxígenos es menor, y en consecuencia se podría considerar que existe mayor espacio físico para la difusión- la energía de activación aumenta de 4.6 a 7 eV (Figura III.1.53). Este hecho, está lógicamente relacionado con el aumento de carga de los Cu(1) de dicho plano.

La estimación de la energía de activación para el proceso de difusión si éste tuviera lugar en la dirección paralela al eje *c* resultó ser superior a 20 eV, aunque, como se deduce de las tablas AS-I, II, III y IV, podría haber movimientos de corto alcance paralelos al eje *c* entre las posiciones (0.5,0.5,0) y (0.5,0.5,0.16), de tal forma que el litio se movería entre las capas Ba-O y Cu(1)-O, distancias del orden de 1.8 Å, superando una barrera de 2.4, 4.6 y 4.73 eV dependiendo de la distribución de carga considerada. En el caso de la muestra con un contenido en oxígeno de 6.8 átomos por celda unidad, el valor de la energía de activación es de 4.64 eV. Islam también contempla esta posibilidad, obteniendo una energía de activación para la difusión de 2.34 eV. Ahora bien, este movimiento a corto alcance no se puede considerar como difusión, ya que no atraviesa toda la celda. Además, la posibilidad de que exista algún tipo de movimiento de forma alternada, es decir, algún tramo paralelo al eje *c* y otros paralelos al *a* ó *b*, queda descartada si se observan las secciones comprendidas entre estas dos posiciones.

Estos datos están en consonancia con los obtenidos en los experimentos de difracción de electrones y microscopía electrónica, en tanto que los defectos extensos allí observados son perpendiculares al eje *c* y en consecuencia sólo se aprecian en los planos que contienen a dicho eje, no habiéndose detectado éste tipo de defectos en las micrografías que contienen el plano *ab*.

No obstante, tanto los estudios de difracción de rayos-X como la microscopía de alta resolución de las muestras litiadas (véase apartado III.1.3.2, págs 50-77), revelaron la presencia de $Ba_2YCu_4O_8$ y de $Ba_4Y_2Cu_7O_{15}$, generalmente en forma de microdominios que eran precisamente defectos extensos ó agregados de ellos.

Conocido esto, era lógico realizar el cálculo de la energía de interacción del litio en ambas estructuras.

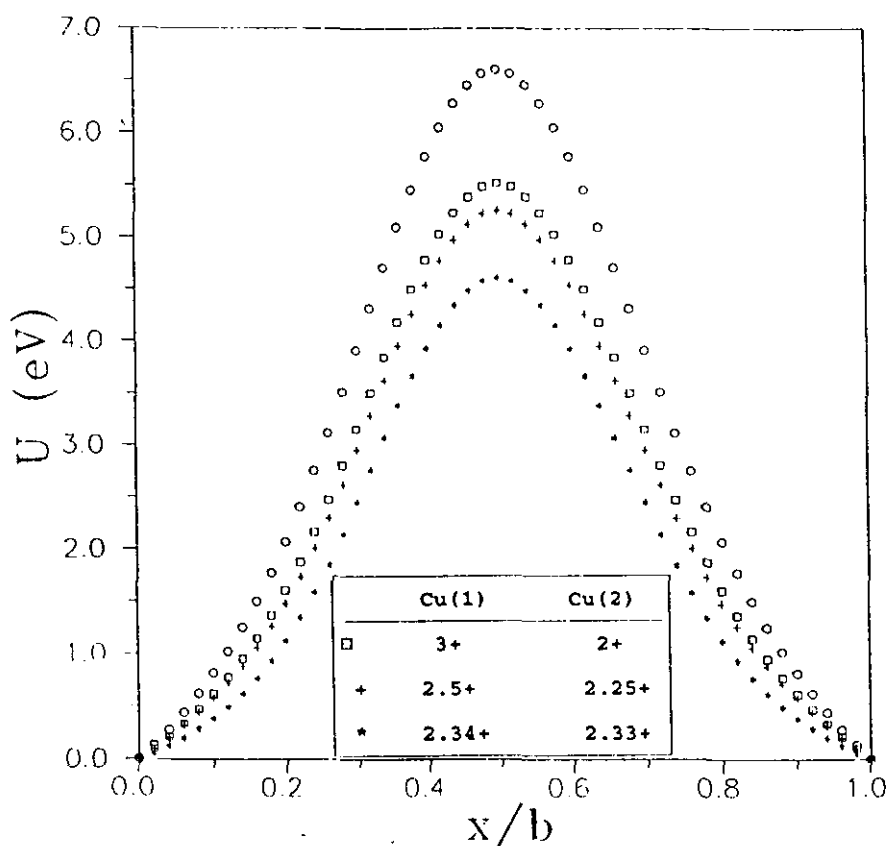


Figura III.1.53.- Variación de la energía de activación para la difusión del litio en la estructura tipo "123" en el tunel $[1/2, y, 0]$ teniendo en cuenta las diferentes distribuciones de carga para los iones cobre de la estructura. El símbolo (o) se refiere a la fase $Ba_2YCu_3O_{6.8}$.

Litio en la "124".

En la tabla III.1.5 se muestra los parámetros estructurales de la unidad asimétrica Ba₂YCu₄O₈ que se ha empleado en el cálculo. Las polarizabilidades, cargas y radios han sido los mismos que en el caso de Ba₂YCu₃O₇.

Su estructura, que se ha descrito en detalle en el Apartado III.1.3.2, pág 55, y aparece esquematizada en la figura III.1.54 es similar a la "123", diferenciándose básicamente en que los bloques Ba-Y-Ba están separados, no por una, sino por dos cadenas CuO₄, de tal forma que las dobles cadenas de cobre corren paralelas al eje *b* de la estructura.

Hemos estudiado la influencia de las cargas de los diferentes iones, de igual forma que en el caso de la estructura tipo "123"; es decir, considerando en un caso las cargas del Cu(2) y Cu(1) como +2 y +2.5 respectivamente, mientras que la del ytrio como +3, el bario como +2 y el oxígeno como -2; en otro caso, las cargas utilizadas son las obtenidas por nosotros a partir del cálculo de valencias de enlace según el modelo de Brown-Altermatt (40) considerando las distancias de enlace de la referencia 89; y por último, hemos efectuado el análisis suponiendo que todos los iones cobre presentan estado de oxidación +2.25.

Tabla III.1.5.- Posiciones atómicas y cargas de los iones que constituyen la delda unidad Ba₂YCu₄O₈, G.E. *Ammm*, empleados para los cálculos de energía de interacción del litio con la red, tomados de la referencia 89

Atomo	x	y	z	q	q	ocupación
Y	0.5	0.5	0.0	+3	3.18	1
Ba	0.5	0.5	0.13483	+2	1.98	1
Cu(1)	0.0	0.0	0.21298	+2.5	2.29	1
Cu(2)	0.0	0.0	0.06153	+2	2.14	1
O1	0.0	0.0	0.14545	-2	-2	1
O2	0.5	0.0	0.05228	-2	-2	1
O3	0.0	0.5	0.05236	-2	-2	1
O4	0.0	0.5	0.21801	-2	-2	1

(*) Valores obtenidos del cálculo de valencia de enlace

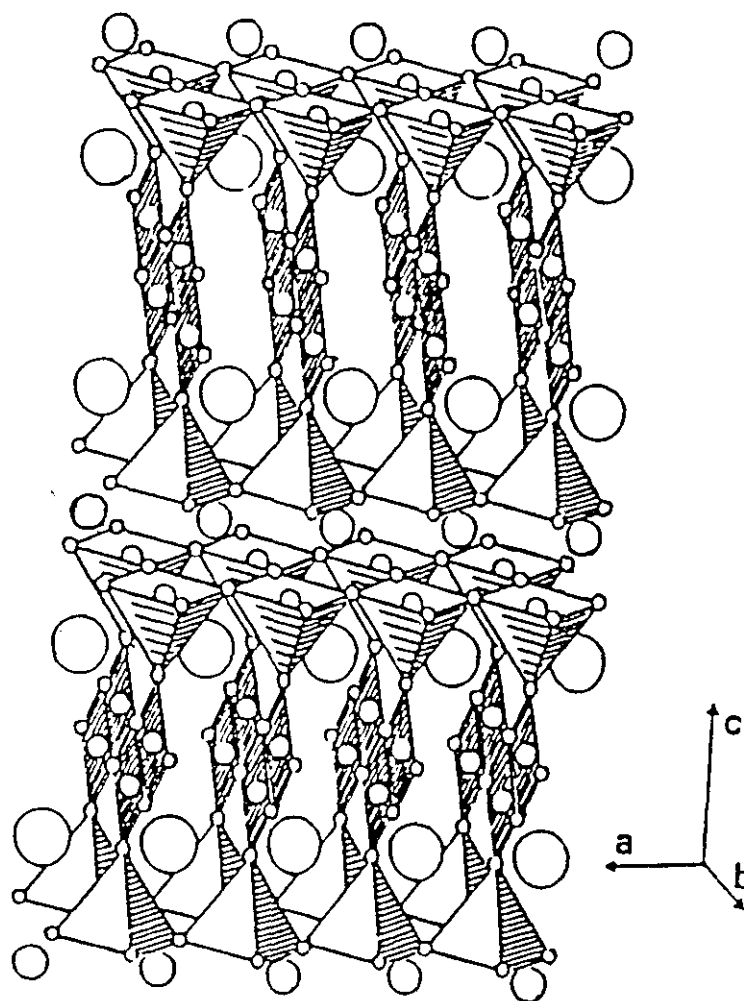


Figura III.1.-54.- Estructura $Ba_2YCu_4O_8$ (tomada de referencia 89).

En las tablas S-V, VI y VII del anexo II, aparecen las posiciones de mínima energía obtenidas para cada uno de los cortes realizados en la unidad asimétrica de la estructura Ba₂YCu₄O₈, considerando las tres distribuciones de carga mencionadas anteriormente.

Cuando se considera que los iones cobre que constituyen los planos de cobre en la estructura, Cu(2), adoptan estado de oxidación +2, y que los de las dobles cadenas, Cu(1), presentan carga +2.5, la posición de mínima energía para la ocupación del litio en la estructura resultó ser la (0.02,0,0), Figura III.1.55, que constituye el túnel bidimensional en los planos de los iones ytrio. Sin embargo, los caminos de difusión correspondientes a estos túneles no son los más favorables (Figura III.1.56), ya que la energía de activación para el proceso de difusión sería, en el mejor de los casos, de 12 eV.

En el caso de considerar la distribución de cargas resultante del cálculo de valencias de enlace a partir del método de Brown-Altarmatt, la posición más favorable para la acomodación del litio es la (0,0,0), prácticamente la misma que en el caso anterior, de tal forma que el litio estaría rodeado por cuatro átomos de ytrio en el plano *xy*. Otra posición energéticamente muy estable, es en las dobles cadenas de [CuO₄], en concreto la (0.5,0.5,0.24), que corresponde al túnel formado por las dobles cadenas de cobre que corren paralelas al eje *b*.

Por otro lado, si se considera que todos los cobres presentan una carga promedio de +2.25, las posiciones de mínima energía corresponden también a los planos de los ytrios y a los de las dobles cadenas de cobre pero, a diferencia de la consideración anterior, las posiciones en el plano de los ytrios son ligeramente más inestables que las de las dobles cadenas de cobre, como se puede observar tanto en las tablas AS-VI-VII del anexo II, como en la figura III.1.57. En dicha figura podemos observar como las posiciones de mínima energía prácticamente no varían cuando consideramos la distribución de cargas obtenidas al aplicar el método de valencias de enlace de Brown-Altarmatt y promediando la carga de los cobres.

Sin embargo, existen grandes diferencias cuando consideramos que la posición Cu(2) presenta carga +2. Así mismo, se deduce que en el plano de los ytrios, la posición de mínima energía es independiente de las tres diferentes distribuciones de carga considerada.

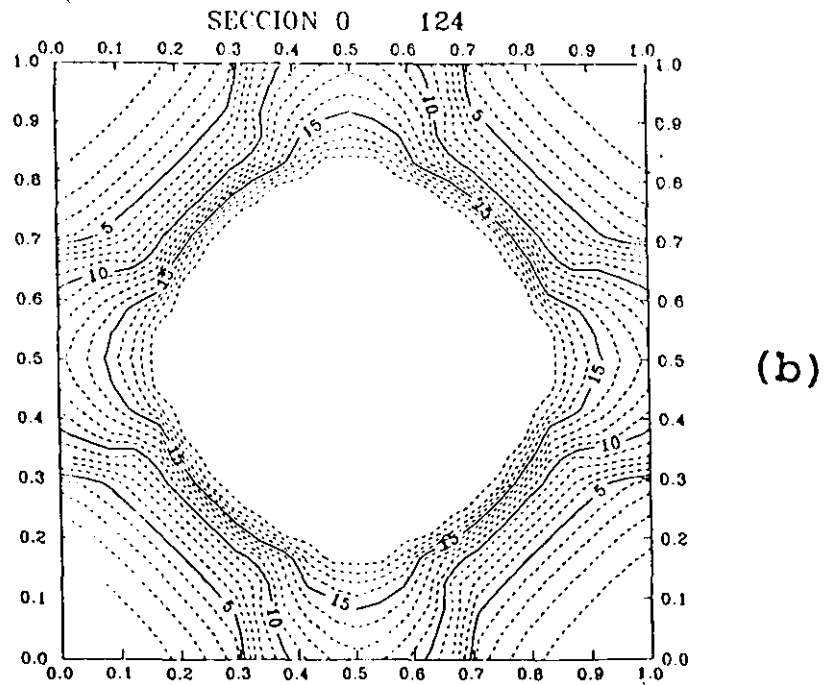
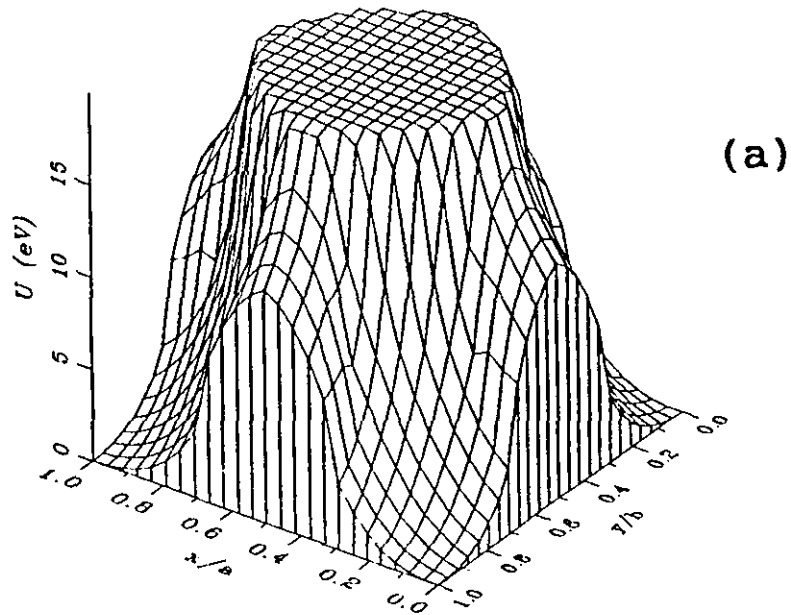


Figura III.1.55.- Mapas de energía de interacción del litio con la estructura tipo "124" en la sección que presenta el mínimo de energía: (a) en tres dimensiones y (b) en forma topográfica.

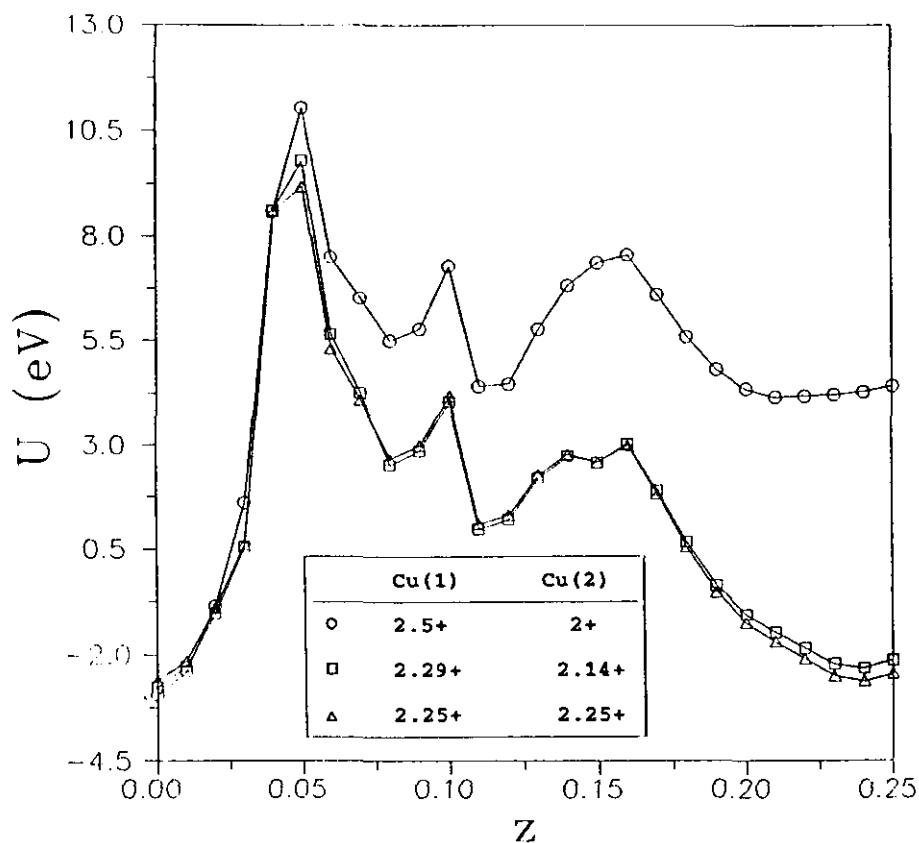


Figura III.1.56.- Variación de la posición de mínima energía en cada una de las secciones donde se ha realizado el cálculo en la estructura tipo "124", considerando diferentes distribuciones de carga sobre los iones de dicha estructura.

En consecuencia vemos que, si se considera que el cobre de las pirámides presenta carga superior a +2, que por otro lado parece condición necesaria para la existencia de superconductividad, existen dos posiciones probables para la acomodación del litio en la estructura tipo "124", la (0,0,0) y la (0.5,0.5,0.24), de tal forma que en la primera, el litio estaría rodeado de ocho oxígenos, cuatro átomos de ytrio y dos de cobre, Cu(2), mientras que en la segunda posición el litio estaría rodeado de seis átomos de cobre y seis átomos de oxígeno que ambos forman prismas triangulares.

Del análisis detallado de todos los cortes de energía potencial pudimos comprobar que, el camino más favorable para la difusión del litio a escala atómica correspondía a los túneles monodimensionales paralelos al eje *b* de la estructura, $[1/2, y, \approx 1/4]$, (Figura III.1.58) que corresponde a las dobles cadenas de Cu(1)-O, donde el litio, para moverse entre dos posiciones de mínima energía, (0.5,0.5,0.22), debe superar una barrera energética que varía entre 0.22 eV y 0.21 eV, Figura III.1.57, según se considere las diferentes distribuciones de carga.

Al igual que en el caso de la "123", la difusión paralela al eje *c* está impedida; sólo son posibles desplazamientos a corta distancia, en realidad saltos, paralelos al eje *c*, en concreto entre las posiciones (0.5,0,0.16) y (0.5,0,0.22), es decir, entre las capas de Ba-O y las dobles cadenas de cobre. El ión litio para moverse entre las dos posiciones indicadas debe superar una barrera de potencial del orden de 3.3 eV.

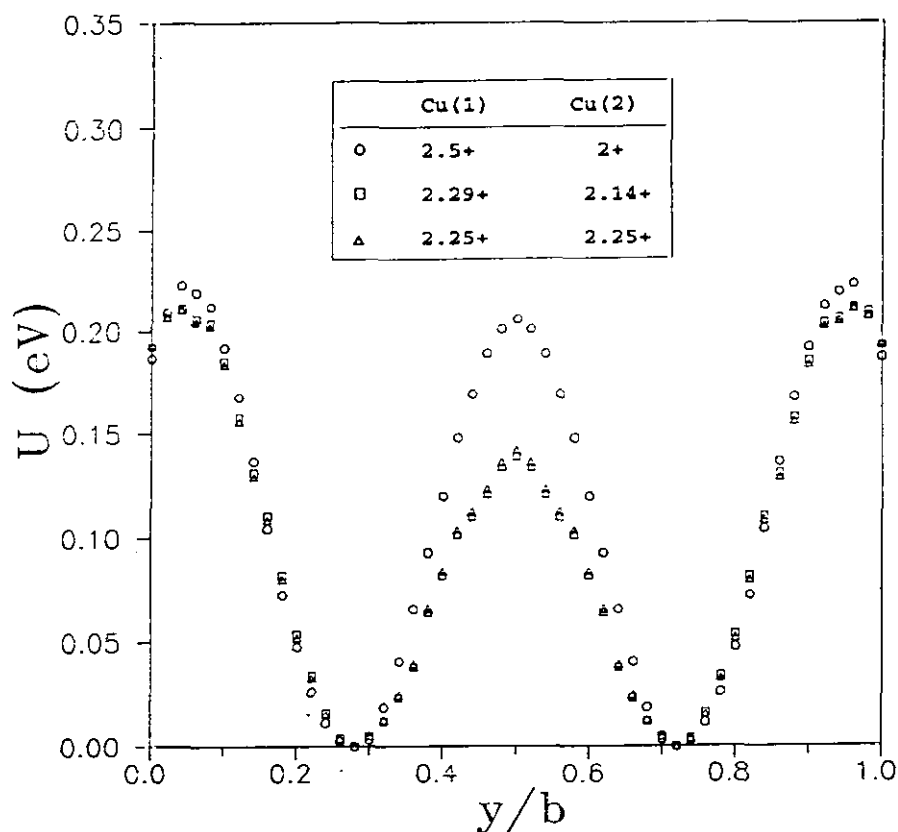
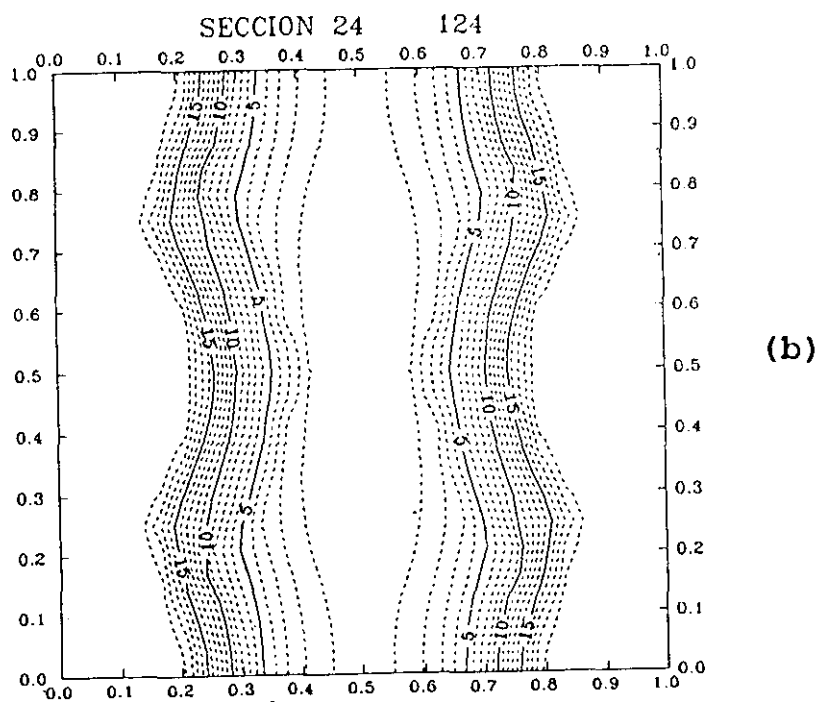
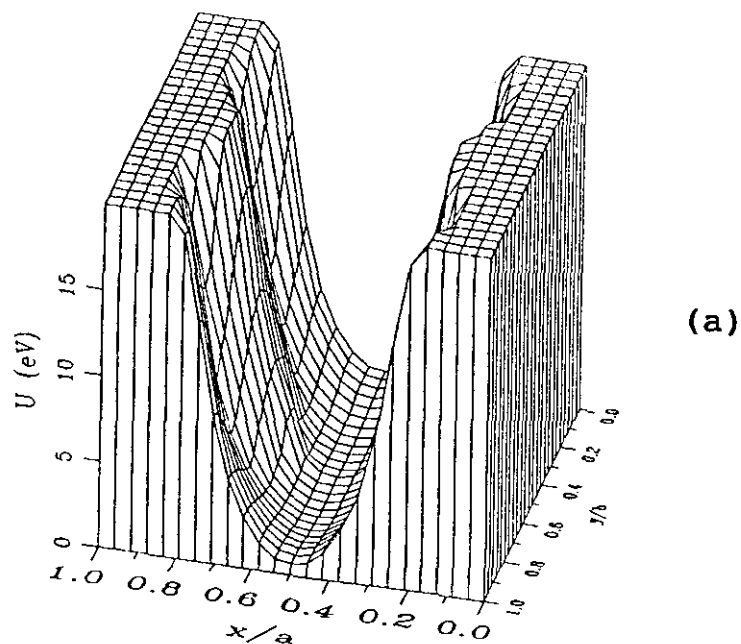


Figura III.1.57.- Variación de la energía de interacción del ión litio con la red a lo largo del túnel $[1/2, y, \approx 1/4]$ de la estructura $Ba_2YCu_4O_8$, considerando diferentes cargas para los iones.



Litio en la "247".

Respecto al cálculo realizado en la estructura Ba₄Y₂Cu₇O₁₅, se deduce (Tabla AS-VIII (Anexo II) que la posición de mínima energía para el litio en la unidad asimétrica, teniendo en cuenta las posiciones atómicas de la tabla III.1.6, resulta ser la (0.5,0.5,0.25). Es decir, el litio estaría situado en el centro del túnel de las dobles cadenas de Cu(4) (Figura III.1.59) que corre paralelo al eje *b*.

Tabla III.1.6.- Posiciones cristalográficas y factores de ocupación en la unidad asimétrica de los diferentes iones que constituyen la estructura Ba₄Y₂Cu₇O₁₅ tomadas de la referencia 31

Átomo	x	y	z	Ocupación
Ba(1)	0.5	0.5	0.04310	1
Ba(2)	0.5	0.5	0.18797	1
Y	0.5	0.5	0.11545	1
Cu(1)	0	0	0	1
Cu(2)	0	0	0.08293	1
Cu(3)	0	0	0.14831	1
Cu(4)	0	0	0.23012	1
O(1)	0	0	0.0353	1
O(2)	0.5	0	0.0871	1
O(3)	0	0.5	0.0865	1
O(4)	0.5	0	0.1430	1
O(5)	0	0.5	0.1432	1
O(6)	0	0	0.1937	1
O(7)	0	0.5	0.2328	1
O(8)	0	0.5	0	0.25
O(9)	0.5	0	0	0.25

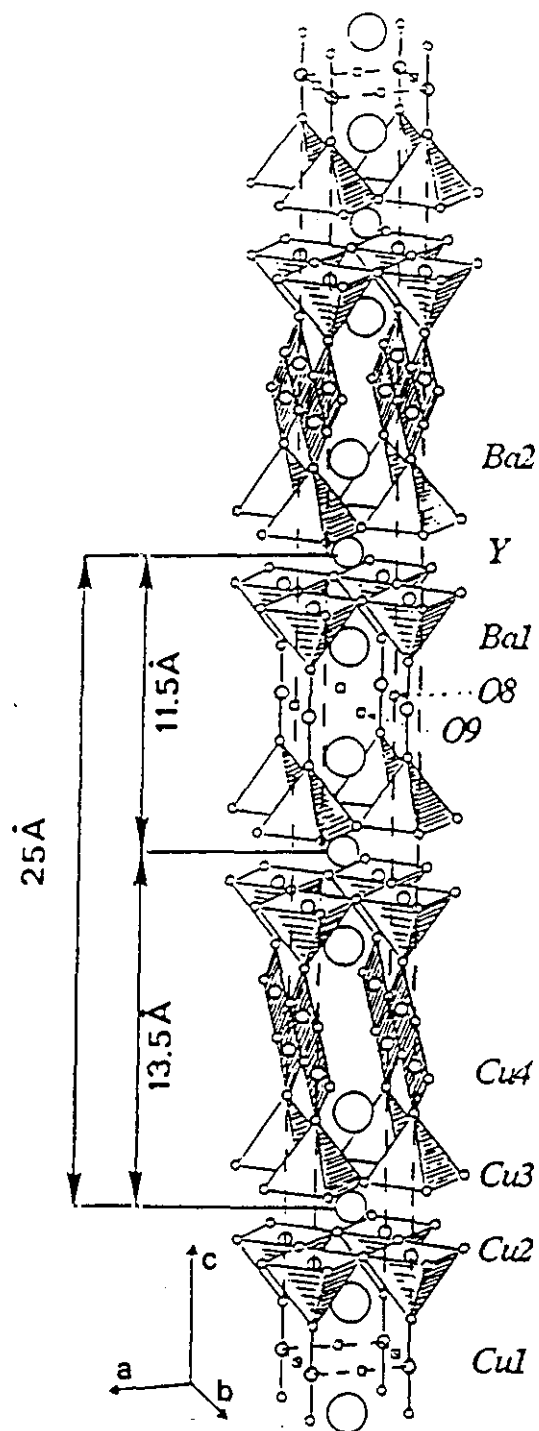


Figura III.1.59.- Estructura del $Ba_4Y_2Cu_7O_{15}$ (tomada de referencia 31).

En relación con el camino más favorable para la difusión del litio corresponde a la sección 24, figura III.1.60, cuyo mínimo de energía se encuentra en la posición (0.5,0.3,0.24), y el litio difundiría paralelo al eje *b* a lo largo de las dobles cadenas de cobre de igual forma que en el caso de la estructura "124", aunque en este caso la barrera energética que debe superar el ión es ligeramente mayor, 0.5 eV, como se puede apreciar en la figura III.1.61. El hecho de que el ión litio se mueva con más dificultad que en el caso de la "124", puede estar relacionado con la distancia ligeramente mayor de los dos iones bario que limitan el túnel -6,94 Å en el caso de la "124" y 6.91 Å en el de la "247"- aunque sin duda alguna deben influir también los diferentes entornos próximos, y en consecuencia las cargas, de las dos estructuras.

De igual forma que en la estructura "123" y "124", también sería posible movimientos a corto alcance paralelos al eje *c* entre los planos Ba-O y las dobles cadenas Cu(4)-O, siendo necesario superar en este caso una barrera de 4.7 eV.

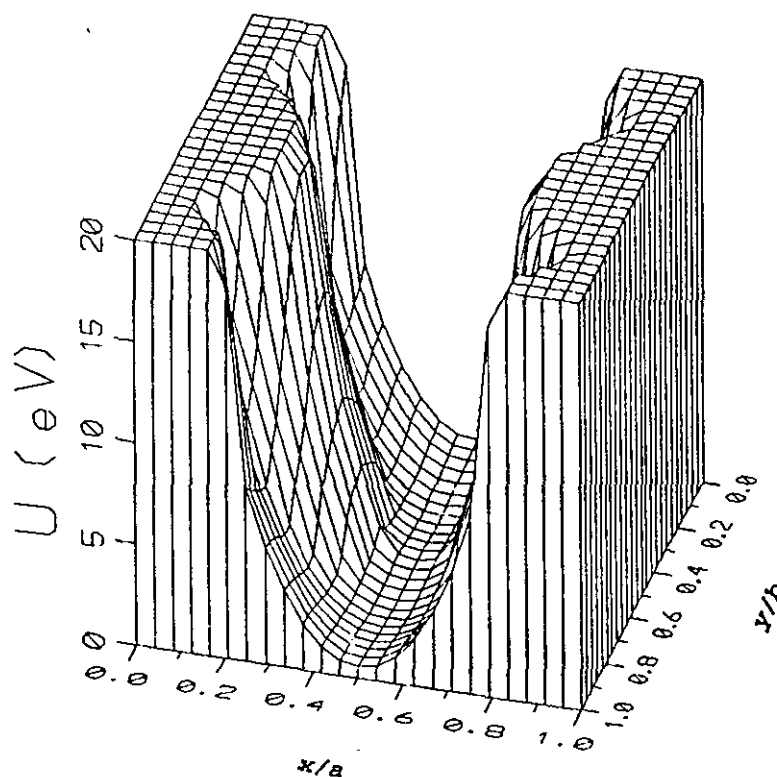


Figura III.1.60.- Representación tridimensional de la energía de interacción del litio con la red tipo "247" en el plano [0,0,0.24] de la unidad asimétrica, que corresponde al túnel monodimensional constituido por las dobles cadenas de cobre.

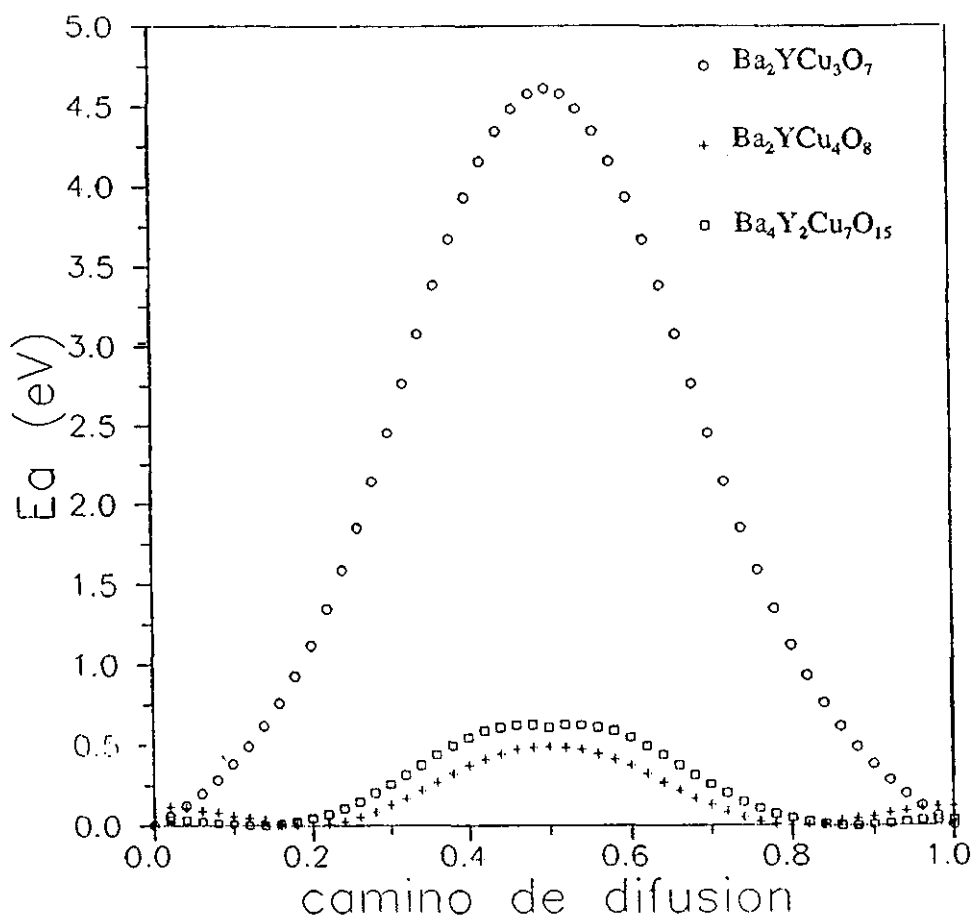


Figura III.1.61.- Variación de la energía potencial del litio a lo largo del camino de mínima energía para la difusión en las estructuras (a) "124" y (b) "247" y (c) a lo largo del túnel $[1/y,0]$ de la estructura "123".

Conclusiones

A modo de resumen de los resultados experimentales podemos concluir diciendo que:

La difusión más favorable del litio tanto en la estructura tipo "124" como en la "247", resulta ser monodimensional y siempre paralela al eje b a lo largo de las dobles cadenas de cobre. La energía que deben superar los iones litio para moverse en estas estructuras es de 0.2 eV para la "124" y 0.5 eV para la "247" (Figura III.1.61).

En el caso de la "123" la difusión sería bidimensional, en el plano *ab*, y justamente en el plano situado entre las capas Ba-O y Cu(2)-O, siendo la energía de activación para el movimiento de, aproximadamente, 2 eV . Para que la difusión fuera paralela al eje *b* en esta estructura, $Ba_2YCu_3O_7$, el litio debería superar una barrera de 4.6 eV en el mejor de los casos. Esto es lógico desde el punto de vista geométrico, si se tiene en cuenta el tamaño de túnel de las cadenas de cobre sencillas que presenta la estructura "123" , y el de las dobles, que presentan tanto la "247" como la "124" (Figura III.1.62).

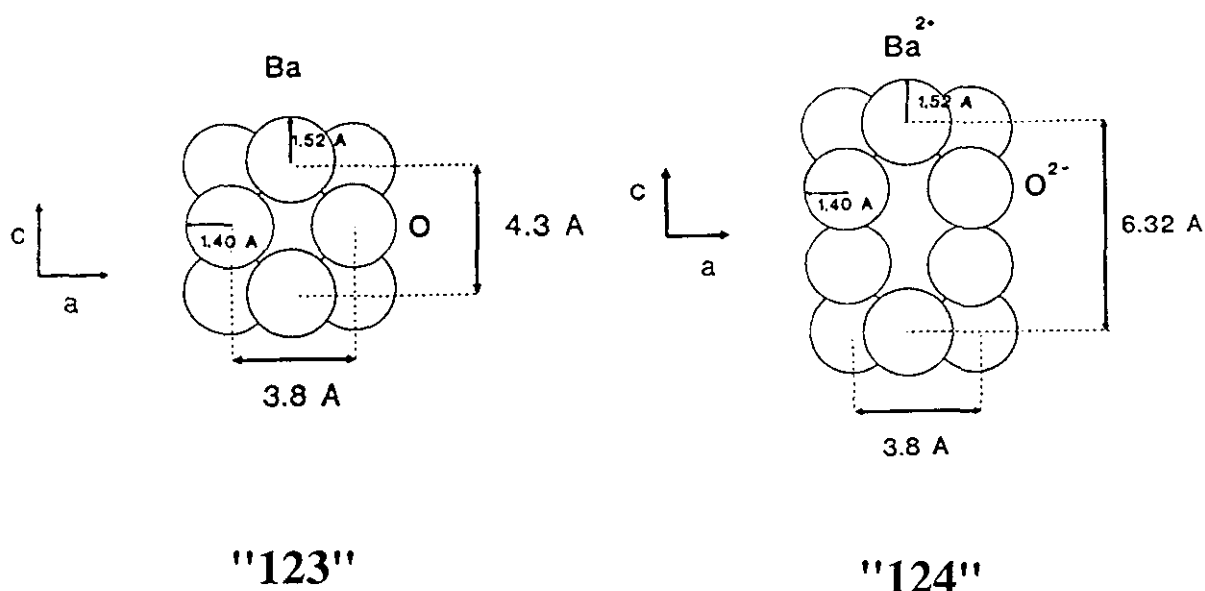


Figura III.1.62.- Esquema de los túneles de las estructuras "123" y "124" según el modelo de esferas rígidas.

Por otro lado, la difusión bidimensional es posible en las tres estructuras, pero no es la más favorable en el caso de la "124" y "247". En las tres estructuras esta difusión se da siempre entre las capas de BaO y las de CuO de las pirámides, y la energía de activación es del mismo orden, 2 eV, en los tres casos, a pesar de tener entornos diferentes. En el caso de la "247" al tener dos tipos de planos de cobre, Cu(3)-O y Cu(2)-O (véase figura III.1.159), obtenemos dos energías de activación de 1 y 2 eV (Figura III.1.63). La primera de ellas corresponde a la difusión del litio en un bloque $Ba_{0.5}Cu_{0.5}O_{1.5}$ (Figura III.1.52) similar al de la "123", mientras que la segunda corresponde a un bloque similar al de la "124".

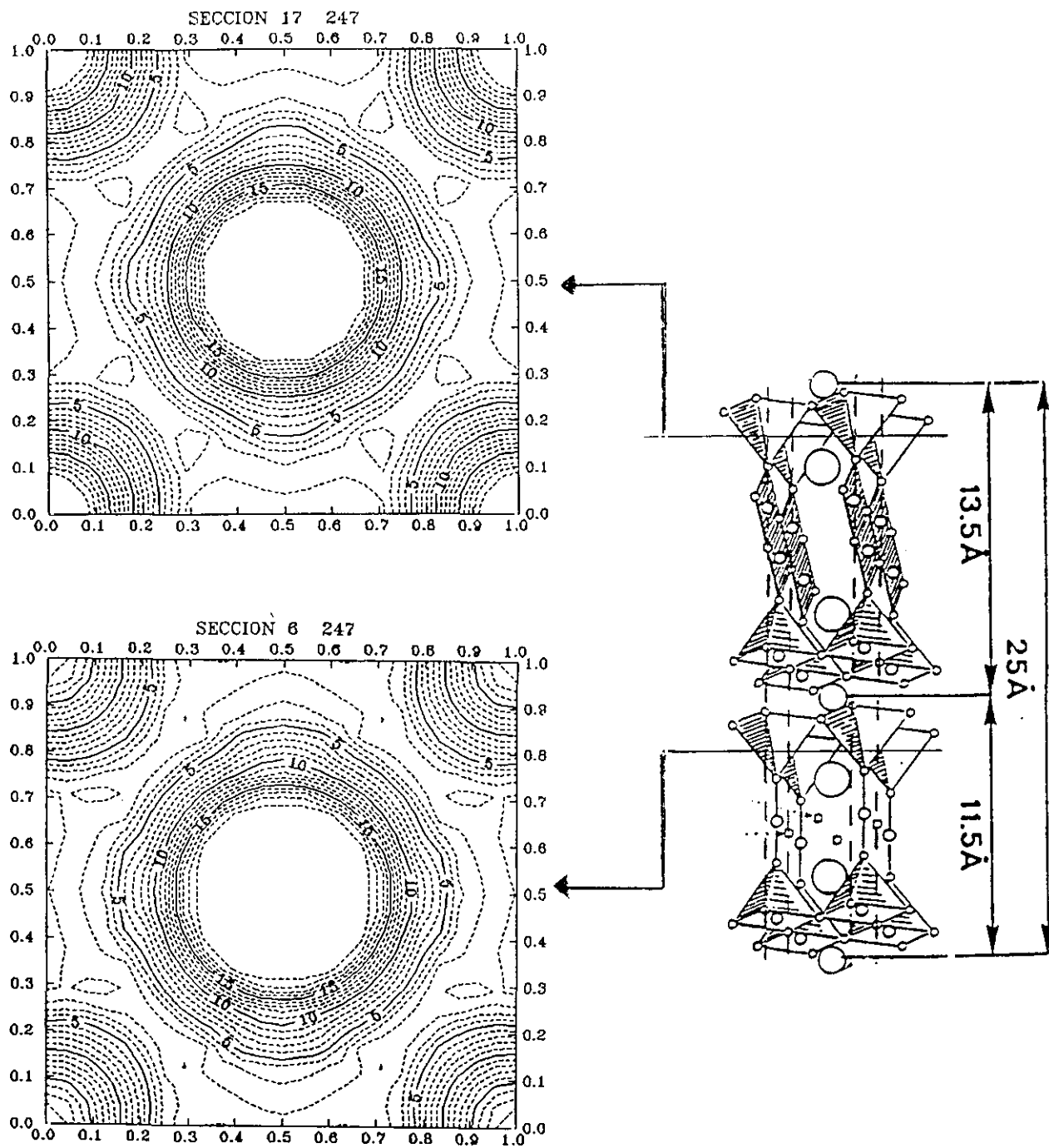


Figura III.1.63-a.- Representación topográfica de la energía de interacción del litio con la red tipo "247" en el plano () de la estructura, que está situado entre los planos de cobre de las pirámides y los átomos de bario de la porción estructural correspondiente a la estructura "124".

Figura III.1.63.b.- Representación topográfica de la energía de interacción del ión litio con la estructura tipo "247", correspondiente a la sección 6.

Las diferentes distribuciones de carga sobre los átomos de cobre en estas estructuras, y que han sido objeto de discusión desde su descubrimiento, no parecen afectar, de forma notable, ni a la posición de mínima energía ni al camino de difusión.

En relación con la posición que ocuparía el litio, podemos decir que:

-en el caso de la "123" la posición más favorable energéticamente sería en el plano de los ytrios a la altura de los cobre de las pirámides, de tal forma que estaría rodeado por ocho átomos de oxígeno -los que forman la base de la pirámide cuadrada-. Esta posición es, como se discutió anteriormente, diferente a la encontrada por Islam y colaboradores; tampoco coincide con la propuesta para el hidrógeno en esta estructura por Niki y colaboradores (91), a partir de experimentos de RMN de protón, donde proponen como posición más estable la (0.5,0,0) y que corresponde al túnel monodimensional que corre paralelo al eje *b*.

-en la fase "247", el litio se colocaría en las dobles cadenas de cobre.

-en la estructura tipo "124", resultan dos posiciones con energías muy parecidas que varían con la diferente distribución de carga para los átomos de la estructura. Estas posiciones son la (0,0,0) y la (0.5,0.5,0.22), y en consecuencia el litio podría estar en el plano de los ytrios, al igual que en el caso de la "123", o entre las dobles cadenas de cobre, de igual forma que en la "247".

A la vista de los resultados obtenidos, podemos decir que a pesar de haber empleado un modelo sencillo los resultados que obtenemos se ajustan bastante bien a los obtenidos experimentalmente. En este sentido podemos decir que, a pesar de que Islam *et al* emplean un modelo más realista que el nuestro -ya que considera la relajación de la red-, no tiene en cuenta la realidad experimental, puesto que considera una red $Li_{0.33}Ba_2YCu_3O_7$ donde habría un átomo de litio por cada tres celdas unidad tipo "123", y uno de los cobres de la cadena presenta estado de oxidación +1, lo que, por comparación con la desintercalación de oxígeno, provocaría una supresión de las propiedades superconductoras. Además considera una expansión del volumen de la celda unidad de un 4% que no se ha observado experimentalmente. Nosotros, por el contrario, hemos considerado la presencia de las diferentes fases que aparecen después de la reacción del material con *n*-BuLi. Por otro lado

se ha comprobado la presencia de litio mediante espectroscopía de pérdida de energía electrónica (EELS), en las zonas del cristal correspondiente a los defectos planos. Dichas zonas, como se explica en el apartado III.1.3.2, corresponden a las nuevas fases, "124", "247" o ambas. Por ello consideramos que nuestros resultados son más próximos a la realidad que los obtenidos por Islam *et al.*. Se ha previsto, no obstante, aplicar próximamente un modelo más completo, que tenga en cuenta la interacción de tres cuerpos, y aplicarlo a las fases observadas experimentalmente, *i.e.* "123.5" y "124".

Las conclusiones más importantes que se desprenden del presente estudio son:

-La difusión del litio está más favorecida en la fase "124", que en el resto de las fases detectadas en las muestras litiadas, aunque no se descarta la posibilidad de movilidad en las fases "123" y "247".

-En el caso de la "124" y "247" la difusión es paralela al eje *b* a lo largo del tunel formado por las dobles cadenas de cobre en coordinación plano cuadrada, mientras que en el caso de la "123", el camino de difusión más favorable sería en el plano *ab*.

-La difusión en todos los casos es anisotrópica.

-La posición energéticamente más estable para el ión litio en cada una de las estructuras son:

- "123": (0.04,0,0.5) en el plano de los Y a la altura de los Cu(2)

- "247":(0.5,0.5,0.25) en las dobles cadenas de cobre.

- "124":(0.0,0,0) y (0.5, 0.5,0.22), es decir en el plano de los Y a la altura de los Cu(2) y en las dobles cadenas de cobre.

-Puede darse desplazamientos a corta distancia paralelos al eje *c*. En todas las estructuras ocurren entre las capas de Ba-O y Cu(1)-O de las cadenas de cobre.

III.1.3.5.- Modelo de material híbrido.

A la vista de los resultados de las diferentes técnicas experimentales utilizadas, que sugieren la presencia de propiedades tales como conductividad iónica de litio y temperatura de transición superconductor, y considerando además la evolución de la fracción superconductor en función de las características de la reacción de Ba₂YCu₃O₇ con n-BuLi -tiempo, concentración de reactivo, tamaño de partícula- es posible imaginar un modelo cualitativo que permita justificar los datos experimentales obtenidos.

Dicho modelo, recogido en la figura III.1.64, supone que la reacción entre el Ba₂YCu₃O₇ y el n-BuLi tiene lugar en zonas determinadas del cristal que se reconstruye a la estructura Ba₂YCu₄O₈ y en la que parece posible la conductividad iónica de litio. Las regiones sin reaccionar siguen siendo esencialmente fase "123", esto es superconductor con la misma $T_C \approx 90$ K, y su número y extensión va disminuyendo al aumentar la reacción con n-BuLi.

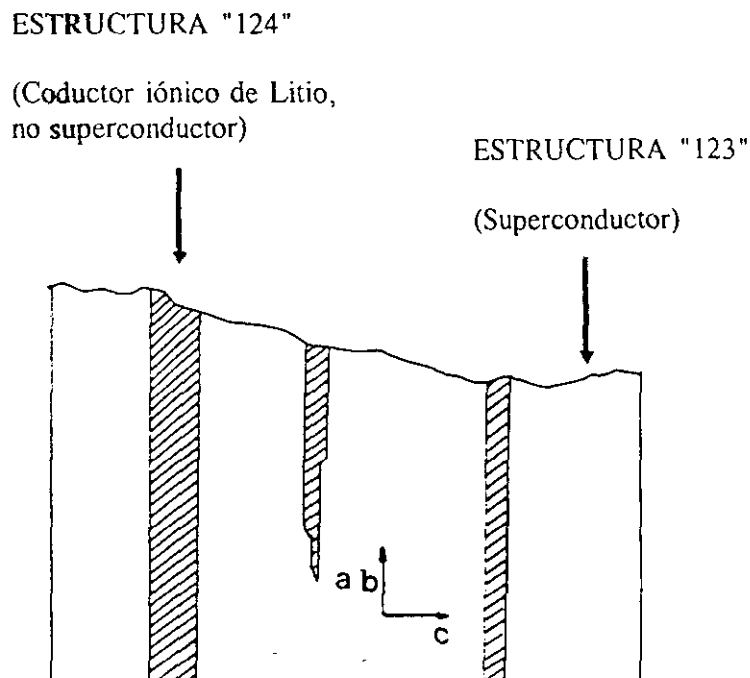


Figura III.1.64.-Modelo de cristal híbrido obtenido por reacción de n-BuLi con Ba₂YCu₃O₇. . Las regiones rayadas corresponden a la estructura tipo "124" y es donde estaría situado el litio. Las regiones no rayadas corresponden al material "123" y son las responsables de las propiedades superconductoras.

III.1.4.-Conclusiones.

-La reacción de n-BuLi con el superconductor de alta temperatura Ba₂YCu₃O₇ se produce de forma irreversible dando lugar a cristales híbridos que, formalmente se pueden describir como "Li_xBa₂YCu₃O₇", donde coexisten superconductividad y conductividad iónica de litio, aunque tienen lugar a temperaturas sensiblemente diferentes.

-Dicha reacción produce la reducción-descomposición del material, siendo los productos principales de la reacción BaY₂CuO₅, BaCuO₂, y Ba₄Y₂Cu₇O₁₅, Ba₂YCu₄O₈, o ambos, en función del tiempo de reacción.

-De dichos productos es posible extraer el litio por reacción con un agente oxidante suave (I₂), por lo que es evidente que el litio queda atrapado en alguno de ellos.

-BaY₂CuO₅ y BaCuO₂ aparecen como cristales aislados y bien cristalizados. La fase "247" aparece, para bajos contenidos en litio, intercrecida en una matriz tipo "123", mientras que la fase "124" aparece para altos contenidos en litio, y presenta una microestructura muy distorsionada.

-Todas las muestras presentan transición superconductoramente siempre a la misma temperatura, la del material original. No obstante, la fracción de muestra superconductoramente disminuye al aumentar la relación Li/Y por degradación de la fase inicial Ba₂YCu₃O₇.

-Para elevados contenidos en litio, aparece superparamagnetismo, probablemente ligado al tamaño de las partículas.

-Estos materiales resultan ser conductores mixtos. Ha sido posible separar las dos contribuciones, electrónica e iónica, siendo posible estudiar en detalle esta última, que

se ha interpretado por medio de dos mecanismos de relajación ligados entre sí. Existe un mecanismo de conducción a corto alcance (o "intracluster") y otra a larga distancia (o "intercluster"). La energía de activación resultó ser de 0.2 eV y 1 eV respectivamente. Estos materiales resultan ser buenos conductores iónicos, comparables a otros buenos electrolitos sólidos.

-Experimentos de resonancia magnética nuclear de ⁷Li confirman los dos mecanismos de relajación del ión litio.

-A partir de técnicas computacionales, usando un modelo sencillo de interacción de los iones litio con los iones de la red en cada una de las posiciones de la estructura, hemos determinado que la posición energéticamente más favorable para la acomodación del litio es la (0,0,0.5) independientemente de la distribución de carga de los diferentes iones cobre presentes en la estructura. De esta forma resulta que el litio se acomodaría en los planos de ytrio.

-La energía de activación para el movimiento a escala microscópica resultó ser demasiado alta comparada con los resultados experimentales.

-Sin embargo, el cálculo realizado en las estructuras tipo "124" y "247" se ajusta mejor a los datos experimentales, obteniéndose como posiciones más estables para el ión litio, las correspondientes al túnel paralelo al eje *b* formado por las dobles cadenas CuO₄, así como el plano de los ytrios.

-En consecuencia, la reacción de n-BuLi con la fase "123", produce la reducción-descomposición parcial de la misma dando lugar a cristales híbridos formados por intercrecimientos de nuevas fases, "124" y "247", en la matriz tipo "123". El litio se introduce pues en las regiones del cristal constituidas por estas y son las responsables de la conducción iónica; por su parte la fase "123" no degradada sería la responsable de las propiedades superconductoras, véase modelo en la figura III.1.64.

III.1.5.-Bibliografía

- (1) J.J. Capponi, C. Chaillout, A.H. Hewat, P. Lejay, M. Marezio, N. Nguyen, B. Raveau, J.L. Soubeyrou, J.L. Tholence and R. Tournier, *Europhys. Lett.* , **3**, 1301, (1987)
- (2) C. Poole, T. Datta, H.A. Farach, "*Copper Oxide Superconductors*" Ed. John Wiley & Sons, p. 99, New York, (1988) pág. 99.
- (3) P. Strobel, J.J. Capponi, M. Marezio and P. Monod. *Solid Stat. Comm.* 64, 513, (1987); P. Strobel, J.J. Capponi, M. Marezio and J.L. Tholence, *Nature*, 327, 306, (1987).
- (4) Jorgensen et al. *Phys. Rev. B* **41**, 1863 (1988)
- (5) M.A. Alario-Franco. . *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **156**, 33, (1989).
- (6) M.A. Alario-Franco y J.L. Vicent en "*Superconductividad*" Ed. Eudema Universidad, Cap. 8, p. 183, Madrid. 1991.
- (7) R.J. Cava, A.W. Hewat, E.A. Hewat, B. Batlogg, M. Marezio, K.M. Rabe, J.J. Krajewski, W.F. Peck Jr, and L.W. Rupp Jr. *Physica C* , **165**, 419 (1990)
- (8) J.B. Boyce et al *Phys. Rev.* 39, 6555, (1989).
- (9) C. Namgung, J.T.S. Irvine and A.R. West *Physica C* 168, 346, (1990).
- (10) C. Chaillout, M.A. Alario-Franco, J.J. Capponi, J. Chenavas, P. Strobel and M. Marezio. *Solid Stat. Commun.* , **65**, 283, (1988).
- (11) J.J. Reilly, M. Suenaga, J. R. Johnson, P. Thompson and A.R. Moudenhaugh, *Phys. Rev. B* **36**, 5694, (1987).
- (12) M. Nicolas, J.N. Daou, I. Vedel, J. Lesueur, L. Dumolin, P. Vajda, J.P. Burger, *Solid Stat. Comm.* , **66**, 1147, (1988).
- (13) T. Takabatake, W. Ye, S. Orimo, T. Tamegai and H. Fujii, *Phys. C*, **162-164**, 65, (1989).
- (14) M.A. Alario-Franco, E. Morán, A. Várez, J. Santamaría and F. Sánchez-Quesada. *Solid Stat. Ionics*, **44**, 73, (1990)
- (15) J. Vondrák, I. Jakubec, J. Bludská and V. Skácel, *Electrochim. Acta*, **35**, 995, (1990).
- (16) L. Chen, A. van Zomeren and J. Schoonman. *Solid State Ionics*, **50**, 55, (1992).
- (17) A. Stoklosa, J. Molenda and T. Bak. *Solid State Ionics*, **51**, 27, (1992).
- (18) T.A. Whitney, W.L. Bowden and A.N. Dey, *Electrochim. Acta*, **36**, 381, (1991); T.A. Whitney, W.L. Bowden and A.N. Dey, *U.S. Patent, N^a 4,833,050* (1989).
- (19) M.A. Alario-Franco, E. Morán, A. Várez, J. Santamaría y F. Sánchez-Quesada.

Patente Española N^o P.9000125.

- (20) M.B. Dines, *Mat. Res. Bull.*, **10**, 287, (1975).
- (21) D.W. Murphy, F.J. Di Salvo, G.W. Hull and J.V. Waszczak, *Inorg. Chem.* **15**(1), 17, (1976).
- (22) A. Várez. Tesina de Licenciatura. Universidad Complutense de Madrid (1988).
- (23) H.M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.*, **2**, 65, (1969).
- (24) J. Rodríguez-Carvajal, "FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis", Abstract of the Satellite Meeting of the XVth Congress of the International Union of Crystallography., p 127, Tolouse, Francia (1990).
- (25) M.A. Señarís-Rodríguez. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid. (1992).
- (26) M.A. Señarís-Rodríguez, C.J.D. Hetherington, A. Várez, E. Morán and M.A. Alario-Franco. *J. Solid Stat. Chem.*, **95**, 388, (1991).
- (27) H.W. Zandbergen, R. Gromsky, K. Wang and G. Thomas, *Nature*, **331**, 596 (1988).
- (28) P. Marsh, R.M. Fleming, M.L. Mandlich, A.M. De Santolo, J. Kwo, M. Hong and L.J. Martínez-Miranda, *Nature*, **334**, 141, (1988).
- (29) J. Karpinski, E. Kaldis, E. Jilek, S. Rusiecki and B. Bucher, *Nature*, **336**, 660, (1988).
- (30) D.M. Pooke, R.G. Buckley, M.R. Presland and J.L. Tallon, *Phys. Rev. B*, **41** (10), 6616, (1990).
- (31) P. Bordet, C. Chaillout, J. Chenavas, J.L. Hodeau, M. Marezio, J. Karpinski and E. Kaldis, *Nature*, **334**, 596, (1988).
- (32) M.K. Wu, J.R. Ashborn, C.J. Torng, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, Z.J. Huang, Y.Q. Wang and C.W. Chu, *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 908, (1987).
- (33) J.G. Bednorz and A.K. Muller, *Z. Phys. B*, **64**, 189, (1986)
- (34) H.N. Migeon, F. Jeannot, M. Zanne and J. Aubry, *Reviue de Chimie Minérale*, **13**, 440, (1976).
- (35) C. Michel and B. Raveau, *J. Solid Stat. Chem.*, **43**, 73, (1982).
- (36) O. Wada, T. Odaka, M. Wakata, T. Ogama and A. Yosidome, *J. Appl. Phys*, **68**, 5283, (1990).
- (37) M.F. Yan, R.L. Barns, H.M. O'Bryan, Jr, P.K. Gallagher, R.C. Sherwood and S. Jin, *Appl. Phys. Lett.*, **51**(7), 532, (1987).
- (38) A. Brokman, *Solid Stat. Comm.* **64**, 257, (1987); C.S. Pande, A.K. Snigh, L. Toth,

- D.U. Gubser and S. Wolf, *Phys. Rev. B*, **36**, 5667, (1987).
- (39) M.A. Alario-Franco, C. Chaillout, J.J. Capponi, J. Chenavas and M. Marezio, *Physica C*, **156**, 455, (1989).
- (40) C. Ourmazd, J.A. Rentschler, J.C.H. Spence, M. O'Keeffe, R.J. Graham, D.W. Johnson Jr, and W.W. Rhodes (1987).
- (41) L.D. Marks, J.P. Zhang, S.-J.H. Wu and K.R. Poeppelmeier *J. Solid Stat. Chem.*, **69**, 189, (1987).
- (42) B.G. Hyde, J.G. Thompson, R.L. Withers, J.G. FitzGerald, A.M. Stewart, D.J.M. Bevan, J.S. Anderson, J. Bitmead and M.S. Paterson, *Nature*, **327**, 402, (1987).
- (43) J.G. Thompson, B.G. Hyde, R.L. Withers, J.S. Anderson, J.G. FitzGerald, J. Bitmead, M.S. Paterson and A.M. Stewart, *Mat. Res. Bull.*, **22**, 1715, (1987).
- (44) Z. Rupeng, M.J. Goringe, S. Myhra and P.S. Turner, *Phil. Mag.. A*, **66(4)**, 491, (1992).
- (45) Y. Matsui, E. Takayama-Muromachi, A. Ono, S. Horiuchi and K. Kato, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, L777, (1987).
- (46) Y. Matsui, E. Takayama-Muromachi and K. Kato, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L350, (1988).
- (47) H.W. Zandbergen and G. Thomas, *Phys. Status Solidi (a)*, **107**, 825, (1988).
- (48) M. Vallet-Regí, J. González-Calbet, M.A. Alario-Franco, J.C. Grenier and P. Hagenmüller, *J. Solid Stat. Chem.* **55**, 251, (1984).
- (49) M. Ishikawa, Ø. Fisher and J. Müller en "Superconductivity in Ternary Compounds II" Eds. M.B. Maple and Ø. Fischer, Cap. 5, p. 143, Ed. Springer-Verlag Berlin. 1982..
- (50) C.Y. Yang, X-Q. Yang, S.M. Heald, J.J. Reilly, T. Skotein, A.R. Moodenbaugh and M. Savenaga, *Phys. Rev. B*, **36**, 8798 (1987); H. Fujii, H. Kawanaka, W. Ye, S. Orimo and H. Fukuba, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L525, (1988).
- (51) E.W. Ong, B.L. Ramakrishna and Z. Iqbal. *Solid Stat. Commun.* **66**, 171, (1988); T. Chattopadhyay, P.J. Brown, U. Köbler and M. Wilhelm. *Europhys. Lett.* **8**, 685, (1989); A. Salinas-Sánchez, R. Saez-Puche, M.A. Alario-Franco. *J. Solid State Chem.*, **89**, 361, (1990).
- (52) R.J. Cava, B. Batlogg, R.B. van Dover, D.W. Murphy, S. Sunshine, T. Siegrist, J.P. Remeika, E.A. Rietman, S. Zahurak and G.P. Espinosa, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1676,

- (1987).
- (53) J.Z. Sun, D.J. Webb, M. Naito, K. Char, M.R. Hahn, J.W.P.Hsu, A.D. Kent, D.B.Mitzi, B. Oh, M.R. Beasley, T.H. Geballe, R.H. Hammond and A. Kapitulnik, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1574,(1987).
- (54) S.S. Parkin, E.M. Engler, V.Y. Lee and R.B. Beyers. *Phys. Rev.* **B, 37**, 131, (1988).
- (55) C. Kittel en "Introduction to Solid State Physics" 6 Edition, Chapter 14, p. 413, John Wiley & Sons. New York ,1986.
- (56) S.D. Goren, C. Korn, V. Volterra, M. Schaefer, H. Riesemeier, E. Rossler, H. Stenschke, H.M. Vieth and K. Lders. *Solid Stat. Comm.* **70(3)**, 279, (1989)
- (57) I. Garrote, E. Morán, M.A. Alario-Franco, J.M. Rojo and J. Sanz, (enviado para publicación).
- (58) A.K. Jonscher. "*Dielectric Relaxation in Solids*" Chelsea Dielectric Press, London. 1983.
- (59) A.K. Jonscher. *Nature*, **267**, 673, (1977); A.K. Jonscher, *Physics of Thin Films*, **11**, 205, (1980).
- (60) R.M. Hill and C. Pickup. *J. of Mat. Scienc.* **20**, 4431, (1985).
- (61) C. León and J. Santamaría. (Enviado para publicación)
- (62) L.A. Dissado and R.M. Hill, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **80**, 291, (1984).
- (63) P. Maass, J. Petersen, A. Bunde, W. Dieterich, H.E. Roman, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 52, (1991) .
- (64) R.M. Hill, L.A. Dissado and R. Jackson, *J. Phys. C* , **14** 3915, (1981).
- (65) (9) B.A. Boukamp. "*Complex Non-linear Least Squares Immittance Fitting Program*". *Solid Stat. Ionics* **11**, 339, (1984).
- (66) N. Bloembergen, E.M. Purcell and R.V. Pound, *Phys. Rev. B*, **73**, 679, (1948).
- (67) S.W. Martin, H.J. Bischof, M. Mali, J. Roos and D. Brinkmann, *Solid Stat. Ionics*, **18.19**, 421, (1986).
- (68) C.A. Angell, *Solid Stat. Ionics*, **18-19**, 72, (1986).
- (69) S. W. Martin, *Mat. Chem. Phys.*, **23**, 225, (1989).
- (70) C.A. Angell and S.W. Martin, *Mat. Res. Soc.* **135**, 63, (1989).
- (71) A. Pradel and M. Ribes, *J. Non-Cryst. Solids*

- (72) G. Williams and D.C. Watts, *Trans. Faraday Soc.* **66**, 80, (1970).
- (73) L.Ngai, *Comments Solid State Phys.* , **9**, 127, (1979); L.N. Ngai, A.K. Rajagopal and S. Teitler, *J. Chem. Phys.*, **88**, 5086, (1988); K.L. Ngai and R.W. Rendell, *Phys. Rev. B*, **38**, 9987, (1988).
- (74) S.R. Elliot and A.P. Owens, *Phys. Rev. B*, **44**, 47, (1991).
- (75) J.C. Wang, M. Gaffari and Sang-il Choi. *J. Chem. Phys.* **63(2)**, 772, (1975)
- (76) J.A. Kilner and R.J. Brook. *Solid Stat. Ionics* **6**, 237, (1982)
- (77) A. Mitsui, M.Miyayama and H. Yanagida. *Solid Stat. Ionics*, **22**, 213, (1987)
- (78) W. Flygare and R. Huggins, *J. Phys. Chem. Solids*, **34**, 1199, (1973).
- (79) P.P. Ewald, *Ann.Physik*, **64**, 253, (1921).
- (80) R.D. Shannon and C. Prewitt, *Acta Cryst.* **B25**, 925, (1969)).
- (81) W.I.F. David, W.T.A. Harrison, J.M.F. Gunn, O. Moze, A.K. Soper, P. Day, J.D. Jorgensen, D.G. Hinks, M.A. Beno, L. Soderholm, D.W. Capone, I.K. Schuller, C.E. Serge, Z. Zhang and J.D. Grace, *Nature* **327**, 310, (1987).
- (82) J.A. Yarmoff, D.R. Clarke, W. Drube, U.O. Karlsson, A. Taleb-Ibrahimi and F.J. Himpsel. *Phys. rev. B* **36**, 3967, (1987).
- (83) S. Horn, J. Cai, S.A. Shaheen, Y. Jeon, M. Croft, C.L.Chang, M.L. den Boer. *Phys. rev. B* **36**, 3895, (1987).
- (84) I.D. Brown. *J. of Solid Stat. Chem.* **82**, 122, (1989).
- (85) I.K. Schuller, D.G. Hinks, M.A. Beno, D.W. Capone II, L. Soderholm, J.P. Lacquet, Y. Bruynserade, C.U. Segre and K. Zhang. *Solid Stat. Commun.* **63**, 385, (1987).
- (86) R.C. Baetzold, *Physical Rev. B*, **38(16)**, 11304, (1988); M. S. Islam and R.C. Baetzold, *Phys. Rev. B* **40(16)**, 10926, (1989).
- (87) M.P. Tosi and F.G. Fumi, *J. Phys. Chem. Solids*, **25**, 45, (1964).
- (88) M.S. Islam and C. Ananthamohan. *J. Solid Stat. Chem.*, **100**, 371, (1992).
- (89) P. Bordet, J.L. Hodeau, R. Argoud, J. Muller, M.Marezio, J.C. Martínez, J.J. Prejean, J. Karpinski, E. Kaldis, S. Rusieck and B. Bucher, *Physica C*, **162-164**, 524, (1989).
- (90) I.D. Brown and D. Altermatt, *Acta Cryst. B* **41**, 244, (1985).
- (91) H. Niki, T. Suzuki, S. Tomiyoshi, H. Hentona, M. Omori, T. Kajitani, T. Kamiyana and R. Igei, *Solid Stat. Comm.* **69**, 547, (1989).

III.2. REACCIÓN DE n-BuLi CON Ba₂PrCu₃O₇

III.2.1.-INTRODUCCIÓN

Poco después del descubrimiento del "Ybaco", se observó que su estructura permitía la sustitución del ytrio por iones lantánidos trivalentes de tamaño similar, sin modificar prácticamente las propiedades superconductoras -a pesar de tratarse de iones magnéticos-, lo que parecía indicar que su misión era meramente estructural. Esto se interpretó (1) y se verificó mediante cálculos de estructuras de bandas(2) como debido a que los electrones 4*f* de los lantánidos y la banda $\sigma_{x^2 - y^2}$ de los planos de cobre-oxígeno, {[Cu(2)-O₂]}, prácticamente no interactuaban, y en consecuencia no modificaban las propiedades superconductoras.

Por otra parte, y hasta la fecha, no ha sido posible preparar la fase "123" con los lantánidos Ce y Tb, donde el estado tetravalente es más estable en óxidos. Una de las posibles razones de este comportamiento, pero no necesariamente la única, podría ser la gran estabilidad de la perovskita BaLnO₃, donde Ln representa al lantánido.

Sin embargo, sí era posible la sustitución de praseodimio por ytrio, el cuál puede adoptar tanto el estado de oxidación III (como en el Pr₂O₃) como IV (*i.e.* en PrO₂), conociéndose a su vez especies intermedias (Pr₆O₁₁, etc) en las que presenta un estado de oxidación mixto III y IV. La fase Ba₂PrCu₃O₇, resultó ser no superconductora y además no presentaba comportamiento metálico (3,4). La estructura de este compuesto, como se verá más adelante, resulta ser muy próxima a la del Ba₂YCu₃O₇, con la principal diferencia de que entre cada uno de los cobres que constituyen los planos cuadrados de las cadenas {[Cu(1)O₄]}, hay átomos de oxígeno en el plano *ab* que presenta una ocupación del 50%. Desaparecen así de la estructura las cadenas que corren paralelas al eje *b* y en consecuencia, la tetragonalidad de la misma.

Así mismo, los momentos magnéticos del praseodimio se ordenan antiferromagnéticamente con una temperatura de Neel, T_N, inusualmente alta, de unos 17 K (5,6), si se compara con otros compuestos Ba₂TRCu₃O₇ donde los momentos de la tierra rara, TR, se ordenan a temperaturas mucho menores (<2.5K) (7,8). El hecho de que

presente una T_N tan alta, no tiene porqué estar asociado con los cobres de los planos, los cuales están ordenados antiferromagnéticamente desde temperaturas mucho más altas (270 K) (9) no pudiendo ser excluido que el ordenamiento esté relacionado con los cobres de las cadenas de cobre. También es interesante señalar que, de acuerdo con Soderholm *et al.* (10) el curio, Cm, constituye un caso similar; forma la fase "123", pero no es superconductora y los iones curio también se ordenan a temperaturas algo mayores, 22 K. El comportamiento tanto del Cm como del Pr, parece ser debido al inusual comportamiento de los electrones *f* de dichos iones.

Por lo demás, desde el descubrimiento de este tipo de materiales ha existido una gran controversia en cuanto al estado de oxidación de los iones praseodimio(+3, +4 o mezcla).

El principal argumento usado en favor del estado de oxidación mixto es la interpretación de las medidas de susceptibilidad magnética, ya que se obtiene un momento magnético de 2.5-2.8 magnetones de Bohr (11,12,13) cuando los valores de la susceptibilidad magnética se ajustan a una ley de Curie-Weiss. Estos valores son demasiado bajos para asignarlos a Pr^{3+} y resultan ser intermedios entre los esperados para los iones libres de Pr^{3+} ($3.58\mu_B$) y Pr^{4+} ($2.54\mu_B$). Soderholm y Goodman (14) argumentaron, no obstante, que este tipo de análisis es demasiado simple para materiales tan complicados y, como es bien conocido, los momentos obtenidos a partir del ajuste a una ley tipo Curie-Weiss son, a veces, menores a los esperados para los iones libres debido a la presencia de efectos del campo del cristal. De hecho, cuando se realiza un cálculo del momento magnético del Pr^{3+} en la estructura tipo "123", teniendo en cuenta los efectos del campo del cristal(15), resulta ser de $2.83\mu_B$, valor muy similar a los obtenidos experimentalmente. Por otro lado, el momento a saturación determinado por difracción de neutrones (16,17) en el estado magnéticamente ordenado es $0.74\mu_B$. Este momento es mayor que el que podría ser esperado para un ión Pr^{3+} (estado fundamental no degenerado, debido a la baja simetría de las posiciones del ión praseodimio en la estructura tipo "123"). También resulta ser mayor del esperado para un estado doblete ($0.43\mu_B$) si se asume el desdoblamiento del campo del cristal para el estado fundamental $^2F_{5/2}$ del ión Pr^{4+} (15).

Los argumentos en favor de Pr^{3+} , son los estudios espectroscópicos, tales como fotoemisión (18), XANES (19), EELS(10) y Raman (20), que revelaron la presencia de exclusivamente Pr^{3+} . De igual forma correlaciones estructurales entre el volumen de celda y el radio iónico de los diferentes $Ba_2TRCu_3O_7$ (21), así como cálculo de distancias de enlace R-O (22) , véase figura III.2.1, apuntan hacia un estado de oxidación III para el ión praseodimio en esta estructura.

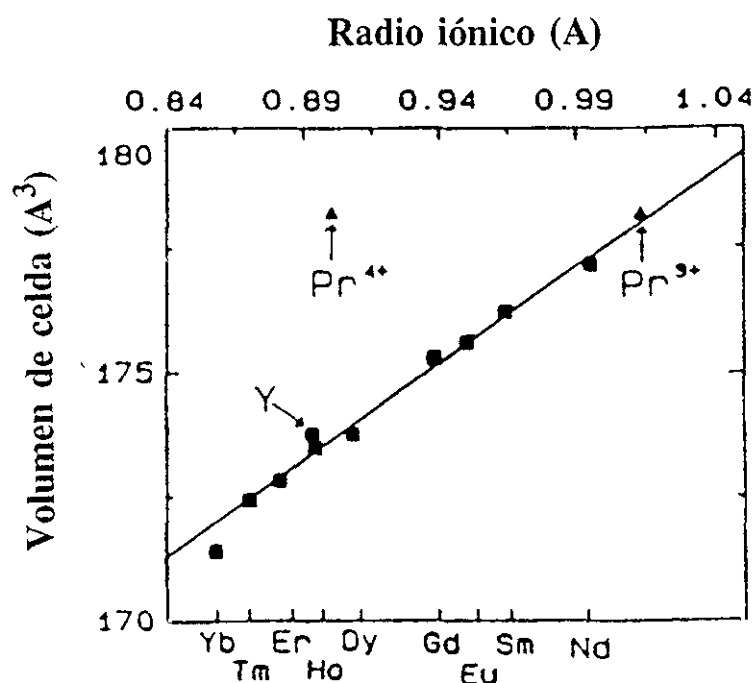


Figura III.2.1.- Correlación estructural entre el volumen de celda y el radio de los iones lantánidos que forman la estructura tipo "123".

Por otro lado, el hecho de que éste material fuera el único de la serie que presentaba simetría tetragonal, hizo pensar que la ortorrombicidad iba asociada a las propiedades superconductoras de los SCAT. Sin embargo, actualmente se conocen bastantes óxidos superconductores de alta temperatura con simetría tetragonal (23,24,25), por lo que la ortorrombicidad de la estructura no es, en sí misma, un factor determinante de dicha propiedad.

En la actualidad hay dos interpretaciones relativas a la ausencia de transición superconductor en el $Ba_2PrCu_3O_7$:

* Que el praseodimio adopta estado de oxidación mixto con un valor medio de $3.5+$ o mayor (12,13,26). En este caso, el exceso de electrones, como consecuencia de tener un estado de oxidación mayor de tres, se localizaría en los planos $\{[Cu(2)O_2]\}$, cancelando huecos en la banda de conducción y haciendo al material aislante y por lo tanto suprimiendo la transición a estado superconductor. Esto sería comparable a lo que ocurre cuando se elimina oxígeno en la estructura $Ba_2YCu_3O_7$ (27).

* Que el praseodimio sea un ión trivalente con una configuración $4f^2$ (11,15,19) y, por lo tanto, aunque no se produce cancelación o relleno de huecos (28), las interacciones entre los electrones f del Pr^{3+} y los electrones de conducción pueden ser lo bastante fuertes como para inhibir la superconductividad. De hecho, diversos hechos experimentales, tales como el ensanchamiento de los picos magnéticos en los experimentos de difusión inelástica de neutrones (17) o las altas temperaturas de orden magnético para el praseodimio (16) apuntan a una fuerte interacción entre los spines del Pr^{3+} y los electrones de conducción. Esto permitiría explicar la ausencia de propiedades superconductoras en términos de una hibridación entre los orbitales $4f$ del praseodimio y $2p$ del oxígeno provocando una localización de los huecos positivos en los planos $\{[Cu(2)O_2]\}$. Esto parece respaldado por diversas investigaciones espectroscópicas (28, 29).

A la vista de la información existente hasta la fecha, parece pues bastante probable que el praseodimio adopte el estado de oxidación III. Ello, sin embargo, no permite explicar claramente la ausencia de la superconductividad. Para intentar explicar esto, se han realizado diversos estudios de sustitución de ytrio por praseodimio en la estructura tipo "123"¹. Desgraciadamente los resultados de dicho estudio tampoco permiten dar una explicación adecuada de la ausencia de la misma.

¹Recientemente Radousky (30) ha publicado una revisión general muy completa sobre la solución sólida $Ba_2Y_{1-x}Pr_xCu_3O_7$, donde explica de forma bastante clara todos los experimentos realizados sobre dicho sistema, así como las interpretaciones relativas a la ausencia de superconductividad en el $Ba_2PrCu_3O_7$.

Estructura del $Ba_2PrCu_3O_7$

El $Ba_2PrCu_3O_7$ presenta una simetría tetragonal, G.E. $P4/mmm$, y parámetros reticulares $a=b=3.8918$ Å $c=11.648$ Å (31). Su estructura puede ser descrita a partir de la estructura $Ba_2YCu_3O_7$, que ha sido explicada en detalle en el apartado III.1.1 pág. 33. De tal forma que se trata también de una superestructura de la perovskita (1 x 1 x 3 veces ABO_3) con una posición de oxígeno sin ocupar, (0,0,0.5), y otras dos ocupadas al 50% (0,0.5,0) y (0.5,0,0), y que podría ser formulada como $[(Ba_2Pr)Cu_3O_{9.2}]$. Es decir, los iones praseodimio y bario ocupan las posiciones A, de forma ordenada y según la secuencia Ba-Pr-Ba a lo largo del eje c ; los iones cobre ocupan las posiciones B y los iones oxígeno se ordenan de tal forma que, los iones cobre situados entre los barios y el praseodimio están rodeados de cinco oxígenos formando pirámides de base cuadrada, mientras que los iones cobre situados entre los iones bario de dos celdas contiguas se coordinan pseudo-octaédricamente, ya que la ocupación de los 4 oxígenos que se encuentran a la misma altura

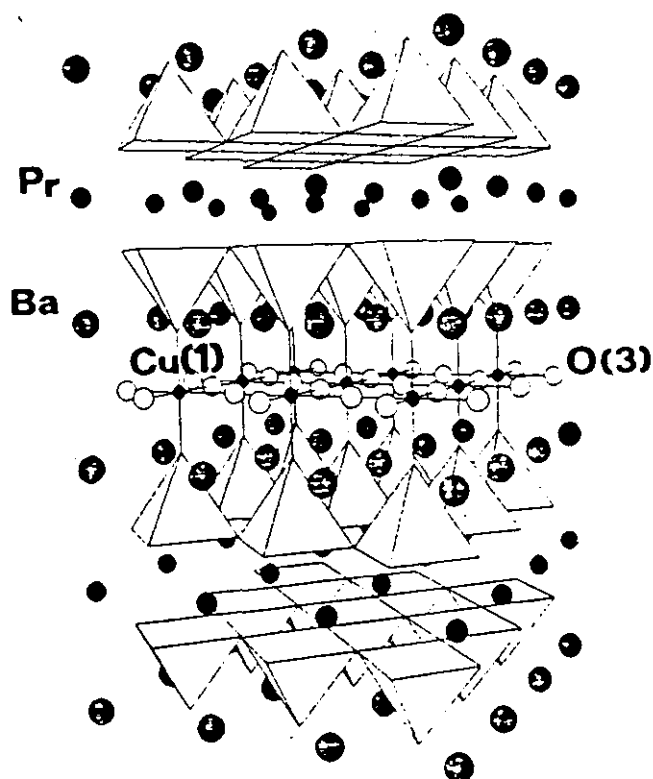


Figura III.2.2.- Representación esquemática de la estructura del $Ba_2PrCu_3O_7$. Los oxígenos en posiciones O(3) presentan una ocupación del 50 %.

que el ión cobre, y que junto con éste constituyen el plano basal de la estructura, presentan una ocupación del 50 %. En otras palabras, se trata como decíamos de una estructura similar a la del $Ba_2YCu_3O_7$ pero, a diferencia de ésta, no presenta cadenas de planos cuadrados, y las posiciones O(3), véase figura III.2.2, de las que en el "Ybacuo", dos estaban ocupadas y dos vacías, en el $Ba_2PrCu_3O_7$ presentan un factor de ocupación de 0.5.

Como el motivo de nuestro trabajo está en la reacción de este tipo de compuestos con litio analizamos, en primer lugar, si es posible la inserción del mismo. Podemos ver que, además de presentar iones susceptibles de ser reducidos, como son los iones cobres, también presenta un túnel bidimensional entre los dos planos de cobre $\{[Cu(2)-O_2]\}$, figura III.2.3-a. En la figura III.2.3-b, hemos representado las dimensiones del túnel presente en el plano de los praseodimios, considerando un modelo estrictamente iónico. Se puede observar que, geoméricamente hay espacio suficiente para que el ión litio pueda moverse en dicho túnel si no tenemos en cuenta consideraciones atractivas y repulsivas debidas a las cargas de los diferentes iones.

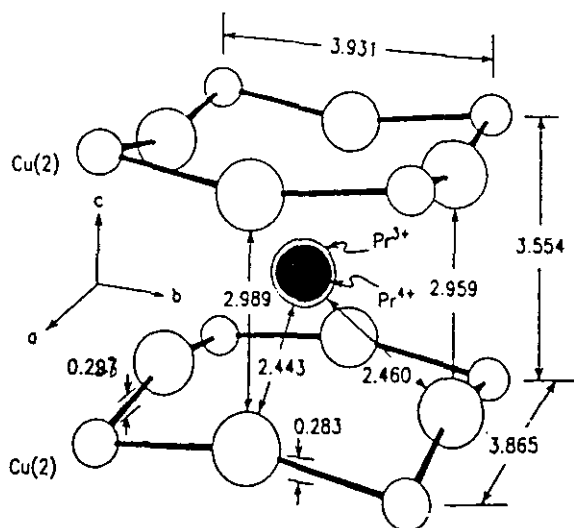


Figura III.2.3.- (a) Porción central de la celda unidad $Ba_2PrCu_3O_7$, donde se muestra el desplazamiento de los oxígenos en posición O(3) respecto a las posiciones del Cu(2). (adaptada de ref. 22). (b) Dimensiones del túnel presente en el plano de los praseodimios considerando un modelo estrictamente iónico.

En consecuencia, en principio la inserción de litio en esta estructura puede ser posible, en tanto que hay espacio suficiente para albergar al ión y, además, presenta iones capaces de captar los electrones que ceda el litio en el proceso de inserción.

III.2.2.-OBJETIVOS

En el apartado anterior se ha puesto de manifiesto el interés del material Ba₂PrCu₃O₇, en tanto que, no se conocen las causas de la no presencia de transición superconductor, así como la controversia en cuanto a su estado de oxidación. Además, en este tipo de materiales no se ha conocido hasta hace poco tiempo la existencia de la fase "124"(32), es decir, con un plano adicional de CuO, siendo además su síntesis relativamente compleja, ya que es necesario utilizar presiones altas de oxígeno. Como se ha visto en el apartado III.1, la reacción de n-BuLi con los cupratos superconductores permite obtener miembros de familias más reducidos que, además de mantener las propiedades superconductoras, presentan conductividad iónica de litio.

Por todo ello, los objetivos principales del presente capítulo son:

- Estudio del estado de oxidación del praseodimio.
- Búsqueda de nuevos materiales con planos más de un plano de cobre extra.
- Búsqueda de nuevos conductores iónicos de litio.
- Comprobar si la inserción de litio daba lugar a la aparición de superconductividad en esta fase.

III.2.3.-RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

III.2.3.1.-Síntesis de Ba₂PrCu₃O₇

La síntesis de este material se ha realizado por el método cerámico tradicional. Debido a la estabilidad del BaPrO₃, es conveniente hacer la reacción a partir de CuO, BaCO₃ y Pr₂CuO₄², tal como se esquematiza en la ecuación III.2.1, ya que en caso contrario aparecería de preferencia la fase con la estructura perovskita.



Las cantidades estequiométricas de los óxidos de partida, previamente homogeneizadas, fueron tratadas en un crisol de alúmina sinterizada a 950 °C durante 48 horas con sucesivas moliendas a lo largo de este tiempo. Para obtener el material con una estequiometría en oxígeno próxima a 7, es necesario que el proceso tenga lugar en una atmósfera moderadamente oxidante. Por ello, se hizo un tratamiento posterior en corriente de oxígeno -aproximadamente 1 atm de presión de oxígeno-, a 500 °C y se dejó enfriar lentamente en el horno sin cortar el flujo de gas, de forma análoga a la síntesis de Ba₂YCu₃O_{7-δ} con valores de δ próximos a cero.

III.2.3.2.-Reacción con n-Butil-litio.

La reacción del Ba₂PrCu₃O₇ con n-BuLi se ha realizado tal como se especifica en el apartado II.1.2, utilizando el tiempo de reacción como única variable de control de litio insertado. De esta forma hemos obtenido materiales de composición nominal "Li_xBa₂PrCu₃O₇" con valores de x comprendidos entre 0 y 0.26.

²El óxido mixto de praseodimio y cobre se ha preparado por reacción en estado sólido de Pr₆O₁₁ y CuO según la referencia 33.

El contenido en litio fue evaluado mediante una valoración yodométrica que consiste en hacer reaccionar al material litiado con una disolución de yodo en acetonitrilo según se indica en el apartado II.1.4.

Los resultados de esta valoración se muestran en la tabla III.2.1. Se puede observar que, como ocurre en el caso de la fase Ba₂YCu₃O₇, la reacción de n-BuLi con el Ba₂PrCu₃O₇ no es lineal con el tiempo y, además, la reacción alcanza menores valores de x , para el mismo tiempo, que en el compuesto isoestructural de ytrio. Parece pues, que la cinética de reducción con n-BuLi está, por alguna razón, algo menos favorecida en el caso del Ba₂PrCu₃O₇ que en el "Ybacuo". Algo similar se observa en la eliminación de oxígeno en el Ba₂YCu₃O₇ con respecto al Ba₂PrCu₃O₇ (34).

TABLA III.2.1.-Contenido en litio, y, obtenido a partir de la reacción de extracción con una disolución de yodo en acetonitrilo, en función del tiempo de reacción,

Li/Pr	t (horas)
0	0
0.12	312
0.21	408
0.26	432

Con el fin de comprobar que la disolución de yodo en acetonitrilo, con la que se extrae el litio, no reacciona con el material de partida, se hizo reaccionar a éste con dicha disolución, no observándose ningún indicio de reacción. De esta forma nos aseguramos que, la cantidad de yodo que ha reaccionado con los materiales litiados no es mayor que la cantidad de litio insertado en el Ba₂PrCu₃O₇. En realidad, análisis realizados por espectroscopía de emisión por plasma indican que, las muestras tratadas con yodo siguen manteniendo una cierta cantidad de litio que oscila en estos casos entre el 0.5 y 1%.

III.2.3.3.-Caracterización estructural

III.2.3.3.a.-Difracción de rayos-X

El diagrama de difracción de rayos-X de la muestra Ba₂PrCu₃O₇ (Figura III.2.4) refleja la alta cristalinidad del material, así como la presencia de la reflexión más intensa, $d_{002}=3.086$, de la perovskita distorsionada BaPrO₃ de simetría ortorrómbica, G.E. *Pnma*, y parámetros reticulares $a= 6.173$ A, $b= 6.266$ A y $c= 8.7426$ A que, como se comento en la introducción, presenta una gran estabilidad.

Los parámetros reticulares de las diferentes muestras fueron evaluados a partir de un ajuste del perfil del difractograma mediante el método de Rietveld (35), usando el programa Fullprof (36). Dicho ajuste nos permitió conocer, además de los parámetros de la celda unidad, la simetría de las muestras, tetragonal G.E. *P4/mmm* en todas ellas (tabla III.2.II).

Tabla III.2.II. Parámetros reticulares de las diferentes muestras litiadas y deslitiadas obtenidos mediante el ajuste del perfil de los diagramas de difracción.

Li/Pr	Muestras litiadas			Muestras deslitiadas		
	a=b (A)	c (A)	V (A ³)	a=b (A)	c (A)	V (A ³)
0	3.9076(3)	11.8335(9)	180.69(4)	-----	-----	-----
0.12	3.9090(3)	11.833(1)	180.81(4)	3.9089(2)	11.8366(6)	180.86(3)
0.21	3.9061(2)	11.8334(9)	180.55(3)	3.9107(1)	11.8386(5)	181.05(2)
0.26*	3.9049(2)	12.006(6)	183.1(1)	3.9182(7)	11.698(3)	179.7(1)

(*) Ajuste correspondiente a la fase "123". Los parámetros de la fase "124" aparecen en el texto.

Lo primero que llama la atención del resultado del ajuste es el valor tan elevado de los parámetros reticulares de la muestra sin litiar, cosa no habitual en la síntesis de estos materiales a presión ambiente. Esto indica que este material presenta un alto contenido en oxígeno.

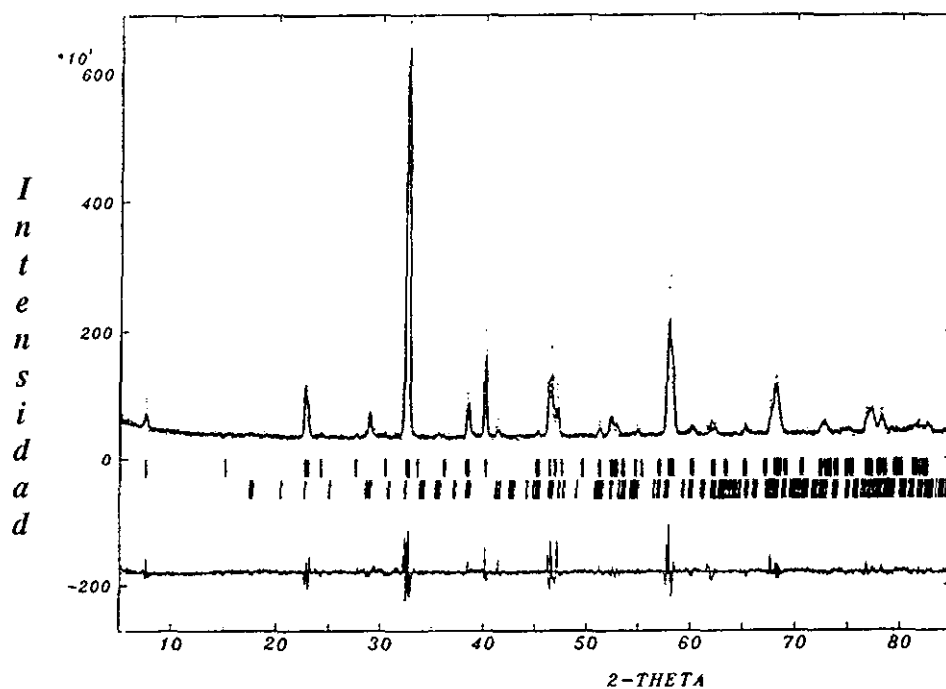


Figura III.2.4.- Diagrama de difracción de rayos-X correspondiente a la muestra $Ba_2PrCu_3O_7$. Se puede apreciar los máximos más intensos de la perovskita $BaPrO_3$.

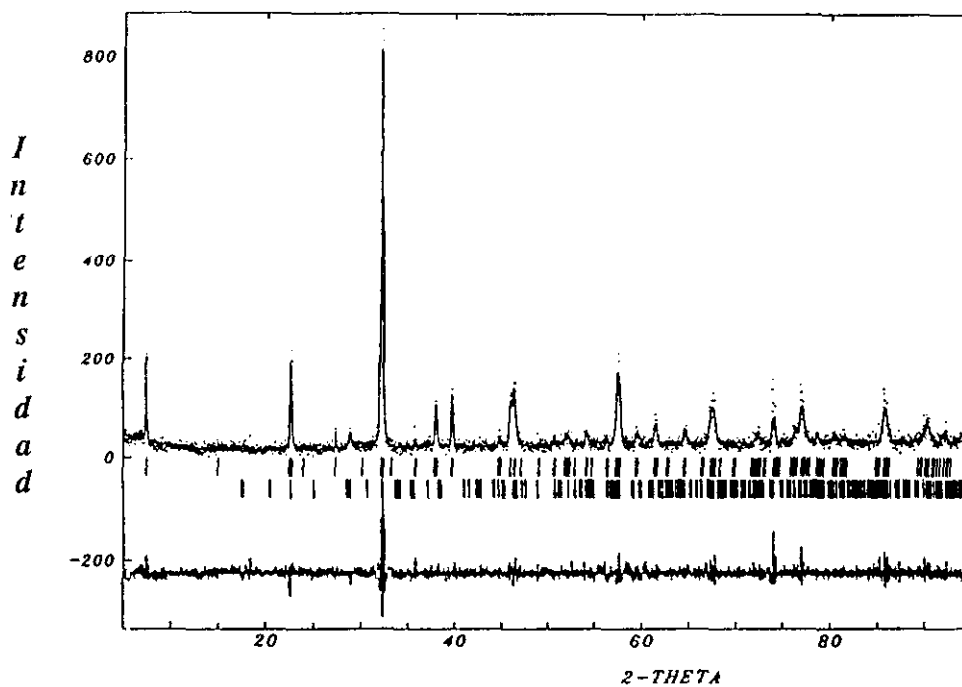


Figura III.2.5.-Diagrama de difracción de rayos-X correspondiente a una muestra " $Li_{0.12}Ba_2PrCu_3O_7$ ",

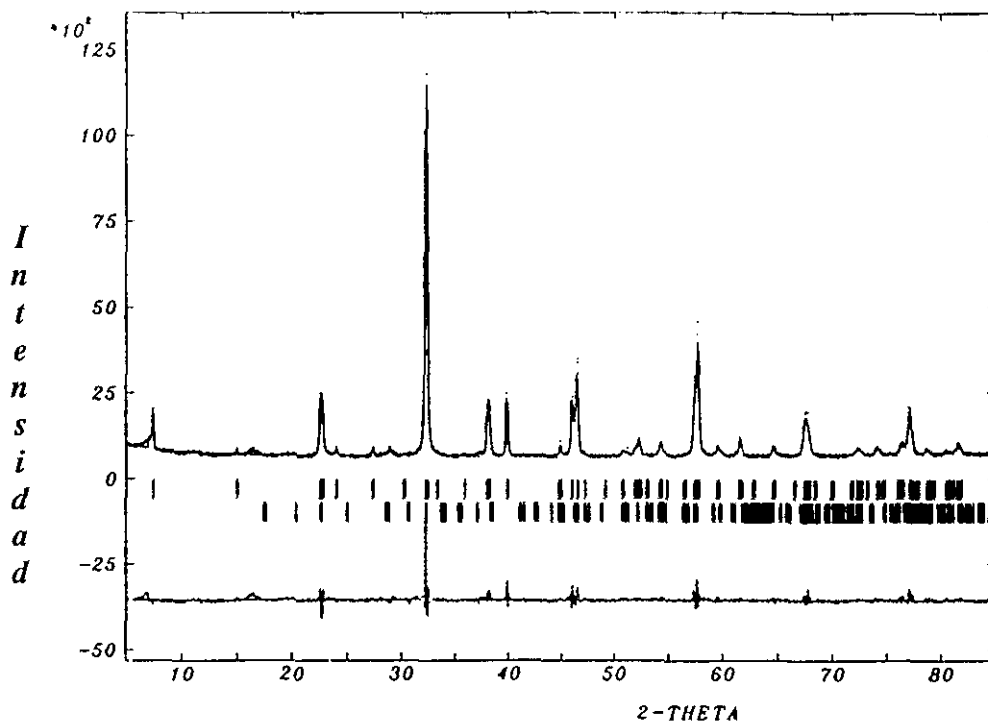


Figura III.2.6.- Diagrama de difracción de rayos-X correspondiente a una muestra " $Li_{0.21}Ba_2PrCu_3O_7$ ".

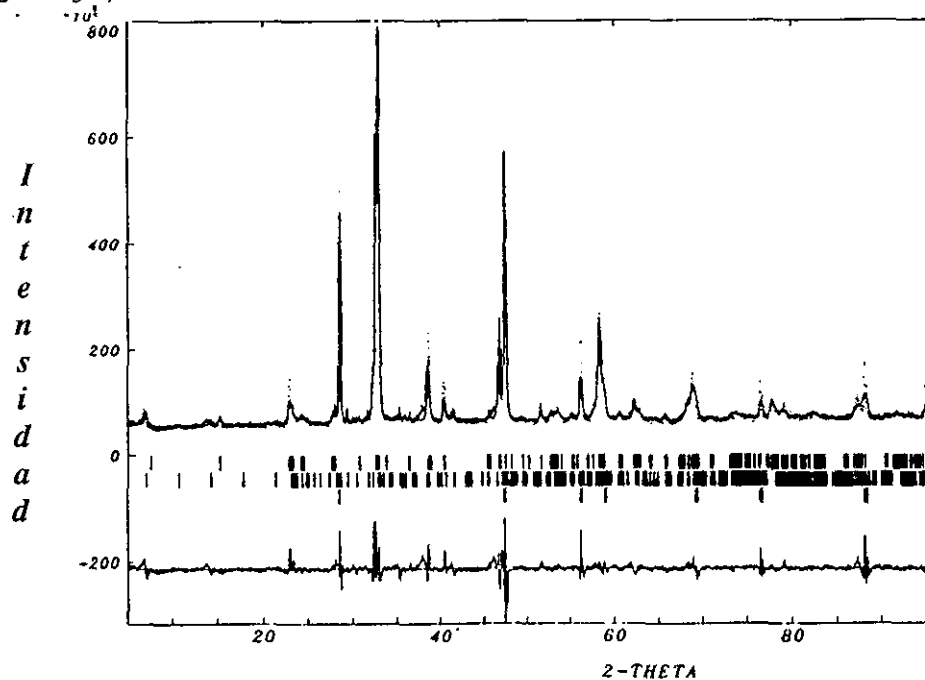


Figura III.2.7.- Diagrama de difracción de rayos-X correspondiente a una muestra " $Li_{0.26}Ba_2PrCu_3O_7$ ". Se observa la aparición de los máximos de difracción extra correspondientes a una nueva fase. También se detecta las reflexiones más intensas del $BaPrO_3$, que aparecen marcadas con (*).

En relación con los materiales litiados, cuyos diagramas de difracción se recogen en las figuras III.2.5 a III.2.7, observamos dos comportamientos diferentes en función del contenido en litio.

Para bajos contenidos en litio, (Li/Pr)=0.26, los diagramas de difracción prácticamente no se modifican en relación con los de la muestra sin litiar -véase figura III.2.5 y III.2.6. Es decir, no aparece ninguna modificación estructural por difracción de rayos-X.

Sin embargo, para mayores contenidos en litio, (Li/Pr) > 0.26, se observa un aumento en el fondo del difractograma, así como un ensanchamiento de los máximos de difracción (Figura III.2.7). Esto puede ser interpretado bien como una pérdida de la cristalinidad del material, debido fundamentalmente a que se trata de una reacción líquido-sólido, bien como una disminución del tamaño de grano -como consecuencia de haber estado sometido el material a una agitación continua-, o bien a ambas cosas a la vez. También se observa un ligero aumento en el volumen de la celda unidad provocado fundamentalmente por el incremento del eje *c*. Además, aparece al menos una reflexión relativamente ancha a bajos ángulos que, corresponde a un espaciado de $d \approx 13.1$ Å, distancia ligeramente menor a la obtenida cuando se realiza la reacción de *n*-BuLi con el Ba₂YCu₃O₇ donde aparecía la fase "124" (apartado III.1.3.2, pág. 50).

En los últimos años, se han realizado sustituciones de ytrio por praseodimio en la estructura tipo "124", requiriendo altas presiones parciales de oxígeno, 33 atm (37); los compuestos de fórmula Ba₂Pr_{*x*}Y_{1-*x*}Cu₄O₈ en el intervalo de 0 < *x* < 0.6 así obtenidos, presentan siempre pequeñas cantidades de BaCuO₂ como impureza. Cuando se intentaba preparar la composición con *x*=1, se obtenía una mezcla de PrBaO₃, CuO y BaCuO₂, pero no la fase "124". Recientemente empleando la técnica de sol-gel se ha obtenido una solubilización del praseodimio en las posiciones del ytrio de la estructura "124" de hasta un 80% (32). La simetría de dicha solución sólida es ortorrómbica, G.E. *Ammm*, y los parámetros reticulares, muy próximos a los de la fase Ba₂YCu₄O₈, van aumentando con el contenido en Pr, figura III.2.8; lo que está en concordancia con la existencia de Pr³⁺, ya que el radio iónico (*r*=1.14 Å) es mayor que el del Pr⁴⁺ (*r*=0.99 Å) y que el del Y³⁺ (*r*=1.015 Å).

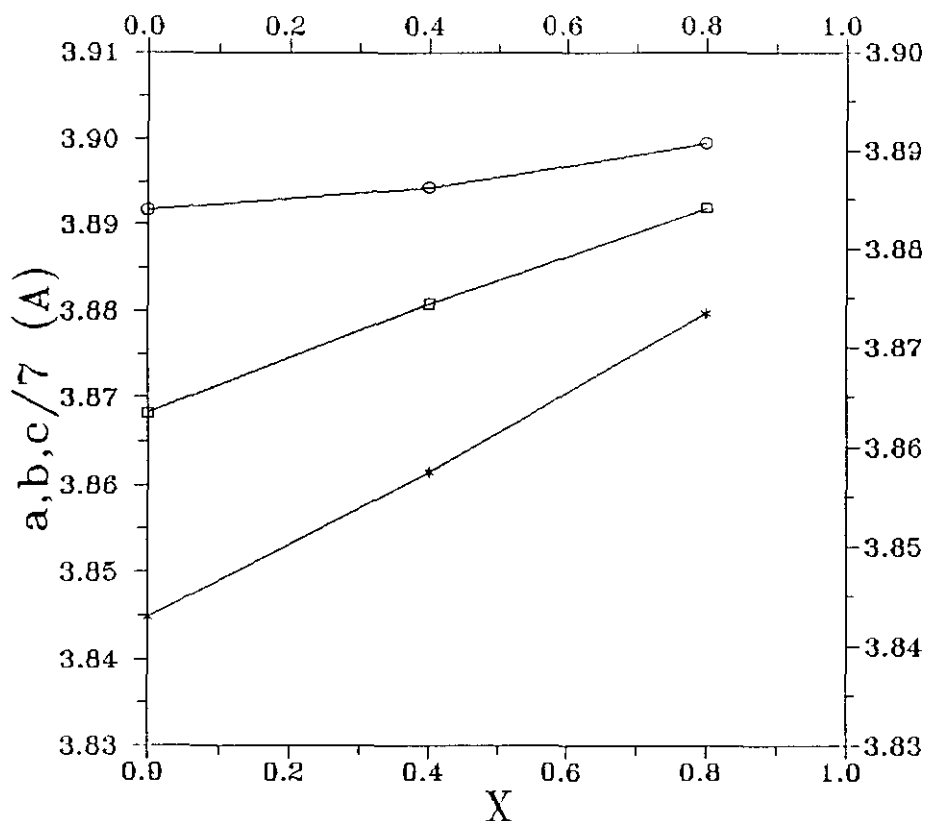


Figura III.2.8.- Variación de los parámetros en la solución sólida $Ba_2Pr_xY_{1-x}Cu_4O_8$; tomado de la referencia 32.

Por otro lado, estudios por difracción de neutrones (32) muestran que la distancia media Y(Pr)-O es más corta que la esperada si se considera un modelo puramente iónico donde el praseodimio estuviera en estado de oxidación 3+ y el oxígeno como O^{2-} . Para poder interpretar ésto asumiendo que el estado de oxidación del praseodimio es III, es necesario admitir, al igual que en el caso de la fase "123" de praseodimio, que existe una participación importante de enlace covalente como consecuencia de un solapamiento entre los orbitales $2p$ del oxígeno y $4f$ del praseodimio.

Teniendo en cuenta la existencia de la solución sólida $Ba_2Pr_xY_{1-x}Cu_4O_8$ en el intervalo de composición $0 \leq x \leq 0.8$, y que la reacción de *n*-BuLi con la fase "123" de ytrio daba lugar a la fase "124", realizamos el ajuste del perfil del difractograma de rayos-X

considerando los parámetros reticulares obtenidos para el contenido más alto en Pr de dicha solución sólida, que fueron : $a=3.8797$ Å, $b= 3.8919$ Å $c=27.296$ Å (G.E. *Ammm*).

Del ajuste de dicho difractograma se observa que, el parámetro c es similar al de la fase "124" de ytrio, mientras que el a y b , son iguales entre sí y con el mismo valor que el del Ba₂PrCu₃O₇. Por otro lado no se observan en los diagramas de difracción las reflexiones que contienen índices de Miller con h y k distinto de cero, lo que indica que el programa de ajuste considera las reflexiones correspondiente a dichos índices de la fase tipo "123", no pudiendo obtener los parámetros reales de la fase Ba₂PrCu₄O₈.

Se observa también que las reflexiones de la perovskita BaPrO₃ experimentan un aumento de intensidad relativo después de la reacción, lo que estaría de acuerdo con el incremento de la proporción de dicha fase frente al Ba₂PrCu₃O₇. Esto parece apuntar a una descomposición de la muestra como consecuencia de la reacción, al igual que ocurría en el "Ybacuo". Sin embargo, en este caso, los productos de descomposición son diferentes, ya que no se ha observado el BaPr₂CuO₅³, lo que indicaría que el mecanismo de reducción es distinto.

En relación con las muestras deslitiadas, no observamos en los diagramas de difracción de rayos-X, figura III.2.9, ninguna variación apreciable respecto a los de las muestras litiadas. De tal forma que, la muestra en la que aparecían reflexiones extras, y que eran asignadas a la estructura tipo "124", sigue manteniendo dichas reflexiones. Parece pues indicar que, la reacción del Ba₂PrCu₃O₇ con *n*-BuLi no es reversible en cuanto a la estructura se refiere, ya que las modificaciones estructurales provocadas por dicho agente reductor permanecen. Sin embargo, merece la pena resaltar que la reacción con yodo ocurre, mientras que dicha reacción no es posible en las muestras que no han sido tratadas con *n*-BuLi, lo que significa que parte del litio se introduce de manera reversible.

³Actualmente se tiene conocimiento de la existencia de los compuestos TR₂BaCuO₅, donde TR representa a cualquier lantánido, excepto Ce, Pr, Pm y Tb (38)

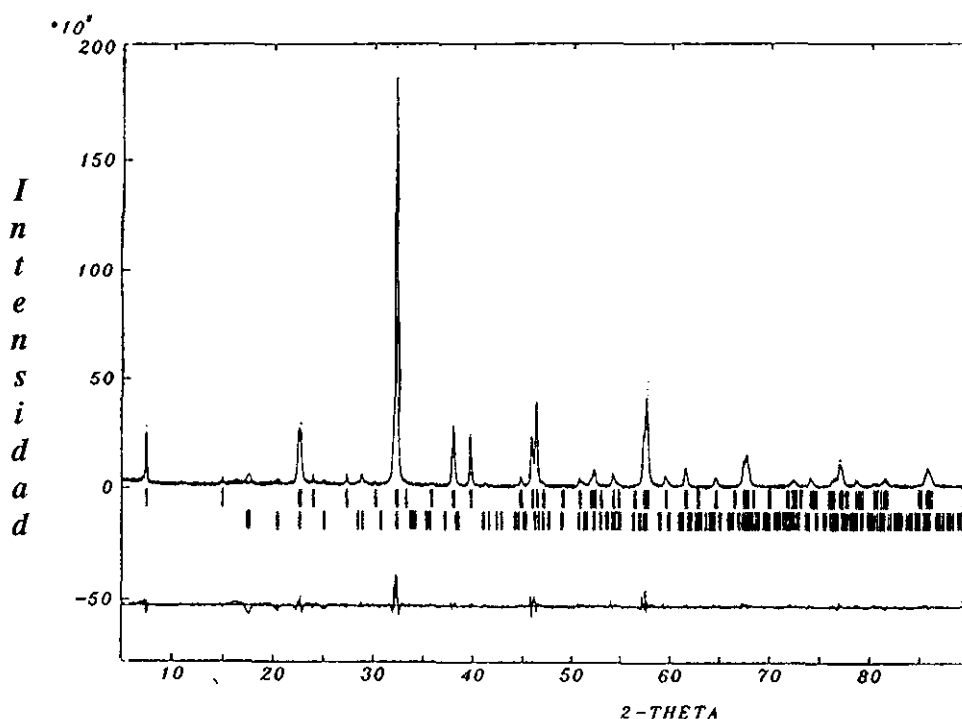


Figura III.2.9.- Diagrama de difracción de rayos-X de una muestra deslitiada.

Los parámetros reticulares obtenidos del ajuste del perfil de los difractogramas correspondientes a las muestras deslitiadas aparecen reflejados en la tabla III.2.I. Se puede observar que, los parámetros de las muestras deslitiadas correspondientes a los productos que originalmente presentaban una razón $Li/Pr < 0.26$, prácticamente no se modifican en relación a las correspondientes muestras litiadas y de partida. Sin embargo, para contenidos en litio mayores, se observa una cierta disminución del parámetro c , hasta el punto que es algo más corto que el de la muestra inicial, esto es, antes de reaccionar con *n*-BuLi. De forma análoga, el eje corto experimenta un ligero aumento al tratar la muestra con la disolución de yodo. Dichas variaciones se producen también en el volumen de la celda unidad, donde se observa como la muestra se expande después del proceso de litiación, mientras que experimenta una compresión después de la reacción de oxidación. Sin embargo,

hay que tener en cuenta que, por la propia naturaleza de esta muestra altamente litiada y dado que, como se verá más adelante, se trata en realidad de intercrecimientos de las fases "123" y "124" -ésta última en forma de defectos más o menos abundantes según los cristales-, es bastante complicado ajustar los datos de difracción por el método de polvo.

Vemos pues que, en la reacción de n-BuLi con el compuesto Ba₂PrCu₃O₇, para tiempos de reacción cortos, los parámetros reticulares prácticamente no se modifican, mientras que para contenidos mayores a 0.26 moles de litio por fórmula, se produce una reducción-descomposición dando lugar a Ba₂PrCu₄O₈ y BaPrO₃, como principales productos de la reacción; no se descarta la presencia de otros productos, que puedan aparecer en proporciones muy pequeñas o que sean amorfos, no detectables por difracción de rayos-X. Por otro lado, la fase tipo "123" experimenta un ligero aumento de volumen, para posteriormente disminuir cuando se realiza la reacción de reoxidación con la disolución de yodo.

III.2.3.3.b.-Difracción de electrones y microscopía electrónica de transmisión de media resolución.

Con objeto de comprobar si el proceso de inserción en este material se produce de forma análoga al de Ba₂YCu₃O₇ hemos llevado a cabo un estudio de la microestructura de los materiales litiados por difracción de electrones y microscopía electrónica de transmisión.

La figura III.2.10-a presenta un diagrama de difracción de electrones de una muestra litiada "Li_{0.26}Ba₂PrCu₃O₇" correspondiente a un eje de zona [0 2 -1]. Podemos observar un arqueamiento de los máximos de difracción a medida que nos alejamos del origen. Esto puede ser debido a una cierta falta de cristalinidad de la muestra, lo que efectivamente aparece en la correspondiente micrografía electrónica (fig. III.2.10-b). El origen de este desorden, puede ser debido a la presencia de cristales con orientaciones muy próximas pero ligeramente diferentes.

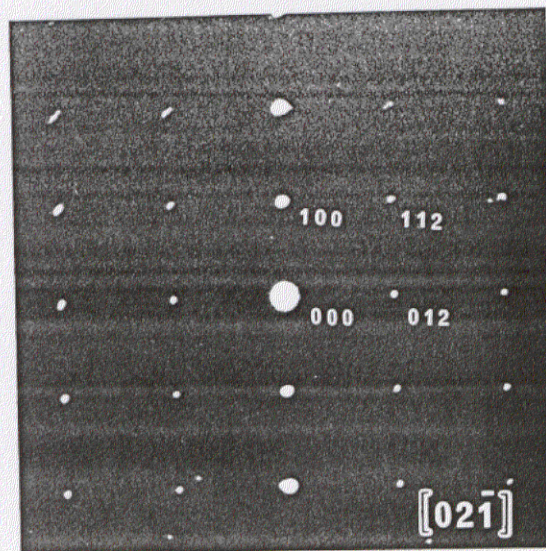


Figura III.2.10-a.- Diagrama de difracción de electrones de la muestra " $\text{Li}_{0.26}\text{Ba}_2\text{PrCu}_3\text{O}_7$ " a lo largo del eje de zona $[0\ 2\ -1]$ donde se observa un arqueamiento de los máximos de difracción.

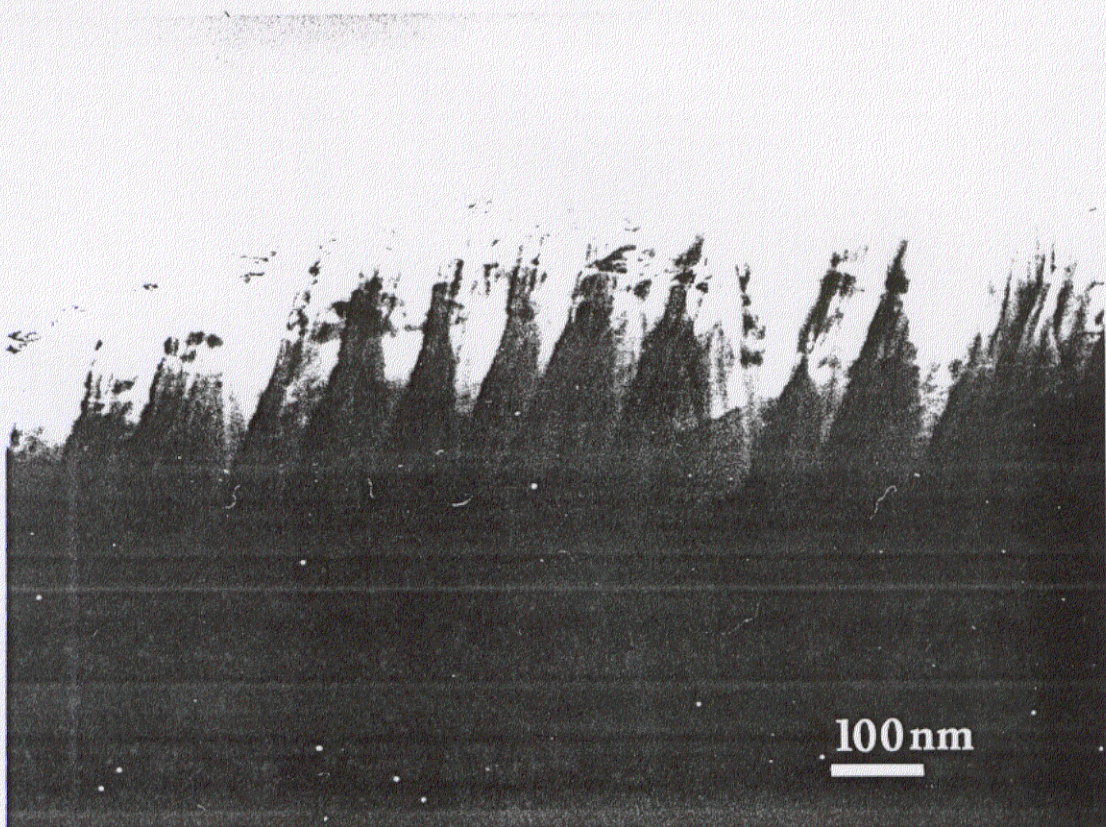


Figura III.2.10-b.- Micrografía electrónica correspondiente al diagrama anterior, donde se observa la presencia de desorden.

Con objeto de compararlo con las muestras litiadas de ytrio, y dado que esta orientación no era la más adecuada, ya que no contiene al eje c^* -y los defectos extensos que presentaban las muestras litiadas de ytrio son perpendiculares al eje c -, es necesario girar el cristal hasta orientarlo en un plano que lo presente. En la figura III.2.11-a se recogen los diagramas de difracción de electrones, de ejes de zona [100] ó [010] -al tratarse de una muestra tetragonal- y [-110] respectivamente. Puede observarse en ambos la presencia de un alargamiento en los máximos de difracción a lo largo del eje c^* , indicativo de la presencia de desorden en el cristal. La micrografía electrónica correspondiente al diagrama de difracción de electrones en éste último eje de zona, [-110], figura III.2.12, muestra la presencia de defectos extensos perpendiculares al eje c real, aparentemente análogos a los observados en las muestras de ytrio litiadas. Se puede apreciar también, cómo la mayoría de los defectos, son paralelos entre sí y forman un ángulo de aproximadamente 45° con la arista del cristal. Estos defectos están caracterizados por presentar una banda blanca limitada por dos líneas oscuras. En el borde del cristal es posible distinguir entre ellas franjas correspondientes a los planos (001) ($d \approx 11.8$ Å) de la estructura "123" a los que esos defectos son paralelos, lo que indica que son perpendiculares al eje c .

Por otra parte, se observa una mancha difusa triangular que debe corresponder a otro defecto tipo paredes de dominio, falta de apilamiento, frontera de antifase, paredes de macla, etc. y que, por encontrarse inclinado con relación al haz electrónico, da lugar a esa estructura de contraste de líneas claras y oscuras producido por el mecanismo denominado contraste de difracción (39).

A mayores aumentos, se observa que muchos de los defectos perpendiculares al eje c no son continuos a lo ancho del cristal, sino que presentan una longitud relativamente mayor y variable desde el extremo del cristal hacia su interior, lo que nos hace pensar que crecen desde el exterior hacia el centro del mismo. Este fenómeno se observa claramente en la figura III.2.14 donde, por otra parte, se distinguen en bastantes zonas las franjas correspondientes a los planos (110), aunque la calidad de la imagen no nos permite observar la estructura. No obstante, se aprecia la presencia de un contraste alternado, moteado, a lo largo de la estructura, de los defectos extensos perpendiculares al eje c .

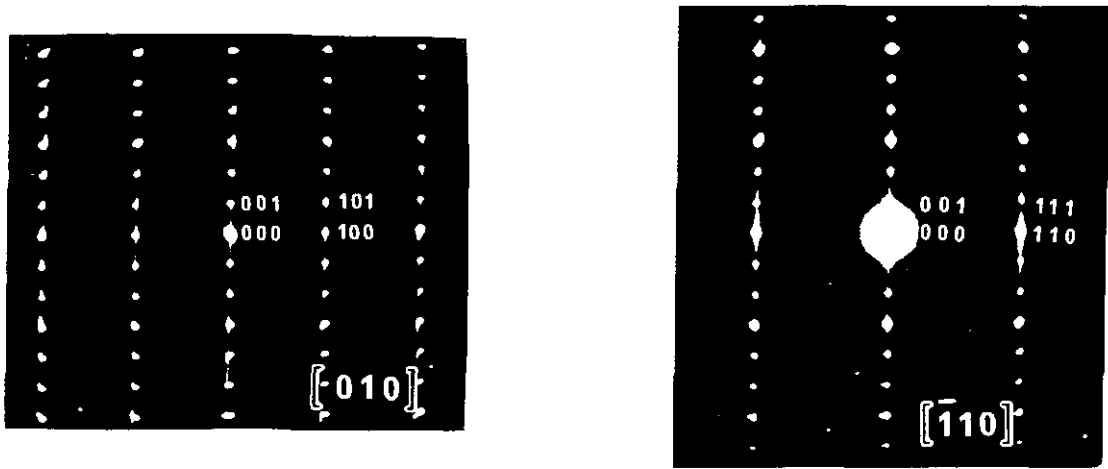


Figura III.2.11-a.- Diagramas de difracción de electrones durante el giro del cristal en el microscopio, desde el $[0\ 2\ -1]$, figura III.2.10-a, al $[-1\ 1\ 0]$.

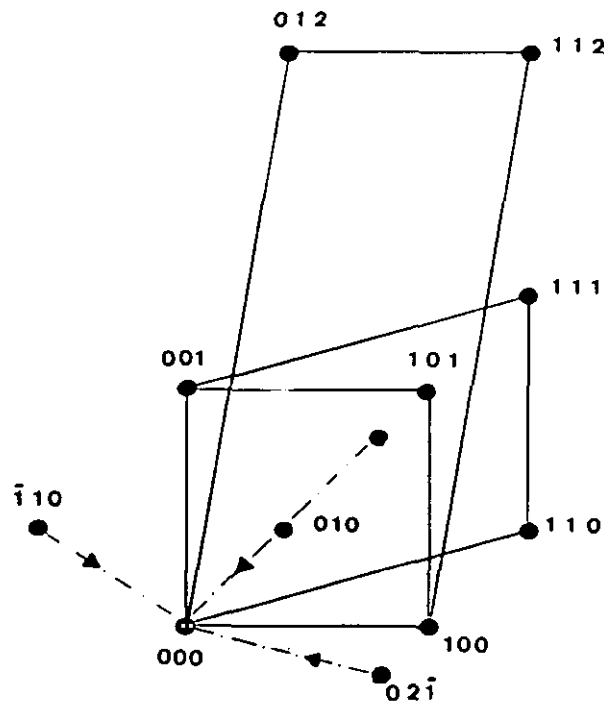


Figura III.2.11-b.- Representación de los diagramas de difracción de electrones en la red recíproca tomados durante la rotación del cristal.



Figura III.2.12.- Micrografía mostrando defectos extensos perpendiculares al eje c ,. Se observa el contraste interferencial debido a defectos tipo paredes de macla, fronteras de antifase, etc.



Fig. III.2.13.- Micrografía electrónica a 550.000 aumentos, eje de zona $[-1\ 1\ 0]$ donde se observa como los defectos presentan longitudes variables, y en consecuencia el mayor número de ellos se encuentra en la superficie del cristal.

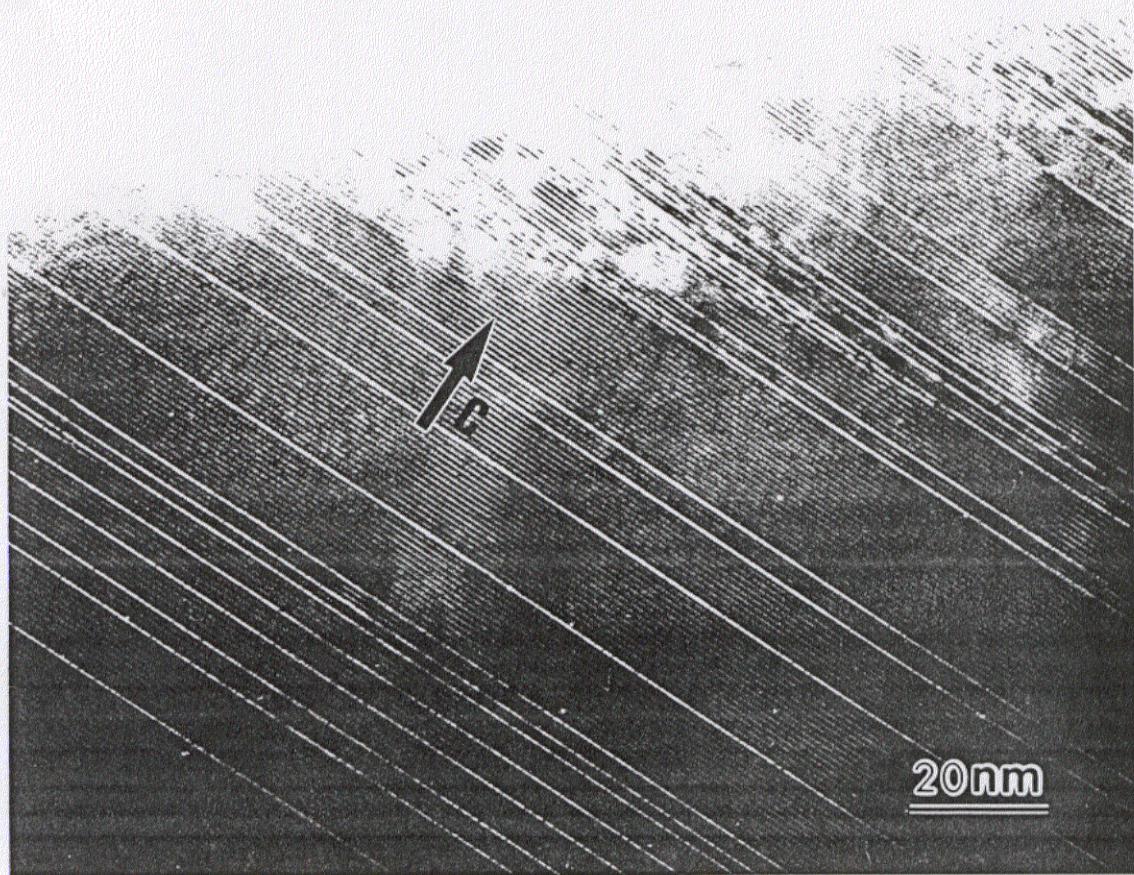


Figura III.2.14.-Micrografía electrónica a mayores aumentos de una sección de la micrografía anterior, donde se distinguen los planos $[1\ 1\ 0]$ de la fase tipo "123", que alternan con franjas blancas.

Independientemente de la estructura de estos defectos -véase en el siguiente apartado- parece evidente que la reacción es muy heterogénea produciéndose en algunos cristales regiones con defectos alternando con otras libres de ellos, Figura III.2.15-a, mientras que, en otros, la zona sin atacar es mucho más grande, Figura III.2.15-b.

Hay que resaltar que en comparación con las muestras de ytrio litiadas, estas muestras se degradan mucho menos con el haz. En todo caso está presente una delgada capa amorfa en el borde del cristal donde se encuentran las regiones atacadas, es decir, donde aparecen los defectos extensos.

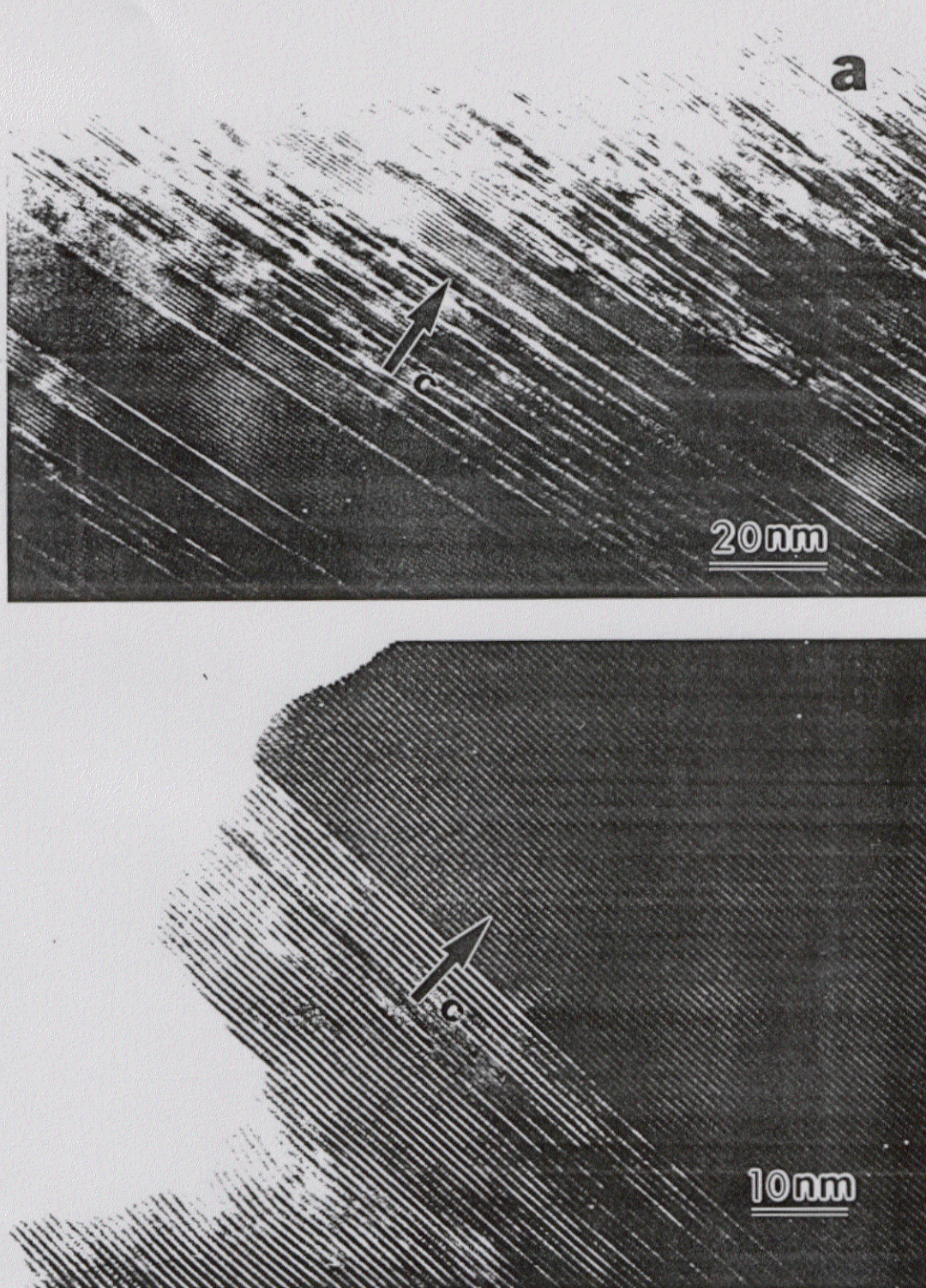


Figura III.2.15.- Micrografías electrónicas del material $\text{Li}_{0.26}\text{Ba}_2\text{PrCu}_3\text{O}_7$, donde se observa la heterogeneidad del cristal. En la (a) se observa que los defectos están alternando con las regiones ordenadas del cristal, mientras que la (b) se observan dos zonas, una ordenada y otra muy desordenada, donde se observan las franjas moteadas.

III.2.3.3.c.-Microscopía electrónica de alta resolución.

Debido a que la microscopía electrónica de media resolución no permitía observar la estructura a nivel atómico de los defectos, se emprendió un estudio por microscopía electrónica de alta resolución mediante un microscopio electrónico JEOL 4000 EX cuya resolución teórica es de 1.7 Å, como se ha explicado en el apartado de parte experimental.

En la figura III.2.16 se presenta una imagen de alta resolución a 1,7 millones de aumentos de un cristal correspondiente a una muestra de composición formal " $Li_{0.26}Ba_2PrCu_3O_7$ ". Se observan dos regiones bien diferenciadas; en la zona A se observa como el cristal está bien ordenado, llegándose a distinguir la secuencia Ba-Pr-Ba (puntos negros) característico de la fase $Ba_2PrCu_3O_7$ mientras que en la zona B se observa una región muy desordenada del cristal, donde ahora las distancias interplanares son cercanas a 13.5 Å. La figura III.2.17-a muestra una amplia zona ($165 \times 265 \text{ Å}^2$) de $Ba_2PrCu_3O_7$ (zona ampliada de la zona de la figura III.2.16) bien ordenada y que, con la excepción de la parte superior izquierda, no parece haber sido dañada por el litio. A mayores aumentos, Figura III.2.17-b, se observa claramente los bloques Ba-Pr-Ba a lo largo del eje *c*, reflejada por puntos negros intensos, que están bien ordenados y separados entre sí por una hilera de átomos de cobre, puntos grises, que están desplazados $1/2[1,0,0]$ ó $1/2[0,1,0]$ en relación con los bloques Ba-Pr-Ba. Ello constituye la celda unidad característica de este material, como se describió anteriormente.

La figura III.2.18-a, por el contrario, muestra otra región del mismo cristal en la que se aprecia un elevado grado de desorden, así como una ligera "amorfización" en las proximidades de la arista del cristal, especialmente en la parte superior. A pesar de dicho desorden, es fácilmente discernible cómo, ahora, muchos de los bloques Ba-Y-Ba están separados, no por una, sino por dos hileras de átomos de cobre paralelas al haz.

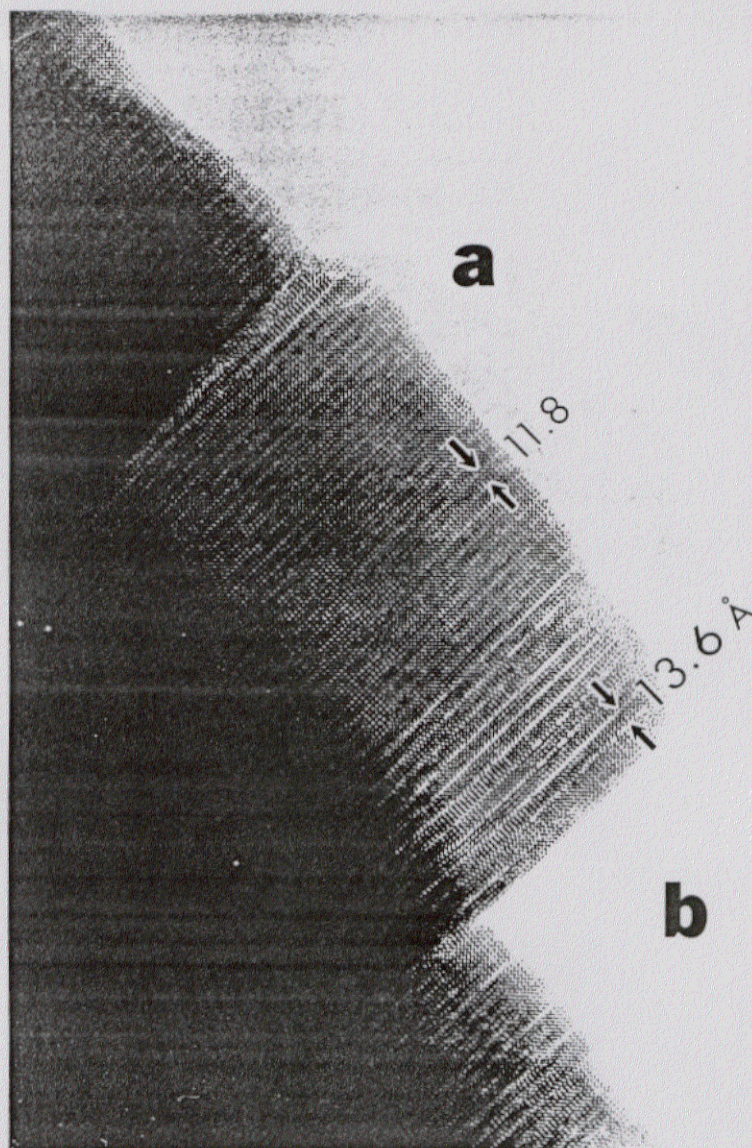


Figura III.2.16.- Micrografía electrónica de alta resolución de una muestra $\text{Li}_{0.26}\text{Ba}_2\text{PrCu}_3\text{O}_7$. En la zona A se muestra la estructura tipo "123" ordenada con $d_{[001]} \approx 11.8$ Å mientras que la zona B muestra unos espaciados cercanos a 13.6 Å.

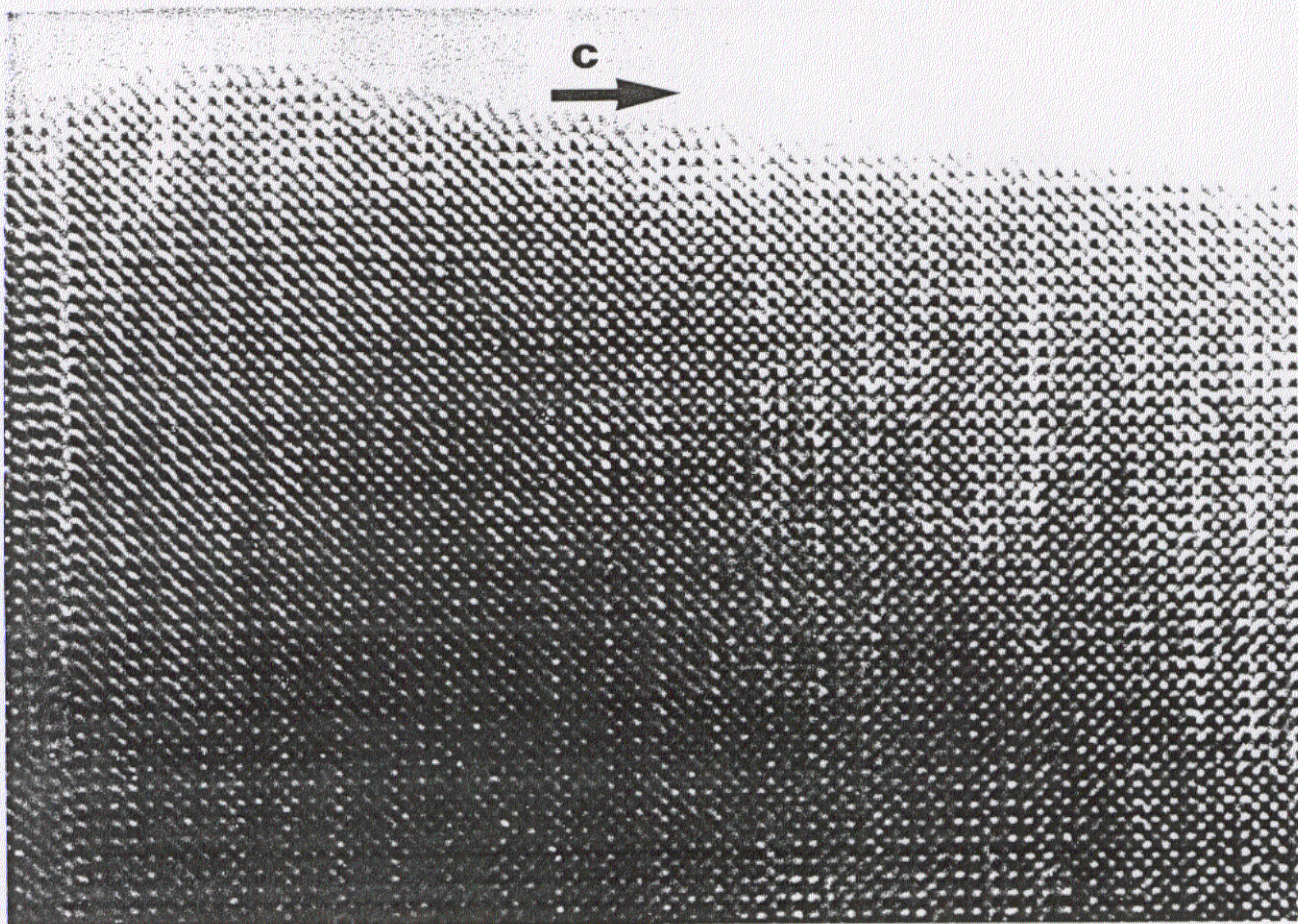


Figura III.2.17-a.- Imagen de alta resolución, a 6.4 millones de aumentos, donde se observa la secuencia Ba-Pr-Ba (puntos negros) a lo largo del eje *c*, característico de la estructura Ba₂PrCu₃O₇.

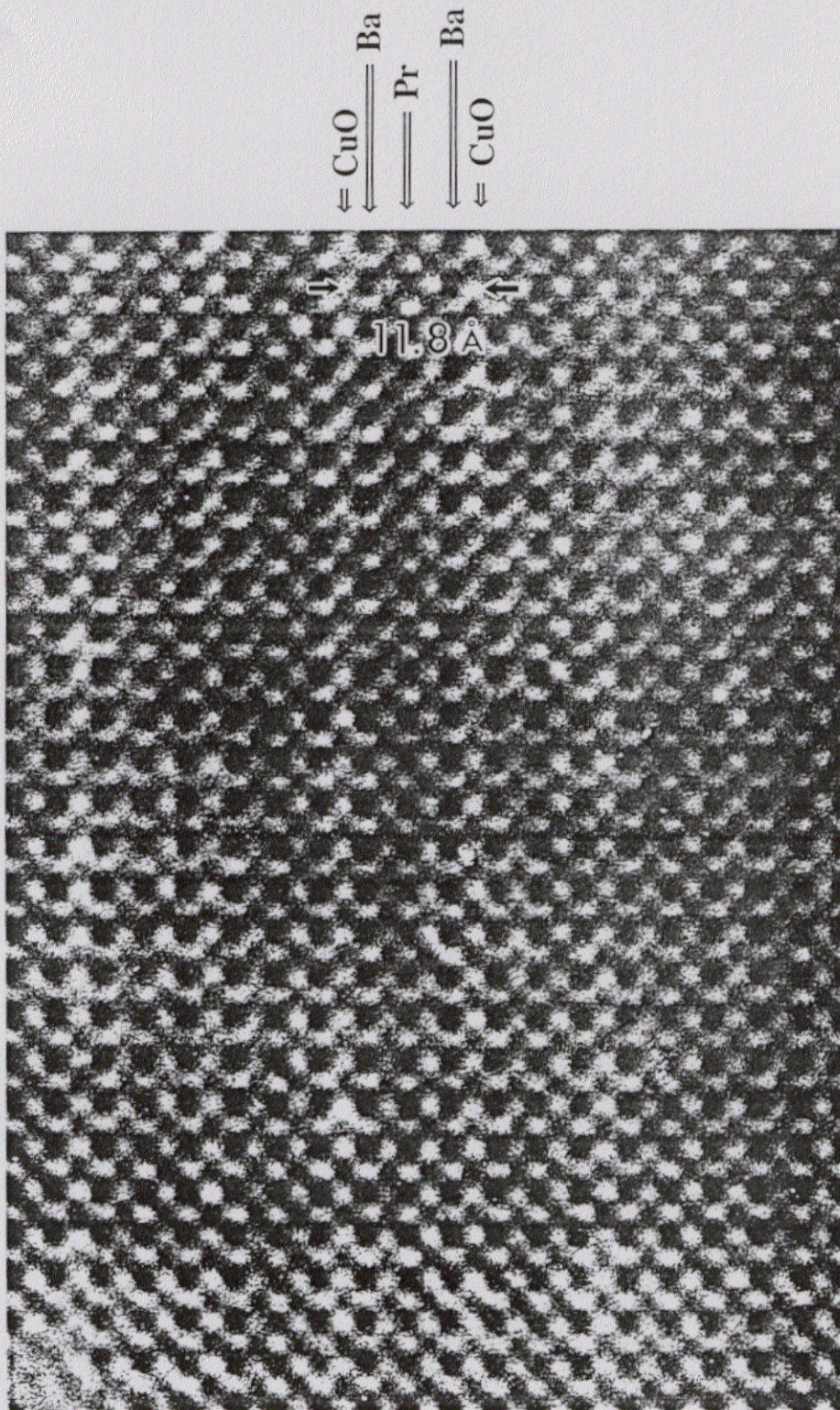


Figura III.2.17-b.-Micrografía electrónica a 18,4 millones de aumentos donde se aprecia que los bloques Ba-Pr-Ba están separados por una hilera de planos de CuO. Los puntos grises corresponden a los átomos de Cu y los blancos a los oxígenos.

Se puede observar como en diferentes regiones del cristal se presentan distintas composiciones y estructuras:

*En la región A, donde predomina el orden del cristal, aparece la fase Ba₂PrCu₃O₇.

*En la zona B, las columnas de átomos de bario están desplazadas 1/2(010) y entre ellos se observan de dos columnas de cobre, evidencia inequívoca de la presencia de la fase Ba₂PrCu₄O₈. Situándose más a la derecha del cristal, está aún más desordenado, pero en todo él predomina la fase "124". Cabe precisar, sin embargo, que la disposición de la doble cadena presenta dos formas distintas en diferentes regiones del cristal. Esto es aún más claramente visible en la figura III.2.19, y ello equivale a tener en el mismo cristal las dos orientaciones (010) y (100) de la fase "124", esto es, se trata de una macla. En relación con esto, y aún no teniendo todavía resuelto el mecanismo de la reacción de "multiplicación de cadenas" provocada por el n-BuLi:



donde (*) representa a los productos de descomposición entre los que hemos detectado BaPrO₃.

Parece claro que la formación de la "doble cadena" ocurre por intercalación de un plano de Cu-O tanto en la dirección (010) como en la (100) lo que da lugar a la macla. Aunque esto ocurre también en el caso de la fase "123" donde la tierra rara es el ytrio, pensamos que en el caso del Ba₂PrCu₃O₇ debe estar más facilitado, ya que la fase original, es tetragonal y la distribución de oxígenos es homogénea, ocupación 0.5, en el plano basal de la estructura.

Así mismo, a la vista de esta imagen parece bastante evidente, y viene a confirmar los datos de difracción de neutrones (32), que la estructura del Ba₂PrCu₄O₈ es tal como se muestra en la figura III.2.18-b, y en consecuencia es esencialmente idéntica a la Ba₂YCu₄O₈.

*En la interfase de la zona A y la B de la figura III.2.18-a, se puede distinguir la fase "247", que aunque hasta ahora no se conoce como fase pura, a nivel microestructural puede ser identificada, al igual que en los compuestos de ytrio, como media celda unidad "124" y una celda unidad "123".

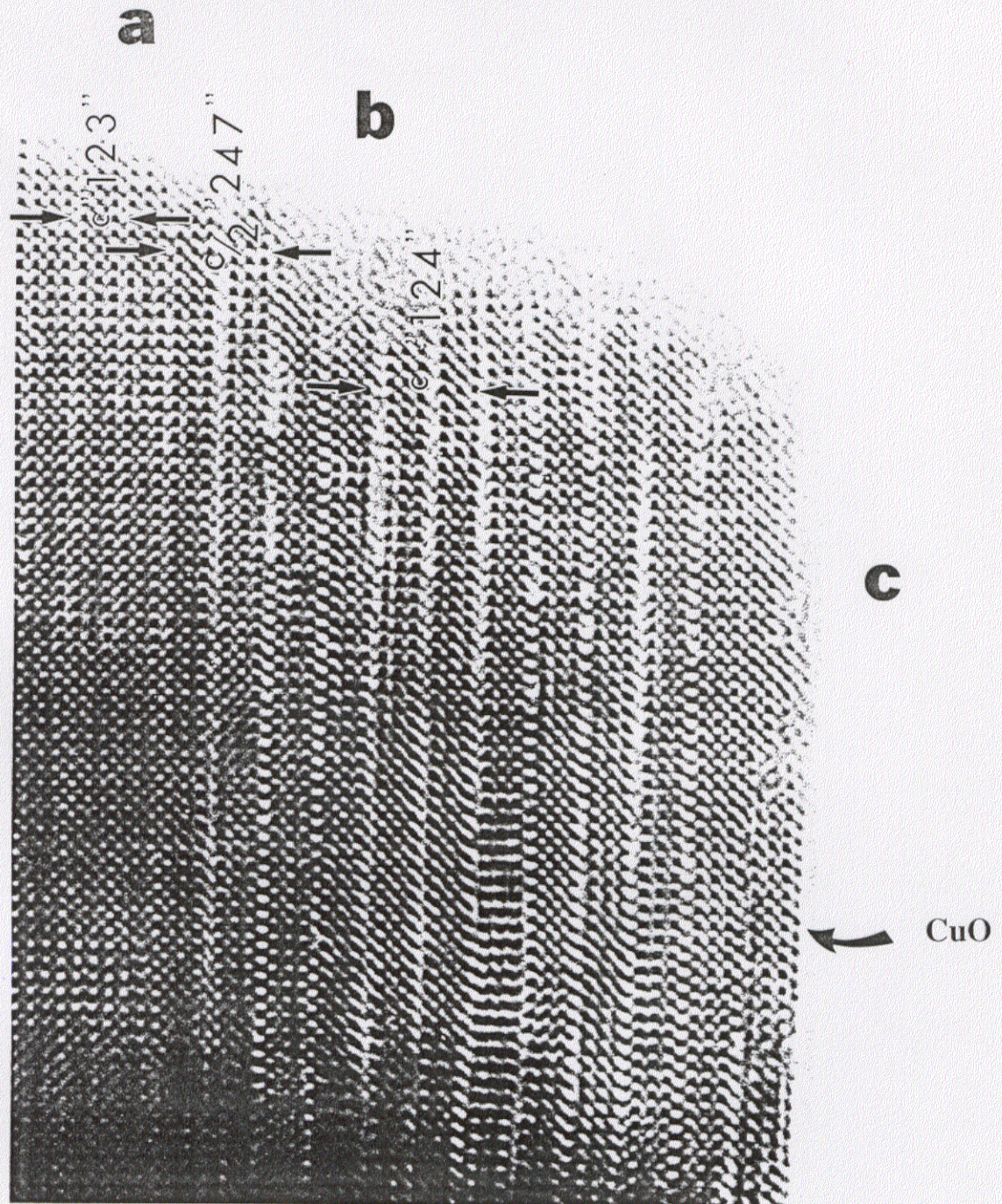


Figura III.2.18-a.- Imagen de alta resolución mostrando el defecto extenso en la estructura tipo "123" característico de los materiales " $\text{Li}_x\text{Ba}_2\text{PrCu}_3\text{O}_7$ ". La zona A corresponde al material sin alterar, es decir fase "123"; la zona B, por el contrario corresponde al propio defecto donde se observa que los bloques Ba-Pr-Ba, están ahora separados por dos capas de CuO. En la zona C se observa que el cristal termina en un plano CuO.

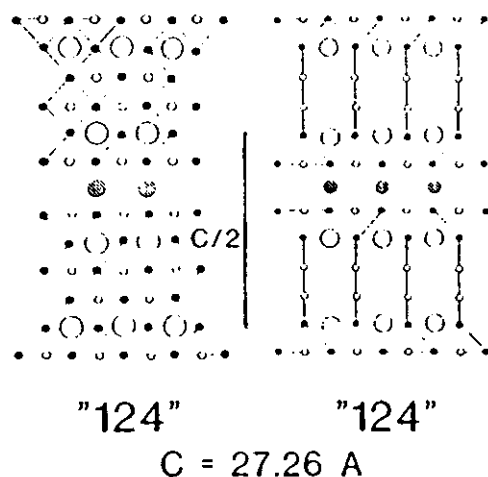


Figura III.2.18-b Representación esquemática de la estructura tipo "124", proyectada a lo largo de la dirección [010] y [100].

También se observa cómo debido a la inserción de los planos de cobre, se producen distorsiones en la red, lo que provoca que en una misma región del cristal las distancias interatómicas no sean todas perfectamente regulares. Esto es la causa, sin duda, del ensanchamiento de los máximos de difracción de rayos-X correspondientes a estos materiales.

Es interesante resaltar que en la región C de la figura III.2.18-a, se observa claramente que el cristal termina en un plano (001), esto es CuO y merece la pena señalar a éste respecto que no es frecuente observar con tanta claridad el "plano de exfoliación"⁴ de las fases tipo "123", y ello por oposición a las de bismuto, en las que dicho plano está situado entre las capas de Bi-O, véase Figura III.2.20.

⁴Aunque normalmente el término de plano de exfoliación se emplea para compuestos laminares, hemos adoptado dicho término ya que la inserción de planos de cobre, se produce de forma análoga a la inserción de átomos, iones o moléculas en los compuestos constituidos por laminas unidas por fuerzas de van der Waals.

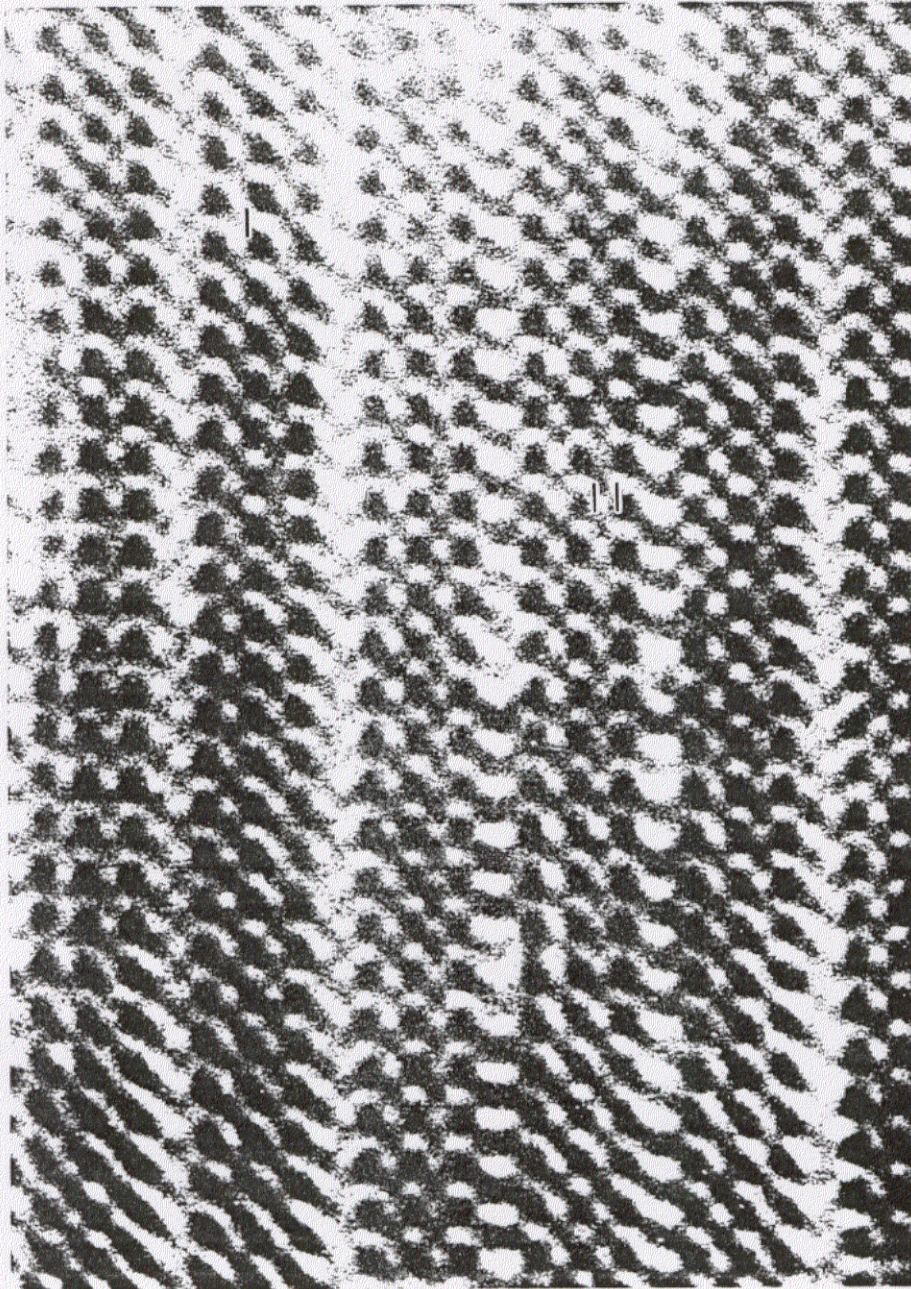


Figura III.2.19.- Micrografía electrónica de alta resolución ($18,4 \times 10^6$ X) mostrando la zona del defecto. Se puede apreciar que, a pesar de que las distancias interplanares son iguales, existen dos zonas diferentes que constituyen una macla. Así en la zona I, eje de zona $[1\ 0\ 0]$ los bloques Ba-Pr-Ba están desplazados entre sí $1/2(010)$, mientras que en la zona II, eje de zona $[0\ 1\ 0]$, están alineados.

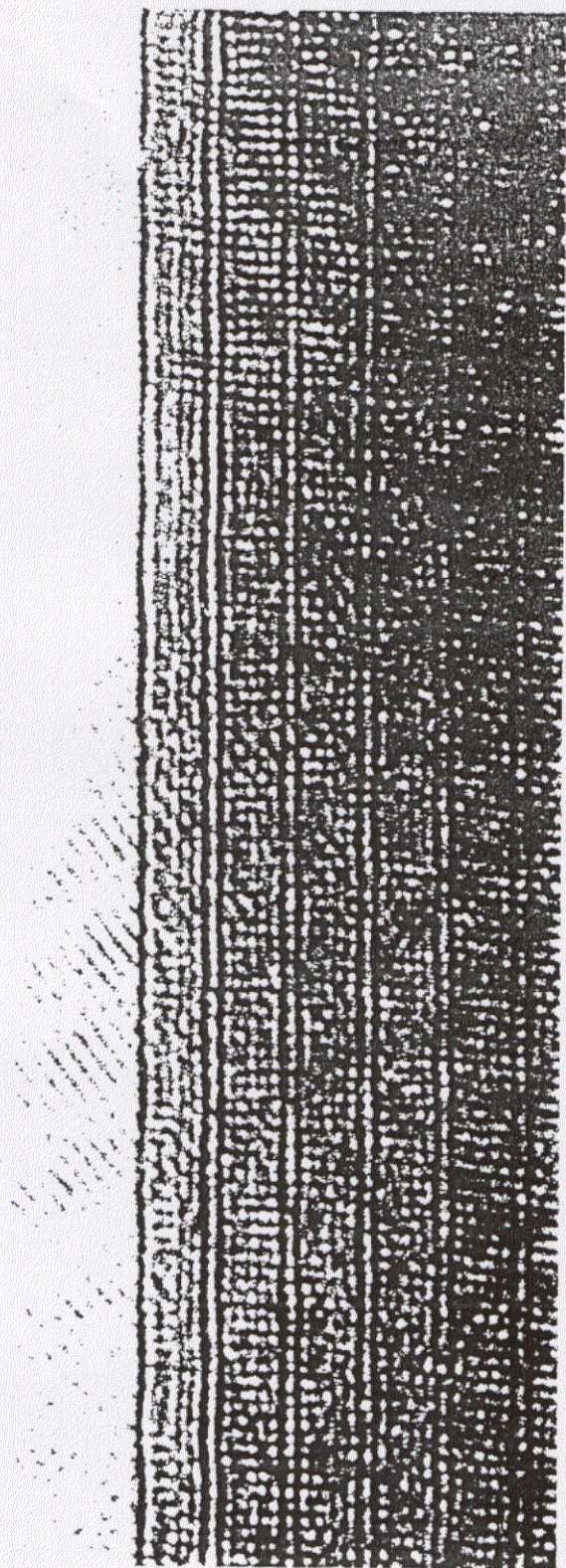


Figura Pr-20.- Imagen de alta resolución de un cristal de la fase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$. El final del cristal corresponde a plano bismuto-oxígeno. (Tomada de ref. 42).

A la vista de los resultados estructurales, ha quedado demostrado que en la reacción de Ba₂PrCu₃O₇ con n-BuLi se produce la fase Ba₂PrCu₄O₈, fase que por otro lado no tenemos constancia de que haya sido estudiada por medio de microscopía electrónica de transmisión. Dicha fase aparece siempre intercrecida en una matriz tipo "123". Merece la pena resaltar que para sintetizarla por el método cerámico, a partir de los óxidos ó nitratos, es necesario emplear alta presión de oxígeno, mientras que nosotros la hemos obtenido a temperatura ambiente bajo condiciones reductoras, siendo por tanto posible obtenerla tanto bajo condiciones fuertemente oxidantes como reductoras.

III.2.3.4.-Propiedades físico-químicas.

III.2.3.4.a.-Estudio de las propiedades magnéticas.

El objeto del presente estudio es, fundamentalmente, ver si la muestra de partida presentaba estado de oxidación III y si realmente se modifica tras el proceso de reducción con n-BuLi, así como si presenta propiedades superconductoras.

En la figura III.2.21 se muestra la variación de la susceptibilidad magnética con la temperatura de una muestra de Ba₂PrCu₃O₇ y de la misma después de haber reaccionado con n-BuLi. Se observa que ambas siguen una ley de Curie-Weiss, que tiene en cuenta las interacciones magnéticas, del tipo

$$\chi = \frac{C}{(T+\theta)} + \chi_0 \quad \text{[III.2.3]}$$

donde χ_0 es el término paramagnético independiente de la temperatura, θ es la constante de Weiss y C es la constante de Curie, que está relacionada con el momento magnético efectivo, μ_{eff} , mediante la ecuación,

$$C = \frac{N_A (\mu_{\text{eff}})^2}{3K_B} \quad \text{[III.2.4]}$$

N_A se refiere al número de Avogadro y K_B es la constante de Boltzmann.

Por un ajuste de los datos experimentales a la ecuación III.2.3 en el intervalo de temperatura $15 \leq T \leq 300$ K, hemos obtenido los valores de C, θ y χ_0 que se muestran en la tabla III.2.III.

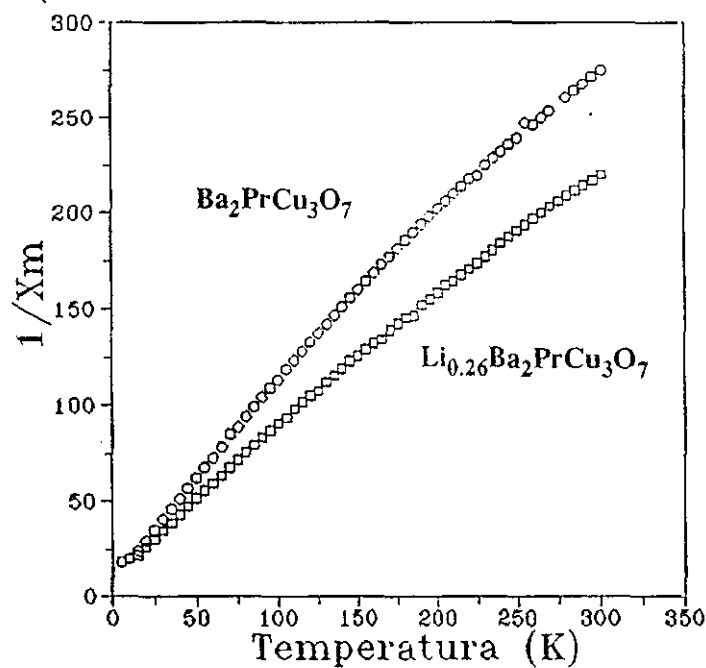
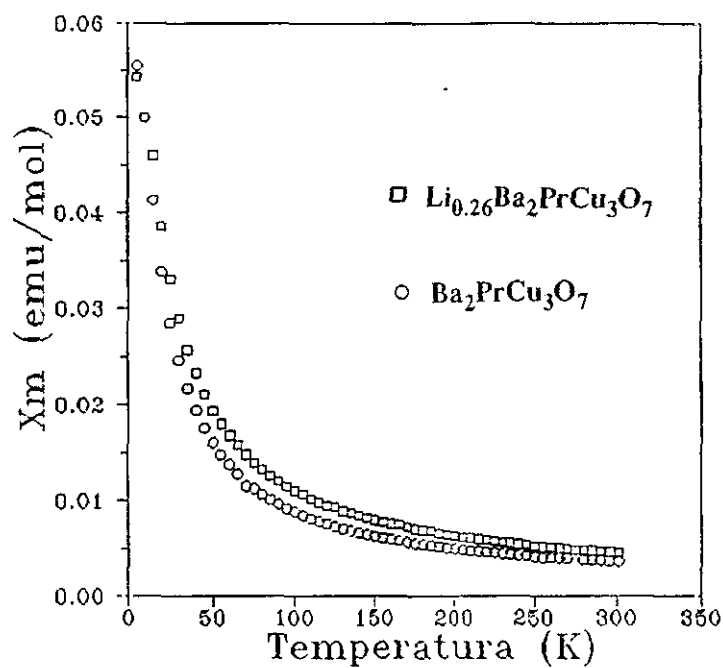


Figura III.2.21.- Variación de la susceptibilidad magnética con la temperatura de la muestra $\text{Ba}_2\text{PrCu}_3\text{O}_7$ y " $\text{Li}_{0.26}\text{Ba}_2\text{PrCu}_3\text{O}_7$ ".

Tabla III.2.III.- Parámetros magnéticos obtenidos del ajuste

Material	C (emu mol ⁻¹)	θ	χ_0	μ_{eff}
Ba ₂ PrCu ₃ O ₇	0.92	-8.21	4.7x10 ⁻⁴	2.71
Li _{0.26} Ba ₂ PrCu ₃ O ₇	1.09	-9.15	1.06x10 ⁻³	2.95

a) Muestra sin litiar

Se puede observar cómo el momento magnético de la muestra sin litiar resulta ser intermedio entre los momentos magnéticos del Pr³⁺ (3.58 μ_B) y Pr⁴⁺ (2.54 μ_B) considerando a éstos como iones libres. Este valor es bastante similar al encontrado por otros autores (13, 15, 26) y, como se discutió en la introducción del presente capítulo, es el argumento más consistente a la hora de considerar que el praseodimio en estos materiales presenta estado de oxidación mixto. Sin embargo, pensamos que el hecho de que la muestra presente un valor de momento magnético tan bajo, es debido al efecto del campo del cristal, tal como lo describe Sodelhorm *et al* (15). Estos autores han determinado los niveles de energía del estado fundamental mediante difusión inelástica de neutrones, al no poder usar espectroscopía de absorción puesto que se trata de una muestra no transparente. Dichos niveles presentan un comportamiento inusitado en relación con el resto de los miembros de la familia Ba₂TRCu₃O₇, ya que, como se aprecia en la figura III.2.22, los tres primeros presentan una energía muy pequeña respecto a la del cuarto. Como el momento magnético va a ser debido a la población de estos niveles según la estadística de Maxwell-Boltzmann, va a ser reducido drásticamente. No en vano, si realizamos un ajuste de los datos experimentales a la ley Curie-Weiss en intervalos de temperatura pequeños, obtenemos valores de momento cada vez mayores. Si el experimento se hiciera a alta temperatura, estos valores se acercarían cada vez más al momento magnético teórico del Pr³⁺.

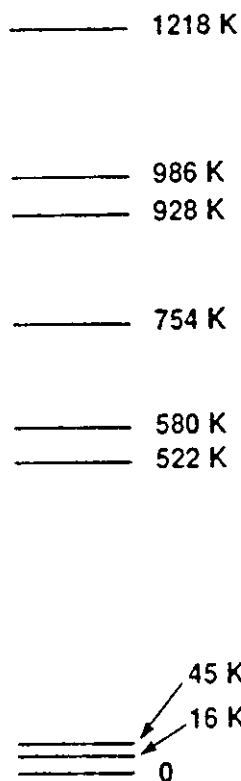


Figura III.2.22.-Niveles de energía del campo del cristal para el Pr^{3+} ($4f^2$) determinados a partir de experimentos de difusión inelástica de neutrones. (Tomada de ref. 30).

Por otro lado, de la observación de la figura III.2.21, se puede deducir cómo, a muy bajas temperaturas, el valor del inverso de la susceptibilidad tiende a saturarse, es decir permanece constante. Este hecho puede ser interpretado como debido a la existencia de Pr^{3+} , cuyo estado fundamental ($4f^2$, 3H_4) presenta nueve niveles de energía y que, debido al campo del cristal, se desdobra en nueve singletes (15). Los dos electrones de Pr^{3+} , a muy bajas temperaturas se colocarían muy probablemente en el nivel más bajo de energía de dichos niveles, y la única contribución a la susceptibilidad sería la del término independiente de la temperatura. No ocurriría lo mismo si existiera Pr^{4+} ($4f^1$, $^2F_{5/2}$), donde el efecto que

se observaría a baja temperatura sería el contrario, ya que, además de tener un único electrón en el estado fundamental, en presencia del campo del cristal se desdobra en tres dobletes (Teorema de Kramers), y en consecuencia el efecto que se sería de esperar cuando se representa el inverso de la susceptibilidad con la temperatura sería el contrario al observado. Un ejemplo ilustrativo de este fenómeno aparece en la figura III.2.23, donde se representa el inverso de la susceptibilidad del compuesto $Pr_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$, donde el estado de oxidación es Pr^{3+} , y el del $Nd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$, donde el estado fundamental del Nd^{3+} , ($4f^3, ^4I_{9/2}$) se desdobra en cinco dobletes en presencia del campo del cristal y presenta un número impar de electrones.

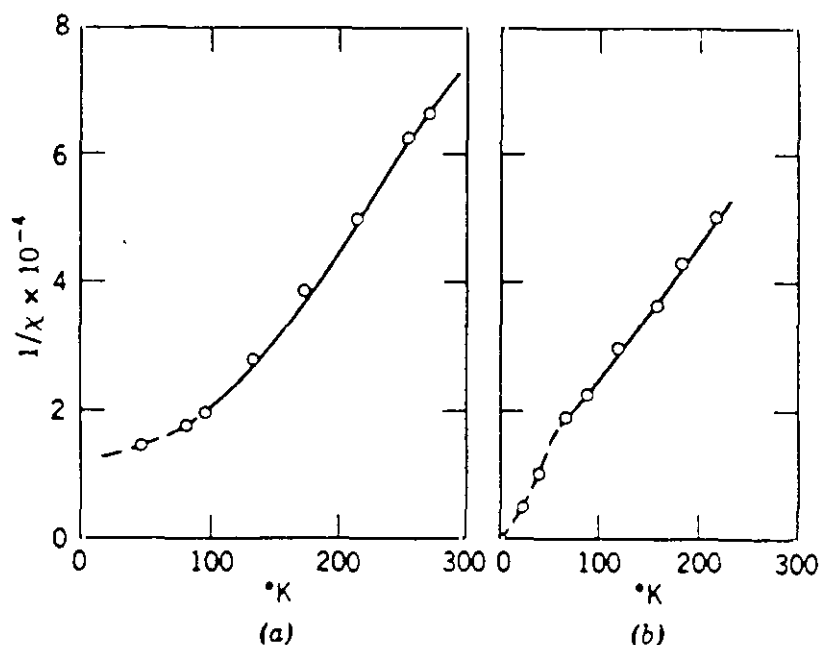


Figura III.2.23.- Inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura de (a) $Pr_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ y (b) $Nd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ (Tomada de referencia 40).

En consecuencia, parece evidente que el ión praseodimio en el material $Ba_2PrCu_3O_7$ presenta estado de oxidación III, como había sido indicado anteriormente por otros autores (15,18,19,20).

El valor de la susceptibilidad paramagnética independiente de la temperatura, χ_0 , es ligeramente inferior al encontrado por Soderholm (15) ($2,18 \times 10^{-3}$ emu/mol). Esta diferencia podría ser debida, al igual que ocurre en el Ba₂YCu₃O₇ (41) al diferente contenido en oxígeno. Sin embargo, López-Morales y colaboradores (22), han estudiado la variación de la susceptibilidad independiente de la temperatura en muestras con diferente contenido en oxígeno, que supuestamente presentaban una variación de los parámetros reticulares similar al compuesto de ytrio⁵, y observaron que prácticamente no variaba. No obstante, el valor de la susceptibilidad independiente de la temperatura calculada, teniendo en cuenta sólo las contribuciones del praseodimio, es normalmente superior, lo que podría estar indicando que, posiblemente, el obtenido por nosotros esté dando también cuenta de las interacciones antiferromagnéticas de los cobres.

b) Muestra litiada.

En el caso de la muestra litiada, la variación de la susceptibilidad con la temperatura es similar a la de la muestra sin litiar, de tal forma que presenta un momento magnético a temperatura ambiente ligeramente superior al de la sin litiar. A bajas temperaturas se observa la saturación del momento como consecuencia de la población del singlete de menor energía, indicativo por tanto de la existencia también de Pr³⁺. Si tenemos en cuenta que en los procesos de inserción de cationes la estructura "anfitrión" capta electrones, deben ser los iones cobre, Cu³⁺ o Cu²⁺, los que se reducen como consecuencia del proceso de reducción con *n*-BuLi. Esto puede provocar algún desacoplamiento de los iones cobre ordenados antiferromagnéticamente y por ende un aumento en el valor del momento magnético.

⁵A este respecto, hay que señalar que estudios estructurales (difracción de rayos-X y microscopía electrónica de transmisión) de monocristales y muestras policristalinas (34) revelan simetría tetragonal para muestras tanto muy oxidadas como reducidas.

Con objeto de ver de forma cualitativa este efecto, hemos sustraído a los valores de la susceptibilidad de la muestra litiada los de la muestra sin litiar, de esta forma si consideramos que la contribución al momento del praseodimio, se mantiene constante en ambas muestras ya que el proceso de reducción no parece afectarle, podremos obtener la cantidad de cobre que se ha desacoplado antiferromagnéticamente como consecuencia de introducir un mol de electrones por mol de litio.

En la figura III.2.24 se muestra el inverso del valor de la susceptibilidad magnética sustraída. Se puede observar que muestra un comportamiento de Langevin y puede ser ajustado a una ley de Curie-Weiss entre 20 y 250 K aproximadamente. El valor del momento magnético obtenido a partir de la pendiente resultó ser de $1.64 \mu_B$, valor muy próximo al momento magnético efectivo de un ión $\text{Cu}^{2+} (d^9)$ considerado como ión libre ($1.73 \mu_B$). Ello implicaría, suponiendo que todos los cobres están ordenados antiferromagnéticamente, que ha desacoplado prácticamente un spín por mol de compuesto. Sin embargo, la cantidad de litio extraído en ésta muestra, $\text{Li/Pr}=0.26$, a partir de la disolución de yodo, como se ha comentado anteriormente, es siempre menor que el que realmente ha reaccionado con el material, por lo que es difícil relacionar la cantidad de litio que ha reaccionado con el número de spines que se han desacoplado. Por otro lado, hay que tener en cuenta que se forma la fase $\text{Ba}_2\text{PrCu}_4\text{O}_8$, y desgraciadamente no tenemos conocimiento de sus propiedades magnéticas, que por otro lado no podemos determinar al no ser preparada pura.

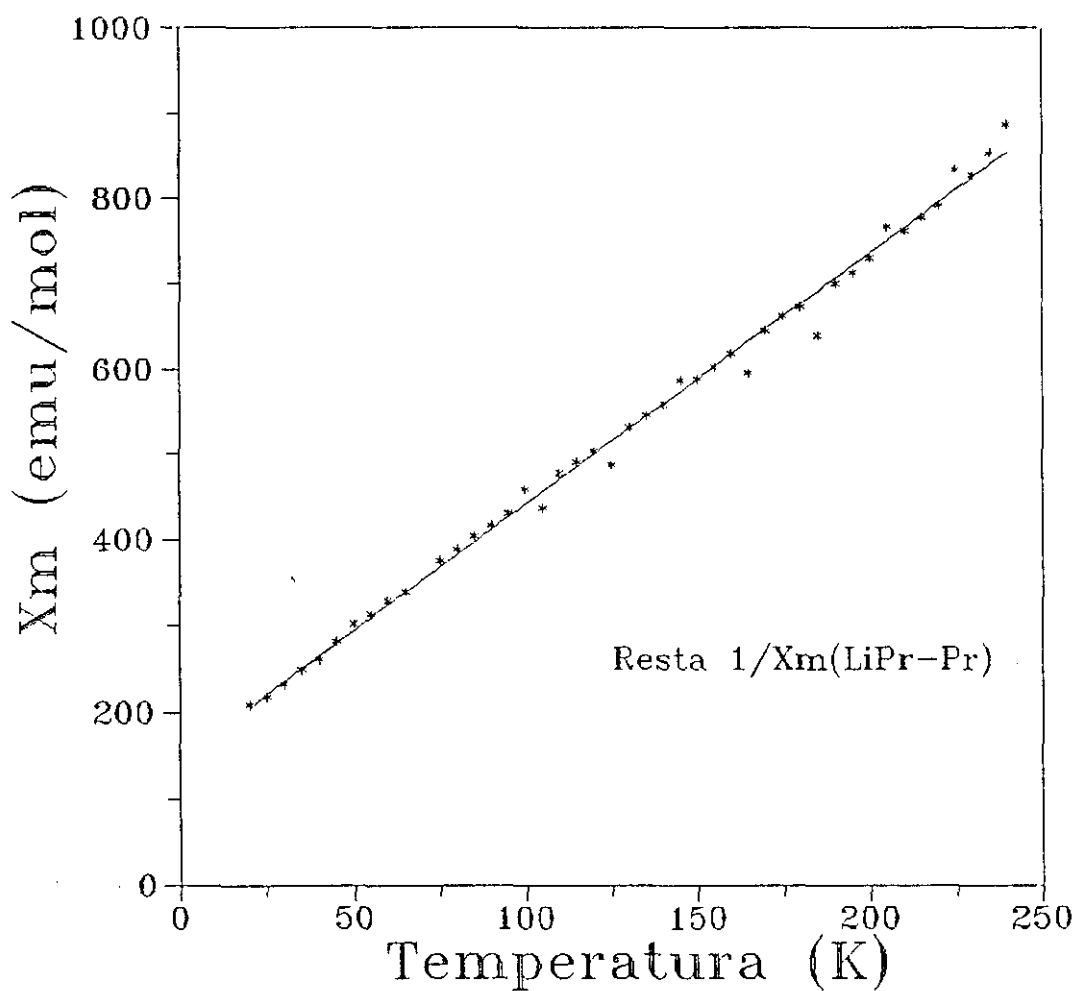


Figura III.2.24.- Variación del inverso de la la diferencia de susceptibilidades de la muestra litiada y sin litiar con la temperatura.

III.2.3.4.b.-Propiedades de transporte: Conductividad iónica de litio.

Con objeto de verificar si a partir de la reacción con n-BuLi se obtenían, al igual que el caso de la muestra de "Ybacuo", nuevos conductores iónicos de litio, se emprendió un estudio mediante espectroscopía de impedancia compleja de la conductividad iónica del material.

En la figura III.2.25 se muestra la variación de la parte real (ϵ') e imaginaria (ϵ'') de la permitividad con la frecuencia en escala doblemente logarítmica para diferentes temperaturas de una muestra "Li_{0.26}Ba₂PrCu₃O₇". Podemos observar la fuerte dispersión a baja frecuencia de la parte real de la permitividad característica de los materiales litiados (45), mientras que la parte imaginaria presenta una dependencia con la frecuencia tal que en escala doblemente logarítmica es una línea recta con pendiente próxima a -1.

A frecuencias altas se observa tanto en la parte imaginaria, un pico de pérdidas probablemente debido a una resistencia de contacto en serie con la capacidad del material, ya que este fenómeno se observa en todo el rango de temperatura. Entre 199 y 225 °C se aprecia una relajación en la parte real de la permitividad a frecuencias cercanas a un kHz cuyo efecto se va atenuando a medida que se aumenta la temperatura. Esto podría ser interpretado como debido al paso de iones a través de las fronteras de grano, de tal forma que, al incrementar la temperatura se mejoran los contactos y además los portadores tienen mayor energía para poder superar las barreras. A más altas temperaturas, se observa cómo en la zona de frecuencias bajas de la parte real de la permitividad se produce una reducción de la pendiente, característico de un efecto de contacto en serie, y que se ha interpretado como una acumulación de portadores de carga en los electrodos o fronteras de zonas no litiadas, fenómeno característico de los conductores iónicos (44).

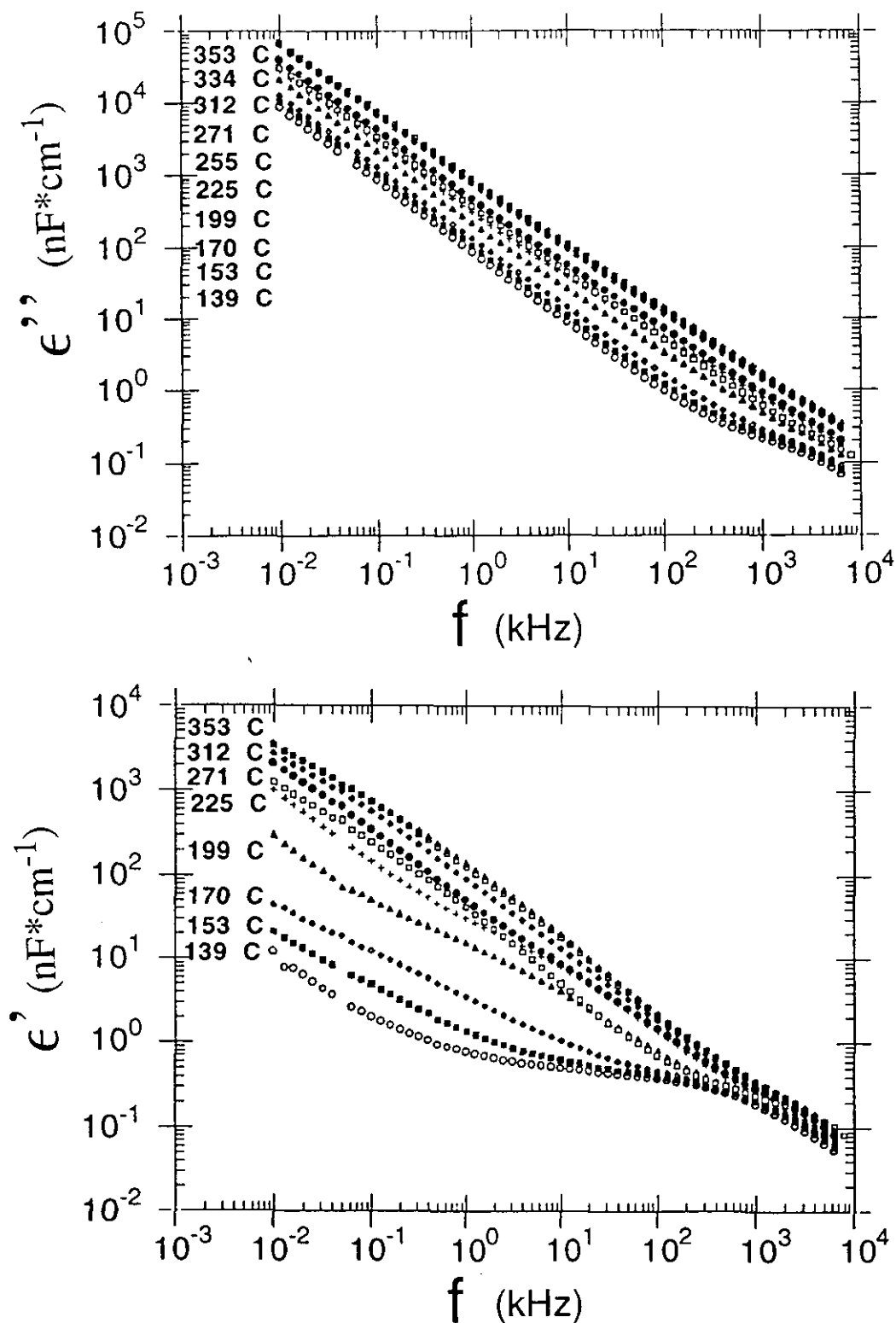


Figura III.2.25.- Variación de la parte real (ϵ') e imaginaria (ϵ'') de la permitividad con la frecuencia en escala doblemente logarítmica a diferentes temperaturas del material " $Li_{0.26}Ba_2PrCu_3O_7$ "

En la figura III.2.26-a se muestra los diagramas de impedancia compleja a tres diferentes temperaturas. Todos ellos resultan estar distorsionados, lo que indica la existencia de fenómenos de correlación. También se puede observar el efecto de resistencia en serie en la zona de alta frecuencia, responsable de que el semicírculo no pase por el origen. Este efecto es observado en todo el intervalo de temperaturas medido. Así mismo, se aprecia, en la zona de altas frecuencias, una fuerte caída de la impedancia hacia el eje real, como consecuencia de la presencia de una alta conducción electrónica.

A bajas temperaturas ($T=170\text{ }^{\circ}\text{C}$) se observa un único semicírculo achatado, que correspondería a un único mecanismo de correlación. Entre 199 y $225\text{ }^{\circ}\text{C}$ se observa un mecanismo adicional debido probablemente al paso de los iones a través de las fronteras de grano, de acuerdo con la discusión en el párrafo anterior. A temperaturas mucho más altas se observan también dos semicírculos que como veremos más adelante corresponde a los dos mecanismos de relajación característicos de sistemas con iones en movimiento.

En consecuencia estamos de nuevo ante un caso que se desvía del comportamiento universal de la respuesta dieléctrica (45) en tanto que la parte real e imaginaria de la permitividad no presentan un comportamiento estrictamente paralelo. Además el hecho de que a altas frecuencias aparezca un efecto de resistencia en serie, provocando una fuerte caída en la permitividad, junto con el de bloqueo en los electrodos a temperaturas elevadas y frecuencias bajas, hace pensar que estemos ante un material en el que coexiste conducción por electrones y por iones. Este hecho se puede apreciar en la figura III.2.27, donde se observa la variación de la conductividad con la frecuencia a diferentes temperaturas: a frecuencias bajas la conductividad está dominada por un término independiente de la frecuencia, conductividad en continua, mientras a frecuencias altas sigue un comportamiento potencial. A medida que aumentamos la temperatura, $T > 225^{\circ}\text{C}$, aparece una cierta pendiente en la zona de baja frecuencia del diagrama de conductividad, Figura III.2.27, y que al igual que razonábamos para el caso del " $\text{Li}_x\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_7$ ", debe su origen a una cierta contribución de la conductividad de alterna a la conductividad global. También en esta representación se puede observar la relajación provocada por la acumulación de portadores en las fronteras de grano entre 199 y 225°C , que ha sido también observado en las gráficas de permitividad y de impedancia, y se pone de manifiesto como un cambio de pendiente a

partir de 1kHz.

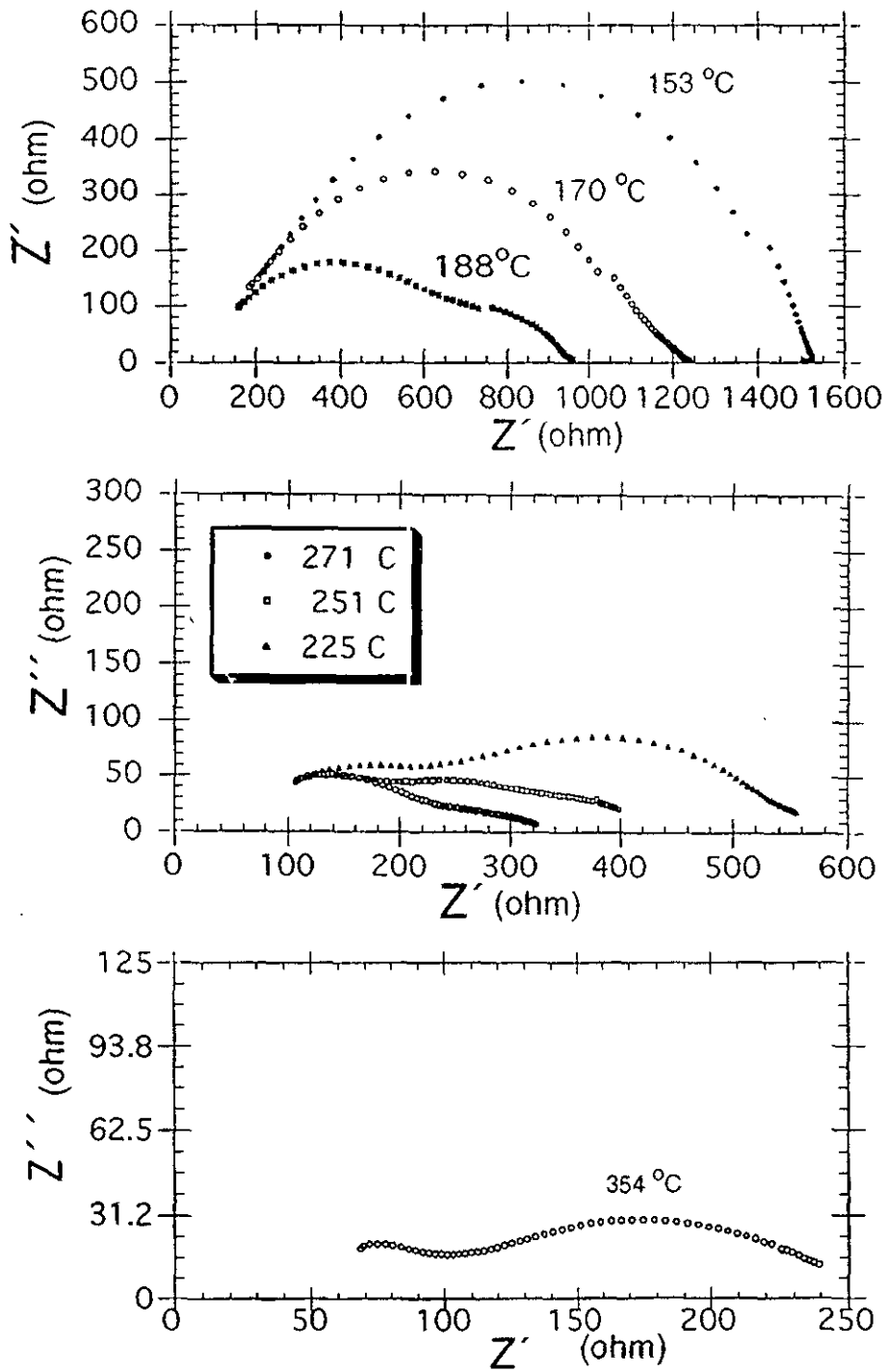


Figura III.2.26.- Diagramas de impedancia compleja a diferentes temperaturas del material " $Li_{0.26}Ba_2PrCu_3O_7$ ".

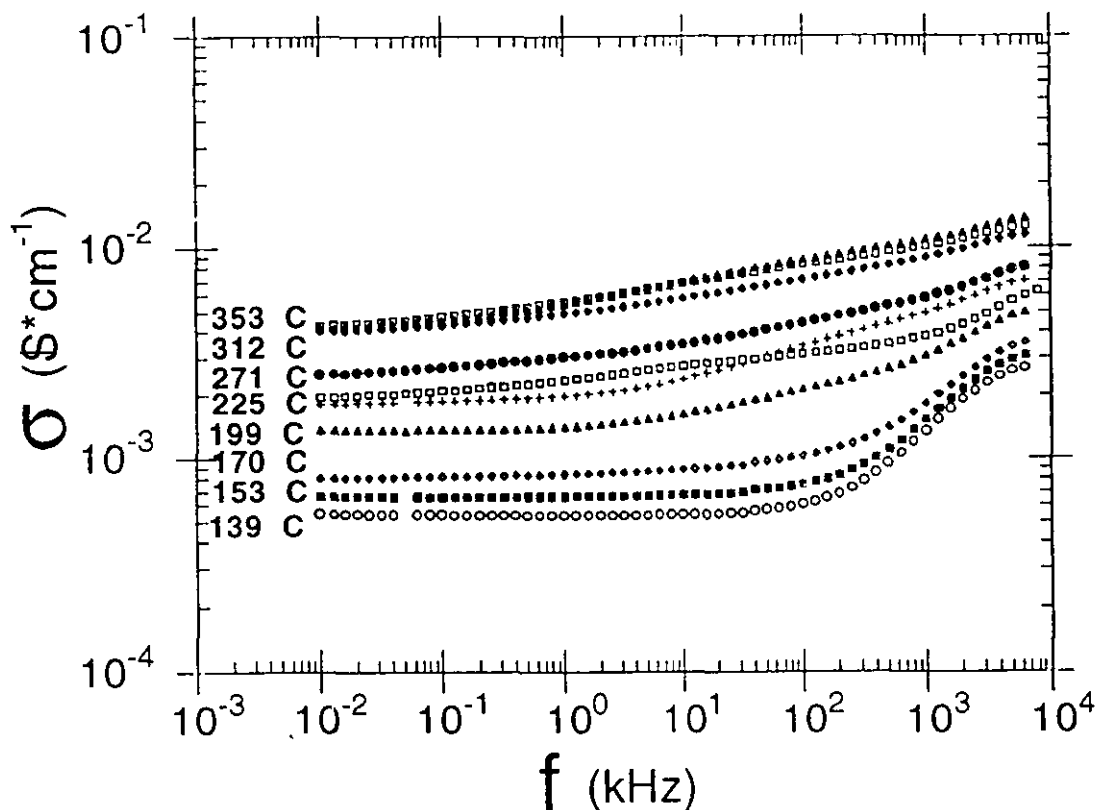


Figura III.2.27.-Variación de la conductividad con la frecuencia en escala logarítmica a diferentes temperaturas. Se aprecia como a baja temperatura la conductividad a baja frecuencia por el término de continua, mientras que a alta temperatura, existe dispersión en todo el rango de frecuencias.

Teniendo en cuenta que estamos ante un material que presenta conducción mixta, procedimos a realizar las transformadas de Kramers-Kronig, tal como se describió en el apartado III.1.2.3.b para poder así separar ambas contribuciones.

En la figura III.2.28 se presenta la variación de la parte imaginaria de la permitividad con la frecuencia una vez sustraída la contribución electrónica. Se puede observar como ahora presenta la misma dependencia con la frecuencia que la parte real de la permitividad siguiendo la ley universal del comportamiento dieléctrico.

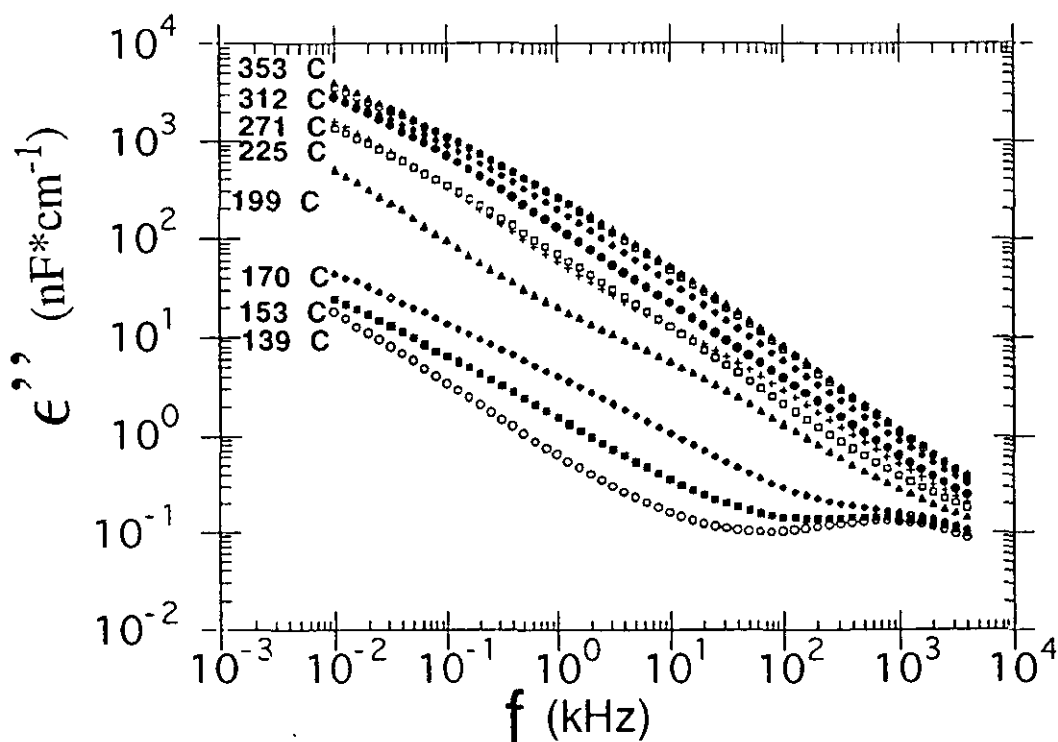
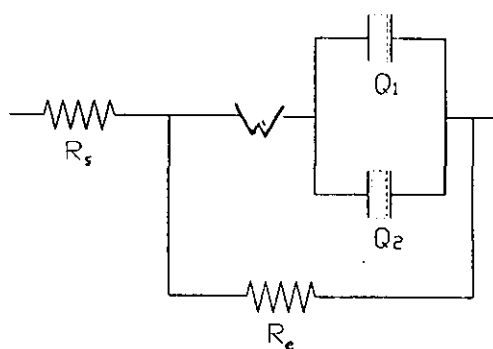


Figura III.2.28.- Representación en escala logarítmica de la parte imaginaria obtenida a partir de las transformadas de Kramers-Kronig .

El circuito equivalente que mejor se ajusta a los datos experimentales resultó ser,



donde los dos condensadores universales (Q_1 y Q_2) dan cuenta del intercluster e intracluster, R_e , representa la resistencia de continua que da cuenta de la conducción eléctrica, y R_s es la resistencia de contacto en serie, y W representa la impedancia tipo Warburg, que da cuenta del bloqueo de los iones en los electrodos.

El ajuste no lineal por mínimos cuadrados a dicho circuito nos ha permitido obtener los valores de cada uno de los elementos constituyentes del circuito, así como los exponentes que dan cuenta del intercluster e intracluster en la ecuación

$$\epsilon(\omega) = A(i\omega)^{-p} + B(i\omega)^{-(1-n)} \quad \text{[III.2.5]}$$

Los valores de los exponentes resultaron ser de 0.15 (entre 0.1 y 0.18) para el intercluster y 0.65 (entre 0.6 y 0.7) para el intracluster. Estos valores son similares a los obtenidos en las muestras " $Li_xBa_2YCu_3O_7$ ", así como en otros conductores iónicos (46, 47).

Los diagramas de impedancia de los datos a los que se les ha sustraído la contribución electrónica (figura III.2.29), presentan una forma análoga a los de los conductores iónicos puros, es decir, un semicírculo distorsionado, que da cuenta de la relajación y un "spike" que da cuenta del bloqueo-difusión de los iones en el electrodo.

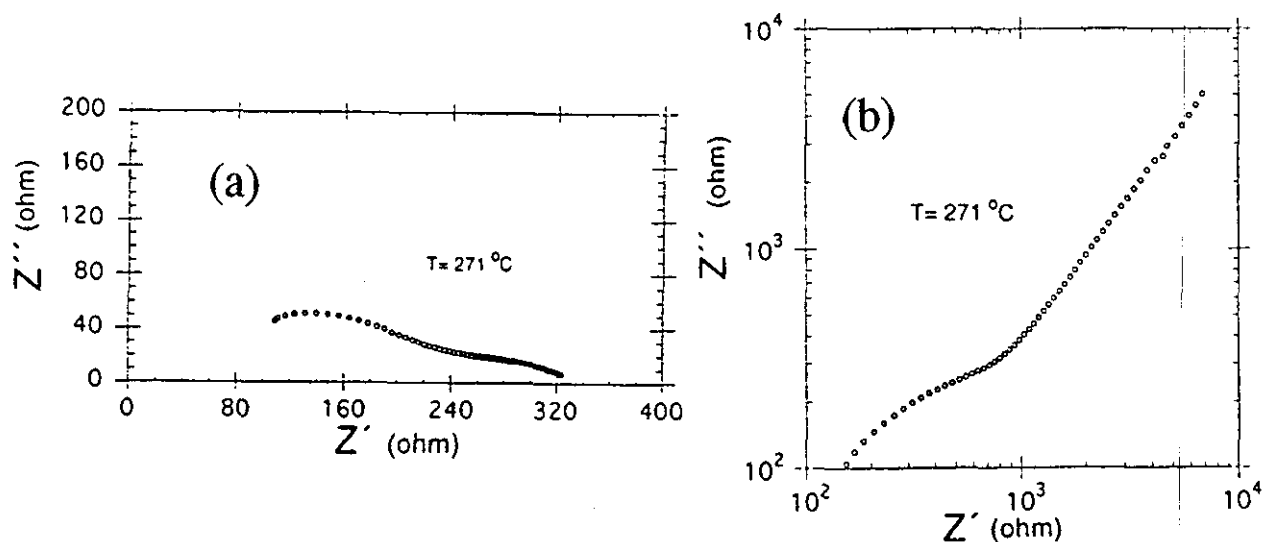


Figura III.2.29.- Diagrama de impedancia (a) experimental y (b) transformado a 271 °C

En la figura III.2.30 se ha representado la variación de la conductividad electrónica e iónica (intercluster) con la temperatura del material en estudio. Así mismo, se observa que la conductividad sigue una dependencia tipo Arrhenius con la temperatura, obteniéndose una energía de activación de 0.44 eV para la iónica y 0.21 eV para la electrónica. El hecho de que la energía de activación sea ligeramente menor a la del compuesto litiado isoestructural de ytrio, podría ser la causa de que la conductividad fuera mayor.

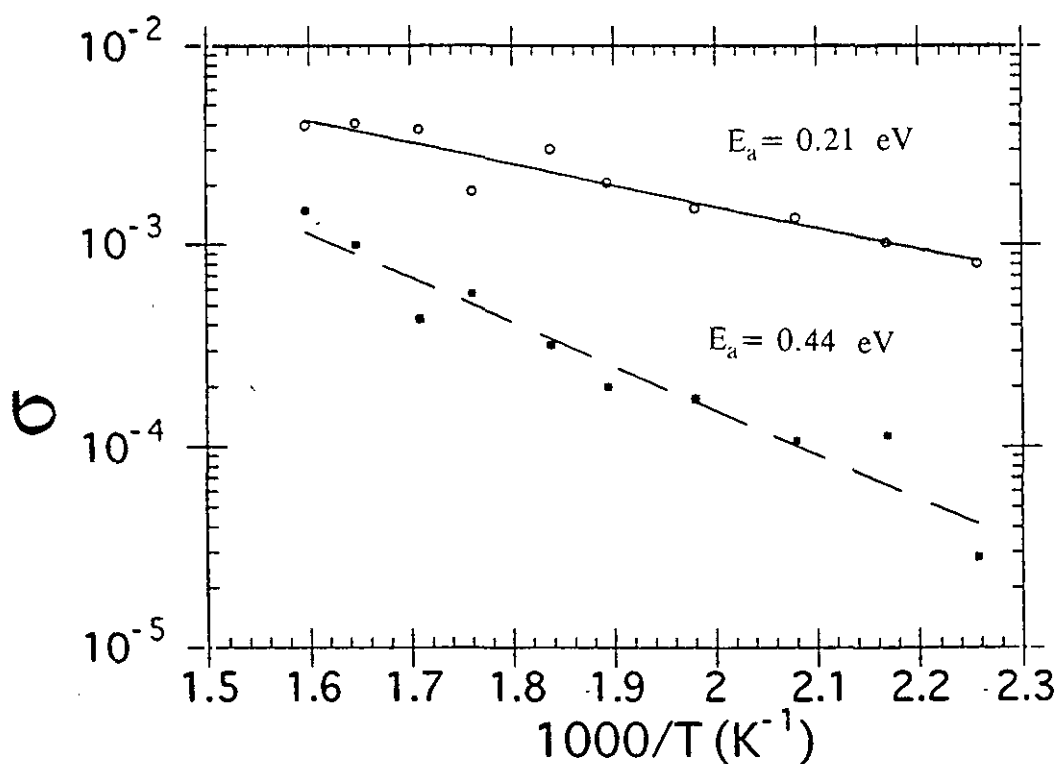


Figura III.2.30.- Variación de la conductividad electrónica e iónica del material " $Li_{0.26}Ba_2PrCu_3O_7$ " con la temperatura en un diagrama tipo Arrhenius. La energía de activación para la conducción electrónica es de 0.21 eV, y la de la parte iónica es 0.44 eV.

En consecuencia estamos ante un material que además de presentar una alta conductividad, los iones necesitan superar una barrera energética relativamente pequeña para el movimiento.

III.2.3.5.- Simulación de la movilidad del litio en la estructura.

De igual forma que en caso del Ba₂YCu₃O₇, hemos realizado un estudio de simulación de la movilidad del litio en la estructura Ba₂PrCu₃O₇, con objeto de ver las posiciones de mínima energía para la acomodación del litio en la estructura así como los posibles caminos de difusión. Para ello hemos empleado exactamente el mismo modelo que en el caso del "Ybacuo"⁶; los valores empleados en la ecuación III.1.40 del apartado II.1.3.4, pág. 112, se recogen en la tabla III.2.IV, mientras que los parámetros estructurales usados en la realización de la simulación aparecen reflejados en la tabla III.2.V; también se puede observar en dicha tabla que la carga del ión praseodimio la hemos considerado como 3+, tal como hemos demostrado en el apartado anterior. El estado de oxidación asignado al cobre de las pirámides ha sido II, mientras que el Cu(I) hemos considerado que presenta carga +3.

TABLA III.2.IV. Parámetros usados en la ecuación III.1.40 del apartado III.1.2.4. Las polarizabilidades isotrópicas (α) han sido tomadas de la referencia 48.

Átomo	r(A)	$\alpha \times 10^{24}(\text{cm}^3)$	Z/N
Pr	1.14	1.04	3.278
Ba	1.42	1.55	3.11
Cu(1)	0.62	0.46	1.61
Cu(2)	0.65	0.80	1.61
O	1.40	1.34	1.0
Li	0.59(*)	0.029	1.5

(*) El radio iónico del litio lo hemos considerado como si estuviera en coordinación IV.

⁶Para una información más detallada, veáse apartado III.1.2.4 pág. 112

Tabla S-V.- Parámetros estructurales de Ba₂PrCu₃O₇, G.E. *P4/mmm* empleados para los cálculos de energía de interacción del litio con la red, tomados de la referencia 31 .

Átomo	x	y	z	q	Ocupación
Pr	0.5	0.5	0.5	+3	1
Ba	0.5	0.5	0.1849	+2	1
Cu(1)	0.0	0.0	0.0	+3	1
Cu(2)	0.0	0.0	0.3501	+2	1
O1	0.0	0.0	0.1560	-2	1
O2	0.5	0.0	0.3676	-2	1
O3	0.0	0.5	0.0	-2	0.5

En la tabla III.2.VI aparecen las posiciones de mínima energía para cada una de las secciones de la celda unidad de la estructura Ba₂PrCu₃O₇, que se han obtenido del cálculo. De ella se deduce que, las posiciones energéticamente más estables para la acomodación del ión litio son:

*en el plano de los praseodimios, posición (0,0,0.5), donde se encuentra el túnel bidimensional comentado en la introducción de este capítulo, de tal forma que el litio estaría rodeado por ocho iones oxígeno, los que constituyen la base de las pirámides CuO₅. Esta posición también correspondía a la más estable cuando se hacía el cálculo en el compuesto isoestructural de ytrio.

*la (0.44,0.44,0.34), en la que el litio se ubicaría en el plano de Cu(2)O, de tal forma que estaría rodeado de 4 átomos de cobre y cuatro átomos de oxígeno en el plano, y por encima y por debajo de él, tendría un átomo de praseodimio y otro de bario respectivamente. Esta posición resultó ser la más estable en el cálculo realizado por Islam *et al* (49) en el compuesto isoestructural de ytrio.

En relación con el camino de difusión, si el ión litio estuviera en el plano de los praseodimios, necesitaría superar una barrera de más de 5 eV para pasar de una posición de mínima energía a la siguiente. En el segundo caso, es decir, si el litio estuviera en los planos

Tabla III.2.VI.- Posiciones de mínima energía en cada una de las secciones de la unidad asimétrica de la estructura Ba₂PrCu₃O₇ resultantes del cálculo, donde hemos considerado la carga del Cu(1) como 3+ y la del Cu(2) como 2+.

x	y	z	U (eV)
0.50	0.50	0.00	14.40971
0.50	0.50	0.02	14.46563
0.50	0.50	0.04	14.94452
0.50	0.50	0.06	19.41256
0.32	0.30	0.08	21.12481
0.30	0.24	0.10	20.72858
0.14	0.44	0.12	19.56735
0.50	0.00	0.14	12.44952
0.50	0.00	0.16	8.54960
0.00	0.50	0.18	6.06390
0.50	0.00	0.20	4.11502
0.50	0.00	0.22	2.52703
0.36	0.06	0.24	3.67636
0.32	0.18	0.26	4.00866
0.26	0.26	0.28	2.92497
0.30	0.30	0.30	2.09061
0.36	0.36	0.32	1.34289
0.44	0.44	0.34	0.66311
0.44	0.44	0.36	1.43261
0.40	0.40	0.38	3.75864
0.32	0.36	0.40	8.54909
0.14	0.14	0.42	6.74465
0.18	0.18	0.44	3.64383
0.20	0.06	0.46	2.21126
0.00	0.20	0.48	0.947003
0.00	0.00	0.50	0.534380

Cu(2)-O, la energía de activación para el movimiento sería superior a 20 eV.

El análisis detallado de todas las secciones donde se ha realizado el cálculo, desveló que, si el ión litio estuviera situado en la posición (0.32,0.18,0.26), posición mucho más energética que las anteriores, tan sólo debería superar una barrera energética de 2 a 3 eV. Esta posición corresponde a aquella situada entre el plano de Cu-O y el de Ba-O, y que resultó ser también en el caso del $Ba_2YCu_3O_7$ la más favorable para la difusión del litio. En la figura III.2.31 se ha representado la superficie de energía potencial de interacción correspondiente a esta sección y se puede observar como, tanto los Barios (montículo del medio) como los Cu(2) (montículos de las esquinas) obligan a los litio a ir en las zonas próximas de los oxígenos (O(2)).

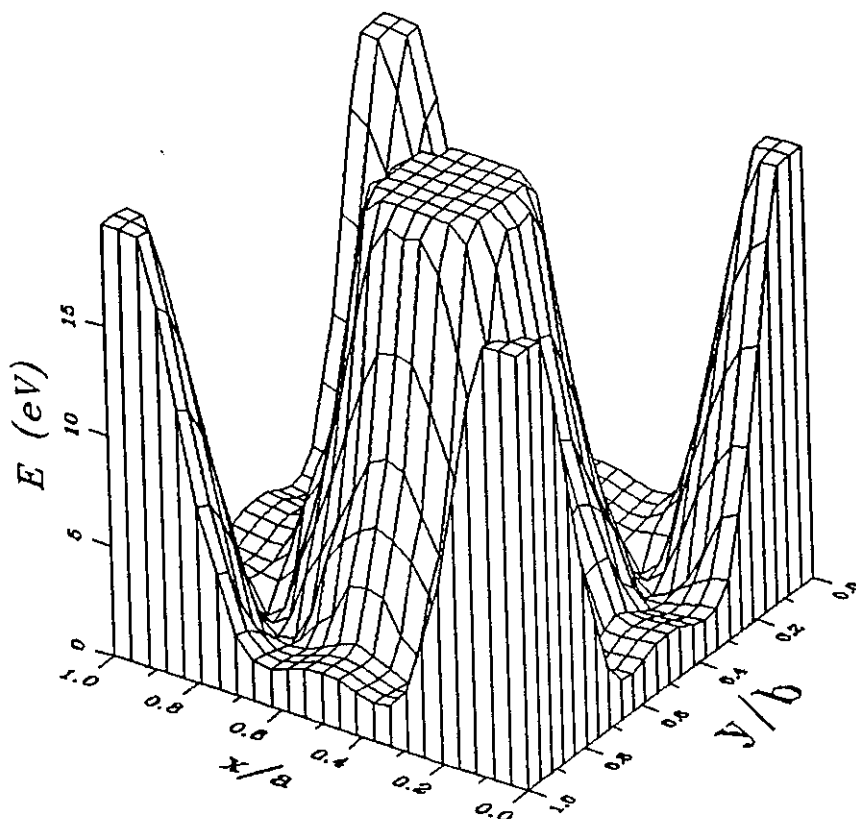


Figura III.2.31.- Energía potencial de interacción correspondiente al plano [0 0 0.26] de la estructura $Ba_2PrCu_3O_7$, se observa el efecto repulsivo de los iones Ba^{2+} e Y^{3+} (posiciones (0.5,0.5,0.5) y (0.5,0.5,0.1849)), así como el de los Cu(2) cuya posición es (0,0,0.35).

Estos valores de energía para la difusión del litio dentro de la estructura son relativamente altos si se compara con los obtenidos experimentalmente mediante el estudio de la respuesta dieléctrica. Además, al igual que en el caso del Ba₂YCu₃O₇, es necesario tener en cuenta las consideraciones estructurales observadas tanto por difracción de rayos-X como por microscopía electrónica. Es decir, conociendo que la reacción de n-BuLi con el Ba₂PrCu₃O₇, cuando la razón (Li/Pr) es mayor de 0.26 produce la fase "124", parece lógico realizar el cálculo en esta fase. Sin embargo, y como hemos discutido anteriormente, a diferencia de la fase "124" con ytrio, la correspondiente fase con praseodimio, no se conoce actualmente, aunque sí se conoce la fase cuando se estabiliza con un 20% de ytrio. Por ello, para la realización del cálculo hemos considerado la estructura del compuesto Ba₂Y_{0.2}Pr_{0.8}Cu₄O₈, de simetría ortorrómbica, G.E. *Ammm*, y parámetros reticulares $a=3.8797$ Å, $b=3.8919$ Å y $c=27.296$ Å que ha sido determinada a partir de difracción de neutrones recientemente por Berastegui *et al.* (32). Esta estructura es muy parecida a la del Ba₂YCu₄O₈, que ha sido descrita en el apartado III.1.2.2, aunque presenta algunas modificaciones, que por otro lado son muy similares a las existentes entre la fase "123" de ytrio y praseodimio (30), como son una contracción de la estructura en la región de las dobles cadenas provocada por un acortamiento de las distancias entre los cobres que la constituyen, y por otro lado una expansión en el plano *ab* como consecuencia de un alargamiento de las distancias entre los cobres de los planos (Cu(2)-O).

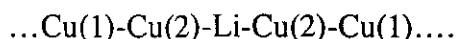
Los parámetros estructurales usados en el cálculo aparecen en la tabla III.2.VII

Tabla III.2.VII.- Posiciones atómicas y factor de ocupación de la estructura Ba₂Y_{0.2}Pr_{0.8}Cu₄O₈, tomados de la referencia 32, y que se han empleado para el cálculo de la energía de interacción del litio en la estructura Ba₂PrCu₄O₈.

Átomo	x	y	z	Ocupación
Pr	0.5	0.5	0	1
Ba	0.5	0.5	0.1365	1
Cu(1)	0	0	0.2134	1
Cu(2)	0	0	0.0637	1
O(1)	0	0	0.1457	1
O(2)	0.5	0	0.0562	1
O(3)	0	0.5	0.0550	1
O(4)	0	0.5	0.2173	1

De dicho cálculo, y como se muestra en la tabla III.2.VIII, se desprende que hay dos zonas en la estructura donde el litio podría acomodarse:

* El plano de los praseodimios, en concreto la posición (0,0,0) y posiciones cercanas, de tal forma que el litio estaría rodeado de cuatro iones oxígeno (O(2) y O(3)), y en el plano *ab* por cuatro iones Pr³⁺, siendo la secuencia a lo largo del eje *c*



* Entre las dobles cadenas de cobre, posición (0.5,0.5,0.24). En esta posición, donde la energía es ligeramente superior a la de los planos de praseodimio, parece en principio más probable para el litio, ya que si analizamos cada una de los mapas de energía potencial correspondientes a los diferentes secciones paralelas al plano (001), observamos, figura III.2.32, que si el ión litio estuviera en el plano de los praseodimios, para pasar de la posición de mínima energía, (0,0,0), a la siguiente, (0,1,0) ó (1,0,0), necesitaría superar una barrera energética de 12 eV, mientras que si estuviera ubicado en la posición (0.5,0.5,0.24), entre las dobles cadenas de cobre-oxígeno, la energía de activación para el proceso de difusión del litio sería tan sólo de 0.7 eV, como se puede observar en la figura III.2.33; también se puede

Tabla III.2. VIII.- Posiciones de mínima energía en cada uno de las secciones de la unidad asimétrica de la estructura Ba₂YCu₄O₈ en las que se ha llevado a cabo el cálculo de la energía de interacción. Se ha considerado que el Cu(2) presenta estado de oxidación II, y el cobre de las cadenas tiene carga +2.5.

x	y	z	U (eV)
0.00	0.00	0.00	-6.07364
0.00	0.00	0.01	-5.63951
0.00	0.06	0.02	-4.44160
0.00	0.10	0.03	-3.16069
0.16	0.12	0.04	3.58401
0.40	0.40	0.05	7.27673
0.40	0.40	0.06	3.23163
0.38	0.38	0.07	1.69448
0.34	0.34	0.08	1.70267
0.20	0.24	0.09	1.02765
0.14	0.28	0.10	2.75371
0.00	0.36	0.11	1.48689
0.00	0.50	0.12	4.88400
0.00	0.50	0.13	1.87932
0.00	0.50	0.14	2.89293
0.00	0.50	0.15	3.30717
0.50	0.00	0.16	4.30135
0.50	0.00	0.17	3.60222
0.50	0.00	0.18	2.83092
0.50	0.00	0.19	2.20606
0.50	0.00	0.20	1.82673
0.50	0.00	0.21	1.67910
0.50	0.00	0.22	1.70096
0.50	0.36	0.23	1.57295
0.50	0.50	0.24	1.57256
0.50	0.50	0.25	1.81297

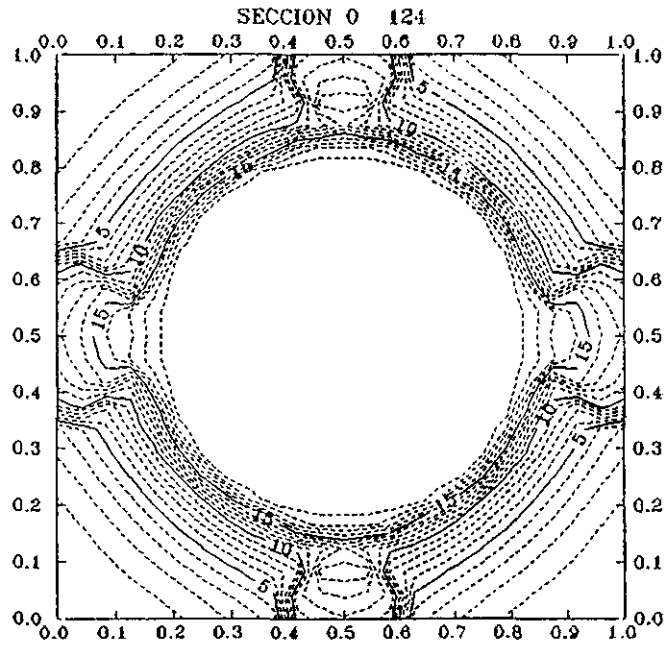


Figura III.2.32.- Energía de interacción de litio con la red $Ba_2PrCu_4O_8$ en el plano (0 0 0). Se aprecia el efecto repulsivo que ejerce el ytrio, que se encuentra en dicho plano.

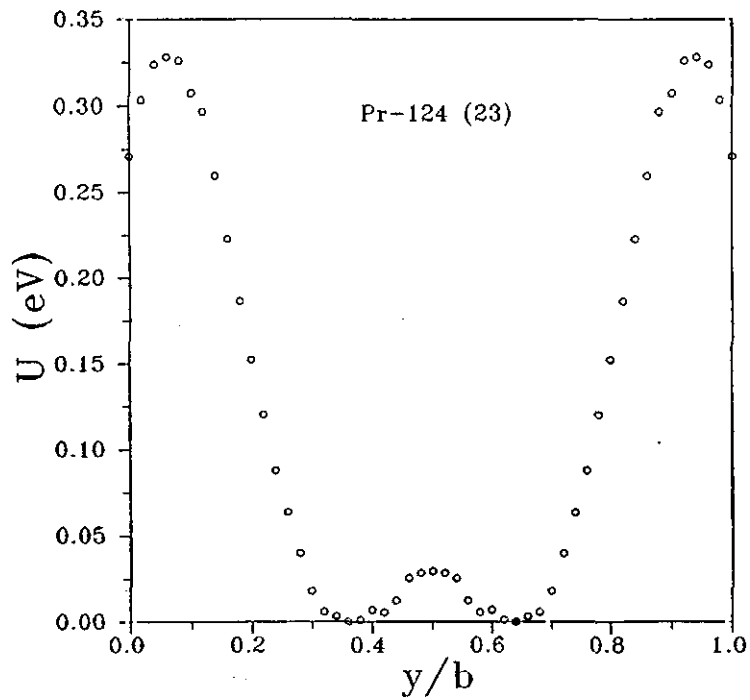


Figura III.2.33.- Representación 2-D de la energía de activación para la difusión de las dobles cadenas.

observar en la figura cómo el máximo de energía en el camino de difusión, corresponde a posiciones cercanas a la (0.5,0,0.24), debido al efecto repulsivo del Cu(1), que está situado en la posición (0,0,21). El análisis detallado de los mapas de energía potencial de todas las secciones, reveló que la sección por la que el litio difundiría más fácilmente era la 23, que corresponde al plano (0,0,23), donde el litio debe superar tan sólo 0.33 eV para pasar de una posición de mínima energía a la siguiente. Estos resultados, se acercan más a los obtenidos por espectroscopía de admitancia, tal como se comentó en el apartado anterior.

Al igual que el caso de los compuestos isoestructurales de ytrio, no es posible la difusión paralela al eje *c* de la estructura, aunque sí son posibles desplazamientos de corto alcance entre las capas de bario, siendo necesario superar barreras de potencial del orden de 2.7 eV.

A la vista de los resultados del presente estudio, podemos decir que:

* las posiciones de mínima energía para la ubicación del litio dentro de las dos estructuras estudiadas, "123" y "124", resultaron ser siempre en el plano de los praseodimios, de tal forma que el ión litio estaría rodeado de cuatro iones Pr^{3+} en el plano perpendicular al eje *c*, y por dos iones cobre en el plano paralelo al eje *c*. Así mismo, estaría coordinado con ocho iones oxígeno (O(2) en el caso de la "123" y O(2) y O(3) en el caso de la "124").

En la estructura $Ba_2YCu_4O_8$ existe una segunda posición $-(0.5,0.5,0.24)$ relativamente estable, aunque menos que la (0,0,0), de tal forma que el litio se situaría en túnel monodimensional formado por las dobles cadenas de cobre oxígeno ($2x[CuO_4]$), de tal forma que estaría en el centro de un prisma trigonal, donde en cada uno de los vértices se encuentra un oxígeno que corresponde al oxígeno en la posición O(4) de la estructura.

*El proceso de difusión resultó ser en ambos casos anisotrópico, pudiendo ser la difusión monodimensional o bidimensional.

*El camino de difusión más favorable en el caso de la estructura tipo "123" resultó ser en el plano (0,0,0.26), de tal forma que el litio se movería a lo largo de las direcciones *x* e *y* entre la capa de BaO y el plano {[Cu(2)O₂]}, mientras que en la estructura tipo "124", la difusión sería monodimensional paralela al eje *b*, y con una energía de activación mucho menor que en el caso del Ba₂PrCu₃O₇.

III.2.4.- CONCLUSIONES.

Las conclusiones más importantes que se desprenden del presente estudio se pueden resumir en:

-La reacción de *n*-BuLi con el Ba₂PrCu₃O₇ ocurre de forma más lenta que en el caso del Ba₂YCu₃O₇.

- Para bajos contenidos en litio, Li/Pr < 0.26, no se produce ninguna modificación estructural respecto al material inicial, permaneciendo los parámetros de red prácticamente constantes. Para concentraciones mayores aparecen máximos de difracción que corresponden a las planos (001) de una fase cuyo parámetro *c* es de 27Å. Así mismo, se observan los máximos más intensos de la perovskita BaPrO₃ lo que indica que se trata de una reducción-descomposición de la fase "123", no observándose la fase BaPr₂CuO₅, como en el caso del compuesto isoestructural de ytrio. La celda unidad del Ba₂PrCu₃O₇ experimenta un ligero aumento, que posteriormente disminuye cuando se hace reaccionar con un agente oxidante suave.

-La microscopía electrónica reveló la presencia de defectos extensos, lo que indica que la reacción se produce de forma no homogénea. Dichos defectos extensos están constituidos por intercrecimientos de la fase Ba₂PrCu₄O₈ dentro de una matriz tipo "123". En ellos se observa cómo la fase tipo "124" presenta dos orientaciones distintas, mostrando los planos *ac* y *bc*, es decir, el cristal está maclado a nivel microestructural. Estas microregiones macladas son más frecuentes que en el compuesto isoestructural de ytrio, probablemente, debido a la tetragonalidad de la estructura lo que permite que la inserción de planos de CuO se produzca indistintamente de forma paralela a los ejes *a* o *b*, que ahora son equivalentes.

-El proceso de reducción con *n*-BuLi no afecta al estado de oxidación del ión praseodimio, probablemente porque en el material antes de reaccionar es 3+, siendo pues los iones cobre los que captan los electrones; ello produce un desacoplamiento

de dichos iones que inicialmente están ordenados antiferromagnéticamente.

-El material " $Li_xBa_2PrCu_3O_7$ " resulta ser también un conductor mixto, donde la conductividad electrónica probablemente sea debida a parte del material que no ha reaccionado con el *n*-BuLi, mientras que la iónica correspondería a la zona donde aparecen los defectos, fase "124" que, como vimos en el capítulo correspondiente al $Ba_2YCu_3O_7$, presenta cavidades geoméricamente mayores que la fase $Ba_2PrCu_3O_7$.

-El estudio computacional basado en un modelo sencillo de interacción del ión móvil con la red, demuestra que el litio se mueve también más fácilmente dentro de la estructura tipo "124" que en la "123". El camino de difusión más favorable para el litio dentro la estructura $Ba_2PrCu_4O_8$ resultó ser paralelo al eje *b* en los túneles formados por las dos cadenas $[CuO_4]$.

III.2.5.-BIBLIOGRAFIA

- (1) J.B. Goodenough and A. Manthiran, *J. Solid Stat. Chem.*, **88**, 115, (1990))
- (2) G.Y. Gou and W.M. Temmerman, *Phys. Rev. B*, **41**(10), 6372, (1990))
- (3) L. Soderholm, K. Zhang, D.G. Hinks, M.A. Beno, J. D. Jorgensen, C. U. Segre and I.K. Scheller, *Nature*, **328**, 604 (1987)
- (4) J.L. Peng, P. Klavins, R.N. Shelton, H.B. Radousky, P.A. Hahn, and L. Bernardez, *Phys. Rev. B*, **40**, 4517, (1989))
- (5) E. Gering, B. Renker, F. Gompf, D. Ewert, H. Schmidt, R. Agrens, M. Bonnet and A. Dianoux, *Physica C*, **153-155**, 184, (1988).
- (6) W.H. Li, J.W. Lynn, S. Skanthakumar, T.W. Clinton, A. Kebede, C. S. Jee, J.E. Crow and T. Mihasisin, *Phys. Rev. B*, **40**, 5300 (1989).
- (7) S.E. Brown, J.D. Thompson, J.O. Willis, R.M. Aikin, E. Zirngiebl, J.L. Smith, Z. Fisk and R.B. Schwarz, *Phys. Rev. B*, **36**, 2298, (1987).
- (8) P. Ramirez, L.F. Schneemeyer and J.V. Waszczak, *Phys. Rev. B*, **36**, 7145, (1987).
- (9) D.W. Cooke, R.S. Kwok, R.L. Lichti, T.R. Adams, C. Boekema, W.K. Dawson, A. Kebede, J. Schwegler, J.E. Crow and T. Mihalisin, *Phys. Rev. B*, **41**, 4801, (1990).
- (10) L. Soderholm, G.L. Goodman, U. Welp, C.W. Williams and J. Bolender, *Physica C*, **161**, 252, (1989).
- (11) B. Okai, M. Kosuge, H. Nozaki, K. Takahashi and M. Ohta, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L41, (1988).
- (12) Y. Dalichaouch, M.S. Torikachvili, E.A. Early, B.W. Lee, C.L. Seaman, K.N. Yang, H. Zhou and M.B. Maple, *Solid Stat. Comm.* **65**, 1001, (1988)
- (13) E. Morán, U. Amador, M. Barahona, M.A. Alario-Franco, A. Vegas and J. Rodríguez-Carvajal, *Solid Stat. Comm.* **67**(4), 369, (1988).
- (14) L. Soderholm and G.L. Goodman, *J. Solid Stat. Chem.*, **81**, 121, (1989).
- (15) L. Soderholm, C.K. Loong, G.L. Goodman and B.D. Dabrowski, *Phys. Rev. B*, **43**, 7923, (1991).

- (16) W.H. Li, J.W. Lynn, S. Skanthakumar, T.W. Clinton, A. Kebede, C.S. Jee, J.E. Crow and T. Mihasisin, *Phys. Rev. B*, **40**, 5300, (1989).
- (17) L. Soderholm, C.K. Loong, G.L. Goodman and B.D. Dabrowski, *Physica B*, **163**, 655, (1990).
- (18) J.S. Kang, J.W. Allen, Z.X. Shen, W.P. Ellis, J.J. Yeh, B.W. Lee, M.B. Maple, W.E. Spicer and I. Lindau, *J. Less Common Metals*, **148**, 121, (1989).
- (19) E.E. Alp, L. Soderholm, G. K. Shenoy, D.G. Hinks, B.W. Veal and P.A. Montano, *Physica B*, **150**, 74, (1988).
- (20) H.B. Radousky, K.F. McCarty, J.L. Peng and R.N. Shelton, *Phys. Rev. B*, **39**, 12383, (1989).
- (21) A. Kebede, C-S. Jee, J. Schwegler, J.E. Crow, T. Mihalisin, G.H. Myer, R.E. Solomon, P. Schlottman, M.V. Kuric, S.H. Bloom, and R.P. Guertin, *Phys. Rev. B*, **40**, 4453, (1989)
- (22) M.E. López-Morales, D. Ríos-Jara, J. Tagüeña, R. Escudero, S. La Placa, A. Bezinge, V.Y. Lee, E.M. Engler and P.M. Grant, *Phys. Rev. B*, **41**, 6655, (1990)
- (23) Z- Sheng and A. Hermann, *Nature*, **332**, 55, (1988)
- (24) R. Beyers and M. Shaw, *Solid State Phys.*, **42**, 135, (1989).
- (25) Y. Tokura, J.B. Torrance, T.C. Huang and A.I. Nazzal, *Phys. Rev. B*, **37**, 1988, (1988).
- (26) A. Matsuda, K. Kinoshita, T. Ishii, H. Shibata, T. Watanabe and T. Yamada, *Phys. Rev. B*, **38**, 2910, (1988)
- (27) J.D. Jorgensen, M.A. Beno, D.G. Hinks, L. Soderholm, K.J. Volin, R.L. Hitterman, J.D. Grace, I.K. Schuller, C.U. Segre, K. Zhang and M.S. Kleefisch, *Phys. Rev. B*, **36**, 3608, (1987); R.J. Cava, A.W. Hewat, E.A. Hewat, B. Batlogg, M. Marezio, K.M. Rabe, J.J. Krajewski, W.F. Peck Jr. and L.W. Rupp Jr., *Physica C*, **165**, 419, (1990).
- (28) J. Fink, N. Nucker, H. Romberg, M. Alexander, M.B. Maple, J.J. Neumeier and J.W. Allen, *Phys. Rev. B*, **42**, 4823, (1990).
- (29) U. Neukirch, C.T. Simmons, P. Sladeczek, C. Laubschat, O. Strebel, G. Kaindl and D.D. Sarma, *Europhys. Lett.*, **5**, 567, (1988).
- (30) H.B. Radousky, *J. Mater. Res.*, **7**(7), 1917, (1992).

- (31) E. Morán, U. Amador, M. Barahona, M.A. Alario-Franco, A. Vegas and J. Rodríguez-Carvajal. *Solid Stat. Comm.*, NS67, 369, (1988).
- (32) P. Berastegui, L.-G. Johansson, M. Käll and L. Börjesson, *Physica C*, **204**, 147, (1992).
- (33) R. Saez-Puche et al *J.Solid Stat. Chem.*, **50**, 271, (1983).
- (35) H.M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.*, **2**, 65, (1969).
- (36) J. Rodríguez-Carvajal, "FULLPROF: A Programm for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis", Abstract of the Satellite Meeting of the XVth Congress of the International Union of Crystallography., p 127, Tolouse, Francia (1990).
- (37) N. Yamada, Z. Guo, N. Ikeda, K. Kohn T. Iri and K.I. Gondaira *Physica C* **185-189**, 809, (1991).
- (38) A. Salinas. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid. 1992
- (39) P.B. Hirsh, A. Hovie, R.B. Nicholson, D.W. Pashley and M.J. Whelan, "*Electron Microscopy of Thin Crystals*", Butterworths. 1965.
- (40) A.H. Morrish. "*The Physical Principles of Magnetism*". Ed. Hohn Wiley & Sons, Inc. 1965, p. 61.
- (41) D.C. Johnston, S.K. Sinha, A.J. Jacobson and J.M. Newsam, *Physica C*, **153-155**, 572, (1988).
- (42) M.A. Alario-Franco y J.L. Vicent. "*Superconductividad*". Ed. Eduma Universidad, Madrid. 1991.
- (43) A. Várez, E. Morán, M.A. Alario-Franco, J. Santamaría G-González-Díaz and F. Sánchez-Quesada *Solid Stat. Comm.* **76**, 917, (1990).
- (44) R.M. Hill and C. Pickup. *J. of Mat. Scienc.* **20**, 4431, (1985).
- (45) A.K. Jonscher. *Nature*, **267**, 673, (1977); A.K. Jonscher, *Physics of Thin Films*, **11**, 205, (1980).
- (46) L.A. Dissado and R.M. Hill, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **80**, 291, (1984).
- (47) P. Maass, J. Petersen, A. Bunde, W. Dieterich and H.E. Roman, *Phys. Rev. Lett.*, **66**, 52, (1991).
- (48) M.P. Tosi and F.G. Fumi, *J. Phys. Chem. Solids*, **25**, 45, (1964).
- (49) M.S. Islam and C. Ananthamohan. *J. of Solid Stat. Chemistry*, **100**, 371, (1992).

IV.-CONCLUSIONES.

IV.-CONCLUSIONES.

- * Se ha preparado por primera vez materiales conductores iónicos de litio basados en los Superconductores de Alta Temperatura.

- *Los materiales obtenidos resultan ser intercrecimientos de diferentes fases de la familia $Ba_4Y_2Cu_{6+n}O_{14+n}$, especialmente "247" y "124".

- *La conductividad de litio es comparable a la de otros buenos conductores iónicos.

- *Estudios de simulación ha permitido determinar el camino más favorable de difusión teniendo en cuenta por primera vez la realidad microestructural.

- *Los materiales tratados con litio relativa poca extensión siguen siendo superconductores con la misma T_C .

ANEXO V.II:
TABLAS .

Tabla AS-I-a. Posiciones de mínima energía en cada una de las secciones de la unidad asimétrica de la estructura $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_7$ resultantes del cálculo, donde hemos considerado la carga del Cu(1) como 3+ y la del Cu(2) como 2+.

x	y	z	U (eV)
0.50	0.00	0.00	6.42383
0.50	0.00	0.02	6.45297
0.50	0.00	0.04	6.57102
0.50	0.00	0.06	6.84864
0.50	0.00	0.08	7.30446
0.50	0.00	0.10	7.91021
0.50	0.00	0.12	8.50143
0.50	0.00	0.14	8.81785
0.50	0.00	0.16	8.62043
0.50	0.00	0.18	7.79811
0.00	0.50	0.20	6.19352
0.00	0.50	0.22	4.64956
0.00	0.50	0.24	3.71301
0.12	0.32	0.26	6.77167
0.22	0.24	0.28	5.55062
0.24	0.24	0.30	4.6118
0.36	0.36	0.32	5.22827
0.50	0.50	0.34	4.48234
0.50	0.50	0.36	4.988871
0.50	0.00	0.38	10.2543
0.16	0.16	0.40	9.57222
0.12	0.12	0.42	2.39593
0.02	0.02	0.44	-0.324573
0.04	0.02	0.46	-1.69238
0.04	0.00	0.48	-2.85063
0.04	0.00	0.50	-3.25235

Tabla AS-II.- Posiciones de mínima energía en cada una de las secciones de la unidad asimétrica de la estructura $Ba_2YCu_3O_7$ en las que se ha realizado el cálculo de energía potencial de interacción, donde hemos considerado las cargas del cobre obtenidas por el método de Brown-Altermat (S-18), según la referencia S-16.

x	y	z	U (eV)
0.50	0.00	0.00	3.23303
0.50	0.00	0.02	3.30961
0.50	0.00	0.04	3.56762
0.50	0.00	0.06	4.07169
0.50	0.00	0.08	4.83076
0.50	0.00	0.10	5.80497
0.50	0.00	0.12	6.81726
0.50	0.00	0.14	7.59457
0.50	0.00	0.16	7.88570
0.00	0.50	0.18	7.39692
0.00	0.50	0.20	6.17865
0.00	0.50	0.22	5.16751
0.00	0.50	0.24	4.74642
0.00	0.40	0.26	8.47616
0.18	0.26	0.28	8.06641
0.22	0.22	0.30	7.54759
0.36	0.36	0.32	8.87953
0.50	0.48	0.34	8.59575
0.50	0.50	0.36	9.35784
0.50	0.00	0.38	11.2536
0.16	0.16	0.40	13.5712
0.12	0.12	0.42	6.36874
0.02	0.00	0.44	3.40291
0.02	0.00	0.46	2.08565
0.00	0.00	0.48	0.91557
0.00	0.00	0.50	0.51081

Tabla AS-III. Posiciones de mínima energía en cada una de las secciones de la unidad asimétrica de la estructura $Ba_2YCu_3O_7$ en las que se ha realizado el cálculo de energía potencial de interacción, donde hemos considerado que todos los cobres presentan el mismo estado de oxidación.

x	y	z	U (eV)
0.50	0.00	0.00	2.84172
0.50	0.00	0.02	2.91114
0.50	0.00	0.04	3.15147
0.50	0.00	0.06	3.63670
0.50	0.00	0.08	4.38595
0.50	0.00	0.10	5.36652
0.50	0.00	0.12	6.40414
0.50	0.00	0.14	7.22482
0.50	0.00	0.16	7.57455
0.00	0.50	0.18	7.15508
0.00	0.50	0.20	6.01486
0.00	0.50	0.22	5.08649
0.00	0.50	0.24	4.75051
0.00	0.40	0.26	8.56959
0.18	0.26	0.28	8.25774
0.22	0.22	0.30	7.82433
0.36	0.36	0.32	9.20086
0.50	0.48	0.34	8.97574
0.50	0.50	0.36	9.79850
0.50	0.00	0.38	10.9553
0.16	0.16	0.40	14.1577
0.12	0.12	0.42	6.99142
0.02	0.00	0.44	4.04649
0.02	0.00	0.46	2.74981
0.00	0.00	0.48	1.58378
0.00	0.00	0.50	1.18014

Tabla AS-IV. Posiciones de mínima energía en cada una de las secciones de la unidad asimétrica de la estructura $Ba_2YCu_3O_{6.8}$ en las que se ha realizado el cálculo de energía potencial de interacción, donde hemos considerado que la ocupación de los O1 era de 0.8 y la distribución de cargas sobre el cobre las de la referencia S-16.

x	y	z	U (eV)
0.50	0.00	0.00	3.34903
0.50	0.00	0.02	3.4261
0.50	0.00	0.04	3.68537
0.50	0.00	0.06	4.19079
0.50	0.00	0.08	4.95053
0.50	0.00	0.10	5.92403
0.50	0.00	0.12	6.93388
0.50	0.00	0.14	7.70616
0.50	0.00	0.16	7.99166
0.50	0.00	0.18	7.66715
0.00	0.50	0.20	6.56932
0.00	0.50	0.22	5.47174
0.00	0.50	0.24	4.98698
0.00	0.40	0.26	8.66136
0.18	0.26	0.28	8.19534
0.22	0.22	0.30	7.64874
0.36	0.36	0.32	8.98251
0.50	0.48	0.34	8.68782
0.50	0.50	0.36	9.43650
0.50	0.00	0.38	11.2543
0.16	0.16	0.40	13.6168
0.12	0.12	0.42	6.40772
0.02	0.00	0.44	3.43249
0.02	0.00	0.46	2.11387
0.00	0.00	0.48	0.94383
0.00	0.00	0.50	0.53883

Tabla AS-V.- Posiciones de mínima energía en cada uno de las secciones de la unidad asimétrica de la estructura $Ba_2YCu_4O_8$ en las que se ha llevado a cabo el cálculo de la energía de interacción. Se ha considerado que el Cu(2) presenta estado de oxidación II, y el cobre de las cadenas tiene carga +2.5.

x	y	z	U (eV)
0.02	0.00	0.00	-2.95762
0.02	0.00	0.01	-2.38756
0.02	0.02	0.02	-0.853028
0.06	0.12	0.03	1.60924
0.12	0.18	0.04	8.59314
0.42	0.42	0.05	11.0458
0.50	0.48	0.06	7.49102
0.42	0.42	0.07	6.51614
0.16	0.16	0.08	5.49025
0.22	0.22	0.09	5.7742
0.14	0.30	0.10	7.27877
0.00	0.42	0.11	4.41033
0.00	0.50	0.12	4.46741
0.00	0.50	0.13	5.77646
0.00	0.50	0.14	6.82259
0.00	0.50	0.15	7.36897
0.50	0.00	0.16	7.54905
0.50	0.00	0.17	6.5982
0.50	0.00	0.18	5.59686
0.50	0.00	0.19	4.80985
0.50	0.00	0.20	4.34341
0.50	0.00	0.21	4.15185
0.50	0.00	0.22	4.17452
0.50	0.28	0.23	4.20359
0.50	0.38	0.24	4.27195
0.50	0.50	0.25	4.41366

Tabla AS-VI.- Posiciones de mínima energía en cada uno de las secciones de la unidad asimétrica de la estructura $Ba_2YCu_4O_8$ donde las cargas que se han considerado para los diferentes iones, han sido las obtenidas mediante el cálculo de sumas de valencias de enlace, aplicando la fórmula de Brown-Alternatt. Como distancias de enlace se han empleado las de la referencia S-9.

x	y	z	U (eV)
0.00	0.00	0.00	-2.76924
0.02	0.00	0.01	-2.28143
0.04	0.00	0.02	-1.03194
0.06	0.12	0.03	0.54772
0.18	0.14	0.04	8.61202
0.42	0.42	0.05	9.79225
0.40	0.40	0.06	5.65850
0.38	0.38	0.07	4.24435
0.18	0.18	0.08	2.51705
0.18	0.24	0.09	2.85073
0.14	0.30	0.10	4.03423
0.00	0.42	0.11	0.97964
0.00	0.50	0.12	1.21000
0.00	0.50	0.13	2.20133
0.00	0.50	0.14	2.72730
0.00	0.50	0.15	2.57806
0.50	0.44	0.16	3.02965
0.50	0.00	0.17	1.88626
0.50	0.00	0.18	0.66295
0.50	0.00	0.19	-0.35530
0.50	0.00	0.20	-1.05219
0.50	0.00	0.21	-1.46396
0.50	0.28	0.22	-1.83549
0.50	0.40	0.23	-2.21703
0.50	0.50	0.24	-2.31729
0.50	0.50	0.25	-2.13020

Tabla AS-VII.- Posiciones de mínima energía en cada uno de las secciones de la unidad asimétrica de la estructura $Ba_2YCu_4O_8$ en las que se ha llevado a cabo el cálculo de la energía de interacción. Hemos supuesto que todos los iones cobre presentan una distribución promedio de carga e igual a +2.25.

x	y	z	U (eV)
0.02	0.00	0.00	-2.61877
0.06	0.00	0.01	-2.14566
0.10	0.00	0.02	-0.89520
0.06	0.12	0.03	0.61290
0.18	0.14	0.04	8.57964
0.42	0.42	0.05	9.18052
0.40	0.40	0.06	5.30870
0.38	0.38	0.07	4.07942
0.18	0.18	0.08	2.65556
0.18	0.24	0.09	2.98411
0.14	0.30	0.10	4.16959
0.00	0.42	0.11	1.10089
0.00	0.50	0.12	1.31136
0.00	0.50	0.13	2.27758
0.00	0.50	0.14	2.77115
0.00	0.50	0.15	2.58362
0.00	0.44	0.16	2.99164
0.50	0.00	0.17	1.81117
0.50	0.00	0.18	0.54451
0.50	0.00	0.19	-0.51499
0.50	0.00	0.20	-1.24899
0.50	0.00	0.21	-1.69238
0.50	0.28	0.22	-2.08949
0.50	0.40	0.23	-2.49838
0.50	0.50	0.24	-2.62128
0.50	0.50	0.25	-2.44812

Tabla AS-VIII.- Posiciones de mínima energía en cada uno de las secciones de la unidad asimétrica de la estructura $Ba_4Y_2Cu_7O_{15}$ donde se han realizado los cálculos.

x	y	z	U (eV)
0.50	0.50	0.00	41.922298
0.50	0.50	0.01	42.173302
0.30	0.28	0.02	47.650902
0.00	0.50	0.03	40.1054
0.00	0.50	0.04	29.0763
0.50	0.00	0.05	23.3262
0.28	0.00	0.06	23.35
0.14	0.14	0.07	19.8647
0.50	0.50	0.08	19.0931
0.40	0.40	0.09	20.6418
0.06	0.12	0.10	9.20215
0.02	0.00	0.11	3.06366
0.02	0.00	0.12	0.311632
0.00	0.10	0.13	0.76433
0.40	0.40	0.14	8.46467
0.50	0.50	0.15	1.31153
0.22	0.22	0.16	-2.23189
0.32	0.12	0.17	-2.83339
0.00	0.50	0.18	-8.30051
0.00	0.50	0.19	-8.40136
0.00	0.50	0.20	-9.51606
0.50	0.00	0.21	-13.0694
0.50	0.00	0.22	-16.116699
0.50	0.00	0.23	-17.7337
0.50	0.30	0.24	-18.610399
0.50	0.50	0.25	-18.957701