



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

“Estudio Cristaloquímico de nuevas Perovskitas  
LnBaCuO-2:4:2. donde Ln = Lu, Ho, Yb y Er”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

F I S I C O

P R E S E N T A :

Edgar Rangel Barrios

DIRECTORA DE TESIS Dra. Elizabeth Chavira Martínez



2005



m.350434



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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.



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Rangel Barrios  
Edgar

FECHA: 28/11/05

FIRMA: [Signature]

**ACT. MAURICIO AGUILAR GONZÁLEZ**  
Jefe de la División de Estudios Profesionales de la  
Facultad de Ciencias  
Presente

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo escrito:  
“Estudio Cristalquímico de nuevas Perovskitas  $\text{LnBaCuO}_{2:4:2}$ . donde  $\text{Ln} = \text{Lu}, \text{Ho}, \text{Yb}$  y  $\text{Er}$ .”

realizado por Edgar Rangel Barrios

con número de cuenta 093015608 , quien cubrió los créditos de la carrera de: Física

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

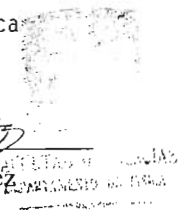
Atentamente

Director de Tesis Propietario	Dra. Elizabeth Chavira Martínez	<u>[Signature]</u>
Propietario	Dr. Jose Manuel Saniger Blesa	<u>[Signature]</u>
Propietario	Dr. Pedro Bosh Girat	<u>[Signature]</u>
Suplente	Dr. Lauro Bucio Galindo	<u>[Signature]</u>
Suplente	Dr. Heriberto Pfeiffer Perea	<u>[Signature]</u>

Consejo Departamental de Física

Alicia Zarzosa Pérez

M. en C. Alicia Zarzosa Pérez



A mi papá, que un que no se encuentra a mi lado pero me dio grandes lecciones de vida, y que la amistad es un tesoro que se debe siempre valorar. Por supuesto a ese ser que ha enfrentado lo difícil de la vida con una gran determinación, a ti mamá por enseñarme la forma de enfrentar los obstáculos con una gran entereza.

## **Agradecimientos**

A mi mamá Chela y mi hermana Mónica, por ser mi familia y siempre estar juntos en las buenas y en las malas.

A mi pequeña Perla, el ángel que esta siempre a mi lado, gracias mi amor eres el motivo por el cual despierto cada día, y poder conquistar lo que desee.

A mis mejores amigos y hermanos Miguel Angel Morales y Kermit Ortégón, gracias, son el reflejo de aquel tesoro que mi papá me enseñó.

A la Dra. Elizabeth Chavira Martínez, llegué al instituto en busca de un asesor de tesis y encontré a la mejor, gracias por todo su apoyo y enseñanzas.

A mis sinodales, Dr. José Manuel Saniger Blesa, al Dr. Pedro Bosch Giral, al Dr Lauro Bucio Galindo y al Dr. Heriberto Pfeiffer Perea. Gracias por el tiempo dedicado a esta tesis, y sus observaciones y consejos.

A la UNAM, por su grandeza y cobijo durante tanto tiempo.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales, por el apoyo de sus instalaciones para la elaboración de esta tesis.

A Carmen Vázquez, Leticia Baños, José Guzmán, por su apoyo y ayuda en la realización de los análisis, presentes en esta tesis.

Al proyecto PAPIT IN102203, por la beca otorgada para la elaboración de esta tesis.

## Índice

1. Introducción.	3
1.1. Estructuras perovskitas.	4
1.2. Superconductividad.	5
1.2.1. Fenómeno de superconducción.	5
1.3. Superconductores cerámicos.	11
2. Parte experimental.	13
2.1. Reacción en estado sólido.	13
2.1.1. Preparación de muestras.	16
2.1.1.1. Reactivos	20
2.2. Calibración de muflas.	32
2.3. Síntesis del material.	34
2.4. Sinterización del material.	35
3. Caracterización del material.	37
3.1. Análisis Térmico Diferencial (ATD).	37
3.1.1. Preparación de muestras para ATD.	39
3.2. Difracción de Rayos-X (DRX).	40
3.2.1. Preparación de muestras para DRX.	42
3.2.2. Determinación de los parámetros de red.	44
3.3. Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).	46
3.3.1. Preparación de muestras para MEB.	48
3.3.2. Análisis de composición con la dispersión de energía de rayos-x (DEX).	49
4. Resultados y conclusiones.	51
4.1. Discusión de los resultados.	51
4.1.1. Compuestos $Ln_2Ba_4Cu_2O_9$ ( $Ln = La, Sm, Ce, Gd, Nd, Eu, Dy$ ).	53

4.1.2. Compuestos $Ln_2Ba_4Cu_2O_9$ ( $Ln = Ho, Er, Yb, Lu$ ).	58
4.2. Conclusiones.	67
5. Apéndices.	68
5.1. Termogramas.	68
5.2. Difractogramas.	74
5.2.1. Compuestos $Ln_2Ba_4Cu_2O_9$ ( $Ln = La, Sm, Ce, Gd, Nd, Eu, Dy$ ).	74
5.2.2. Compuestos $Ln_2Ba_4Cu_2O_9$ ( $Ln = Ho, Er, Yb, Lu$ ) Primera etapa.	77
5.2.3. Compuestos $Ln_2Ba_4Cu_2O_9$ ( $Ln = Ho, Er, Yb, Lu$ ) Oxigenados.	79
5.2.4. Compuestos $Ln_2Ba_4Cu_2O_9$ ( $Ln = Ho, Er, Yb, Lu$ ) impureza 2:1:1.	81
5.2.5. Compuestos $Ln_2Ba_4Cu_2O_9$ ( $Ln = Ho, Yb, Lu$ ) Material sin oxigenar.	83
5.3. Micrografías.	85
5.4. DEX.	89
5.5. Resúmenes de Congresos.	91
6. Referencias.	93

# 1. Introducción.

En nuestro tiempo el avance en la investigación científica ha dado grandes pasos, dentro de estos avances ésta el descubrimiento y desarrollo de superconductores de alta temperatura. El poder tener un material superconductor a temperaturas que no representen una fuerte inversión, permitiría un gran desarrollo en la técnica y una pérdida insignificativa de las líneas de conducción eléctrica, pero debido a que un superconductor sólo presenta este estado a bajas temperaturas (temperaturas por debajo de  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), aún no es posible el tener superconductores en nuestra vida diaria debido a los costos. Para la mayoría de los materiales, los cuales son conductores normales, ante un flujo de corriente eléctrica, existe una resistencia al movimiento de los electrones a través del material. Es necesario aplicar un voltaje para mantener el seguimiento de la corriente, para reemplazar la energía disipada por la resistencia. El alambre de cobre ordinario en una casa es un buen conductor, con sólo poca resistencia; el filamento en un bulbo de luz tiene una alta resistencia, y genera tanto calor que se produce una iluminación. La electrónica está basada en componentes en los cuales los cambios en la resistencia están bajo el control de una entrada de voltaje; estos componentes están hechos de semiconductores. Un superconductor, en contraste, es un material que no posee resistencia.

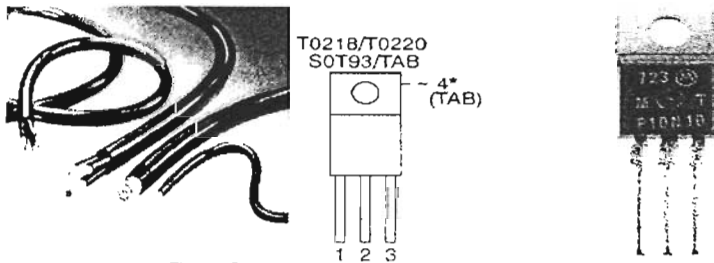


Fig. 1.1 Conductores y semiconductores eléctricos



Un gran número de metales, pero no todos, muestran resistencia eléctrica modesta a la temperatura de la habitación, pero se transforman en superconductores cuándo se refrigeran hasta llegar cerca del cero absoluto (Solís, 2001). Todos los superconductores cerámicos de alta temperatura a base de cobre, pertenecen a la familia de las perovskitas.

### 1.1 Estructuras perovskitas.

Excepto por algunos materiales la mayoría de los óxidos superconductores son cupratos: compuestos formados por planos de  $CuO_2$  (planos de cobre-oxígeno,  $Cu-O$ ) y una estructura llamada perovskita Fig. 1.2. Los planos de  $Cu-O$  son primordiales, ya que es sobre ellos donde se presenta la mayor capacidad de conducción. Las estructuras perovskitas poseen una importante característica en común: sus estructuras cristalinas son anisotrópicas; es decir, son diferentes a lo largo de los distintos planos, mostrando comportamientos bidimensionales, los cuales se manifiestan en propiedades como la conductividad y la superconductividad. La fórmula general para la estructura perovskita es:



donde A, es un ión alcalino, alcalinotérreo o tierra rara, que es nuestro caso, B, es una metal de transición y X son átomos de oxígeno, donde n es nueve. Cuando n es nueve, tenemos una triple perovskita. Para nuestro compuesto la fórmula de la perovskita tiene la siguiente forma:



Donde la ubicación de B se encuentra en los vértices del octaedro, A al centro y X, en los vértices del cubo.

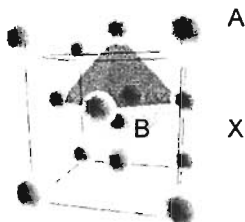


Fig. 1.2 Estructura Perovskita cúbica ideal.

## 1.2 Superconductividad

La historia de la superconductividad comienza en el año de 1911, cuando Kamerling Onnes descubre la superconductividad en el mercurio a una temperatura de 4.7 K, las temperaturas críticas  $T_c$ , gradualmente fueron aumentando, gracias al trabajo de gente como B. T. Matthias, J. K. Hulm, J. E. Kunzler, y T. H. Geballe. Finalmente en 1973, J. R. Gavaler observó que películas de  $Nb_3Ge$ , llegaron a ser superconductoras a una temperatura de 22.3 K, y ésta pronto fue elevada a una temperatura de 23.2 K, por L. R. Téstardi alterando levemente las condiciones de preparación de la película. A pesar de los grandes esfuerzos por elevar este límite más lejos, no fue sino hasta 1986 que J. G. Bednorz y K. A. Müller observaron que ciertas estructuras de óxidos de cobre, e itrio dopados con bario o estroncio, eran superconductoras a una temperatura de 38 K, por este descubrimiento, fue con lo que se inicio el trabajo de investigación de superconductores de altas temperaturas críticas, Bednorz y Müller recibieron el premio Nobel en el año de 1987.

### 1.2.1. Fenómeno de superconducción

Un material que es considerado superconductor, debe presentar dos diferentes propiedades:

1)

$$\text{Resistividad} = 0 \text{ para toda } T < T_c$$

Resistividad cero; i.e., conductividad infinita, esto se observa en un superconductor para cualquier temperatura por debajo de la temperatura crítica ( $T_c$ ) (Fig. 1.3), sin embargo, a una  $T$  por debajo de la  $T_c$ , hacemos pasar una densidad de corriente  $J_c$ , superior a un valor crítico, la superconductividad desaparece.

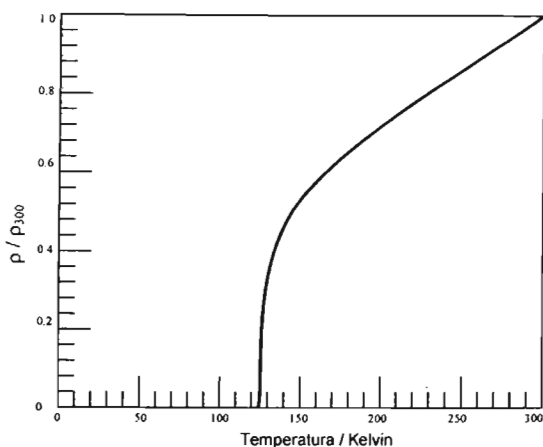


Fig. 1.3 Curva de un material superconductor, temperatura vs resistencia (Aguila, 1997.)

¿La resistencia de un superconductor es realmente cero? Una forma de demostrar esto es inducir una corriente en el material superconductor, alrededor de un anillo cerrado. Se han realizado experimentos en los cuales se ha introducido una corriente por más de 2 años sin tener un decaimiento considerable en ésta, esto implica que la resistencia de un superconductor es más pequeña de  $10^{-23} \Omega m$ , que es unos 18 órdenes de magnitud menor a la que presenta el cobre en la temperatura ambiente (Cyrot, 1992).

Aun en estos días se busca una teoría que determine el estado superconductor. Una de estas teorías es la de Condensación Bose-Einstein (CEB). Cuando enfiamos un metal, como el aluminio, por debajo de su temperatura crítica, el gas de repulsión de los electrones individuales que caracteriza al estado normal, se transforma en un diferente tipo de fluido; un fluido cuántico de electrones altamente correlacionados. Un electrón de conducción con un ímpetu y un giro dados, logra juntarse con un electrón con ímpetu y giro contrario. Estos pares de electrones son llamados **Pares de Cooper**.

La teoría para poder entender la superconductividad, ésta basada en la condensación Bose-Einstein de partículas tales como los pares de Cooper, cuyo comportamiento global es el de un gas de bosones que pueden condensarse no

tan sólo en 3D sino para todas las dimensiones mayores que 1D. La idea de considerar la superconductividad como una CBE es anterior a la misma teoría de Bardeen Cooper y Schrieffer (BCS) de 1957, que explica la superconductividad observada en materiales tales como los elementos y cuya temperatura crítica no es mayor a los 40 K, (-233.15 grados centígrados). Desde 1986, el panorama de la superconductividad cambió notoriamente ya que Bednorz y Müller descubrieron los materiales cerámicos con temperaturas críticas que pronto superaron la temperatura de licuación del nitrógeno, que es de 77 K; este hecho les valió el nombre de superconductores de alta temperatura crítica. Hasta la fecha la temperatura crítica más alta que ha sido medida es de 164 K en un cuprato con mercurio ( $HgBa_2Ca_2Cu_3O_8$ ), sujeto a presiones altas (Cyrot, 1992). Como la teoría BCS es incapaz de explicar la nueva superconductividad en altas temperaturas críticas, muchas nuevas teorías se han planteado sin que ninguna la explique completamente.

2) **No tiene una inducción magnética**  
 $B = 0$  dentro del superconductor

La inductancia magnética dentro del material superconductor es cero, cuando este tiene una temperatura por debajo de la temperatura crítica ( $T_c$ ), en un campo magnético débil externo. El flujo magnético es expelido desde el interior del superconductor (Fig. 1.4 ).

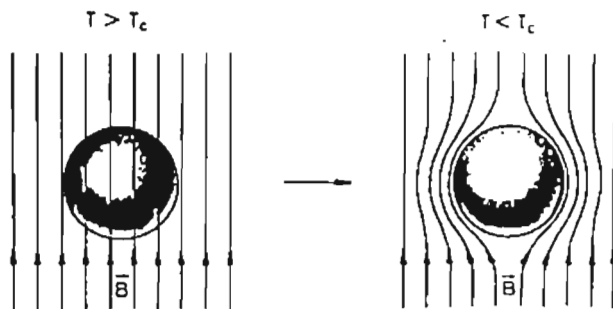


Fig. 1.4 Efecto Meissner-Ochsenfeld.

Este efecto es llamado, **Efecto Meissner-Ochsenfeld** (Fig. 1.5) debido a sus descubridores, y ésta es la última prueba practicada a un nuevo material (Cyrot, 1992).



Fig. 1.5 Un material superconductor sobre un imán.

Pero también se encontró que si un campo magnético se aplica a un superconductor y éste excede en un valor denominado *Campo Magnético Crítico* ( $H_c$ ), el estado superconductor se destruye.

Los materiales superconductores se clasifican de dos formas, los superconductores de tipo I y superconductores de tipo II.

Lo superconductores de tipo I, son aquellos que expelen por completo el flujo del campo magnético aplicado, antes de alcanzar el estado normal, es decir, mientras estén por debajo de su  $T_c$  Fig. 1.3.-1. También se le llama superconductores “suaves” o “puros”, ya que en su mayoría son metales con un alto grado de pureza.

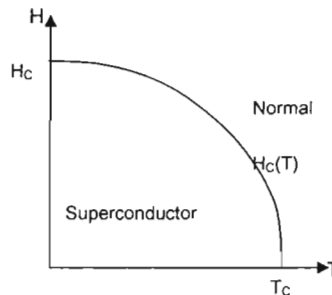


Fig. 1.3.-1. Transición entre los estados normal y superconductor para un material tipo I

Los superconductores de tipo II, al aplicarles un campo magnético externo, se encontró que la relación entre el campo magnético de inducción magnética **B** en el material y la intensidad del campo magnético **H**, esta representada por la gráfica de la Fig. 1.3.-2. En esta se representa dos comportamientos del campo **B** como función de **H**. La línea punteada representa la relación lineal entre **B** y **H**, que para un metal normal es  $B = \mu\mu_0 H$ , (en el vacío  $B = \mu_0 H$ ), mientras que la línea continua representa lo que sucede con un superconductor tipo II: Dentro del material el campo **B** es cero, si la intensidad de campo externo es menor que un valor  $H_{C1}$  (campo crítico inferior); a partir de este valor el campo **B** aumenta, aunque no en forma lineal, hasta llegar al valor  $H_{C2}$  (campo crítico superior) Fig.1.3.-3.

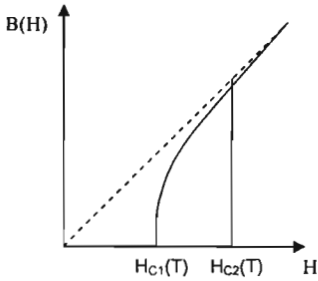


Fig.1.3-2 Para un metal normal  $B = \mu\mu_0 H$  (línea punteada), y un superconductor tipo II (línea continua)

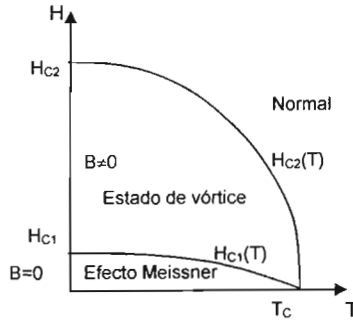


Fig. 1.3.-3. Transición entre los estados normal y superconductor para un material tipo I

La Fig. 1.3-4, es un diagrama de fases extendido, en el cual se incorpora  $J_c$ , en éste se puede apreciar la zona en la que el material es superconductor, por debajo de la superficie con límites en  $(J_c, H_c, T_c)$ .

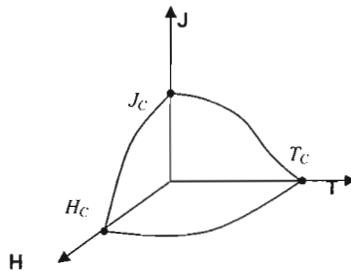


Fig. 1. 3-4 Diagrama de Fases de un material superconductor.

Una clasificación general para los materiales superconductores es: como un conductor perfecto, o como un superconductor. La Fig. 1.3-5 y 1.3-6 muestran las diferencias, que existen entre ambos materiales, en la Fig. 1.3-5 (a) se considera el material en temperatura ambiente y sin presencia de campo, Fig. 1.3-5 (b) el material se enfría por debajo de su temperatura crítica, Fig. 1.3-5 (c) se aplica un campo magnético externo  $C_{ha}$ ; como la densidad del flujo no puede cambiar, ésta sigue siendo cero dentro del material, aun después de aplicar el campo magnético externo, Fig. 1.3-5 (d) finalmente se hace cero el campo  $B_a$ , la situación dentro del material tampoco debe cambiar y el flujo no queda atrapado dentro de él. En la Fig. 1.3-5 (e) se le aplica al material un campo magnético  $B_a$ , a una temperatura mayor a su temperatura crítica, en ésta situación el campo penetra al material, en la Fig. 1.3-5 (f) llevamos al material a una temperatura por debajo de su  $T_C$ , en ésta etapa la densidad de flujo dentro del metal es  $\neq 0$ , en la Fig. 1.3-5 (g) finalmente hacemos cero el campo  $B_a$ , y la situación dentro del material no debe cambiar, quedando el flujo atrapado dentro del material (Aguila, 1997).

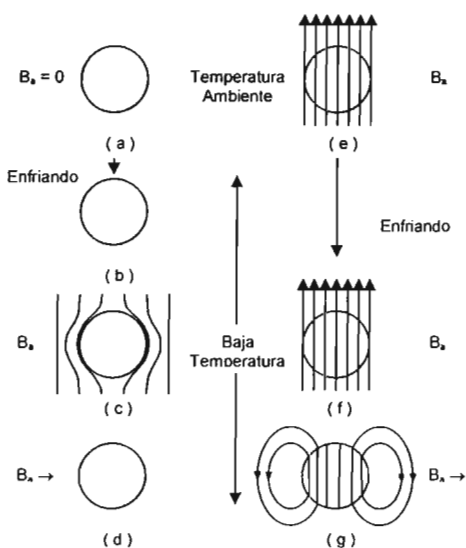


Fig. 1.3-5 Comportamiento de un conductor perfecto en presencia de un campo magnético externo ( $B_a \neq 0$ )

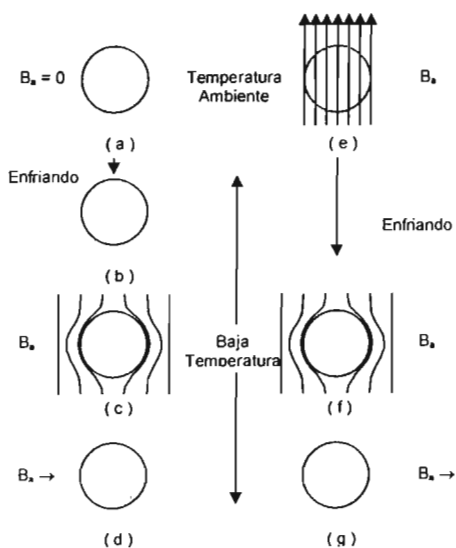


Fig. 1.3-6 Comportamiento de un material superconductor en presencia de un campo magnético

En los materiales superconductores se presenta una situación distinta, en la secuencia de la Fig. 1.3-6 (a) a la Fig. 1.3-6 (g), en el momento en el que el superconductor alcanza la temperatura de transición, el campo magnético será expulsado del material.

### 1.3. Superconductores cerámicos

La historia de la superconductividad a altas temperaturas como un campo distinto de la superconductividad ordinaria es muy breve. Este comenzó en 1986 cuando las noticias se esparcieron de que J. George Bednorz y Karl Müller del laboratorio de investigación de IBM en Zurich, Suiza, habían reportado la observación de la superconductividad en óxidos de cobre dopados con bario o estroncio a temperaturas de 38 K. Esto causó una gran excitación debido a que los 38 K están por arriba de los 30 K, de la superconductividad que se habían predicho cerca de 20 años antes. En marzo de 1987, en una reunión de la Sociedad de Física Americana se incluyó una sesión tratando con los nuevos descubrimientos en la superconductividad, en ésta reunión, el compuesto de óxido de bario cobre ( $Y_1Ba_2Cu_3O_7$ , o simplemente llamado YBCO para abreviar) tomó una posición central, debido a su alto valor de  $T_c = 92$  K. Subsecuentemente, la atención se enfocó en los óxidos de cobre, y antes de que el largo compuesto de bismuto llevara al descubrimiento de óxido de cobre-calcio con una  $T_c = 105$  K. Esto fue seguido por el descubrimiento de 1988 del óxido de cobre, calcio, bario, talio con una  $T_c = 125$  K. Casi cinco años pasaron antes de que los compuestos de mercurio aumentaran el récord de  $T_c$  a 133 K. Bajo una extrema aplicación de presión la  $T_c$  puede ser presionada hasta los 150 K (Sheahen, 1994).

Todos estos superconductores cerámicos a base de cobre, pertenecen a la familia de las perovskitas, es decir, están formados por cristales constituidos por el apilamiento en todas las direcciones del espacio, de octaedros que contienen en su centro un átomo metálico, el cobre, con átomos de oxígeno en los vértices y otro átomo metálico ocupando los espacios entre los octaedros.



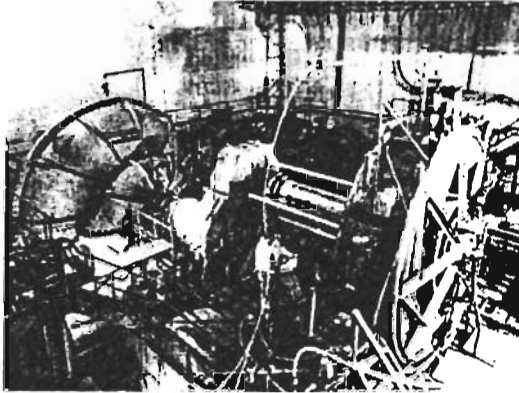


Fig. 1.4-1 El motor eléctrico Fawley. Un motor hecho con alambres superconductores. Se fabricó en la década de los setenta en Fawley, Inglaterra. Actualmente se utiliza como generador de energía.

Por todo lo anterior, se ha observado que la baja dimensionalidad en las estructuras cristalinas juega un papel muy importante para que se observe superconductividad [Domengés 1993], esta fue la motivación para este trabajo, en tratar de sintetizar nuevas estructuras cristalinas  $LnBaCuO_{2:4:2}$ ,  $Ln = La, Ce, Nd, Sm, Eu, Dy, Gd, Ho, Er, Yb, Lu$ , con baja dimensionalidad.

En la siguiente sección continuaremos con la explicación de la parte experimental que se llevó a cabo en este trabajo.

## 2. Parte experimental.

En este capítulo se describe el proceso experimental de reacción en estado sólido, utilizado para la síntesis del compuesto  $LnBaCuO_{2:4:2}$  ( $Ln = La, Ce, Nd, Sm, Eu, Dy, Gd, Ho, Er, Yb, Lu$ ), las características de los reactivos, así como las técnicas de calibración de las muflas utilizadas, para la obtención de la estructura.

### 2.1. Reacción en estado sólido.

Normalmente los sólidos no reaccionan a temperatura ambiente, para que la reacción se lleve a cabo es necesario llevarlos a altas temperaturas (entre 600 y 1500 °C). Esto muestra que existen dos factores de suma importancia, la termodinámica y la cinética de la reacción. Los factores termodinámicos determinan si es posible llevar a cabo la reacción, a partir de los cambios de energía libre involucrados. Los factores cinéticos nos permitirán observar la velocidad a la que se lleva a cabo la reacción. Los aspectos más importantes que se deben considerar para una reacción en estado sólido Fig. 2.1-1 son:

- Pureza de los materiales iniciales.
- Condiciones bajo las cuales se lleva a cabo la reacción.
- Reactividad de los materiales con el medio que los rodea.
- Mecanismos de reacción
- Velocidad de
- reacción.
- Temperatura de reacción.
- Tiempo de reacción.

El caso más simple para describir una reacción de estado sólido, se observa cuando dos sólidos A y B reaccionan para formar un producto, que puede estar constituido de una o más fases policristalinas ( $A_mB_n$ ) es decir:



Las condiciones experimentales dadas, la dependencia de la cinética en la preparación de las muestras así como los métodos de la iniciación, son típicos para las reacciones en estado sólido. La investigación cinética en procesos en la fase sólida es de gran interés teórico y práctico a pesar de los muchos factores que previenen el análisis de datos experimentales. Es esta investigación la que proporciona la posibilidad única de estimar las características físicas de la estructura.

Las regularidades cinéticas observadas se han asociado a no-homogeneidad estructural, a la estabilización de radicales libres en los pares para diversas distancias, a una concentración local creciente de radicales en defectos estructurales, al mecanismo de cadena-calor de la recombinación, y al modelo libre del volumen (Sheahan, 1994).

Así para caracterizar la termodinámica en reacciones de estado sólido, uno necesita determinar lo siguiente:

- a) La entalpía, la entropía, y los cambios de volumen para las reacciones que implican compuestos puros estequiométricos.
- b) las actividades termodinámicas en fases de la composición variable.

En general todos estos parámetros, serán funciones de la temperatura y de la presión.

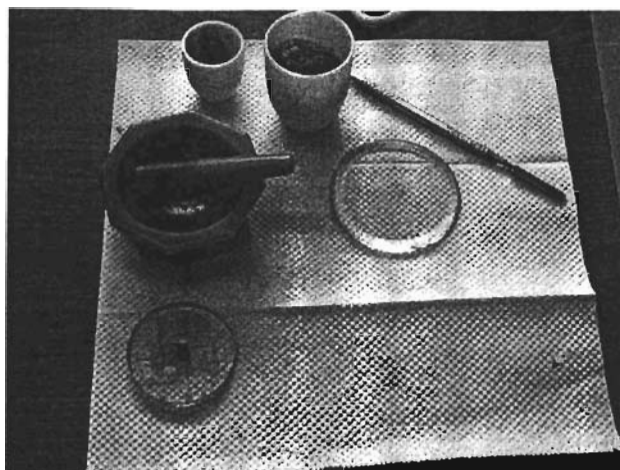


Fig. 2.1.-1 Preparación de muestras en mortero de ágata

A continuación describiremos la forma de preparación de reacción en estado sólido y las características de cada uno de los elementos que intervienen en el compuesto  $LnBaCuO$  2:4:2 donde  $Ln = La, Ce, Nd, Sm, Eu, Dy, Gd, Ho, Er, Yb, Lu$ .

### 2.1.1. Preparación de muestras.

La preparación de muestras para la obtención del compuesto  $LnBaCuO$  2:4:2 ( $Ln = La, Ce, Nd, Sm, Eu, Dy, Gd, Ho, Er, Yb, Lu$ ), se realizó en una proporción estequiométrica (Tabla 1), tomando como masa final de la muestra 2 g. Los reactivos utilizados son óxido de Holmio ( $Ho_2O_3$ ) carbonato de bario ( $BaCO_3$ ) y óxido de cobre ( $2CuO$ ) para la muestra 1, cambiando solo los reactivos para la familia de los lantánidos ( $La_2O_3, Ho_2O_3, Gd_2O_3, CeO_2, Nd_2O_2, Sm_2O_3, Eu_2O_3, Dy_2O_3, Er_2O_3, Yb_2O_3, Lu_2O_3$ ), en cada una de las muestras. Debido a que el carbonato de bario es una óxisal, antes de pesarla se sometió a una temperatura de 180 °C, en una estufa durante 15 min para eliminar la humedad presente en el reactivo.

Después de pesados en una balanza analítica Denver Instrument Company ( $\pm 0.004$ ), Fig. 2.1.1.-1 cada uno de los reactivos se mezcló en un mortero de ágata, material muy resistente, no poroso y que además no reacciona con la muestra. Para tener una buena homogenización en la muestra, se utiliza un líquido volátil orgánico, en este caso acetona con una pureza del 99.9% (J. T. BAKER), obteniendo la total evaporación de éste después de 10 ó 15 min, dando como resultado de este proceso una pasta, que se almacenó dentro de un desecador para evitar su hidratación.

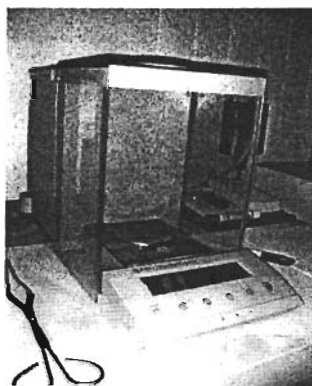


Fig. 2.1.1.-1 Balanza analítica Denver Instrument Company.

Muestra 1			
Material	Masa g	Laboratorio	Pureza (%)
4BaCO <sub>3</sub>	1,1856	STREM CHEMICALS	99
2CuO	0,2411	ALDRICH	99.99
Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5733	CERAC	99.9
Muestra 2			
Material	Masa (g)	Laboratorio	Pureza (%)
4BaCO <sub>3</sub>	1,1814	STREM CHEMICALS	99
2CuO	0,2403	ALDRICH	99.99
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5784	CERAC	99.9
Muestra 3			
Material	Masa (g)	Laboratorio	Pureza (%)
4BaCO <sub>3</sub>	1,1711	STREM CHEMICALS	99
2CuO	0,2382	ALDRICH	99.99
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5907	CERAC	99.9
Muestra 4			
Material	Masa (g)	Laboratorio	Pureza (%)
4BaCO <sub>3</sub>	1,1678	STREM CHEMICALS	99
2CuO	0,2375	ALDRICH	99.99
Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5947	CERAC	99.9

Muestra 5			
Material	Masa (g)	Laboratorio	Pureza (%)
4BaCO <sub>3</sub>	1.4048	STREM CHEMICALS	99
2CuO	0.2857	ALDRICH	99.99
CeO <sub>2</sub>	0.3095	CERAC	99.9
Muestra 6			
Material	Masa (g)	Laboratorio	Pureza (%)
4BaCO <sub>3</sub>	1.2343	STREM CHEMICALS	99
2CuO	0.2510	ALDRICH	99.99
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5147	CERAC	99.9
Muestra 7			
Material	Masa (g)	Laboratorio	Pureza (%)
4BaCO <sub>3</sub>	1.1995	STREM CHEMICALS	99
2CuO	0.2440	ALDRICH	99.99
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5565	CERAC	99.9
Muestra 8			
Material	Masa (g)	Laboratorio	Pureza (%)
4BaCO <sub>3</sub>	1.2240	STREM CHEMICALS	99
2CuO	0.2489	ALDRICH	99.99
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5271	CERAC	99.9

Muestra 9			
Material	Masa en (g)	Laboratorio	Pureza (%)
4BaCO <sub>3</sub>	1.2123	STREM CHEMICALS	99%
2CuO	0.2465	ALDRICH	99.99%
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5412	CERAC	99.9%
Muestra 10			
Material	Masa en (g)	Laboratorio	Pureza (%)
4BaCO <sub>3</sub>	1.2094	STREM CHEMICALS	99%
2CuO	0.2460	ALDRICH	99.99%
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5447	CERAC	99.9%
Muestra 11			
Material	Masa en (g)	Laboratorio	Pureza (%)
4BaCO <sub>3</sub>	1.1899	STREM CHEMICALS	99%
2CuO	0.2420	ALDRICH	99.99%
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5680	CERAC	99.9%

En la siguiente sección continuaremos con la parte experimental para la obtención del compuesto  $LnBaCuO$  2:4:2, donde  $Ln = La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Yb, Lu$ , describiendo las características principales de los elementos que forman nuestra estructura.



### 2.1.1.1. Reactivos.

En esta sección observaremos algunas de las características principales de las materias primas que conforman nuestra estructura, destacando los cuatro materiales de estudio en los que se destaca la presencia del  $LnBaCuO_{2:4:2}$  ( $Ln = Ho, Er, Yb, Lu$ ).

#### **Bario Ba**

Los radios atómicos pertenecientes a los elementos del grupo al cual pertenece el Bario (grupo IIA), son menores a los del grupo adyacente (I A), debido al aumento de la carga nuclear; el número de electrones ligantes en los metales es el doble, en consecuencia los metales poseen puntos de fusión y ebullición mas elevados y también mayor densidad.

Todos los elementos de este grupo son metales fuertemente electropositivos, como lo demuestra su gran reactividad química, sus potenciales de ionización, sus potenciales tipo electrodo y, el caso de los más pesados como el Bario, la naturaleza iónica de sus compuestos. Diversos datos experimentales indican que los radios de los iones hidratados son máximos para los iones que poseen el menor radio cristalográfico. Las propiedades físicas y químicas de este grupo, tanto de los elementos como de los compuestos, varían sistemáticamente al aumentar el tamaño del átomo metálico (Cotton, 1976).

Información Física						
Número Atómico	56					
Masa Atómica Relativa ( $^{12}\text{C}=12.000$ )	137.33					
Punto de fusión/K	1002					
Punto de evaporación/K	1910					
Densidad /kg m <sup>-3</sup>	3594 (293K)					
Configuración electrónica	[Xe]6s <sup>2</sup>					
Afinidad electrónica (M-M-)/kJ mol <sup>-1</sup>	+46					
Isótopos						
Nucleoide	$^{130}\text{Ba}$	$^{132}\text{Ba}$	$^{133}\text{Ba}$	$^{134}\text{Ba}$	$^{135}\text{Ba}$	$^{136}\text{Ba}$
Masa atómica	129.9	131.9	133.9	134.9	135.9	
Abundancia natural	0.106%	0.101%	0%	2.417%	6.592%	7.854%
Vida media	estable	estable	10.53 años	estable	estable	estable
Nucleoide	$^{137}\text{Ba}$		$^{138}\text{Ba}$		$^{140}\text{Ba}$	
Masa atómica	136.9		137.9			
Abundancia natural	11.32%		71.7%		0%	
Vida media	estable		estable		12.7 días	
Energías de ionización/kJ mol <sup>-1</sup>			Otra información			
M - M <sup>+</sup>	502.8		Entalpía de fusión/kJ mol <sup>-1</sup>			7.66
M <sup>+</sup> - M <sup>2+</sup>	965.1		Entalpía de vaporización /kJ mol <sup>-1</sup>			150.9
M <sup>2+</sup> - M <sup>3+</sup>	3600		Estados de oxidación			Ba <sup>+2</sup>
M <sup>3+</sup> - M <sup>4+</sup>	4700		Estados iónicos			
M <sup>4+</sup> - M <sup>5+</sup>	6000		Estado	Número de Coordinación	Radio Iónico Å	
M <sup>5+</sup> - M <sup>6+</sup>	7700					
M <sup>6+</sup> - M <sup>7+</sup>	9000		2	6	135.00	
M <sup>7+</sup> - M <sup>8+</sup>	10200		2	8	142.00	
M <sup>8+</sup> - M <sup>9+</sup>	13500					
M <sup>9+</sup> - M <sup>10+</sup>	15100					

Este elemento se denomina alcalino térreo, en atención a que sus óxidos dan en solución una reacción alcalina, además formar parte de distintas rocas silíceas, el Ba se encuentra, fundamentalmente, en forma de carbonatos y sulfatos, sales escasamente solubles que constituyen los minerales de la witherita  $BaCO_3$  y la baritina  $BaSO_4$ . (Nekrasov, s/a)

## **Cobre Cu**

El cobre es un metal de color rojo, blando y dúctil, sus elevadas conductividades térmica y eléctrica son tan sólo inferiores a las de la plata. El metal es miscible con el oro en todas proporciones. Al aire se oxida superficialmente, a veces se obtiene una capa verde de hidroxocarbonato y de hidroxosulfato. El cobre calentado al rojo reacciona con el oxígeno para formar  $CuO$  y a mayores temperaturas obtenemos  $Cu_2O$ .

El óxido negro, cristalino,  $CuO$ , se obtiene por calentamiento del nitrato de otra óxisal. Por encima de  $800^\circ$  es inestable frente al óxido cuproso y oxígeno. Es reducido fácilmente a metal mediante hidrógeno o monóxido de carbono, aproximadamente  $250^\circ C$ . Este es prácticamente insoluble en agua, pero se disuelve en ácidos para formar las sales correspondientes (Cotton, 1976).

<b>Información Física</b>			
Número atómico	29		
Masa atómica relativa ( <sup>12</sup> C=12.000)	63.546		
Punto de fusión/K	1357		
Punto de evaporación/K	2840		
Densidad /kg m <sup>-3</sup>	8960 (293K)		
Configuración electrónica	[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup>		
Afinidad electrónica (M-M-)/kJ mol <sup>-1</sup>	-118.3		
<b>Isótopos</b>			
Nucleoide	<sup>63</sup> Cu	<sup>64</sup> Cu	<sup>65</sup> Cu
Masa atómica	62.930	63.930	64.928
Abundancia natural	69.17%	0%	30.83%
Vida media	12.9 h	estable	61.88 h
<b>Energías de ionización/kJ mol<sup>-1</sup></b>		<b>Otra Información</b>	
M - M <sup>+</sup>	745.4	Entalpía de fusión /kJ mol <sup>-1</sup> 13.0	
M <sup>+</sup> - M <sup>2+</sup>	1958	Entalpía de vaporización /kJ mol <sup>-1</sup> 306.7	
M <sup>2+</sup> - M <sup>3+</sup>	3554	Estados de oxidación de Cu <sup>+2</sup> Otros Cu <sup>-1</sup> , Cu <sup>0</sup> , Cu <sup>+1</sup> , Cu <sup>+3</sup> , Cu <sup>+4</sup>	
M <sup>3+</sup> - M <sup>4+</sup>	5326		
M <sup>4+</sup> - M <sup>5+</sup>	7709	<b>Estados iónicos</b>	
M <sup>5+</sup> - M <sup>6+</sup>	9940	Estado	Número de Coordinación
M <sup>6+</sup> - M <sup>7+</sup>	13400		Radio Iónico Å
M <sup>7+</sup> - M <sup>8+</sup>	16000	2	4
M <sup>8+</sup> - M <sup>9+</sup>	19200	1	2
M <sup>9+</sup> - M <sup>10+</sup>	22400		

## Oxígeno O

La estructura electrónica del átomo de oxígeno es  $1s^2 2s^2 2p^4$ . El oxígeno forma compuestos con todos los elementos, excepto con el He y el Ne. Se combina directamente con todos los elementos, excepto los alógenos. Algunos metales nobles y los gases nobles, ya sea a temperatura ambiente o a temperaturas elevadas. La mayor parte de la química inorgánica está relacionada de alguna forma con los compuestos del oxígeno. Ello resulta evidente si se tiene en cuenta la química del agua, que es el compuesto más importante del oxígeno.

Como todos los elementos del orbital 2p, el oxígeno cumple con la regla del octeto, pudiéndose completar el mismo en forma análoga como lo hace el Nitrógeno, a saber:

- (a) Ganancia de electrones para formar  $O^{2-}$ .
- (b) Formación de dos enlaces covalentes simples (R-O-R) o de enlace doble ( $O=C=O$ ).
- (c) Adquisición de un solo electrón para la formación de un solo enlace ( $OH^{\cdot}$ ).
- (d) Formación de dos uniones covalentes (Cotton, 1976).

<b>Información Física</b>			
Número Atómico	8		
Masa Atómica Relativa ( $^{12}\text{C}=12.000$ )	15.999		
Punto de Fusión/K	54.8		
Punto de evaporación/K	90		
Densidad /kg m <sup>-3</sup>	429 (gas, 273K)		
Configuración Electrónica	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>		
Afinidad electrónica (M-M-)/kJ mol <sup>-1</sup>	O <sup>-1</sup> -141	O <sup>-2</sup> -703	
<b>Isótopos</b>			
Nucleoide	$^{16}\text{O}$	$^{17}\text{O}$	$^{18}\text{O}$
Masa Atómica	15.944	16.999	17.999
Abundancia natural	99.76%	0.038%	0.200%
Vida media	Estable	estable	estable
Energías de Ionización/kJ mol <sup>-1</sup>	Otra Información		
M - M <sup>+</sup> 1313.9	Entalpía de fusión /kJ mol <sup>-1</sup>		0.444
M <sup>+</sup> - M <sup>2+</sup> 3388.2	Entalpía de vaporización /kJ mol <sup>-1</sup>		6.82
M <sup>2+</sup> - M <sup>3+</sup> 5300.3	Principales estados de oxidación	O <sup>-2</sup> O <sup>-1</sup> , O <sup>0</sup>	
M <sup>3+</sup> - M <sup>4+</sup> 7469.1			
M <sup>4+</sup> - M <sup>5+</sup> 10989.3	Enlaces Covalentes/kJ mol <sup>-1</sup>		
M <sup>5+</sup> - M <sup>6+</sup> 13326.2	O - O 146		
M <sup>6+</sup> - M <sup>7+</sup> 71333.3	O = O 498		
M <sup>7+</sup> - M <sup>8+</sup> 84076.3	N - O 200		
	C - O 360		
	C = O 743		
<b>Estados iónicos</b>			
Estado	Número de Coordinación	Radio Iónico Å	
-2	4	138.00	

## Lantánidos

Originalmente a los lantánidos, se les llama tierras raras, porque se les encuentra como mezcla de óxidos. El estado trivalente es característico de todos los lantánidos. Forman óxidos,  $Ln_2O_3$ , que se asemejan a los elementos del grupo de los alcalino-térreos y cuando absorben dióxido de carbono y agua del aire, forman carbonatos e hidróxidos, respectivamente.

Los lantánidos son los 14 elementos que siguen al lantano, en los cuales se va llenando el nivel  $4f$  con 14 electrones que se agregan a la configuración del lantano. Son un grupo estrechamente vinculado, cuyas propiedades químicas se asemejan a las del lantano en forma tal que este elemento es considerado como prototipo. Los compuestos de estos elementos, muy electropositivos, son esencialmente iónicos y sus propiedades químicas están determinadas en buena medida por el tamaño del ión  $Ln^{3+}$ . Varios lantánidos poseen además otros estados de oxidación, pero éstos son menos estables que la valencia característica del grupo. La aparición de los estados +2 y +4, puede relacionarse en cierta medida con las estructuras electrónicas, si se admite que las capas  $f$ , vacías semicompletas y completas poseen una estabilidad especial, como ocurre también pero en menor medida, en la serie de transición (especialmente en  $Mn^{2+}$ ) y con los potenciales de ionización de los elementos del primer periodo corto (Cotton, 1976).

## Holmio Ho

Información Física		
Número Atómico	67	
Masa Atómica Relativa ( $^{12}\text{C}=12.000$ )	164.93	
Punto de Fusión/K	1747	
Punto de evaporación/K	2968	
Densidad /kg m <sup>-3</sup>	8795 (298K)	
Configuración Electrónica	[Xe]4f <sup>11</sup> 6s <sup>2</sup>	
Afinidad electrónica (M-M-)/kJ mol <sup>-1</sup>	-50	
Isótopos		
Nucleoide	<sup>165</sup> Ho	<sup>166</sup> Ho
Masa Atómica	164.9	
Abundancia natural	100%	0%
Vida media	estable	26.9 h
Energías de Ionización/kJ mol <sup>-1</sup>		Otra Información
M <sup>-</sup> - M <sup>+</sup>	580.7	Entalpía de fusión /kJ mol <sup>-1</sup>
M <sup>+</sup> - M <sup>2+</sup>	1139	Entalpía de vaporización /kJ mol <sup>-1</sup>
M <sup>2+</sup> - M <sup>3+</sup>	2204	Estados de oxidación
M <sup>3+</sup> - M <sup>4+</sup>	4100	Ho <sup>+3</sup>
		Estados iónicos
Estado	Número de Coordinación	Radio Iónico Å
3	6	90.00
3	9	107.00



## Lutecio Lu

Información Física			
Número Atómico	71		
Masa Atómica Relativa ( $^{12}\text{C}=12.000$ )	$(^{12}\text{C}=12.000)$ 174.97		
Punto de Fusión/K	1963		
Punto de evaporación/K	3668		
Densidad /kg m <sup>-3</sup>	9840 (298K)		
Configuración Electrónica	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>		
Afinidad electrónica (M-M-)/kJ mol <sup>-1</sup>	-50		
Isótopos			
Nucleoide	<sup>175</sup> Lu	<sup>176</sup> Lu	<sup>177</sup> Lu
Masa Atómica	174.9		
Abundancia natural	97.39%	2.61%	0%
Vida media	2.2x10 <sup>10</sup> días	6.74 días	
Energías de Ionización/kJ mol <sup>-1</sup>		Otra Información	
M <sup>-</sup> - M <sup>+</sup>	523.5	Entalpía de fusión /kJ mol <sup>-1</sup>	19.2
M <sup>+</sup> - M <sup>2+</sup>	1340	Entalpía de vaporización /kJ mol <sup>-1</sup>	428
M <sup>2+</sup> - M <sup>3+</sup>	2022	Estados de Oxidación	Lu <sup>+3</sup>
M <sup>3+</sup> - M <sup>4+</sup>	4360	Estados iónicos	
Estado	Número de Coordinación	Radio Iónico Å	
3	6	86.00	
3	9	103.00	

## Iterbio Yb

<b>Información Física</b>						
Número Atómico	70					
Masa Atómica Relativa ( $^{12}\text{C}=12.000$ )	173.04					
Punto de Fusión/K	1097					
Punto de evaporación/K	1466					
Densidad /kg m <sup>-3</sup>	6965 (293K)					
Configuración Electrónica	[Xe]4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup>					
Afinidad electrónica (M-M-)/kJ mol <sup>-1</sup>	-50					
<b>Isótopos</b>						
Nucleoide	<sup>168</sup> Yb	<sup>169</sup> Yb	<sup>170</sup> Yb	<sup>171</sup> Yb	<sup>172</sup> Yb	<sup>173</sup> Yb
Masa Atómica	167.9		169.9	170.9	171.9	172.9
Abundancia natural	0.14%	0%	3.06%	14.4%	21.9%	16.1%
Vida media	estable	31.8 días	estable	estable	estable	estable
Nucleoide	<sup>174</sup> Yb	<sup>175</sup> Yb	<sup>176</sup> Yb			
Masa Atómica	173.9		175.9			
Abundancia natural	31.8%	0%	12.7%			
Vida media	estable	101 h	estable			
<b>Energías de Ionización/kJ mol<sup>-1</sup></b>			<b>Otra Información</b>			
M - M <sup>+</sup>	603.4		Entalpía de fusión /kJ mol <sup>-1</sup>			9.2
M <sup>+</sup> - M <sup>2+</sup>	1176		Entalpía de vaporización /kJ mol <sup>-1</sup>			159
M <sup>2+</sup> - M <sup>3+</sup>	2415		Estados Oxidación		Yb <sup>+2</sup> , Yb <sup>+3</sup>	
M <sup>3+</sup> - M <sup>4+</sup>	4220		<b>Estados iónicos</b>			
<b>Estado</b>	<b>Número de Coordinación</b>		<b>Radio Iónico Å</b>			
3	6		87.00			
3	9		104.00			

## Erbio Er

Información Física						
Número Atómico	68					
Masa Atómica Relativa ( $^{12}\text{C}=12.000$ )	167.26					
Punto de Fusión/K	1802					
Punto de evaporación/K	3136					
Densidad /kg m <sup>-3</sup>	3 9066 (298K)					
Configuración Electrónica	[Xe]4f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup>					
Afinidad electrónica (M-M-)/kJ mol <sup>-1</sup>	-50					
Isótopos						
Nucleoide	<sup>162</sup> Er	<sup>164</sup> Er	<sup>166</sup> Er	<sup>167</sup> Er	<sup>168</sup> Er	<sup>169</sup> Er
Masa Atómica	161.9	163.9	165.9	166.9	167.9	
Abundancia natural	0.14%	1.56%	33.4%	22.9%	27.1%	0%
Vida media	estable	estable	estable	estable	estable	9.4 días
Nucleoide	<sup>170</sup> Er	<sup>171</sup> Er				
Masa Atómica	169.9					
Abundancia natural	14.9%	0%				
Vida media	estable	7.52 h				
Energías de Ionización/kJ mol <sup>-1</sup>	Otra Información					
M - M <sup>+</sup> 588.7	Entalpía de fusión /kJ mol <sup>-1</sup>					1 17.2
M <sup>+</sup> - M <sup>2+</sup> 1151	Entalpía de vaporización /kJ mol <sup>-1</sup>					1 280
M <sup>2+</sup> - M <sup>3+</sup> 2194	Estados Oxidación					Er <sup>+3</sup>
M <sup>3+</sup> - M <sup>4+</sup> 4115	Estados iónicos					
M <sup>4+</sup> - M <sup>5+</sup>	Estado	Número de Coordinación	Radio Iónico Å			
M <sup>5+</sup> - M <sup>6+</sup>						
M <sup>6+</sup> - M <sup>7+</sup>	3	6	89.00			
M <sup>7+</sup> - M <sup>8+</sup>	3	9	106.00			
M <sup>8+</sup> - M <sup>9+</sup>						
M <sup>9+</sup> - M <sup>10+</sup>						

En la siguiente sección, describiremos el proceso de calibración de las diferentes muflas utilizadas para la síntesis de los materiales, así como la continuación de la parte experimental desarrollada.

## 2.2. Calibración de muflas.

Para la síntesis del material se debe conocer la temperatura en la cual se llevará a cabo la reacción, es por eso la necesidad de conocer los intervalos de precisión de temperatura de cada mufla en uso. Para calibrar la mufla utilizamos una pastilla de sal de *NaCl* con un diámetro de 13 mm, y un espesor de 1 mm, la cual tiene una temperatura de fusión conocida (801 °C).

En la calibración se introdujo una pastilla de *NaCl*, en la mufla, se inició a temperatura ambiente y se elevó la temperatura 20 °C por debajo de la temperatura de fusión de la sal que es de 801 °C, al tener ésta temperatura (781 °C), se va elevando grado por grado la temperatura, procurando que en cada escalón se llega al equilibrio termodinámico del *NaCl* con la mufla, y se observa la pastilla; si ésta se encuentra doblada indica en ese momento que se encuentra en su temperatura de fusión. Si la temperatura registrada se encuentra por arriba o por debajo de los 801 °C, sólo basta encontrar la diferencia entre ellas para conocer el intervalo de temperaturas de la mufla.

$$\Delta T = | 801^{\circ}\text{C} - T_{\text{observada}} |$$

Para la obtención de las muestras se utilizaron tres muflas, una para descarbonatar los materiales, y otra para llevar a cabo la síntesis, además una tercera mufla para oxigenar cuatro muestras.

Para descarbonatar y realizar una primera síntesis, se utilizó una mufla Lindberg Fig. 2.2.-1a, la cual presentó un intervalo de temperatura de  $\pm 25$  °C, bajo el proceso antes descrito. Para llevar a cabo la síntesis en los cuatro materiales que presentaron la fase deseada, se utilizó una mufla Thermolyne modelo 48000 Fig. 2.2.-1b, la cual presenta un intervalo de temperatura de  $\pm 10$  °C. A ésta mufla no se le calibró ya que se conocía su intervalo de temperatura debido a un trabajo anterior.

Se utilizó una tercera mufla Thermolyne modelo 6000 Fig. 2.2.-1c, para oxigenar cuatro muestras, la cual tiene un intervalo de temperatura de  $\pm 10$  °C. Esto debido a que cuenta con un sistema para mantener un ambiente con oxígeno dentro de la cámara.

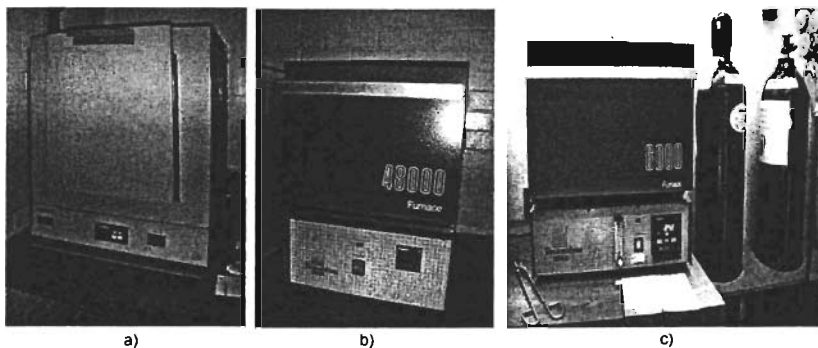


Fig. 2.2.-1a) Muflas Lindberg, b) Thermolyne 4800, c) Thermolyne 6000.

La siguiente sección muestra la parte teórica, el proceso de síntesis y sinterización para cada uno de los materiales.

### 2.3. Síntesis del material

Llamamos calor de formación de un compuesto, al incremento de entalpía que se produce al realizar la síntesis de dicha sustancia a partir de sus elementos. El conocimiento de los calores de formación resulta útil para el cálculo de calores de reacción, ya que el incremento de entalpía correspondiente a la síntesis de los productos, ha de ser el mismo, si los obtenemos directamente a partir de sus elementos, o bien si sintetizamos primero sus los reactivos y los hacemos reaccionar posteriormente para obtener los productos finales.

Antes de la síntesis se dejaron las 11 muestras para descarboxilarlas durante un periodo de 6 a 8 h. a una temperatura de 600 °C, esto para no favorecer la aparición de otra fase durante la síntesis del material, y tener una menor contaminación de este. Al igual una alta humedad hidrataría al bario con lo cual podríamos tener otra fase durante la síntesis.

Para la síntesis efectuada en las 11 muestras, donde  $LnBaCuO = La, Ce, Nd, Sm, Eu, Dy, Gd, Ho, Er, Yb, Lu$  se realizaron en una primera etapa en una mufla Lindberg bajo las siguientes condiciones:

Muestra	Tiempo	Temperatura	Temp. Amb.	Humedad
Ln	2 días 19 hrs.	870 °C	23 °C	30 %

Los siguientes procesos de síntesis se realizaron en una mufla Thermolyne 6000 Fig. 2.3.-1, la cual permite mantener un ambiente de oxígeno o de algún otro gas, durante la síntesis de las mezclas. Una mufla Thermolyne 48000, fue la utilizada para los últimos procesos de síntesis para nuestras muestras, por mantener de forma estable la temperatura programada y un intervalo de error de 5 °C.

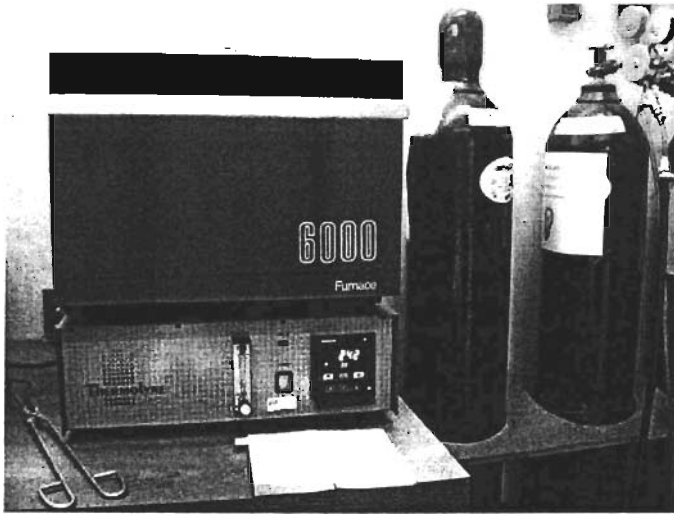


Fig. 2.3.-1 Mufla Thermolyne 6000

#### 2.4. Sinterización del material.

La sinterización de un material se basa en la aglomeración de partículas muy finas, mediante el prensado y calentamiento durante un cierto tiempo por debajo de la temperatura de fusión de los materiales que intervienen en la reacción. Este proceso esta basado en la difusión.

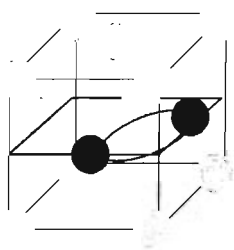
En la difusión de sólidos monocristalinos, los movimientos de partículas están íntimamente relacionados con los defectos o imperfecciones de la red cristalina. Así, la existencia de una vacante o hueco facilita el desplazamiento de los átomos adyacentes, desde sus posiciones de equilibrio en la red a dicho hueco; pero el salto solo es posible si el átomo posee la energía de activación suficiente. Una vez que se ha producido el salto, se crea una nueva vacante y el fenómeno continúa. Los Intersticiales también pueden moverse entre átomos



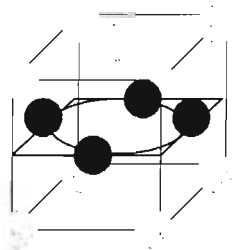
adyacentes de la red, con tanta mayor facilidad cuanto menor es su diámetro con relación a la de aquellos; pero, para ello, han de poseer la energía necesaria para vencer la energía de enlace (Fernández, 1994).

Los desplazamientos atómicos, en cristales sin defectos, pueden tener lugar por:

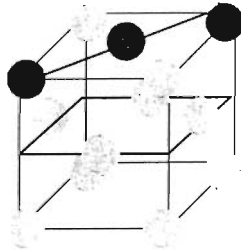
- a) Intercambio directo de dos átomos vecinos.
- b) movimiento simultaneo de tres o más átomos en forma de anillo.
- c) desplazamiento de átomos en arista.



(a)



(b)



(c)

La energía de activación que requieren los átomos para vencer la barrera de potencial y poder saltar desde su posición de equilibrio a otra próxima, procede de las fluctuaciones de energía que origina la agitación térmica (Fernández, 1994).

Este es el proceso llevado a cabo para la síntesis de nuestros materiales, el siguiente capítulo describe los procesos de caracterización.

### 3. Caracterización del material.

Este capítulo presenta las diferentes técnicas de caracterización: Difracción de Rayos-X (DRX), Análisis Térmico Diferencial y Microscopia de Barrido, a los que fueron sometidos los sistemas para la obtención de la estructura. Además de la forma de preparación de las muestras para estos diferentes análisis.

#### 3.1. Análisis Térmico Diferencial.

Esta técnica fue utilizada para conocer el comportamiento térmico de las diferentes mezclas estequiométrica, que se prepararon para la obtención del compuesto  $LnBaCuO_{2:4:2}$  ( $Ln = La, Ce, Nd, Sm, Eu, Dy, Gd, Ho, Er, Yb, Lu$ ).

El análisis térmico diferencial (ATD) es una técnica donde la temperatura de una muestra, se compara con la del material de referencia (alumina,  $Al_2O_3$ ) térmicamente inerte, en función de una temperatura programada (West, 1984). La temperatura de la muestra y la de referencia deben ser las mismas hasta que en el material ocurra una descomposición, fundición, o cambio en la estructura cristalina.

Para la curva diferencial  $\theta = f(\theta - \theta')$ , donde  $\theta$  es la temperatura de la muestra y  $\theta'$  la temperatura de referencia, que no experimenta ninguna transformación, y que se enfría en las mismas condiciones que la primera. Mientras no se produzca ninguna transformación en la muestra la diferencia  $\theta - \theta'$  es igual a cero, y la curva que representa coincide con el eje de las x, Si se produce alguna transformación durante el proceso, y se establece una diferencia  $\theta - \theta' \geq 0$ , en las temperaturas, indica que se llevo a cabo una reacción exotérmica, por el contrario si  $\theta - \theta' \leq 0$ , se produce una reacción endotérmica. Este método presenta la ventaja de poder detectar cualquier diferencia de temperatura, y como las perturbaciones accidentales actúan simultáneamente sobre ambas probetas, no

ejerce influencia sobre la diferencia. La Fig. 3.1.-1, muestra el sistema experimental para un análisis térmico diferencial. (Rebollero, 1987).

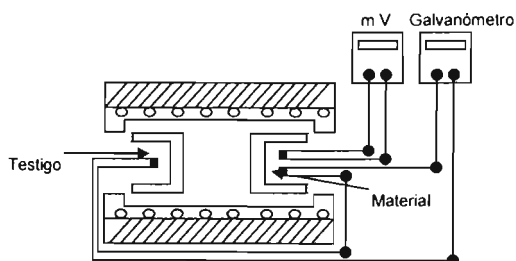


Fig. 3.1.-1 Esquema experimental para un análisis térmico diferencial.

Para realizar un ATD, el tamaño de las muestras utilizadas es pequeño (aproximadamente 0.10 g), para tener menos perturbaciones con los gradientes térmicos, y mejor precisión, se utilizan cantidades iguales del compuesto que se va a caracterizar y de la referencia. Los intervalos de calentamiento o de congelamiento van de 1 a 50  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Con los intervalos más pequeños la sensibilidad se reduce, porque  $\Delta T$  decrece cuando disminuye la velocidad de calentamiento.

La transferencia de calor y la reacción química de una muestra al someterla en ATD, depende gradualmente de la atmósfera que rodea a la misma. Aún cuando no hay reacción entre la muestra y la atmósfera, la transferencia de calor del gas afectará los resultados. El análisis se puede realizar en un flujo de Helio, Nitrógeno, Aire, etc., esto depende del tipo de análisis que se desea hacer (Romero, 2004).

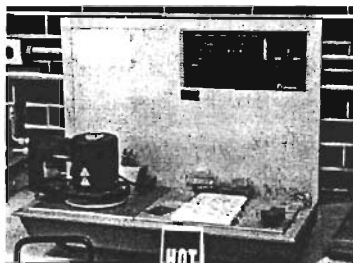


Fig. 3.1.-1 Equipo de análisis para ATD

### 3.1.1. Preparación de muestras para ATD.

La muestra debe ser perfectamente molida, y dentro del crisol de platino colocamos aproximadamente 0.10 g, y se colocará el termopar correspondiente en el módulo del ATD.

El equipo se encuentra conectado a una computadora personal, con el programa Universal Análisis, que se traduce en archivos de código ASKI Fig. 3.1.1-2. El equipo con el que trabajamos es de modelo 2910 MDSC V4.4E, está constituido por dos termopares que se introducen en dos crisoles, uno de ellos para contener nuestras muestras, y otro para el material testigo o de referencia. Estos están protegidos con un tubo de cuarzo que a su vez está recubierto por una malla metálica, sin tener contacto entre sí. Las condiciones de análisis para las muestras son las siguientes: una velocidad de calentamiento de  $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min.}$ , en una atmósfera de aire, hasta una temperatura de  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Las especificaciones del equipo ATD son: un peso de 18 kg, y una potencia de 115 V.

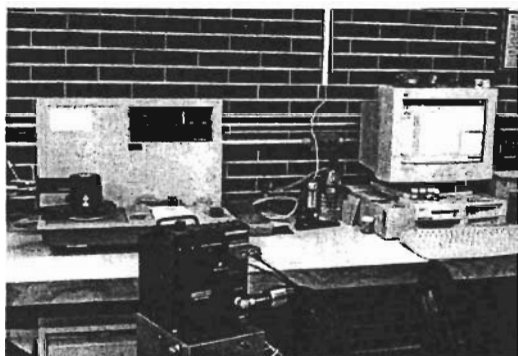


Fig. 3.1.-1 ATD modelo 2910 MDSC V4.4E

La siguiente parte del capítulo describe el proceso de Difracción de Rayos-X, su parte teórica, la preparación de muestras para éste y la determinación de los parámetros de red.

### 3.2. Difracción de Rayos-X.

Esta técnica permitió observar la pureza de los reactivos, y la evolución de las reacciones que se llevaron a cabo al variar la temperatura tomando en cuenta los resultados del ATD. Comparar en forma cualitativa las impurezas presentes en el compuesto estudiado.

El fenómeno de la difracción ocurre siempre que una onda electromagnética, encuentra un conjunto de objetos de dispersión regularmente espaciados. La longitud de onda ( $\lambda$ ) de la radiación incidente debe ser del mismo orden de magnitud que la distancia entre los centros de dispersión. La difracción es debida fundamentalmente a la existencia de ciertas relaciones de fase entre 2 o más ondas, que provienen de la diferencia de camino recorrido por dichas ondas y que a su vez implican un cambio en la amplitud de las ondas difractadas. De una forma muy simple, la difracción de Rayos X por un cristal y la reflexión de luz por un espejo son parecidas, ya que en ambos fenómenos el ángulo de incidencia es igual al ángulo de reflexión Fig.3.2-1. Difieren al menos en 3 aspectos:

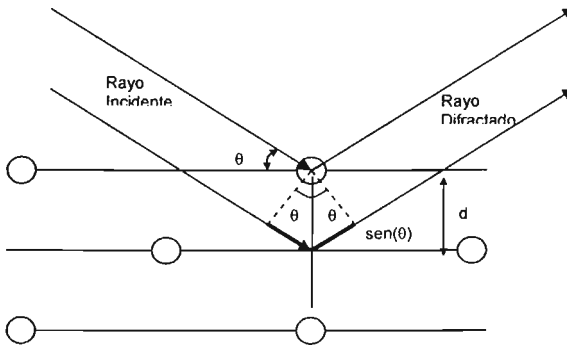


Fig. 3.2.-1 Un haz incidente cae sobre un conjunto de planos

El haz difractado por un cristal está constituido por rayos dispersados por todos los átomos del cristal que están en el camino del haz incidente. La reflexión de luz visible tiene lugar en una capa fina de la superficie solamente.

La difracción de Rayos-X monocromáticos (con una única longitud de onda) tiene lugar sólo para algunos ángulos de incidencia que satisfacen la Ley de Bragg. La reflexión de luz visible tiene lugar para cualquier ángulo de incidencia.

La reflexión de luz visible en un buen espejo tiene casi un 100% de eficiencia. La intensidad de un haz difractado de Rayos-X es extremadamente pequeña comparada con la del haz incidente (incluso cuando el cristal es de una extraordinaria calidad).

Las direcciones de difracción están determinadas por la ley de Bragg

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

y por tanto sólo dependen del aspecto (estructura cristalina) y el tamaño de la celda unidad del cristal, por lo que midiendo las direcciones de los haces difractados por un cristal, sólo podemos conocer el aspecto y tamaño de la celda unidad.

Las intensidades de los haces difractados están determinadas por la ocupación de los átomos dentro de la celda unitaria, por lo que debemos medir las intensidades si queremos obtener cualquier información sobre el grado de ocupación de las posiciones atómicas. La difracción de Rayos-X es una técnica de caracterización muy útil, que nos proporciona una información estructural muy detallada de las estructuras. Es una técnica no destructiva, que analiza grandes áreas de la muestra.

### 3.2.1 Preparación de muestras para DRX

Antes de la síntesis del material, se hicieron pastillas en una prensa Osyma Fig.3.1.2.1-1 la cual posee una presión máxima de 15 ton, llegando hasta 2 ton, aproximadamente. Para nuestro material durante la síntesis algunas de las muestras se fracturaron al sacarlas de la pastilladora, por lo que se molieron en un mortero de ágata, lo más fino posible para realizar la prueba en polvos. Para la prueba en pastilla, se colocaron en una base de aluminio como la de la Fig.3.1.2.1-2 y para polvos en una base de vidrio como el de la Fig.3.1.2.1-3, para después introducirlas en el difractómetro de Rayos-X modelo Broker-axs D8-advance Fig.3.1.2.1-4.

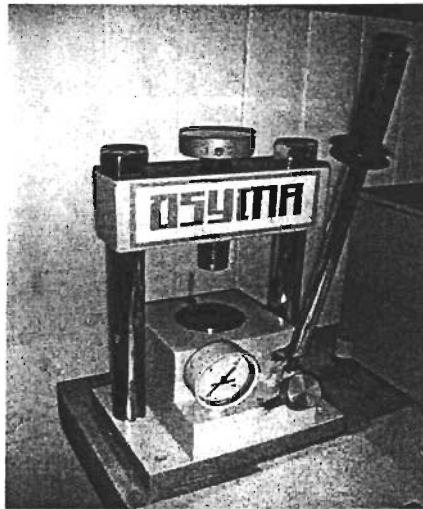


Fig.3.1.2.1-1 Prensa Osyma

Se ejecutó un programa con un máximo de duración de 30 min, en un difractómetro modelo Broker-axs D8-advance, con longitud de onda de  $\lambda_{k\alpha(Cu)} = 1.54 \text{ \AA}$ , una rotación de 60 rpm, y con un intervalo de  $2\theta$  que va de  $7^\circ$  a  $70^\circ$ , para

determinar si se obtienen características similares a la de la estructura reportada (Domengés, 1993) y observar la posible sustitución del catión para el neodimio.

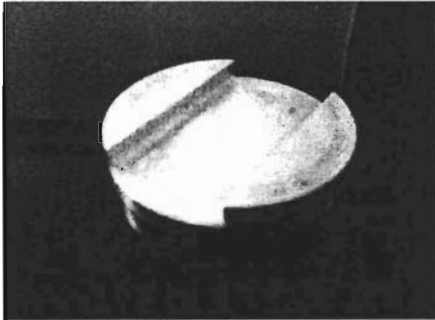


Fig.3.1.2.1-2 Base de aluminio porta-muestras

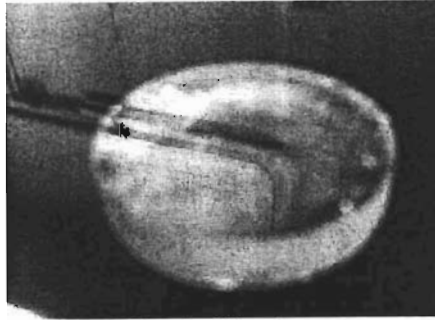


Fig. 3.1.2.1-3 Base de vidrio porta-muestras

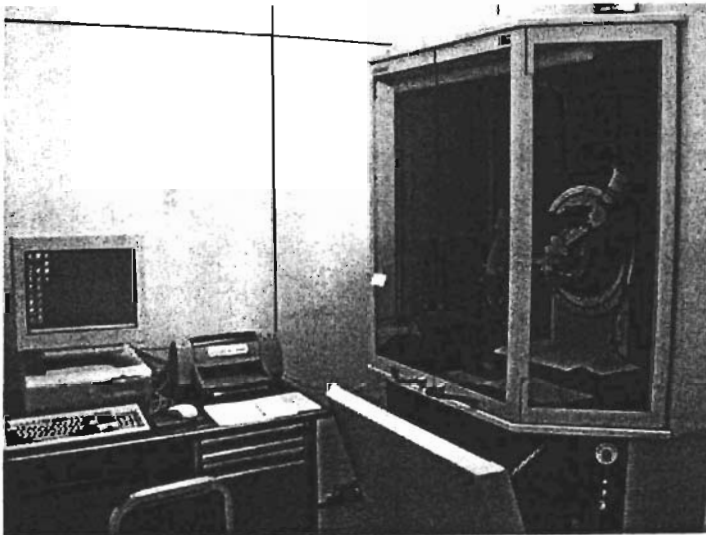


Fig.3.1.2.1-4 Difractómetro de rayos modelo Broker-axs D8-advance



### 3.2.2. Determinación de los parámetros de red.

En un patrón de DRX, para cada uno de los picos generados se tiene un determinado valor de índice de Miller ( $hkl$ ), y un espacio interplanar  $d$  o ángulos de Bragg  $2\theta$ , entre los diferentes planos adyacentes en el cristal. Para asignar los índices de Miller a un conjunto de planos, se debe considerar que los planos son paralelos, a uno que pasa a través del origen, después se debe hallar la intersección de este plano con los tres ejes de intersección de la celda unitaria, y escribir estas intersecciones como fracción del eje de la celda. Por ejemplo, uno de los planos de la Fig. 3.2.2.-1, corta al eje  $x$  en  $\frac{a}{2}$ , el eje  $y$  en  $b$ , y al eje  $z$  en  $\frac{c}{3}$ , por lo tanto las intersecciones fraccionarias son  $\frac{1}{2}$ ,  $1$  y  $\frac{1}{3}$ , los recíprocos de estas fracciones son los índices de Miller, es decir los valores de  $(h,k,l)$ , serán  $(2,1,3)$ , todos los planos paralelos a este están separados por la misma distancia  $d$ . Un índice de Miller igual a cero, indica que el plano es paralelo a este eje.

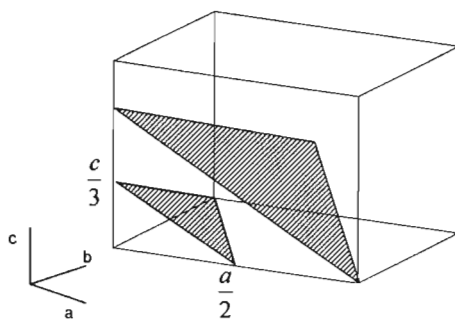


Fig. 3.2.2.-1 Índices de Miller.

Para una celda cúbica los planos  $(1,0,0)$  tienen una distancia de  $a$ . El espacio interplanar  $d$  para un conjunto de planos se da por la fórmula:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

La ecuación anterior se simplifica para un cristal tetragonal, donde  $a = b$  y se obtiene:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

De esta forma se puede calcular los parámetros de red para una estructura tetragonal y los diferentes difractogramas para cada material, que es precisamente nuestro caso.

El programa que se utilizó duró un máximo de 12 h, en un intervalo de  $2\theta$  que va de  $7$  a  $70^\circ$ , durante cada 10 s, en cada paso de  $0.02^\circ$ . Seleccionando los índices  $hkl$ ,  $(4,0,0)$  y el  $(0,0,2)$ .

La siguiente sección muestra el análisis por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y las características teóricas de éste y análisis de composición por dispersión de energía de rayos-X.

### 3.3 Microscopía Electrónica de Barrido.

Esta técnica ayuda a corroborar cualitativamente el de fases presentes en las muestras, así como al ir variando la temperatura observamos los tamaños de grano y el cambio de su morfología. Cuantitativamente por el análisis de composición por dispersión de energía de rayos-X, la estequiometría de las fases presentes en la muestra.

La microscopia electrónica de barrido (MEB), es una técnica instrumental que encuentra un gran número de aplicaciones en diferentes campos de la ciencia y la tecnología. El equipo permite obtener imágenes de muestras tanto en vacío como en presión variable además, de realizar un análisis cualitativo del material. El microscopio electrónico se basa en las ideas de De Broglie, todo electrón de carga  $e^-$  moviéndose en un campo eléctrico de potencial  $V$ , está asociado a una longitud de onda igual a:

$$\lambda = \sqrt{\frac{1.5}{V}} nm$$

Donde  $V$  es el Potencial eléctrico. Al moverse en un campo eléctrico o magnético, su onda asociada estará asociada a sus leyes análogas de la Óptica, con un índice de refracción  $n$ , de valor:

$$n = \sqrt{\frac{h\nu - Ve}{h}}$$

Donde  $h$  es la constante de Planck,  $\nu$  la frecuencia,  $V$  la diferencia de potencial y  $e$  la carga del electrón (Rebollero-1987).

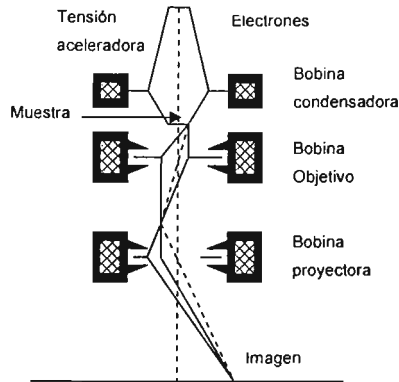


Fig. 3.3-1 Esquema MEB

El fundamento de las lentes electrónicas radica en la acción que ejercen los campos eléctricos o magnéticos sobre los electrones en movimiento; la convergencia de dichas lentes depende de la distribución de los campos a lo largo del eje óptico y de la tensión aceleradora Fig. 3.3-1, que hace variar el índice de refracción (Rebollo, 1987). La imagen de un material se obtiene cuando en el cañón del equipo MEB, calienta un filamento de tungsteno que emite un haz de electrones a 20 kV (variable), haciendo un barrido sobre el material, liberando una energía de choque que proyecta *electrones secundarios* al detector, para así, poder observar una imagen ampliada hasta 5000 veces su tamaño original Fig. 3.3-2.

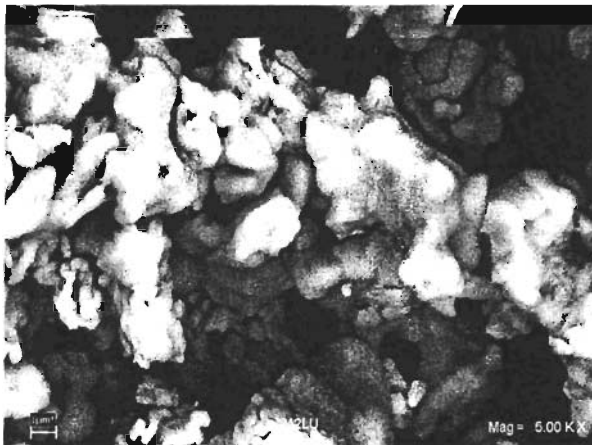


Fig. 3.3-2 Imagen obtenida a través de MEB

En un análisis cuantitativo del MEB, las principales posibilidades que ofrece esta técnica son:

- Observar y fotografiar zonas de la muestra, desde 10 aumentos hasta 80,000.
- Análisis de volúmenes de la muestra.
- Medición del tamaño del grano de la muestra.

### 3.3.1. Preparación de muestras para MEB.

Para el montaje de la muestras en el equipo, es necesario el que éstas se encuentren secas y además que sean conductoras, de no serlo, se cubren con laminas delgadas de oro o carbón, esto para evitar que se cargue cuando ésta es irradiada. En estas muestras se evaporo oro por tres minutos, debido a que no son conductoras.

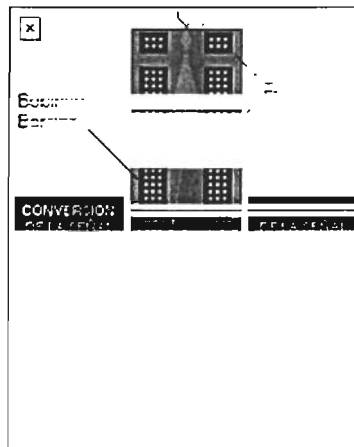


Fig 3.3.1-1 Microscopio de barrido

En microscopía electrónica se trabaja con electrones de energías que van de cientos de eV hasta 50 keV, que viajan con una trayectoria que va desde la fuente emisora, hasta la superficie de la muestra, por esto es necesario que durante el trayecto de los electrones, no se encuentren con obstáculos que no le permitan llegar a la superficie de la muestra. Las presiones a las que se trabaja durante el análisis MEB, Fig 3.3.1-1, oscilan entre los  $10^{-7}$  y los  $10^{-10}$  bares.

**3.3.2. Análisis de composición por dispersión de energía de rayos-X (DEX).**

La espectroscopia de rayos-X por dispersión en energía (DEX) Fig. 3.2.2.-1 es un método de análisis químico que permite realizar un microanálisis elemental cuantitativo puntual o general de las muestras mediante un software llamado ISIS. Esta técnica se basa en la detección de la radiación X que emite el material excitado por un haz de electrones enfocado en un área muy pequeña. Esos electrones producen transiciones energéticas en los átomos, que involucran los niveles atómicos más internos, producen fotones en el espectro de rayos-X que son característicos de cada tipo de átomo.

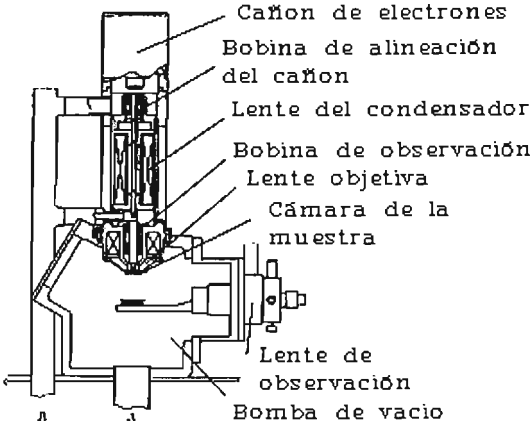


fig. 3.2.2.-1 Representación esquemática de las partes principales del Microscopio electrónico de barrido

El próximo capítulo muestra y describe los resultados obtenidos en los diferentes procesos de caracterización al igual que un análisis de los mismos, en la obtención del compuesto  $L_n 2:4:2$  donde  $L_n = Ho, Er, Yb, Lu$ .

#### 4. Resultados y Conclusiones.

En esta sección se muestran los resultados según la evolución, para la obtención del compuesto,  $Ln_2Ba_4Cu_2O_9$  ( $Ln = La, Sm, Ce, Gd, Nd, Eu, Dy, Ho, Er, Yb, Lu$ ), y sus resultados de las técnicas de caracterización utilizadas, descritas en el capítulo anterior.

##### 4.1. Discusión de los resultados.

La estructura cristalina simulada del compuesto  $Nd_2Ba_4Cu_2O_9$  (Domengés, 1993), se reproduce a través del programa PowderCell 2.4 (Krauz, 2000), los datos utilizados por el programa fueron:

Grupo espacial	118
Simbología Internacional	P -4 n 2
a	12.0717 Å
b	12.0717 Å
c	3.87370 Å
$\alpha$	90°
$\beta$	90°
$\gamma$	90°

	Nombre del átomo	Z	Ion	Sitio	x	y	z	SOF	B
1	Ba	56	Ba	8i	0.1132	0.1761	0.75	1.00	0.9
2	Nd	60	Nd	4f	0.3879	0.1121	0.25	1.00	0.8
3	Cu	26	Cu	4f	0.1050	0.3995	0.25	1.00	0.6
4	O(1)	8	O	4g	0.404	0.904	0.25	1.00	0.8
5	O(2)	8	O	2b	0	0	0.5	1.00	0.1
6	O(3)	8	O	4f	0.245	0.255	0.25	1.00	0.1
7	O(4)	8	O	8i	-0.026	0.300	0.25	1.00	0.3



La estructura reportada en él es muy similar a la obtenida por el programa PowderCell, los parámetros reportados en el artículo “A one-Dimensional Cuprate Closely Related to the “0212” – structure  $Nd_2Ba_4Cu_2O_9$ ” reportado por el grupo de trabajo de B. Domengés, F. Abbatista, C. Michel, M. Vallino, L. Barbey, N. Nguyen, y B. Raveau (Domengés, 1993) nos permiten saber las posiciones de los iones para poder generar los patrones teóricos para nuestros materiales.

Los patrones de difracción generados por el programa nos permitió observar las similitudes entre nuestras estructuras para cada compuesto  $Ln_2Ba_4Cu_2O_9$  ( $Ln = La, Sm, Ce, Gd, Nd, Eu, Dy, Ho, Er, Yb, Lu$ ), la Fig. 4.1.-1 es la generada por PowderCell para la obtención del compuesto cristalino  $Nd_2Ba_4Cu_2O_9$ . Los análisis a los que fueron sometidas las diferentes muestras para el compuesto  $Ln_2Ba_4Cu_2O_9$  ( $Ln = La, Sm, Ce, Gd, Nd, Eu, Dy, Ho, Er, Yb, Lu$ ), nos permitió saber el comportamiento tanto del crecimiento de la estructura  $LnBaCuO$  2:4:2 ( $Ln = La, Sm, Ce, Gd, Nd, Eu, Dy, Ho, Er, Yb, Lu$ ), durante la síntesis a través del análisis por ATD, como las características de la estructura cristalina con DRX, al igual que el tamaño de grano y las diferentes fases de la estructura a través de MEB.

Debemos destacar que durante la primera etapa de obtención del compuesto, todos los materiales fueron pastillas con un diámetro de 0.013 m de diámetro y un espesor de 1 mm. Es por esto que se debe llevar un análisis cuidadoso para determinar los parámetros de red y las condiciones de formación para las estructuras que se estudiaron en los compuestos  $LnBaCuO$  2:4:2 ( $Ln = La, Sm, Ce, Gd, Nd, Eu, Dy, Ho, Er, Yb, Lu$ ).

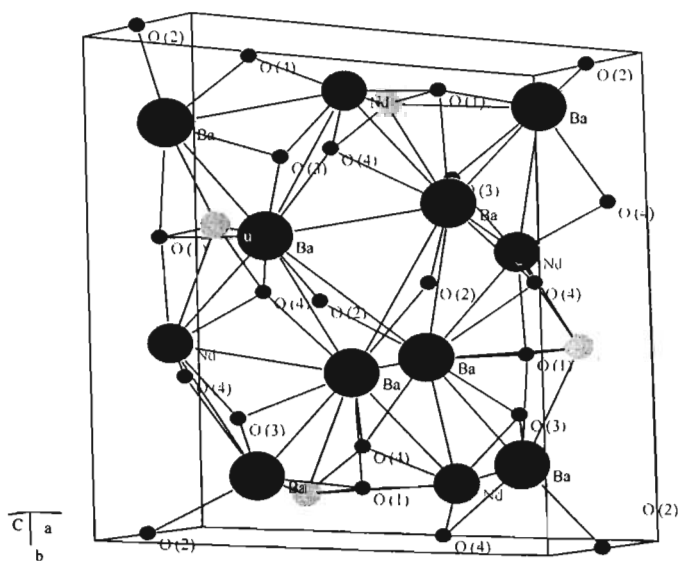


Fig. 4.1.-1 Estructura para el compuesto  $Nd_2Ba_4Cu_2O_9$

#### 4.1.1. Compuestos $Ln_2Ba_4Cu_2O_9$ ( $Ln = La, Sm, Ce, Gd, Nd, Eu, Dy$ ).

Todos los materiales fueron preparados por el método de reacción en estado sólido en una proporción estequiométrica, pero a los compuestos  $LnBaCuO_{2:4:2}$  ( $Ln = La, Sm, Ce, Gd, Nd, Eu, Dy$ ), se les realizaron análisis ATD y DRX en una primera fase debido a los resultados obtenidos en este primer estudio.

La preparación en la composición estequiométrica se muestran en la Tabla 4.1.1.-1 para el cálculo de las masas de cada uno de los materiales, se consideró la masa molecular de cada compuesto y la masa final deseada para la mezcla que son 2 g., se obtuvieron los siguientes resultados para los siete

materiales que se muestran en la siguiente tabla. La temperatura de síntesis fue de 870 °C (Apéndice 5.1.), la cual es diferente a los compuestos reportados en los artículos para el samario (Schupp, 2003) y el neodimio (Domengés, 1993), ya que nosotros utilizamos esta temperatura que se observó en ATD, la reacción se realizó en crisoles de platino, durante dos días y 19 hrs. siendo las condiciones ambiente de: aproximadamente una humedad de 30% y una temperatura de 23 °C, realizando un enfriamiento rápido para los siete reactivos.

<b>Lantano</b>		<b>Cerio</b>		<b>Gadolinio</b>	
Reactivo	Masa (g)	Reactivo	Masa (g)	Reactivo	Masa (g)
$4BaCO_3$	1.2343	$4BaCO_3$	1.4048	$4BaCO_3$	1.1995
$2CuO$	0.2510	$2CuO$	0.2857	$2CuO$	0.2440
$La_2O_3$	0.5147	$CeO_2$	0.3095	$Gd_2O_3$	0.5565
Total	2 g	Total	2 g	Total	2 g

<b>Neodimio</b>		<b>Samario</b>		<b>Europio</b>	
Reactivo	Masa (g)	Reactivo	Masa (g)	Reactivo	Masa (g)
$4BaCO_3$	1.2240	$4BaCO_3$	1.2123	$4BaCO_3$	1.2094
$2CuO$	0.2489	$2CuO$	0.2465	$2CuO$	0.2460
$Nd_2O_3$	0.5271	$Sm_2O_3$	0.5412	$Eu_2O_3$	0.5447
Total	2 g	Total	2 g	Total	2 g

<b>Disproseo</b>	
Reactivo	Masa (g)
$4BaCO_3$	1.1899
$2CuO$	0.2420
$Dy_2O_3$	0.5680
Total	2 g

Tabla 4.1.1.-1 Proporción estequiométrica de cada material.

Durante el análisis térmico diferencial de la mezcla de reactivos, el cual nos permitió observar las posibles temperaturas de formación para la fase 2:4:2, para estas siete composiciones (*La, Sm, Ce, Gd, Nd, Eu, Dy*), los resultados muestran

un comportamiento muy similar, las siete composiciones tiene reacciones endotérmicas, como se muestran en la Fig. 4.1.1.-1, excepto para el samario que muestra una reacción exotérmica (913.94 °C). Por lo que se puede también deducir que la termodinámica del samario es muy diferente a la de los otros cationes en estudio. El intervalo de temperatura que va de 100 a 300 °C, se atribuye a la pérdida de humedad en el compuesto. En un intervalo de los 300 a los 600 °C existe pérdida de CO<sub>2</sub>. Después de 600 °C existen varias reacciones endotérmicas, de formación de fases, para cada reactivo. Para todos los materiales la primera temperatura de formación de la fase 2:4:2, fue de 870 °C, consideramos que es una temperatura promedio que se acerca a la formación de algunas de las fases que observamos por DRX para todos los reactivos.

El análisis de DRX aplicado a estas muestras, presentó grandes diferencias entre el difractograma para el neodimio Fig. 4.1.1.-2 y los difractogramas obtenidos para estas siete muestras (Apéndice 5.2.1.). Las estructuras que se observaron en los materiales se muestran en la Tabla 4.1.1.-2, durante esta primera reacción a 870 °C fueron:

Lantano (Ln)	Estructura	PDF
<i>La</i>	<i>LaBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6.7</sub></i>	84-1452
	<i>BaLa<sub>4</sub>Cu<sub>5</sub>O<sub>11</sub></i>	45-0670
<i>Sm</i>	<i>Sm<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub></i>	77-1724
<i>Ce</i>	<i>Ba (CeO<sub>3</sub>)</i>	82-2425
<i>Gd</i>	<i>Gd<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub></i>	75-2427
<i>Nd</i>	<i>Nd<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub></i>	78-2283
<i>Eu</i>	<i>Eu<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub></i>	391481
<i>Dy</i>	<i>Dy<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub></i>	81-0799
	<i>Ba<sub>1.7</sub>Dy<sub>0.30</sub>CuO<sub>3+x</sub></i>	49-1040

Tabla 4.1.1.-2 Estructuras principales que se obtuvieron para la primera etapa.

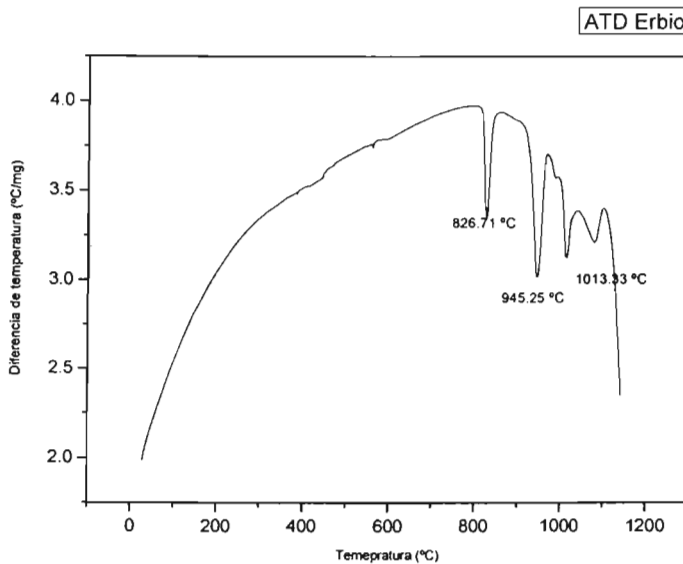


Fig. 4.1.1.-1 ATD del erbio (Apéndice 5.1.).

No se obtuvieron intensidades similares a las reportadas en el artículo para el *Nd* (Domengés, 1993), es decir, las intensidades de los picos difieren a las reportadas para el *Nd* al igual que los picos generados por Powdercell, para cada composición, esto debido a la presencia de humedad en la elaboración de las mezclas, ya que afecta la formación de la fase y las temperaturas que probablemente se debieran alcanzar para la formación de la fase 2:4:2., de igual forma el tamaño de grano es del orden de 0.14 a 6.0  $\mu\text{m}$ . el cual es muy pequeño, y esto se refleja en el engrosamiento de los picos.

En los difractogramas para las siete composiciones, se buscó una aproximación de los tres picos más característicos de la fase 2:4:2 que tuvieran una aproximación con el patrón de difracción de la composición  $\text{Nd}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_2\text{O}_9$ , y la generada por PowderCell. La fase que se presenta no tenía la misma proporción buscada, esto debido a que la intensidad de los picos característicos de la fase

2:4:2, no se presentaba en los difractogramas, lo cual no permitió incluirlos en los siguientes pasos a realizar para la obtención del compuesto para los diferentes materiales.

Esto se esperaba obtener porque se utilizó otra temperatura reportada para el Nd y Sm. (B. Domengés, 1993, B Schupp, 2003). Es por ello que no se tomaron en cuenta para los siguientes procesos. Otra de las características por la cual no se continuó el trabajo con estos materiales fue su estabilidad termodinámica, ya que presenta varias fases durante el proceso de síntesis.

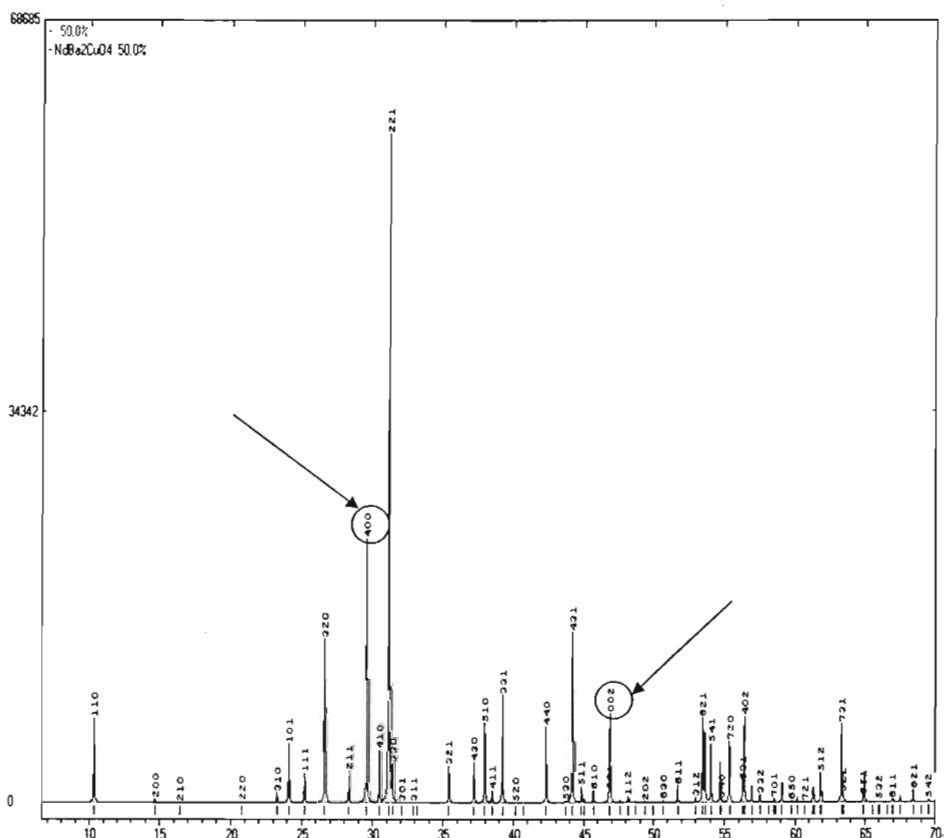


Fig. 4.1.1.-2 PDF 81-2441 Estructura del Neodimio 2:4:2, y hkl utilizados para la obtención de los parámetros de red

#### 4.1.2. Compuestos $Ln_2Ba_4Cu_2O_9$ ( $Ln = Ho, Er, Yb, Lu$ ).

Para el compuesto  $Ln_2Ba_4Cu_2O_9$ , cuando se le sustituyó  $Ln = Ho, Er, Yb$  y  $Lu$  fueron las muestras que presentaron un difractograma similar al del neodimio (Domengés, 1993), su preparación es la misma de los siete materiales anteriores, para llegar a nuestro objetivo de obtener una monofase, sin embargo estuvo sujeto a intervalos de temperatura diferente y tiempos de reacción, esto para poder obtener una sola fase en el compuesto  $LnBaCuO$  2:4:2 ( $Ln = Ho, Er, Yb, Lu$ ), ya que presento tres fases.

Los reactivos y la cantidad de material utilizado para cada material se indican en la siguiente Tabla 4.1.2.-1.

Holmio		Erbio		Yterbio	
Reactivo	Masa (gr.)	Reactivo	Masa (g)	Reactivo	Masa (g)
$4BaCO_3$	1.1856	$4BaCO_3$	1.1814	$4BaCO_3$	1.1711
$2CuO$	0.2411	$2CuO$	0.2403	$2CuO$	0.2382
$Ho_2O_3$	0.5733	$Er_2O_3$	0.5784	$Yb_2O_3$	0.5907
Total	2 gr.	Total	2 g	Total	2 g

#### Lutecio

Reactivo	Masa (gr.)
$4BaCO_3$	1.1678
$2CuO$	0.2375
$Lu_2O_3$	0.5947
Total	2 gr.

Tabla 4.1.2.-1. Masa de reactivos para el compuesto  $LnBaCuO$  2:4:2 ( $Ln = Ho, Er, Yb, Lu$ )

El ATD presenta reacciones endotérmicas excepto para el lutecio que presenta reacciones exotérmicas, al igual que los siete materiales anteriores, en un intervalo de los 100 a los 300 °C, que se atribuye a la humedad que presenta

en la mezcla, y el desprendimiento de  $CO_2$ , en un intervalo de 300 a los 600 °C. A partir de los 600 °C (Apéndice 5.1.), el ATD presenta picos endotérmicos para *Ho*, *Er* e *Yb*, y exotérmicos para el *Lu* (de 1000 °C a 1070 °C). Para el *Ho*, los picos endotérmicos se encuentran en: 829.88 °C, 951.29 °C, 1017.40 °C y 1073.72, esta última es la temperatura de fusión para la mezcla de reactivos. Para el *Er* se tienen: 826.71 °C, 945.25 °C, 1013.33 °C y 1079.81 la cual se estima que sea su temperatura de fusión. El *Yb* presenta las siguientes temperaturas endotérmicas: 829.37 °C, 934.89 °C, 968.95 °C, 1044.48 °C y 1058.08 siendo también la última, su temperatura de fusión. Por último para lutecio el cual presenta reacciones exotérmicas a los 900 °C, 1054.99 y 167.56, y endotérmicas a temperaturas de 827.27 °C, 935.03 °C y 977.58 °C, su temperatura de fusión es de 1121.61 °C (Apéndice 5.1.).

Una primera temperatura para la síntesis de los materiales fue de 870 °C, la cual muestra en DRX, la coexistencia de tres fases (Apéndice 5.2.2.) para los cuatro materiales se muestra en la Tabla 4.1.2.-2. La reacción para estas cuatro mezclas, se realizó en crisoles de platino, durante dos días y 19 h, realizando un enfriamiento rápido para los cuatro materiales, aproximadamente con una humedad de 30% y una temperatura ambiente de 23 °C.

Lantano (Ln)	Estructura	PDF
<i>Ho</i>	$Ho_2BaCuO_5$	39-1435
	$Ba_3 2Ho_{0.8}Cu_{1.7}O_{6.1} \times CO_2$	46-0139
	$Ho_2Ba_4Cu_2O_9$	Este trabajo
<i>Er</i>	$Er_2BaCuO_5$	81-0802
	$Ba_3 2Ho_{0.8}Cu_{1.7}O_{6.1} \times CO_2$	39-1397
	$Er_2Ba_4Cu_2O_9$	Este trabajo



Yb	$Yb_2BaCuO_5$	78-1823
	$Ba_3 2Yb_{0.8}Cu_{1.7}O_{6.1} \times CO_2$	46-0138
	$Yb_2Ba_4Cu_2O_9$	Este trabajo
Lu	$Lu_2BaCuO_5$	85-2403
	$Ba_3 2Lu_{0.8}Cu_{1.7}O_{6.1} \times CO_2$	46-0140
	$Lu_2Ba_4Cu_2O_9$	Este trabajo

Tabla 4.1.2.-2 Coexistencia de tres fases para el Ho, Er, Yb, Lu.

En un segundo proceso las cuatro muestras se reaccionaron en una atmósfera de oxígeno, durante tres días y a una temperatura de 900 °C, (esto para evitar la pérdida de material), con una temperatura ambiente de 23 °C y una humedad de 25%; esta es una temperatura aproximada a la de formación de una de las diferentes fases mostradas en los ATD, para cada uno de los compuestos. De lo reportado para el samario y neodimio, durante la síntesis del material estos estuvieron en una atmósfera de oxígeno, (Apéndice 5.2.3.). (Doméngés, 1993, Schupp, 2003), debido que en materiales superconductores aumenta la  $T_c$  en la superconducción, es por eso la decisión de mantener una síntesis bajo las mismas condiciones.

Estas cuatro muestras después del proceso de síntesis en un ambiente de oxígeno, muestran aun las tres fases que anteriormente se obtuvieron, sin embargo, se favoreció la fase oxicarbonada representada por el incremento en la intensidad de sus picos característicos en DRX (Apéndice 5.2.4.). Se decidió entonces estudiar la termodinámica de las dos fases sumadas, para saber la estabilidad termodinámica que poseen y las características que representan su formación. Ya que se ha observado superconductividad en composiciones oxicarbonadas y por eso fue nuestro interés estudiar la termodinámica de la fase oxicarbonada.

Para el estudio de la termodinámica de la fase oxicarbonada y la fase  $LnBaCuO$  2:1:1 ( $Ln = Ho, Er, Yb, Lu$ ), se realizó nuevamente un enfriamiento rápido para cada material, en esta etapa, se alcanzó una temperatura de 910 °C, mostrando a través de un análisis DRX, el mismo comportamiento, y aun se tienen las dos impurezas. Continuando el estudio de la termodinámica de las dos impurezas, se bajó de forma escalonada la temperatura. En una primera etapa que duró tres días, se inició el enfriamiento con una temperatura de 910 °C, en crisoles de platino, después de 1 día se bajó a una temperatura de 700 °C, manteniendo la misma durante un día más, por último se alcanzó una temperatura de 650 °C, por el mismo lapso de tiempo, y a partir de esta se tomó de una forma escalonada el descenso de temperatura para los cuatro materiales, considerando los picos endotérmicos y exotérmicos que se presentan en el ATD, en cada escalón se deja el material un tiempo de 15 min, para cada temperatura, esto para estabilizar la misma y tener realmente la temperatura deseada (Tabla 4.1.2.-3). Después de cada escalón la muestra fue llevada a DRX para conocer el desarrollo de las fases para cada material.

Escalón de temperatura (°C)	Material correspondiente
650	Yb
625	Ho
600	Ho y Er
560	Er
525	Yb
500	Ho
475	Er e Yb

Tabla 4.1.2.-3 Escalones de temperatura para conocer la estabilidad térmica de las impurezas.

Las cuatro muestras presentan la impureza 2:1:1 (Apéndice 5.2.4.), aun muestran la fase 2:4:2 y una gran disminución de la presencia de la fase oxicarbonada. El enfriamiento lento favorece al material en la formación de la fase

$Ln_2BaCuO_5$  ( $Ln = Ho, Er, Yb, Lu$ ). Durante el proceso las muestras sufrieron pérdida de material, favoreciendo la fase 2:1:1, y la formación de soluciones sólidas con estructura de hidróxido de bario y carbonato, lo cual no permitió continuar el estudio con los mismos materiales.

Debido a la pérdida de material se utilizó otro material ya sintetizado con la excepción de no estar oxigenado, Al realizar un análisis de DRX el material presenta las tres fases ( $LnBaCuO$  2:4:2,  $LnBaCuO$  2:1:1 y  $Ba_{3.2}Ln_8Cu_{1.7}O_{6.1} \times CO_2$ , donde  $Ln = Ho, Er, Yb, Lu$ ), pero la fase oxicarbonada se presenta en una menor proporción (Apéndice 5.2.4). Para determinar la proporción de las fases se tomaron los tres picos más característicos de cada una de las fases presentes, y se observaba la intensidad que presenta para cada una de ellas, si los picos característicos de la fase oxicarbonada eran los de mayor intensidad, esta fase está en una mayor proporción con respecto a las otras. Se decidió realizar un proceso de síntesis para las cuatro muestras  $Ln = Ho, Er, Yb, Lu$ . Se sometieron a una temperatura de 900 °C, debido a la limitante de la pérdida de material pero modificando la cinética de la síntesis, es decir, se aumentó el tiempo de reacción para las cuatro, dejándolas por 12 días a esta temperatura, con una temperatura ambiente de 28 °C y una humedad de 20%, ambiental. Teniendo la precaución de no aumentar la temperatura para no tener pérdida de material en las muestras. Al término del tiempo, se les realizó nuevamente un análisis de DRX, los difractogramas solo presentaron la fase  $LnBaCuO$  2:4:2, y la impureza  $Ba_{3.2}Ln_8Cu_{1.7}O_{6.1} \times CO_2$ ,  $Ln = Ho, Er, Yb, Lu$ , con excepción del erbio que aun muestra las tres fases. Debido a no poder alcanzar las temperaturas por encima de los 910 °C, solo logramos obtener la coexistencia de dos fases, incrementando el tiempo de reacción para la obtención del material, esto permitió el poder obtener solo dos fases, y poder conseguir los parámetros de red para los tres materiales, que presentan las dos fases ( $Ho, Yb, Lu$ ).

El análisis de MEB, muestra el tamaño de partícula para cada compuesto y la existencia de dos fases, como se observó en DRX. La diferencia de formas cristalinas que se observan, indica la coexistencia de la fase  $LnBaCuO$  2:4:2, ( $Ln = Ho, Er, Yb, Lu$ ) y la impureza  $Ln_2BaCuO_5$  ( $Ln = Ho, Er, Yb, Lu$ ). Pero no presentó la contaminación de los contenedores. Por lo que la temperatura elegida para la reacción es la adecuada.

Para determinar los parámetros de red, se tomaron los índices de Miller (4,0,0) y (0,0,2), obtenidos en el DRX teórico del programa PowderCell (Krauz, 2000), y los observados en los difractogramas generados por DRX, para cada uno de los materiales, que permiten obtener los valores correspondientes para  $a$ ,  $b$  y  $c$ . La ecuación (sección 3.2.2.) permite encontrar los valores de  $a$  y  $c$ , en la estructura cristalina tetragonal.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

Así de esta forma si determinamos un  $(h,k,l)$  con valores  $(0,0,l)$ ,  $(h,0,0)$ , ó  $(0,k,0)$  podemos obtener con la ecuación anterior los valores de los parámetros. Al elegir cada uno de los  $(h,k,l)$ , en el difractograma, se procuro que este fuera característico de la fase  $LnBaCuO$  2:4:2, ( $Ln = Ho, Er, Yb, Lu$ ), es decir, que este pico no se empalmara con un pico de otra fase  $LnBaCuO$  2:1:1, ( $Ln = Ho, Er, Yb, Lu$ ). Para las tres composiciones se seleccionó el índice de Miller (4,0,0) y (0,0,2), por ser representativos de la fase  $LnBaCuO$  2:4:2, ( $Ln = Ho, Er, Yb, Lu$ ), en el difractograma teórico obtenido a través del programa PowderCell (Krauz, 2000). Estas muestras fueron sintetizadas en polvos a una temperatura de 900 °C, en un tiempo de 12 días. Los parámetros de red fueron refinados con el programa PowderCell (Krauz, 2000) para los compuestos  $LnBaCuO$  2:4:2 ( $Ln = Ho, Yb, Lu$ ), los resultados se muestran en la tabla muestran en la Tabla 4.2.1-1.

Compuesto	a (Å)	c (Å)
$Nd_2Ba_4Cu_2O_9$	12.0717	3.8737
$Ho_2Ba_4Cu_2O_9$	12.0723	3.8726
$Yb_2Ba_4Cu_2O_9$	12.0722	3.8757
$Lu_2Ba_4Cu_2O_9$	12.0698	3.8786

Tabla 4.2.1-1 Parámetros de red calculados con PowderCell.

El análisis de MEB nos proporciona el tamaño de partícula así como las diferentes fases para los compuestos, la Fig. 4.2.-1, se observan dos diferentes formas de partícula y en la escala se puede determinar el tamaño del grano que va de 0.14 a 6.0  $\mu\text{m}$ .

El parámetro  $c$ , reportado para  $Nd$  2:4:2 (Domengés, 1993) es de  $c = 3.8737$ ; debido a la sustitución del  $Nd$  por otro ión de tierra rara, el parámetro  $c$ , varía, ya que el radio atómico del ión en la tierra rara disminuye según aumenta el número atómico (Shanon, 1976).

El número de coordinación para cada ión es VII, el radio iónico (RI) del erbio es de 1.004, para el iterbio es de 0.985 y para lutecio es de 0.977. Los valores calculados experimentalmente para los parámetros de red  $a$  y  $c$ , con los índices de Miller (4,0,0) y (0,0,2) se muestran en la Tabla 4.2.1-2.

Compuesto	a (Å)	c (Å)
$Ho_2Ba_4Cu_2O_9$	12.166	3.8775
$Yb_2Ba_4Cu_2O_9$	12.037	3.8743
$Lu_2Ba_4Cu_2O_9$	12.038	3.8666

Tabla 4.2.1-2 Parámetros de red calculados con los índices de Miller.

La siguiente tabla muestra el tamaño de grano para los tres materiales.

Compuesto	Tamaño de grano ( $\mu\text{m}$ )
$\text{Ho}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_2\text{O}_9$	de 0.45 a 3.2
$\text{Yb}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_2\text{O}_9$	de 0.20 a 1.2
$\text{Lu}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_2\text{O}_9$	de 0.14 a 6.0

Se observo midiendo la resistencia a dos puntas en forma de pastilla tratada a  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , durante dos días y 19 h., aproximadamente con una humedad de 30 % y una temperatura ambiente de  $23\text{ }^\circ\text{C}$ , realizando un enfriamiento rápido para las cuatro materiales, de las primeras muestras de los  $\text{LnBaCuO 2:4:2}$ , ( $\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{Lu}$ ), que estos cuatro materiales que presentan la fase 2:4:2, son aislantes eléctricos a una temperatura ambiente. No se utilizó el refinamiento porque no están reportados los datos de las posiciones de los átomos para cada composición oxicarbonada.

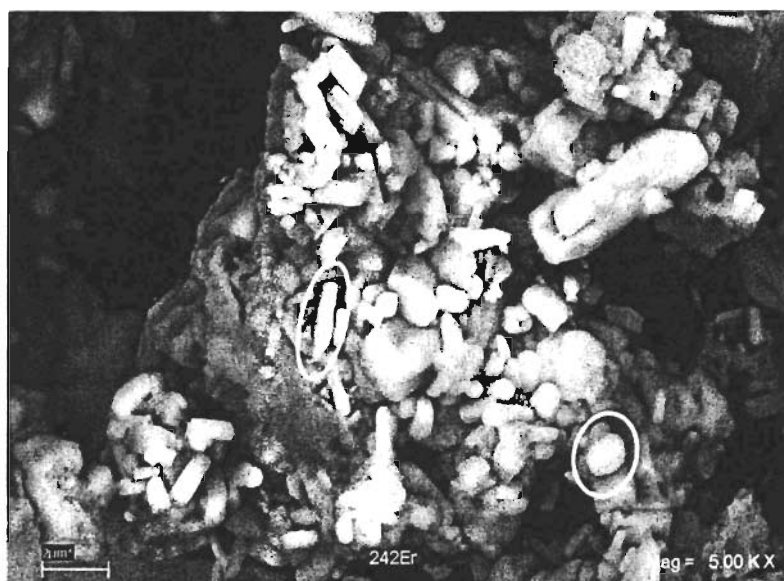


Fig. 4.2.-1 MEB del Er, se observan dos formas diferentes de partícula.

En un análisis DEX realizado para estos tres últimos materiales, obtenemos la proporción del número de átomos para el compuesto  $Ln_2Ba_4Cu_2O_9$ , los resultados obtenidos se aproxima a la esperada con respecto al porcentaje del numero de átomos de cada material.

Material	$Ho_2Ba_4Cu_2O_9$ ,	$Lu_2Ba_4Cu_2O_9$ ,	$Yb_2Ba_4Cu_2O_9$ ,	$Ln_2Ba_4Cu_2O_9$ ,
<b>O</b>	62.23 %	74.01 %	66.24 %	53%
<b>Cu</b>	10.54 %	06.54 %	09.17 %	11.5%
<b>Ba</b>	18.26 %	15.47 %	19.55 %	24%
<b>Ln</b>	08.97 %	03.99 %	05.04 %	11.5%

## 4.2. Conclusiones.

En la contribución de este trabajo, se destaca la obtención de 3 nuevos compuestos isoestructurales al compuesto  $Nd_2Ba_4Cu_2O_9$ , reportado por Domengés, B. F. Abattista (Domengés, 1993), que son:  $Ho_2Ba_4Cu_2O_9$ ,  $Yb_2Ba_4Cu_2O_9$  y  $Lu_2Ba_4Cu_2O_9$ .

Debido a la sustitución del ión de  $Nd$ , en el compuesto  $Nd_2Ba_4Cu_2O_9$  (Domengés, 1993), por las tierras raras  $Ho$ ,  $Yb$  y  $Lu$ , existe una disminución del valor en el parámetro  $c$ , en la celda unitaria, ya que la sustitución del ión de cada tierra rara, en el compuesto  $Ln_2Ba_4Cu_2O_9$  ( $Ln = Ho, Yb$  y  $Lu$ ), el radio atómico disminuye conforme aumenta el número atómico.

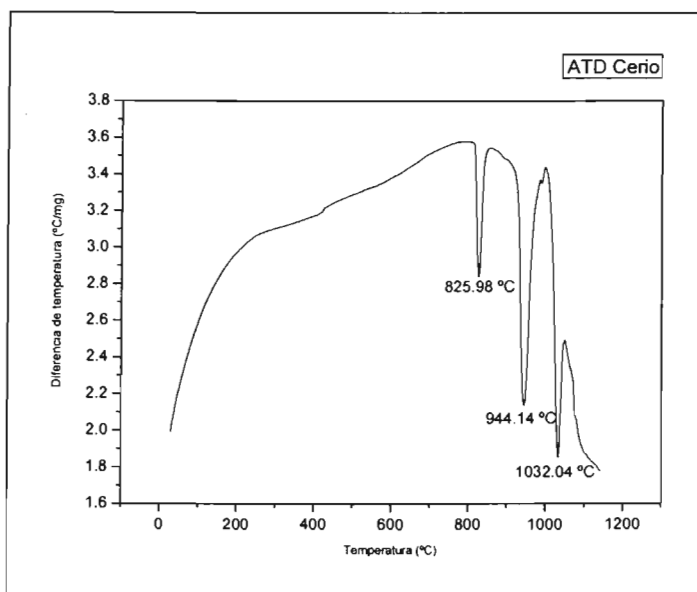
El método de preparación que se utilizó no fue el mismo que el reportado para el compuesto  $Nd_2Ba_4Cu_2O_9$  (Domengés, 1993). Debido a que los resultados obtenidos por ATD, mostraron temperaturas de transición de fases, que difieren a las del ión sustituido por cada tierra rara. A una temperatura próxima a la reportada para el ión  $Nd$ , existe una pérdida de material.

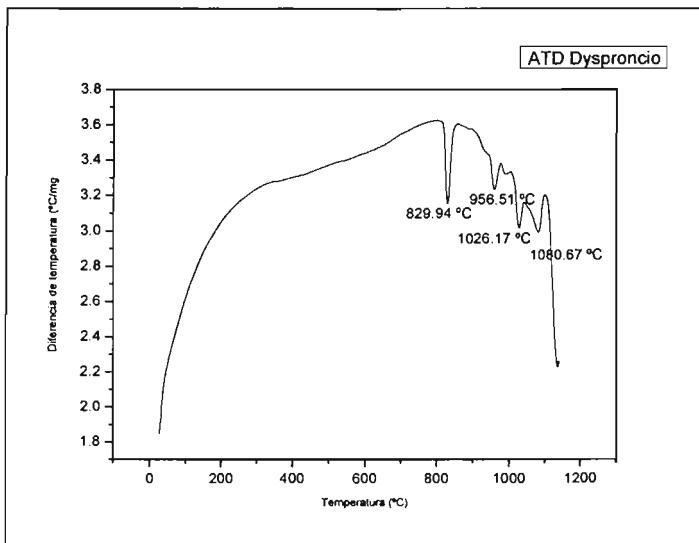
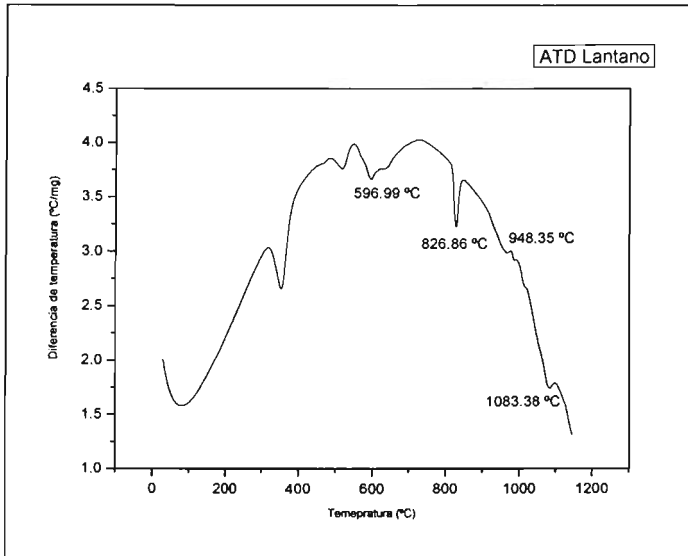


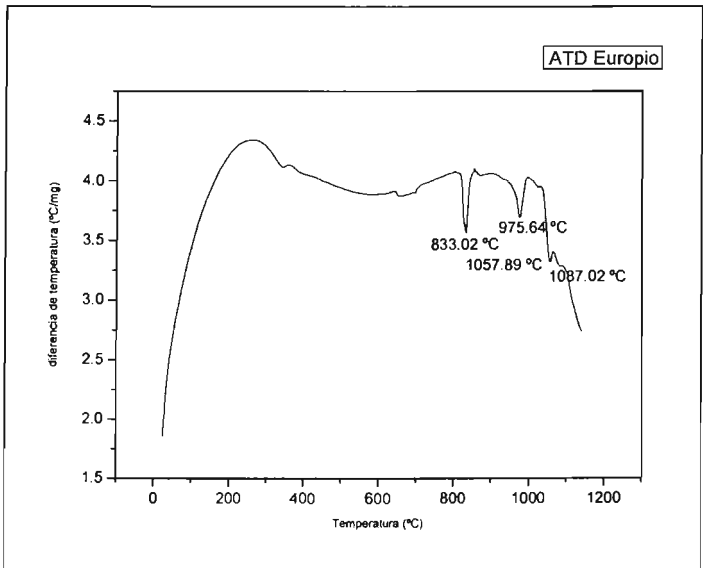
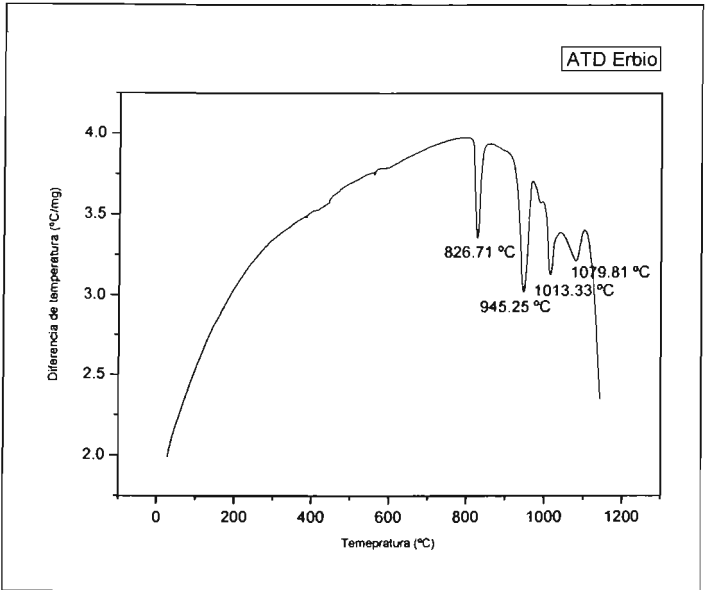
## 5. Apéndices.

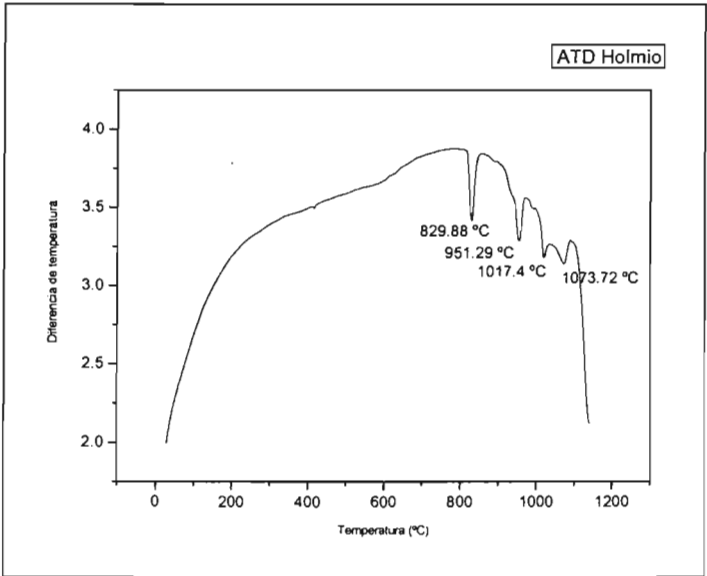
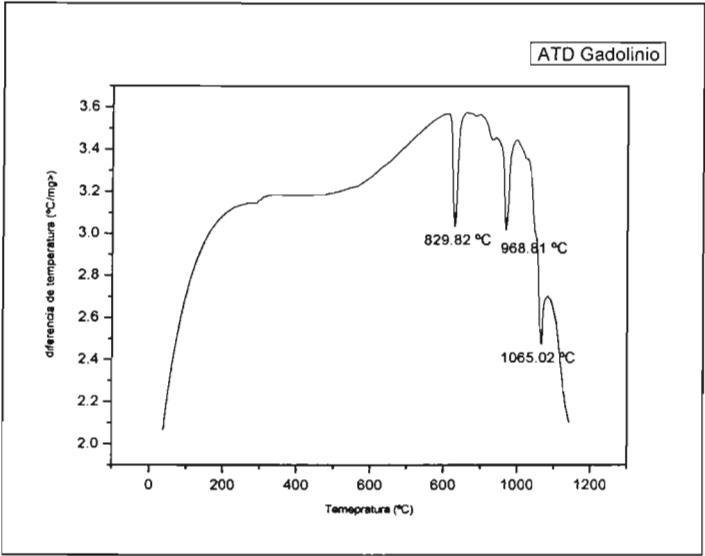
En este capítulo se anexan los termogramas de cada material, los difractogramas en sus diferentes etapas en el desarrollo del compuesto Ln 2:4:2, Ln = Er, Yb, Lu. También se anexan las imágenes de MEB realizadas a cada material.

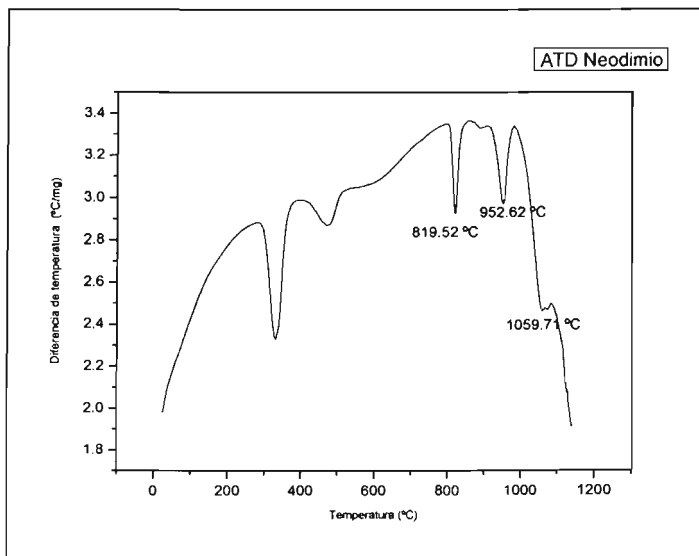
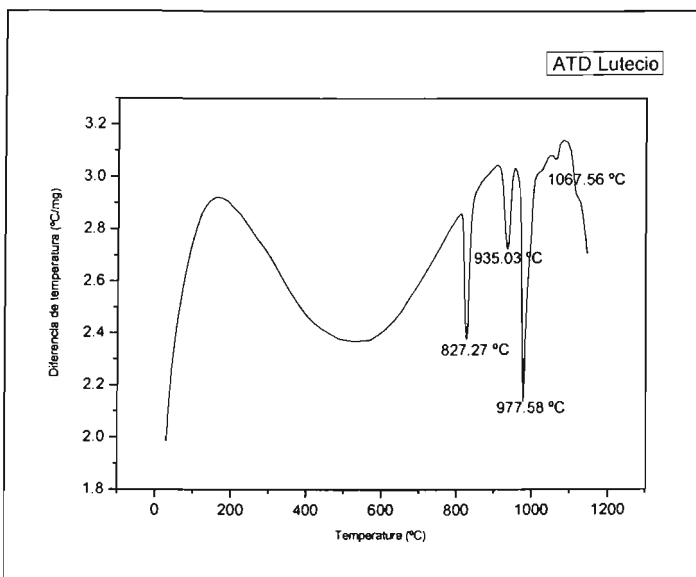
### 5.1. Termogramas.

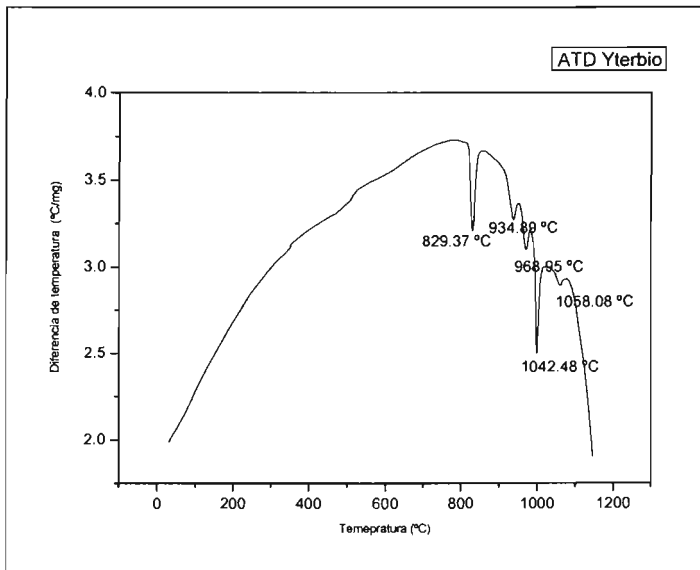
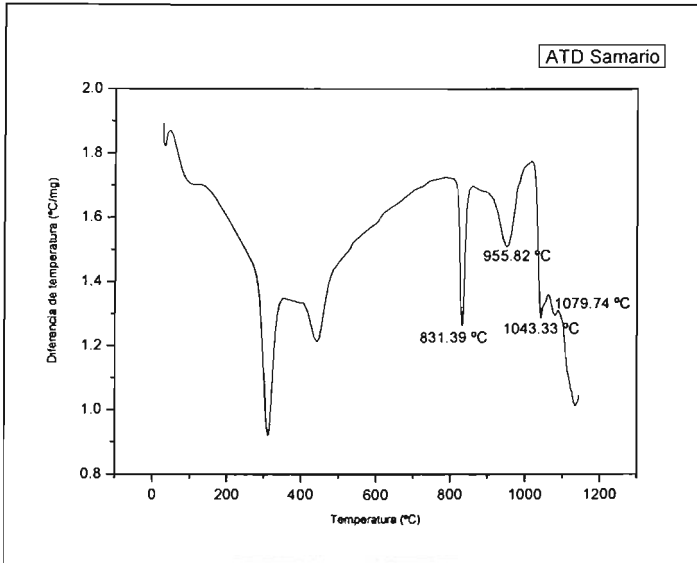








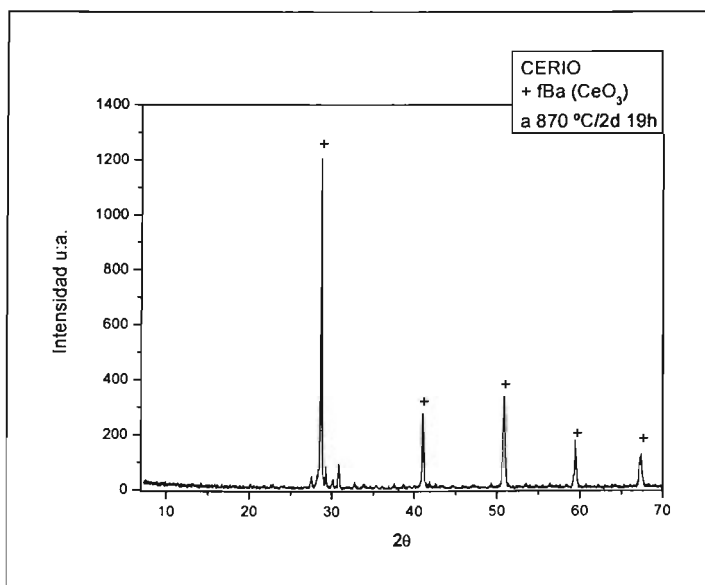


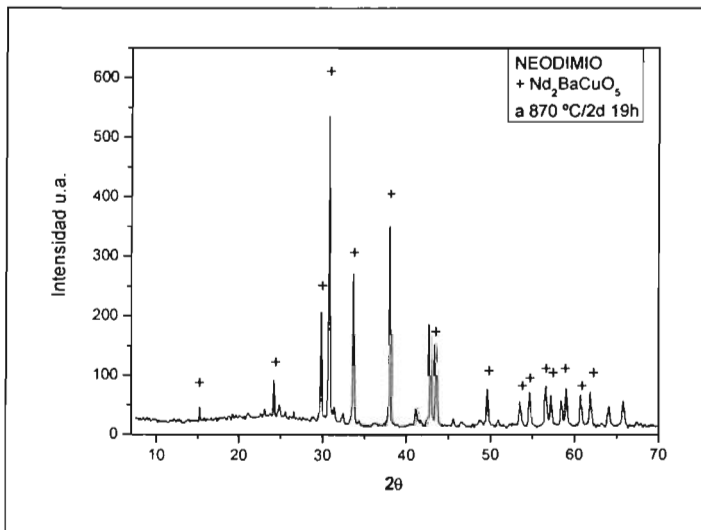
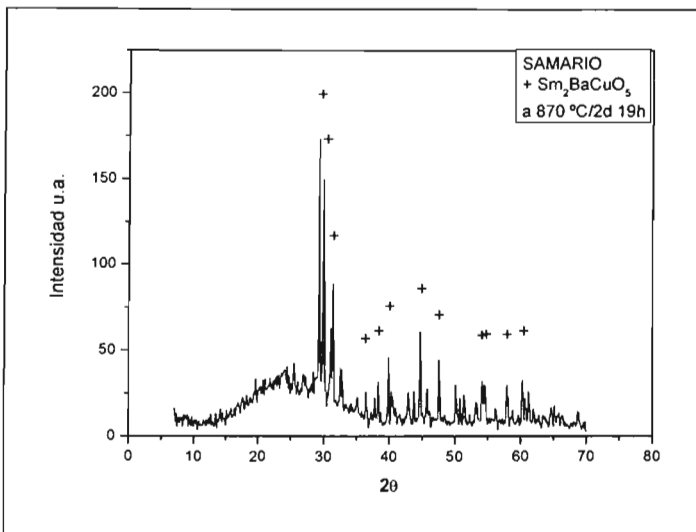


## 5.2. Difractogramas.

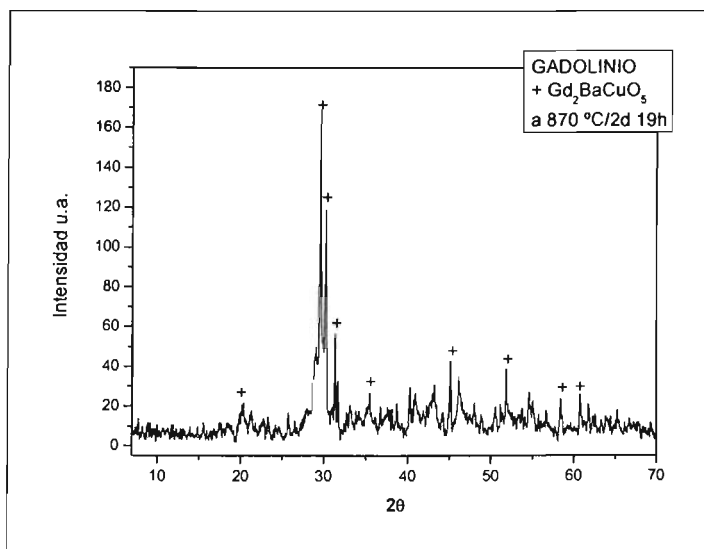
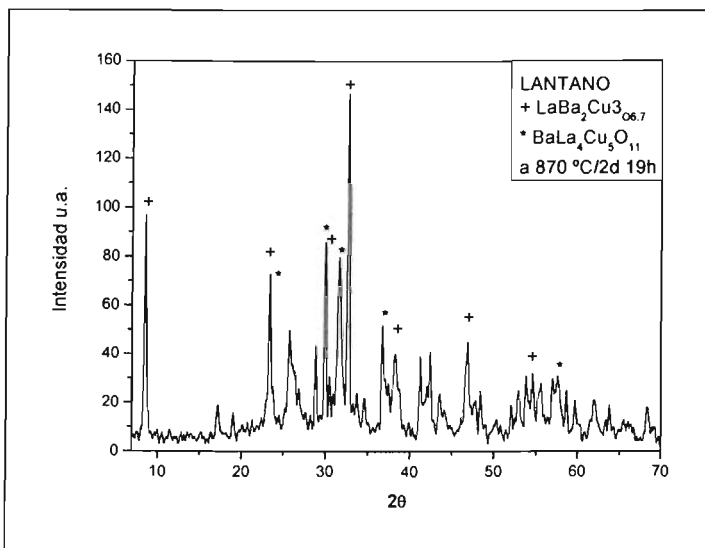
En este apéndice se presentan los difractogramas obtenidos por DRX, ordenados en secciones según el desarrollo de los materiales para la obtención del compuesto Ln<sub>2</sub>:4:2, Ln = Er, Yb, Lu.

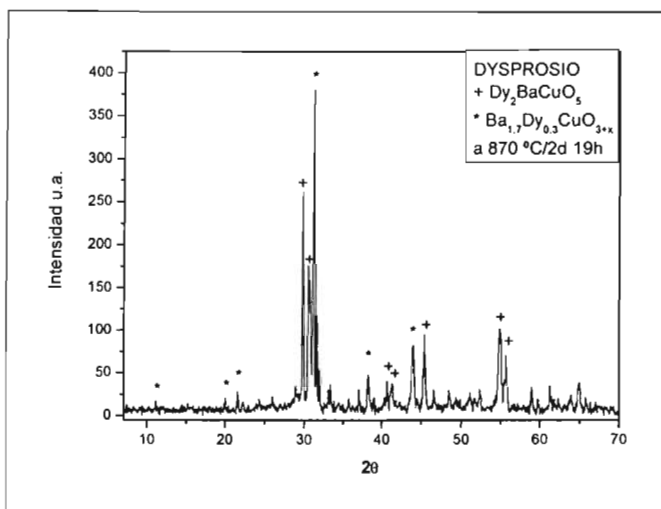
### 5.2.1 Compuestos Ln<sub>2</sub>Ba<sub>4</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (Ln = La, Sm, Ce, Gd, Nd, Eu, Dy).



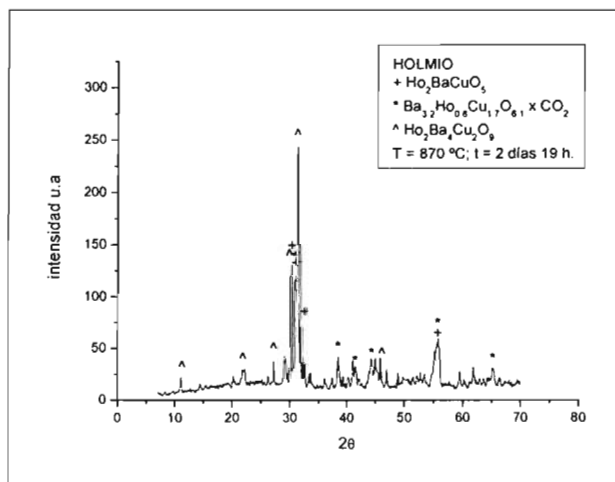


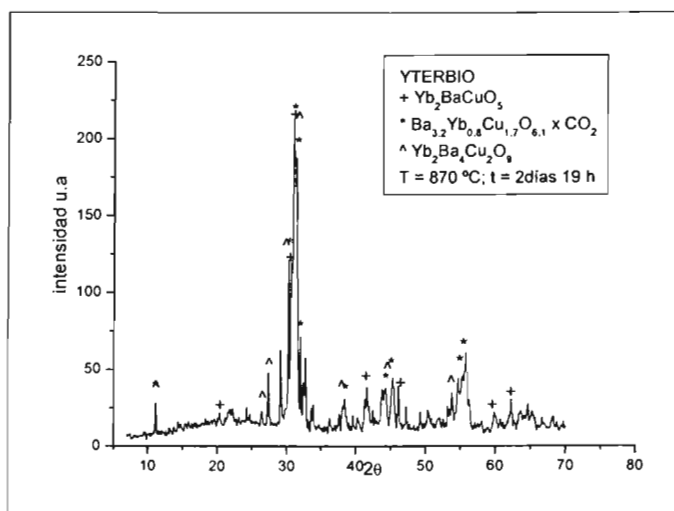
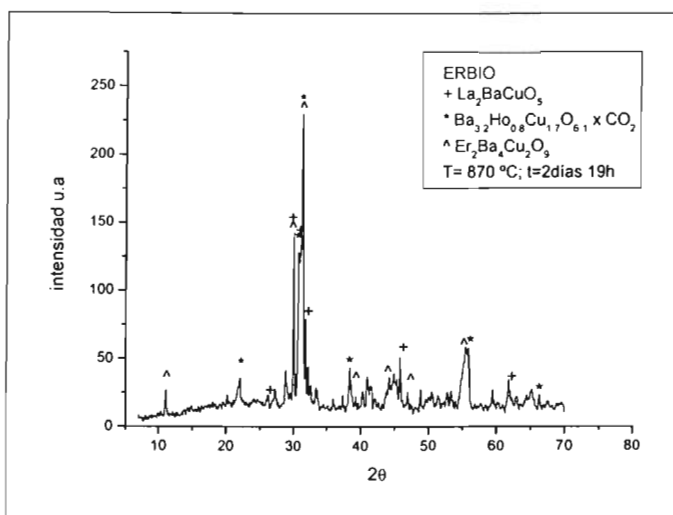


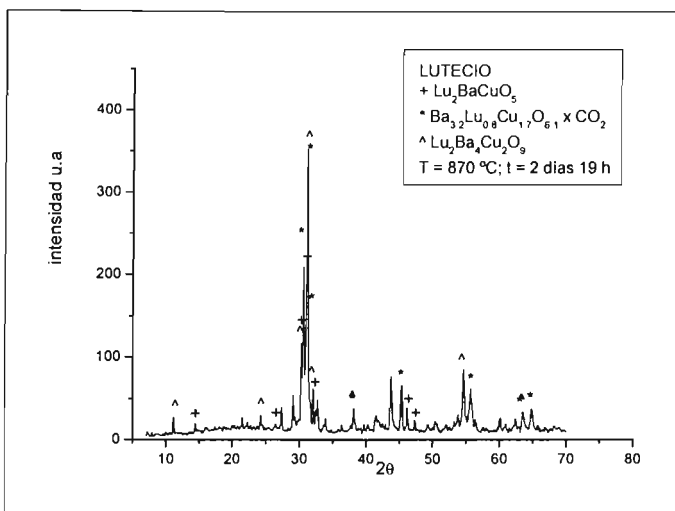




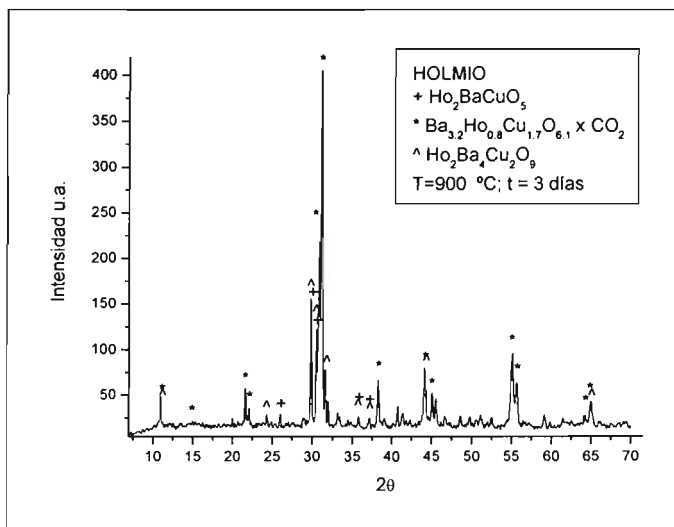
### 5.2.2. Compuestos $\text{Ln}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_2\text{O}_9$ (Ln = Ho, Er, Yb, Lu) Primera etapa.

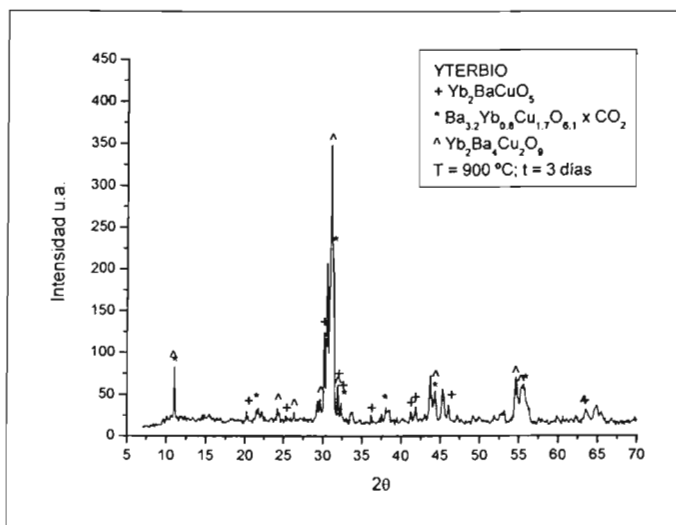
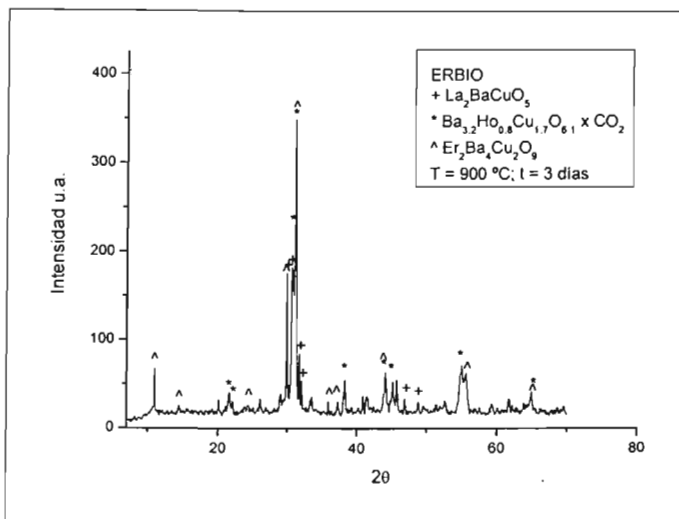


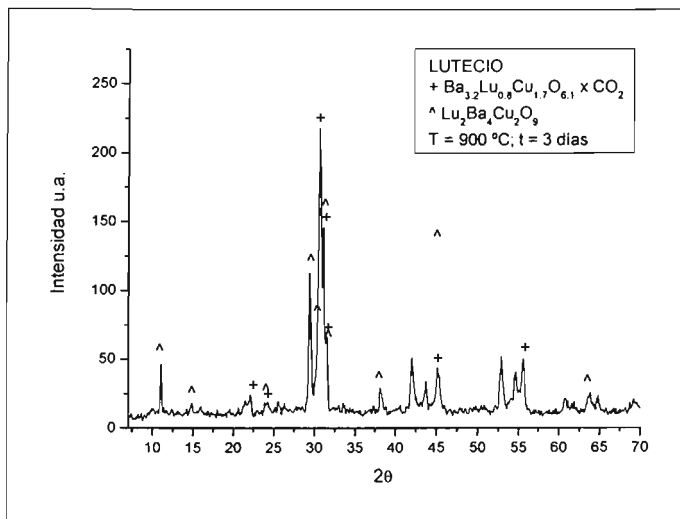




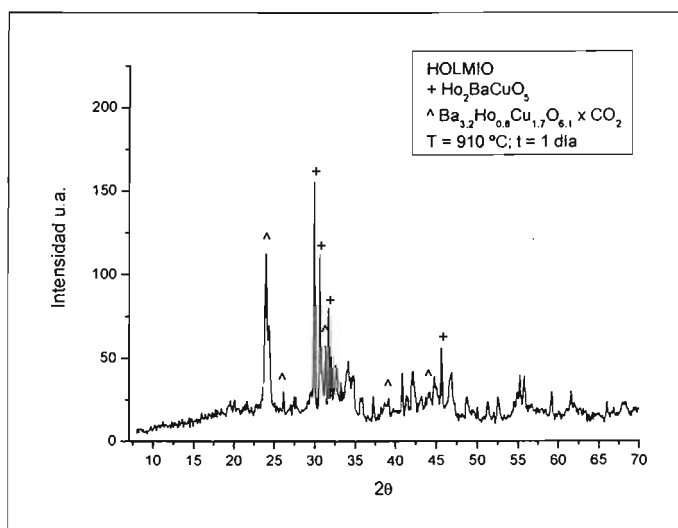
### 5.2.3. Compuestos $\text{Ln}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_2\text{O}_9$ ( $\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{Lu}$ ) Oxigenados.

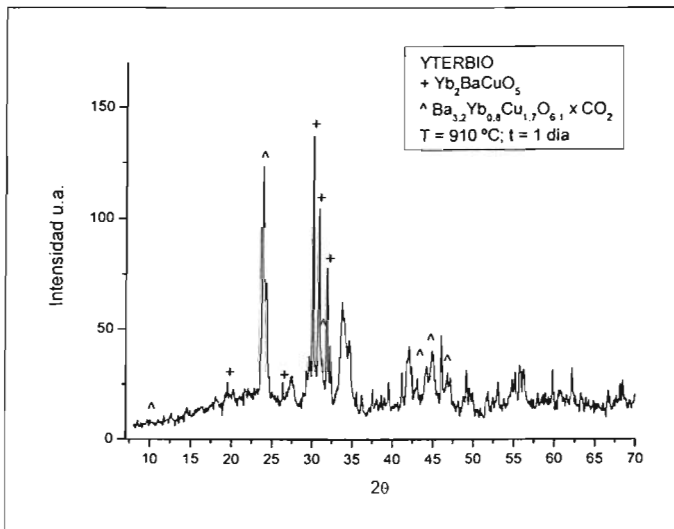
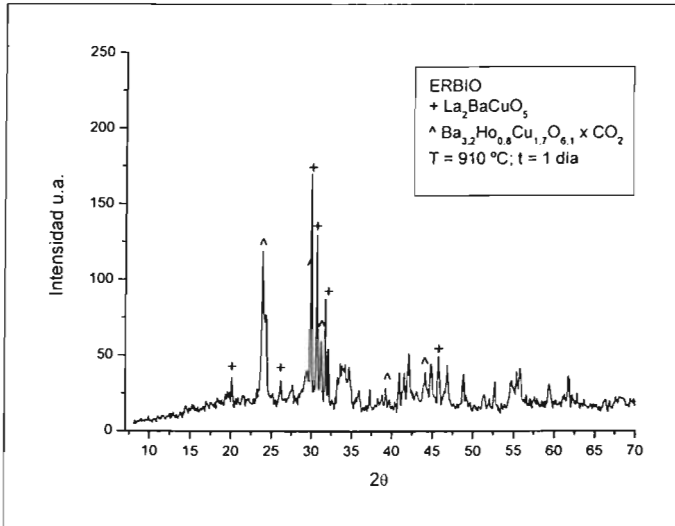


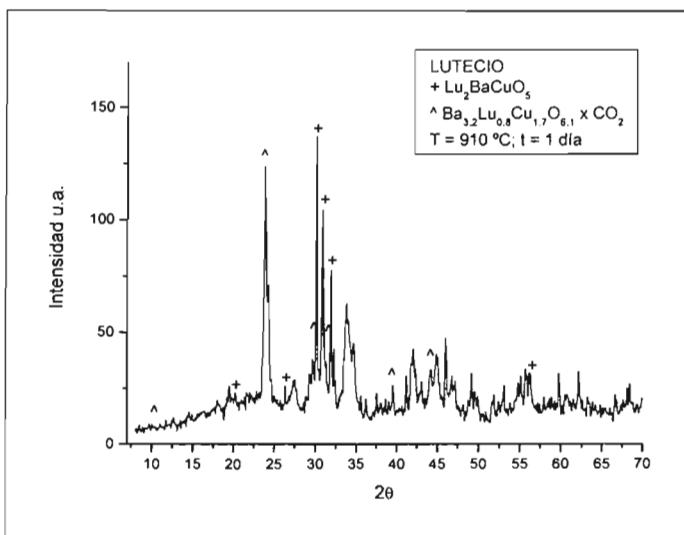




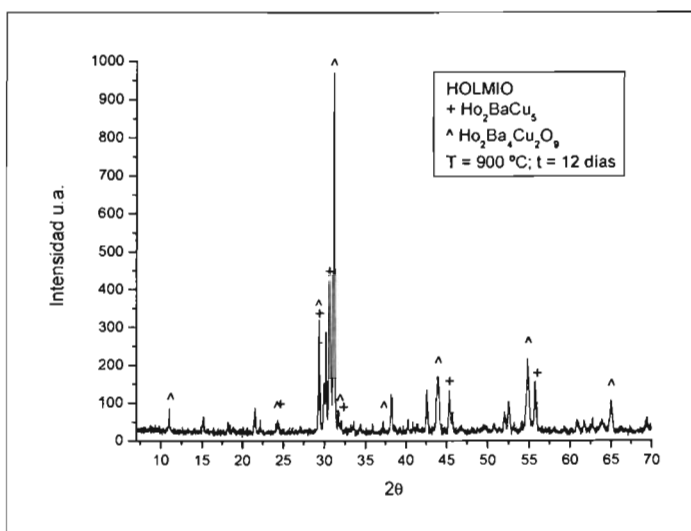
#### 5.2.4. Compuestos $\text{Ln}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_2\text{O}_9$ (Ln = Ho, Er, Yb, Lu) impureza 2:1:2.



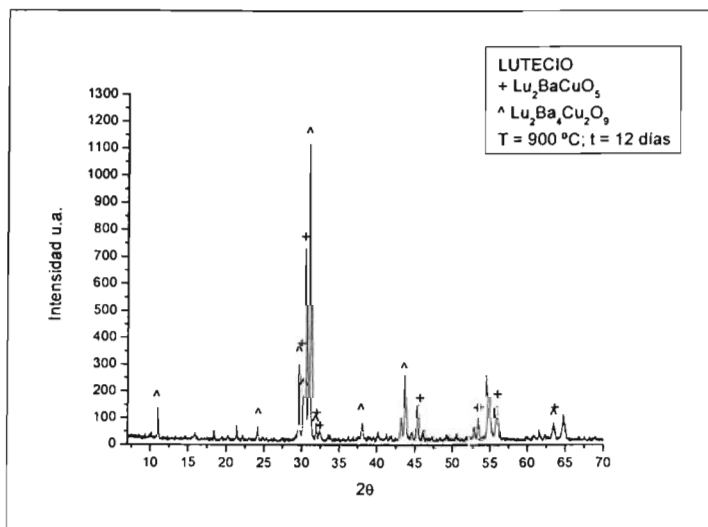
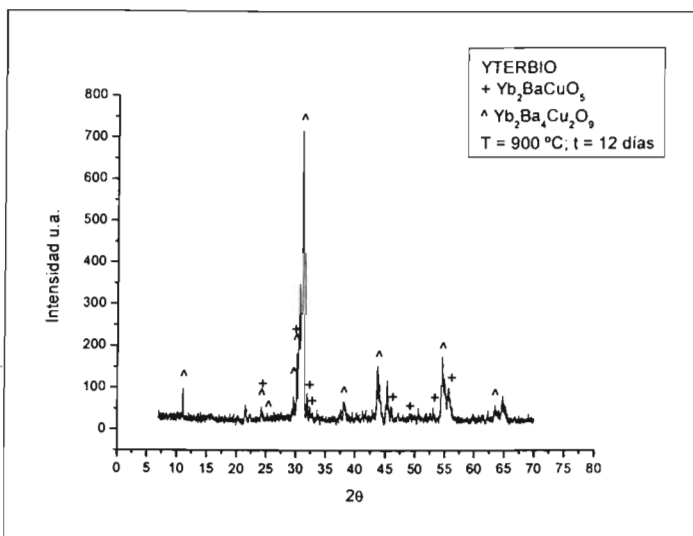




**5.2.5. Compuestos  $\text{Ln}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_2\text{O}_9$  (Ln = Ho, Er, Yb, Lu) Material sin oxigenar.**



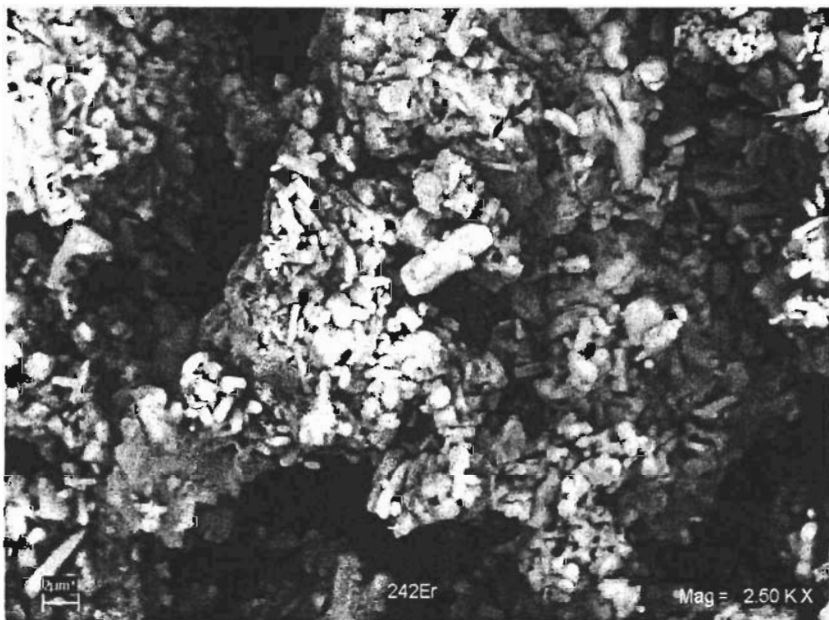


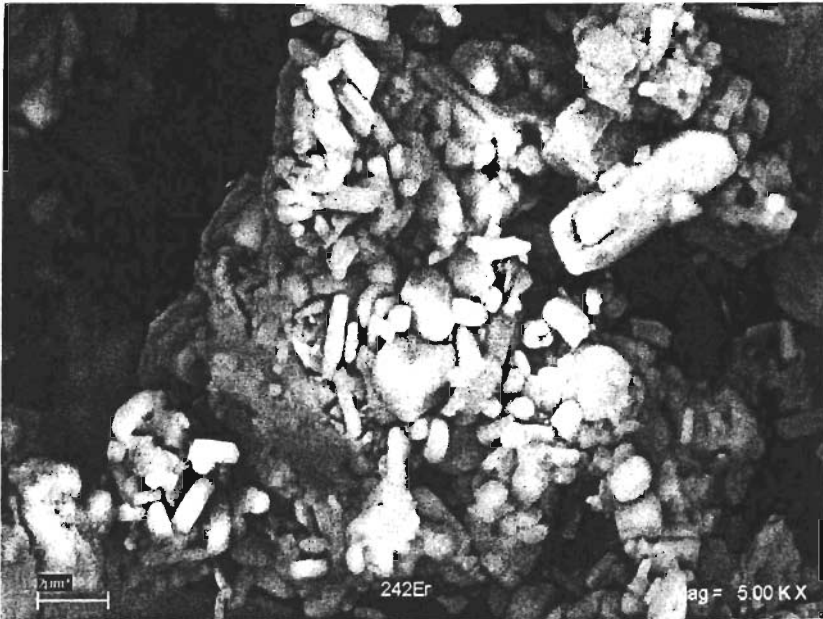
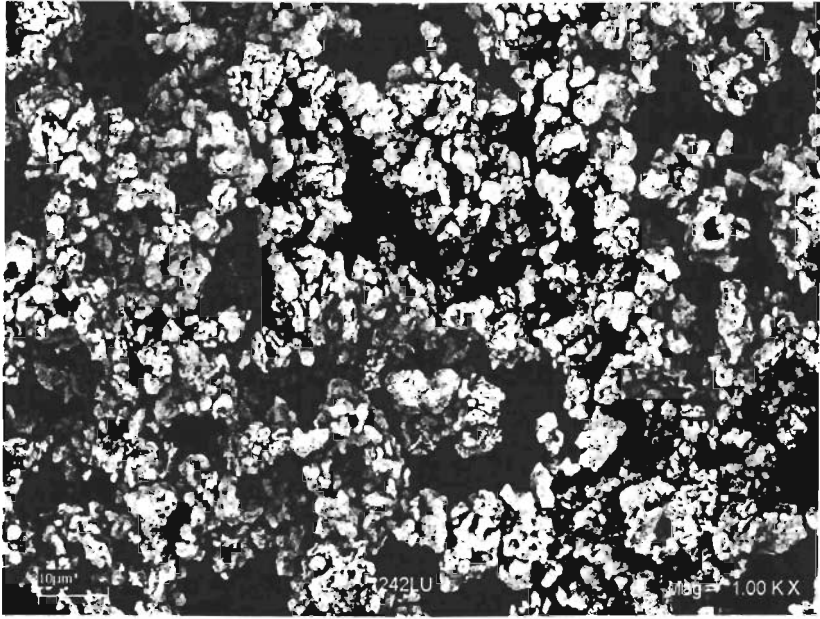


### 5.3. Micrografías.

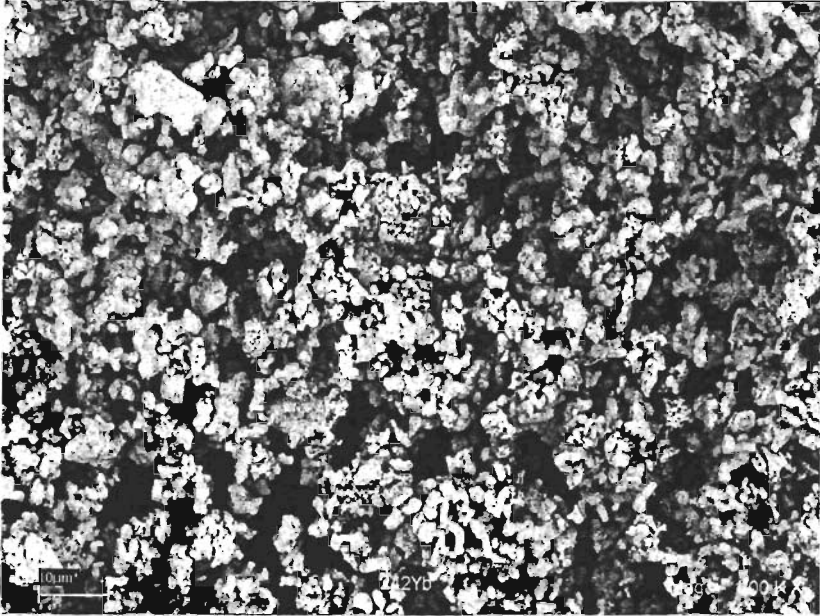
En este apéndice se agregan las imágenes obtenidas por MEB, donde se observan la coexistencia de dos fases.

#### Erbio.

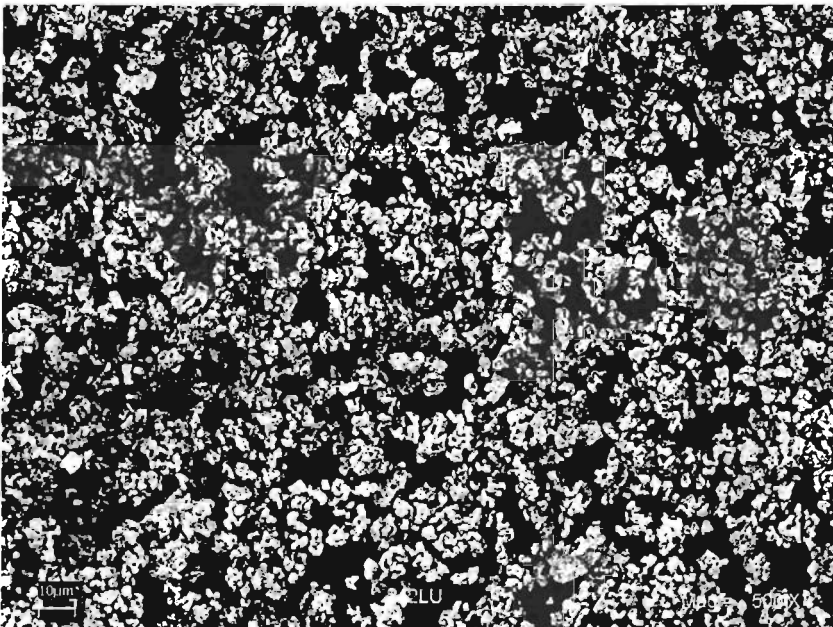


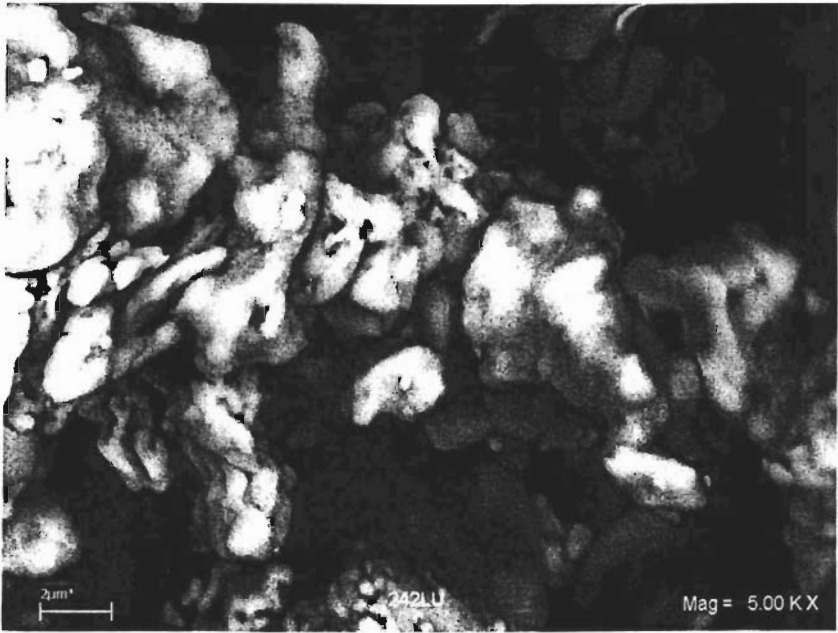


**Yterbio.**

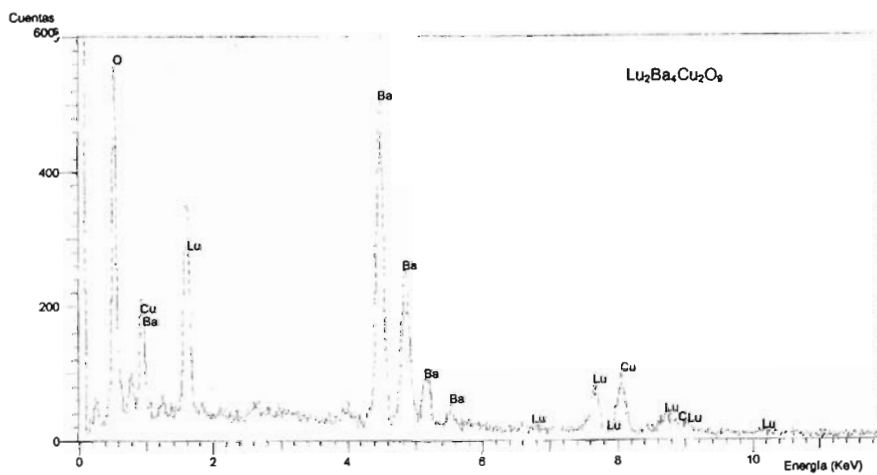
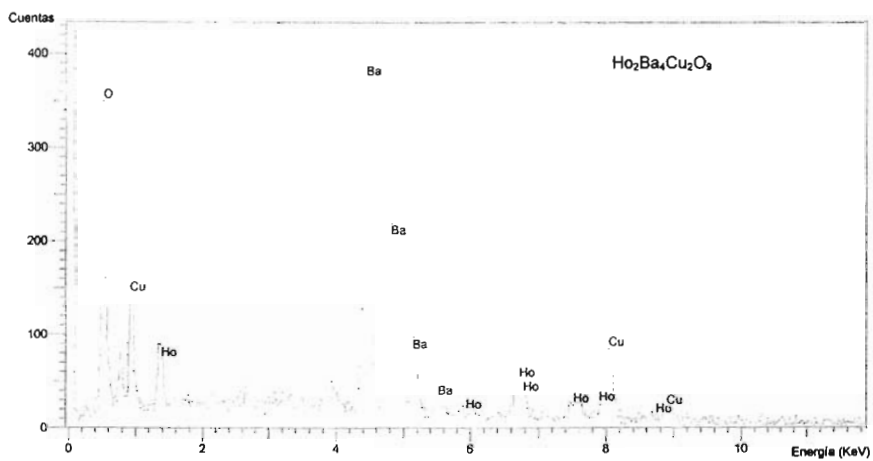


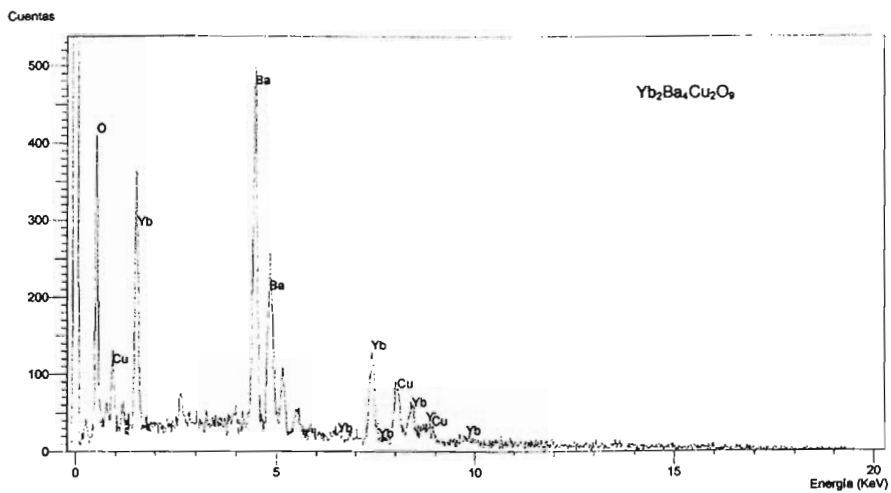
**Lutecio.**





## 5.4. DEX.





## 5.5. Resúmenes de Congresos.

### Abstract XIV International Materials Research Congress

NEW PEROVSKITES IN THE  $Ln_2Ba_4Cu_2O_9$  SYSTEM, WHERE  $Ln$  ARE  $Ho$ ,  $Er$ ,  $Yb$  AND  $Lu$ .

E. Rangel<sup>1,2</sup>, E. Chavira<sup>2</sup>, C. Vázquez<sup>2</sup>, L. Baños<sup>2</sup>, J. Guzmán<sup>2</sup>.

<sup>1</sup>Facultad de Ciencias, UNAM, 04510 México D. F., MÉXICO. <sup>2</sup>IIM, UNAM, AP 70-360, 04510 México, D. F., MÉXICO. E-mail: edgarran1976@yahoo.com

The perovskite structure was very important for the magnetic and electric properties, like superconducting, etc. We present the results in the  $Ln_2Ba_4Cu_2O_9$  (2:4:2) system, with  $Ln = Ho, Er, Yb$  and  $Lu$ ; synthesised by solid state reaction. A differential thermal analysis (DTA), it displays that the materials show endothermic reactions except,  $Lu$  which shows an exothermic reaction around 900 °C. During three days at 900°C, in oxygen flux, coexisted three phases; the 2:4:2 (PDF 81-2441) compound, an oxycarbonate  $Ba_{3.2}Ln_{0.8}Cu_{1.70}O_{6.1} \times CO_2$  ( $Ho$ -46-0139,  $Er$ -39-1397,  $Yb$ -46-138,  $Lu$ -46-140), and the  $Ln_2BaCuO_5$  phase ( $Ho$ -39-1435,  $Er$ -81-0802,  $Yb$ -78-1823,  $Lu$ -81-0805). To study the thermodynamic of the phases, we use 850 °C by quenching and the three phases were looked again. By slow cooling, passing through the temperatures showed in the DTA and with powder X-Ray Diffraction method, only two phases were observed. The cooling process helps the thermodynamic stability of the oxycarbonated phase. Up to 910 °C there was a loss of  $Cu$  looked in the platinum crucible which affects the material stoichiometry so, after that practice, we used magnesium oxide crucibles. Changing the procedure, 910 °C during 12 days, we used materials without oxygenate that also revealed the three phases coexistence. In this moment only shows two phases, the 2:4:2 and  $Ln_2BaCuO_5$  except for  $Ho$ , which confirm the three phases. In the scanning electronic microscopy analysis for  $Lu, Er$  and  $Yb$  the two phases appears, with grain size 100 – 500 nm. We observed that the humidity helps the formation of the oxycarbonate phase.

This work was partially supported by UNAM (IN102203) grant.



Nuevos compuestos en el sistema  $Ln_2Ba_4Cu_2O_9$ , donde  $Ln = Er, Yb, Lu$ .

E. Rangel, E. Chavira, L. Baños, J. Guzmán. *IIM, UNAM, AP 70-360, 04510*

México D. F. MÉXICO. E-mail: edgarran1976@yahoo.com.mx

La investigación científica ha dado grandes pasos, dentro de estos avances esta el desarrollo de superconductores de alta temperatura, todos estos nuevos superconductores a base de cobre, pertenecen a la familia de las perovskitas. Se presenta el estudio del sistema  $Ln_2Ba_4Cu_2O_9$ , (2:4:2):  $Ln$  es  $Er, Yb$  y  $Lu$ . Este se sintetizó por reacción en estado sólido. La posible temperatura de formación de la fase 2:4:2 se determinó a través de un análisis térmico diferencial. A 900 °C se obtuvo la coexistencia de tres fases, en atmósfera de oxígeno, y un tiempo de tres días: la fase 2:4:2, un oxicarbonato, ( $Ba_{3.2}Nd_{0.8}Cu_{1.7}O_{6.1} \times CO_2$ ) y la fase  $Y_2BaCuO_5$ . La fase  $Nd$  2:4:2 tiene una celda unitaria ortorrómbica [1]. Los valores de los parámetros de red de la estructura, fueron determinados por difracción de rayos X, utilizando los índices de Miller (4,0,0) y (0,0,2) y el programa Powder Cell. Con el objetivo de poder estudiar su termodinámica de las tres fases obtenidas se realizó un enfriamiento rápido a una temperatura de 850 °C, y no se observó cambio, por lo que se aumentó la temperatura de reacción. Continuando con el estudio de la termodinámica, se realizó un enfriamiento lento escalonado para conocer la estabilidad termodinámica de las otras dos fases, a una temperatura de 910 °C, durante este proceso existió pérdida de  $Cu$ , lo cual afecta la estequiometría. Se utilizaron materiales sin oxigenar que muestran las tres fases, utilizando crisoles de óxido de magnesio, a una temperatura de 910 °C, durante 12 días, los resultados muestran solo dos fases la  $Ln_2BaCuO_5$  y la fase 2:4:2. Los valores de los parámetros de red son:  $Er_2Ba_4Cu_2O_9$   $a = 12.166$ ;  $c = 3.8775$ ,  $Yb_2Ba_4Cu_2O_9$   $a = 12.037$ ;  $c = 3.8743$  y  $Lu_2Ba_4Cu_2O_9$   $a = 12.038$ ;  $c = 3.8666$ . Las imágenes de microscopía electrónica de barrido muestran esta coexistencia.

[1] Doménguez, B. F. Abattista, J. Sol. State Chem. 1993 106, 271-281.

## 6. Referencias.

- 1- Agua Almanza Eva. Tesis " Síntesis del sistema cerámico  $\text{GaSr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+3}$  n = 2,3,4,5 a presión atmosférica", 1997.
- 2- Arredondo, León Yesenia. Introducción a los superconductores. Ed. Las prensas de ciencias, 2002.
- 3- Cheetham, A. K. P. Day. Solid State Chemistry. Ed. Clarendon Press-Oxford. 1987.
- 4- Cotton y Wilkinson. Química Inorgánica Avanzada. Ed. Limusa, 1976.
- 5- Cyrot, Michel, Davor Pavuna. Introduction to superconductivity and high –  $T_C$  Materiales. Ed. World Scientific, 1992 (2-19).
- 6- Davidov, E. Ya et all, Kinetic Peculiarities of Solid Phase Reaction. Ed. John Wiley and sons. 1998.
- 7- Domengés, B. F. Abattista. A one-Dimensional Cuprate Closely Related to the "0212" – structure  $\text{Nd}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_2\text{O}_9$ . Journal of Solid State Chemistry 106, 271-281 1993.
- 8- Fernández Flores Rafael. La química en la sociedad (Elizabeth Chavira Martínez. Cerámicas Superconductoras.) Ed.: UNAM 1994 (223-226).
- 9- Ginsberg Donald M, Physical Properties of High Temperature Superconductors. Ed. World Scientific. 1981 (2-4).

- 10- Kraus, W. G. Nolze. PowderCell for Windows version 2.4 8.03.2000,  
[http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/powdcell/a\\_v/v\\_1/powder/e\\_cell.html](http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/powdcell/a_v/v_1/powder/e_cell.html).
- 11- Nekrasov, B. Química General, Ed. Paz. Sin año.
- 12- Rebollero, P. Coca J. Rosique Jiménez, Ciencia de Materiales Teoría – Ensayos – Tratamientos. Ed. Pirámide. 1987.
- 13- Romero, Tela Eva. Tesis "síntesis y caracterización de la doble perovskita  $A_2BB'O_6$ . BUAP, 2004.
- 14- Schupp, Barbara, Synthesis and crystal structure of  $Sm_2Ba_4Cu_2O_9$ . Journal of Alloys and Compounds -361, 2003. 71-76.
- 15- Shanon, R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. Acta Cryst. A 32, 751, 1976.
- 16- Sheahen Thomas P.. Introduction to High-Temperature Superconductivity. Ed.: Plenum Press. 1994 (3-6).
- 17- Solis, Miguel. Teoría de Muchos Cuerpos; Materia Condensada; Fluidos Cuánticos: Superconductividad, Condensación de Bose-Einstein.  
[http://www.fisica.unam.mx/teo/miguel\\_solis.htm](http://www.fisica.unam.mx/teo/miguel_solis.htm).
- 18- West A. R., Solid state chemistry and its applications, John Wiley & Sons, 1984.