

00358



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

2
Ley



FACULTAD DE CIENCIAS
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Estudio de los cambios en la estructura cristalina y la temperatura crítica en el compuesto $YBa_2Cu_4O_8$ debido a las sustituciones catiónicas en los sitios de itrio y cobre

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE
DOCTOR EN CIENCIAS (CIENCIA DE MATERIALES)

P R E S E N T A

RAÚL ESCAMILLA GUERRERO

DIRECTOR DE TESIS: DR. TATSUO AKACHI MIYAZAKI

1999

274323

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Agradecimientos

Con todo cariño dedico este trabajo y lo que representa a todas aquellas personas que de alguna manera contribuyeron para la realización de mismo.

- A los Drs. Alipio Gustavo Calles Martínez, Francisco Morales Leal, Hector Octavio Murrieta Sánchez, Chumin Wang Chen, Luis Fernando Magaña Solis y Doroteo Mendoza López por sus acertados comentarios que enriquecieron éste trabajo.
- Al Dr. Tatsuo Akachi Miyazaki, asesor y director de esta tesis, al cual expreso mi más profundo agradecimiento por su apoyo y asesoría en todo momento.
- A los investigadores del grupo de Física Atómica y Molecular de la Facultad de Ciencias de la U.N.A.M. por su valiosa ayuda en la discusión de los resultados de este trabajo, muy en especial al M. en C. Raúl W. Gómez, a la Dra. Vivianne Marquina y a la Fís. M. L. Marquina.
- A las instituciones de CONACyT y DGAPA-UNAM por su apoyo económico brindado.
- Al Instituto de Investigaciones en Materiales de la U.N.A.M. por haberme permitido el uso de sus instalaciones para la realización de éste trabajo.
- A la I.Q. Leticia Baños López y al Ing. Fernando Silvar por su apoyo y asesoría técnica.
- A todos mis amigos, los cuales no menciono y no por falta de memoria, sino por falta de espacio.
- Una vez más a mi familia porque me han aguantado todo este tiempo.

Pero sobre todas las cosas a mi hijo *Raúl Omar Escamilla Guevara*, porque sin él, este sueño no se hubiera hecho realidad.

Contenido

Lista de Figuras

Lista de Tablas

Capítulo 1	Introducción	1
1.1	Referencias	5
Capítulo 2	Sistema superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$	7
2.1	Sustituciones catiónicas en el compuesto $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$	10
2.1.1	Sustituciones en los sitios de cobre	10
2.1.2	Teoría de Abrikosov Gorkov	13
2.1.3	Sustituciones en los sitio de itrio	14
2.1.4	Modelo Crossover	23
2.1.5	Mecanismo de transferencia de carga	25
2.2	Referencias	27
Capítulo 3	Síntesis y caracterización del sistema superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$	33
3.1	Síntesis del compuesto $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ a presión atmosférica	35
3.2	Métodos de Síntesis	37
3.2.1	Sistemas superconductores $\text{YBa}_2\text{Cu}_{4-z}\text{Fe}_z\text{O}_8$ e $(\text{Y}_{0.9}\text{Ca}_{0.1})\text{Ba}_2\text{Cu}_{4-z}\text{Fe}_z\text{O}_8$ con $x = 0.0, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1$ y 0.2	37
3.2.2	Sistema superconductor $(\text{Y}_{0.8}\text{Pr}_{0.2})\text{Ba}_2\text{Cu}_{4-z}\text{Fe}_z\text{O}_8$ con $x = 0.0, 0.025, 0.05$ y 0.075	37
3.3	Difracción de rayos X por el método de polvos	38
3.3.1	Refinamiento de la estructura cristalina por el Método de Rietveld	38
3.3.2	Condiciones experimentales	39
3.4	Caracterización a bajas temperaturas	40
3.4.1	Mediciones de resistencia eléctrica en función de la temperatura	40

3.5 Espectroscopía Mössbauer	42
3.5.1 Absorción resonante	42
3.5.2 Forma de la línea de absorción	43
3.5.3 Interacciones hiperfinas	44
3.5.4 Diseño experimental	45
3.6 Referencias	47
Capítulo 4 Resultados Experimentales y Discusión	50
4.1 Sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_{4-z}\text{Fe}_z\text{O}_8$	52
4.1.1 Mediciones por difracción de rayos X	52
4.1.2 Mediciones de resistencia eléctrica en función de la temperatura	55
4.1.3 Estudios de espectroscopía Mössbauer	58
4.1.4 Estudios de refinamiento de estructura cristalina por el método de Rietveld	60
4.1.5 Localización de los sitios que ocupa el hierro en la estructura cristalina del compuesto $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$	69
4.2 Sistema $(\text{Y}_{0.9}\text{Ca}_{0.1})\text{Ba}_2\text{Cu}_{4-z}\text{Fe}_z\text{O}_8$	74
4.2.1 Mediciones por difracción de rayos X	74
4.2.2 Mediciones de resistencia eléctrica en función de la temperatura	77
4.2.3 Estudios de espectroscopía Mössbauer	81
4.2.4 Estudios de refinamiento de estructura cristalina por el método de Rietveld	82
4.2.5 Localización de los sitios que ocupa el hierro en la estructura cristalina del compuesto $(\text{Y}_{0.9}\text{Ca}_{0.1})\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$	87
4.3 Sistema $(\text{Y}_{0.8}\text{Pr}_{0.2})\text{Ba}_2\text{Cu}_{4-z}\text{Fe}_z\text{O}_8$	93
4.3.1 Mediciones por difracción de rayos X	94
4.3.2 Mediciones de resistencia eléctrica en función de la temperatura	96
4.3.3 Estudios de espectroscopía Mössbauer	99
4.3.4 Estudios de refinamiento de estructura cristalina por el método de Rietveld	102
4.3.5 Localización de los sitios que ocupa el hierro en la estructura cristalina del compuesto $(\text{Y}_{0.8}\text{Pr}_{0.1})\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$	107
4.4 Referencias	111
Capítulo 5 Conclusiones	114
Apéndice	

Lista de Figuras

Figura 2.1 Estructura cristalina del compuesto $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$	8
Figura 2.2 Dependencia del valor de la T_c en función del radio iónico de los elementos de las tierras raras en el compuesto $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$	15
Figura 2.3 Dependencia de los parámetros de red en función del radio iónico de los elementos de las tierras raras en el compuesto $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$	16
Figura 2.4 Resistividad eléctrica en función de la temperatura para una muestra de $\text{PrBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ comparada con muestras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ tratadas a: (1) templada desde 920 °C, (2) a 420 °C por largo tiempo, (3) enfriada en mufla desde 920 °C y (4) por largo tiempo a 420 °C en flujo de oxígeno.....	17
Figura 2.5 Gráfica de T_c vs concentración de Pr en el sistema $(\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x)\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$	18
Figura 2.6 Gráfica de resistividad eléctrica de $(\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ en función de la temperatura. El valor de la $T_{c(R=0)}$ para $x = 0.0, 0.025, 0.05$ y 0.1 son 79.6K, 82.6K, 84.3K y 87.4K respectivamente.....	23
Figura 2.7 Diagrama de fase de superconductores de alta T_c	24
Figura 2.8 Variación de la T_c en función de la longitud de enlace Cu(1) - O(4) para muestras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ impurificadas con cobalto y deficientes de oxígeno.....	26
Figura 2.9 Curvas de magnetización en función de la temperatura bajo un campo magnético aplicado de $H = 10$ Oe para muestras de $(\text{Y}_{1-z}\text{Ca}_z)\text{Ba}_2(\text{Cu}_{0.90}\text{Co}_{0.10})_3\text{O}_{6+y}$ ($z = 0.0, 0.05$) preparadas en atmósferas de oxígeno (O) y nitrógeno-oxígeno (NO).....	27
Figura 3.1 Diseño típico para a) mediciones de resistencia eléctrica a bajas temperaturas, b) mediciones por la técnica de cuatro puntas.....	41
Figura 3.2 Diagrama en bloques de un espectrómetro Mössbauer.....	46
Figura 4.1 Patrones de difracción de rayos X del sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_8$. Los picos de difracción adscritos a las fases CuO, BaCuO ₂ , “ $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-\delta}$ ” y “ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ” son indicados por (o), (*), (I), (+), respectivamente.....	53
Figura 4.2 Variación de los picos de difracción con índices de Miller (1400), (020) y (002) con la concentración de Fe en el sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_8$	54
Figura 4.3 Variación de los parámetros de red en función de la concentración de	

hierro en el sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_8$	55
Figura 4.4 Variación de la ortorrombicidad en función de la concentración de hierro en el sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_8$	56
Figura 4.5 Mediciones de resistencia eléctrica en función de la temperatura en el sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_8$	57
Figura 4.6 Variación del valor de T_c en función de la concentración de hierro en el sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_8$	58
Figura 4.7 Espectros de Mössbauer para a) $x = 0.025$, b) $x = 0.05$, c) $x = 0.075$, d) $x = 0.1$ y e) $x = 0.2$ de hierro en el sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_8$	60
Figura 4.8 Localización de los sitios de los átomos de oxígeno O(5) y O(6) en la estructura cristalina $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$	61
Figura 4.9 Resultados de refinamiento de la estructura cristalina por el método de Rietveld, se muestra el espectro experimental (puntos), el patrón calculado (línea continua), su diferencia (patrón debajo de los anteriores) y las posiciones de los picos del patrón calculado (barras) para: a) $x = 0.0$, b) $x = 0.025$, c) $x = 0.05$, d) $x = 0.075$ e) $x = 0.1$ y f) $x = 0.2$	62
Figura 4.10 Variación de las longitudes de enlace a) Cu(1)-O(4), b) Ba-O(2), c) Ba-O(3) y d) Ba-O(4) en función de la concentración de hierro....	69
Figura 4.11 Variación de la T_c como función de la variación de la longitud de enlace Cu(1)-O(4).....	72
Figura 4.12 Patrones de difracción de rayos X del sistema $(\text{Y}_{0.9}\text{Ca}_{0.1})\text{Ba}_2\text{Cu}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_8$. Los picos de difracción adscritos a las fases CuO, BaCuO_2 y “ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ”, son indicados por (*), (+), (o) respectivamente.	75
Figura 4.13 Variación de los picos de difracción con índices de Miller (1400), (020) y (002) con la concentración de Fe en el sistema $(\text{Y}_{0.9}\text{Ca}_{0.1})\text{Ba}_2\text{Cu}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_8$.	76
Figura 4.14 Variación de los parámetros de red en función de la concentración de hierro en el sistema $(\text{Y}_{0.9}\text{Ca}_{0.1})\text{Ba}_2\text{Cu}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_8$	77
Figura 4.15 Variación de la ortorrombicidad en función de la concentración de hierro en el sistema $(\text{Y}_{0.9}\text{Ca}_{0.1})\text{Ba}_2\text{Cu}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_8$	78
Figura 4.16 Mediciones de resistencia eléctrica en función de la temperatura en el sistema $(\text{Y}_{0.9}\text{Ca}_{0.1})\text{Ba}_2\text{Cu}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_8$	79
Figura 4.17 Variación del valor de T_c en función de la concentración de hierro en el sistema $(\text{Y}_{0.9}\text{Ca}_{0.1})\text{Ba}_2\text{Cu}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_8$	80
Figura 4.18 Espectros de Mössbauer para a) $x = 0.025$, b) $x = 0.05$, c) $x = 0.075$, d) $x = 0.1$ y e) $x = 0.2$ de hierro en el sistema $(\text{Y}_{0.9}\text{Ca}_{0.1})\text{Ba}_2\text{Cu}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_8$	82
Figura 4.19 Resultados de refinamiento de la estructura cristalina por el método de Rietveld, se muestra el espectro experimental (puntos), el patrón calculado (línea continua), su diferencia (patrón debajo de los anteriores) y las posiciones de los picos del patrón calculado (barras) para: a) $x = 0.0$, b) $x = 0.025$, c) $x = 0.05$, d) $x = 0.075$ e) $x = 0.1$ y f) $x = 0.2$	83

- Figura 4.20** Variación de las longitudes de enlace a) Cu(1)-O(4), b) Ba-O(2), c) Ba-O(3) y d) Ba-O(4) en función de la concentración de hierro. ... 88
- Figura 4.21** Variación de la T_c como función de la variación de la longitud de enlace Cu(1)-O(4)..... 89
- Figura 4.22** Patrones de difracción de rayos X del sistema $(Y_{0.8}Pr_{0.2})Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$. Los picos de difracción adscritos a las fases CuO , y " $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ", son indicados por (*), (+) respectivamente..... 94
- Figura 4.23** Variación de los picos de difracción con índices de Miller (1400), (020) y (002) con la concentración de Fe en el sistema $(Y_{0.8}Pr_{0.2})Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$ 95
- Figura 4.24** Variación de los parámetros de red en función de la concentración de hierro en el sistema $(Y_{0.8}Pr_{0.2})Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$ 96
- Figura 4.25** Comparación de la variación de la ortorrombicidad en función de la concentración de hierro en los sistemas $YBa_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$, $(Y_{0.9}Ca_{0.1})Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$ e $(Y_{0.8}Pr_{0.2})Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$ 97
- Figura 4.26** Mediciones de resistencia eléctrica en función de la temperatura en el sistema $(Y_{0.8}Pr_{0.2})Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$ 99
- Figura 4.27** Variación del valor de T_c en función de la concentración de hierro en los sistemas $(Y_{0.9}Ca_{0.1})Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$, $YBa_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$ e $(Y_{0.8}Pr_{0.2})Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$ 100
- Figura 4.28** Espectros de Mössbauer para a) $x = 0.025$, b) $x = 0.05$, c) $x = 0.075$, d) $x = 0.1$ y e) $x = 0.2$ de hierro en el sistema $(Y_{0.8}Pr_{0.2})Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$ 101
- Figura 4.29** Resultados de refinamiento de la estructura cristalina por el método de Rietveld, se muestra el espectro experimental (puntos), el patrón calculado (línea continua), su diferencia (patrón debajo de los anteriores) y las posiciones de los picos del patrón calculado (barras) para: a) $x = 0.0$, b) $x = 0.025$, c) $x = 0.05$, d) $x = 0.075$ e) $x = 0.1$ y f) $x = 0.2$ 102
- Figura 4.30** Variación de las longitudes de enlace a) Cu(1)-O(4), b) Ba-O(2), c) Ba-O(3) y d) Ba-O(4) en función de la concentración de hierro. .. 106
- Figura 4.31** Variación de la T_c como función de la variación de la longitud de enlace Cu(1)-O(4)..... 107

Lista de Tablas

Tabla 2.1 Resultados del refinamiento por el método de Rietveld para la estructura $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$	9
Tabla 3.1 Métodos de síntesis de muestras en bulto del compuesto $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$..	36
Tabla 4.1 Parámetros Mössbauer	61
Tabla 4.2 Resultados del refinamiento de la estructura cristalina para el compuesto $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$	65
Tabla 4.3 Resultados del refinamiento de la estructura cristalina para el compuesto $\text{YBa}_2\text{Cu}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_8$ con $x = 0.025$	65
Tabla 4.4 Resultados del refinamiento de la estructura cristalina para el compuesto $\text{YBa}_2\text{Cu}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_8$ con $x = 0.05$	66
Tabla 4.5 Resultados del refinamiento de la estructura cristalina para el compuesto $\text{YBa}_2\text{Cu}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_8$ con $x = 0.075$	66
Tabla 4.6 Resultados del refinamiento de la estructura cristalina para el compuesto $\text{YBa}_2\text{Cu}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_8$ con $x = 0.1$	67
Tabla 4.7 Resultados del refinamiento de la estructura cristalina para el compuesto $\text{YBa}_2\text{Cu}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_8$ con $x = 0.2$	68
Tabla 4.8 Parámetros de red y factores de confiabilidad para el sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_8$	68
Tabla 4.9 Variación de las longitudes de enlace Cu(1)-O(4), Ba-O(2), Ba-O(3) y Ba-O(4) en función de la concentración de hierro para el sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_8$	68
Tabla 4.10 Parámetros Mössbauer	81
Tabla 4.11 Resultados del refinamiento de la estructura cristalina para el compuesto $(\text{Y}_{0.9}\text{Ca}_{0.1})\text{Ba}_2\text{Cu}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_8$ con $x = 0.0$	84
Tabla 4.12 Resultados del refinamiento de la estructura cristalina para el compuesto $(\text{Y}_{0.9}\text{Ca}_{0.1})\text{Ba}_2\text{Cu}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_8$ con $x = 0.025$	84
Tabla 4.13 Resultados del refinamiento de la estructura cristalina para el compuesto $(\text{Y}_{0.9}\text{Ca}_{0.1})\text{Ba}_2\text{Cu}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_8$ con $x = 0.05$	85
Tabla 4.14 Resultados del refinamiento de la estructura cristalina para el compuesto $(\text{Y}_{0.9}\text{Ca}_{0.1})\text{Ba}_2\text{Cu}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_8$ con $x = 0.075$	85

Tabla 4.15 Resultados del refinamiento de la estructura cristalina para el compuesto $(Y_{0.9}Ca_{0.1})Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$ con $x = 0.1$	86
Tabla 4.16 Resultados del refinamiento de la estructura cristalina para el compuesto $(Y_{0.9}Ca_{0.1})Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$ con $x = 0.2$	86
Tabla 4.17 Parámetros de red y factores de confiabilidad para el sistema $(Y_{0.9}Ca_{0.1})Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$	87
Tabla 4.18 Variación de las longitudes de enlace Cu(1)-O(4), Ba-O(2), Ba-O(3) y Ba-O(4) en función de la concentración de hierro para el sistema $(Y_{0.9}Ca_{0.1})Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$	87
Tabla 4.19 Parámetros Mössbauer	101
Tabla 4.20 Resultados del refinamiento de la estructura cristalina para el compuesto $Y_{0.8}Pr_{0.2}Ba_2Cu_4O_8$	103
Tabla 4.21 Resultados del refinamiento de la estructura cristalina para el compuesto $(Y_{0.8}Pr_{0.2})Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$ con $x = 0.025$	104
Tabla 4.22 Resultados del refinamiento de la estructura cristalina para el compuesto $(Y_{0.8}Pr_{0.2})Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$ con $x = 0.05$	104
Tabla 4.23 Resultados del refinamiento de la estructura cristalina para el compuesto $(Y_{0.8}Pr_{0.2})Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$ con $x = 0.075$	105
Tabla 4.24 Parámetros de red y factores de confiabilidad para el sistema $(Y_{0.8}Pr_{0.2})Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$	105
Tabla 4.25 Variación de las longitudes de enlace Cu(1)-O(4), Ba-O(2), Ba-O(3) y Ba-O(4) en función de la concentración de hierro para el sistema $(Y_{0.8}Pr_{0.2})Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$	105

hierro en el sistema $YBa_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$	55
Figura 4.4 Variación de la ortorrombicidad en función de la concentración de hierro en el sistema $YBa_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$	56
Figura 4.5 Mediciones de resistencia eléctrica en función de la temperatura en el sistema $YBa_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$	57
Figura 4.6 Variación del valor de T_c en función de la concentración de hierro en el sistema $YBa_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$	58
Figura 4.7 Espectros de Mössbauer para a) $x = 0.025$, b) $x = 0.05$, c) $x = 0.075$, d) $x = 0.1$ y e) $x = 0.2$ de hierro en el sistema $YBa_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$	60
Figura 4.8 Localización de los sitios de los átomos de oxígeno O(5) y O(6) en la estructura cristalina $YBa_2Cu_4O_8$	61
Figura 4.9 Resultados de refinamiento de la estructura cristalina por el método de Rietveld, se muestra el espectro experimental (puntos), el patrón calculado (línea continua), su diferencia (patrón debajo de los anteriores) y las posiciones de los picos del patrón calculado (barras) para: a) $x = 0.0$, b) $x = 0.025$, c) $x = 0.05$, d) $x = 0.075$ e) $x = 0.1$ y f) $x = 0.2$	62
Figura 4.10 Variación de las longitudes de enlace a) Cu(1)-O(4), b) Ba-O(2), c) Ba-O(3) y d) Ba-O(4) en función de la concentración de hierro....	69
Figura 4.11 Variación de la T_c como función de la variación de la longitud de enlace Cu(1)-O(4).....	72
Figura 4.12 Patrones de difracción de rayos X del sistema $(Y_{0.9}Ca_{0.1})Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$. Los picos de difracción adscritos a las fases CuO, $BaCuO_2$ y " $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ", son indicados por (*), (+), (o) respectivamente.....	75
Figura 4.13 Variación de los picos de difracción con índices de Miller (1400), (020) y (002) con la concentración de Fe en el sistema $(Y_{0.9}Ca_{0.1})Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$	76
Figura 4.14 Variación de los parámetros de red en función de la concentración de hierro en el sistema $(Y_{0.9}Ca_{0.1})Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$	77
Figura 4.15 Variación de la ortorrombicidad en función de la concentración de hierro en el sistema $(Y_{0.9}Ca_{0.1})Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$	78
Figura 4.16 Mediciones de resistencia eléctrica en función de la temperatura en el sistema $(Y_{0.9}Ca_{0.1})Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$	79
Figura 4.17 Variación del valor de T_c en función de la concentración de hierro en el sistema $(Y_{0.9}Ca_{0.1})Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$	80
Figura 4.18 Espectros de Mössbauer para a) $x = 0.025$, b) $x = 0.05$, c) $x = 0.075$, d) $x = 0.1$ y e) $x = 0.2$ de hierro en el sistema $(Y_{0.9}Ca_{0.1})Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$	82
Figura 4.19 Resultados de refinamiento de la estructura cristalina por el método de Rietveld, se muestra el espectro experimental (puntos), el patrón calculado (línea continua), su diferencia (patrón debajo de los anteriores) y las posiciones de los picos del patrón calculado (barras) para: a) $x = 0.0$, b) $x = 0.025$, c) $x = 0.05$, d) $x = 0.075$ e) $x = 0.1$ y f) $x = 0.2$	83

Resumen

Objetivo: Estudiar el efecto que tienen en la temperatura crítica (T_c) del compuesto $YBa_2Cu_4O_8$ las sustituciones catiónicas de itrio por praseodimio y por calcio, y de cobre por hierro. Para lograr ese objetivo se llevaron a cabo los siguientes pasos:

1. Sintetizar los compuestos $YBa_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$, $Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$ e $Y_{0.8}Pr_{0.2}Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$ con $x = 0.0, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1$ y 0.2
2. Determinar cuales son los sitios ocupados por el hierro en la estructura.
3. Estudiar la correlación de la T_c con la estructura cristalina.
4. Determinar si el mecanismo de transferencia de carga entre las dobles cadenas $(Cu-O)_2$ y los planos de Cu-O en este sistema se ven afectados en forma semejante a como este mismo tipo de sustitución afecta al mecanismo de transferencia de carga en el sistema $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

Uno de los logros de este trabajo fue la síntesis de los compuestos $YBa_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$, $Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$ e $Y_{0.8}Pr_{0.2}Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$ a presión atmosférica por medio de la combinación de la técnica de nitratos y la ayuda de un catalizador (nitrato de sodio); dichos compuestos (a excepción del $YBa_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$) no habían sido sintetizados a presión atmosférica o altas presiones de oxígeno hasta ese momento.

En función de los resultados de espectroscopia Mössbauer, complementados por estudios de refinamiento de estructura cristalina por el método de Rietveld se propone que para bajas concentraciones de hierro en los compuestos $YBa_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$ e $Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$, el hierro ocupa parcialmente los sitios de Cu(1) en coordinación cinco; por lo anterior, podemos sugerir que por cada átomo de hierro que ocupa los sitios de Cu(1), éste puede atraer un átomo de oxígeno extra, llamado O(5), que se coloca entre dos capas de dobles cadenas de $(Cu-O)_2$ a lo largo de la dirección del eje cristalográfico a . Para altas concentraciones de hierro, éste ocupa, además, los sitios Cu(1) y Cu(2) de la fase seudo " $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ". En el sistema $Y_{0.8}Pr_{0.2}Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$ se propone que para

bajas concentraciones de hierro, éste sustituye parcialmente en los sitios de Cu(1) de la estructura $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ y en los sitios Cu(1) y Cu(2) de la fase pseudo " $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ".

Mediciones de resistencia eléctrica en función de la temperatura en los sistemas $\text{YBa}_2\text{Cu}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_8$, $\text{Y}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ba}_2\text{Cu}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_8$ e $\text{Y}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_8$ indican que el valor de la T_c disminuye con el aumento en la concentración de hierro. Por otra parte, considerando los resultados de refinamiento de estructura por el método de Rietveld se calcularon las longitudes de enlace Cu(1)-O(4) y Ba-O(2) y Ba-O(3) y se determinó que el átomo de oxígeno O(4) se desplaza hacia las dobles cadenas de $(\text{Cu-O})_2$ mientras que el átomo de Ba se desplaza hacia los planos de Cu-O_2 con el aumento de la concentración de hierro. Con base en la anterior información se determinó que la disminución en el valor de la T_c está correlacionado con la disminución en la longitud de enlace Cu(1)-O(4). Este hecho permite concluir que el mecanismo de transferencia de carga en el sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ es afectado por la sustitución de elementos de transición trivalentes en los sitios de Cu(1) en forma similar a la observada en el compuesto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

The electrical resistance vs temperature measurements for the above compounds indicate that the value of T_c decreases with increasing iron concentration. The Rietveld refinement results, we calculated the Cu(1)-O(4), Ba-O(2) and Ba-O(3) bond lengths. From these calculations it is determined that, as the iron concentration increases, the oxygen atom O(4) moves towards the double chains of $(\text{Cu-O})_2$, whereas the Ba atom moves towards the planes of Cu-O₂. On the basis of these results, it can be stated that the decrease in the value of the T_c is directly correlated with the decrease in the bond length Cu(1)-O(4). This fact allow us to conclude that the charge transfer mechanism in the $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ system is affected by Cu(1) substitution with trivalent elements in a similar way as has been observed in the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ compound.

Publicaciones

1. R. Gómez, V. Marquina, S. Aburto, M. L. Marquina, R. Escudero, T. Akachi, F. Morales, R. Escamilla, *Physica C* **235-240** (1994) 1045.
2. V. Marquina, S. Aburto, M.L. Marquina, M. Jiménez, R. Gómez, R. Ridaura, T. Akachi, R. Escamilla *Physica C* **235-240** (1994) 1051.
3. T. Akachi, R. Escamilla, V. Marquina, M. Jiménez, M. L. Marquina, R. Gómez, R. Ridaura, S. Aburto. *Physica C* **301** (1998) 315.
4. R. Escamilla, T. Akachi, R. Gómez, V. Marquina, M. L. Marquina, M. Jiménez, R. Ridaura. *Rev. Mex. de Fís.* **45** 1999 64.

Capítulo 1

Introducción

La investigación de los materiales superconductores de alta temperatura crítica (T_c) sigue siendo un tópico de actualidad y de gran interés. Muchos de los estudios se han enfocado hacia los aspectos físicos y químicos del problema, como son: a) la innovación de nuevos métodos de síntesis, b) el estudio de las sustituciones de diferentes especies atómicas en estos materiales y c) la correlación de los efectos que tienen estas sustituciones atómicas sobre las propiedades electrónicas, magnéticas y de transporte de los materiales superconductores.

En 1986 Bednorz y Müller [1] descubren que el compuesto formado con la estequiometría $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ presenta una transición superconductor alrededor de los 30 K; dicha temperatura superaba por más de 7.5 K a cualquier otro compuesto superconductor conocido hasta esa fecha. A raíz de este descubrimiento se inicia una serie de eventos importantes: M. K. Wu *et al.* [2] descubren el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ cuya T_c era cercana a 90 K; un año después se descubren tres familias de compuestos muy similares: los basados en talio $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4+2n}$, $\text{TlBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4+2n}$ [3] y en bismuto: $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4+2n}$ [4]. La característica estructural de estos materiales de alta T_c es la presencia de uno o más planos de cobre $\text{Cu}-\text{O}_2$ donde se genera la superconductividad. En esas estructuras esos planos aparecen en grupos, separados por capas de Y o Ca,

los cuales a su vez están intercalados por un número variable de capas de La-O, Ba-O, Cu-O, Tl-O o Bi-O.

La familia de compuestos superconductores de alta T_c más estudiada ha sido la $Y_2Ba_4Cu_{6+n}O_{14+n}$ con $n=0, 1$ y 2 . Las estructuras cristalinas de los miembros de esta familia han sido identificadas y se observa que están íntimamente relacionadas. El primer miembro es el compuesto $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ con $n=0$ ($T_c = 90$ K para $\delta = 0.07$), su estructura presenta cadenas simples de Cu-O; para $n=2$ se tiene el compuesto $YBa_2Cu_4O_8$ [5] ($T_c = 80$ K), su estructura presenta dobles cadenas de $(Cu-O)_2$ y puede ser vista como un apilamiento de dos estructuras del compuesto $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ desfasadas una respecto a la otra por medio parámetro de red b ; por último, para $n=1$ se tiene el compuesto $Y_2Ba_4Cu_7O_{15-\delta}$ [6] ($T_c = 95$ K con $\delta = 0.2$), su estructura puede ser vista como un apilamiento de las estructuras de los compuestos $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ e $YBa_2Cu_4O_8$. En estas estructuras se localizan dos sitios de cobre cristalográficamente diferentes, los sitios de Cu(1) que se sitúan entre planos de Ba-O y los sitios de Cu(2) localizados entre planos de Ba-O e Y.

Por otro parte, aunque el valor de la T_c del compuesto $YBa_2Cu_4O_8$ es ligeramente más bajo que el del compuesto $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, el compuesto $YBa_2Cu_4O_8$ tiene un contenido estequiométrico de oxígeno fijo, aún a altas temperaturas¹, similar al sistema $(La,Sr)_2CuO_4$. Debido a ello, diversos estudios de sustituciones catiónicas pueden ser llevados a cabo fácilmente, sin la complicación de la deficiencia de oxígeno; más aún, la síntesis de compuestos como los basados en Tl y Bi presentan problemas, como es la presencia de otras fases superconductoras. La síntesis hoy en día del compuesto $YBa_2Cu_4O_8$ es relativamente fácil, por lo que se puede considerar como un buen candidato para estudiar las propiedades físicas de este miembro de la familia de superconductores $Y_2Ba_4Cu_{6+n}O_{14+n}$.

La meta fundamental del estudio de los superconductores de alta temperatura crítica es la determinación del mecanismo que hace posible que estos materiales sean supercon-

¹Temperatura de descomposición de la fase $YBa_2Cu_4O_8$ en la fase $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($T = 850$ °C).

ductores. Muchos trabajos en superconductividad, tanto teóricos como experimentales, están encaminados a determinar este mecanismo ó a tratar de ayudar a obtenerlo. Uno de los métodos que se ha seguido es a través de las sustituciones parciales de otros elementos en los sitios de la estructura cristalina del compuesto, para determinar los cambios que se presentan en sus propiedades superconductoras, eléctricas y magnéticas tanto locales como generales, así como los cambios en la estructura cristalina y su posible correlación.

En este trabajo de investigación el objetivo general es estudiar la correlación entre la temperatura crítica (T_c) y las sustituciones catiónicas en los sitios de itrio y cobre del compuesto $YBa_2Cu_4O_8$. Para lograr ese objetivo se propone estudiar los compuestos $YBa_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$, $(Y_{0.9}Ca_{0.1})Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$ con $x = 0.0, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1, 0.2$ e $(Y_{0.8}Pr_{0.2})Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$ con $x = 0.0, 0.025, 0.05, 0.075$.

Debido a que en los superconductores de alta T_c , la superconductividad se genera en los planos de $Cu-O_2$, interesantes estudios pueden llevarse a cabo cuando se involucra la sustitución parcial del cobre por elementos que presenten un tamaño y coordinación similar al cobre. Los candidatos más frecuentemente estudiados son los metales de transición; en particular, cuando se utiliza hierro como sustituyente, las posibilidades ofrecidas son interesantes, ya que, el ^{57}Fe puede ser utilizado a través de estudios de espectroscopía Mössbauer para determinar los alrededores que puede tener en la estructura cristalina. Mucha controversia se ha creado en torno a que sitios de cobre de la estructura cristalina del compuesto $YBa_2Cu_4O_8$ puede ocupar el hierro, algunos autores proponen que para bajas concentraciones ocupa los sitios de $Cu(1)$ localizados en las dobles cadenas de $(Cu-O)_2$ que sirven de reservorio de carga y otros, los sitios de $Cu(2)$ localizados en los planos de $Cu-O_2$ donde se genera la superconductividad. Uno de los objetivos de este trabajo es la de proponer que sitios de cobre ocupa el hierro en la estructura cristalina, basándonos en resultados de espectroscopía Mössbauer, complementados con resultados de refinamiento de estructura cristalina por el método de Rietveld.

Desde el punto de vista de manejo o control de portadores de carga hacia los planos

de Cu-O₂, en los últimos años se ha demostrado que la sustitución del 10% de Ca²⁺ en los sitios de Y³⁺ del compuesto YBa₂Cu₄O₈ incrementa el valor de la T_c a 90 K, debido al incremento del número de huecos en los planos de Cu-O₂ [7], mientras que, por otra parte, la sustitución de Y³⁺ por Pr^{3+,4+} disminuye el valor de la T_c conforme aumenta la concentración de impureza[8]; tal comportamiento es explicado por medio de dos posibles mecanismos que son: localización de huecos y rompimiento de pares de Cooper. Con base en lo anterior podemos sugerir que existen cierto tipo de sustituciones en los sitios de Y que pueden controlar el número de huecos, ya sea para favorecer o disminuir el valor de la T_c.

Aunque la síntesis de los compuestos con sustituciones parciales de Y³⁺ por Ca²⁺ o Pr^{3+,4+} puede llevarse a cabo por medio de técnicas de altas presiones de oxígeno, la síntesis de dichos compuestos por técnicas a presión atmosférica son un tanto más difíciles de realizar. Una de las técnicas más socorridas para sintetizar compuestos de YBa₂Cu₄O₈ a presión atmosférica es la técnica de nitratos, se ha demostrado que por ésta técnica se pueden obtener compuestos de YBa₂Cu₄O₈ con sustituciones de Y³⁺ por Ca²⁺ con un límite de solubilidad del 10% y de un 20% para sustituciones de Y³⁺ por Pr^{3+,4+}. Por lo anterior, otro de los objetivos que se proponen es la de estudiar la correlación entre la T_c y la estructura cristalina en el compuesto YBa₂Cu_{4-x}Fe_xO₈ con sustituciones del 10% de Ca en los sitios de Y, por una parte, y del 20% de Pr en los sitios de Y, por otra parte.

En el compuesto superconductor YBa₂Cu₃O_{7-δ} se ha diseñado un mecanismo de transferencia de carga que depende de la variación del contenido de oxígeno o de la sustitución de elementos de transición trivalentes en los sitios de Cu(1)[9,11]. En estos casos, la transición gradual de la estructura ortorrómbica a la tetragonal está acompañada por el desplazamiento del átomo de oxígeno O(4)², de los planos de Cu-O₂ hacia las cadenas simples de Cu-O y del desplazamiento del átomo de Ba hacia los planos de Cu-O₂. Estos desplazamientos son determinados por la disminución en las longitudes de enlace de Cu(1) - O(4), Ba - O(2) y Ba - O(3). También se observa que la disminución en la longitud

² Átomo que une cadenas de Cu-O y planos de (Cu-O)₂; también llamado oxígeno apical.

de enlace Cu(1)-O(4) está acompañada por la disminución en el valor de la T_c . Lo anterior muestra que el efecto de la disminución de la longitud de enlace Cu(1)-O(4) es reducir el acoplamiento de las cadenas simples de Cu-O con los planos de Cu-O₂. Con base en lo anterior, otro objetivo más de este trabajo es estudiar si este mecanismo de transferencia de carga que se presenta en el compuesto YBa₂Cu₃O_{7- δ} caracterizado por la presencia de cadenas simples de Cu-O se presenta en el compuesto YBa₂Cu₄O₈ caracterizado por la presencia de dobles cadenas de (Cu-O)₂.

El trabajo está organizado en la siguiente forma: En el primer capítulo se da una introducción general; en el segundo capítulo se hace una revisión general de las propiedades estructurales del compuesto YBa₂Cu₄O₈, en el cual se incluye aspectos sobre sustituciones catiónicas en los sitios de itrio y cobre; en el tercero capítulo se detalla el proceso experimental, en el cual se incluye: procesos de síntesis de los sistemas YBa₂Cu_{4-x}Fe_xO₈, (Y_{0.9}Ca_{0.1})Ba₂Cu_{4-x}Fe_xO₈ con $x = 0.0, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1, 0.2$ e (Y_{0.8}Pr_{0.2})Ba₂Cu_{4-x}Fe_xO₈ con $x = 0.0, 0.025, 0.05, 0.075$ y su caracterización por difracción de rayos X, resistencia eléctrica en función de la temperatura y espectroscopía Mössbauer; en el cuarto capítulo se discuten los resultados obtenidos por dichas técnicas y en el último capítulo se presentan las conclusiones del presente trabajo.

1.1 Referencias

1. J. G. Bednorz , K. A. Müller, *Z. Phys.* **B64**, 189 (1986).
2. M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang , C. W. Chu, *Phys. Rev. Lett* **58** (1987) 908.
3. Z. Z. Sheng, A. M. Hermann, *Nature* **332** (1988) 138.
4. H. Maeda, *Jap. J. Appl. Phys.* **27** (1988) L209.
5. H. Zandbergen, R. Gronsky, K. Wang , G. Thomas. *Nature* **331** (1988) 596.

6. P. Bordet, C. Chaillout, J. Chenavas, J. L. Hodeau, M. Marezio, J. Karpinski, , E. Kaldis, *Nature* **334** (1988) 596.
7. T.Miyatake, S. Gotoh, N. Koshizuka , S. Tanaka. *Nature* **341** (1989) 41.
8. Y. Yamada, S. Horii, N. Yamada, Z. Guo, Y. Kodama, K. Kawamoto, U. Mizutani, I. Hirabayashi. *Physica C* **231** (1994) 131.
9. J. D. Jorgensen, B. W. Veal, W. K. Kwok, G. W. Crabtree, A. Umezawa, L. J. Nowicki, A. P. Paulikas. *Phys. Rev. B.* **36** (1987) 5731.
10. W.K. Kwok, G. W. Crabtree, A. Umezawa, B. W. Veal, J. D. Jorgensen, S. K. Malik, L. J. Nowicki, A. P. Paulikas, L. Nunez, *Phys.Rev. B* **37** (1988) 106.
11. P.F. Miceli, J. M. Tarascon, L. H. Greene, P. Barboux, F. J. Rotella, J. D. Jorgensen. *Phys. Rev. B.* **37** (1988) 5932

Capítulo 2

Sistema superconductor

$\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$

La estructura cristalina del superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ ($T_c = 80\text{K}$) es ortorrómbica con grupo espacial $Ammm$ y puede ser descrita como un apilamiento de capas a lo largo del eje cristalográfico c de la siguiente manera: $(\text{Ba-O}) - (\text{Cu-O})_2 - (\text{Ba-O}) - (\text{Cu-O}_2) - \text{Y} - (\text{Cu-O}_2) - (\text{Ba-O}) - (\text{Cu-O})_2 - (\text{Ba-O}) -$, donde $(\text{Cu-O})_2$ representan las dobles cadenas de cobre - oxígeno que se extienden a lo largo del eje cristalográfico b y Cu-O_2 los planos de cobre - oxígeno (Fig. 2.1). Los átomos de cobre que se localizan en las dobles cadenas $(\text{Cu-O})_2$ se llaman $\text{Cu}(1)$ y los que se localizan en los planos de Cu-O_2 se llaman $\text{Cu}(2)$ [1,2]. Los parámetros de red medidos por difracción de rayos X a temperatura ambiente, son: $a = 3.8413 \text{ \AA}$, $b = 3.8713 \text{ \AA}$ y $c = 27.240 \text{ \AA}$.

En la estructura cristalina se distinguen cuatro sitios de oxígeno cristalográficamente diferentes [3]: los átomos de oxígeno $\text{O}(1)$, que se localizan a lo largo de las dobles cadenas de $(\text{Cu-O})_2$ en la dirección del eje cristalográfico b , los átomos de oxígeno $\text{O}(2)$ y $\text{O}(3)$ situados en los planos de Cu-O_2 a lo largo de los ejes a y b , respectivamente y los átomos de oxígeno $\text{O}(4)$, situados en el plano de los átomos de Ba , los cuales permiten conectar las dobles cadenas de $(\text{Cu-O})_2$ con los planos de Cu-O_2 . Además se observa que el

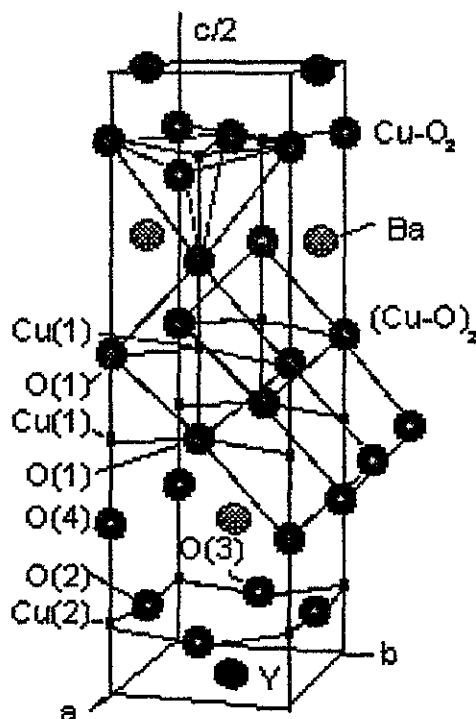


Figura 2.1: Estructura cristalina del compuesto $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$. Ref [3]

compuesto $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ presenta gran estabilidad en su contenido de oxígeno hasta los $850\text{ }^\circ\text{C}^1$, esta estabilidad es lograda por la triple coordinación que presentan los átomos de oxígeno $\text{O}(1)$ con los átomos de cobre $\text{Cu}(1)$ de las dobles cadenas de $(\text{Cu}-\text{O})_2$. Al igual que en el compuesto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, el papel que juegan las dobles cadenas $(\text{Cu}-\text{O})_2$ es la de servir como reservorio de portadores de carga (en este caso huecos), mientras que los planos de $\text{Cu}-\text{O}_2$, es el sitio en donde se genera la superconductividad.

Para determinar la estructura cristalina del compuesto $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$, varios grupos [3 – 7] realizaron estudios por las técnicas de difracción de rayos X y de neutrones en muestras en polvo y monocristal. Como un ejemplo, en la Tabla 2.1 se presentan los re-

¹Temperatura a la cual se descompone en $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ y CuO

Tabla 2.1: Resultados del refinamiento por el método de Rietveld para el compuesto $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ obtenidos por Sequeira et al.

Átomo	x	y	z	B	N
Cu(1)	0.0	0.0	0.2099	0.6(3)	0.88(2)
Cu(2)	0.0	0.0	0.0624(4)	3.8(3)	1.00
Ba	0.5	0.5	0.1364(5)	0.5	0.85(1)
Y	0.5	0.5	0.0	1.2(4)	0.88(2)
O(1)	0.0	0.0	0.2203(5)	1	0.93(1)
O(2)	0.5	0.0	0.0523(4)	1.3(2)	1.00
O(3)	0.0	0.5	0.0547(5)	1.3(2)	0.90(2)
O(4)	0.0	0.5	0.1431(4)	3.6(5)	1.00
a(Å)	3.839(2)				
b(Å)	3.871(2)				
c(Å)	27.259(16)				
O_{Tot}	7.66				
$R_P(\%)$	1.85				
$R_{WP}(\%)$	2.29				
$R_E(\%)$	0.93				

sultados del refinamiento de la estructura cristalina por el método de Rietveld en muestras de polvo preparadas a presión atmosférica, realizado por Sequeira *et al.*[3, 4]. En ésta se presentan los átomos que constituyen la celda unitaria, sus posiciones atómicas (x,y,z), el factor térmico isotrópico (B) y el factor de ocupación (N), también se presentan los respectivos parámetros de red y factores de confiabilidad.

Por otra parte, a partir de resultados de refinamiento de estructura cristalina por el método de Rietveld[3 – 7], en particular utilizando los factores de ocupación de los átomos de oxígeno O(1), O(2), O(3) y O(4), se observa que en el caso de que las muestras sean preparadas a altas presiones de oxígeno el contenido de oxígeno total es 8, mientras que si las muestras son preparadas a presión atmosférica, el contenido total de oxígeno es menor a 8; en este caso, el factor de ocupación del átomo de oxígeno O(3) es el que más disminuye.

A continuación se presenta una revisión de los principales efectos estructurales y de transporte que tienen las sustituciones catiónicas en los sitios de itrio y cobre en el compuesto $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$.

2.1 Sustituciones catiónicas en el compuesto $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$

2.1.1 Sustituciones en los sitios de cobre

Es comúnmente aceptado que la superconductividad en cupratos se debe principalmente a la hibridación de los estados Cu_{3d} y O_{2p} en los sitios de Cu(2); es por ello que una de las alternativas para tratar de ayudar a comprender la superconductividad en esos materiales es hacer sustituciones químicas en el cobre. Muchos autores han mostrado que las sustituciones con metales de transición $3d$ tales como Fe[8 – 22], Co[8, 10, 13, 23, 24], Al[23], Ni[8, 13, 10, 25, 26] y Zn[8, 13, 25, 27 – 29] por el Cu en el sistema superconductor Y - Ba - Cu - O presentan efectos negativos sobre la superconductividad; sin embargo, el mecanismo de la disminución de la T_c todavía no está totalmente comprendido.

Cuando se hacen sustituciones de Cu por Fe en el compuesto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ² se observa una disminución del valor de la T_c con el aumento de la concentración de hierro. Para concentraciones mayores que 3%, se presenta una transición estructural ortorrómbica a tetragonal [8-12]. Takayama-Muromachi *et al.*[13] proponen que esta transición es causada por la preferencia del Fe a ocupar los sitios de Cu(1) al menos en un 20% con coordinación octaedral. En este caso, los dos átomos de oxígeno necesarios para producir esta coordinación distorsionan, según estos autores, las cadenas de Cu–O causando una simetría en promedio tetragonal. Por su parte, Hiroi *et al.* [14] proponen, basándose en estudios de microscopía electrónica de alta resolución, que el hierro produce microdominios de fases ortorrómbicas con tamaños menores a 10 nm, los cuales al estar orientados unos respecto a otros 90° producen una simetría promedio tetragonal la cual es observada por difracción de rayos X. Por otro lado, estudios de refinamiento de estructura cristalina por el método de Rietveld muestran que para concentraciones mayores al 10% de Fe, éste sustituye a los átomos de cobre en los sitios Cu(1) y que por cada dos átomos de Fe sustituidos, se incorpora aproximadamente un átomo de oxígeno extra en el plano de las cadenas de Cu–O [15,16].

²Se utiliza la notación $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$ en lugar de $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7-\delta}$

La sustitución de elementos de transición en el compuesto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ también induce cambios en la estructura electrónica debido al amplio intervalo de estados de valencia y diferentes ocupaciones de la banda d de los elementos de transición; por ejemplo, el Fe y Co poseen un momento magnético localizado en su forma de óxido lo que permite la formación de un momento magnético local que podría romper los pares de Cooper [17]. Por otra parte, estudios de espectroscopía Mössbauer muestran que para bajas concentraciones de Fe el espectro consiste de un solo doblete cuadripolar, que puede ser asociado a la sustitución de los átomos de Fe en los sitios Cu(1) y para altas concentraciones de hierro, el espectro consiste de tres o cuatro desdoblamientos cuadripolares, lo que hace suponer que el Fe puede ocupar, además de los sitios Cu(1), los sitios Cu(2) [18].

Estudios similares se han llevado a cabo en el compuesto $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$; por ejemplo, Felner *et al.* [19] al estudiar el sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_8$ por difracción de rayos X, observaron que la estructura presenta una transición estructural de ortorrómbica a tetragonal para $x > 0.2$. Yanagisawa *et al.* [20] por su parte muestran por estudios de microscopía electrónica de alta resolución y difracción de rayos X en el sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_{4-x}\text{M}_x\text{O}_8$, donde $M = \text{Fe}$ o Co , que las dobles cadenas de $(\text{Cu-O})_2$ se desestabilizan con el incremento de la concentración de impureza. Lo anterior significa que debido a la sustitución de cobre por hierro o cobalto, algunas de las dobles cadenas de $(\text{Cu-O})_2$ comienzan a ser sustituidas por cadenas simples de Cu-O y su número se incrementa conforme la concentración de Fe o Co aumenta. Estos “defectos estructurales” (cambios de dobles cadenas por cadenas simples) se manifiestan en los espectros de rayos X inicialmente por la presencia de picos de la fase seudo “ $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-\delta}$ ” y posteriormente la presencia de picos asociados a la estructura seudo “ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ”. Lo anterior hace suponer que el Fe y el Co reemplazan principalmente a los átomos de cobre en los sitios de las dobles cadenas $(\text{Cu-O})_2$.

Estudios de espectroscopía Mössbauer realizados por Felner *et al.* [19] en muestras del sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_{8+\delta}$ preparadas a presión atmosférica, muestran que para bajas concentraciones de hierro, el espectro Mössbauer consiste de un doblete, con un

desdoblamiento cuadripolar (ΔQ) de 0.85 mm/seg y un corrimiento isomérico (δ) de 0.41 mm/seg. La asignación que proponen es que el Fe sustituye al Cu en los sitios de Cu(1). Por otra parte, Boolchand *et al.* [21] observan que el espectro de Mössbauer de una muestra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3.975}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_8$ preparada a presión atmosférica consiste de cuatro dobletes, con ΔQ de 1.84 mm/s, 0.40 mm/s, 0.77 mm/s y 1.16mm/s, los cuales son asociados a la sustitución mayoritaria de Fe en los sitios de Cu(2) y a la sustitución minoritaria en los sitios de Cu(1). Bornemann *et al.* [22] estudiando el compuesto $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3.975}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_8$ preparado a alta presión de oxígeno, encuentran que el espectro de Mössbauer consiste de un solo doblete con $\Delta Q = 0.76$ mm/seg y $\delta = 0.30$ mm/seg; debido a la semejanza de este espectro con el de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ con concentraciones de Fe mayores al 10%, proponen que el Fe sea asignado a los sitios de Cu(2).

A partir de las evidencias experimentales, se muestra que los principales efectos que tiene el hierro sobre el compuesto $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ son:

1. Con el incremento de la concentración de hierro, las dobles cadenas de cobre son sustituidas por cadenas simples, dando origen a la presencia de fases llamadas seudo " $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-\delta}$ " y seudo " $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ".
2. El valor de la T_c disminuye con el aumento de la concentración de hierro.
3. Se observa una transición estructural ortorrómbica a tetragonal con el aumento de la concentración de hierro.
4. Para bajas concentraciones de hierro, según Felner *et al.* [19] los sitios que ocupa el hierro son los Cu(1); mientras que Boolchand *et al.* [21] y Bornemann *et al.* [22] proponen que el hierro ocupa los sitios de Cu(2).

2.1.2 Teoría Abrikosov-Gorkov

En los superconductores tipo BCS existe una diferencia fundamental entre la influencia de impurezas magnéticas³ y no magnéticas en el valor de la temperatura de transición (T_c). Si se considera el caso del plomo con impurezas no magnéticas, por ejemplo indio, se observa que el valor de la T_c no cambia. En cambio si al plomo se adicionan impurezas magnéticas, por ejemplo manganeso y se grafica el valor de T_c vs. concentración de impureza, se observa que el valor de la T_c disminuye linealmente con el aumento de la concentración con una razón de disminución de 20 K /at. %. En el caso en que se adiciona gadolinio al plomo, la razón de disminución es 2K /at. %.

Para explicar este tipo de comportamientos, Abrikosov-Gorkov (AG)[34] propusieron una teoría llamada teoría de rompimiento de pares, en la cual proponen que una impureza magnética rompe la superconductividad para cierta concentración crítica de impureza. De acuerdo a la teoría AG, la temperatura de transición es definida por la ecuación:

$$\ln\left(\frac{1}{t}\right) = \Psi\left(\frac{1}{2} + \frac{\rho}{2t}\right) - \Psi\left(\frac{1}{2}\right) \quad (2.1)$$

donde Ψ es la función digamma, $t = T_c/T_{c0}$, siendo T_c y T_{c0} las temperaturas críticas con y sin impureza respectivamente y ρ se define como el parámetro de rompimiento de pares que está dado por:

$$\rho = xN(E_F)JS(S+1)/8k_B T_{c0} \quad (2.2)$$

donde $N(E_F)$ es la densidad de estados al nivel de Fermi y x es la concentración de la impureza magnética. Reemplazando $S(S+1)$ por el factor de Gennes $G = (g-1)^2 J(J+1)$, se tiene que *el valor de la T_c disminuye linealmente con x para bajas concentraciones*, y para una concentración crítica (x_{cr}) la superconductividad se elimina. Asumiendo que la teoría AG sea válida, el valor de x_{cr} puede ser calculado utilizando la fórmula siguiente:

³En la naturaleza esencialmente existen dos clases de impurezas magnéticas: impurezas de tierras raras (4f) e impurezas de elementos de transición (3d).

$$x_{cr} = \frac{-\pi^2 e^{-\tau} \left[\frac{T_{c0}}{8} \right]}{\frac{dT_c}{dx}} \quad (2.3)$$

donde $\tau = 0.5772$ es la constante de Euler.

Cuando se hacen sustituciones de impurezas magnéticas y no magnéticas en los sitios de cobre de los sistemas $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{7-\delta}$ e $\text{YBa}_2\text{Cu}_{4-x}\text{M}_x\text{O}_8$ se observa que el valor de la T_c disminuye con el aumento de la concentración. Por ejemplo, cuando se sustituye Zn^{2+} (no magnético) o Ni^{2+} (magnético) en el sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, se observa que los iones ocupan los sitios de Cu(2) independiente del su carácter magnético. Por otra parte, mediciones de R vs. T , muestran que la razón de la disminución del valor de la T_c es más pronunciada en muestras con Zn^{2+} que con Ni^{2+} , sus valores típicos son -13 K/at. % y -4 K/at.% respectivamente [8, 13]. Resultados muy similares se presentan en el sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ con sustituciones de Zn y Ni.

2.1.3 Sustituciones en los sitios de itrio

En los últimos años se han realizado una gran cantidad de trabajos relacionados con las sustituciones catiónicas en el compuesto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$; por ejemplo, se ha reportado que el Y^{3+} puede ser sustituido por elementos de tierras raras, en particular por La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm y Yb, en todos estos casos, los compuestos son isoestructurales y no presentan ningún cambio considerable en el valor de la T_c , a excepción del compuesto $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, que no es superconductor; sin embargo, recientemente Zou *et al.* [30] observaron superconductividad ($T_c = 80\text{K}$) en un monocristal de $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ crecido por la técnica de zona flotante; sus resultados muestran que las propiedades físicas del sistema $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ cambian con las condiciones de crecimiento de aislante a metal o superconductor y que el estado de oxidación del Pr es +3.

Los primeros estudios de sustituciones en los sitios de itrio del compuesto $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ fueron realizados por Morris *et al.* [31] y posteriormente por Mori *et al.* [6]. Los compuestos de $\text{RBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ se sintetizaron con $\text{R} = \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$ a alta presión de oxígeno y los resultados muestran que el valor de la T_c y la ortorrombicidad disminuyen

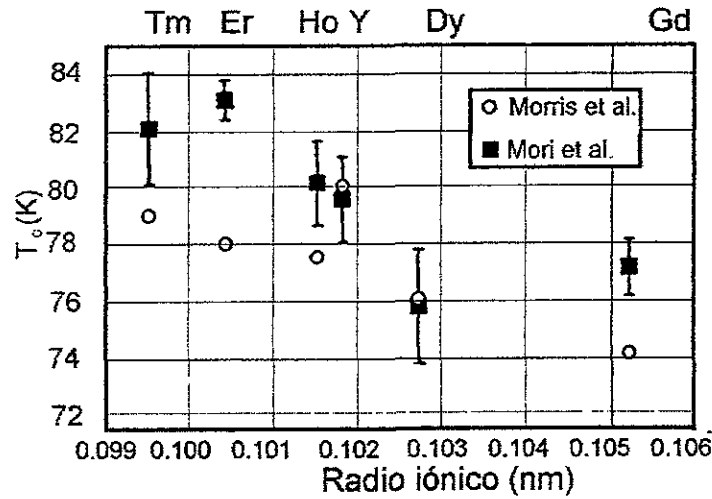


Figura 2.2: Dependencia del valor de la T_c en función del radio iónico de los elementos de las tierras raras en el compuesto $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$. Ref [6]

con el incremento del radio iónico, (Fig. 2.2) y (Fig. 2.3), posteriormente, Seiji *et al.* [32] y Yamada *et al.* [33] sintetizaron el compuesto $\text{PrBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ utilizando la técnica de alta presión de oxígeno. Mediciones de resistencia eléctrica en función de la temperatura en el compuesto $\text{PrBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ muestran una ligera disminución en la resistividad para temperaturas menores a 100 K, este comportamiento no se observa en el compuesto $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Fig. 2.4).

Debido a la similitud estructural local de los sitios (Y/Pr) en los sistemas superconductores $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ y $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ es posible imaginar que el efecto de la sustitución de Pr sobre la superconductividad en dichos sistemas es similar. Por lo tanto, es importante examinar los tres principales mecanismos que se proponen para analizar el efecto de la sustitución de Pr en el sistema $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Los mecanismos que se han propuesto son los siguientes:

1. Se considera que el Pr actúa con valencia 4+, por lo que los electrones extra liberados pueden cancelar huecos en el plano $\text{Cu}-\text{O}_2$.

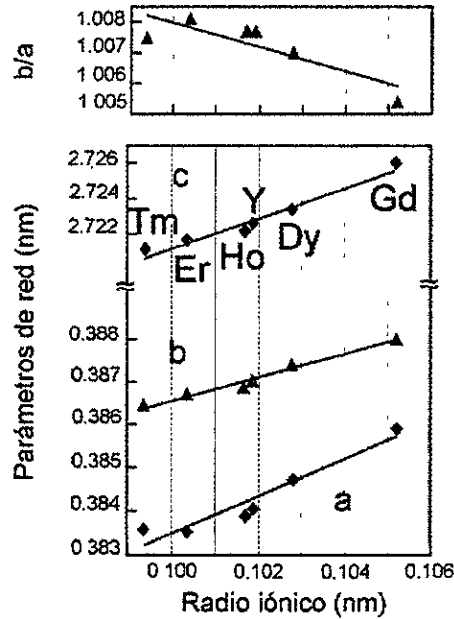


Figura 2.3: Dependencia de los parámetros de red en función del radio iónico de los elementos de las tierras raras en el compuesto $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$. Ref [6]

2. Mecanismo de rompimiento de pares de Cooper. En la Fig. 2.5 se muestra la curva de la temperatura de transición T_c vs. contenido de Pr en el sistema $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ basada en la teoría de Arbrikosov y Gor'kov [34].
3. Hibridación de los orbitales Pr_{4f} y O_{2p} . Se observa por estudios de EELS⁴[35] que en el sistema $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ el contenido total de huecos permanece constante con el incremento de Pr. Mientras que mediciones de efecto Hall [36] muestran que la concentración de huecos disminuye con el incremento de Pr; debido a lo anterior se sugiere que los huecos cambian de un hueco móvil a uno localizado con el aumento de la concentración.

⁴ Espectroscopía de Electrones de Baja Energía

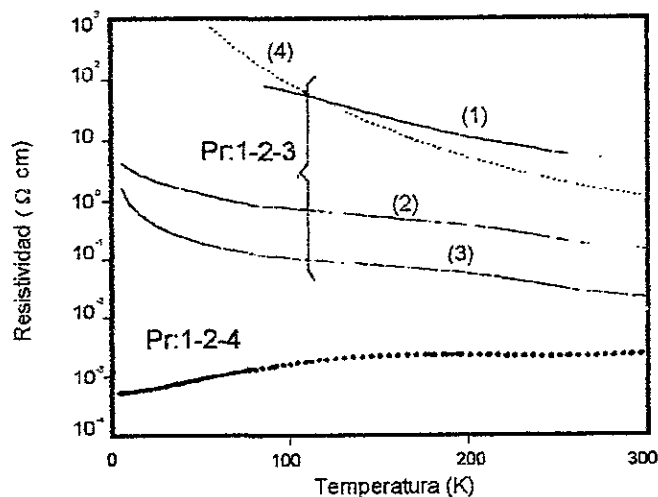


Figura 2.4: Resistividad eléctrica en función de la temperatura para una muestra de Pr:1 - 2 - 4 comparada con muestras de Pr: 1 - 2 - 3 tratadas a: (1) templada desde $920\text{ }^{\circ}\text{C}$, (2) a $420\text{ }^{\circ}\text{C}$ por largo tiempo, (3) enfriada en mufla desde $920\text{ }^{\circ}\text{C}$ y (4) por largo tiempo a $420\text{ }^{\circ}\text{C}$ en flujo de oxígeno. Ref[23]

En el sistema $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ se observa que el momento magnético efectivo del Pr tiene un valor intermedio entre el momento efectivo del ion libre de Pr^{3+} ($3.58\ \mu_B$) y del Pr^{4+} ($2.54\ \mu_B$), esto sugiere la posibilidad de que el Pr presente un estado de valencia mixta, como sucede en el sistema $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, donde el momento magnético del Pr es ($2.7\ \mu_B$) [37]. Por otra parte, en la Fig. 2.5 se muestra la curva de la temperatura de transición T_c vs. contenido de Pr en el sistema $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ basada en la teoría de Arrikosov y Gor'kov (AG) [34]. Se observa que la curva AG puede ser ajustada a los datos experimentales para $x \leq 0.6$, pero no puede ser ajustada para $x = 0.7$, esto indica que el sistema $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ no obedece la teoría AG. Mientras que estudios por XPS⁵ en muestras de $(\text{Y}_{0.4}\text{Pr}_{0.6})\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ [38] muestran que los estados Pr_{3d} y Pr_{4d} son semejantes a los del óxido Pr_2O_3 , el cual presenta hibridación de los orbitales Pr_{4f} y O_{2p} [39]. Eso hace pensar que el Pr está al menos en estado de valencia 3+ con configuración $4f^2$ y presenta una fuerte hibridación de los orbitales Pr_{4f} y O_{2p} .

El papel que juega la valencia del Pr en estos sistemas podría quedar revelado mediante

⁵ Espectroscopía de fluorescencia de rayos X

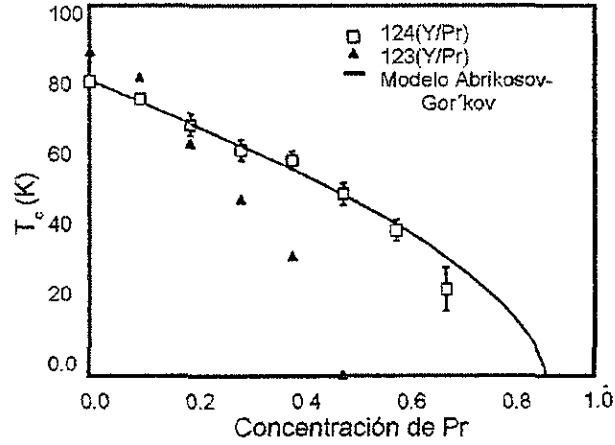


Figura 2.5: Gráfica de T_c vs. concentración de Pr en el sistema $(\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x)\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$. Ref[33]

estudios de sustituciones de Ca^{2+} , ya que dependiendo del estado de valencia del Pr, se podría proponer cierto modelo electrónico que explique el comportamiento del Pr en estos materiales.

Neumeier *et al.*[40] estudiando el sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95 \pm 0.02}$ con sustituciones de Ca (y) y Pr (x) en los sitios de Y ajustaron las curvas experimentales de T_c vs. y para cuatro valores fijos de x . Los valores fueron ajustados por el siguiente polinomio:

$$T_c(x, y) = [T_{c0} - A(\alpha - \beta x + y)^2 - Bx] \quad (2.4)$$

donde T_{c0} es el máximo valor de T_c , $-A(\alpha - \beta x + y)^2$ es un término empírico que representa el efecto de la generación de huecos por iones de Ca(y) y la localización de huecos por iones de Pr(x), $-\alpha$ es la concentración óptima de huecos, β es la desviación de la valencia efectiva del Pr, $v(\text{Pr})$, de +3, [por ejemplo $\beta = v(\text{Pr}) - 3$], y $-Bx$ describe la disminución de portadores debido a rompimiento de pares.

En el caso de que la contribución de Pr sea igual a la de Ca, se tiene el sistema $(\text{Y}_{1-2x}\text{Pr}_x\text{Ca}_x)\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [41]. Aplicando la Ec. (2.6) a este sistema se puede suponer

que debido a que el término lineal domina, el mecanismo que trata de explicar la disminución de la T_c podría ser el de rompimiento de pares. Por otra parte, mientras que estudios de refinamiento de la estructura cristalina por difracción de neutrones en este sistema, muestran que los parámetros de red se incrementan con el aumento de la concentración de Pr y Ca, lo cual es consistente con el tamaño de los iones sustituyentes; este aumento va acompañado por una disminución en el factor de ocupación del átomo O(1) y un incremento en el factor de ocupación del átomo O(5); este resultado da evidencia del incremento del desorden de las cadenas simples de Cu-O con el incremento de la concentración de Pr y Ca⁶; tal incremento del desorden ya había sido observado en el sistema $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [42,43].

Cuando se sustituye el 20% de Ca en los sitios de Y en el sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6^7$, el material se vuelve superconductor ($T_c = 50$ K) y por estudios de difracción de neutrones en polvos se observa que la longitud de enlace Cu(2) - O(4) se acorta; en cambio, cuando se hace esta sustitución en el sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, el valor de la T_c disminuye aproximadamente a 80 K [42]. Morris *et al.* [44] observan que la sustitución de Ca^{2+} en muestras de ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$) reduce la ortorrómbicidad, lo que representa una reducción en el orden del oxígeno en las cadenas de Cu-O. V. P. S. Awana *et al.* [45, 46] explican estos comportamientos en función de la coordinación del calcio, cuando el contenido de oxígeno es siete, el calcio se coordina con seis átomos de oxígeno, provocando la creación de vacancias de oxígeno en los planos de Cu-O₂; mientras que cuando el contenido de oxígeno está por abajo de 6.6, el calcio se coordina con ocho oxígenos, en este caso la superconductividad se ve favorecida, ya que provee de huecos a los planos de Cu-O₂.

Otra posible explicación del comportamiento del Ca^{2+} en el compuesto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ es considerar la relación universal que se da en los superconductores de alta T_c entre el valor de la T_c y la concentración de portadores (x). Es bien conocido que la temperatura de transición T_c en los superconductores basados en cobre varía aproximadamente de una

⁶Otros cambios significantes son los observados en los planos de CuO_2 , donde las longitudes de enlace Cu(2) - O(2) y Cu(2) - O(3) son más grandes que las observadas en el sistema sin Pr y Ca

⁷Estructura tetragonal

manera parabólica con la concentración de huecos n en los planos de Cu-O_2 [47]. Los compuestos son no metálicos y no superconductores hasta cierta concentración mínima de huecos n^{min} en los planos de Cu-O_2 . El valor de T_c comienza a aumentar con el incremento de n y alcanza un valor máximo de T_c cuando alcanza la concentración óptima de huecos n^{opt} . Para valores más grandes de n , el valor de T_c comienza a disminuir y cae a cero para $n = n^{\text{max}}$ en donde el compuesto se comporta como un metal normal. Este comportamiento puede ser expresado por la siguiente expresión:

$$T_c = \alpha (n - n^{\text{min}}) (n^{\text{max}} - n) \quad (2.5)$$

para $n^{\text{min}} \leq n \leq n^{\text{max}}$ y α constante. El valor máximo de T_c se obtiene para un valor de n donde $\frac{dT_c}{dn} = 0$, esto permite obtener el valor óptimo n^{opt} para n y el valor de T_c^{max} éstos son dados por la expresión:

$$n^{\text{opt}} = \left(\frac{n^{\text{min}} + n^{\text{max}}}{2} \right) \quad (2.6)$$

y:

$$T_c^{\text{max}} = \alpha \left[\left(\frac{n^{\text{max}} - n^{\text{min}}}{2} \right) \right]^2 \quad (2.7)$$

combinando las ecuaciones (2.5) y (2.7) se tiene:

$$T_c = T_c^{\text{max}} \left[1 - \beta (n^{\text{opt}} - n) \right]^2 \quad (2.8)$$

donde $\beta = \frac{1}{(n^{\text{opt}} - n^{\text{min}})^2}$.

Aplicando el modelo anterior al papel que juega el Ca^{2+} en el compuesto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, consideramos la siguiente situación, cuando $\delta \approx 1$, el compuesto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ es deficiente de oxígeno y el número de portadores es n^{min} ; sin embargo, cuando sustituimos Ca^{2+} en los sitios de Y^{3+} , el número de huecos aumenta, de acuerdo al siguiente balance de carga:

$$\text{Y}^{3+} = \text{Ca}^{2+} + \text{huecos}(n) \quad (2.9)$$

El valor de T_c comienza a aumentar con el incremento de n y cuando alcanza una concentración óptima de huecos n^{opt} el valor de T_c es máximo ($T_c = 50$ K para 20% de

Ca^{2+}). Estudios de difracción de rayos X muestran que el límite de solubilidad del Ca^{2+} en el compuesto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ es del 20%[42].

Por otra parte, para $\delta \approx 0$, nos situados en el caso en que el valor de la T_c es máximo y se tiene una concentración óptima de huecos n^{opt} en los planos de Cu-O_2 . Cuando sustituimos Ca^{2+} en los sitios de Y^{3+} , el número de huecos aumenta y el valor de la T_c comienza a disminuir con el aumento de la concentración de Ca^{2+} ($T_c = 90 \text{ K}$, 80 K , 70 K para $x = 0, 0.1, 0.2$ respectivamente) y cae a cero para $n = n^{max}$.

Cuando en el compuesto $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ se sustituye Y^{3+} por Ca^{2+} se observa que el valor de la T_c aumenta conforme aumenta la concentración de Ca, hasta llegar a $x = 0.1$ para la cual se obtiene la máxima $T_{c(R=0)} = 87.4 \text{ K}$. Según Miyatake *et al.* [48] este aumento de la T_c es debido al incremento del número de huecos en los planos de Cu-O_2 . Esta observación es apoyada si consideramos la relación universal que se da en los superconductores de alta T_c entre el valor de la T_c y la concentración de portadores. Se observa que el valor de T_c comienza a aumentar con el incremento de Ca (y por lo tanto de n) y cuando alcanza una concentración óptima de huecos n^{opt} el valor de T_c es máximo.

Por otra parte, estudios de refinamiento de la estructura por difracción de neutrones en el sistema $(\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ con $x = 0.11$ muestran que el parámetro de red b disminuye y el parámetro de red c aumenta respecto a la muestra sin calcio, mientras que el cálculo de las longitudes de enlace $\text{Cu}(2) - \text{O}(4)$ y $\text{Cu}(2) - \text{O}(2)$ y $\text{Cu}(2) - \text{O}(3)$ muestran una disminución del 9%; tal disminución es interpretada como un indicador de transferencia de portadores de carga a los planos de Cu-O_2 [49].

Matsui *et al.* [50], a través de estudios de microscopía electrónica de alta resolución en el sistema $(\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$, muestran que la densidad de defectos bidimensionales se incrementa con el incremento de la concentración de calcio, entre los cuales están :

1. Reemplazamiento local de dobles cadenas de cobre $(\text{Cu-O})_2$ por cadenas simples de cobre (Cu-O) .

2. Inclusión local de capas adicionales de Y o Ca entre los planos de las dobles cadenas de cobre.
3. Rotación de 90° de las orientaciones de las dobles cadenas alrededor del eje c para formar microdominios. Este último punto puede ser explicado por la disminución de la ortorrombicidad⁸ con el incremento de la concentración de calcio.

Los estudios de sustituciones de Ca^{2+} en los compuestos $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ e $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ han creado gran polémica sobre si sustituye al Y^{3+} o al Ba^{2+} . Como el radio iónico del Y^{3+} (1.019 Å) y del Ca^{2+} (1.12 Å) son similares y considerablemente menor que el del Ba^{2+} (1.42 Å), entonces se espera que el Ca^{2+} reemplace al Y^{3+} . Los análisis de difracción de rayos X y neutrones han sugerido que el Ca^{2+} reemplaza principalmente al Y^{3+} ; sin embargo estudios de difracción de rayos X de fases residuales en $(\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ [51,52] e $\text{Y}(\text{Ba}_{2-x}\text{Ca}_x)\text{Cu}_4\text{O}_8$ [52,53], indican que el Ca^{2+} sustituye en mayor proporción al Y^{3+} y en menor proporción al Ba^{2+} , lo cual es apoyado por estudios de espectroscopía Raman.

En resumen, los principales efectos que tienen las sustituciones con átomos de Pr y Ca en el compuesto $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ son:

1. El valor de la T_c disminuye con el incremento de la concentración de Pr en el sistema $(\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x)\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$.
2. Los mecanismos que tratan de explicar el abatimiento de la superconductividad en el sistema $(\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x)\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ pueden ser el rompimiento de pares y la localización de huecos.
3. En el sistema $(\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ el límite de solubilidad es $x = 0.1$, para la cual se observa el máximo valor de $T_c \approx 87.4$ K. Se propone que el aumento en el valor de la T_c es debido al incremento en la concentración de huecos. Por otra parte se

⁸ $(b - a) / (a + b)$

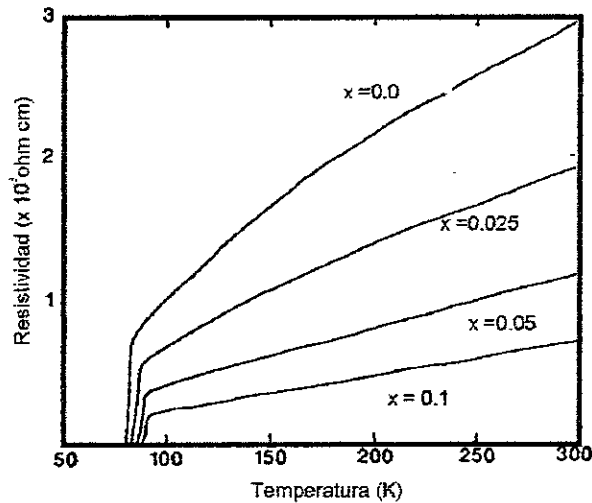


Figura 2.6: Gráfica de resistividad eléctrica de $(\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ en función de la temperatura. El valor de la $T_c(R=0)$ para $x = 0.0, 0.025, 0.05$ y 0.1 son 79.6K, 82.6K, 84.3K y 87.4K respectivamente. Ref[48]

observa que con el aumento de la concentración de Ca la ortorrombicidad disminuye debido a la presencia de defectos.

4. El papel que juega el calcio en los compuestos $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ y $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ es esencialmente el mismo, generar huecos y aumentar la T_c .

2.1.4 Modelo Crossover

Uemura *et al.* [54] combinando a) la correlación universal entre T_c y n_s/m^* (densidad de portadores/ masa efectiva) y b) presencia de un pseudo gap en la región *underdoped*, obtiene una descripción de la superconductividad en los sistemas superconductores de alta T_c basados en cobre en función de la transición del modelo BCS al modelo Bose-Einstein (BE). El problema de la evolución de los superconductores de acoplamiento débil (*overdoped*) a superconductores de acoplamiento fuerte (*underdoped*) como función de la interacción atractiva ha sido objeto de varios estudios. Consideremos un gas de fermiones con una interacción atractiva $U(r)$. Si U es pequeño, la teoría BCS se tomará en cuenta

y la formación de los pares de Cooper (T^*_P) y su condensación a $T_c = T_{BE}$ se darán simultáneamente. Por otra parte, para grandes valores de U , la formación del pares a T^*_P y la condensación a T_c serán procesos independientes (Fig 2.7)[56]. En la región crossover entre el acoplamiento fuerte y acoplamiento débil, el sistema será una mezcla de fermiones libres y pares de fermiones enlazados, los cuales se comportarán como cuasipartículas fermiónicas de vida corta y cuasipartículas bosónicas respectivamente [55].

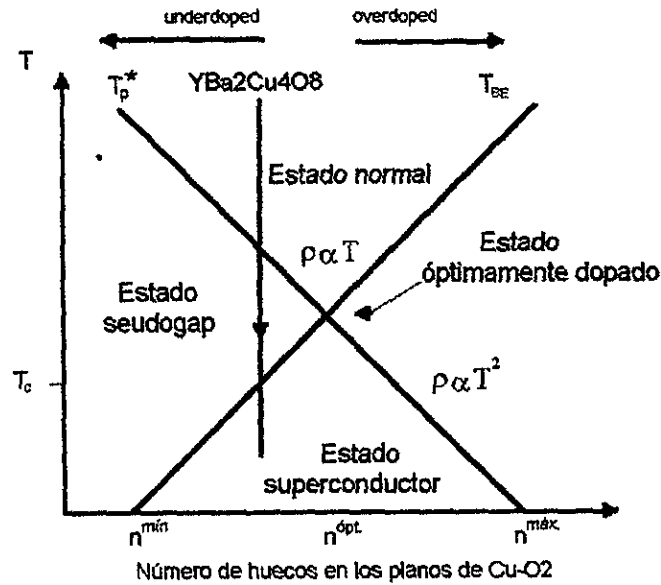


Figura 2.7: Diagrama de fase de superconductores de alta T_c . T^*_P es la temperatura de formación de los pares y T_{BE} es la temperatura de condensación BE. Ref[55]

En la Fig. 2.7 la región *underdoped* la podemos identificar con el número de huecos definido por el intervalo $n^{\text{mín}} \leq n < n^{\text{ópt}}$; la región de dopamiento óptimo la identificamos con el número de huecos contenidos en $n^{\text{ópt}}$ para la cual se obtiene la máxima T_c , y la región *overdoped* con la región para la cual el número de huecos está dentro del intervalo $n^{\text{ópt}} < n \leq n^{\text{máx}}$.

Así como éstas regiones son definidas en función del número de huecos en los planos de Cu-O_2 , también pueden ser definidas en función del comportamiento en la resistividad,

por ejemplo, en la región *underdoped* la resistividad eléctrica (ρ) exhibe una dependencia aproximadamente lineal y a bajas temperaturas se desvía de ésta, en la región óptima, ρ muestra un comportamiento lineal desde arriba de temperatura ambiente hasta T_c , mientras que en la región *overdoped* el comportamiento de ρ cambia de una variación lineal en la temperatura a una variación cuadrática en la temperatura. Ejemplos de los compuestos *underdoped* son $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ con $\delta \leq 0.07$.

2.1.5 Mecanismo de transferencia de carga

En el compuesto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ se estableció un mecanismo de transferencia de carga que depende de la variación del contenido de oxígeno[57,58] o de la sustitución de elementos de transición trivalentes como Fe^{3+} o Co^{3+} en los sitios de Cu(1)[24]. En estos casos, la transición gradual de la estructura ortorrómbica a la tetragonal está acompañada por el desplazamiento del átomo de oxígeno O(4) de los planos de Cu-O₂ hacia las cadenas simples de Cu-O y del desplazamiento del átomo de Ba hacia los planos de Cu-O₂. Estos desplazamientos son determinados por la disminución en la longitud de enlace de Cu(1)-O(4) y el aumento de la longitud de enlace Ba-O(4). También se observa que la disminución en la longitud de enlace Cu(1)-O(4) está acompañada por la disminución en el valor de la T_c (ver Fig. 2.7). De esta manera podemos resumir que, la disminución en el contenido de oxígeno o la sustitución de elementos de transición trivalentes en los sitios de Cu(1) causan cambios muy similares en la estructura cristalina y en la T_c del compuesto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$; cambios que pueden ser explicados en términos de transferencia de carga de las cadenas simples de Cu-O a los planos de Cu-O₂.

Cuando se hacen sustituciones parciales de Y por Ca en los compuestos $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ con $\delta \approx 1$ y $x = 0.2$ [40] e $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ con $x = 0.1$ [42] se observa que la longitud de enlace Cu(1)-O(4) y el valor de la T_c aumentan respecto al compuesto sin calcio; mientras que, para $\delta \approx 0$, el valor de la T_c disminuye con el incremento de calcio [45,46]. Por otra parte, cuando los compuestos $(\text{Y}_{1-z}\text{Ca}_z)\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ e $(\text{Y}_{1-z}\text{Ca}_z)\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ están altamente impurificados por Fe, los portadores de carga pueden ser reintroducidos a los

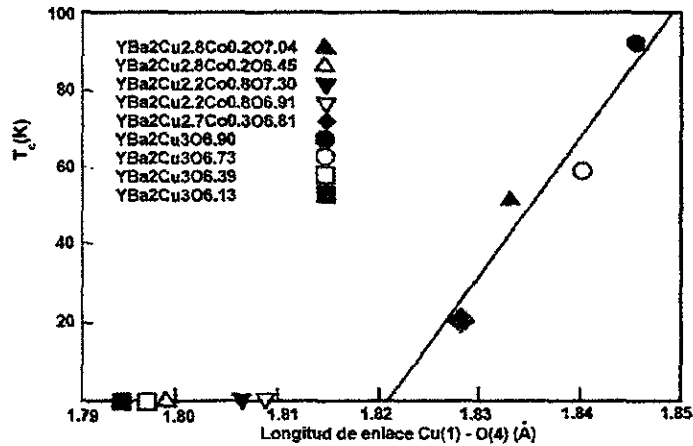


Figura 2.8: Variación de la T_c en función de la longitud de enlace $\text{Cu}(1) - \text{O}(4)$ para muestras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ impurificadas con cobalto y deficientes de oxígeno. Ref[24]

planos de CuO_2 por la sustitución parcial de Y por Ca, lo que permite que el compuesto pueda aumentar su valor de T_c [59] (ver Fig. 2.8). Por otra parte, cuando en el compuesto $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ se hacen sustituciones de tierras raras por itrio se observa que el valor de la T_c disminuye con el aumento del radio iónico y también la longitud de enlace $\text{Cu}(1)-\text{O}(4)$ [6].

Estudios realizados a altas presiones ya sea de oxígeno o presión hidrostática, muestran que en el sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ el valor de la T_c aumenta y presenta las mismas características estructurales que presenta el compuesto $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ con sustituciones de Ca en los sitios de Y, en particular se observa que la longitud de enlace $\text{Cu}(1)-\text{O}(4)$ aumenta con la aplicación de la presión hidrostática.[60]. Por otra parte, se observa que en el compuesto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ con sustituciones de elementos de transición en los sitios de cobre, el valor de la T_c aumenta cuando se le aplica alta presión hidrostática.[61].

Lo anterior muestra que el efecto de la disminución de la longitud de enlace $\text{Cu}(1)-\text{O}(4)$ sobre las propiedades electrónicas del sistema es reducir el acoplamiento de las cadenas simples de Cu-O o dobles cadenas de $(\text{Cu}-\text{O})_2$, según sea el caso, con los planos de

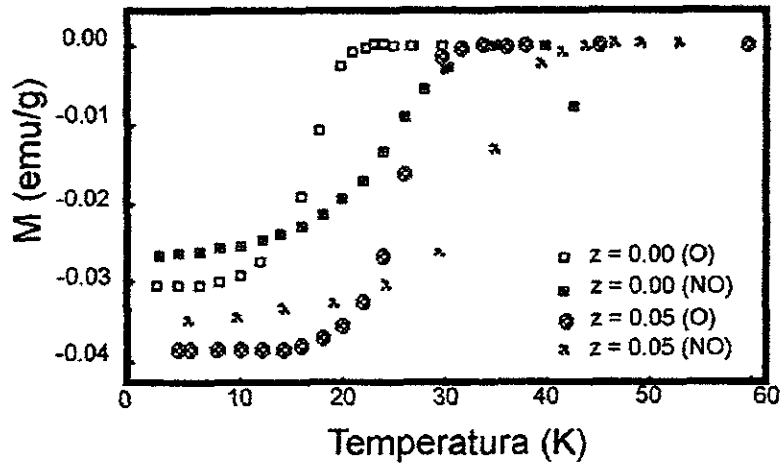


Figura 2.9: Curvas de magnetización en función de la temperatura bajo un campo magnético aplicado de $H = 10$ Oe para muestras de $(\text{Y}_{1-z}\text{Ca}_z)\text{Ba}_2(\text{Cu}_{0.90}\text{Co}_{0.10})_3\text{O}_{6+y}$ ($z = 0.00, 0.05$) preparadas en atmósferas de oxígeno (O) y nitrógeno-oxígeno (NO). Ref[59]

Cu-O₂, dicho comportamiento causa que el número de portadores de carga de las cadenas de Cu-O o dobles cadenas de (Cu-O)₂ hacia los planos de Cu-O₂ varíe y afecte directamente el valor de la T_c .

2.2 Referencias

1. H. Zandbergen, R. Gronsky, K. Wang, G. Thomas. *Nature* **331** (1988) 596.
2. A.F. Marshall, R.W. Barton, K. Char, A. Kapitulnik, B. Oh, R.H. Hammond, S.S. Laderman. *Phys. Rev. B* **37** (1988) 9353.
3. A. Sequeira, H. Rajagopal, I. K. Gopalakrishnan, J. V. Yakmi, R. M. Iyer. *Journal of Superconductivity*, **6** (1993).
4. K. Gopalakrishnan, J. V. Yakmi, H. Rajagopal, A. Sequeira, R. M. Yyer. *Physica C* **182** (1991) 67.

5. S. Adachi, N. Watanabe, N. Seiji, N. Koshizuka , H. Yamauchi. *Physica C* **207** (1993) 127.
6. K. Mori, Y. Kawaguchi, T. Ishigaki, S. Katano, S. Funahashi , Y. Hamaguchi. *Physica C* **219** (1994) 176.
7. Z. Guo, N. Yamada, K. I. Gondaira, T. Iri , K. Kohn. *Physica C* **220** (1994) 41.
8. Y. Maeno, T. Tomita, M. Kyogoku, S. Awaji, Y . Aoki, K. Hoshino, A. Minami, T. Fujita. *Nature*, **328** (1987) 512.
9. Y. Xu, M. Suenaga, J. Tafto, R. L. Sabatini, A. R. Moodenbaugh, P. Zolliker. *Phys. Rev. B.* **39** (1989) 6667.
10. K. Westerholt, H. J. Wuller, H. Bach, P. Stauche. *Phys. Rev. B.* **39** (1989) 11680.
11. L. Nuñez, R. D. Rogers, G. W. Crabtree, U. Welp, K. Vandervoort, A. Umezawa , Y. Fang. *Phys. Rev. B.* **44** (1991) 4526.
12. Y. Maeno, M. Kato, Y. Aoki , T. Fujita, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26** (1987) L1982.
13. E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, K. Kato. *Jpn. J. Appl. Phys.* **26** (1987) L2087.
14. Z. Hiroi, M. Takano, Y. Takeda, R. Kanno , Y. Bando, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** (1988) L580.
15. M. Balagurov, G. M. Mironova, A. Pajaczlowska , H. Szymczak. *Physica C* **158** (1989) 265.
16. X. Youwen, M. Suenaga, J. Tafto, R. L. Sabatini , A. R. Moodenbaugh. *Phys. Rev. B* **39** (1989) 6667.
17. G. Xiao, M. Z. Cieplak, A. Gavrin, F. H. Streiz, A. Bakhshai , C. L. Chien. *Reviews of Solid State Science*, **1** (1987) 323.

18. B. D. Dunlap, J.D. Jorgensen, C. Segre, A. E. Dwight, J.L. Matykiewicz, H. Lee, W. Peng, C. W. Kimball. *Physica C* **158** (1989) 397.
19. I. Felner, I. Nowik, B. Brosh, D. Hechel, E. R. Bauminger. *Phys.Rev. B.* **43** (1991).
20. K. Yanagisawa, Y. Matsui, Y. Kodama, Y. Yamada, T. Matsumoto. *Physica C* **183** (1991) 197.
21. P. Boolchand, S. Pradhan, Y. Wu, M. Abdelgadir, W. Huff, D. Farrell, R. Coussement, D. McDaniel, *Phys. Rev. B* **45** (1992) 921.
22. H. J. Bornemann, D. E. Morris, M. A. Chuevanov, V. M. Chelepanov. *Physica C* **199** (1992) 130.
23. J. M. Tarascon, P. Barboux, P. F. Miceli, L. H. Green, G. W. Hull, M. Eibschultz, S. A. Sunshine, *Phys. Rev. B* **37** (1988) 7458.
24. P. F. Miceli, J. M. Tarascon, L. H. Green, P. Barboux, F. J. Rotella, J. D. Jorgensen. *Phys. Rev. B.* **37** (1988) 5932.
25. R. Liang, T. Nakamura, H. Kawaji, M. Itoh. *Physica C* **170** (1990) 307.
26. J. M. Tarascon, L. H. Green, P. Barboux, W. R. MaKinnon, G. W. Hull, T. P. Orlando, K. A. Delin, S. Foner, E. J. McNiff Jr. *Phys. Rev. B.* **36** (1987) 8393.
27. G. Xiao, M. Z. Cieplak, A. Garvin, F. H. Strez, A. Bakhshai, C. L. Chien. *Phys. Rev. Lett.* **60** (1988) 1446.
28. G. Xiao, M. Z. Cieplak, D. Musser, A. Garvin, F. H. Strez, C. L. Chien, J. J. Rhyne, J. A. Gotaas. *Nature* **332** (1988) 238.
29. C. S. Jee, D. Nichols, A. Kebede, S. Rahman, J. E. Crow, A. M. Ponte Goncalves, T. Mihalisin, G. H. Myer, I. Perez, R. E. Salomon, P. Schlottmann, S. H. Bloom, M. V. Kuric, Y. S. Yao, R. P. Guertin. *J. Supercond.* **1** (1988) 63.

30. Z. Zou, J. Ye, K. Oka , Y. Nishihara. *Phys. Rev. Lett* **80** (1998) 1074.
31. D. E. Morris, J. H. Nickel, J. Y. T. Wei, N. G. Asmer, J. S. Scott, U. M. Scheven, C. T. Hultgen, A. G. Markelz, J. E. Post, P. J. Heany, D. R. Veblen , R. M. Hazen. *Phys. Rev. B.* **39** (1989) 7347.
32. N. Seiji, S. Adachi H. Yamauchi, *Physica C* **227** (1994) 377.
33. Y. Yamada, S. Hori, N. Yamada, Z. Guo, Y. Kodama, K. Kawamoto, U. Mizutani, I. Hirabayashi. *Physica C* **231** (1994) 131.
34. A. A. Abrikosov , L. P. Gor'kov *Sov. Phys. JETP* **12** (1961) 1243; *Zh. Eksp. Teor. Fiz* **39** (1969) 1781.
35. A. Matsuda, K. Kinoshita, T. Ishii, H. Shibata, T. Watanabe , T. Yamada. *Phys. Rev. B.* **38** (1988) 2910.
36. J. Fink, N. Nücker, H. Romberg, M. Alexander, M. B. Maple, J. J. Neumeier , J. W. Allen. *Phys. Rev. B.* **42** (1990) 4823.
37. Y. Dalichaouch, M. S. Torikachvili, E. A. Early, B. W. Lee, C. L. Seaman, K. N. Yang, H. Zhou , M. B.,Maple. *Solid State Commun.***65** (1988) 1001.
38. M. Nagoshi, Y. Fukuda, N. Yamada, Z. Guo, T. Iri, K. Gondaira, H. Iwasaki, Y. Syono , T. Tachiki. *Phys. Rev. B.* **46** (1992) 8635.
39. H. Ogasawara, A. Kotani, R. Potze, G. A. Sawatzky , B. T. Thole. *Phys. Rev. B* **44** (1991) 5465.
40. J.J. Neumeier, T. Bjornholm, M. B. Maple , I. K. Schuller. *Phys. Rev.Lett.* **63** (1989) 2516
41. M. Anderson, Ö. Rapp , R. Tellgren. *Physica C.* **205** (1993) 105
42. G. Xiao , N. S. Rebello. *Physica C* **211** (1993) 433.

43. C. Greaves, P. R. Slater. *Supercond. Sci. Technol.* **2** (1989) 5
44. D. E. Morris, P. K. Narwankar , A. P. B. Sinha. *Physica C* **169** (1990) 7
45. V. P. S. Awana, A. Tulapurkar, S. K. Malik , A. V. Narlikar. *Phys. Rev. B.* **50** (1994) 594
46. V. P. S. Awana , V. Narlikar. *Phys. Rev. B.* **49** (1994) 6353.
47. M. W. Shafer, T. Penney. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **27** (1990) 191.
48. Miyatake, S. Gotoh, N. Koshizuka , S. Tanaka. *Nature* **341** (1989)
49. P. Fischer, E. Kaldis , J. Karpinski, S. Rusiecki , E. Jilek V. Trounov, A. W. Hewat. *Physica C* **205** (1993) 259.T.
50. Y. Matsui, F. Izumi, K. Yanagisawa, Y. Yamada, T. Matsumoto, Y. Kodama. *Physica C* **185 - 189** (1991) 533.
51. M. Mali, J. Roos , D. Brinkmann. *Phys. Rev. B.* **53** (1996) 3550.
52. A. P. B. Sinha, K. K. Sing, D. E. Morris. *Physica C* **266** (1996) 44.
53. M. Knupfer, N. Nucker, M. Alexander, H. Romberg, P. Adelman, J. Fink, J. Karpinski, E. Kaldis, S. Rusiecki , E. Jilek. *Physica C* **182** (1991) 62}
54. Y. J. Uemura. *Physica C* **282-287** (1997) 194
55. J. O. Sofo, C. A. Balseiro, H. E. Castillo. *Phys. Rev. B.* **45** (1992) 9860.
56. J. M. Singer, P. F. Meier. *Physica C* **302** (1998) 183.
57. J. D. Jorgensen, B. W. Veal, W. K. Kwok, G. W. Crabtree, A. Umezawa, L. J. Nowicki, A. P. Paulikas. *Phys. Rev. B.* **36** (1987) 5731.
58. W. K. Kwok, G. W. Crabtree, A. Umezawa, B. W. Veal, J. D. Jorgensen, S. K. Malik, L. J. Nowicki, A. P. Paulikas, L. Nunez. *Phys. Rev. B.* **37** (1988) 106.

59. M. G. Smith, J. B. Goodenough, A. Manthiram, R. D. Taylor, H. Oesterrreicher. *Phys. Rev. B.* **46** (1992) 3041.
60. X. Zhang. *Physica C* **222** (1994) 227.
61. J. G. Huber, W. J. Liverman, Y. Xu, A. R. Moodenbaugh. *Phys. Rev. B.* **41** (1990) 8757.

Capítulo 3

Síntesis y caracterización del sistema superconductor

$\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$

Existen varios métodos de preparación de sólidos policristalinos, entre los que se pueden citar la reacción en estado sólido, la coprecipitación y la pirólisis de soluciones mixtas [1]. En estos métodos se pretende reducir el tiempo de reacción entre los componentes y la disminución de la temperatura de síntesis, ya que con un mejor sinterizado podemos obtener fases cristalinas mas homogéneas con mejores propiedades mecánicas.

Se conocen varios factores que influyen en el tiempo de reacción entre los componentes; por ejemplo, el área de contacto entre ellos, la cual depende del tamaño de grano, el tiempo de difusión de los iones a través de las fases y la nucleación.

Para obtener muestras de buena calidad hay que maximizar el área de contacto, esto se logra con la disminución del tamaño de partícula o grano a través de repetidas moliendas. Se sabe que al moler polvo por una hora, en mortero de ágata, las partículas que lo constituyen tienen un tamaño de $10 \mu\text{m}$, aproximadamente. Otra manera de aumentar el área de contacto consiste en someter a las muestras a alta presión; se han encontrado

mejores resultados cuando dichas presiones son superiores a los 7 bar. El efecto conjunto de la temperatura y la presión ayuda a que las partículas se mezclen íntimamente; sin embargo, el proceso de sinterización es generalmente lento y puede requerir de varias horas.

La técnica más usada para la preparación de sólidos policristalinos y en especial de cerámicos superconductores, es la de reacción en estado sólido. En ésta, una mezcla de los óxidos de los elementos componentes del material se somete a temperaturas elevadas para propiciar que la reacción ocurra en un tiempo razonable. Sin embargo, la mezcla se realiza mecánicamente, así que el tiempo de reacción depende mucho del tamaño de las partículas y del grado de homogeneidad alcanzado en el mezclado. La experiencia ha mostrado que la homogeneización de la mezcla se facilita significativamente añadiendo suficiente solvente inerte y volátil, que se pierde durante la molienda.

En los métodos llamados de coprecipitación, se induce la precipitación simultánea de los cationes de interés. A partir de una disolución que contiene a los cationes del producto final, se consigue su separación con la adición de un precipitante en las condiciones de pH que favorezcan la cuantitividad del proceso; con esto, se garantiza tanto la precipitación simultánea de los cationes como la inhibición de la formación de los complejos, de tal manera que no se pierde la relación estequiométrica inicial. El resultado es un polvo fino que al aislarlo contienen los cationes mezclados uniformemente en escala atómica y de tan alta homogeneidad que las temperaturas y los tiempos de reacción, generalmente disminuyen. esta disminución esta estrechamente relacionada con el acortamiento de las distancias de interdifusión catiónicas que necesariamente deben ocurrir para la formación del producto.

Es importante destacar que la técnica de coprecipitación no es recomendable si los compuestos formados con el precipitante tienen diferentes solubilidades, ya que los cationes no precipitarían igual y se perdería material en el filtrado. La ventaja de estos métodos químicos se fundamenta en que la mezcla es mucho más uniforme, dado que los compo-

mentos se encuentran en solución.

3.1 Síntesis del compuesto $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ a presión atmosférica

La fase $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ se descubrió por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución, como un defecto de apilamiento en la estructura $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ en películas delgadas [2,3] y posteriormente se logró sintetizar utilizando la técnica de altas presiones de oxígeno (>100 bar) [4, 5].

En la actualidad se pueden preparar muestras en bulto de gran calidad a presión atmosférica. La primera técnica fue desarrollada por Cava *et al.* [6]; posteriormente se implementaron nuevas técnicas, ver Tabla 3.1. En algunas se utilizan catalizadores o precursores muy especiales, mientras que en otras intervienen reacciones de fases líquidas. Sin embargo, éstas presentan ciertas desventajas, por ejemplo: la temperatura de reacción no debe exceder los 850 °C ya que se forma la fase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ¹, el uso de catalizadores puede introducir impurezas en el producto además de producir gases corrosivos durante los tratamientos térmicos.

Motivados por la observación de $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ como una impureza en $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ al trabajar con sustituciones de metales alcalinos en los sitios de Ba, se encontró que la formación de las fases $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ e $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-\delta}$ es acelerada por la adición de pequeñas cantidades de un nitrato alcalino como catalizador. Usualmente esos nitratos de metales alcalinos (NaNO_3 o KNO_3) tienen bajos puntos de fusión, por lo que se pueden presentar algunas fases líquidas en las muestras durante el sinterizado; aún a temperaturas más bajas (800 °C) se espera que tales fases líquidas fomenten el transporte de los primeros productos para acelerar la formación del compuesto $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$.

¹Excepto el propuesto en la referencia [22]

Tabla 3.1 Métodos de síntesis de muestras en bulto del compuesto $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$

Autores	Ref.	Características	Temperatura (C)
Cava <i>et al.</i>	6	Nitratos hidratados + Na_2CO_3 o K_2CO_3	800
Cava <i>et al.</i>	7	Nitratos hidratados	825
Pooke <i>et al.</i>	8	$\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{BaCuO}_2 + \text{CuO}$	815
Kourtakis <i>et al.</i>	9	Método de "spray drying" con solución acuosa de nitratos y acetatos	800
Bernasconi <i>et al.</i>	10	Método de "pirólisis de citratos"	825
Balachandran <i>et al.</i>	11	$\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{BaCO}_3 + \text{CuO}$ en atmósfera controlada	800
Bucley <i>et al.</i>	12	$\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{BaCO}_3 + \text{CuO} + \text{NaNO}_3$ o KNO_3	815
Jin <i>et al.</i>	13	$123 + \text{CuO} + \text{HNO}_3$	830
Liu <i>et al.</i>	14	Método de "gel + citratos"	815
Rao <i>et al.</i>	15	$\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{CuO} + \text{Na}_2\text{O}_2$	800
Hurng <i>et al.</i>	16	$\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{CuO} + \text{NHO}_3$	805
Murakami <i>et al.</i>	17	Método de "sol-gel"	800
Kellner <i>et al.</i>	18	Precursores de oxalatos	820
Nishino <i>et al.</i>	19	Método de "reactivos en flujo por aerosol"	800
Kakihana <i>et al.</i>	20	Método de "sol-gel (citratos)"	790
Guptasarma <i>et al.</i>	21	Método de coprecipitación basada en soluciones + Na_2CO_3	900
Adachi <i>et al.</i>	22	$\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{BaCuO}_2 + \text{CuO} + \text{NaNO}_3$ o KNO_3	815
Ohara <i>et al.</i>	23	$\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{CuO} + \text{Ag}_2\text{O}$	800
Iwai <i>et al.</i>	24	Método de "seeding"	850
Gopalakrishnan <i>et al.</i>	25	$\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{BaCu}_2\text{O}_3 (= \text{BaCuO}_2 + \text{CuO})$	810
Koriyama <i>et al.</i>	26	Método de "sol-gel (alcóxidos)"	750
Bonoldi <i>et al.</i>	27	$\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{BaCO}_3 + \text{CuO} + \text{HNO}_3$	820
Wu <i>et al.</i>	28	$123 + \text{CuO} + \text{Ag}$	850
Matsuda <i>et al.</i>	29	Método de "spray frozen /freeze drying"	800
Khan <i>et al.</i>	30	$\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{Cu}_2(\text{CN})_2$	815
Steger and Wang <i>et al.</i>	31	Precursores tantalatos para gel	710
Zheng and Hirakawa <i>et al.</i>	32	$\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{CuI}$	815

3.2 Métodos de Síntesis.

3.2.1 Sistemas superconductores $\text{Y}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ba}_2\text{Cu}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_8$

$\text{YBa}_2\text{Cu}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_8$ con $x = 0.0, 0.025, 0.05,$

$0.075, 0.1$ y 0.2

Las muestras se sintetizaron combinando dos métodos, los cuales consisten en los siguientes pasos: se mezclaron óxidos de Y_2O_3 , CaCO_3 , BaCO_3 , CuO y $^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$ de alta pureza (99.999 %) en cantidades estequiométricas y se diluyen en 10 ml de 96 % ácido nítrico y la mezcla se calentó hasta evaporar el líquido; el resultado fue una pasta verde que se calentó a 700°C en aire para obtener polvos de pequeñas dimensiones ($1-10\ \mu\text{m}$). Los polvos calcinados fueron mezclados con cristales de NaNO_3 (20 % en peso) como catalizador para acelerar la reacción de la formación de la fase. Posteriormente los polvos se empastillaron y fueron tratados a 800°C durante 20 hr en flujo de oxígeno y enfriados lentamente a temperatura ambiente ($0.5^\circ\text{C}/\text{min}$). Los tratamientos térmicos fueron repetidos varias veces.

3.2.2 Sistema superconductor $\text{Y}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_8$

con $x = 0.0, 0.025, 0.05$ y 0.075 .

Las muestras del sistema $\text{Y}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_8$ se prepararon utilizando como precursor al compuesto $\text{Y}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. El método utilizado fue el siguiente: se mezclaron estequiométricamente polvos de Y_2O_3 , BaCO_3 , Pr_6O_{11} y CuO de alta pureza (99.999 %) para producir la fase 1-2-3 por el método de reacción en estado sólido. La mezcla de polvos fue calcinada a 890°C por 48 hr y enfriadas a temperatura ambiente; posteriormente los polvos fueron molidos y empastillados y sinterizados a 910°C por 48hr. Los polvos de la fase 1-2-3 se mezclaron estequiométricamente con óxidos de CuO , $^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$ y con cristales de NaNO_3 (20 % en peso). Los polvos se empastillaron y trataron a 790°C durante 3 días en flujo de oxígeno y se enfriaron lentamente hasta temperatura ambiente ($0.5^\circ\text{C}/\text{min}$). Los tratamientos térmicos fueron repetidos varias veces.

3.3 Difracción de rayos X por el método de polvos

La técnica de difracción de rayos X, es muy útil no sólo para la determinación de fases cristalinas, sino también para la identificación inicial de la estructura cristalina y la simulación de la celda unitaria. Con el conocimiento de la composición química del sólido y el tamaño iónico se pueden construir modelos estructurales que pueden ser usados en procesos de refinamiento por rayos X o neutrones.

En el método de difracción de rayos X por polvos, la intensidad relativa de los picos de difracción se expresa por:

$$I = F^2 p \left[\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right] e^{-2M} \quad (3.1)$$

en donde el paréntesis cuadrado encierra los factores de polarización y de Lorentz, p es el factor de multiplicidad, e^{-2M} es el factor de la temperatura y $F(hkl)$ es el factor de estructura dado por:

$$F(hkl) = \sum_i f_n e^{2\pi i(hu_i + kv_i + lw_i)} \quad (3.2)$$

donde f_n es el factor de dispersión atómica; h, k, l son los índices de Miller asociados a la reflexión y u, v, w son las posiciones atómicas asociadas al i -ésimo átomo del cristal.

A partir de las posiciones angulares y de las intensidades relativas del difractograma es posible obtener información de la estructura cristalina: las posiciones angulares de esas líneas permiten determinar la forma y el tamaño de la celda unitaria (parámetros de red), mientras que sus intensidades relativas permiten determinar las posiciones atómicas en la celda.

3.3.1 Refinamiento de la estructura cristalina por el Método de Rietveld

El primer programa de cómputo para el refinamiento de estructuras cristalinas utilizando las intensidades del difractograma de polvos, obtenido por mediciones en 2θ (por pasos o barrido) fue descrito por Rietveld [33-35]. Este programa fue desarrollado específicamente para el análisis de datos por difracción de neutrones obtenidos con difractómetros de

longitud de onda fija. En el análisis se pueden usar cuatro funciones de la forma del perfil, tablas de factores de dispersión para rayos X y longitudes de dispersión para neutrones y, por último, operadores de simetría calculados a partir del grupo espacial.

El primer programa de refinamiento de estructura cristalina por el método de Rietveld para PC fue diseñado por Schneider (WRIET) [36]. Actualmente existen varios programas para PC en ambiente dos y windows, entre otros se encuentran GSAS, Fullprof y *Rietquan v 2.3*[37, 38]. En este trabajo, el programa *Rietquan v 2.3* fue utilizado para refinar la estructura cristalina de las muestras de los sistemas $\text{YBa}_2\text{Cu}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_8$, $(\text{Y}_{0.9}\text{Ca}_{0.1})\text{Ba}_2\text{Cu}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_8$ e $(\text{Y}_{0.8}\text{Pr}_{0.2})\text{Ba}_2\text{Cu}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_8$; una de las características que hace especial a este programa es la de poder refinar automáticamente varios parámetros, entre otros: refina el fondo con un polinomio de orden 8, el corrimiento del cero, factor de escala, parámetros red y además ofrece información sobre tamaño de grano y esfuerzos. (ver Apéndice).

3.3.2 Condiciones experimentales

Los difractogramas de rayos X en polvos para este trabajo de investigación fueron obtenidos utilizando un difractómetro D5000, marca Siemens, bajo las siguientes condiciones:

1. Difractogramas para determinar los parámetros de red: Polvos de la muestra de interés del sistema $(\text{Y}_{1-x-y}\text{Ca}_x\text{Pr}_y)\text{Ba}_2(\text{Cu}_{1-z}\text{Fe}_z)_4\text{O}_8$ se mezclaron con un 20% en peso de NaCl; las condiciones operacionales fueron: Voltaje = 35 kV, corriente = 30 mA, $2\theta = 46^\circ - 48^\circ$, $\Delta\theta = 0.02^\circ$, tiempo por paso en $2\theta = 20$ s. Partiendo del hecho de que la estructura es ortorrómbica, la relación cristalográfica para determinar los parámetros de red es:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.3)$$

donde d_{hkl} es la distancia interplanar asociada a la familia de planos con índices de Miller (hkl) y a , b , c son los parámetros de red. Los índices de Miller que se consideran para calcular los parámetros de red en la fase $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ son (0014),

(020) y (200); por ejemplo, para calcular el parámetro de red a , se utilizan los índices (200), que sustituidos en la ecuación anterior resulta que: $2d_{200} = a$

2. Difractogramas para refinamiento de la estructura cristalina: En este caso las condiciones operacionales fueron: Voltaje = 35 kV, corriente = 30mA, $2\theta = 5^\circ - 70^\circ$, $\Delta\theta = 0.02^\circ$, tiempo por paso en $2\theta = 16$ s. Y se consideró lo siguiente (ver apéndice):

- Se manejó una geometría de Bragg-Bretano.
- La función de orientación preferencial fue March-Dollase.
- Perfil o curva de ajuste fue Pseudo-Voigt.
- El refinamiento inicial del fondo fue a través de un polinomio de quinto orden.

3.4 Caracterización a bajas temperaturas

3.4.1 Mediciones de resistencia eléctrica en función de la temperatura

La primera propiedad medida para determinar la superconductividad es la temperatura crítica (T_c) a través de mediciones de resistencia eléctrica en función de la temperatura. Un diseño típico para la medición de la resistencia eléctrica a bajas temperaturas es mostrado en la Fig. 3.1(a), en algunos experimentos la muestra es colocada sobre una barra de cobre, muy cerca de un sensor de temperatura (diodo) y una bobina calentadora Fig. 3.1 (b). El uso de pequeños refrigeradores para mantener y controlar la temperatura en la muestra es hoy en día una técnica muy socorrida.

En este trabajo se utilizó la técnica de cuatro puntas, en esta se utilizan alambres independientes y equidistantes para medir la corriente y el voltaje, la resistencia se mide determinando los cambios en el voltaje con una fuente de corriente constante separada del medidor de voltaje. La ventaja de esta técnica respecto a la de dos puntas es que se evita la medición de resistencias eléctricas que provienen no solo de la muestra, sino también del instrumento de medición. Para mediciones dc, la fuente de corriente deberá de ser capaz de

ofrecer corrientes del orden de 0.1 -10 mA. La medición de $1\mu\text{V}$ de voltaje con una precisión del 1% requerirá de cuidado para asegurar que el ruido y voltajes térmicos sean reducidos. Para reducir el ruido en las mediciones de voltaje, el cableado al crióstato necesitará ser ajustado en longitud y tamaño, estar blindado y soldado para evitar gradientes térmicos [39].

El sistema criogénico utilizado para hacer mediciones de R vs. T fué un crióstato para caracterización de superconductores marca APD Cryogenics cuyo intervalo de temperatura es de 300 K - 12 K. En todas las mediciones se utilizó una corriente de 10 mA, los contactos eléctricos se hicieron con pintura de plata y el sensor de temperatura utilizado fue un diodo de arseniuro de galio.

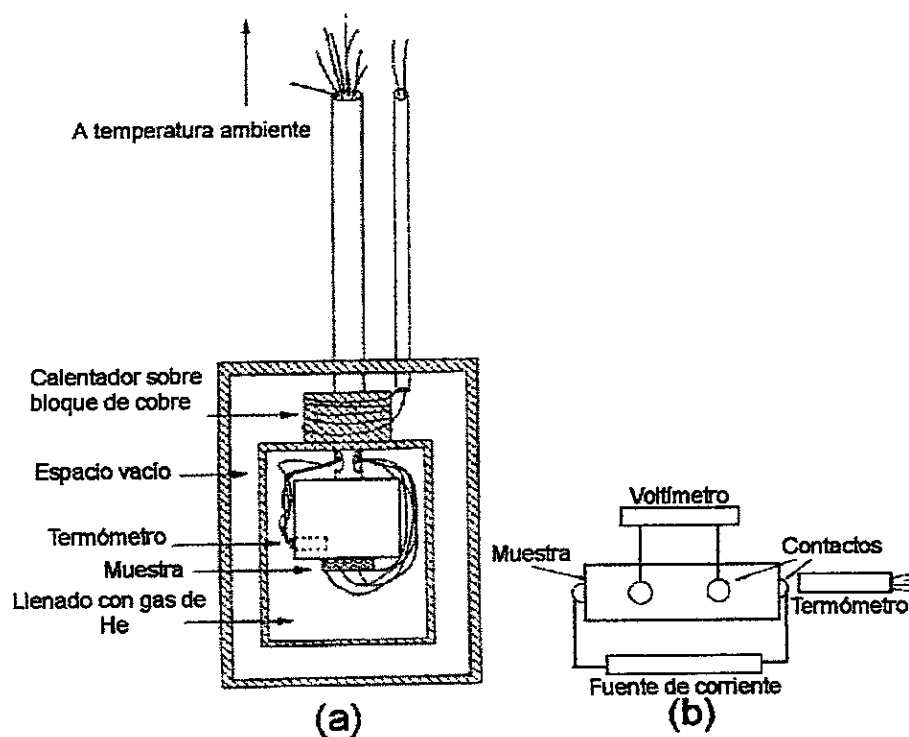


Figura 3.1: Diseño típico para a) mediciones de resistencia eléctrica a bajas temperaturas b) mediciones por la técnica de cuatro puntas. Ref [39]

3.5 Espectroscopía Mössbauer

Debido a que en los superconductores de alta T_c , la superconductividad se genera en los planos de Cu-O_2 , interesantes estudios pueden llevarse a cabo cuando se involucra la sustitución parcial del cobre por elementos que presenten un tamaño y coordinación similar. Los candidatos más frecuentemente estudiados son los metales de transición; en particular, cuando se utiliza hierro como sustituyente, las posibilidades ofrecidas son interesantes, ya que, el ^{57}Fe puede ser utilizado a través de estudios de espectroscopía Mössbauer para determinar la coordinación que el ^{57}Fe adquiere dentro de la estructura cristalina. Cuando un núcleo emite un rayo γ y éste es absorbido por otro núcleo de la misma especie, se presenta el efecto de resonancia conocido como efecto Mössbauer[40, 41].

3.5.1 Absorción resonante

Para que ocurra la absorción resonante es necesario que durante la emisión y la absorción de la radiación los núcleos correspondientes no reculen, ya que este retroceso toma parte de la energía de la radiación. Y esto se logra cuando un átomo está sujeto a la red cristalina de un sólido (o a una molécula) y la energía de retroceso es tal que no se altera la estructura cristalina. En este caso, el átomo emisor sólo puede excitar fonones del cristal; sin embargo, también puede ocurrir que la energía de retroceso sea menor que la energía de excitación fonónica y entonces es el cristal, como un todo, el que retrocede, lográndose así que la línea de emisión no sufra corrimiento alguno; esto es, la energía del fotón emitido es esencialmente igual a la energía de la transición nuclear y puede absorberse en un proceso semejante (absorción sin excitación fonónica), de forma tal que, en promedio, la energía transmitida a la red, a lo largo de muchos procesos es la energía de retroceso del átomo libre. La fracción de eventos que ocurren sin emisión fonónica (tanto en la emisión como en la absorción del gamma) se conoce como la fracción Mössbauer y viene dada por:

$$f = \exp\left(-\frac{E_\gamma^2 \langle x^2 \rangle}{\hbar^2 c^2}\right), \quad (3.4)$$

donde \hbar es la constante de Planck dividida entre 2π , c es la velocidad de la luz y $\langle x^2 \rangle$ es la amplitud vibracional cuadrática media del núcleo en la dirección de la radiación y E_γ la energía del rayo γ . Obviamente, la expresión para $\langle x^2 \rangle$ depende de las propiedades vibracionales de la red cristalina y en sólidos reales puede ser muy compleja, pero siempre es posible idealizar el cristal y aplicar el modelo de Debye. En este caso la expresión que se obtiene para la fracción Mössbauer, es:

$$f = \exp \left\{ -\frac{6E_R}{k\theta_D} \left[\frac{1}{4} + \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^2 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x dx}{e^x - 1} \right] \right\}, \quad (3.5)$$

donde E_R es la energía de retroceso del núcleo, k la constante de Boltzmann y θ_D es la temperatura de Debye del cristal.

3.5.2 Forma de la línea de absorción

Por tratarse de un proceso de emisión (y de absorción) radiativa, la forma del perfil de la línea de emisión (y de absorción) será una lorentziana, es decir, una curva del tipo:

$$N(E) = \frac{A \left(\frac{\Gamma}{2} \right)^2}{(E - E_0)^2 + \left(\frac{\Gamma}{2} \right)^2} \quad (3.6)$$

en donde A es una constante, Γ es el ancho de línea a media altura y E_0 es la energía en la posición del máximo (mínimo) de la curva de emisión (absorción).

Puesto que las líneas de emisión y de absorción se superponen, hay que convolucionar las curvas y en ausencia de factores que puedan producir ensanchamientos, el ancho experimental (Γ) de la línea de ^{57}Fe es $2\Gamma_H$, que en términos de la velocidad Doppler ($v/c = \Gamma/E_\gamma$) es de 0.192 mm/s. Podemos pensar que un corrimiento en la línea Mössbauer, de la mitad del ancho experimental, ya es detectable, de forma que:

$$\frac{\Delta E}{E_\gamma} = \frac{\Gamma}{2} = \frac{4.67 \times 10^{-9} \text{ (eV)}}{14.4 \times 10^3 \text{ (eV)}} = 0.32 \times 10^{-12} \quad (3.7)$$

donde ΔE es el cambio de energía del estado base al estado excitado. De lo anterior, vale la pena resaltar la precisión intrínseca de esta técnica experimental, que es capaz de detectar cambios fraccionales de energía del orden de 10^{-13} eV.

3.5.3 Interacciones hiperfinas

Dada la precisión intrínseca de la espectroscopía Mössbauer, ésta es capaz de detectar los minúsculos efectos asociados con la interacción de la carga nuclear con la distribución de carga que la rodea, así como los efectos asociados con la interacción de campos magnéticos internos o externos con el momento magnético nuclear. Estas interacciones se traducen en modificaciones en la energía de los estados nucleares cuantizados y, en consecuencia, en las energías asociadas con transiciones entre estos estados. Concretamente:

1) El *corrimiento isomérico*, cuyo origen se debe a la interacción Coulombiana entre la carga electrónica del átomo y su correspondiente carga nuclear. Experimentalmente, esta energía de interacción se traduce en un corrimiento de la línea de absorción, respecto de la velocidad relativa cero, y queda determinada por:

$$\delta = \frac{1}{5\epsilon_0} Z e^2 R^2 \frac{\Delta R}{R} \left(|\Psi_s(0)_A|^2 - |\Psi_s(0)_f|^2 \right) \quad (3.8)$$

2) La *interacción cuadrupolar eléctrica* entre el momento cuadrupolar nuclear y el tensor gradiente de campo eléctrico asociado con la distribución de carga, electrónica e iónica en torno al núcleo absorbedor. En el caso del ^{57}Fe , esta interacción produce un *desdoblamiento de la línea de absorción* cuya magnitud queda determinada por:

$$\Delta Q = (e^2 q Q / 2) (1 + \eta^2 / 3) \quad (3.9)$$

en donde el llamado momento cuadrupolar nuclear Q viene dado por:

$$eQ = \int \rho r^2 (3 \cos^2 \theta - 1) d\tau \quad (3.10)$$

donde e es la carga del protón, ρ la densidad de carga nuclear en el elemento de volumen $d\tau$, que está localizada a una distancia r desde el centro del núcleo y formando un ángulo θ con el eje de cuantización del espín nuclear. El término η es el llamado *parámetro de asimetría*, el cual está determinado por:

$$\eta = \frac{V_{yy} - V_{xx}}{V_{zz}} \quad (3.11)$$

en donde V_{ii} son los términos de la diagonal del tensor gradiente de campo eléctrico:

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x_i^2} \quad (3.12)$$

en el sistema de coordenadas en el cual este tensor es diagonal; V es el potencial eléctrico generado por todas las cargas que rodean al núcleo Mössbauer.

3) *Interacciones magnéticas.* Con la presencia de un campo magnético interno o externo está asociada una energía de interacción:

$$H = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H} = -g\mu_N \mathbf{I} \cdot \mathbf{H} \quad (3.13)$$

en donde μ es el momento magnético nuclear, \mathbf{I} es el espín nuclear, g el factor de Landé nuclear ($g = \mu/I\mu_N$) y μ_N el magnetón nuclear de Bohr. Esta energía de interacción produce un desdoblamiento completo de los niveles energéticos nucleares (efecto Zeeman nuclear). Esto, a su vez, hace que el espectro experimental conste de varias líneas cuyas intensidades relativas dependen del estado en el que se encuentre el absorbedor (monocristal, policristal, etc). Sin embargo, como en el sistema estudiado no existen campos magnéticos internos, no se abundará en este tema.

3.5.4 Diseño experimental

El diseño experimental de un espectrómetro Mössbauer se muestra en la Fig. 3.2.

La observación de un espectro Mössbauer, requiere de una comparación entre la intensidad transmitida por el absorbedor en y fuera de resonancia. Para lograr esto, es necesario que exista un movimiento relativo entre la fuente y el absorbedor. Una manera de lograrlo es moviendo la fuente radiactiva con aceleración constante en sincronía con el barrido de los canales del multicanal, de tal forma que a cada canal le corresponda esencialmente una velocidad.

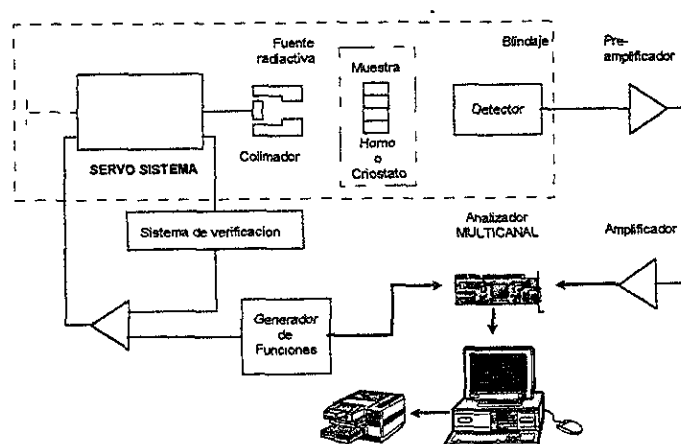


Figura 3.2: Diagrama en bloques de un espectrómetro Mössbauer.

La fuente está fija en el eje de un motor y se cubre con un blindaje de plomo de tal manera que solamente hay una abertura (colimador) que permite el paso de la radiación al absorbedor y de éste al detector. El absorbedor puede colocarse en un criostato o en un horno para variar su temperatura, ya que la variación con la temperatura de las diferentes cantidades medidas puede relacionarse con procesos magnéticos importantes, como transiciones magnéticas, transiciones estructurales, etc.

La radiación transmitida a través del absorbedor es recibida por un detector proporcional y la señal se preamplifica y amplifica. Estos pulsos pasan a la tarjeta de multi-escalación (la cual puede operar en forma de análisis de altura de pulsos o bien como multicanal) que está instalada en una computadora, en la cual se hace la discriminación de la radiación, eliminando los pulsos de energías mayores y menores que la de 14.4 keV. Hecho lo anterior, la tarjeta se opera en forma de multicanal y los datos se registran y almacenan en la computadora.

3.6 Referencias

1. A. R. West. *Solid State Chemistry and it's Applications*. John Wiley & Sons.1989.
2. Y. Matsui, E. Takayama-Muromachi , k. Kato. *Jpn. J Appl. Phys.* **27** (1980)L350.
3. H. W. Zandbergen, R. Gronsky, K. Wang , G. Thomas. *Nature.* **331**(1988) 596.
4. J. Karpinski, E. Kaldis, E. Jilek, S. Rusiecki , B. Bucher. *Nature.* **336** (1988) 660.
5. D.E. Morris, J. H. Nickel, J. Y. T. Wei, N. G. Asmar, J. 5. Scott, U. M. Scheven, C.T. Hultgren, A. G. Markelz, J. E. Post, P. J. Heaney, D. R. Veblen , R. M. Hazen. *Phys. Rev. B.* **39** (1989) 7347
6. R. J. Cava, J. J. Krajewski, W. F. Peck Jr., B. Batlogg, L. W. Rupp Jr., R. M. Fleming, A. C. W. P. James , P. Marsh. *Nature.* **338** (1989) 328.
7. R. J. Cava, J. J. Krajewski, W. F. Peck Jr., B. Batlogg, L. W. Rupp Jr. *Physica C.***372**(1990)372.
8. D. M. Pooke, R. G. Buckley, M. R. Presland , J. L. Tallon. *Phys. Rev. B.* **41** (1990) 6616.
9. K. Kourtakis, M. Robbins, P. K. Gallagher , T. Tiefel. *J. Mater Res.* **4** (1989) 1289.
10. A. Bernasconi, A. Schilling, J. D. Guo , H. R. Ott. *Physica C.* **166** (1990) 393.
11. U. Balachandran, M. E. Biznek, G. W. Tomlins, B. W. Veal , R. B. Poeppel. *Physica C.***165** (1990) 335.
12. R. G. Buckley, J. L. Tallon, D. M. Pooke , M. R. Presland. *Physica C.***165** (1990)391.
13. S. Jin, H. M. Obryan, P. K. Gallagher, T. H. Tiefel, R. J. Gava, R. A. Fastnacht , G. W. Kammlott. *Physica C.***165** (1990) 415.
14. R. S. Liu, R. Janes, M. J. Bennett , P. P. Edwards. *AppI. Phys. Lett.* **57** (1990) 920.

15. O. N. R. Rao, G. N. Subbanna, R. Nagarajan, A. K. Ganguli, L. Ganapathi, R. Vijayaraaghavan, S. V. Bhat , A. R. Raju. *J. Solid State Chem.* **88** (1990)163.
16. W. M. Hurng, S. F. Wu, O. Y. Shei, Y. T. Huang , W. H. Lee. *AppI. Phys. Lett.* **57** (1990) 2025.
17. H. Murakami, S. Yaegashi, J. Nishino, Y. Shiohara , S. Tanaka. *Jpn. J. AppI. Phys.* **92** (1990) L445; *ibid.*, **29** (1990) 2715.
18. K. Kellner, X. Z. Wang, G. Gritzner , O. Bauerle. *Physica C* .**173** (1991) 208.
19. K. Nishino, T. Sakai, N. Ogawa, K. Yamaguchi, Y. Hirabayashi, S. Tanaka. *Jpn. J. AppI. Phys.* **29** (1990) L2010.
20. M. Kakihata, M. Kall, L. Börjesson, H. Mazaki, H. Yasuoka, P. Berastegui, S. Eriksson , L. G. Johansson. *Physica C*.**173** (1991) 377.
21. P. Guptasarma, V. R. Palkar , M. S. Multani. *Solid State Commun.* **77** (1991) 377.
22. S. Adachi, H. Adachi, K. Setsune , K. Wasa. *Physica C*.**175** (1991) 523.
23. S. Ohara, M. Matsuda, Y. Y. Watanabe , M. Tanaka. *AppI. Phys. Lett.* **59** (1991) 603.
24. Y. Iwai, M. Noguchi, H. Saito, M. Takata. *Physica C* **181** (1991) 261.
25. Y. K. Gopalakrishnan, J. V. Yakmi, H. Rajagopal, A. Sequeira , R. M. Iyer. *Physica C*.**182** (1991) 67.
26. S. Koriyama, T. Ikemachi , H. Yamauchi, in *Adv. Supercond. IV*, eds. H. Hayakawa , N. Koshizuka (Springer; Tokyo, 1992) 175.
27. L. Bonoldi, M. Sparpaglione , L. Zini. *AppI. Phys. Lett.* **61**(1992) 964.
28. N. L. Wu, H. O. Yu , S. H. Lin. *Physica C*.**204** (1992) 21.

29. M. Matsuda, Y. Ogawa, Y. Aihara, K. Yamashita , T. Umegaki. *J. Am. Ceram. Soc.* **76** (1993) 1618.
30. N. A. Khan, N. Baber, M. Z. Iqbal , A. Ui Haq. *Appl. Phys. Lett.* **63** (1993) 257.
31. P. L. Steger , X. Z. Wang. *Physica C*.**213** (1993) 433.
32. X. Zheng , K. Hirakawa. *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** (1994) L 165.
33. H. M. Rietveld *J. Appl. Cryst.* **2** (1969) 5.
34. D. B. Wiles, R. A. Young *J. Appl. Cryst.* **14**, (1981)149.
35. R. J. Hill, C. J. Howard *J. Appl. Cryst.* **20** (1987) 467.
36. J. Schneider *Acta Cryst. A* **43**, Suppl.C (1987) 295.
37. L. Lutterotti & P. Scardi, *J. Appl. Cryst.***23** (1990) 246-252.
38. L. Lutterotti, P. Scardi & P. Maistrelli, *J. Appl. Cryst.* **25** (1992), 459.
39. C. P. Poole Jr, H. A. Farach, R. J. Creswick, “*Superconductivity*”.Academic Press, New York. 1995.
40. Manual de laboratorio “Introducción a la espectroscopia Mössbauer”. R. Gómez, M, Jiménez, M. L. Marquina, V. Marquina. Laboratorio de Física Molecular y Atómica, Facultad de Ciencias UNAM, 1976.
41. R. Gómez. “Mössbauer spectroscopy in high superconductors” Progress in High Temperature Superconductivity - Vol. 5. Proceedings of the IX Winter Meeting on Low Temperature Physics. High Temperature Superconductors. Vista Hermosa, Mor., México 10 - 15 January 1988.

Capítulo 4

Resultados Experimentales y Discusión

En este trabajo de investigación, se estudiaron los cambios en la estructura cristalina y el valor de la T_c debido a las sustituciones catiónicas en los sitios de cobre e itrio del compuesto $YBa_2Cu_4O_8$. Los estudios de difracción de rayos X muestran cambios principalmente en las direcciones cristalográficas a y c , debido a la sustitución del praseodimio y calcio en los sitios de itrio y de hierro en los sitios de cobre. Las medidas de R vs. T muestran que el valor de la T_c disminuye con el aumento de concentración de hierro en los sitios de cobre para sustituciones fijas de praseodimio o calcio en los sitios de itrio, la razón de la disminución en el valor de la T_c en función de la concentración de hierro se observa que depende de la sustitución catiónica en los sitios de Y.

Por otra parte, a partir de medidas de espectroscopía Mössbauer y refinamiento de la estructura cristalina por el método de Rietveld, se ha determinado que para bajas concentraciones de hierro ($x = 0.025, 0.05$ y 0.075) en los sistemas $YBa_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$, $(Y_{0.9}Ca_{0.1})Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$ e $(Y_{0.8}Pr_{0.2})Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$ los sitios que ocupan los átomos de hierro en la estructura son los sitios de Cu(1). A partir de resultados de refinamiento de la estructura cristalina por el método de Rietveld se determinan las longitudes de

enlace Cu(1)-O(4) y se correlacionan con el valor de la T_c . Por último para explicar la disminución del valor de la T_c en éstos sistemas superconductores se consideran algunos posibles modelos teóricos.

Finalmente hacemos hincapié en que estas propiedades físicas son extremadamente dependientes del proceso de sinterización (tratamiento térmico, tiempo de oxigenación, inhomogeneidades en las muestras etc.).

4.1 Sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_8$

Es comúnmente aceptado que la superconductividad en cupratos se debe principalmente a la hibridación de los estados Cu_{3d} y O_{2p} en los sitios de $\text{Cu}(2)$; es por ello que una de las alternativas para tratar de ayudar a comprender la superconductividad en esos materiales es hacer sustituciones químicas en el cobre. Los elementos que sustituirán al cobre deberán de presentar ciertas características comunes como son: similitud en el radio iónico y en la coordinación. Los candidatos más estudiados son los metales de transición; en particular, cuando se utiliza hierro como sustituyente las posibilidades ofrecidas por el ^{57}Fe pueden ser utilizadas en estudios de espectroscopía Mössbauer para determinar los alrededores que puede tener el hierro en la estructura cristalina. Mucha controversia se ha creado en torno a que sitios de cobre puede ocupar el Fe en la estructura $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$, algunos autores proponen que para bajas concentraciones ocupa los sitios de $\text{Cu}(1)$ y otros los sitios de $\text{Cu}(2)$. Uno de los objetivos de este trabajo es la de proponer, con base en resultados de espectroscopia Mössbauer y apoyados en resultados de refinamiento de estructura cristalina por el método de Rietveld, los sitios que ocupa el Fe en la estructura cristalina y correlacionar los cambios de la estructura cristalina (longitud de enlace $\text{Cu}(1)\text{-O}(4)$) debido a las sustituciones de hierro con los cambios en el valor de la T_c .

4.1.1 Mediciones por difracción de rayos X.

En la Fig. 4.1 se observan los patrones de difracción de rayos X de polvos de las muestras del sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_8$ con $0.0 \leq x \leq 0.2$. Los picos de los difractogramas son indexados a la estructura $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$; sin embargo, para $x = 0.025, 0.05, 0.075$ se observan ligeras trazas de BaCuO_2 y CuO ¹. Para $x=0.1$ se observan trazas perceptibles que son asociadas a una fase seudo " $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-\delta}$ " y para $x= 0.2$ se observa que la intensidad de los picos de la fase $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ disminuyen y aparecen picos de una fase seudo " $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ " más CuO . Por otra parte, en la Fig. 4.2 se observa que el triplete

¹Se sabe que el CuO es estable entre $815^\circ\text{C} - 880^\circ\text{C}$ a 1 atm de oxígeno, y la presencia de trazas de CuO en nuestras muestras las podemos asociar a la falta de homogeneización.

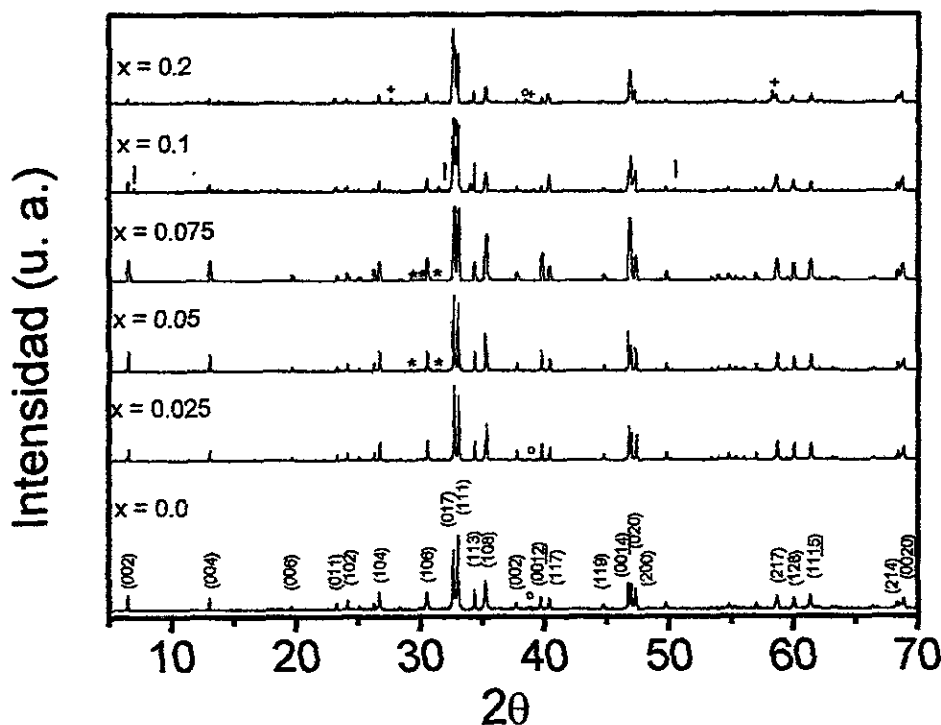


Figura 4.1: Patrones de difracción de rayos X del sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_8$. Los picos de difracción adscritos a las fases CuO , BaCuO_2 , " $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-\delta}$ " y " $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ " son indicados por (o), (*), (I) (+), respectivamente

localizado en el intervalo $2\theta : 46.50^\circ - 47.50^\circ$, con el cual se pueden calcular los parámetros de red a , b y c de la estructura $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ a través de los índices de Miller (1400), (020) y (200), comienza a degradarse conforme aumenta la concentración de Fe.

La Fig. 4.3 muestra los parámetros de red del sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_8$ medidos con estándar interno², se observa que el parámetro de red c disminuye con el aumento de la concentración de hierro, mientras que los parámetros de red a y b crecen ligeramente, en este caso se observa un mayor crecimiento en el parámetro a que en el parámetro b . En la

²Cloruro de sodio (NaCl)

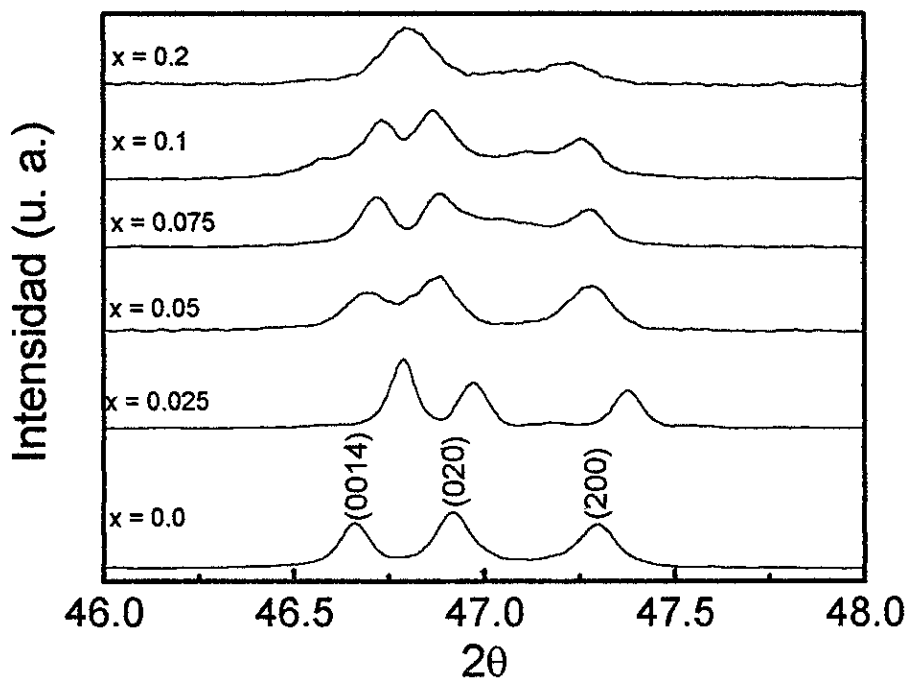


Figura 4.2: Variación de los picos de difracción con índices de Miller (1400), (020) y (002) con la concentración de Fe en el sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_8$.

Fig. 4.4 se muestra como varía la ortorrombicidad³ con el aumento de la concentración de hierro; se observa que para $x = 0.0$ la ortorrombicidad calculada es menor que la calculada para las concentraciones con $0.025 \leq x \leq 0.1$ y $\Delta x = 0.025$, pero mayor que para $x = 0.2$. Aparentemente el valor de la ortorrombicidad para $x = 0.0$ es baja: $\frac{b-a}{b+a} = 0.0038$, sin embargo los valores reportados por otros grupos para esta muestra son esencialmente los mismos, como se observa a continuación:

1. Sequeira *et al.* - Gopalakrishnan *et al.* ($\frac{b-a}{b+a} = 0.0042(1)$) muestra preparada a presión atmosférica. [1, 2]
2. Adachi *et al.* ($\frac{b-a}{b+a} = 0.0039(1)$) muestra preparada a alta presión de oxígeno [3]

³La ortorrombicidad se define como: $\frac{b-a}{b+a}$

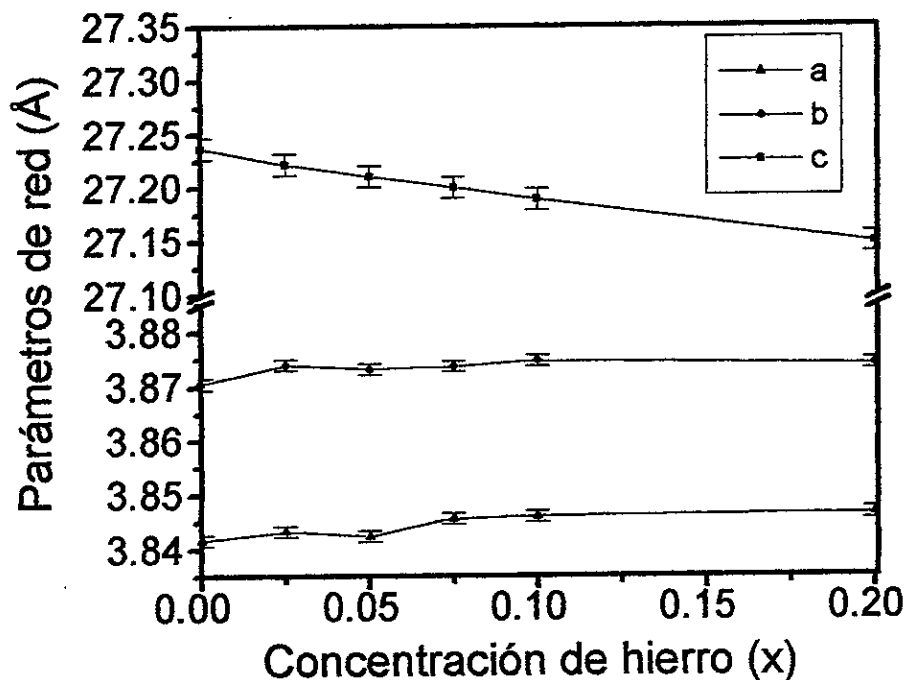


Figura 4.3: Variación de los parámetros de red en función de la concentración de hierro en el sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_8$.

3. Guo *et al.* ($\frac{b-a}{b+a}=0.0040(1)$) muestra preparada a presión atmosférica [4].

Por otra parte, en estudios de difracción de rayos X realizados por otros grupos [5-7] en muestras del sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_8$, se observa que la ortorrombicidad disminuye con el aumento de la concentración de hierro y para $x = 0.2$ se observa una transición estructural de ortorrómbica a tetragonal, transición que en nuestro intervalo de concentraciones estudiado no se observa.

4.1.2 Mediciones de resistencia eléctrica en función de la temperatura

En la Fig. 4.5 muestra la curva de resistencia eléctrica normalizada como función de la temperatura para las muestras del sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_8$. Como se observa, el valor

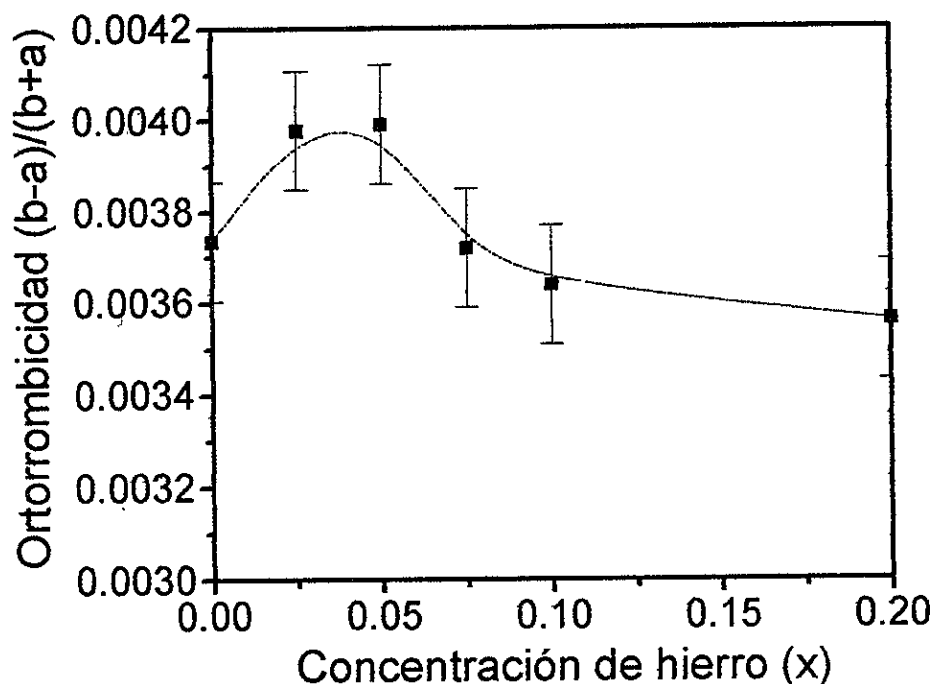


Figura 4.4: Variación de la ortorrombicidad en función de la concentración de hierro en el sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_8$.

de la T_c disminuye con el incremento de la concentración de Fe y la superconductividad desaparece para $x > 0.1^4$. Hay que hacer hincapie de que en la medida de R vs. T asociada a la muestra con $x = 0.2$, la presencia de la fase pseudo “ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ” no influye en el valor de la T_c , debido a que como veremos adelante, ésta fase se manifiesta como “ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ ”.

Para determinar de que manera afectan las impurezas magnéticas el valor de la T_c nos basaremos en el modelo de Abrikosov-Gorkov (AG)[8], en éste se propone que para bajas concentraciones de impureza magnética, el valor de la T_c disminuye linealmente con x y que para $x = x_{cr}$ (x_{cr} = concentración crítica) la superconductividad desaparece

⁴La resistencia cero de la muestra con $x = 0.1$ es un valor extrapolado

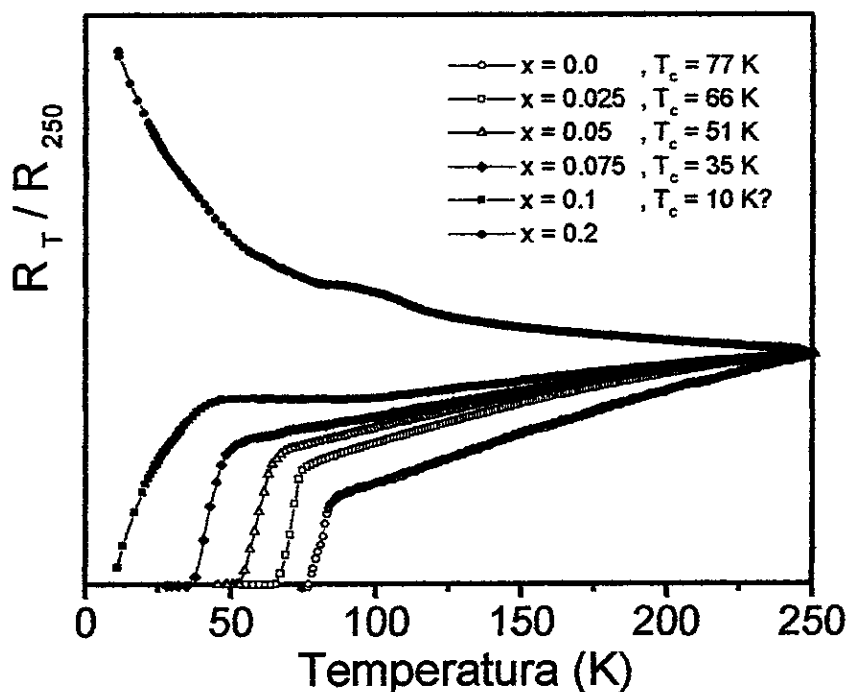


Figura 4.5: Mediciones de resistencia eléctrica en función de la temperatura en el sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_8$.

de acuerdo a la Ec. 2.3. Ajustando la curva de T_c vs. concentración de hierro para el sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_8$ se tiene que $\frac{dT_c}{dx} = -660$; ahora evaluando la ecuación anterior con $T_{c0} = 77$ K, se tiene que $x_{cr} = 0.08$; sin embargo, experimentalmente nosotros encontramos que para $x = 0.1$ el valor de $T_c = 10$ K. Esto entra en contradicción con lo propuesto en el modelo de AG, ya que para $x > x_{cr}$, al menos para $x = 0.1$ se sigue observando superconductividad. Por lo tanto, la disminución en el valor de la T_c del sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_8$ no puede ser explicada por efectos de rompimiento de pares, deben de existir otros efectos adicionales que pueden estar involucrados, por ejemplo, disminución de portadores de carga.

Por otra parte, en la Fig. 4.6 se compara la variación de la T_c con la concentración de Fe

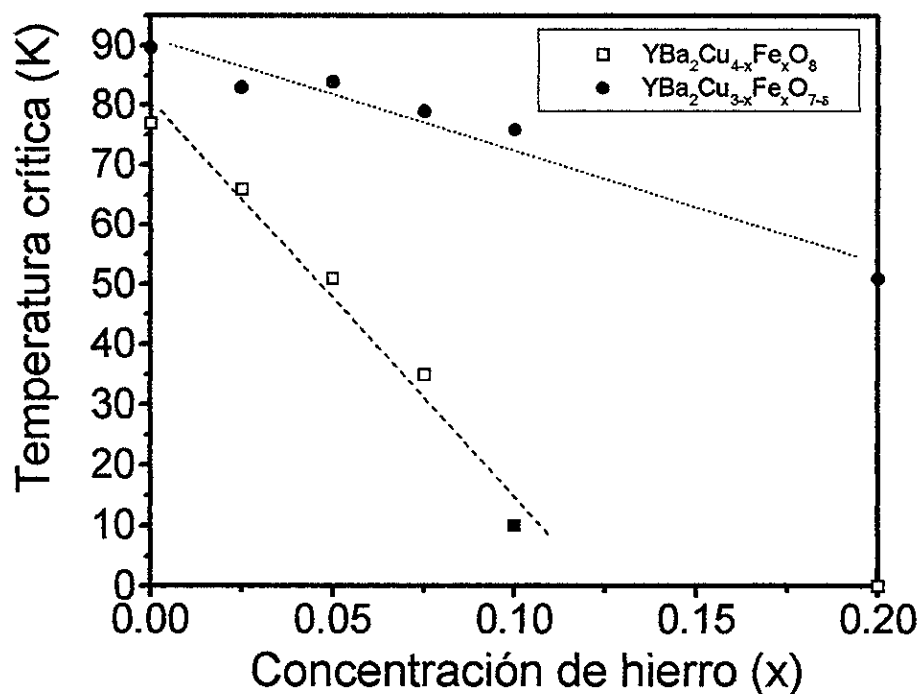


Figura 4.6: Variación del valor de T_c en función de la concentración de hierro en el sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_8$

para los sistemas $\text{YBa}_2\text{Cu}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_8$ e $\text{YBa}_2\text{Cu}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7-\delta}$, se observa que la disminución del valor de la T_c con la concentración es más rápido en el sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ que en el sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [9].

Resumiendo los resultados anteriores, se tiene que los principales efectos que tiene el incremento de la concentración de hierro en el sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_8$ son la disminución de la ortorrumbicidad y del valor de la T_c .

4.1.3 Estudios de espectroscopía Mössbauer

Para cada concentración de hierro (x), el espectro Mössbauer es el resultado de la suma de subespectros que corresponden a diferentes simetrías locales y por lo tanto diferentes

coordinaciones de oxígeno que los iones de hierro pueden adquirir dentro de la estructura cristalina. Cada una de esas configuraciones dan origen a un doblete cuadripolar que es caracterizado por un desdoblamiento cuadripolar (ΔQ), corrimiento isomérico IS (δ) y ancho de línea (Γ) que son característicos de la valencia del hierro y del tensor del gradiente del campo eléctrico que se crea por un ambiente local dado. En la Fig. 4.7 se muestran los espectros Mössbauer del sistema $YBa_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$ que fueron ajustados con un programa de mínimos cuadrados; en ellos los puntos son los datos experimentales y la línea continua es el espectro ajustado. En la Tabla 4.1 se observa que los espectros para las tres concentraciones mas bajas de Fe ($x = 0.025, 0.05$ y 0.075) consisten de un solo doblete cuadripolar (etiquetado como A), mientras que para altas concentraciones de Fe ($x = 0.1$ y 0.2), los espectros son más complicados, y pueden ser ajustados con cuatro dobletes cuadripolares (etiquetados como A, B, C y D) donde el más prominente presenta los mismos parámetros que el doblete etiquetado como A que aparece a bajas concentraciones de Fe. En la Tabla 4.1 se muestran los parámetros Mössbauer que para las tres concentraciones mas bajas permanecen esencialmente constantes.

El espectro Mössbauer reportado en la literatura para el compuesto $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ con concentraciones de hierro mayores al 15%, consiste de tres dobletes cuadripolares, los cuales presentan ΔQ de aproximadamente 2.0 mm/s, 1.0 mm/s y 0.6 mm/s; según Dunlap *et al.* dichos ΔQ son asociados a la fase tetragonal[18]. En la Tabla 4.1 se observa que los dobletes cuadripolares etiquetados como B, C y D presentan valores de ΔQ muy parecidos a los obtenidos por Dunlap *et al.*, sin embargo, el doblete cuadripolar etiquetado como A con ΔQ aproximadamente de 8 mm/s no se observa en el espectro Mössbauer reportado para el compuesto $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ con concentraciones de hierro mayores al 15%.

Más adelante se discutirá a que sitios de cobre⁵ se asocian los dobletes cuadripolares etiquetados como A, B, C y D; para ello nos apoyaremos en los resultados de refinamiento de la estructura cristalina por el método de Rietveld.

⁵ Sitios de Cu(1), Cu(2) o ambos de las fases presentes.

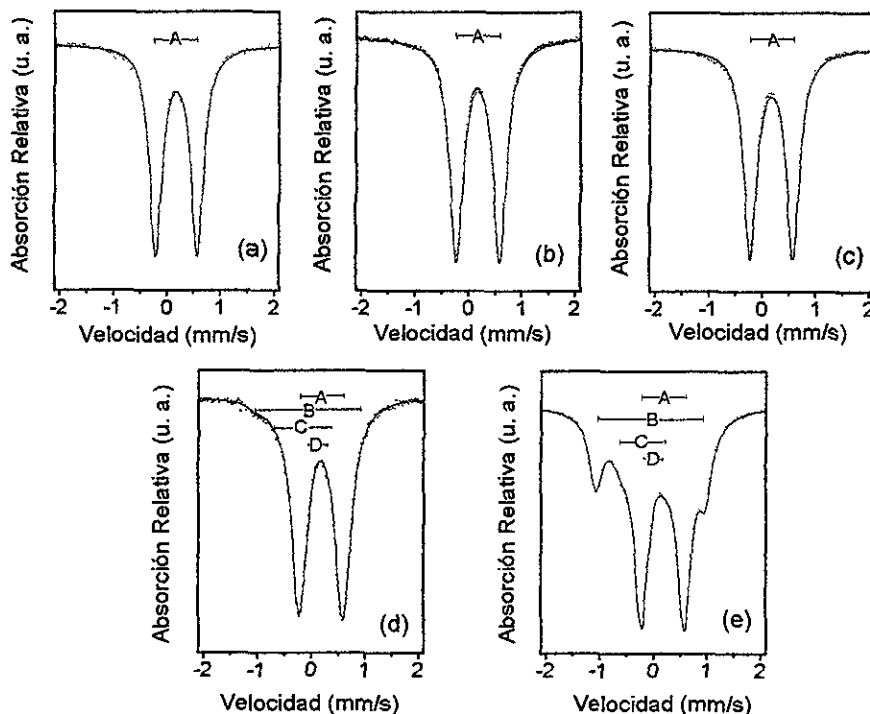


Figura 4.7: Espectros Mössbauer para a) $x = 0.025$, b) $x = 0.05$, c) $x = 0.075$, d) $x = 0.1$ y e) $x = 0.2$ de hierro en el sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_8$

4.1.4 Estudios de refinamiento de estructura cristalina por el método de Rietveld.

El sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_8$ fue estudiado por refinamiento de la estructura cristalina por el método de Rietveld, considerando los diferentes sitios de Cu que el Fe puede ocupar y la propuesta de dos nuevos sitios que los átomos de oxígeno pueden ocupar en la estructura: el átomo O(5) localizado entre dos planos adyacentes de dobles cadenas de $(\text{Cu}-\text{O})_2$ a través del eje cristalográfico a , y el átomo O(6) localizado entre dos planos adyacentes de $\text{Cu}-\text{O}_2$ a lo largo de la dirección del eje cristalográfico c (Fig. 4.8). En la Fig. 4.9 se muestran los resultados del refinamiento de la estructura cristalina por el método de

Tabla 4.1: Parámetros Mössbauer

X	IS _A	ΔQ _A	Γ _A	IS _B	ΔQ _B	Γ _B	IS _C	ΔQ _C	Γ _C	IS _D	ΔQ _D	Γ _D
0.025	0.32	0.78	0.28									
0.05	0.32	0.78	0.28									
0.075	0.32	0.79	0.29									
0.1	0.30	0.77	0.26	0.07	1.98	0.35	0.002	0.99	0.31	0.02	0.50	0.31
0.2	0.30	0.79	0.31	0.07	2.02	0.33	-0.06	0.91	0.32	-0.07	0.56	0.27

El corrimiento isomérico es con respecto al Fe y todas las unidades están en mm/s.

Rietveld.

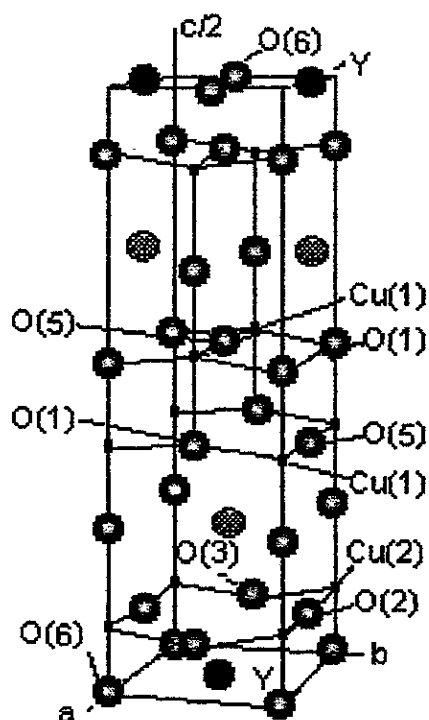


Figura 4.8: Localización de los sitios de los átomos de oxígeno O(5) y O(6) en la estructura cristalina $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$.

Recordemos que en la Fig. 4.9 los espectros de rayos X asociados a bajas concentraciones de hierro ($x = 0.025$, $x = 0.05$ y $x = 0.075$) los cuales están etiquetados como (b), (c) y (d), dan lugar a un desdoblamiento cuadrupolar en el espectro Mössbauer, mientras que los espectros de rayos X asociados a altas concentraciones de hierro ($x = 0.1$ y $x = 0.2$) y etiquetados como (e) y (f) dan lugar a cuatro desdoblamientos cuadrupolares

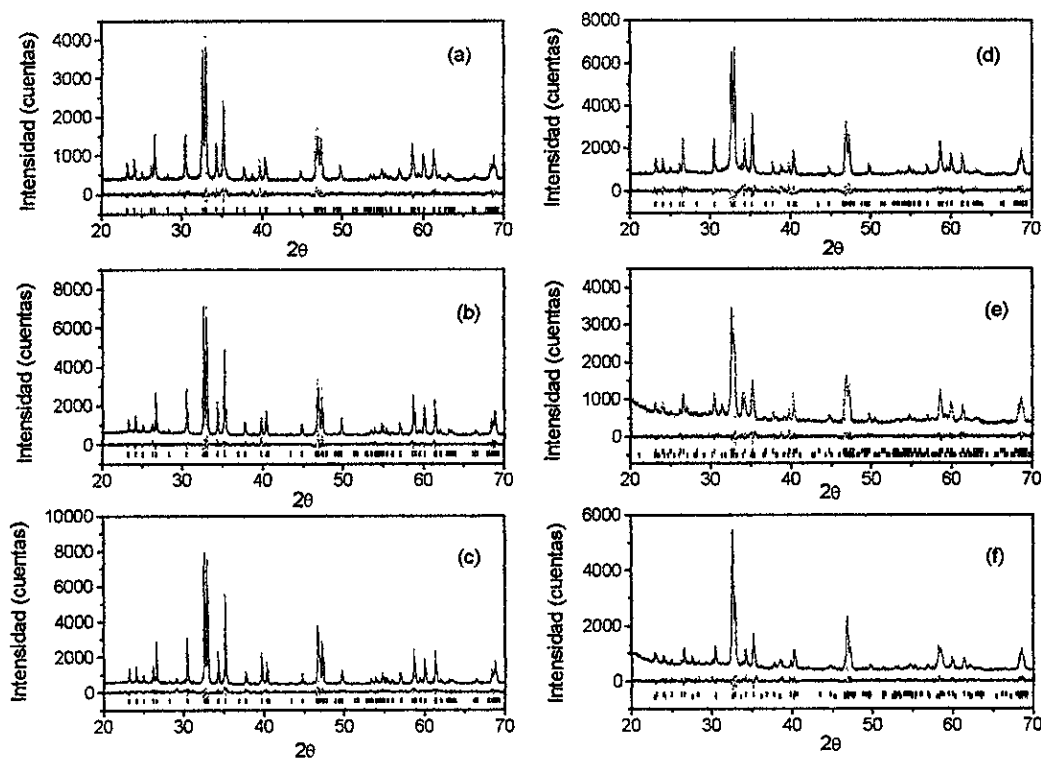


Figura 4.9: Resultados de refinamiento de la estructura cristalina por el método de Rietveld; se muestra el espectro experimental (puntos), el patrón calculado (línea continua), su diferencia (patrón debajo de los anteriores) y las posiciones de los picos del patrón calculado (barras) para: a) $x = 0.0$, b) $x = 0.025$, c) $x = 0.05$, d) $x = 0.075$, e) $x = 0.1$ y f) $x = 0.2$

en el espectro Mössbauer (ver Tabla 4.1).

Por otra parte, debido a que en los espectros de rayos X asociados a las muestras con las concentraciones de hierro $x = 0.1$ y $x = 0.2$ aparecen picos de impurezas que se localizan en posiciones que corresponden a las fases seudo “ $Y_2Ba_4Cu_7O_{15-\delta}$ ” e “ $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ” respectivamente, se tomaron en cuenta las estructuras de las fases superconductoras $Y_2Ba_4Cu_7O_{15-\delta}$ e $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. La fase $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ presenta para $\delta \approx 0$ una estructura ortorrómbica con grupo espacial Pmmm y para $\delta \approx 1$ una estructura tetragonal

con grupo espacial $P4/mmm$. En ambas estructuras se localizan dos sitios de cobre cristalográficamente diferentes: los átomos de Cu(2) que se localizan en los planos de Cu-O₂, y los átomos de Cu(1) que se localizan entre los planos de Ba-O. La diferencia esencial entre estas estructuras radica en la presencia de átomos de oxígeno O(1) en la estructura ortorrómbica a lo largo de la dirección cristalográfica b ; en este caso los átomos de oxígeno O(1) y los átomos de Cu(1) forman cadenas simples Cu-O.

Por su parte, la fase $Y_2Ba_4Cu_7O_{15-\delta}$ presenta una estructura ortorrómbica con grupo espacial $Ammm$ y puede considerarse como un apilamiento de dos estructuras cristalinas, un bloque de la estructura $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ seguido por un bloque de la estructura $YBa_2Cu_4O_8$, debido a ello, en la estructura $Y_2Ba_4Cu_7O_{15-\delta}$ se localizan cuatro sitios de cobre cristalográficamente diferentes: los átomos de cobre asociados a la estructura $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (Cu(1), Cu(2)) y los asociados a la estructura $YBa_2Cu_4O_8$ (Cu(3), Cu(4)), en los cuales el hierro puede sustituir al cobre.

Para refinar la contribución de la fase $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ en la muestra con $x = 0.2$ se consideró inicialmente la estructura ortorrómbica, el valor del factor de confiabilidad pesado⁶ obtenido fue: $R_{wp} = 9.65\%$, posteriormente utilizando la estructura tetragonal se obtuvo: $R_{wp} = 8.5\%$; con base a estos resultados se concluyó que el tipo de estructura presente de la fase $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ en la muestra con $x = 0.2$ era tetragonal. Es importante recordar que en la fase $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ la presencia de la estructura tetragonal⁷ debido a la sustitución de cobre por hierro se presenta cuando se hacen sustituciones mayores al 15% [10-14].

Los resultados del proceso de refinamiento de Rietveld para el intervalo de concentraciones de hierro estudiadas, se muestran en las Tablas 4.2 - 4.7, en donde se utilizó la siguiente notación:

1. x, y, z son las posiciones atómicas

⁶Para este trabajo, los criterios de mejor ó peor ajuste están en función del valor de R_{wp} , por ejemplo estamos utilizando el criterio de que un buen ajuste es aquel para el cual tenemos una $R_{wp} \leq 10.00\%$.

⁷Estudios de microscopía electrónica de alta resolución muestran que la transición ortorrómbica-tetragonal puede ser un efecto de desorden de estructura ortorrómbica

2. N es el factor de ocupación

En la Tabla 4.2 se muestran los resultados para el compuesto $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ sin hierro; en la Tabla 4.3 se muestran los resultados para $x = 0.025$ de hierro, se observa que éste sustituye al cobre en los sitios de Cu(1), resultado que está en concordancia con los resultados obtenidos por Felner *et al.* [15,16], de tal manera que el factor de ocupación de átomo de Cu(1) más el factor de ocupación del Fe son esencialmente 2 ($N_{\text{Cu}(1)} + N_{\text{Fe}} \approx 2$). En las Tablas 4.4 y 4.5 se observa que: a) el hierro sustituye al cobre en los sitios de Cu(1) y b) aparecen átomos de oxígeno llamados O(5) a lo largo de la dirección cristalográfica a . Para $x = 0.1$ y $x = 0.2$ se observan los mismos resultados que los observados en las Tablas 4.4 y 4.5, pero además se observa que para $x = 0.1$ dada la manifestación de la fase seudo " $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-\delta}$ ", la cual puede considerarse como un apilamiento de una estructura $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ seguido por una estructura $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$, los átomos de hierro también sustituyen a los cobres que se localizan en los sitios Cu(4) de la estructura $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$, que contribuye a la fase seudo " $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-\delta}$ "; mientras que para $x = 0.2$ debido a la manifestación de la fase seudo " $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ", los átomos de hierro sustituyen parcialmente a los átomos de cobre en los sitios de Cu(1) y Cu(2). Para $x \gtrsim 0.05$, se observa que el factor de ocupación del átomo de oxígeno O(5) aumenta conforme aumenta la concentración de hierro

Por otra parte, también se observó que el número de ocupación para el átomo de oxígeno O(6), localizado en el plano de los átomos de Y fué esencialmente cero, éste resultado está de acuerdo a lo observado por Natali Sora *et al.* [17] en estudios de refinamiento de estructura cristalina por difracción de neutrones en el sistema $\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_8$, dichos resultados muestran que el hierro ocupa los sitios de Fe(1) y Fe(2), teniendo una coordinación octaedral debido a la atracción de dos átomos de oxígeno en la dirección a y una coordinación piramidal respectivamente. En este caso, se observa que el factor de ocupación reportado para el O(6) es muy pequeño (3.5% de los átomos de Fe(2)), éstos resultados muestran no sólo la dificultad sino la imposibilidad para que átomos de oxígeno ocupen los sitios O(6), dando apoyo a nuestra interpretación, la cual difiere de aquellos

Tabla 4.2: Resultados del refinamiento de la estructura cristalina para el compuesto $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$

Átomo	x	y	z	N
Cu(1)	0	0	0.2127(3)	1.9664(9)
Cu(2)	0	0	0.0617(3)	1.9452(7)
Ba	0.5	0.5	0.1348(1)	2.0
Y	0.5	0.5	0	1.0
O(1)	0	0.5	0.2183(1)	2.0
O(2)	0.5	0	0.0552(9)	2.0
O(3)	0	0.5	0.0515(9)	1.8806(3)
O(4)	0	0	0.1390(1)	2.0

Tabla 4.3: Resultados del refinamiento de la estructura cristalina para el compuesto $\text{YBa}_2\text{Cu}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_8$ con $x = 0.025$

Átomo	x	y	z	N
Cu(1)	0	0	0.2125(3)	1.9758(1)
Fe(1)	0	0	0.2125(3)	0.0201(1)
Cu(2)	0	0	0.0617(3)	1.9668(8)
Ba	0.5	0.5	0.1347(1)	2.0
Y	0.5	0.5	0	1.0
O(1)	0	0.5	0.2156(9)	2.0
O(2)	0.5	0	0.0556(9)	2.0
O(3)	0	0.5	0.0520(9)	1.9680(2)
O(4)	0	0	0.1390(9)	2.0

otros autores, que colocan a los átomos de Fe principalmente (o solamente) en los sitios de Cu(2) en simetría cuasioctaedral [19,20].

En la Tabla 4.8 se presentan los parámetros de red y los factores de confiabilidad que fueron obtenidos por el proceso de refinamiento de la estructura cristalina por el método de Rietveld y en la Tabla 4.9 se presentan las longitudes de enlace Cu(1) - O(4), Ba - O(2), Ba - O(3) y Ba - O(4) calculadas a partir de las posiciones atómicas obtenidas por el proceso de refinamiento, en ésta se observa que las longitudes de enlace Cu(1) - O(4), Ba - O(2) y Ba - O(3) disminuyen con el aumento de la concentración de hierro.

Tabla 4.4: Resultados del refinamiento de la estructura cristalina para el compuesto $\text{YBa}_2\text{Cu}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_8$ con $x = 0.05$

Átomo	x	y	z	N
Cu(1)	0	0	0.2125(2)	1.9603(2)
Fe(1)	0	0	0.2125(2)	0.0452(2)
Cu(2)	0	0	0.0617(2)	2.0
Ba	0.5	0.5	0.1350(1)	2.0
Y	0.5	0.5	0	1.0
O(1)	0	0.5	0.2162(8)	2.0
O(2)	0.5	0	0.0562(8)	1.9710(2)
O(3)	0	0.5	0.0530(8)	1.8042(3)
O(4)	0	0	0.1392(8)	2.0
O(5)	0.5	0	0.2427(4)	0.0438(1)

Tabla 4.5: Resultados del refinamiento de la estructura cristalina para el compuesto $\text{YBa}_2\text{Cu}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_8$ con $x = 0.075$

Átomo	x	y	z	N
Cu(1)	0	0	0.2123(5)	1.926(2)
Fe(1)	0	0	0.2123(5)	0.0720(2)
Cu(2)	0	0	0.0635(5)	1.994(9)
Ba	0.5	0.5	0.1351(2)	2.0
Y	0.5	0.5	0	1.0
O(1)	0	0.5	0.2120(1)	2.0
O(2)	0.5	0	0.0570(2)	2.0
O(3)	0	0.5	0.0535(1)	1.870(8)
O(4)	0	0	0.1392(1)	2.0
O(5)	0.5	0	0.217(9)	0.0684(1)

Tabla 4.6: Resultados del refinamiento de la estructura cristalina para el compuesto $\text{YBa}_2\text{Cu}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_8$ con $x = 0.1$

Átomo	x	y	z	N
Cu(1)	0	0	0.2121(7)	1.9841(2)
Fe(1)	0	0	0.2121(7)	0.0681(2)
Cu(2)	0	0	0.0635(7)	2.0
Ba	0.5	0.5	0.1351(3)	2.0
Y	0.5	0.5	0	1.0
O(1)	0	0.5	0.2201(2)	2.0
O(2)	0.5	0	0.0580(2)	2.0
O(3)	0	0.5	0.0541(2)	1.8682(8)
O(4)	0	0	0.1391(1)	2.0
O(5)	0.5	0	0.2171(3)	0.0743(1)
Contribución de la fase pseudo " $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-\delta}$ "				
Ba(1)	0.5	0.5	0.0435(29)	2.0
Ba(2)	0.5	0.5	0.1898(1)	2.0
Cu(1)	0	0	0	1.0
Cu(2)	0	0	0.0792(3)	1.7801(4)
Fe(2)	0	0	0.0792(3)	0.0312(6)
Cu(3)	0	0	0.1474(2)	2.0
Cu(4)	0	0	0.2295(2)	2.0
Y	0.5	0.5	0.115(2)	2.0
O(1)	0	0	0.0404(3)	2.0
O(2)	0.5	0	0	2.0
O(3)	0	0.5	0.147(3)	2.0
O(4)	0	0	0.190(3)	2.0
O(5)	0.5	0	0.080(3)	2.0
O(6)	0	0.5	0.087(3)	1.728(2)
O(7)	0	0.5	0.274(3)	1.655(4)
O(8)	0	0.5	0	0.484(3)
O(9)	0.5	0	0	0.5

Tabla 4.7: Resultados del refinamiento de la estructura cristalina para el compuesto $\text{YBa}_2\text{Cu}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_8$ con $x = 0.2$

Átomo	x	y	z	N
Cu(1)	0	0	0.2114(7)	1.9702(2)
Fe(1)	0	0	0.2114(7)	0.1352(2)
Cu(2)	0	0	0.0635(7)	2.0
Ba	0.5	0.5	0.1351(3)	2.0
Y	0.5	0.5	0	1.0
O(1)	0	0.5	0.2182(2)	1.8762(6)
O(2)	0.5	0	0.0584(2)	2.0
O(3)	0	0.5	0.055(2)	2.0
O(4)	0	0	0.139(1)	2.0
O(5)	0.5	0	0.233(3)	0.1259(2)
Contribución de la fase seudo "YBa ₂ Cu ₃ O ₆ "				
Cu(1)	0	0	0	0.9331(2)
Fe(1)	0	0	0	0.0823(2)
Cu(2)	0	0	0.3575(7)	1.8662(4)
Fe(2)	0	0	0.3575(7)	0.002(3)
Ba	0.5	0.5	0.1872(3)	2.0
Y	0.5	0.5	0.5	1.0
O(1)	0	0.5	0	1.4462(4)
O(2)	0.5	0	0.355(2)	2.0
O(3)	0	0.5	0.144(29)	2.0

Tabla 4.8: Parámetros de red y factores de confiabilidad para el sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_8$

Concentración	x = 0.0	x = 0.025	x = 0.05	x = 0.075	x = 0.1	x = 0.2
a(Å)	3.8417(1)	3.8433(2)	3.8424(1)	3.8456(1)	3.8460(1)	3.8465(1)
b(Å)	3.8705(1)	3.8740(2)	3.8732(1)	3.8737(2)	3.8747(1)	3.8740(1)
c(Å)	27.237(8)	27.222(1)	27.211(2)	27.200(2)	27.189(9)	27.149(9)
$B_{\text{over}}(\text{Å}^2)$	0.06	0.72	0.36	0.79	4.2	1.8
S(%)	1.8	2.1	2.2	2.4	1.9	2.1
$R_{\text{WP}}(\%)$	7.0	7.8	8.45	7.8	7.9	8.5
$R_{\text{E}}(\%)$	4.5	3.7	3.7	3.2	4.2	4.0

Tabla 4.9: Variación de las longitudes de enlace Cu(1)-O(4), Ba-O(2), Ba-O(3) y Ba-O(4) en función de la concentración de hierro para el sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_8$

Concentración	x = 0.0	x = 0.025	x = 0.05	x = 0.075	x = 0.1	x = 0.2
Cu(1)-O(4)	2.007(4)	2.001(4)	1.995(4)	1.988(4)	1.985(4)	1.966(4)
Ba-O(2)	2.906(3)	2.896(3)	2.889(3)	2.875(3)	2.854(3)	2.844(3)
Ba-O(3)	2.973(3)	2.960(3)	2.944(3)	2.937(3)	2.926(3)	2.903(3)
Ba-O(4)	2.7291(6)	2.7310(6)	2.7303(6)	2.7315(6)	2.7319(6)	2.7317(6)

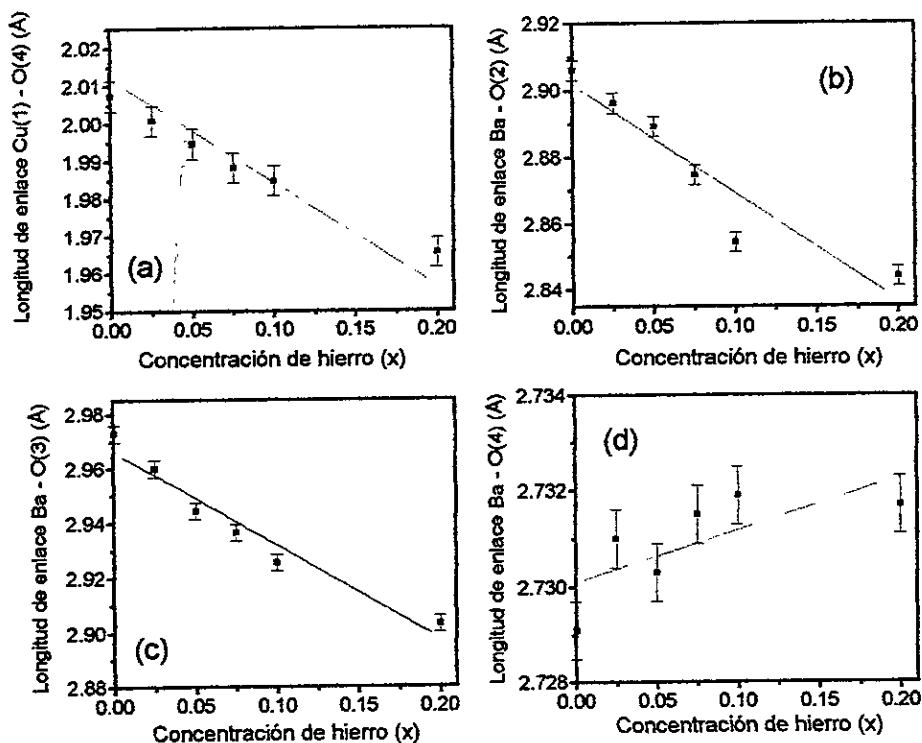


Figura 4.10: Variación de la longitudes de enlace a) Cu(1) - O(4), b) Ba - O(2), c) Ba-O(3) y d) Ba-O(4) en función de la concentración de hierro.

4.1.5 Localización de los sitios que ocupa el hierro en la estructura cristalina del compuesto $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$

Antes de hacer la asignación de los sitios que ocupa el hierro en la estructura cristalina del compuesto $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$, se tomarán en cuenta los siguientes aspectos que aparecen en la literatura:

1. *Estudios de difracción de rayos X muestran la tendencia hacia la tetragonalidad con el incremento de la concentración de hierro. Felner et al. [15,16]*
2. *Mediciones de resistencia eléctrica en función de la temperatura muestran que el*

valor de la T_c disminuye con el incremento de la concentración de hierro. Felner et al. [15,16]

3. Estudios de refinamiento de la estructura cristalina del compuesto $YBa_2Fe_3O_8$ por difracción de neutrones, muestran no sólo la dificultad sino la imposibilidad para que átomos de oxígeno ocupen los sitios $O(6)$ Natali Sora et al. [17]
4. Estudios de microscopía de transmisión electrónica de alta resolución muestran que para sustituciones mayores al 3% de hierro, comienzan a aparecer sustituciones de dobles cadenas de $(Cu - O)_2$ por cadenas simples de $Cu-O$. Yanagizawa et al. [21,22].

Debido a este último hecho, los sitios de $Cu(1)$ del compuesto $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ son considerados en nuestro análisis. En relación a esos aspectos, presentamos las siguientes observaciones:

(a) Los portadores de carga, responsables de la superconductividad residen en los planos de $Cu-O_2$, la rápida disminución del valor de T_c con el incremento de la concentración de hierro sugiere que los átomos de hierro ocupan los sitios de $Cu(2)$; sin embargo, como veremos más adelante, nuestros resultados indican que éste no es el caso, excepto para altas concentraciones de hierro.

(b) Si los átomos de hierro sustituyen a los cobres en los sitios de $Cu(2)$, es difícil explicar, la tendencia a la tetragonalidad.

(c) Las observaciones de Yanagizawa et al. [21,22] serían difíciles de entender si los sitios de ocupación de los átomos de hierro no son otros más que el $Cu(1)$.

Para determinar los sitios que ocupa el Fe en la estructura cristalina de la fase $YBa_2Cu_4O_8$, inicialmente se analizó lo que sucede en la fase $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ impurificada con Fe. El espectro Mössbauer reportado en la literatura para el compuesto $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ con concentraciones de hierro mayores al 15% [18], consiste de tres dobletes cuadrupolares, los cuales tienen desdoblamientos cuadrupolares de aproximadamente 2.0 mm/s, 1.10 mm/s y 0.55 mm/s. La asignación de los sitios que ocupa el Fe son: el doblete 2.0

mm/s se asocia con Fe^{3+} en los sitios de Cu(1) con coordinación cuatro planar, el doblete 1.10 mm/s se asocia con Fe^{3+} también en los sitios de Cu(1) con coordinación cuatro no planar y/ó con coordinación cinco (piramidal), esas dos posibilidades producen ligeras diferencias en los gradientes de campo eléctrico que ensanchan las líneas espectrales. Para hacer la asignación del doblete cuadripolar asociado a 0.5 mm/seg se consideran los resultados de Natali Sora *et al.*[17], los que indican que al menos para la estructura de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ es muy difícil que los átomos de hierro en los sitios de Cu(2) estén rodeados por seis átomos de oxígeno en coordinación octaedral, tomando en cuenta este hecho, el doblete 0.55 mm/s se asocia con átomos de Fe en los sitios de Cu(2) con coordinación cinco (piramidal).

Debido a lo anterior, se puede proponer que los dobletes cuadripolares B y C observados a altas concentraciones de hierro (Tabla 4.1), se pueden asociar con los átomos de Fe^{3+} localizados en los sitios de Cu(1) de las cadenas simples que resultan de la desestabilización de las dobles cadenas. Mientras que el doblete cuadripolar D con estado de oxidación Fe^{2+} ó Fe^{3+} puede ser asociado con los sitios de Cu(2) en los planos de Cu-O₂. Finalmente, la situación compatible con el valor del doblete cuadripolar 0.80 mm/s (etiquetado como A) es la de átomos de Fe en los sitios de Cu(1) en coordinación cinco. por lo que podemos sugerir que por cada átomo de Fe en los sitios de Cu(1) éste atrae un átomo extra de oxígeno llamado O(5), que se colocaría en la dirección del eje cristalográfico *a*, entre dos capas de dobles cadenas de (Cu-O)₂, lo que explicaría la tendencia a la tetragonalidad con el aumento de la concentración de hierro.

Con base en la información anterior podemos proponer que debido a la sustitución de hierro en las dobles cadenas de (Cu-O)₂, el orden en las dobles cadenas de (Cu-O)₂ se ve perturbado, comportamiento que se refleja en la disminución de la ortorrómbicidad con el incremento de la concentración de hierro. De hecho, este desorden se ve favorecido por la valencia 3+ del hierro que permite que los sitios O(5) comiencen a ser ocupados. Como consecuencia de la ocupación de los sitios de O(5) se observa el incremento del contenido de oxígeno del sistema.

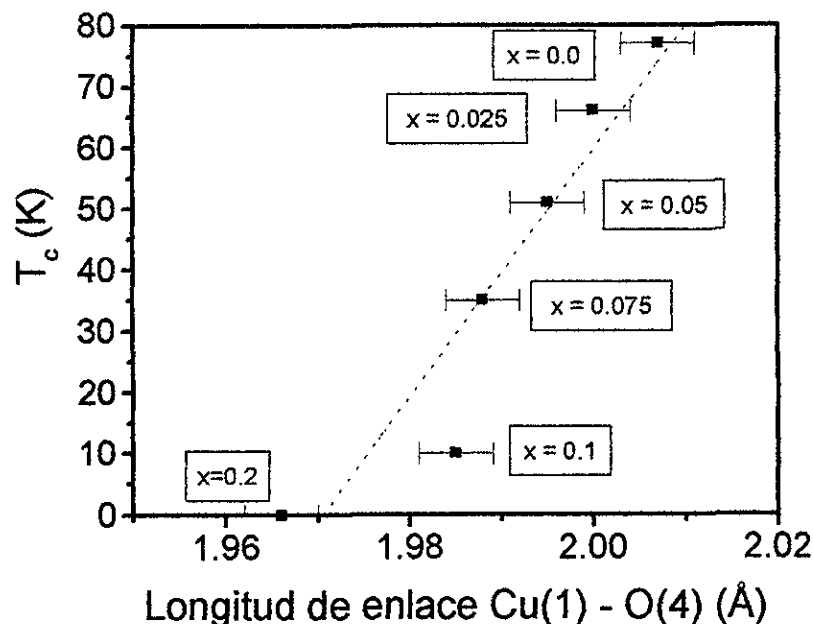


Figura 4.11: Variación de la T_c como función de la variación de la longitud de enlace Cu(1)-O(4).

Para analizar de que manera afectan las sustituciones de hierro la concentración de portadores de carga (huecos) en el sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_8$ nos basaremos en el mecanismo de transferencia de carga que se ha establecido en el sistema superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ debido a la variación del contenido de oxígeno o a la sustitución de elementos de transición trivalentes en los sitios de Cu(1)[23 – 25]. En este caso, nos enfocaremos en el análisis del comportamiento de las longitudes de enlace Cu(1) - O(4), Ba-O(2) y Ba-O(3) calculadas para cada concentración de hierro.

En la Fig. 4.10 se observa que las longitudes de enlace Cu(1)-O(4), Ba-O(2) y Ba-O(3) disminuyen con el incremento de la concentración de hierro, lo anterior significa que el átomo de O(4) se desplaza hacia las dobles cadenas de $(\text{Cu}-\text{O})_2$, mientras que el átomo de Ba se desplaza hacia los planos de Cu-O₂. Debido a que la longitud de enlace Cu(1)-O(4) está a lo largo del eje cristalográfico c , podemos sugerir que la contracción en el

parámetro de red c puede deberse al desplazamiento del átomo de oxígeno O(4) hacia las dobles cadenas de $(\text{Cu-O})_2$. Por otra parte, en la Fig. 4.11 se observa que el valor de la T_c disminuye sistemáticamente con la disminución de la longitud de enlace Cu(1) - O(4).

De acuerdo a Miceli *et al.* [25] en estudios realizados por refinamiento de difracción de neutrones en el compuesto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ con sustituciones de Cu por Co, el desplazamiento del átomo de oxígeno O(4) hacia las cadenas de Cu-O y simultáneamente el desplazamiento del átomo de Ba hacia los planos de Cu-O₂ con el aumento de la concentración de cobalto, promueven un balance de carga entre los planos Cu-O₂ y las cadenas de Cu-O. Al respecto, Tarascon *et al* [28] sugieren que el desplazamiento del ion Ba hacia los planos de Cu-O₂ trae consigo una localización de huecos debido a que éste comienza a compartir electrones con los planos de Cu-O₂, por lo anterior el número de huecos en los planos de Cu-O₂ empieza a disminuir. Esta conclusión es apoyada por estudios de efecto Hall en esos compuestos, cuyos resultados indican una disminución en el número de huecos del sistema conforme aumenta la concentración de cobalto[23 – 25, 26].

Para explicar la disminución del valor de la T_c en el sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_8$ consideramos los desplazamientos de los átomos de O(4) y de Ba en sentidos opuestos, por otra parte, estudios de efecto Hall muestran que el número de huecos disminuye con el incremento de la concentración de hierro[29]. Considerando la idea de Tarascon *et al* [28] se puede proponer que el incremento en la concentración de hierro en las dobles cadenas de $(\text{Cu-O})_2$ trae consigo un incremento en la población de huecos localizados en los planos de Cu-O₂ y por lo tanto una disminución en el valor de la T_c . En conclusión, se propone que el posible mecanismo que explica la disminución en el valor de la T_c del sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_8$ puede ser la localización de huecos.

4.2 Sistema $(Y_{0.9}Ca_{0.1})Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$

Cuando en el compuesto $YBa_2Cu_4O_8$ ($T_c = 80$ K) se sustituye cobre por hierro, el valor de la T_c disminuye y para altas concentraciones de hierro se presenta una transición de estructura ortorrómbica a tetragonal [estudio anterior]; mientras que, cuando se sustituye un 10% de Ca^{2+} por Y^{3+} se observa que el valor de la T_c aumenta a $T_{c(R=0)} = 87.4$ K; según Miyatake *et al.* [38], este aumento es debido al incremento del número de huecos en los planos de $Cu-O_2$. Lo anterior sugiere que la concentración de huecos, la cual está relacionada con el valor de la T_c , depende del sitio cristalográfico en que se haga la sustitución. Para determinar de que manera las sustituciones simultáneas de Y por Ca y Cu por Fe afectan la estructura cristalina y el valor de la T_c del compuesto $YBa_2Cu_4O_8$, se realizaron mediciones de rayos X y mediciones R vs. T utilizando la técnica de las cuatro puntas, posteriormente para determinar los sitios que ocupa el Fe en la estructura cristalina, se hicieron estudios de espectroscopia Mössbauer que fueron complementados con los resultados de refinamiento de estructura cristalina por el método de Rietveld. Por último, se observó que existe una correlación entre los cambios de la estructura cristalina (longitud de enlace $Cu(1)-O(4)$, $Ba-O(4)$) con los cambios en la T_c debido a las sustituciones simultáneas de Y por Ca y Cu por Fe.

4.2.1 Mediciones por difracción de rayos X.

En la Fig. 4.12 se presentan los patrones de difracción de rayos X de polvos de las muestras del sistema $(Y_{0.9}Ca_{0.1})Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$ con $0.0 \leq x \leq 0.2$. Se observa que para todas las concentraciones de hierro, los picos de los difractogramas son indexados a las fases $YBa_2Cu_4O_8$ y CuO . Para $x = 0.1$ se observan además trazas $BaCuO_2$ y para $x = 0.2$ trazas de la fase seudo " $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ". En particular para esta última concentración, se observa que la intensidad de los picos asociados a la fase $YBa_2Cu_4O_8$ disminuyen. Por otra parte, en la Fig. 4.13 se observa que el triplete localizado en el intervalo de 2θ : $46.50^\circ - 47.50^\circ$, con el cual se pueden calcular los parámetros de red a , b y c de la

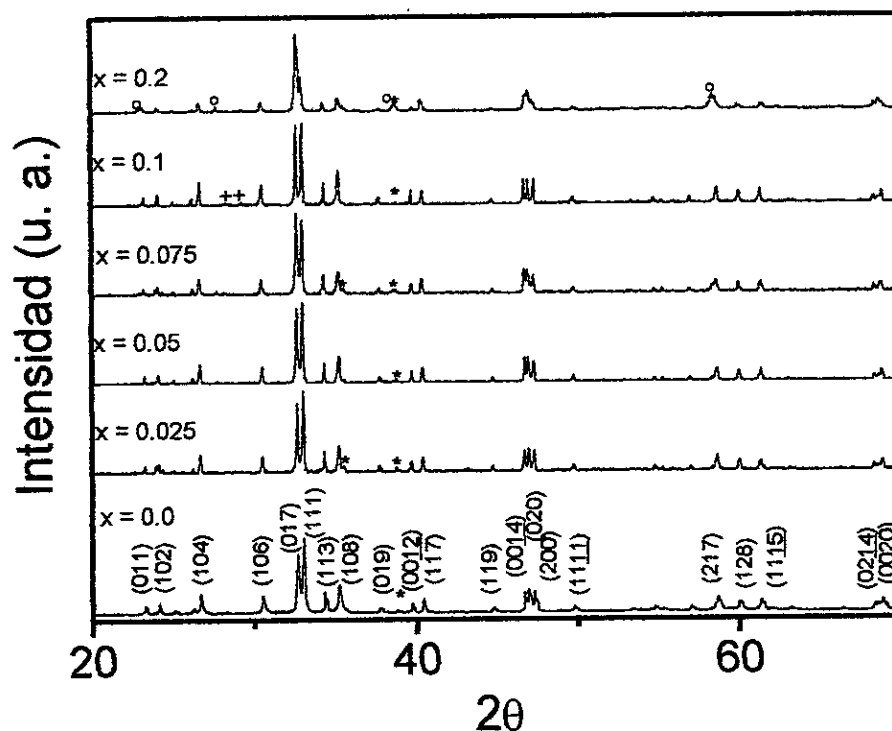


Figura 4.12: Patrones de difracción de rayos X del sistema $(Y_{0.9}Ca_{0.1})Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$. Los picos de difracción adscritos a las fases CuO , $BaCuO_2$ e " $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ " son indicados por (*), (+), (o) respectivamente.

estructura $YBa_2Cu_4O_8$, se degrada con el aumento de la concentración de hierro.

En la Fig. 4.14 se muestra como varían los parámetros de red con la concentración de hierro en el sistema $(Y_{0.9}Ca_{0.1})Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$, en particular, se observa que la estructura permanece ortorrómbica para cada concentración de hierro; mientras en la Fig. 4.15 se muestra como varía la ortorrómbicidad en los sistemas $(Y_{0.9}Ca_{0.1})Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$ e $YBa_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$, se observa que en el sistema con calcio la ortorrómbicidad disminuye más rápidamente (a excepción de $x = 0.2$) que en el sistema sin calcio.

Este comportamiento se puede explicar en términos de las observaciones hechas por

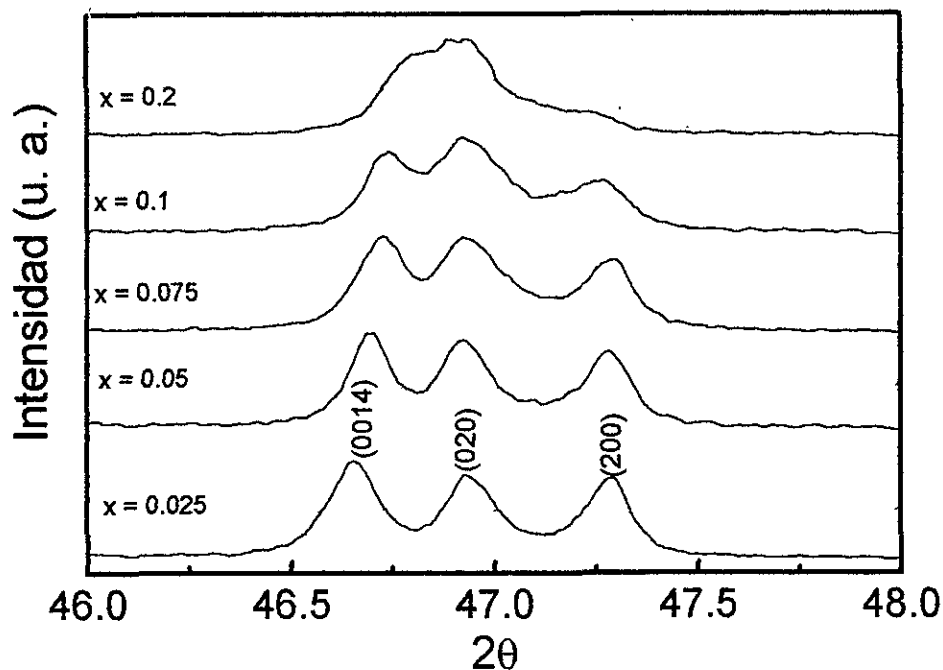


Figura 4.13: Variación de los picos de difracción con índices de Miller (1400), (020) y (002) con la concentración de Fe en el sistema $(Y_{0.9}Ca_{0.1})Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$.

Matsui *et al.* [30]. Ellos observan que la ortorrombicidad del sistema superconductor $(Y_{0.9}Ca_{0.1})Ba_2Cu_4O_8$ es menor que la del sistema $YBa_2Cu_4O_8$ debido a la presencia de microdominios, los cuales están girados unos respecto a otros 90° . Por otra parte, en el sistema $YBa_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$ anteriormente estudiado, se observa que la ortorrombicidad disminuye con el aumento de la concentración de hierro, este comportamiento se trata de explicar en términos de la ocupación de los sitios de Cu(1) por átomos de hierro, los cuales al trabajar con valencia $3+$ atraen oxígeno que se coloca en las vacancias de oxígeno a lo largo de la dirección cristalográfica a . De esta manera podemos suponer que la rápida disminución en la ortorrombicidad del sistema $(Y_{0.9}Ca_{0.1})Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$ puede ser debido a la contribución de ambos efectos.

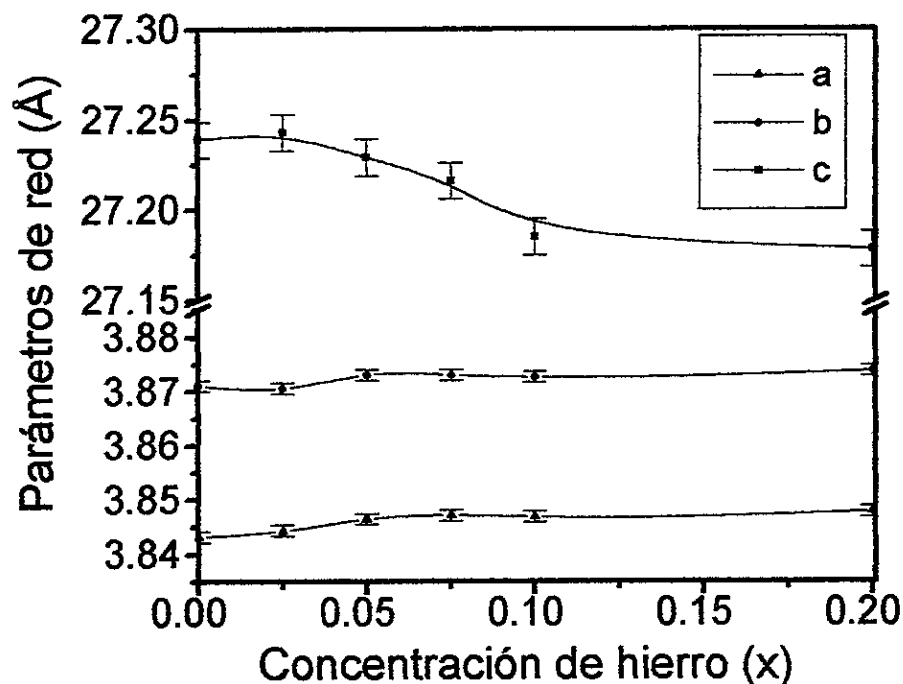


Figura 4.14: Variación de los parámetros de red en función de la concentración de hierro en el sistema $(Y_{0.9}Ca_{0.1})Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$.

4.2.2 Mediciones de resistencia eléctrica en función de la temperatura

En la Fig. 4.16 se observan las curvas de resistencia eléctrica normalizada como función de la temperatura para el sistema $(Y_{0.9}Ca_{0.1})Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$. Como se observa, el valor de la T_c disminuye con el aumento de la concentración de hierro. Para determinar como afectan las impurezas magnéticas el valor de la T_c nos basamos en el modelo de Abrikosov-Gorkov (AG)[8], como se hizo en el sistema $YBa_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$. Éste modelo propone que para bajas concentraciones de impureza magnética, el valor de la T_c disminuye linealmente con x y que para $x = x_{cr}$ (x_{cr} = concentración crítica) la superconductividad desaparece de acuerdo a la Ec. 2.3. Ajustando por mínimos cuadrados la curva de T_c vs. concentración para el sistema $(Y_{0.9}Ca_{0.1})Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$ se tiene $\frac{dT_c}{dx} = -636$; dentro del error

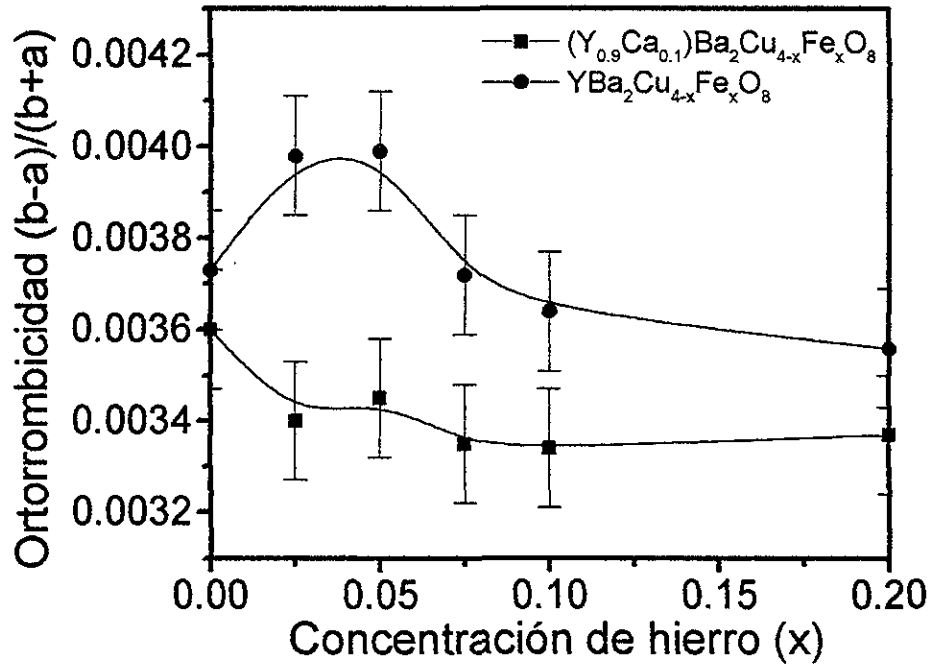


Figura 4.15: Comparación de la variación de la ortorrombicidad en función de la concentración de hierro en los sistemas $YBa_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$ e $(Y_{0.9}Ca_{0.1})Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$.

de incertidumbre, éste valor es esencialmente el mismo que el calculado para el sistema $YBa_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$. Evaluando la ecuación anterior con $T_{c0} = 83$ K, se tiene que $x_{cr} = 0.09$. Experimentalmente nosotros encontramos que para $x > x_{cr}$ se sigue observando superconductividad (al menos hasta $x = 0.2$). Esto entra en contradicción con lo propuesto en el modelo de AG. Por lo tanto, la disminución del valor de la T_c en el sistema $(Y_{0.9}Ca_{0.1})Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$ no puede ser explicada por efectos de rompimiento de pares. Otros efectos adicionales deben de existir que puedan explicar la disminución del valor de la T_c , por ejemplo, disminución de portadores de carga.

En la Fig. 4.17 se compara la variación de la T_c en función de la concentración de Fe para los sistemas $(Y_{0.9}Ca_{0.1})Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$ e $YBa_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$, se observa que para cada concentración de hierro, las muestras con calcio presentan un valor de T_c ligeramente

mayor a las muestras sin calcio.

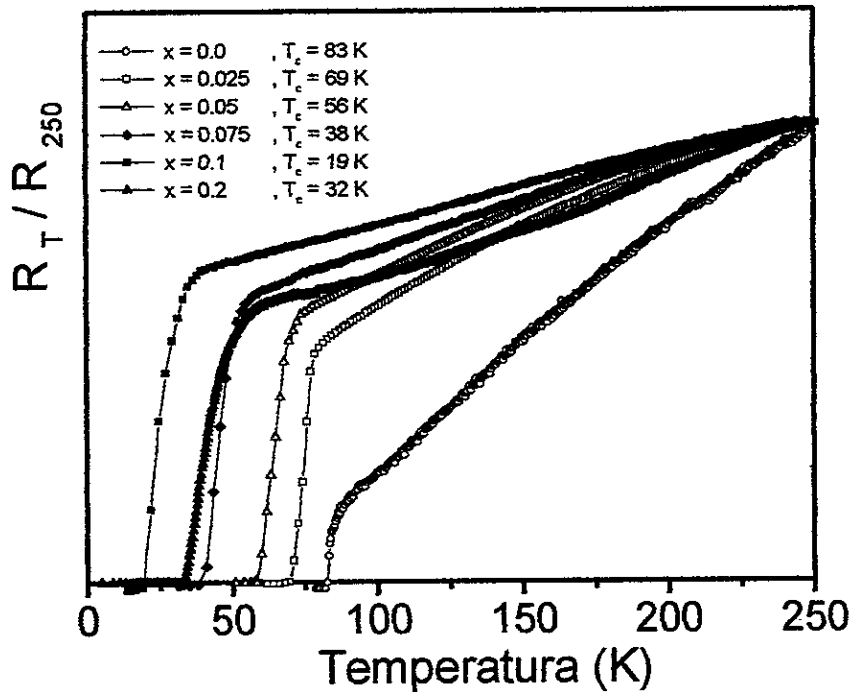


Figura 4.16: Mediciones de resistencia eléctrica en función de la temperatura en el sistema $(Y_{0.9}Ca_{0.1})Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$.

Para explicar el porque los valores de T_c del sistema $(Y_{0.9}Ca_{0.1})Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$ son ligeramente mayores a los del sistema $YBa_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$, hacemos uso de los resultados obtenidos por Miyatake *et al.* [31], el cual propone que la sustitución de un ion trivalente (itrio) por un ion divalente (calcio) genera huecos, lo cual se refleja en el aumento del valor de la T_c . De acuerdo a la relación universal que existe entre el valor de la T_c y la concentración de huecos[32], el papel que juega el calcio en los compuestos $YBa_2Cu_3O_6$ y $YBa_2Cu_4O_8$, es esencialmente el mismo, incrementar el número de huecos para llegar a un número óptimo de huecos y así obtener la máxima T_c .

Resumiendo los anteriores resultados tenemos que:

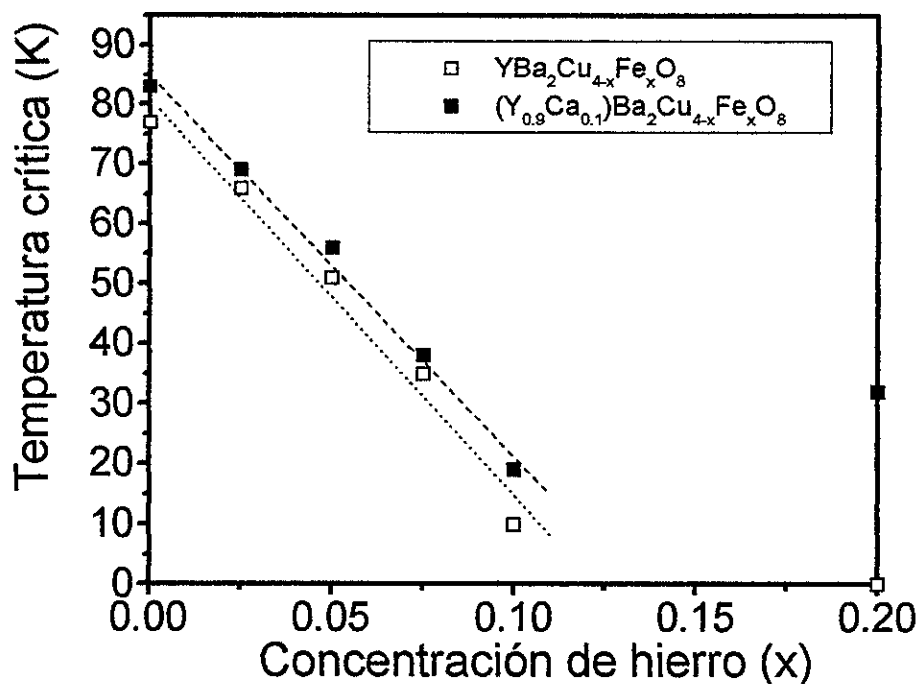


Figura 4.17: Variación del valor de T_c en función de la concentración de hierro en los sistemas $(Y_{0.9}Ca_{0.1})Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$ e $YBa_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$

1. Para altas concentraciones de hierro ($x = 0.1$ y $x = 0.2$) los espectros de rayos X presentan trazas de la fase seudo " $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ".
2. El modelo de AG no explica satisfactoriamente la disminución del valor de la T_c en el sistema $(Y_{0.9}Ca_{0.1})Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$
3. La ortorrombicidad y el valor de la T_c disminuyen con el aumento de la concentración de hierro.
4. El papel que juega el calcio en los compuestos $YBa_2Cu_3O_6$ y $YBa_2Cu_4O_8$ es esencialmente el mismo, generar huecos.

A continuación se presentan los resultados de espectroscopía Mössbauer complemen-

Tabla 4.10: Parámetros Mössbauer

X	IS _A	ΔQ _A	Γ _A	IS _B	ΔQ _B	Γ _B	IS _C	ΔQ _C	Γ _C	IS _D	ΔQ _D	Γ _D
0.025	0.182	0.796	0.287									
0.05	0.32	0.78	0.28									
0.075	0.32	0.79	0.29									
0.1	0.30	0.77	0.26	0.07	1.98	0.35	0.002	0.99	0.31	0.02	0.50	0.31
0.2	0.206	0.80.2	0.280	-0.050	1.950	0.349	-0.073	1.131	0.350	-0.021	0.596	0.350

El corrimiento isomérico es con respecto al Fe y todas las unidades están en mm/s.

tados con estudios de refinamiento de estructura cristalina por el método de Rietveld para determinar que sitios ocupan los átomos de hierro y calcio.

4.2.3 Estudios de espectroscopía Mössbauer

En la Fig. 4.18 se muestran los espectros de Mössbauer para el sistema superconductor $(Y_{0.9}Ca_{0.1})Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$. En la Tabla 4.10 se muestran los parámetros Mössbauer para cada concentración de hierro, se observa que los espectros para las tres concentraciones más bajas ($x = 0.025, 0.05$ y 0.075) consisten de un solo doblete cuadripolar (etiquetado como A), mientras que para altas concentraciones ($x = 0.1$ y 0.2) los espectros son ajustados con cuatro dobletes cuadripolares (etiquetados como A, B, C y D) donde el más prominente presenta los mismos parámetros que el doblete etiquetado como A que aparece a bajas concentraciones de hierro.

Comparando los resultados obtenidos por espectroscopía Mössbauer para los sistemas $YBa_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$ e $(Y_{0.9}Ca_{0.1})Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$, se observa que los espectros Mössbauer para $x = 0.025, 0.05$ y 0.075 consisten de un solo doblete cuadripolar y para $x = 0.1$ y $x = 0.2$ consisten de cuatro dobletes cuadripolares. Lo anterior muestra que en ambos sistemas, la asignación de los sitios que ocupa el hierro es la misma, lo que sugiere que la asignación de los sitios que ocupa el hierro es independiente de la sustitución del 10% de calcio en los sitios de itrio.

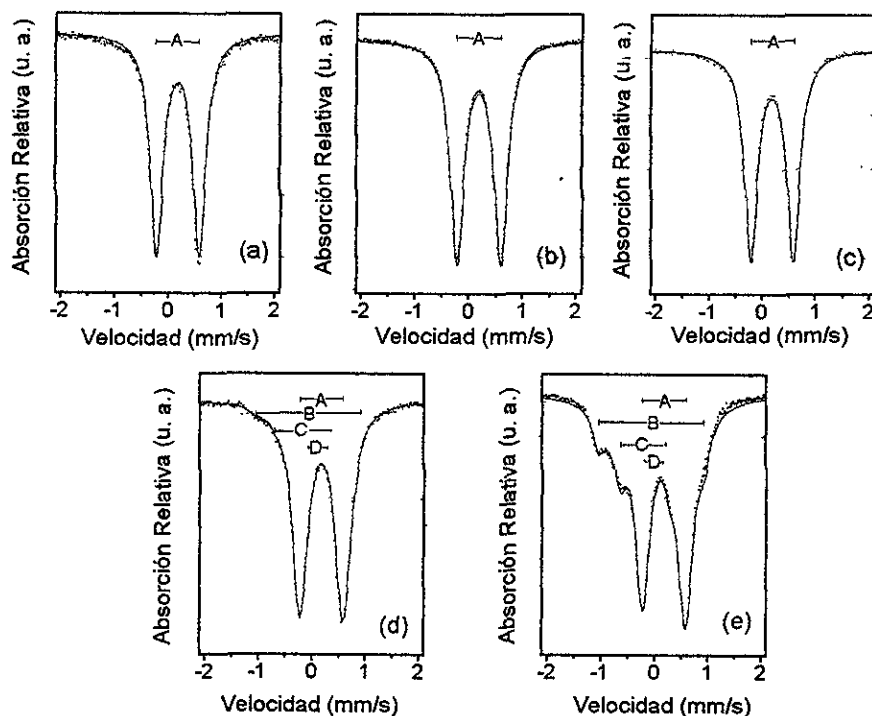


Figura 4.18: Espectros Mössbauer para a) $x = 0.025$, b) $x = 0.05$, c) $x = 0.075$, d) $x = 0.1$ y d) $x = 0.2$ de hierro en el sistema $(Y_{0.9}Ca_{0.1})Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$

4.2.4 Estudios de refinamiento de estructura cristalina por el método de Rietveld.

El sistema $(Y_{0.9}Ca_{0.1})Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$ fue estudiado por refinamiento de la estructura cristalina por el método de Rietveld considerando la posibilidad de que el Ca^{2+} sustituya al Y^{3+} y que el Fe sustituya alguno de los dos sitios del cobre cristalográficamente diferentes, por otra parte, también se proponen dos nuevos sitios de oxígeno ya mencionados en la Pág. 60: O(5) y O(6). En la Fig. 4.19 se muestran los resultados para $x = 0.0, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1$ y 0.2 del refinamiento de la estructura cristalina por el método de Rietveld.

Para refinar la estructura cristalina de las muestras con $x = 0.1$ y $x = 0.2$ se consideró la

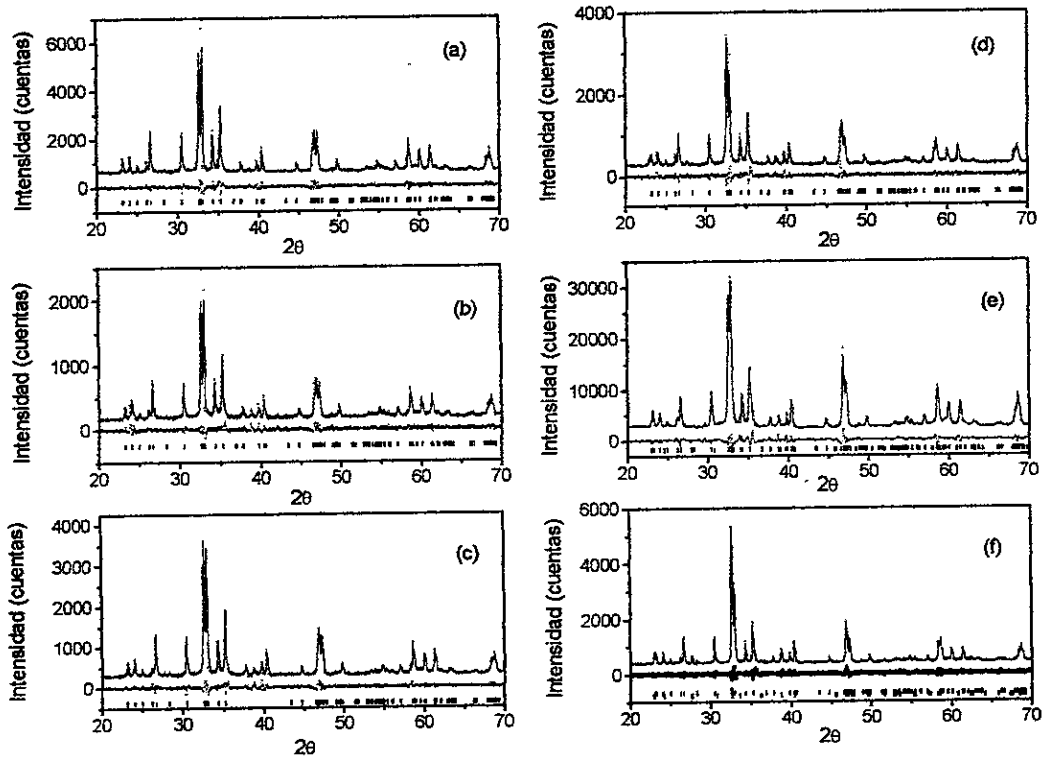


Figura 4.19: Resultados de refinamiento de la estructura cristalina por el método de Rietveld, se muestra el espectro experimental (puntos), el patrón calculado (línea continua), su diferencia (patrón debajo de los anteriores) y las posiciones de los picos del patrón calculado (barras) para: a) $x = 0.0$, b) $x = 0.025$, c) $x = 0.05$, d) $x = 0.075$, e) $x = 0.1$ y f) $x = 0.2$

presencia de la fase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ con estructura tetragonal⁸. Los resultados del proceso de refinamiento se muestran en las Tablas 4.11 - 4.16 para $x = 0.0, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1$ y 0.2 respectivamente. En las Tablas 4.17 y 4.18 se presentan los parámetros de red y los factores de confiabilidad que fueron obtenidos por el proceso de refinamiento de la estructura cristalina por el método de Rietveld y las longitudes de enlace Cu(1) - O(4), Ba - O(2), Ba - O(3) y Ba - O(4) calculadas a partir de las posiciones atómicas obtenidas por el proceso de refinamiento respectivamente.

⁸ ver pág 63

Tabla 4.11: Resultados del refinamiento de la estructura cristalina para el compuesto $(Y_{0.9}Ca_{0.1})Ba_2Cu_4O_8$

Átomo	x	y	z	N
Cu(1)	0	0	0.2127(2)	1.8912(2)
Cu(2)	0	0	0.0631(3)	1.9106(8)
Ba	0.5	0.5	0.1344(1)	2.0
Y	0.5	0.5	0	0.930(2)
Ca	0.5	0.5	0	0.1
O(1)	0	0.5	0.2192(1)	2.0
O(2)	0.5	0	0.0547(2)	2.0
O(3)	0	0.5	0.0509(1)	1.92(2)
O(4)	0	0	0.1387(2)	2.0

Tabla 4.12: Resultados del refinamiento de la estructura cristalina para el compuesto $(Y_{0.9}Ca_{0.1})Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$ con $x = 0.025$

Átomo	x	y	z	N
Cu(1)	0	0	0.2127(3)	1.918(3)
Fe(1)	0	0	0.2127(3)	0.0302(1)
Cu(2)	0	0	0.0636(4)	1.9102(3)
Ba	0.5	0.5	0.1343(1)	2.0
Y	0.5	0.5	0	0.9409(1)
Ca	0.5	0.5	0	0.0071(2)
O(1)	0	0.5	0.2166(1)	2.0
O(2)	0.5	0	0.0547(1)	2.0
O(3)	0	0.5	0.0524(2)	1.8938(3)
O(4)	0	0	0.1389(1)	2.0

Los principales resultados obtenidos por los procesos de refinamiento son:

1. Los átomos de calcio sustituyen a los átomos de itrio.
2. Para bajas concentraciones de hierro, éstos sustituyen a los átomos de cobre en los sitios de Cu(1) de la estructura $YBa_2Cu_4O_8$ y para altas concentraciones de hierro, éstos sustituyen a los Cu(1) y Cu(2) de la estructura seudo " $YBa_2Cu_3O_6$ ".
3. Los átomos de oxígeno O(5) aparecen a partir de la concentración $x = 0.05$ y el número de ocupación para átomos de oxígeno O(6), localizado en el plano de los átomos de itrio, es cero.
4. Se observa que las longitudes de enlace Cu(1)-O(4), Ba - O(2) y Ba - O(3) disminuyen con el incremento de la concentración de hierro.

Tabla 4.13: Resultados del refinamiento de la estructura cristalina para el compuesto $(Y_{0.9}Ca_{0.1})Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$ con $x = 0.05$

Atomo	x	y	z	N
Cu(1)	0	0	0.2125(2)	1.8902(3)
Fe(1)	0	0	0.2125(2)	0.0480(1)
Cu(2)	0	0	0.0611(3)	1.8612(2)
Ba	0.5	0.5	0.1342(1)	2.0
Y	0.5	0.5	0	0.9494(1)
Ca	0.5	0.5	0	0.1
O(1)	0	0.5	0.2247(1)	2.0
O(2)	0.5	0	0.0548(1)	2.0
O(3)	0	0.5	0.0529(1)	1.8400(3)
O(4)	0	0	0.1391(9)	2.0
O(5)	0.5	0	0.2130(3)	0.0440(2)

Tabla 4.14: Resultados del refinamiento de la estructura cristalina para el compuesto $(Y_{0.9}Ca_{0.1})Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$ con $x = 0.075$

Atomo	x	y	z	N
Cu(1)	0	0	0.2123(2)	1.8906(2)
Fe(1)	0	0	0.2123(2)	0.0728(3)
Cu(2)	0	0	0.0624(3)	1.8712(2)
Ba	0.5	0.5	0.1343(1)	2.0
Y	0.5	0.5	0	0.9325(1)
Ca	0.5	0.5	0	0.1
O(1)	0	0.5	0.2201(1)	2.0
O(2)	0.5	0	0.0552(1)	2.0
O(3)	0	0.5	0.0540(1)	1.8300(2)
O(4)	0	0	0.1391(1)	2.0
O(5)	0.5	0	0.2130(2)	0.0624(2)

Tabla 4.15: Resultados del refinamiento de la estructura cristalina para el compuesto $(Y_{0.9}Ca_{0.1})Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$ con $x = 0.1$

Átomo	x	y	z	N
Cu(1)	0	0	0.2123(2)	1.771(2)
Fe(1)	0	0	0.2123(2)	0.0743(3)
Cu(2)	0	0	0.0661(3)	1.885(2)
Ba	0.5	0.5	0.1345(1)	2.0
Y	0.5	0.5	0	0.90(1)
Ca	0.5	0.5	0	0.1
O(1)	0	0.5	0.216(1)	1.87(4)
O(2)	0.5	0	0.057(1)	2.0
O(3)	0	0.5	0.056(1)	1.82(2)
O(4)	0	0	0.140(1)	2.0
O(5)	0.5	0	0.215(2)	0.0801(2)
Contribución de la fase seudo "YBa ₂ Cu ₃ O ₆ "				
Cu(1)	0	0	0	0.99
Fe(1)	0	0	0	0.037(3)
Cu(2)	0	0	0.3467(3)	2.0
Fe(2)	0	0	0.3467(3)	0.01(2)
Ba	0.5	0.5	0.1760(1)	1.980(4)
Y	0.5	0.5	0.5	1.0
O(1)	0	0.5	0	2.0
O(2)	0	0.5	0.363(1)	2.0
O(3)	0	0	0.350(1)	2.0

Tabla 4.16: Resultados del refinamiento de la estructura cristalina para el compuesto $(Y_{0.9}Ca_{0.1})Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$ con $x = 0.2$

Átomo	x	y	z	N
Cu(1)	0	0	0.2124(2)	1.912(2)
Fe(1)	0	0	0.2124(2)	0.1282(3)
Cu(2)	0	0	0.0636(3)	1.923(2)
Ba	0.5	0.5	0.1347(1)	2.0
Y	0.5	0.5	0	0.883(1)
Ca	0.5	0.5	0	0.1
O(1)	0	0.5	0.221(1)	2.0
O(2)	0.5	0	0.058(1)	2.0
O(3)	0	0.5	0.056(2)	1.20(3)
O(4)	0	0	0.140(1)	2.0
O(5)	0.5	0	0.226(2)	0.1206(2)
Contribución de la fase seudo "YBa ₂ Cu ₃ O ₆ "				
Cu(1)	0	0	0	0.918(3)
Fe(1)	0	0	0	0.0743(3)
Cu(2)	0	0	0.3467(3)	1.923(3)
Fe(2)	0	0	0.3467(3)	0.0081(2)
Ba	0.5	0.5	0.1760(1)	1.980(4)
Y	0.5	0.5	0.5	0.917(2)
O(1)	0	0.5	0	2.0
O(2)	0	0.5	0.363(1)	2.0
O(3)	0	0	0.350(1)	2.0

Tabla 4.17: Parámetros de red y factores de confiabilidad para el sistema $(Y_{0.9}Ca_{0.1})Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$

Concentración	x = 0.0	x = 0.025	x = 0.05	x = 0.075	x = 0.1	x = 0.2
a(Å)	3.8432(1)	3.8443(2)	3.8464(1)	3.8471(1)	3.8468(1)	3.8478(1)
b(Å)	3.8710(1)	3.8705(2)	3.8730(1)	3.8730(2)	3.8726(1)	3.8738(1)
c(Å)	27.239(8)	27.243(1)	27.229(2)	27.216(2)	27.185(9)	27.178(9)
$B_{over}(\text{Å}^2)$	0.34	0.37	0.36	0.79	1.3	0.8
S(%)	1.82	1.54	1.76	1.55	4.1	1.3
$R_{WP}(\%)$	6.39	9.6	8.47	8.0	7.03	8.76
$R_E(\%)$	3.5	6.2	4.8	5.1	1.65	4.75

Tabla 4.18: Variación de las longitudes de enlace Cu(1)-O(4), Ba-O(2), Ba-O(3) y Ba-O(4) en función de la concentración de hierro para el sistema $(Y_{0.9}Ca_{0.1})Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$

Concentración	x = 0.0	x = 0.025	x = 0.05	x = 0.075	x = 0.1	x = 0.2
Cu(1)-O(4)	2.016(4)	2.01(4)	1.999(4)	1.992(4)	1.966(4)	1.965(4)
Ba-O(2)	2.908(3)	2.901(3)	2.902(3)	2.895(3)	2.860(3)	2.849(3)
Ba-O(3)	2.977(3)	2.954(3)	2.932(3)	2.911(3)	2.880(3)	2.875(3)
Ba-O(4)	2.7296(6)	2.7308(6)	2.7317(6)	2.7325(6)	2.7364(6)	2.7348(6)

4.2.5 Localización de los sitios que ocupa el hierro en la estructura cristalina del compuesto $(Y_{0.9}Ca_{0.1})Ba_2Cu_4O_8$

Para hacer la signación de los sitios de cobre que ocupa el hierro en el compuesto superconductor $(Y_{0.9}Ca_{0.1})Ba_2Cu_4O_8$, nos basaremos en los siguientes hechos experimentales que se observan en el sistema $YBa_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$:

1. Se observa la tendencia hacia la tetragonalidad con el incremento de la concentración de hierro.
2. Mediciones de resistencia eléctrica en función de la temperatura muestran que el valor de la T_c disminuye con el incremento de la concentración de hierro.
3. Estudios de refinamiento de la estructura cristalina del sistema $YBa_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$ por difracción de rayos X, muestran que para bajas concentraciones de hierro, éste sustituye al cobre en los sitios de Cu(1), atrayendo átomos de oxígeno extra, que son localizados en la dirección cristalográfica a, los cuales pueden fomentar la tendencia hacia la tetragonalidad.

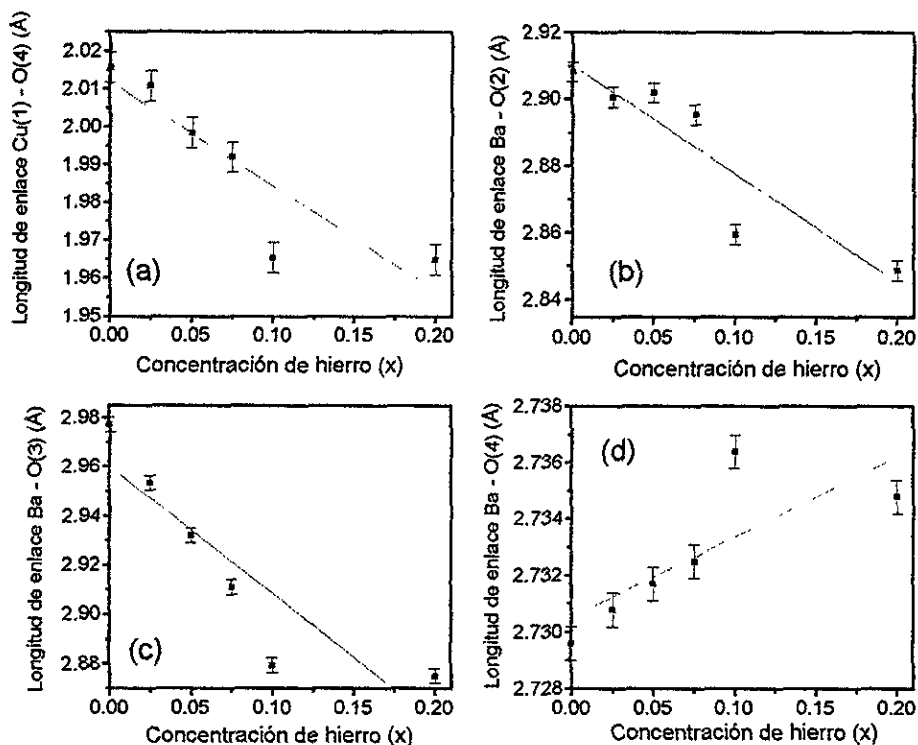


Figura 4.20: Variación de la longitudes de enlace a) Cu(1) - O(4), b) Ba - O(2), c) Ba-O(3) y d) Ba-O(4) en función de la concentración de hierro.

4. *Estudios de espectroscopía Mössbauer muestran que el espectro Mössbauer cambia de uno a cuatro desdoblamientos cuadrupolares con el incremento de la concentración de hierro.*

Como se observa, las evidencias experimentales son esencialmente las mismas que se presentan en el sistema $(Y_{0.9}Ca_{0.1})Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$; sin embargo, debido a la presencia del calcio, la manifestación de los hechos experimentales será diferente; por ejemplo, se observa que la caída en el valor de la ortorrumbicidad es más rápido en el sistema $(Y_{0.9}Ca_{0.1})Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$ que en el sistema $YBa_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$ y que la disminución del valor de T_c en el sistema $YBa_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$ es más rápida que en el sistema

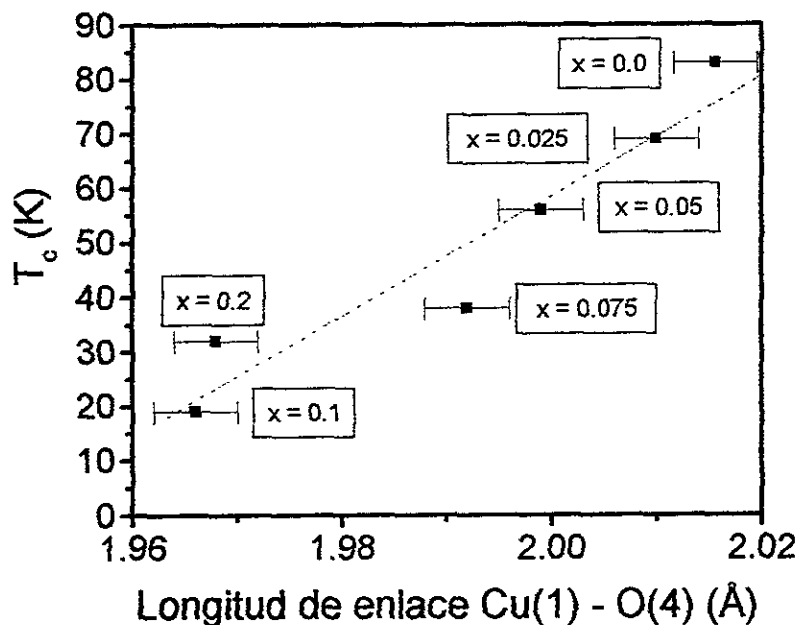


Figura 4.21: Variación de la T_c como función de la variación de la longitud de enlace Cu(1)-O(4).

$(Y_{0.9}Ca_{0.1})Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$. A pesar de ello, la asignación de los sitios que el hierro ocupa en la estructura cristalina es esencialmente la misma, ya que en ambos casos se observa que los espectros Mössbauer para $x = 0.025, 0.05$ y 0.075 consisten de un solo doblete cuadripolar y para $x = 0.1$ y $x = 0.2$ consisten de cuatro dobletes cuadripolares.

Para determinar los sitios que ocupa el Fe en la estructura cristalina del compuesto $(Y_{0.9}Ca_{0.1})Ba_2Cu_4O_8$, se analizó lo que sucede en la fase $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ impurificada con Fe. El espectro Mössbauer reportado en la literatura para el compuesto $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ con concentraciones de hierro mayores al 15% [18], consiste de tres dobletes cuadripolares, los cuales tienen desdoblamientos cuadripolares de aproximadamente 2.0 mm/s, 1.10 mm/s y 0.55 mm/s. La asignación de los sitios que ocupa el Fe son: el doblete 2.0 mm/s se asocia con Fe^{3+} en los sitios de Cu(1) con coordinación cuatro planar, el doblete 1.10 mm/s se asocia con Fe^{3+} también en los sitios de Cu(1) con coordinación cuatro no planar y/ó con

coordinación cinco (piramidal). Para hacer la asignación del doblete cuadripolar asociado a 0.5 mm/seg se asocia con átomos de Fe en los sitios de Cu(2) con coordinación cinco (piramidal).

Debido a lo anterior, se puede proponer que los dobletes cuadripolares B y C observados a altas concentraciones de hierro (Tabla 4.10), se pueden asociar con los átomos de Fe^{3+} localizados en los sitios de Cu(1) de las cadenas simples que resultan de la desestabilización de las dobles cadenas. Mientras que el doblete cuadripolar D con estado de oxidación Fe^{2+} ó Fe^{3+} puede ser asociado con los sitios de Cu(2) en los planos de Cu-O₂. Finalmente, la situación compatible con el valor del doblete cuadripolar 0.80 mm/s (etiquetado como A) es la de átomos de Fe en los sitios de Cu(1) en coordinación cinco, por lo que podemos sugerir que por cada átomo de Fe en los sitios de Cu(1) este atrae un átomo extra de oxígeno, que se colocaría en la dirección del eje cristalográfico *a*, entre dos capas de dobles cadenas de (Cu-O)₂, lo que explicaría la tendencia a la tetragonalidad con el aumento de la concentración de hierro. Como consecuencia de la ocupación de los sitios de O(5) se observa un incremento en el contenido de oxígeno, así también, se observa un incremento en el desorden de las dobles cadenas de (Cu-O)₂.

Para analizar de que manera afectan las sustituciones de hierro a la concentración de huecos en el sistema (Y_{0.9}Ca_{0.1})Ba₂Cu_{4-x}Fe_xO₈ nos basaremos en el mecanismo de transferencia de carga que se ha establecido en el sistema superconductor YBa₂Cu₃O_{7-δ}, ya antes mencionado, para ello nos enfocaremos nuevamente en el análisis del comportamiento de las longitudes de enlace Cu(1) - O(4) y Ba-O(2) y Ba-O(3) calculadas para cada concentración de hierro.

En la Fig. 4.20 se observa que las longitudes de enlace Cu(1)-O(4), Ba-O(2) y Ba-O(3) disminuyen (igual que el parámetro de red *c*) con el incremento de la concentración de hierro, lo anterior significa que el átomo de O(4) se desplaza hacia las dobles cadenas de (Cu-O)₂, mientras que el átomo de Ba se desplaza hacia los planos de Cu-O₂ con el incremento de la concentración de hierro. Por otra parte, en la Fig. 4.21 se observa que

el valor de la T_c disminuye con la disminución de la longitud de enlace Cu(1) - O(4). Miceli *et al.* [25] en estudios realizados por refinamiento de difracción de neutrones en el compuesto $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ con sustituciones de Cu por Co, observa que conforme aumenta la concentración de Co, el átomo de oxígeno O(4) se desplaza hacia las cadenas de Cu-O, mientras que el átomo de Ba se desplaza hacia los planos de Cu-O₂, según ellos, esto promueve un balance de carga entre los planos Cu-O₂ y las cadenas de Cu-O. En este caso el desplazamiento del átomo O(4) se explica en términos de la disminución de huecos en los planos de Cu-O₂ [23 – 25]. Al respecto, Tarascon *et al* [28] sugieren que el desplazamiento del ion Ba hacia los planos de Cu-O₂ trae consigo una localización de huecos debido a que éste comienza a compartir electrones con los planos de Cu-O₂, por lo anterior el número de huecos en los planos de Cu-O₂ comienza a disminuir. Esta conclusión es apoyada por estudios de efecto Hall en esos compuestos, cuyos resultados indican una disminución en el número de huecos del sistema conforme aumenta la concentración de cobalto[23 – 25, 26].

Para explicar la disminución del valor de la T_c en el sistema $(Y_{0.9}Ca_{0.1})Ba_2Cu_4O_8$ se observa en la Fig. 4.20 que el átomo de oxígeno O(4) se desplaza hacia las dobles cadenas de (Cu-O)₂ (disminución de la longitud de enlace Cu(1)-O(4)) mientras que el átomo de Ba se desplaza hacia los planos de Cu-O₂ (disminución de las longitudes de enlace Ba-O(2) y Ba-O(3)) con el incremento de hierro, mientras que, estudios de efecto Hall muestran que el número de huecos disminuye con el incremento de la concentración de hierro[29]. Considerando la idea de Tarascon *et al* [28] se puede proponer que el incremento en la concentración de hierro en las dobles cadenas de (Cu-O)₂ trae consigo un incremento en la población de huecos localizados en los planos de Cu-O₂ y por lo tanto una disminución en el valor de la T_c . Por otra parte, cuando en el compuesto $YBa_2Cu_4O_8$ el Ca sustituye al 10% de Y, el valor de la T_c aumenta respecto al compuesto sin calcio, manifestando el átomo de calcio una fuerte preferencia tener una coordinación ocho; según Miyatake *et al.*[31] el incremento en el valor de la T_c es debido a la generación de huecos por la sustitución de un ion trivalente como el Y por uno divalente como el Ca.

Como ya se había mencionado anteriormente, mientras que el efecto de la sustitución de hierro en las dobles cadenas de $(\text{Cu-O})_2$ es la de incrementar el número de huecos localizados en los planos de Cu-O_2 y por lo tanto disminuir el valor de la T_c , según Miyatake *et al.* la sustitución de Y por Ca promoverá el número de huecos libres en los planos de Cu-O_2 , por lo tanto, la pérdida inicial de huecos debido a la sustitución de cobre por hierro se verá compensada por la generación de huecos debido a la sustitución de itrio por calcio, por lo que el valor de la T_c aumentará ligeramente. En base a lo anterior se podría explicar el porqué los valores de T_c del sistema $(\text{Y}_{0.9}\text{Ca}_{0.1})\text{Ba}_2\text{Cu}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_8$ son ligeramente mayores a los del sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_8$. De esta manera, se propone que el posible mecanismo que explica la disminución en el valor de la T_c del sistema $(\text{Y}_{0.9}\text{Ca}_{0.1})\text{Ba}_2\text{Cu}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_8$ es disminución de huecos en los planos de Cu-O_2 .

4.3 Sistema $(Y_{0.8}Pr_{0.2})Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$

Cuando en el compuesto $YBa_2Cu_4O_8$ ($T_c = 80$ K) se sustituye Y por Pr, el valor de la T_c disminuye y la ortorrombicidad de la estructura cristalina aumenta con el incremento de Pr. Para explicar esta disminución en el valor de la T_c , suponemos que debido a la similitud estructural local de los sitios (Y/Pr) en el sistema $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_4O_8$ y el sistema $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ es posible imaginar que el efecto de la sustitución de Pr sobre la superconductividad es similar en ambos sistemas. Por lo tanto, recurrimos a los tres principales mecanismos que se proponen para analizar el efecto de la sustitución de Pr en el sistema $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Los mecanismos que se proponen son: a) se considera que el Pr actúa con valencia 4+, por lo que los electrones extra liberados pueden cancelar huecos en el plano Cu-O₂, b) mecanismo de rompimiento de pares de Cooper e c) hibridación de los orbitales Pr_{4f} y O_{2p} . Por otra parte, cuando en el compuesto $YBa_2Cu_4O_8$ se sustituye cobre por hierro, el valor de la T_c disminuye y se presenta una transición de estructura ortorrómbica a tetragonal para altas concentraciones[estudio anterior]. Para determinar de que manera las sustituciones simultáneas de Y por Pr y Cu por Fe afectan la estructura cristalina y el valor de la T_c del compuesto $YBa_2Cu_4O_8$, se realizaron mediciones de rayos X y mediciones R vs. T utilizando la técnica de las cuatro puntas, posteriormente para determinar los sitios que ocupa el Fe en la estructura cristalina, se hicieron estudios de espectroscopia Mössbauer que fueron complementados con los resultados de refinamiento de estructura cristalina por el método de Rietveld. Por último, se observó que existe una correlación entre los cambios de la estructura cristalina (longitud de enlace de Cu(1)-O(4), Ba-O(2), Ba-O(3) y Ba-O(4)) con los cambios en el valor de la T_c debido a las sustituciones simultáneas de Y por Pr y Cu por Fe.

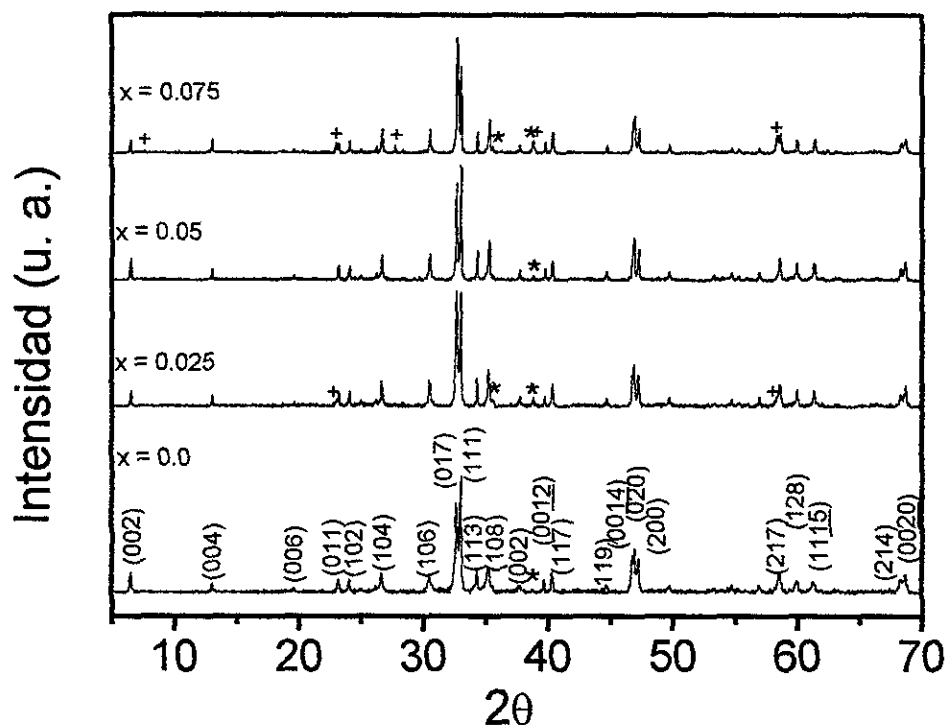


Figura 4.22: Patrones de difracción de rayos X del sistema $(Y_{0.8}Pr_{0.2})Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$. Los picos de difracción adscritos a las fases CuO e “ $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ” son indicados por (*) y (+) respectivamente.

4.3.1 Mediciones por difracción de rayos X.

En la Fig. 4.22 se presentan los patrones de difracción de rayos X por polvos de las muestras del sistema $(Y_{0.8}Pr_{0.2})Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$ con $0.0 \leq x \leq 0.075$ ⁹. Se observa que para todas las concentraciones de hierro los picos de los difractogramas corresponden a la estructura $YBa_2Cu_4O_8$. Para $x = 0.025, 0.05$ y 0.075 se presentan ligeras trazas de la fase seudo “ $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ” y CuO. Por otra parte, se observa en la Fig. 4.23 que el triplete

⁹ Únicamente se sintetizó hasta $x = 0.075$ debido a que para concentraciones mayores de hierro se observa la presencia de otras fases cristalinas como $PrBaO_3$, $BaCuO_2$ y una mezcla de fases tipo $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ en grandes cantidades, lo que que representaba gran dificultad en su análisis.

característico asociado a la estructura ortorrómbica $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ localizado en el intervalo de $2\theta : 46.50^\circ - 47.50^\circ$, con el cual se calculan los parámetros de red a , b y c utilizando los índices de Miller ((200), (020) y 0014) respectivamente, se degrada con el aumento de la concentración de hierro.

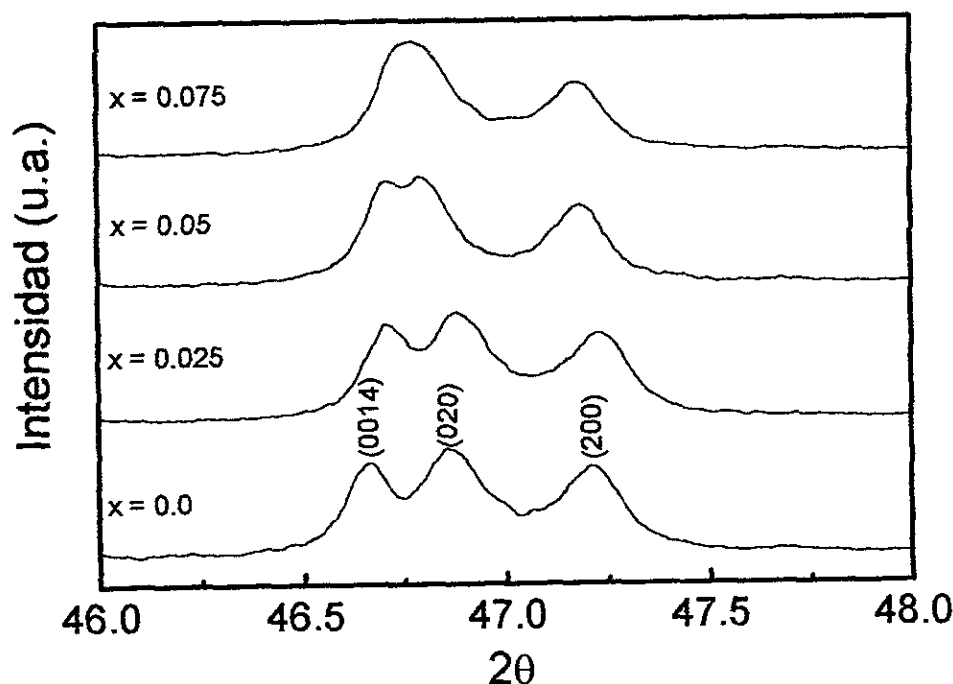


Figura 4.23: Variación de los picos de difracción con índices de Miller (1400), (020) y (002) con la concentración de Fe en el sistema $(\text{Y}_{0.8}\text{Pr}_{0.2})\text{Ba}_2\text{Cu}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_8$.

En la Fig. 4.24 se muestra la variación de los parámetros de red con la concentración de hierro en el sistema $(\text{Y}_{0.8}\text{Pr}_{0.2})\text{Ba}_2\text{Cu}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_8$, se observa que la estructura cristalina permanece ortorrómbica para todas las concentraciones de hierro estudiadas. Compara estos parámetros de red con los asociados a los sistemas $\text{YBa}_2\text{Cu}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_8$ e $(\text{Y}_{0.9}\text{Ca}_{0.1})\text{Ba}_2\text{Cu}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_8$, se observa que los parámetros de red asociados a las muestras con Pr son mayores que los de estos sistemas, este resultado se puede explicar por

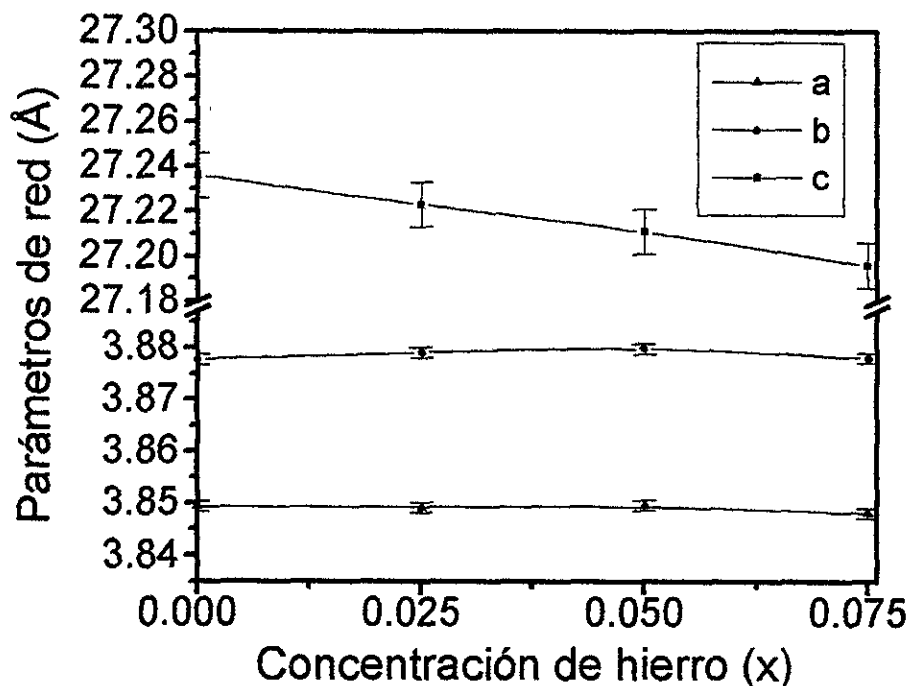


Figura 4.24: Variación de los parámetros de red en función de la concentración de hierro en el sistema $(Y_{0.8}Pr_{0.2})Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$.

el hecho de que el radio iónico del Pr es mayor que el de Y ($r_{Pr^{3+}} = 1.126 \text{ \AA}$, $r_{Y^{3+}} = 1.019 \text{ \AA}$). En la Fig. 4.25 se observa que la ortorrombicidad para $x = 0.0$ es menor que para $x = 0.025$, $x = 0.05$ y $x = 0.075$, por otra parte, se observa que hasta $x = 0.05$ la ortorrombicidad calculada en el sistema con Pr es mayor que la respectiva en el sistema $(Y_{0.9}Ca_{0.1})Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$, y menor que la observada en el sistema $YBa_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$.

4.3.2 Mediciones de resistencia eléctrica en función de la temperatura

En la Fig. 4.26 se muestran las curvas de resistencia eléctrica normalizada como función de la temperatura para el sistema $(Y_{0.8}Pr_{0.2})Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$; como se observa el valor

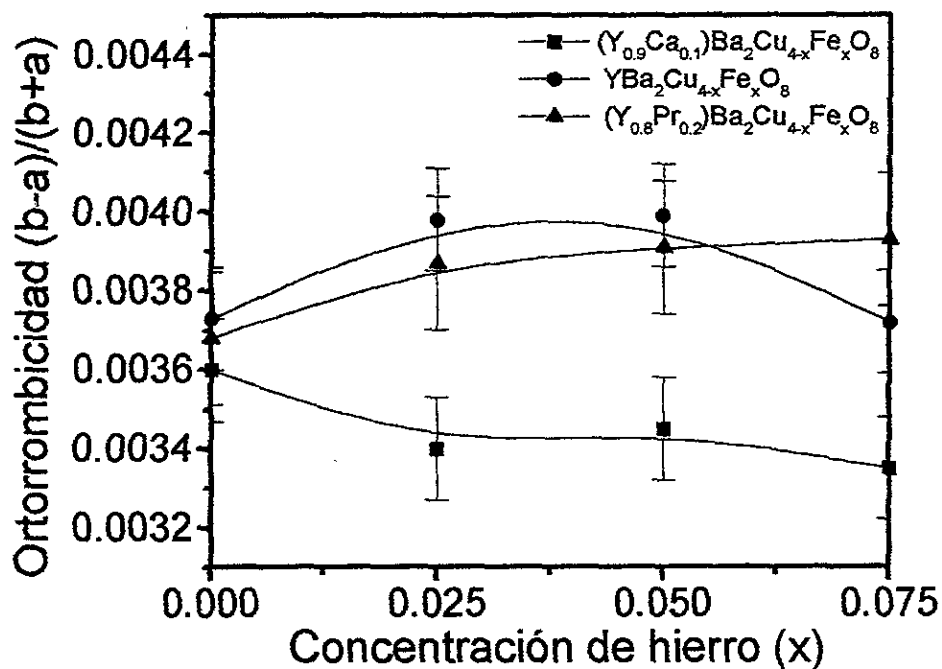


Figura 4.25: Comparación de la variación de la ortorrombicidad en función de la concentración de hierro en los sistemas $YBa_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$, $(Y_{0.9}Ca_{0.1})Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$ e $(Y_{0.8}Pr_{0.2})Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$.

de la T_c disminuye con el incremento de la concentración de Fe^{10} . En la Fig. 4.27 se comparan las variaciones de la T_c en función de la concentración de Fe para los sistemas $YBa_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$, $(Y_{0.9}Ca_{0.1})Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$ e $(Y_{0.8}Pr_{0.2})Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$. Se observa que el valor de la T_c en las muestras sin Pr es mayor que la de las muestras con Pr. Ajustando por mínimos cuadrados el comportamiento de las curvas de T_c en función de la concentración de hierro, se observa que las curvas para los sistemas $YBa_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$ e $(Y_{0.9}Ca_{0.1})Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$ tiene aproximadamente la misma pendiente, mayor a la calculada para el sistema $(Y_{0.8}Pr_{0.2})Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$.

Utilizando la Ec. 2.3 para determinar la concentración crítica (x_{cr}) basada en el mode-

¹⁰La resistencia cero de la muestra con $x = 0.075$ es un valor extrapolado

lo Abrikosov-Gorkov (AG)[8] para el sistema $(Y_{0.8}Pr_{0.2})Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$ con $\frac{dT_c}{dx} = -708$ y $T_{c0} = 62$ K se tiene que $x_{cr} = 0.06$. Otra vez, se observa que para este valor, la superconductividad debería según el modelo AG desaparecer, sin embargo para $x = 0.075$ el valor de T_c es 10K. Por lo anterior, se puede concluir que el modelo AG no explica satisfactoriamente la disminución del valor de la T_c en el sistema $(Y_{0.8}Pr_{0.2})Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$. Otros efectos adicionales deben de existir que puedan explicar la disminución del valor de la T_c , por ejemplo, disminución de portadores de carga.

Debido a que las pendientes de las curvas de R vs. T de los sistemas $YBa_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$ e $(Y_{0.9}Ca_{0.1})Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$ son esencialmente las mismas, entonces suponemos que la causa de la disminución del valor de la T_c en ambos sistemas es la misma, el hierro; sin embargo, en el sistema $(Y_{0.8}Pr_{0.2})Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$ ésta disminución la podemos asociar al efecto simultáneo del hierro y Pr. Mientras que por parte de la sustitución del 20% de Pr en los sitios de Y, los mecanismos que pueden tratar de explicar el abatimiento de la superconductividad son debido al rompimiento de pares y la localización de huecos [33, 34], por parte del hierro, según resultados anteriores, el modelo de AG no explica satisfactoriamente la disminución del valor de la T_c en el sistema $(Y_{0.8}Pr_{0.2})Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$. De esta manera la explicación de la disminución del valor de la T_c para este sistema se complica más debido a la presencia de nuevos mecanismos que pretenden explicar la contribución del Pr y Fe en el sistema $(Y_{0.8}Pr_{0.2})Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$.

A partir de los resultados anteriores, podemos resumir que:

1. Para bajas concentraciones de hierro ($x = 0.025, 0.05$ y 0.075) se observan trazas de la fase pseudo " $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ".
2. La ortorrombicidad se incrementa ligeramente hasta $x = 0.075$.
3. En el sistema $(Y_{0.8}Pr_{0.2})Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$ el valor de la T_c disminuye de manera más rápida que la observada en los sistemas $(Y_{0.9}Ca_{0.1})Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$ e $YBa_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$ debido al efecto conjunto de Pr y hierro.

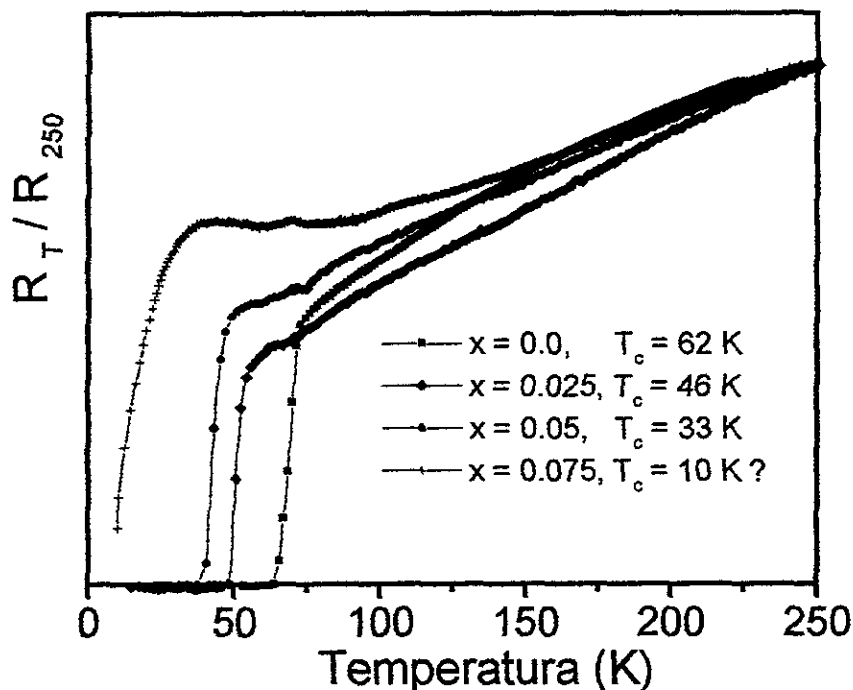


Figura 4.26: Mediciones de resistencia eléctrica en función de la temperatura en el sistema $(Y_{0.8}Pr_{0.2})Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$.

4. El modelo de AG no explica satisfactoriamente la disminución del valor de la T_c en el sistema $(Y_{0.8}Pr_{0.2})Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$

4.3.3 Estudios de espectroscopía Mössbauer

En la Fig. 4.28 se muestran los espectros de Mössbauer del sistema $(Y_{0.8}Pr_{0.2})Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$ para $x = 0.025$, $x = 0.05$ y $x = 0.075$, se observa que los espectros consisten de cuatro¹¹ dobletes cuadrupolares (etiquetados como A, B, C y D). En la Tabla. 4.19. se muestran los parámetros Mössbauer para cada concentración de hierro.

¹¹Los espectros fueron ajustados con un programa restringido de mínimos cuadrados y en la Fig. 4.28 los puntos son los datos experimentales y la línea continua es el espectro ajustado.

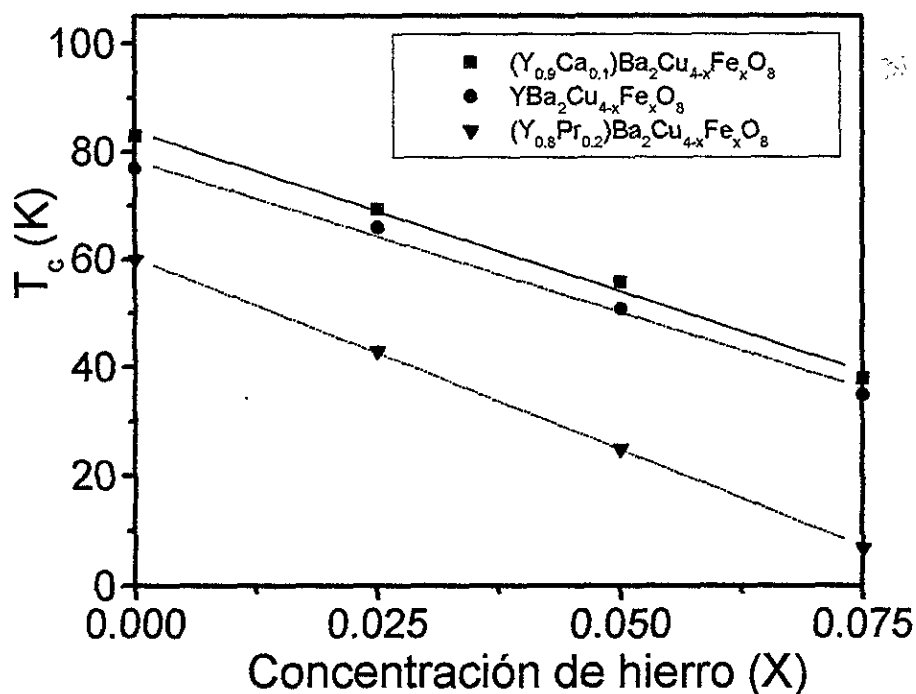


Figura 4.27: Variación del valor de T_c en función de la concentración de hierro en los sistemas $(Y_{0.9}Ca_{0.1})Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$, $YBa_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$ e $(Y_{0.8}Pr_{0.2})Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$

En la Tabla 4.19 se observa que los valores asociados a los cuatro dobletes cuadrupolares A, B, C y D son esencialmente los mismos que los observados en los sistemas $YBa_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$ e $(Y_{0.9}Ca_{0.1})Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$ para altas concentraciones de hierro ($x = 0.1$ y $x = 0.2$), esto puede sugerir que la sustitución de Pr por Y fomenta aún más la sustitución de las dobles cadenas de $(Cu-O)_2$ por cadenas simples de Cu-O, hecho que se ve apoyado por la presencia de la fase pseudo “ $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ” en los espectros por difracción de rayos X.

Utilizando la misma asignación que se hizo en el sistema $YBa_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$ y en el sistema $(Y_{0.9}Ca_{0.1})Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$ podemos proponer que los dobletes cuadrupolares B y

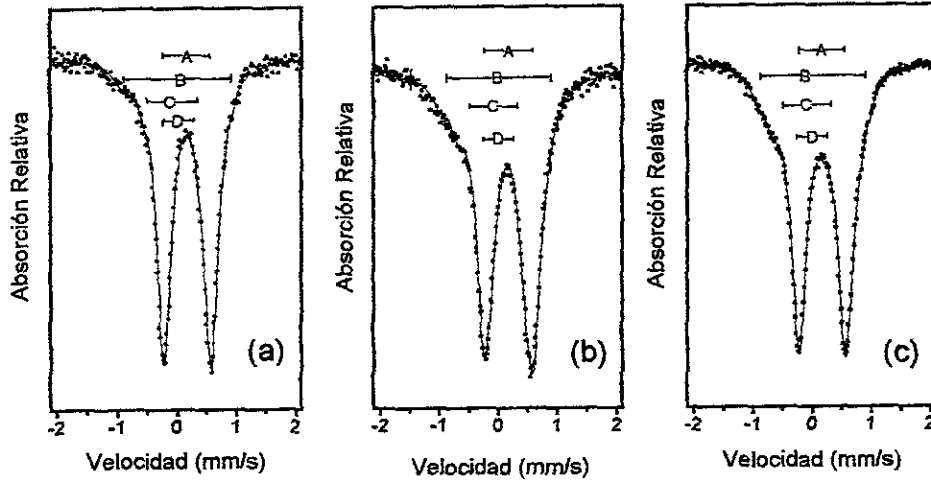


Figura 4.28: Espectros Mössbauer para a.) $x = 0.025$, b.) $x = 0.05$ y c.) $x = 0.075$ de hierro en el sistema $(Y_{0.8}Pr_{0.2})Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$

Tabla 4.19: Parámetros Mössbauer

X	IS_A	ΔQ_A	Γ_A	IS_B	ΔQ_B	Γ_B	IS_C	ΔQ_C	Γ_C	IS_D	ΔQ_D	Γ_D
0.025	0.192	0.794	0.280	-0.026	1.803	0.280	0.042	1.218	0.280	0.151	0.532	0.280
0.05	0.184	0.834	0.30.0	-0.049	1.813	0.30.0	0.013	1.324	0.30.0	0.173	0.561	0.30.0
0.075	0.190	0.770	0.300	-0.001	1.797	0.300	0.1	1.349	0.300	-0.27	0.562	0.350

El corrimiento isomérico es con respecto al Fe y todas las unidades están en mm/s.

C pueden ser asociados con Fe^{3+} localizado en los sitios de Cu(1) de las cadenas simples que resultan de la desestabilización de las dobles cadenas, debido a su semejanza con los dobletes observados en la fase $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, mientras que el doblete cuadrupolar D con estado de oxidación Fe^{2+} o Fe^{3+} puede ser asociado con los sitios de Cu(2) en los planos de Cu-O₂. Por último, el doblete cuadrupolar de 0.80 mm/s (etiquetado como A) se asocia a los átomos de Fe^{3+} en los sitios de Cu(1) en coordinación cinco. Debido a lo anterior, podemos sugerir que por cada átomo de Fe en los sitios de Cu(1) este atrae un átomo extra de oxígeno, que se colocaría en la dirección del eje cristalográfico *a*, entre dos capas de dobles cadenas de (Cu-O)₂, lo que explicaría la disminución en la ortorrombicidad con el aumento de la concentración de hierro.

4.3.4 Estudios de refinamiento de estructura cristalina por el método de Rietveld.

El sistema $(Y_{0.8}Pr_{0.2})Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$ fue estudiado por refinamiento de la estructura cristalina por el método de Rietveld, considerando la ocupación de los sitios de Y^{3+} por Pr^{3+} , así como los diferentes sitios de Cu que el Fe puede ocupar en la estructura y la propuesta de un nuevo sitio de oxígeno: O(5) localizado entre dos planos adyacentes de dobles cadenas de Cu–O a través del eje cristalográfico a . En la Fig. 4.29 se observan los resultados obtenidos del refinamiento de la estructura cristalina por el método de Rietveld.

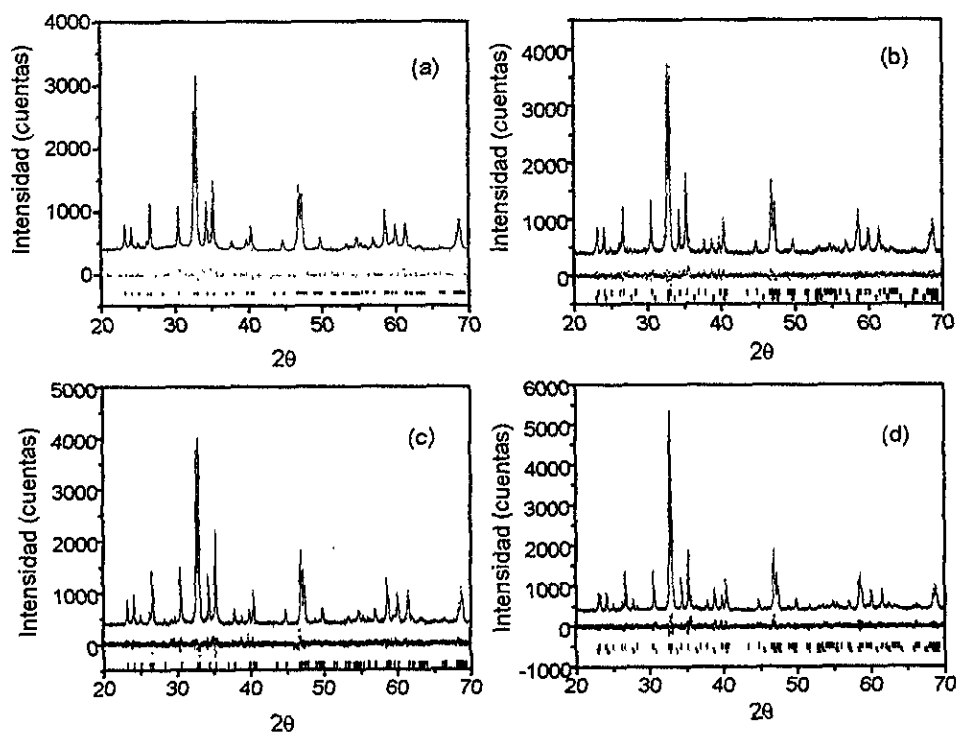


Figura 4.29: Resultados de refinamiento de la estructura cristalina por el método de Rietveld, se muestra el espectro experimental (puntos), el patrón calculado (línea continua), su diferencia (patrón debajo de los anteriores) y las posiciones de los picos del patrón calculado (barras) para: a) $x = 0.0$, b) $x = 0.025$, c) $x = 0.05$ y d) $x = 0.075$

Tabla 4.20: Resultados del refinamiento de la estructura cristalina para el compuesto $Y_{0.8}Pr_{0.2}Ba_2Cu_4O_8$

Átomo	x	y	z	N
Cu(1)	0	0	0.2117(3)	2.0
Cu(2)	0	0	0.0618(3)	2.0
Ba	0.5	0.5	0.1349(1)	2.0
Y	0.5	0.5	0	0.81(2)
Pr	0.5	0.5	0	0.20(3)
O(1)	0	0.5	0.2148(1)	1.92(3)
O(2)	0.5	0	0.0537(2)	2.0
O(3)	0	0.5	0.0495(9)	1.88(5)
O(4)	0	0	0.1379(1)	2.0
Contribución de la fase sendo "YBa ₂ Cu ₃ O ₇ "				
Cu(1)	0	0	0	1.0
Cu(2)	0	0	0.3492(3)	2.0
Ba	0.5	0.5	0.1548(1)	2.0
Y	0.5	0.5	0.5	1.0
O(1)	0	0.5	0	0.90(2)
O(2)	0.5	0	0.3492(9)	2.0
O(3)	0	0.5	0.3443(9)	1.898(3)
O(4)	0	0	0.1453(3)	2.0

En el refinamiento de la estructura cristalina de las muestras con $x = 0.025$, $x = 0.05$ y $x = 0.075$ se utilizó la misma estrategia que se manejó en el análisis de la muestra con $x = 0.2$ del sistema $YBa_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$, en ese caso, se consideró la fase $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ con estructura tetragonal. Los resultados del proceso de refinamiento se muestran en las Tablas 4.20 - 4.23 para $x = 0.0, 0.025, 0.05$ y 0.075 . Asimismo, en las Tabla 4.24 se presentan los parámetros de red y los factores de confiabilidad que fueron obtenidos por el proceso de refinamiento de la estructura cristalina por el método de Rietveld y en la Tabla 4.25 se presentan las longitudes de enlace Cu(1) - O(4), Ba - O(4), Ba - O(3) y Ba-O(4) calculadas a partir de las posiciones atómicas obtenidas.

Los resultados de refinamiento de Rietveld para el intervalo de concentraciones de hierro estudiadas muestran que los átomos de Pr^{3+} sustituyen en un 20% a los átomos de itrio aproximadamente, de acuerdo a la estequiometría que se manejó. Por otra parte, en la Tabla 4.20 se muestran los resultados para el compuesto $(Y_{0.8}Pr_{0.2})Ba_2Cu_4O_8$ sin hierro, en la tabla 4.21 y 4.22 se muestran los resultados para $x = 0.025$ y $x = 0.05$ de

Tabla 4.21: Resultados del refinamiento de la estructura cristalina para el compuesto $(Y_{0.8}Pr_{0.2})Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$ con $x = 0.025$

Átomo	x	y	z	N
Cu(1)	0	0	0.2116(2)	1.980(2)
Fe(1)	0	0	0.2116(2)	0.014(2)
Cu(2)	0	0	0.0627(2)	1.986(4)
Ba	0.5	0.5	0.1350(1)	2.0
Y	0.5	0.5	0	0.855(2)
Pr	0.5	0.5	0	0.179(4)
O(1)	0	0.5	0.2156(8)	1.920(2)
O(2)	0.5	0	0.0552(8)	1.940(5)
O(3)	0	0.5	0.0510(8)	1.880(3)
O(4)	0	0	0.1380(1)	2.0
Contribución de la fase seudo "YBa ₂ Cu ₃ O ₆ "				
Cu(1)	0	0	0	0.883(3)
Fe(1)	0	0	0	0.006(2)
Cu(2)	0	0	0.3535(3)	2.0
Fe(2)	0	0	0.3535(3)	0.002(5)
Ba	0.5	0.5	0.1828(1)	2.0
Y	0.5	0.5	0.5	1.0
O(1)	0	0.5	0	2.0
O(2)	0.5	0	0.3106(1)	2.0
O(3)	0	0.5	0.1315(2)	2.0

Tabla 4.22: Resultados del refinamiento de la estructura cristalina para el compuesto $(Y_{0.8}Pr_{0.2})Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$ con $x = 0.05$

Átomo	x	y	z	N
Cu(1)	0	0	0.2119(3)	1.959(9)
Fe(1)	0	0	0.2119(3)	0.030(7)
Cu(2)	0	0	0.0623(3)	1.980(7)
Ba	0.5	0.5	0.1348(1)	2.0
Y	0.5	0.5	0	0.820(2)
Pr	0.5	0.5	0	0.191(3)
O(1)	0	0.5	0.2171(1)	1.880(4)
O(2)	0.5	0	0.0548(2)	2.0
O(3)	0	0.5	0.0514(1)	1.860(3)
O(4)	0	0	0.1385(9)	2.0
Contribución de la fase seudo "YBa ₂ Cu ₃ O ₆ "				
Cu(1)	0	0	0	0.883(2)
Fe(1)	0	0	0	0.010(1)
Cu(2)	0	0	0.3393(3)	1.832(4)
Fe(2)	0	0	0.3393(3)	0.001(1)
Ba	0.5	0.5	0.1910(1)	2.0
Y	0.5	0.5	0.5	1.0
O(1)	0	0.5	0	2.0
O(2)	0	0.5	0.3268(2)	2.0
O(3)	0	0	0.2627(1)	2.0

Tabla 4.23: Resultados del refinamiento de la estructura cristalina para el compuesto $(Y_{0.8}Pr_{0.2})Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$ con $x = 0.075$

Átomo	x	y	z	N
Cu(1)	0	0	0.2121(3)	1.880(9)
Fe(1)	0	0	0.2121(3)	0.051(7)
Cu(2)	0	0	0.0617(3)	1.965(7)
Ba	0.5	0.5	0.1347(1)	2.0
Y	0.5	0.5	0	0.779(2)
Pr	0.5	0.5	0	0.191(3)
O(1)	0	0.5	0.2172(1)	1.840(3)
O(2)	0.5	0	0.0575(2)	2.0
O(3)	0	0.5	0.0515(2)	1.801(3)
O(4)	0	0	0.1391(1)	2.0
O(5)	0.5	0	0.2106(3)	0.045(4)
Contribución de la fase sendo "YBa ₂ Cu ₃ O ₆ "				
Cu(1)	0	0	0	0.916(2)
Fe(1)	0	0	0	0.029(1)
Cu(2)	0	0	0.3620(3)	1.765(1)
Fe(2)	0	0	0.3620(3)	0.002(1)
Ba	0.5	0.5	0.1828(1)	2.0
Y	0.5	0.5	0.5	1.0
O(1)	0	0.5	0	2.0
O(2)	0	0.5	0.2735(9)	2.0
O(3)	0	0	0.3563(1)	2.0

Tabla 4.24: Parámetros de red y factores de confiabilidad para el sistema $(Y_{0.8}Pr_{0.2})Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$

Concentración de hierro (x)	x = 0.0	x = 0.025	x = 0.05	x = 0.075
a(Å)	3.8493(1)	3.8491(1)	3.8496(1)	3.8484(3)
b(Å)	3.8777(1)	3.8790(1)	3.8798(1)	3.8779(1)
c(Å)	27.236(1)	27.223(1)	27.211(8)	27.196(1)
B_{over} (Å ²)	0.005	0.52	0.12	0.35
S(%)	1.49	1.36	1.36	1.35
R_{WP} (%)	6.64	6.0	5.8	5.8
R_E (%)	4.45	4.37	4.4	4.3

Tabla 4.25: Variación de las longitudes de enlace Cu(1)-O(4), Ba-O(2), Ba-O(3), Ba-O(4) en función de la concentración de hierro para el sistema $(Y_{0.8}Pr_{0.2})Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$

Concentración	x = 0.0	x = 0.025	x = 0.05	x = 0.075
Cu(1)-O(4)	2.001(4)	2.004(4)	1.997(4)	1.985(4)
Ba-O(2)	2.941(3)	2.918(3)	2.920(3)	2.890(3)
Ba-O(3)	3.019(3)	2.991(3)	2.978(3)	2.941(3)
Ba-O(4)	2.7331(6)	2.7335(6)	2.7345(6)	2.7378(6)

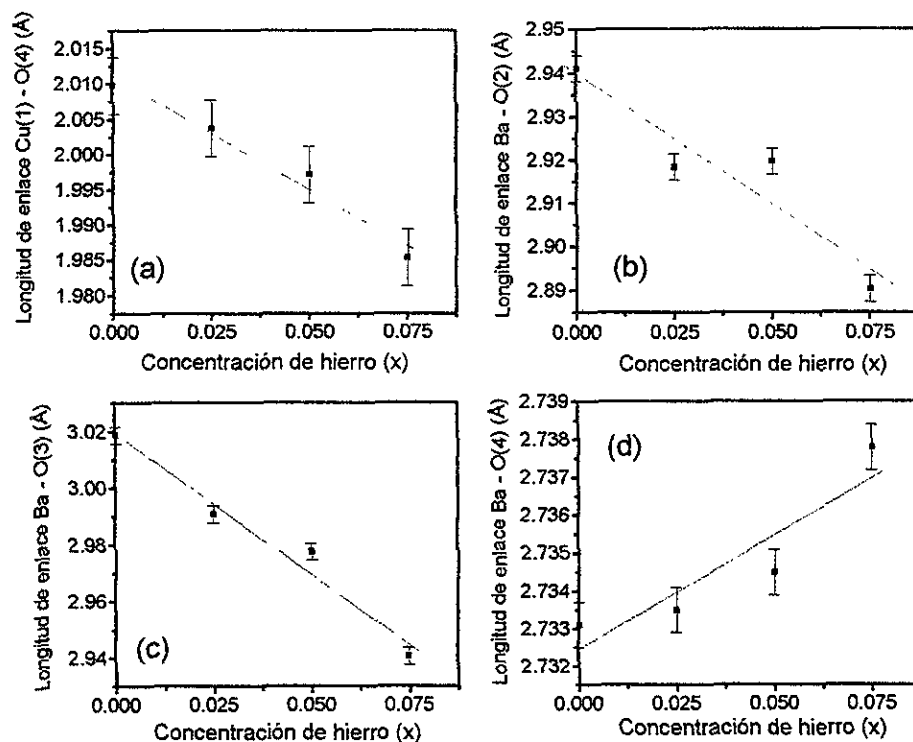


Figura 4.30: Variación de la longitudes de enlace a) Cu(1) - O(4), b) Ba - O(2), c) Ba-O(3) y d) Ba-O(4) en función de la concentración de hierro.

hierro, se observa que el hierro sustituye al cobre en los sitios de Cu(1) de la estructura $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ y parcialmente a los sitios de Cu(1) y Cu(2) de la estructura seudo " $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ " y en las Tabla 4.23 se observa que: a) el hierro sustituye al cobre en los sitios de Cu(1) de la estructura $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ y parcialmente a los sitios de Cu(1) y Cu(2) de la estructura seudo " $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ " y b) aparecen átomos de oxígeno llamados O(5) a lo largo de la dirección cristalográfica a . Comparando estos resultados con los obtenidos en los sistemas $\text{YBa}_2\text{Cu}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_8$ e $(\text{Y}_{0.9}\text{Ca}_{0.1})\text{Ba}_2\text{Cu}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_8$, se observa que en el sistema $(\text{Y}_{0.8}\text{Pr}_{0.2})\text{Ba}_2\text{Cu}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_8$ los átomos de oxígeno O(5) aparecen sólo para la mayor concentración de hierro estudiada ($x = 0.075$), mientras que en los sistemas

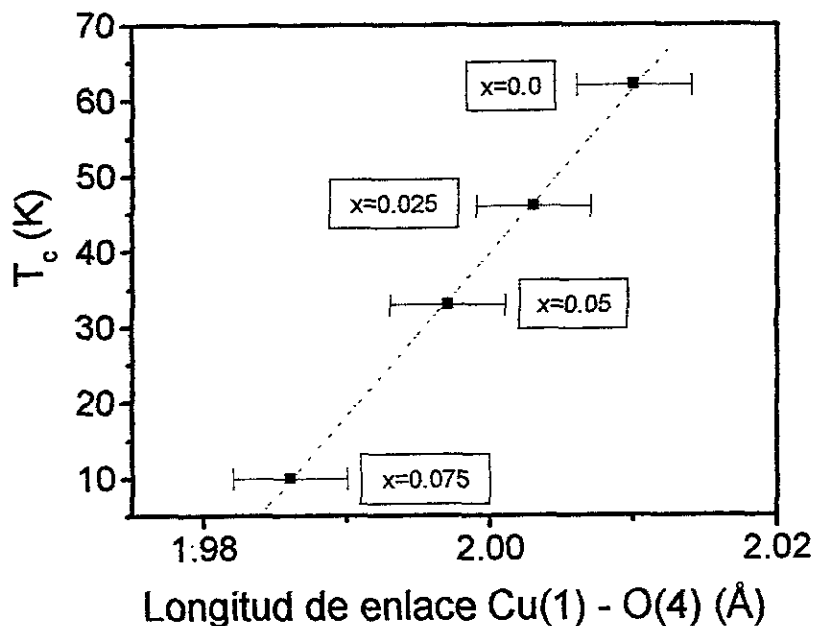


Figura 4.31: Variación de la T_c como función de la variación de la longitud de enlace Cu(1)-O(4).

$YBa_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$ e $(Y_{0.9}Ca_{0.1})Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$ aparecen a partir de $x = 0.05$. Por último, no se observan átomos de oxígeno O(6).

4.3.5 Localización de los sitios que ocupa el hierro en la estructura cristalina del compuesto $(Y_{0.8}Pr_{0.2})Ba_2Cu_4O_8$

De la misma manera en que se hizo la asignación de los sitios que el hierro ocupa en la estructura de los compuestos $YBa_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$ e $(Y_{0.9}Ca_{0.1})Ba_2Cu_4O_8$, se hará en el compuesto $(Y_{0.8}Pr_{0.2})Ba_2Cu_4O_8$ debido a que se observan los siguientes hechos experimentales :

1. Se observa la tendencia hacia la tetragonalidad con el incremento de la concentración de hierro.

2. *Mediciones de resistencia eléctrica en función de la temperatura muestran que el valor de la T_c disminuye con el incremento de la concentración de hierro.*
3. *Estudios de refinamiento de la estructura cristalina del sistema $(Y_{0.8}Pr_{0.2})Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$ por difracción de rayos X, muestran que para bajas concentraciones de hierro, éste sustituye al cobre en los sitios de Cu(1), atrayendo átomos de oxígeno extra, que son localizados en la dirección cristalográfica a.*
4. *Estudios de espectroscopia Mössbauer muestran que el espectro Mössbauer consiste de cuatro desdoblamientos cuadrupolares para $x = 0.025$, $x = 0.05$ y $x = 0.075$ de hierro.*

Como se observa, los hechos experimentales son esencialmente los mismos que se observaron en los sistemas $YBa_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$ e $(Y_{0.9}Ca_{0.1})Ba_2Cu_4O_8$, pero debido a la sustitución del 20% de Pr en los sitios de itrio, se presentaron ciertas diferencias en la manifestación de los hechos. Por ejemplo, la caída en el valor de la ortorrombicidad en el sistema $(Y_{0.8}Pr_{0.2})Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$ es más rápida que en el sistema $YBa_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$ pero más lenta que en el sistema $(Y_{0.9}Ca_{0.1})Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$, por otra parte, la disminución en el valor de T_c en el sistema $(Y_{0.8}Pr_{0.2})Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$ es más rápida que en los sistemas $YBa_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$ e $(Y_{0.9}Ca_{0.1})Ba_2Cu_4O_8$. Sin embargo, la asignación de los sitios que ocupa el hierro en la estructura del compuesto $(Y_{0.8}Pr_{0.2})Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$ corresponde a los cuatro dobletes cuadrupolares etiquetados como A, B, C y D que son observados en los sistemas $YBa_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$ e $(Y_{0.9}Ca_{0.1})Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$ a altas concentraciones de hierro ($x = 0.1$ y $x = 0.2$). Lo anterior pone de manifiesto de que el Pr fomenta aún más la sustitución de las dobles cadenas de $(Cu-O)_2$ por cadenas simples de Cu-O, hecho que se ve apoyado por la presencia de la fase seudo " $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ " en los espectros por difracción de rayos X.

Recordando, los dobletes cuadrupolares B y C observados a altas concentraciones de hierro (Tabla 4.19), se pueden asociar con los átomos de Fe^{3+} localizados en los sitios de Cu(1) de las cadenas simples que resultan de la desestabilización de las dobles cadenas.

Mientras que el doblete cuadripolar D con estado de oxidación Fe^{2+} ó Fe^{3+} puede ser asociado con los sitios de Cu(2) en los planos de Cu-O₂. Finalmente, la situación compatible con el valor del doblete cuadripolar 0.80 mm/s (etiquetado como A) es la de átomos de Fe en los sitios de Cu(1) en coordinación cinco, por lo que podemos sugerir que por cada átomo de Fe en los sitios de Cu(1) este atrae un átomo extra de oxígeno, llamado O(5), que se colocaría en la dirección del eje cristalográfico *a*, entre dos capas de dobles cadenas de (Cu-O)₂, ello podría explicar la tendencia a la tetragonalidad con el aumento de la concentración de hierro. En base a la información anterior podemos proponer que debido a la sustitución de hierro en las dobles cadenas de (Cu-O)₂, el contenido de oxígeno se incrementa.

En la Fig. 4.30 se observa que las longitudes de enlace Cu(1)-O(4), Ba-O(2) y Ba-O(3) disminuyen con el incremento de la concentración de hierro (de la misma manera que el parámetro de red *c*). Por otra parte, en la Fig. 4.31 se observa que el valor de la T_c disminuye sistemáticamente con la disminución de la longitud de enlace Cu(1) - O(4). Como lo veremos más adelante, la sustitución de Cu por Fe e Y por Pr en el compuesto $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$, es abatir más rápidamente el valor de la T_c que en los sistemas $\text{YBa}_2\text{Cu}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_8$ e $(\text{Y}_{0.9}\text{Ca}_{0.1})\text{Ba}_2\text{Cu}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_8$.

Para explicar la disminución del valor de la T_c en el sistema $(\text{Y}_{0.8}\text{Pr}_{0.2})\text{Ba}_2\text{Cu}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_8$ se observa que el átomo de oxígeno O(4) se desplaza hacia las dobles cadenas de (Cu-O)₂ mientras que el átomo de Ba se desplaza hacia los planos de Cu-O₂, éste debido a la disminución de las longitudes de enlace Ba-O(2) y Ba-O(3) con el incremento de hierro. Por otra parte, estudios de efecto Hall muestran que el número de huecos disminuye con el incremento de la concentración de hierro[29]. Considerando la idea de Tarascon *et al* [28] se puede proponer que el incremento en la concentración de hierro en las dobles cadenas de (Cu-O)₂ trae consigo un incremento en la población de huecos localizados en los planos de Cu-O₂ y por lo tanto una disminución en el valor de la T_c . Por otra parte, debido a que el efecto de Pr en el sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ es la de localizar huecos y romper pares[33, 34], entonces el número de huecos libres en los planos de Cu-O₂ disminuirá aún más. De esta

manera, es posible sugerir que debido a la contribución de los anteriores mecanismos se puede explicar porqué los valores de T_c del sistema $(Y_{0.8}Pr_{0.2})Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$ son menores a los observados en los sistemas $YBa_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$ e $(Y_{0.9}Ca_{0.1})Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$. En conclusión, se propone que el posible mecanismo que explica la disminución en el valor de la T_c del sistema $(Y_{0.8}Pr_{0.2})Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$ puede ser la localización de huecos.

4.4 Referencias

1. A. Sequeira, H. Rajagopal, I. K. Gopalakrishnan, J. V. Yakmi , R. M. Yyer. *Journal of Superconductivity*, **6** (1993).
2. K. Gopalakrishnan, J. V. Yakmi, H. Rajagopal, A. Sequeira , R. M. Yyer. *Physica C* **182** (1991) 67.
3. S. Adachi, N. Watanabe, N. Seiji, N. Koshizuka , H. Yamauchi. *Physica C* **207** (1993) 127.
4. Z. Guo, N. Yamada, K. I. Gondaira, T. Iri , K. Kohn. *Physica C* **220** (1994) 41.
5. I. Felner, I. Novik, B. Brosh, D. Hechel , E.R. Bauminger, *Phys. Rev. B* **43** (1991) 8737.
6. I. Felner , B. Brosh, *Phys. Rev. B* **43** (1991) 10364.
7. R. Lal, V.P.S. Awana, S.P.Pandey, V.S. Yadav, D. Varandani, V. Narlikar, A. Chhikara, E. Gmelin, *Phys. Rev. B* **51** (1995) 539.
8. A. A. Abrikosov , L. P. Gor'kov *Sov. Phys. JETP* **12** (1961) 1243; *Zh. Eksp. Teor. Fiz* **39** (1969) 1781.
9. Tesis de Licenciatura para obtener el grado de Físico, R. Escamilla. 1990 México.
10. Y. Maeno, M. Kato, Y. Aoki , T. Fujita, *Jpn. J. App. Phys.* **26** (1987) L1982.
11. E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida , K. Kato, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26** (1987) L2087.
12. Z. Hiroi, M. Takano, Y. Takeda, R. Kanno , Y. Bando, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** , (1988) L580.
13. M. Balagurov, G. M. Mironova, A. Pajaczłowska , H. Szymczak. *Physica C* **158** (1989) 265.

14. Youwen Xu, M. Suenaga, J. Tafto, R. L. Sabatini , A. R. Moodenbaugh. *Phys. Rev. B* **39** (1989) 6667.
15. I. Felner, I. Nowik, B. Brosh, D. Hechel , E. R. Bauminger. *Phys.Rev. B.* **43** (1991) 8737.
16. I. Felner, B. Brosh, *Phys. Rev. B* **43** (1991) 10364.
17. I. Natali Sora, Q.Huang, J.W. Lynn, N. Rosov, P. Karen, A. Kjekshus, V.L. Karen, A.D. Mighell , A. Santoro. *Phys Rev B* **49** (1994) 3465.
18. B. D. Dunlap, J.D. Jorgensen, C. Segre, A. E. Dwight, J.L. Matykiewicz, H. Lee, .W. Peng , C. W. Kimball. *Physica C* **158** (1989) 397.
19. P. Boolchand, S. Pradhan, Y. Wu, M. Abdelgadir, W. Huff, D. Farrell, R. Coussement , D. McDaniel, *Phys. Rev. B* **45** (1992) 921.
20. H. J. Bornemann, D. E. Morris, M. A. Chuevanov , V. M. Chelepanov. *Physica C* **199** (1992) 130.
21. K. Yanagisawa, Y.Matsui, Y. Kodama, Y. Yamada , T. Matsumoto, *Physica C* **183** (1991) 197
22. K. Yanagisawa, Y.Matsui, Y. Kodama, Y. Yamada , T. Matsumoto *Physica C* **191** (1992) 32.
23. J. D. Jorgensen, B. W. Veal, W.K. Kwok, G. W. Crabtree, A. Umezawa, L. J. Nowicki , A. P. Paulikas. *Phys.Rev. B* **36** (1988) 5731.
24. W.K. Kwok, G. W. Crabtree, A. Umezawa, B. W. Veal, J. D. Jorgensen, S. K. Malik, L. J. Nowicki, A. P. Paulikas, L. Nuñez, *Phys.Rev. B* **37** (1988) 106.
25. P. F. Miceli, J. M. Tarascon, L. H. Greene , P. Barboux, F. J. Rotella , J. D. Jorgensen. *Phys. Rev. B* **37** (1988) 5932.

26. J. Clayhold, S. Hagen, Z. Z. Wang, N. P. Ong, J. M. Tarascon, P. Barbour. *Phys Rev B.* **39** (1989) 777
27. Y. Tokura, J. B. Torrance, T. C. Huang, A. L. Nazzal. *Phys. Rev. B.* **38** (1988) 7156.
28. J. M. Tarascon , B.G. Bagley. in *Chemistry of Superconductors Materials*, New Jersey, U.S.A. 1992 (Noyes Publications), p. 310.
29. M. Kakihana, S. G. Eriksson, L. Börjesson, L. G. Johansson, C. Ström, M. Käll. *Phys. Rev. B.* **47** (1993) 5359.
30. H. F. Poulsen, N. H. Andersen, J. V. Andersen, H. Bohr, O. G. Mouritzen. *Nature*, **349** (1991); *Phys. Rev. Lett.* **66** (1991) 465.
31. Y. Matsui, F. Izumi, K. Yanagisawa, Y. Yamada, T. Matsumoto, Y. Kodama. *Physica C* **185 - 189** (1991) 533.
32. T. Miyatake, S. Gotoh, N. Koshizuka , S. Tanaka. *Nature* **341** (1989) 41.
33. M. W. Shafer, T. Penney. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **27** (1990) 191.
34. Y. Yamada, S. Hori, N. Yamada, Z. Guo, Y. Kodama, K. Kawamoto, U. Mizutani, I. Hirabayashi. *Physica C* **231** (1994) 131.
35. Z. Guo, N. Yamada, K. I. Gondaira, T. Iri , K. Kohn. *Physica C* **220** (1994) 41.

Capítulo 5

Conclusiones

En este trabajo se presentó un estudio de la correlación entre la temperatura crítica (T_c) y las sustituciones catiónicas en los sitios de itrio y cobre del compuesto superconductor $YBa_2Cu_4O_8$; en particular, de cobre por hierro y del 10% de calcio por itrio y del 20% de praseodimio por itrio.

Uno de los logros de este trabajo fue la síntesis de los sistemas $YBa_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$, $(Y_{0.9}Ca_{0.1})Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$ e $(Y_{0.8}Pr_{0.2})Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$, a presión atmosférica, por medio de la combinación de la técnica de nitratos y la ayuda de un catalizador (nitrato de sodio). Dichos compuestos (a excepción del $YBa_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$) no habían sido sintetizados hasta ahora, ni a presión atmosférica ni a altas presiones de oxígeno.

A partir del análisis de nuestros sistemas $YBa_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$, $(Y_{0.9}Ca_{0.1})Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$ e $(Y_{0.8}Pr_{0.2})Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$ por mediciones de resistencia eléctrica en función de la temperatura, se tiene que el valor de la T_c disminuye con el aumento en la concentración de hierro y la razón de disminución del valor de la T_c en función de la concentración de hierro es más rápida en estos sistemas que en el sistema $YBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_{7-\delta}$. Se propone que para bajas concentraciones de hierro, éste está ocupando parcialmente los sitios de Cu(1) en los sistemas $YBa_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$ e $(Y_{0.9}Ca_{0.1})Ba_2Cu_{4-x}Fe_xO_8$ y que para altas concentraciones de hierro ocupa, además, parcialmente los sitios Cu(1) y Cu(2) de la fase

seudo "YBa₂Cu₃O_{7-δ}". En el sistema (Y_{0.8}Pr_{0.2})Ba₂Cu_{4-x}Fe_xO₈ se propone que para bajas concentraciones de hierro, éste está sustituyendo parcialmente a los sitios de Cu(1) de la estructura YBa₂Cu₄O₈ y los sitios Cu(1) y Cu(2) de la fase pseudo "YBa₂Cu₃O_{7-δ}". Estas propuestas están basadas en lo observado por difracción de rayos X en los sistemas estudiados. Para bajas concentraciones de hierro, los picos de los difractogramas de los sistemas YBa₂Cu_{4-x}Fe_xO₈ e (Y_{0.9}Ca_{0.1})Ba₂Cu_{4-x}Fe_xO₈ son indexados a la estructura YBa₂Cu₄O₈, mientras que para altas concentraciones de hierro se observa la presencia de las fases pseudo "Y₂Ba₄Cu₇O_{15-δ}" e "YBa₂Cu₃O_{7-δ}". En cambio, en el sistema (Y_{0.8}Pr_{0.2})Ba₂Cu_{4-x}Fe_xO₈ se manifiesta la presencia de la fase pseudo "YBa₂Cu₃O_{7-δ}" desde bajas concentraciones de hierro.

Para explicar la disminución del valor de la T_c en los sistemas YBa₂Cu_{4-x}Fe_xO₈, (Y_{0.9}Ca_{0.1})Ba₂Cu_{4-x}Fe_xO₈ e (Y_{0.8}Pr_{0.2})Ba₂Cu_{4-x}Fe_xO₈ con el aumento de la concentración de hierro primero consideramos el modelo de Abrikosov -Gorkov. A partir de resultados de mediciones de R vs. T y la propuesta de una concentración crítica (x_{cr}) para la cual la superconductividad se elimina según el modelo Abrikosov-Gorkov, se observa que para concentraciones mayores a la concentración crítica se sigue observando superconductividad en los sistemas superconductores YBa₂Cu_{4-x}Fe_xO₈, (Y_{0.9}Ca_{0.1})Ba₂Cu_{4-x}Fe_xO₈ e (Y_{0.8}Pr_{0.2})Ba₂Cu_{4-x}Fe_xO₈. Lo anterior sugiere que la disminución en el valor de la T_c de estos sistemas no puede ser explicada por efectos de rompimiento de pares, deben de existir otros efectos que traten de explicar la disminución de la T_c, por ejemplo, la disminución de huecos.

Nuestros resultados de espectroscopía Mössbauer muestran que los espectros Mössbauer de los sistemas YBa₂Cu_{4-x}Fe_xO₈ e (Y_{0.9}Ca_{0.1})Ba₂Cu_{4-x}Fe_xO₈ cambian de uno a cuatro desdoblamientos cuadrupolares con el aumento de la concentración de hierro, los cuales corresponden a los sitios de cobre en las dobles cadenas (Cu-O)₂, cadenas simples Cu-O y planos de cobre Cu-O₂. En el sistema (Y_{0.8}Pr_{0.2})Ba₂Cu_{4-x}Fe_xO₈ se observa que desde la mínima concentración de Fe estudiada, los espectros Mössbauer están constituidos por cuatro desdoblamientos cuadrupolares los cuales son esencialmente los mismos

que se observan en los sistemas $\text{YBa}_2\text{Cu}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_8$ e $(\text{Y}_{0.9}\text{Ca}_{0.1})\text{Ba}_2\text{Cu}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_8$ para altas concentraciones de hierro. Esto sugiere que la sustitución de Y^{3+} por Pr^{3+} influye en el fomento de la sustitución de las dobles cadenas de $(\text{Cu-O})_2$ por cadenas simples de Cu-O ; de hecho, ésto se ve apoyado por la presencia de la fase seudo “ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ” en los espectros de difracción de rayos X desde bajas concentraciones de hierro.

Los resultados obtenidos por refinamiento de la estructura cristalina por el método de Rietveld en los sistemas superconductores $\text{YBa}_2\text{Cu}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_8$, $(\text{Y}_{0.9}\text{Ca}_{0.1})\text{Ba}_2\text{Cu}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_8$ e $(\text{Y}_{0.8}\text{Pr}_{0.2})\text{Ba}_2\text{Cu}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_8$ indican que desde bajas concentraciones de hierro, los átomos de hierro ocupan los sitios de $\text{Cu}(1)$ y, debido a su valencia $3+$, atrae átomos de oxígeno extra llamados $\text{O}(5)$ que se colocan entre dos planos adyacentes de dobles cadenas a lo largo del eje cristalográfico a . Con base en lo anterior, podemos proponer que debido a la sustitución de hierro en las dobles cadenas de $(\text{Cu-O})_2$, el orden en las dobles cadenas de $(\text{Cu-O})_2$ se ve perturbado, comportamiento que se refleja en la disminución de la ortorrombicidad con el incremento de la concentración de hierro. De hecho, este desorden se ve favorecido por la valencia $3+$ del hierro que permite que los sitios de oxígeno $\text{O}(5)$ comiencen a ser ocupados. Como consecuencia de la ocupación de los sitios de $\text{O}(5)$ se observa un incremento en el contenido de oxígeno.

Por otra parte, los desplazamientos de las posiciones atómicas del $\text{O}(4)$ hacia las dobles cadenas de $(\text{Cu-O})_2$ y del Ba hacia los planos de Cu-O_2 que registramos en los sistemas superconductores $\text{YBa}_2\text{Cu}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_8$, $(\text{Y}_{0.9}\text{Ca}_{0.1})\text{Ba}_2\text{Cu}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_8$ e $(\text{Y}_{0.8}\text{Pr}_{0.2})\text{Ba}_2\text{Cu}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_8$ a través de los cambios en la longitud de enlace $\text{Cu}(1)\text{-O}(4)$ y $\text{Ba-O}(2)$, $\text{Ba-O}(3)$ en función de la concentración de hierro, se pueden considerar como una manifestación del balance de carga entre los planos de Cu-O_2 y las dobles cadenas de $(\text{Cu-O})_2$ que influye en el valor de la T_c . Al respecto, Tarascon *et al.* [28] sugieren que el desplazamiento del Ba hacia los planos de Cu-O_2 trae consigo una localización de huecos en los planos de Cu-O_2 , debido a que conforme el ion Ba comienza a desplazarse hacia los planos de Cu-O_2 , éste comienza a compartir electrones con los planos de Cu-O_2 . Dicha conclusión es apoyada por estudios de efecto Hall en esos compuestos, cuyos resultados

indican una disminución en el número de huecos del sistema [29].

Por lo anterior, sugerimos que en el sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_8$ el valor de la T_c disminuye por la sustitución de hierro en las dobles cadenas de $(\text{Cu-O})_2$ debido a la localización de huecos en los planos de Cu-O_2 , mientras que en el sistema $(\text{Y}_{0.9}\text{Ca}_{0.1})\text{Ba}_2\text{Cu}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_8$ la localización inicial de huecos en los planos de Cu-O_2 , debido a la sustitución de hierro, es compensada por los huecos producidos por la sustitución del 10% de Ca en los sitios de Y, lo que trae como consecuencia que el valor de la T_c aumente ligeramente; de esta manera, se puede explicar porqué los valores de T_c del sistema $(\text{Y}_{0.9}\text{Ca}_{0.1})\text{Ba}_2\text{Cu}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_8$ son ligeramente mayores a los del sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_8$. En esta misma línea, debido a que el efecto de Pr en el sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ es la de localizar huecos y romper pares, entonces se sugiere que el número de huecos libres en los planos de Cu-O_2 disminuya aún más debido a la contribución de hierro y Pr simultáneamente. De esta manera se puede explicar porqué los valores de T_c del sistema $(\text{Y}_{0.8}\text{Pr}_{0.2})\text{Ba}_2\text{Cu}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_8$ son menores que los observados en $\text{YBa}_2\text{Cu}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_8$ e $(\text{Y}_{0.9}\text{Ca}_{0.1})\text{Ba}_2\text{Cu}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_8$.

Con base en la anterior información se determinó que la disminución en el valor de la T_c está correlacionado con la disminución en la longitud de enlace $\text{Cu}(1)\text{-O}(4)$. Este hecho permite concluir que el mecanismo de transferencia de carga en el sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ es afectado por la sustitución de elementos de transición trivalentes en los sitios de $\text{Cu}(1)$ en forma similar a la observada en el compuesto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

Apéndice

Antecedentes matemáticos

El algoritmo de Newton - Raphson está dado por:

$$R = \sum_i^N w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (1)$$

donde y_i es la intensidad observada del i -ésimo paso del rastreo, y_{ci} es la intensidad calculada para el i -ésimo paso y $w_i = \frac{1}{y_i}$ es el factor de peso. Las cuentas calculadas y_{ci} son determinadas por la suma de las contribuciones de las reflexiones vecinas de Bragg.

$$y_{ci} = \sum_{j,k} a_j w_i T_{oj} L_{jk} |F_{jk}|^2 \Phi(2\theta_i - 2\theta_k) P_{jk} + y_{ib} \quad (2)$$

donde i es el índice del dato, j el índice de la fase ($1 < j < 8$), k el índice de las reflexiones vecinas de Bragg y a el factor de escala. La razón de las intensidades para las dos longitudes de onda (si son usadas) es absorbida en el cálculo de F , en forma tal que sólo se requiere el factor de escala, T_o es el factor térmico de Debye - Waller total, que se define como:

$$T_o = \exp\left[-B\left(\frac{\text{sen}\Theta}{\lambda}\right)^2\right] \quad (3)$$

La definición de los otros factores de la Ec(2) son: L es el factor de Lorentz Polarización

- multiplicidad y esta dado por:

$$L = \left[\frac{(1 + CT HM \cos^2 2\Theta)}{\sin^2 \Theta \cos \Theta} \right] \text{multiplicidad} \quad (4)$$

F es el factor de estructura definido por:

$$F = \sum_m k_m f_m \exp[2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_m] \exp[-2\pi i \mathbf{h}^T \mathbf{B}_m \mathbf{h}] \quad (5)$$

donde m es el índice del átomo, k el factor de ocupación, f el factor de dispersión, \mathbf{h} el vector de los índices de Miller, el superíndice T denota la matriz traspuesta del vector, \mathbf{r} el vector de las coordenadas atómicas, \mathbf{B} es un tensor cuyos elementos son los factores anisotrópicos de temperatura β_{no} , que en el caso de la vibración térmica isotrópica degenera en un escalar B . En la Ec(2) P es la función de orientación preferencial, la cual corrige la textura de acuerdo a la siguiente relación:

$$P = G_2 + (1 - G_2) \exp(-G_1 \alpha^2) \quad (6)$$

donde α es el ángulo acotado entre el vector de dispersión y la dirección de orientación (p.e. dirección del eje de la fibra) especificada en la orientación preferencial, y por último en la Ec(2) y_b es la intensidad del fondo.

Forma de la curva del difractograma (perfil)

La forma del perfil se debe al instrumento (monocromador, colimación) y a los efectos de la muestra (tamaño de cristal y esfuerzos en la muestra).

En el programa *Rietquan v 2.3* se presenta un tipo de perfil llamado Pseudo-Voigt y se hace notar que la contribución de cada reflexión al difractograma calculado, se hace considerando el intervalo $2\theta \pm nH_k$, donde $2\theta_k$ es el centro de la posición del pico de Bragg. Al factor n , se le denomina *ancho de perfil* y usualmente vale 20 para un pico de tipo Pseudo-Voigt. Por otra parte, también se incluyen en el cálculo de las intensidades, para un paso de 2θ particular, las contribuciones de los picos cuyos centros están dentro del límite de nH_k o en los límites inferiores o superiores que definen las *regiones excluidas*

del cuerpo principal del difractograma. En la descripción de la función Pseudo Voigt se considera a H_k como el ancho total a media altura de la k - ésima reflexión de Bragg, cuyas siglas en inglés son (FWHM), que es una función refinable de θ de acuerdo a la siguiente función:

$$H_k^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \quad (7)$$

donde U , V y W son parámetros refinables. Por otra parte, la función Pseudo - Voigt está definida por la siguiente ecuación:

$$\eta L + (1 - \eta)G \quad (8)$$

donde L y G son los perfiles Lorentziano y Gaussiano y η el parámetro mezclado que puede ser refinado como una función lineal de 2θ , donde las variables refinables son \mathbf{na} y \mathbf{nb} de la siguiente forma:

$$\eta = \mathbf{na} + \mathbf{nb}2\theta \quad (9)$$