



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

---

FACULTAD DE QUÍMICA

**“Relaciones estructurales y contenido de oxígeno  
de los cupratos de lantano superconductores,  
 $\text{La}_2\text{CuO}_{4+d}$ ”**

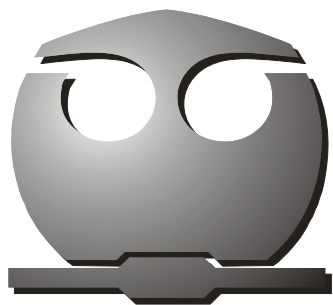
**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

**QUÍMICA**

PRESENTA

**EUGENIA PAOLA ARÉVALO LÓPEZ**



MÉXICO, D.F.

2007



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.

## **JURADO ASIGNADO**

<b>Presidente</b>	Dr. Fernando Colmenares Landín
<b>Vocal</b>	M. en C. Margarita Chávez Martínez
<b>Secretario</b>	Dr. Gustavo Tavizón Alvarado
<b>1er. Suplente</b>	Dr. Jesús Gracia Mora
<b>2do. Suplente</b>	Dra. María del Pilar Gutiérrez Amador

### **Sitio en donde se desarrolló el tema:**

Departamento de Física y Química Teórica, Laboratorio de Química y Física de Sólidos,  
Edificio F, Laboratorio 104, Facultad de Química, UNAM.

Asesor del tema: Dr. Gustavo Tavizón Alvarado \_\_\_\_\_

Supervisor técnico: M. en C. Carlos Cosío Castañeda \_\_\_\_\_

Sustentante: Eugenia Paola Arévalo López \_\_\_\_\_

A mi papi,  
por el gusto de haber conocido  
a la mejor persona del mundo.

## Agradecimientos

A la UNAM, por tan buen alojamiento, tanto en lo científico como en lo cultural, durante todos estos años. A la Facultad de Química, son pocas las palabras para describir todos los sentimientos y emociones que provoca en mí: mi segunda casa.

Al Dr. Gustavo Tavizón Alvarado por el tiempo, la dedicación y sobretodo por las enseñanzas que ha aportado tanto a este trabajo como a los conocimientos de la química y física del estado sólido.

Al H. Jurado, en especial al Dr. Fernando Colmenares y a la M. en C. Margarita Chávez por las observaciones, sugerencias y correcciones realizadas a este trabajo, con las cuales han enriquecido en demasía este escrito.

Al M. en C. Carlos Cosío Castañeda por estos años de colaboración, enseñanzas, apoyo, críticas constructivas, retroalimentación científica, consejos, por hacer muy ameno el trabajo en el laboratorio y sobretodo lo anterior por la amistad y paciencia que brindas sin esperar nada: gracias.

A la USAI por los análisis realizados en este centro; en especial a Cecilia Saucedo por su tiempo y aportación en lo referente a la Difracción de Rayos X.

Al proyecto DGAPA IN112005-2 por el apoyo económico brindado durante la realización de este trabajo.

Al proyecto PAIP 31-9015 por el apoyo económico para mostrar este trabajo en el Congreso Internacional Materia 2007.

*"Se conocieron. Él la conoció a ella y a sí mismo,  
porque en realidad nunca se había conocido.  
Y ella lo conoció a él y a sí misma, porque aún habiéndose  
conocido siempre, jamás se había  
podido reconocer así."*

Italo Calvino,  
El Barón Rampante.

A mi momi, por todo el cariño y amor, comprensión, apoyo y paciencia sin la cual nada de esto se habría logrado. Por la tenacidad y por todo lo que me has enseñado durante todos estos años, en especial por mostrar que lo que uno busca lo puede lograr. Por sobre todo lo anterior por todo lo que significas para mí.

A mis hermanos, Ángel y Humberto, por estar siempre de forma incondicional y por las enseñanzas durante tanto tiempo...

A Ruy, por estar siempre ahí, por todo el amor incondicional y latente, por todos los bellos momentos hasta ahora vividos, por los que vienen... Por la confianza y la fe que has impreso en gran parte de este trabajo.

A mi manito el Chino, por la amistad, el compañerismo y la ayuda que durante tantos años has brindado. A Oli por tan buenas charlas que hemos tenido, por esos buenos consejos y por todas las sugerencias aportadas a mi vida. Al joven Artista, por simplemente ser como eres: una persona excepcional. A mi manita Mel, por todos los buenos ratos y por escuchar y comprender. Al vainillita, por ser parte de esta amistad, por hacerme reír en momentos difíciles y por ser una gran persona. A la señora Benítez, por hacerme ver la vida como es: sencilla y sin mayores complicaciones. A Francisco, porque además de las fricciones de carácter haces que el lab sea ameno.

A esa Chispita que todos llevamos dentro, por mostrar luz en los caminos sinuosos, por ser una excelente persona y amigo siempre. A Lumivi, por compartir tanto y tan bueno, por ser tan aliviado, por ser una persona muy importante para mí. A Daniel, por todo lo que hemos vivido juntos, en las buenas y en las malas y siempre salir bien, por esa gran amistad y cariño que se ha cosechado durante tanto tiempo. A Stevie, por compartir toda esa alegría que llevas dentro. Al manito Oso Grande, por ser como eres: demasiado humano. Al manito Vikingo, por buenas charlas y por ser incondicional. Al manito Ajax, por ser parte de grandes momentos y por estar ahí. Al manito Otto, por ser tan infantil y divertido y sobre todo tan chido. A Gina y Malva, por ser unas excelentes personas.

Al Negro, por la compañía que brindaste y todas aquellas enseñanzas de la vida mundana (como la llamas tú). Por todas esas experiencias y vivencias que pasamos juntos, por todo el amor que hubo, por todos los conocimientos compartidos, por ser una persona muy especial para mí.

A aquellos que forman parte de mi pequeño mundo y que no por mencionarlos juntos ocupen menos en mi corazón: Lore, Ale, Moy, La Rocka, Chucho, Súper, Armando, El Inge, Pau, Víctor, Ponchito, Ahmed, Claudia, Alma, Hilda, Musguito, Anfeta, George, La Güera, Elisa, Adrianitz, Joven Ro, Alcatraz, Raúl, Estrella, Fedep, Rayd, Logan, Gruñón, Negrote, Laura, Mariel (porque aunque pequeña me enseñas demasiado).

## INDICE

### CAPÍTULO 1.

INTRODUCCIÓN	1
--------------	---

### CAPÍTULO 2.

EL ESTADO SUPERCONDUCTOR	4
--------------------------	---

2.1 Los superconductores clásicos	4
-----------------------------------	---

2.2 Los superconductores cerámicos	14
------------------------------------	----

### CAPÍTULO 3.

CARACTERIZACIÓN DE UN SUPERCONDUCTOR CERÁMICO	20
---	----

3.1 Difracción de rayos X	20
---------------------------	----

3.1.1 Indexación	23
------------------	----

3.1.2 Consideraciones sobre la cristalografía de $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$	25
3.1.3 Refinamiento estructural	31
3.1.3.1 Fundamentos teóricos de un refinamiento estructural	32
3.1.3.2 Criterios de ajuste	34
3.2 Termogravimetría	35
3.2.1 Principio de operación de TGA y DTA	37
3.2.2 Atmósfera	39
3.2.3 Velocidad de calentamiento	40
3.3 Mediciones de transporte eléctrico	40

## CAPÍTULO 4.

DESARROLLO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS	43
4.1 Síntesis.	45
4.2 Caracterización estructural.	47
4.2.1 Síntesis por el método convencional de estado sólido bajo atmósfera de aire.	48
4.2.2 Síntesis por el método convencional de estado sólido bajo atmósfera de $\text{O}_2$ .	52
4.2.3 Síntesis por el método convencional de estado sólido bajo	



atmósfera de N <sub>2</sub> .	54
4.2.4 Oxidación directa en solución acuosa de KMnO <sub>4</sub> durante 7 horas.	56
4.2.5 Oxidación directa en solución acuosa de KMnO <sub>4</sub> durante 15 horas.	60
4.2.6 Síntesis por el método convencional de estado sólido bajo oxidación electroquímica.	62
4.3 Mediciones de transporte eléctrico.	65
4.4 Caracterización química.	68
 CAPÍTULO 5.	
 DISCUSIÓN DE RESULTADOS	 75
 5.1 Propiedades estructurales.	 75
5.2 Transporte eléctrico	77
5.3 Análisis termogravimétricos	80
 CAPÍTULO 6.	
 CONCLUSIONES	 81

## CAPÍTULO 7.

REFERENCIAS

83

## CAPÍTULO 1

## INTRODUCCIÓN

En el presente trabajo se describe un conjunto de experimentos que dan cuenta de la forma en la que depende la temperatura crítica de transición superconductora de  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  y su estructura cristalina, con relación a su método de síntesis. Se ha mantenido un interés especial en la posible aparición de una nueva fase estructural que dependa del contenido de oxígeno ( $\delta$  en la fórmula). Los experimentos se basan en difracción de rayos X, mediciones eléctricas y análisis termogravimétricos del sistema superconductor  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ , el cual presenta una celda cristalina ortorrómbica (Bmab con grupo espacial 64 y parámetros de celda  $a=5.3346 \text{ \AA}$   $b=5.4148 \text{ \AA}$  y  $c=13.1172 \text{ \AA}$ )<sup>1</sup>, y para su obtención se ha recurrido a diferentes métodos de síntesis: método convencional de estado sólido bajo diferentes atmósferas (aire, oxígeno y nitrógeno), oxidación directa en solución acuosa de  $\text{KMnO}_4$  y métodos electroquímicos.

Cabe mencionar que el compuesto  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  presenta tres diferentes temperaturas de transición superconductora, en el intervalo de 42 a 45 Kelvin (conocida como la fase de 42 K) , la fase de 32 K, ambas con un sistema cristalino ortorrómbico<sup>2</sup> y la de 17 K con celda cristalina tetragonal<sup>3</sup>, la cual se encuentra en coexistencia con alguna de las dos anteriores; la primera se obtiene mediante el método convencional de estado sólido con variaciones en el contenido de oxígeno, mientras que la fase con temperatura de transición de 17 K se ha conseguido mediante métodos electroquímicos<sup>4</sup>.

Los objetivos de este trabajo son la obtención y caracterización de la fase  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  mediante diferentes métodos, con la finalidad de optimizar el proceso de síntesis, incrementar la temperatura de transición al estado superconductor del compuesto así como mejorar la ruta de síntesis para una mayor pureza y cristalinidad del sistema.

Desde el descubrimiento de la superconductividad en  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ <sup>5</sup> este sistema ha atraído justificadamente el interés, tanto en aspectos estructurales como de sus múltiples variantes químicas. Así, el primer reto era obtener como sistema superconductor al  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ ; para este sistema se han reportado varios trabajos acerca de la estructura cristalina del compuesto, algunos grupos de investigación indican que se trata de un sistema ortorrómbico del tipo  $\text{Fmmm}$ <sup>6,7</sup>,  $\text{Ammm}$ <sup>8</sup>,  $\text{Abma}$ <sup>9,10</sup>,  $\text{Cmca}$ <sup>11,12</sup>,  $\text{Bmab}$ <sup>1,13</sup>; algunos otros lo ubican como un sistema tetragonal con grupo espacial 139,  $\text{I4/mmm}$ <sup>10,14</sup>. La diferenciación entre estos sistemas estructurales, es un asunto verdaderamente sutil. Por un lado estaría el caso de la incorporación de oxígeno en posiciones de red (lo cual significaría un sistema espacialmente distinto), por otro, las estructuras que distorsionan de la incorporación intersticial de oxígeno resultante de las condiciones de síntesis. En algunos casos la difracción de rayos X, acoplado a programas computacionales de refinamiento estructural y simulación (difracción de neutrones y difracción de electrones), ayuda en la diferenciación del sistema cristalino, sin embargo en ciertos casos es difícil diferenciar mediante difracción de rayos X entre aquellas simetrías que pertenecen al mismo grupo espacial, para el presente trabajo es el caso de las simetrías  $\text{Bmab}$  y  $\text{Cmca}$ , con mismo grupo espacial (G. E. 64).

En lo referente a las propiedades de transporte se podría suponer que la superconductividad en los sistemas de óxido de cobre se da cuando el material está cerca de una inestabilidad estructural o de una transición metal-aislante que puede ser controlada variando el contenido de oxígeno, sin embargo el llevar a cabo este tipo de variaciones puede tener repercusiones en las propiedades magnéticas del compuesto. Con respecto a la conductividad eléctrica, ésta es prácticamente independiente de la temperatura sobre los 200 K, no obstante, cuando la temperatura está por debajo de 45 K, los reportes de la literatura sobre este compuesto claman la existencia de distintas fases con varias  $T_c$  asociadas. En este trabajo se hace una consideración de la gama de propuestas y se realiza

un análisis de las rutas que en particular aquí se han tomado para la síntesis de este compuesto,  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ .

En el capítulo 2 se hace una pequeña reseña histórica tanto de los superconductores clásicos como de los superconductores de alta temperatura de transición; posteriormente (capítulo 3) se describen los métodos de caracterización que se utilizaron para describir la fase sintetizada. En el cuarto capítulo se muestran las diferentes rutas de síntesis utilizadas, así como los resultados de difracción de rayos X, con sus respectivos refinamientos por el método de Rietveld, las gráficas resultantes de las mediciones eléctricas y los análisis térmicos (TGA y DTA) obtenidos en atmósfera de argón. Por último, en los capítulos 5 y 6, se muestran los análisis de resultados y las conclusiones, respectivamente.

## CAPÍTULO 2

## EL ESTADO SUPERCONDUCTOR

## 2.1 Los superconductores clásicos

En 1908, Heike Kamerlingh Onnes pudo obtener helio líquido, con una temperatura de ebullición de 4.22 K, abriéndose paso al descubrimiento de la superconductividad; dispuso de un baño térmico a muy bajas temperaturas y se enfocó a estudiar las propiedades de la materia a esas temperaturas. Como uno de los temas de sus investigaciones a bajas temperaturas seleccionó el comportamiento de la resistividad eléctrica de los metales, debido a que la medición de esta propiedad se puede realizar con relativa facilidad a cualquier temperatura. Además de que el tema de la resistividad eléctrica era de considerable importancia.

Kamerlingh Onnes se propuso investigar cuál era la variación de la resistividad con respecto a la temperatura. Seleccionó el mercurio para sus estudios experimentales, porque era el metal más puro que podía conseguirse en esa época (por destilación), y observó que la resistividad eléctrica era notablemente menor a una temperatura inferior a 4.22 K que la de su valor correspondiente a una temperatura poco arriba de la misma. Notó que la resistividad no disminuía de manera continua, sino que desaparecía abruptamente a una temperatura de 4.15 K. También observó que este comportamiento no se alteraba al introducir impurezas en la muestra de mercurio. Pronto se percató de la existencia de un

nuevo estado del mercurio, en el cual no había resistividad eléctrica, al cual llamó estado superconductor; con este trabajo se inició el estudio del fenómeno de la superfluidez, del cual la superconductividad forma parte.

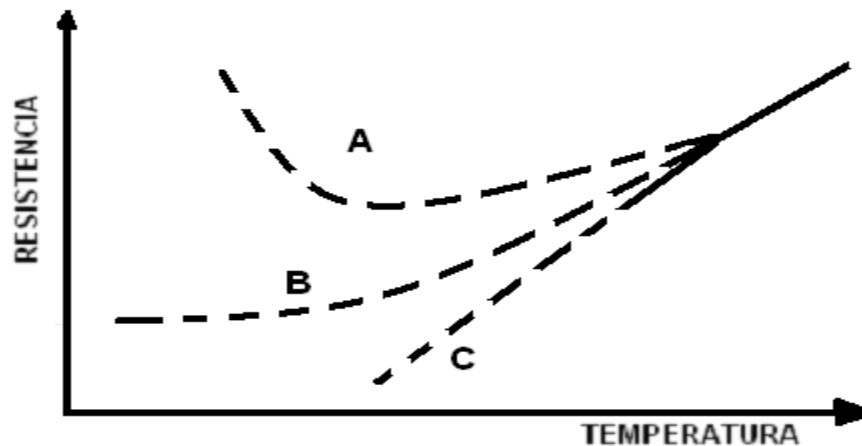


Figura 2.1. Posibles comportamientos del valor de la resistividad eléctrica de un metal al disminuir su temperatura. El comportamiento descrito por la curva A podría ocurrir si la resistencia eléctrica se debiera completamente a la dispersión que los electrones sufrían por las vibraciones de la red cristalina. El descrito por la curva B ocurriría gracias a las dispersiones de los electrones si las impurezas presentes fuesen importantes. El mostrado por la curva C sucedería si los electrones de conducción (los electrones libres de moverse por el metal) disminuyeran rápidamente al disminuir la temperatura<sup>15</sup>.

Al descubrir el comportamiento eléctrico del Hg a bajas temperaturas, se produjo una intensa búsqueda en todo aquello relacionado con esta propiedad, ya que las teorías existentes en esos tiempos sobre el comportamiento eléctrico de los metales al disminuir la temperatura se encontraban en un estado rudimentario, pues se consideraba que probablemente el comportamiento dependía linealmente de la temperatura, como se muestra en la Figura 2.1, sin ser éste corroborado experimentalmente hasta entonces. En realidad, la dependencia de la resistividad con la temperatura ha sido un fenómeno bastante bien descrito, desde que se tiene cubierto un intervalo amplio de temperaturas. Así tenemos que a muy bajas temperaturas predomina un comportamiento aproximadamente lineal; después uno que depende de  $T$  a la tercera potencia, y que se relaciona con dispersión fonónica; finalmente en altas temperaturas parece imperar una ley de quinta potencia de  $T$  en su comportamiento.

En primera instancia se estudiaron los metales en su estado elemental (Figura 2.2), encontrando que la mayoría de ellos, al aplicarles un flujo magnético externo y ser enfriados por debajo de una temperatura  $T_c$  (temperatura crítica) presentaban una cancelación del flujo magnético en su interior. Aunado a esto, los científicos se dispusieron a investigar las propiedades magnéticas de los materiales a temperaturas tan bajas, y en 1933 W. Meissner y R. Oschenfeld (22 años después de que había sido descubierta la superconductividad) encontraron experimentalmente que un superconductor se comporta de tal manera que nunca permite que exista un campo de inducción magnética en su interior, lo cual significa que pasa a un estado de diamagneto perfecto <sup>16,17,18</sup>.

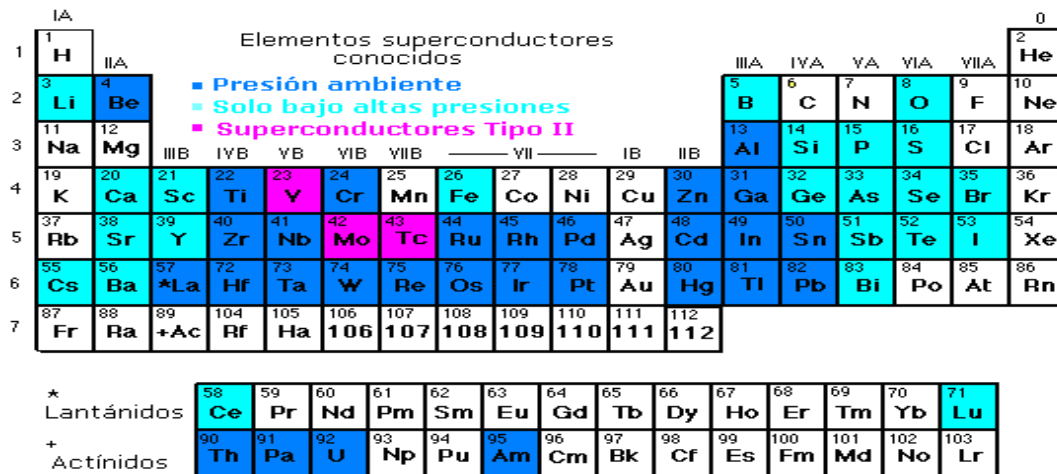


Figura 2.2. Tabla periódica que muestra los elementos que por sí solos presentan superconductividad a altas presiones o a presión ambiente. El V, Mo y Tc técnicamente son superconductores Tipo II. Tomado de Type I Superconductors <http://www.superconductors.org/TypeI.htm>

Si un conductor normal estuviera bajo un campo externo antes de que se volviera un conductor perfecto, el flujo de campo magnético generado por corrientes inducidas quedaría atrapado en su interior, aunque el campo fuera removido (Figura 2.3 derecha).

Para el caso de los superconductores clásicos (muchos metales puros), si se aplica un campo magnético a un material después de haber sido enfriado por debajo de su  $T_c$ , el flujo magnético es excluido del superconductor, es decir, dentro del material siempre se



tiene que  $B = 0$ . Se tiene que si la intensidad del campo aplicado al material está por debajo de un cierto valor crítico  $H_c$ , campo magnético crítico, entonces el campo magnético aplicado origina corrientes superficiales en el material, generando así un campo que anula por completo al primero, es decir, las líneas de flujo del campo aplicado no pueden atravesar el material; esta es la explicación basada en el electromagnetismo clásico (ley de Lenz) de lo que se conoce como efecto Meissner (Figura 2.3 izquierda); y es el hecho de que el material superconductor se comporte como un espejo magnético ante un imán. Lo anterior explica el asombroso efecto de levitación magnética.

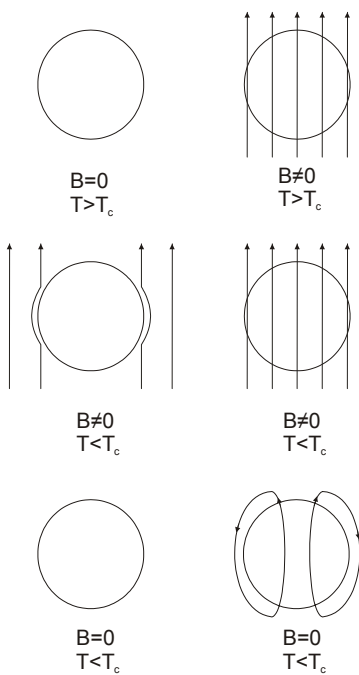


Figura 2.3 Derecha. Penetración del campo magnético  $B$  en el interior de un material considerado solamente como conductor perfecto, es decir, sólo presenta resistencia eléctrica igual a cero (no el Efecto Meissner), al pasar por la temperatura de transición<sup>19</sup>. Izquierda. Penetración del campo magnético,  $B$ , en el interior de un material superconductor, presenta resistencia eléctrica igual a cero y el efecto Meissner, al pasar la temperatura de transición<sup>17</sup>.

El estado superconductor se caracteriza por una resistencia eléctrica nula (no es que sea extremadamente pequeña, o que no se pueda detectar, es que es cero. Difícilmente uno puede encontrar un mejor cero en la naturaleza) y por un diamagnetismo perfecto. Estas propiedades han tenido implicaciones tecnológicas muy importantes, como la acumulación y transporte de energía eléctrica sin disipación, y en el caso de su uso en sistemas de transportación, este puede hacerse con pérdidas mínimas por fricción (sistemas levitantes). Sin embargo, existen obstáculos para llevar a cabo dichas aplicaciones tecnológicas con estos materiales, como el alcanzar temperaturas extremadamente bajas para lograr el estado

superconductor; además de que en esa época el estado superconductor era fácilmente destruido por la aplicación de campos magnéticos modestos, así como por pequeñas densidades de flujo eléctrico. Actualmente los cupratos superconductores son usados en la industria debido a que la mayoría de ellos pueden enfriarse con nitrógeno líquido (punto de ebullición de 77 K), el cual es más barato que el helio líquido. Podría observarse que el precio de estas dos sustancias criogénicas ha marchado muy paralelamente en la historia a partir de su descubrimiento; el precio del helio líquido es aproximadamente 40 veces el precio del nitrógeno líquido.

El descubrimiento del efecto Meissner pudo poner de manifiesto la verdadera naturaleza del estado superconductor, esto es, un superconductor no es simplemente un conductor perfecto, como ya se ha explicado, es un estado de la materia en el que se muestran un par de manifestaciones macroscópicas: la resistencia cero y el diamagnetismo.

La explicación del diamagnetismo del estado superconductor puede encontrar una explicación con base en la existencia de corrientes superficiales que se inducen en un material que no presenta resistencia eléctrica, así la variación del flujo magnético en la vecindad de un material superconductor, y teniendo en cuenta la ley de Lenz, produce una corriente en la superficie del material, cuya dirección es tal que el campo magnético asociado con ésta se oponga a la variación del flujo magnético. La condición de que tal corriente se dé en la superficie del superconductor deriva del hecho de que al no existir resistencia eléctrica el campo eléctrico en el seno del material debe ser cero, al mismo tiempo queda excluida la variación temporal del flujo magnético en su interior (de no ser así se produciría un campo eléctrico). De la misma forma la existencia de corrientes en el interior del material superconductor está cancelada, ya que, por ley de Ampere, existiría un campo magnético asociado con esta corriente en el seno del material. Estas eran las condiciones básicas que se tenían que establecer para desarrollar la teoría de Fritz y Heinz London de los sistemas superconductores clásicos. Así pues, en términos del electromagnetismo clásico y las primeras observaciones sobre las propiedades termodinámicas de estos sistemas (mediciones de calor específico en las temperaturas de transición superconductor y la termodinámica de sistemas magnéticos) se puede encontrar la solidez de la formulación de los hermanos London para los sistemas superconductores.

En 1935 los hermanos Fritz y Heinz London presentaron su teoría fenomenológica de la superconductividad, en la cual visualizan a las corrientes eléctricas en un material superconductor como dos fluidos: uno normal y uno superconductor (en sus términos, flujo de electrones y de superelectrones). Esta teoría logra explicar, de manera clásica, lo experimentalmente observado, el efecto Meissner y la conducción perfecta. Lo más importante de esta teoría es que por primera vez se establecen los parámetros superconductores de longitud de penetración ( $\lambda$ , longitud asociada con la capacidad del material de repeler los campos magnéticos aplicados) y longitud de coherencia ( $\xi$ , es la distancia existente entre los electrones que forman un par de Cooper) en términos de los parámetros críticos,  $T_c$  y  $H_c$ <sup>20</sup>.

En 1950 V. L. Ginzburg y L. D. Landau introdujeron una nueva teoría fenomenológica de las transiciones entre fases. En términos de su teoría se tiene que existen aquellas transiciones en las que no se involucra un calor latente, o bien de aquellas en las que sólo hay un cambio en el parámetro de orden (transiciones orden-desorden, como las que se observan en los bronceos,  $\text{Na}_x\text{WO}_3$ )<sup>21</sup>. A partir de este desarrollo se logró una novedosa y aún fenomenológica descripción del estado superconductor y de sus transiciones en términos de parámetros termodinámicos<sup>22</sup>. Esta teoría se inspira en un contexto de transiciones de fase orden-desorden cuya teoría había sido desarrollada por el mismo Landau, en la cual se consideraba que cualquier transición de este tipo podía ser descrita en términos de un parámetro de orden, el cual, para el caso de la superconductividad, debería ser cero por arriba de la temperatura de transición  $T_c$  y distinto de cero para temperaturas menores a  $T_c$ <sup>17,23</sup>. En términos de la teoría de London, también la fracción de superelectrones podía ser relacionada con un término entre 0 y 1 de orden.

Varios sistemas superconductores como Nb, V, muchas aleaciones y los cerámicos superconductores, permiten la penetración del flujo magnético aun en campos magnéticos de intensidad intermedia; esta penetración incrementa con la magnitud del campo magnético hasta que a un cierto valor el campo provoca la reaparición del estado superconductor, este corresponde al valor del campo crítico. Para la aleación de  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  a 4.2 K el valor de  $H_{c1}$  es de 0.019 T; una vez que este campo penetra, el material abandona completamente el estado superconductor ante un  $H_{c2}$  de 22 T. Estos materiales que

permiten una penetración parcial del campo magnético (y que aun son superconductores pero no diamagnetos perfectos), son llamados superconductores de segunda clase (o del tipo II). Cuando son expuestos ante campos magnéticos de intensidad intermedia el campo los penetra parcialmente, consiguiendo un estado llamado estado mixto, el bulto del material sigue siendo un superconductor ( $R=0$ ) pero a través del mismo existen filamentos de material en estado normal que se orientan paralelos al campo magnético externo y que sirven como conductos para la penetración de las líneas del campo magnético externo, estos filamentos de estado normal se llaman líneas de vórtices.

La cantidad de flujo asociada con tales vórtices es una cantidad bien establecida y se ha mostrado experimentalmente que tal flujo está cuantizado en términos de la constante de Planck y la carga del electrón: se llama un “fluxón” o cuanto de flujo magnético, su valor es de  $2.07 \times 10^{-15} \text{ T} \cdot \text{m}^2$ . Únicamente esta magnitud de flujo es asociada con un vórtice, si el campo externo incrementa, el flujo en cada línea de vórtices no incrementa, en su lugar incrementa la concentración de vórtices magnéticos por unidad de superficie. Existen diferentes formas en las que estos vórtices se empaquetan en un superconductor tipo II, la separación entre cada uno de ellos puede llegar a ser de 0.005 cm, y en ocasiones son visibles “a simple vista”.

En la descripción termodinámica del estado superconductor Landau y Ginzburg<sup>24</sup> trabajaron en los criterios para entender las transiciones de fase de segundo orden en términos de un parámetro de orden y de ruptura de simetría. Así, al hacer una formulación de la termodinámica del estado superconductor en la vecindad de la temperatura de transición, se introdujo el parámetro que está directamente ligado con el comportamiento de los superelectrones antes y después de la temperatura de transición; para esto llevaron a cabo un desarrollo en serie de potencias de la energía libre de Gibbs incluyendo varios parámetros, algunos de los cuales dependen únicamente de la temperatura. Experimentalmente se sabe que las transiciones al estado superconductor ocurren mediante una transición de segundo orden, no existe un calor involucrado y puede darse sin cambio en el volumen de las fases involucradas, asimismo el calor específico presenta una discontinuidad en  $T_c$ . El seguimiento matemático de esta formulación queda fuera de las pretensiones de este trabajo y sólo se hace referencia a que dentro de los resultados de ésta

se obtiene el equivalente del parámetro de los hermanos London,  $\lambda$ , la longitud de penetración, y de la longitud de coherencia,  $\xi$ .

La formulación de las transiciones de fase en términos de un parámetro de orden puede pensarse como si este parámetro se encontrase asociado con un ordenamiento en un parámetro coligado con una propiedad física que esta cambiando en una transición de fase. Así, podría pensarse en la densidad para el cambio gas-liquido o en el ordenamiento de los momentos magnéticos en una transición de fase ferromagnética a una paramagnética. En el caso de los sistemas superconductores, el parámetro de orden estaría asociado al orden, alineamiento o correlación que guardan los electrones del material; así, la condensación al estado superconductor estaría asociada a un estado de correlación de los superelectrones que forman ese estado.

Si  $\kappa$  es el cociente de  $\lambda/\xi$ , para los superconductores del tipo I se tiene que  $\kappa < 1/2^{1/2}$  y para los tipo II  $\kappa > 1/2^{1/2}$ . En términos de  $\lambda$  y  $\xi$ , la primera sigue estando asociada con la distancia a partir de la superficie hasta la que puede penetrar el campo magnético en el material; en tanto que la segunda se piensa como un parámetro que hace referencia a la distancia en la que se pueden correlacionar un par de electrones para formar un par de Cooper, esto es, la longitud en la que un par de electrones guardan su estado ligado. Para los materiales del tipo I, existen longitudes de penetración pequeñas (de unos cientos de Å) y longitud de correlación grandes (unos millares de Å); en el caso de los materiales del tipo II, las longitudes de penetración son grandes (unos miles de Å) y las longitudes de coherencia  $\xi$  son pequeñas (unas decenas de Å). Los parámetros  $\lambda$  y  $\xi$  son muy importantes, ya que en función de ellos se puede establecer el intervalo de trabajo de los sólidos con potenciales aplicaciones tecnológicas. Aunque los superconductores tipo II (como las cerámicas superconductoras) tienen altos campos críticos, el valor de su  $\lambda$  es igualmente grande y una importante parte del campo magnético penetra en ellos haciendo un estado de vórtices donde penetran las líneas de campo magnético. Los materiales superconductores del tipo II presentan longitudes de correlación más bien pobres y así el intervalo en el que se establece la “comunicación” entre los pares de Cooper es del orden de 5~10 Å (mucho menores que las que existen en los tipo I). A cambio de lo anterior, el valor del campo crítico  $H_{c2}$  es más alto que el de los superconductores tipo I.

Los estudios de Bern Matthias (1957) sobre aleaciones superconductoras, conocidas como sistemas A-15 (sistemas con estequiometría tipo  $A_3B$ , donde A es un metal de transición y B un semiconductor o metal de los grupos XIII o XIV, familia de Boro y Carbono), fueron de gran ayuda para generar reglas que describirían el posible valor de la temperatura crítica como función del número de electrones en la capa de valencia de los metales que constituían la aleación. Estas reglas se conocen como las reglas de Matthias: (1) la superconductividad se observa sólo para sustancias metálicas, para las cuales el número de electrones de valencia ( $Z$ ) se encuentra alrededor de 2 y 8; (2) en todos los casos en los cuales están involucrados los metales de transición, la variación de  $T_c$  con respecto al número de electrones de valencia presenta un máximo para  $Z = 3, 5$  y  $7$ ; y (3) para un valor dado de  $Z$ , algunas estructuras cristalinas parecen más favorables que otras, y como consecuencia, la  $T_c$  se incrementa con el aumento del volumen atómico e inversamente con la masa atómica<sup>17</sup>.

Después del tratamiento de Ginzburg-Landau, el primer avance en una teoría microscópica más ampliamente aceptado sobre la superconductividad fue conseguido en 1956 por los físicos J. Bardeen, L.N. Cooper y T.R. Schrieffer (BCS)<sup>25</sup>, quienes supusieron que la interacción atractiva entre un par de electrones era mediada por la acción de los fonones de la red cristalina. Esta teoría permitió explicar varios aspectos de la superconductividad hasta ese momento conocidos, además de introducir un marco teórico que brindaría crear novedosos desarrollos para explicar otros fenómenos, como abrir el campo para un tratamiento del fenómeno de superfluidez<sup>26</sup>.

El modelo BCS está basado en la existencia de un potencial atractivo entre dos electrones, tal consideración se encuentra fundamentada por los trabajos realizados por Frölich sobre el efecto isotópico de conducción<sup>27</sup> y los trabajos del mismo Cooper sobre pares electrónicos<sup>28</sup>. En el modelo se describe cómo el efecto superconductor no sólo depende de los electrones de conducción sino que también es dependiente de las vibraciones de la red cristalina (fonones). A partir de estas consideraciones se aceptó la existencia de los pares de Cooper, que son interacciones entre un par de electrones que a pesar de presentar repulsión del tipo coulombiana se atraen a sí mismos por causa del llamado “acoplamiento electrón-fonón”, es decir, existe una polarización de la red

cristalina, debido al paso de un electrón, que ocasiona que los iones con carga positiva sean desplazados discretamente de su posición original, generando una nube positiva alrededor del electrón y así, al pasar instantáneamente otro electrón, éste siente una atracción por el electrón causante de la polarización, generándose un par de Cooper, que es considerado el causante del fenómeno de la superconductividad<sup>29</sup>. La formulación del estado basal de un sistema superconductor en términos de la teoría cuántica, es uno de los logros más ampliamente extendidos a otros campos de la teoría del estado sólido.

Otro avance teórico importante fue realizado por Brian D. Josephson en 1962, quien predijo que la corriente eléctrica fluiría entre dos materiales superconductores, aún cuando éstos estuvieran separados por un material no superconductor o un aislante o, inclusive, el vacío. Este efecto de tunelaje es conocido como “efecto Josephson” y ha sido aplicado en los dispositivos electrónicos más sofisticados en los que se utilizan los compuestos superconductores: el SQUID (Superconducting Quantum Interference Device)<sup>30</sup>. El SQUID es un dispositivo capaz de detectar campos magnéticos muy débiles (del orden de  $10^{-14}$  T, que equivale a aproximadamente un fluxón). Cabe mencionar que entre las aplicaciones más sofisticadas de los superconductores en la medicina se tienen aparatos de Magnetoencefalografía (MEG), en el cual se registra la actividad funcional cerebral mediante la captación de campos magnéticos permitiendo el estudio entre las estructuras cerebrales y sus funciones, debido a la actividad posterior a la sinapsis neuronal y la activación de millones de neuronas; la principal aplicación del MEG es la localización de lesiones y el centro de descargas epilépticas<sup>30,31,32,33,34</sup>.

## 2.2 Los superconductores cerámicos

En 1973 la temperatura crítica más elevada se observaba a 23.3 K en  $\text{Nb}_3\text{Ge}$ <sup>19,35,36,37</sup> y como durante trece años la situación fue la misma, se creía que no se podía llegar más lejos en lo que a  $T_c$  se refiere, inclusive la ecuación para  $T_c$  propuesta por Bardeen, Cooper y Schrieffer daba un valor cercano a éste<sup>25,38</sup>. Sin embargo en 1986 con G. Bednorz y A. Müller<sup>39</sup>, se dio a conocer el descubrimiento de un material cerámico que presentaba una temperatura crítica muy por encima de las ya conocidas, con el sistema  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4+\delta}$  ( $T_c \approx 30$ ). Se inició así una nueva etapa en el desarrollo de materiales compuestos por óxidos metálicos; esta nueva búsqueda generó una amplia variedad de nuevos materiales que presentan en común al óxido de cobre, a partir del cual se genera la familia de cupratos superconductores de altas temperaturas de transición (HTSC). Son muchos los campos que ha impactado el descubrimiento de los nuevos cupratos superconductores. En los últimos 20 años se han publicado más artículos sobre compuestos a base de cobre que en toda la historia de la química del cobre.

A principios de 1987 comenzó a informarse sobre temperaturas de transición tan altas como las mostradas en la tabla 2.1, estos nuevos materiales son bastante complicados en su estructura y propiedades; su estudio y comprensión se ha llevado a cabo con demasiada dificultad desde su descubrimiento, inclusive en estas fechas no se ha logrado comprender del todo cómo es que se lleva a cabo la transición al estado superconductor y existe un gran número de propuestas sobre el mecanismo de interacción que conduce a dicha transición electrónica de fase: interacciones del tipo electrón-bosón<sup>40</sup>, teoría RVB (Resonant Valence Bond)<sup>41, 42, 43</sup> y acoplamiento con mediadores magnéticos.

Compuesto	Temperatura crítica (K)
$\text{BaLa}_4\text{Cu}_5\text{O}_{13.4}$	35.00
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	90.00



YBa <sub>4</sub> Cu <sub>5</sub> O <sub>x</sub>	98.00
Tl <sub>2</sub> Ba <sub>2</sub> CaCu <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	99.00
Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	110.00
Tl <sub>2</sub> Ba <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	125.00
HgBa <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	133.00
Hg <sub>0.8</sub> Tl <sub>0.2</sub> Ba <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>8.33</sub> a 25 GPa	138.00
HgBa <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>8+d</sub> a 31 GPa	164.00

Tabla 2.1. Compuestos superconductores con altas temperaturas de transición; para ver otras composiciones y los campos críticos correspondientes a los compuestos presentados consulte el Manual de Springer-Velag<sup>44</sup>.

En 1987 se creía que La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> era un semiconductor o un aislante a muy bajas temperaturas, sin embargo Beille *et al.*<sup>45</sup> obtuvieron una medición de temperatura crítica de 37 K después de colocar el material bajo atmósfera de oxígeno aplicando 1 bar de presión. En el mismo año se publicaron los trabajos de Chu *et al.*<sup>46</sup> con un compuesto obtenido por el método de altas presiones con una T<sub>c</sub> de 52 K. Este compuesto presenta una estructura del tipo K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub><sup>47,48</sup>, compuesta por monocapas de perovskitas conductoras alternadas con monocapas aislantes tipo sal de roca a lo largo del eje *c*. Quizás cabe adelantar aquí la importante diferencia que ocurre en La<sub>2</sub>CuO<sub>4+δ</sub> como función del valor de δ. Se tiene una transición electrónica de fase que va de un sistema aislante a uno que es un superconductor.

Todos los superconductores a base de óxidos de cobre contienen en su interior capas superconductoras activas de uno o más planos de [CuO<sub>2</sub>] alternadas con capas inactivas que presentan diferente cantidad de oxígeno. En el caso de La<sub>2</sub>CuO<sub>4+δ</sub>, se tiene una superconductividad del tipo p (los huecos electrónicos son portadores de carga). Se tienen evidencias de que esta superconducción ocurre en los planos de [CuO<sub>2</sub>] (capas activas) y que las subunidades a base de sal de roca del tipo AO (capas inactivas) funcionan, en el mejor de los casos, como reservorios de carga y como unidades de soporte estructural. En la estructura de La<sub>2</sub>CuO<sub>4+δ</sub> (Figura 2.3) la capa activa corresponde a un plano sencillo de [CuO<sub>2</sub>] y la capa inactiva a dos planos del tipo AO (sal de roca)<sup>49</sup>:

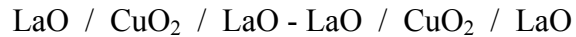
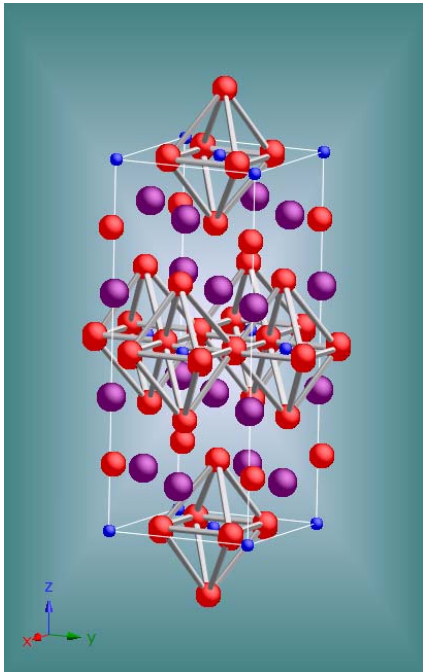


Figura 2.3. Estructura tipo  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  adoptada por  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . La celda unitaria con  $z = 2$ , grupo espacial 64 (Cmca) presenta parámetros de celda unitaria  $a = 5.357 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.406 \text{ \AA}$  y  $c = 13.148 \text{ \AA}$ . La estructura se construyó utilizando el programa computacional Crystal Maker V 1.3 tomando como referencia los trabajos de Napoletano *et al.* (ICDD 88-8945)<sup>50</sup>. El átomo morado corresponde a lantano, el azul a cobre y el rojo es oxígeno.

Es de relevancia mencionar que cuando se tiene al Cu coordinado con cinco átomos de oxígeno (condiciones severas de oxidación) los planos de  $[\text{CuO}_2]$  se encuentran comprimidos, lo que conlleva la oxidación de éstos (en ningún caso se tendrá la reducción) ya que esto introduciría electrones de antienlace en los planos  $[\text{CuO}_2]$ <sup>15,51,52</sup>.

En investigaciones posteriores, con difracción de neutrones, se mostró la existencia de dos formas de “ $\text{La}_2\text{CuO}_4$ ”<sup>53</sup>, otro camino para explicar la presencia de Cu trivalente es considerar un exceso de oxígeno en las capas del tipo sal de roca, conduciendo a la formulación  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ . Este modelo se encuentra reforzado por un estudio isoestructural de  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $\delta=0.18$ ) en difracción de neutrones<sup>54</sup>, sin embargo en el caso del cuprato la desviación estequiométrica de oxígeno es mucho menor, del orden de 0.032, lo que indica que se tienen distancias cortas anormales entre oxígeno y oxígeno<sup>55</sup>.

Gracias al descubrimiento de Bednorz y Müller un gran número de científicos se dieron a la tarea de tratar de obtener temperaturas de transición más altas; el grupo con mayor éxito fue el de M. K. Wu y C. W. Chu (que había estudiado con B. Matthias), que se percató de que al aplicar presión a los materiales aumentaba su  $T_c$ <sup>18</sup>; debido a este

descubrimiento el grupo buscó la manera de aumentar la “presión interna” reemplazando lantano por itrio, así a finales de febrero de 1987 obtuvieron un compuesto a base de Y, Ba, Cu y O (YBCO) con una temperatura de transición al estado superconductor de 93 K a presión ambiente<sup>56</sup>.

Para 1988 se alcanzó una  $T_c$  de 105 K con el sistema  $\text{BiSrCaCu}_2\text{O}_x$ , descubrimiento por H. Maeda *et al.*<sup>57</sup>, en el cual es indispensable la coexistencia de Sr y Ca para obtener una alta temperatura de transición al estado superconductor. En el mismo año se encontraron sistemas superconductores a base de Bi-Sr-Ca-CuO con diferente estequiometría por el grupo de J. M. Tarascon *et al.*<sup>58,59</sup> en el cual  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-x}$  (Bi2223) presenta un aumento en la temperatura de transición de alrededor de 5 K con respecto al encontrado por H. Maeda *et al.*; sin embargo la fase Bi2223 es difícil de obtener como fase pura; se presentan trazas de Bi2201 ( $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_x$ ) y Bi2212 ( $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ ) que afectan la  $T_c$  del compuesto. Por esta razón es que algunos científicos buscaron incrementar el porcentaje de la fase con mayor temperatura de transición (110 K); para noviembre del mismo año hallaron que al sustituir una pequeña porción de Bi por Pb se obtenía en mayor cantidad la fase deseada (Bi2223)<sup>60</sup>.

El mismo año se encontró una familia de compuestos con una relación estructural cercana a la de Bi2223 que presenta superconductividad a una temperatura de 120 K, tratándose de los TCBCO (Tl-Ca-Ba-Cu-O); esta familia difiere principalmente de la familia de Bi-Sr-Ca-Cu-O en que éstos (Bi) contienen una morfología típica de las capas de silicatos<sup>61</sup> y básicamente la diferencia en la temperatura crítica de estos compuestos aumenta con el incremento del número de capas de  $[\text{CuO}_2]$  en las unidades tipo perovskitas de Cu<sup>62</sup>.

Los sistemas de superconductores cerámicos actuales con las más altas temperaturas de transición son los cupratos de mercurio. La primera síntesis de uno de estos compuestos se realizó en 1991 por S. N. Putilin *et al.* quienes prepararon  $\text{HgBa}_2\text{RCu}_2\text{O}_{6+\delta}$  (Hg1212, donde R es un elemento de las tierras raras, como La, Nd, Eu, Gd, Dy, Y), sin embargo el compuesto resultó ser no superconductor, probablemente debido a que la celda unitaria contiene dos capas de  $[\text{CuO}_2]$ <sup>63</sup>. Para 1993 se sintetizó el  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  que presenta superconductividad a una temperatura de 94 K, el cual dentro de la celda unitaria sólo

contiene una capa de  $[\text{CuO}_2]$ <sup>64</sup>. Los científicos se percataron de que estos compuestos existían como una nueva familia y que su temperatura de transición al estado superconductor podía alcanzar los 135 K a presión ambiente, como el caso de  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$  ( $n=3$ )<sup>65</sup>, sin embargo el récord mundial de  $T_c$  a presión ambiente es de 138 K con el compuesto superconductor  $\text{Hg}_{0.8}\text{Tl}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8.33}$ , y aplicando la técnica de altas presiones se puede incrementar su  $T_c$  a 164 K a 31 GPa<sup>66,67</sup>.

Difícilmente podría decirse que durante algunos años no se logró tener avance alguno en lo que a superconductores de alta temperatura de transición se refiere; lo que sí ocurrió fue que las  $T_c$  reportadas consiguieron una *plateau*, y que al mismo tiempo se llevaron a cabo descubrimientos de relevante importancia durante este periodo. En 1995 Baurnefeind *et al.*<sup>68</sup> reportaron la primera síntesis de los compuestos conocidos como rutenocupratos,  $\text{RuSr}_2\text{LnCu}_2\text{O}_8$  (Ru-1212) y  $\text{RuSr}_2\text{Ln}_{1+x}\text{Ce}_{1-x}\text{Cu}_2\text{O}_8$  (Ru-1222) con Ln = Sm, Eu y Gd, basados en la sustitución atómica o desplazamiento de planos de cobre por átomos o planos de rutenio, respectivamente. La relevancia de este tipo de compuestos es la coexistencia del ferromagnetismo y la superconductividad, que hasta el momento no se había observado en ningún superconductor y sí en cambio se pensaba que eran fenómenos mutuamente excluyentes. Lo cierto es que también se consiguió sintetizar un tipo de compuestos que, presentando superconductividad, solo tenían planos de  $[\text{RuO}_2]$ <sup>69</sup>. También los rutenocupratos han contribuido significativamente a adecuar las teorías sobre los mecanismos de condensación electrónica al estado superconductor y es más que un hecho que los sistemas  $\text{RuSr}_2\text{R}_{1.4}\text{Ce}_{0.6}\text{Cu}_2\text{O}_{10}$  (R= Eu, Gd) obtenidos en 1997 por Felner y sus colaboradores<sup>70</sup> en los que no se esperaba observar transición superconductor existían.

En el 2000 se descubrió el primer superconductor de alta temperatura que no contiene Cu,  $\text{Na}_{0.05}\text{WO}_3$ <sup>71,72,73</sup>, con la controversia que presenta la superconductividad (91 K) en este compuesto. Para el 2001 se descubrió la primera perovskita superconductor totalmente metálica,  $\text{MgCNi}_3$ , en la cual la conducción involucra las vacancias en los orbitales *d* del Ni, lo que hace suponer una fuerte analogía a las vacancias en los orbitales *p* del O para el caso de las perovskitas de óxidos superconductores<sup>74</sup>.

En el 2001 se encontró accidentalmente que el diboruro de magnesio  $\text{MgB}_2$ <sup>75</sup> era un superconductor de 39 K. Este hecho resulta relevante porque este mismo compuesto había

sido registrado como un buen abrasivo 50 años antes. El descubrimiento de  $\text{MgB}_2$  era de relevancia debido a que su estructura electrónica puede ser descrita bastante bien por métodos convencionales de la teoría de bandas<sup>76,77</sup>. El diboruro de magnesio presenta una estructura cristalina simple que consiste en capas hexagonales de Mg alternadas con capas de B en un arreglo del tipo capas de grafito alternadas a la manera de panales de abeja en las que los iones de magnesio donan electrones a las bandas de conducción formadas con B, aunque los orbitales atómicos del Mg juegan un pequeño papel en el proceso de conducción, en realidad son las capas de B las que determinan las propiedades electrónicas de este compuesto<sup>78,79</sup>.

Aunque no se ha encontrado una teoría única que explique todo el fenómeno de la superconductividad (no se ha hecho mención de los casos en los que la superconductividad se muestra como un fenómeno verdaderamente exótico), ocasionalmente aparecen pistas que contribuyen al entendimiento de este fenómeno. En el 2005 se descubrió que al incrementar el tamaño de los radios de planos alternados en capas de perovskitas, por lo general, se incrementa la  $T_c$  significativamente<sup>80</sup>, es gracias a este descubrimiento que se han podido obtener más de una docena de nuevos cupratos superconductores<sup>81</sup>.

## CAPÍTULO 3

### CARACTERIZACIÓN DE UN SUPERCONDUCTOR CERÁMICO.

En esta parte se exponen las técnicas básicas, que desde el punto de vista que nos interesa (químico), son necesarias para la caracterización de un compuesto superconductor. Algunas de éstas son ahora inmediatas, otras pueden parecer más del ámbito de los físicos, pero al margen de los ámbitos y las competencias un compuesto debe ser rigurosamente caracterizado.

#### 3.1 Difracción de rayos X

En los sólidos cristalinos los átomos se encuentran ordenados periódicamente y forman arreglos regulares, caracterizados por tener una simetría traslacional: existe una unidad mínima tridimensional con la que se puede generar todo el cristal mediante las operaciones de simetría conocidas como de traslación. Esta unidad mínima se conoce como celda unitaria y está compuesta por los diferentes átomos que forman el material; la distribución de los átomos en esta celda genera otras simetrías además de las de traslación.

Los rayos X son una forma de radiación electromagnética de elevada energía y pequeña longitud de onda, del orden de los espacios interatómicos de los sólidos. Cuando un haz de rayos X incide en un material sólido, parte de este haz atraviesa el sólido y otra

parte es dispersada en un tipo de fenómeno conocido como dispersión de Bragg. Esta última se presenta en todas direcciones y da cuenta de la interacción entre los electrones de los átomos y la radiación X. La propiedad de dispersión en la que se manifiesta la presencia de una regularidad del medio dispersante da origen a un solo patrón de dispersión (patrón de difracción): esta respuesta ante radiación X de esa longitud de onda es particular de los sistemas cristalinos y resulta muy útil, debido a que nos ofrece la posibilidad de distinguir la presencia de fases cristalinas y en éstas, eventualmente, tener una clara idea de la manera en la que la composición química afecta dicho ordenamiento cristalino (Figura 3.1). Aunque el fundamento es el mismo, los patrones de difracción asociados con sistemas de “un solo cristal” y los de un sistema de microcristales aglomerados (policristalino) son totalmente distintos.

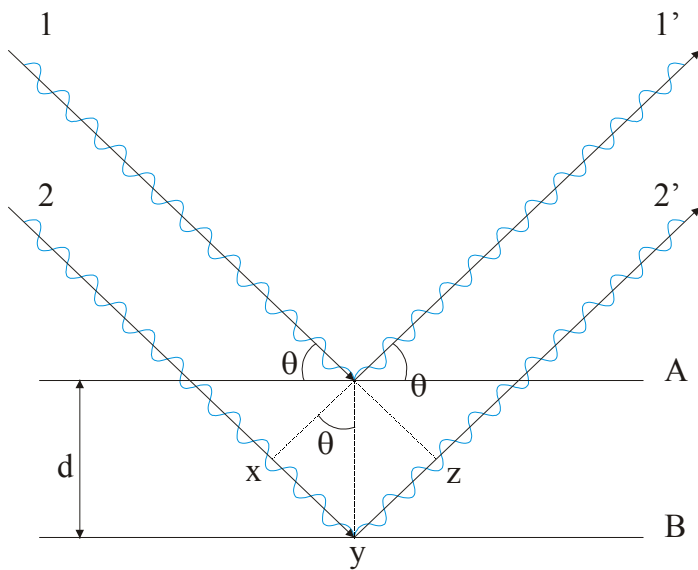


Figura 3.1. Muestra muy esquemáticamente una familia de planos, representada por puntos reticulares que se encuentran a una distancia  $d$  uno de otro. También se muestran los rayos 1, 2 y 1', 2'; incidentes y difractados respectivamente. Se observa claramente que el ángulo  $\theta$ , formado entre 1 y 1', es el mismo ángulo que el formado por los rayos 2 y 2' y los planos. Este ángulo  $\theta$  se conoce con el nombre de ángulo de Bragg. Para que se pueda observar el fenómeno de difracción, es

necesario que los haces 11' y 22' se encuentren en fase, ya que de lo contrario, las difracciones se anularían unas a otras.

En el caso del trabajo que aquí se reporta, policristales, el tipo de dispersión que se observa es la que resulta del llamado como de Bragg. Los sistemas de caracterización estructural más accesibles para sistemas policristalinos, no hacen uso de todo el cono de Bragg, en su lugar el problema se traduce a un caso de dispersión en un solo plano; se tiene

la reducción del número de variables y se enfoca el patrón de difracción, en primera instancia al ángulo de dispersión, ausencia o presencia de la misma y la intensidad de la dispersión. Con base en estas características del patrón de difracción es posible construir las “huellas digitales” de los compuestos cristalinos.

Al aplicar un haz de rayos X sobre un material cristalino, si la longitud de onda del mismo es la adecuada, pueden pasar varias cosas. Una parte de los rayos X no interactúa con los átomos, otra en cambio, es absorbida y el resto es difractado elásticamente (sin pérdida de energía), sólo cambia su dirección de movimiento. Éstos últimos son los que contienen información sobre la distribución de los átomos en el sistema que se estudia.

La distribución de las partículas difractadas no es uniforme en el espacio, su distribución es discreta: existen regiones donde se concentran, alternadas con regiones de poca intensidad. Esta distribución discreta está ordenada con una regularidad que se encuentra relacionada con el orden espacial que la originó.

Desde su descubrimiento, en 1913, esta técnica ha sido utilizada para caracterizar las diferentes fases presentes en un material. Lo primero que se descubrió es que cada fase cristalina corresponde a un sólo patrón de difracción de rayos X; con esto la cristalografía ha tenido un gran desarrollo a lo largo de los años, las primeras tareas realizadas por los cristalógrafos fueron las de obtener la cristalografía más elemental de las fases cristalinas, es decir, su celda unitaria y la distribución de los átomos en ella.

Una vez que la estructura cristalina de una fase es conocida, existe el interés de analizar su evolución con el tratamiento térmico o con otros parámetros ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) que la modifiquen; es de relevancia científica conocer esta evolución, ya que de ella dependerá el entender muchas de las propiedades de los materiales en donde la fase se encuentra inmersa. Como un efecto del tratamiento térmico, los parámetros de red, que definen las dimensiones de la celda unitaria, pueden modificarse ligeramente, o incluso las posiciones y ocupaciones atómicas se pueden ver afectadas, generando los primeros motivos de pérdida de “periodicidad perfecta”; aquí se incluirán defectos, pérdida de orden topológico y químico. Muchos de estos cambios pueden ser inferidos si uno asume que el resultado final, “patrón de difracción”, contiene todos y cada uno de estos efectos. Resulta entonces



muy útil construir una “estructura modelo” y el patrón de difracción esperado de ella. Lo anterior es la idea más inmediata de lo que se conoce como refinamiento estructural; entre este tipo de recursos de análisis de los patrones de difracción, el más conocido es el propuesto por Hugo Rietveld<sup>82</sup> y que se mencionará como análisis o método de Rietveld.

### 3.1.1 Indexación

El indexar un patrón de rayos X consiste en atribuir los índices de Miller<sup>83,84</sup> apropiados a las reflexiones observadas y, simultáneamente, determinar las dimensiones de la celda unitaria de manera precisa. El caso particular en el cual las dimensiones de la celda unitaria son aproximadamente conocidas se llama problema “local”, esto para distinguirlo del “general”, en el cual esta información no es proporcionada. La solución de la indexación del problema general se vuelve más difícil de obtener al incrementar el volumen de la celda, así como al disminuir la simetría de la misma. Los primeros programas computacionales que sirvieron para indexar patrones de difracción fueron hechos en los 60's por Tannenbaum, Lemke & Kramer (1961), Bellon, Albano, Pompa & Scatturin (1963), Kirchmayr & Leeb (1963), de Wolff (1963), Haendler & Cooney (1963), Werner (1964)<sup>85</sup>. Los programas publicados más recientemente (LouEr & Vargas, 1982; Werner, Eriksson & Westdahl, 1985) son modificaciones y versiones mejoradas de los programas conocidos anteriormente, como el método desarrollado por A. Le Bail en 1988, el cual alterna el refinamiento por el método de Rietveld con la indexación del programa ARIT, con la finalidad de remover más del 50% de datos traslapados que por métodos directos no se pueden separar<sup>86</sup>. Las características sustanciales de los programas para indexar son el espacio de trabajo (el espacio de los índices de Miller o el de los parámetros de celda), la eficiencia y el tiempo de ejecución. Actualmente los programas que se utilizan para indexar son fáciles de utilizar, se ingresan los datos obtenidos en difracción de rayos X y se ejecuta la paquetería, obteniéndose diferentes celdas unitarias primitivas probables para el sistema; para discernir entre los resultados propuestos por el programa se toma la celda unitaria con mayor valor de figura de mérito ( $M$ ). Aunque en principio esta ruta predice la fácil

obtención de los parámetros de celda; lo cierto es que los ingredientes de la experiencia y el buen juicio cristalográfico siguen siendo antecedentes necesarios para una buena indexación.

La figura de mérito,  $M$ , fue propuesta por de Wolff<sup>87</sup> en 1961 como opción para discernir entre todas las opciones que arrojan los programas computacionales sobre la estructura cristalina del compuesto, sin embargo no fue hasta 1968 que el programa funcionó de manera correcta<sup>88</sup>. La figura de mérito para un patrón indexado se define como:

$$M_{20} = Q_{20}/2\varepsilon N_{20}$$

en donde  $Q_{20}$  es el valor de  $1/d_{hkl}^2$  de la veinteava línea indexada,  $N_{20}$  es el número de diferentes reflexiones calculadas tal que  $Q_i < Q_{20}$  y  $\varepsilon$  corresponde a la desviación promedio entre las posiciones de las reflexiones calculadas y observadas<sup>89</sup>.

Las condiciones experimentales fundamentales para facilitar el indexamiento correcto son: buena calidad de los cristales, una baja concentración de impurezas, detección de ángulos grandes y de reflexiones de baja intensidad, buena resolución angular, alta precisión de la posición de las reflexiones. El grado con el cual estas condiciones sean satisfechas determinará la calidad de los datos, y esto se verá reflejado en la obtención de una solución correcta por el método de indexación utilizado.

En el caso ideal, las reflexiones pertenecientes al patrón investigado provienen de una fase solamente. Si se busca resolver el problema general para un patrón de varias fases es difícil de llevar a cabo, pero no imposible, principalmente porque no se tiene un camino infalible para distinguir entre reflexiones que provienen de diferentes fases cristalinas. Sin embargo, en algunas ocasiones aparecen reflexiones débiles sencillas atribuidas a impurezas que deben ser detectadas y eliminadas por el método de indexación. Muchos programas permiten esta eliminación<sup>90</sup>.

3.1.2 Consideraciones sobre la cristalografía de  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ 

La cristalografía es la ciencia que se dedica al estudio y resolución de estructuras cristalinas; los métodos cristalográficos mayormente utilizados se basan en irradiar una muestra cristalina con un haz de rayos X, de neutrones o electrones, posteriormente se lleva a cabo el análisis de los patrones de difracción obtenidos.

Un material cristalino es aquel en el cual los átomos se estructuran en redes basadas en la repetición tridimensional de sus componentes; la estructura que se repite se le conoce como celda cristalina. Para definir la estructura del cristal se tiene la celda unitaria, la cual es un arreglo de átomos en el espacio tridimensional; se caracteriza por tres vectores que definen las tres direcciones independientes del sistema de coordenadas de la celda, dando origen a seis parámetros de red:  $a$ ,  $b$  y  $c$  (de los tres vectores) y los ángulos  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ . En función de los parámetros de la celda unitaria (longitudes de sus lados y ángulos que forman) se distinguen siete sistemas cristalinos: cúbico, hexagonal, monoclinico, ortorrómbico, octaédrico, tetragonal, triclinico.

Para determinar completamente la estructura cristalina de un sólido, además de definir la geometría de la red, se requiere establecer las posiciones de los átomos que forman el sistema cristalino, determinando así los puntos reticulares, así se tienen las siguientes alternativas:

- P: celda primitiva en la cual los puntos reticulares son los vértices del paralelepípedo.
- F: celda centrada en las caras, los puntos reticulares se encuentran en las caras además de en los vértices. Si sólo tienen los puntos reticulares en las bases se designan con las letras A, B o C según sean las caras que los tienen.
- I: celda centrada en el cuerpo que tiene un punto reticular en el centro de la celda además de los vértices.

- R: primitiva con ejes iguales y ángulos iguales, o hexagonal doblemente centrada en el cuerpo, además de los vértices.

Llevando a cabo combinaciones de los siete sistemas cristalinos con las disposiciones de los puntos de red arriba mencionados, se obtendrían 28 redes cristalinas posibles; sin embargo, sólo existen 14 configuraciones básicas (denominadas redes de Bravais), las demás se pueden obtener a partir de las básicas (figura 3.2).

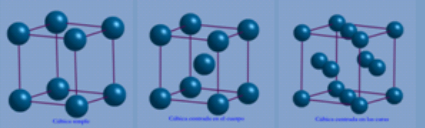

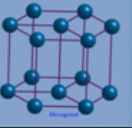
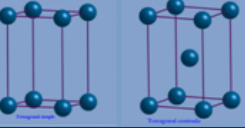
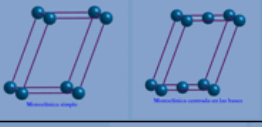
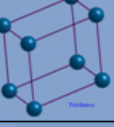
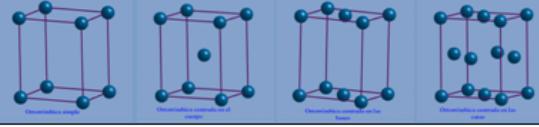
<b>Cúbico</b>		<b>Romboédrico</b>	
<b>Hexagonal</b>		<b>Tetragonal</b>	
<b>Monoclínico</b>		<b>Triclinico</b>	
<b>Ortorrómbico</b>			

Figura 3.2. Los siete sistemas cristalinos y sus correspondientes redes de Bravais. Las estructuras fueron realizadas con el programa computacional Crystal Maker V.1.3.

Al grupo de operaciones de simetría que incluye a los movimientos de traslación y planos de deslizamiento, así como la reflexión, rotación y rotoinversión, que se utilizan para describir una estructura cristalina, se le llama grupo espacial. Los elementos de simetría del grupo espacial abarcan la estructura cristalina indefinidamente, o sea, a través de todo el espacio, en comparación con el concepto del grupo puntual en el cual los elementos de simetría se relacionan con un punto.

Los símbolos de los 230 grupos espaciales están basados en los símbolos que corresponden a los grupos puntuales, éstos están contruidos haciendo uso de la lista de los

elementos básicos de simetría<sup>91</sup> que son adecuados para generar todos aquellos elementos de simetría derivados, aplicando la primera propiedad del grupo. La orientación de cada elemento de simetría con respecto a los tres ejes cristalográficos principales está definida por la posición en la secuencia que forma el símbolo del grupo puntual de simetría y depende de la posición del elemento en el símbolo; existen algunas reglas que gobiernan los símbolos de los grupos espaciales<sup>92</sup>:

- Los símbolos de los grupos espaciales cristalográficos internacionales comienzan con letra mayúscula para designar las celdas de Bravais, i. e. P, A, B, C, I, F o R.
- El símbolo del grupo puntual, en el cual los ejes de rotación y los planos de espejo pueden ser sustituidos por los ejes tornillo permitidos y los planos de deslizamiento, respectivamente, es agregado como segunda parte en el símbolo internacional del grupo espacial.
- En algunos casos, el segundo y tercer elemento de simetría pueden ser intercambiados para obtener dos grupos espaciales diferentes sin necesidad de introducir ejes tornillo y/o planos de deslizamiento.

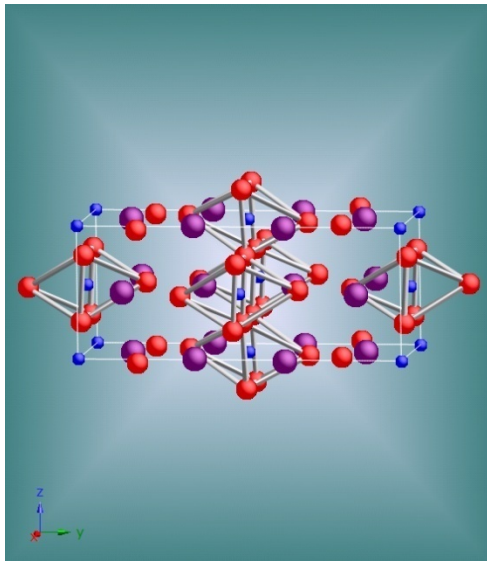
Estas reglas no sólo reflejan cómo se construye el símbolo de los grupos espaciales, sino que además establecen un camino para derivar los 230 grupos espaciales cristalográficos:

- Primero, se consideran las celdas de Bravais y los grupos puntuales que están permitidos para un sistema cristalino dado.
- Segundo, se consideran todas las sustituciones permitidas de planos de espejo y/o ejes de rotación con planos de deslizamiento y ejes tornillo, respectivamente. En este paso, es esencial examinar si los resultados de sustitución producen un nuevo grupo o un grupo resultante puede reducirse a otro existente por una permutación en los ejes de la celda unitaria.

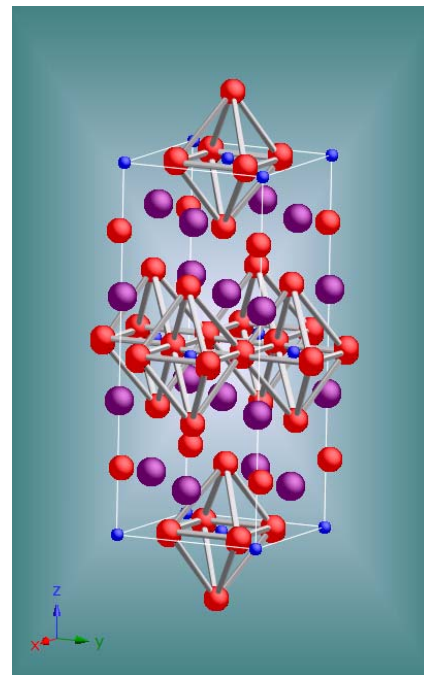
Así pues, los grupos espaciales (G. E.) resultan de hacer combinaciones entre elementos de simetría iguales con las traslaciones permitidas para cada celda primitiva, dentro de los cuales algunos presentan otras traslaciones respecto al centro de la celda en tres

dimensiones, dando origen a los subgrupos<sup>93</sup>, por ejemplo, trasladando un punto por  $\frac{1}{2}$  de una traslación a lo largo de uno de los tres vectores, para obtener así simetrías del tipo Bmab, Cmca, Abma, que corresponden al mismo grupo espacial, G. E. 64.

Cabe mencionar que la diferencia entre ambas simetrías es la consideración de todas las posibles traslaciones en tres dimensiones de la celda primitiva, en este caso ortorrómbica, y más específicamente Bmab y Cmca (figura 3.3). Para el caso de ambas simetrías se tiene que son centradas en la base y cada una tiene traslaciones respecto al centro, correspondientes a  $\frac{1}{2}(a+c)$  para el caso de Bmab y  $\frac{1}{2}(a+b)$  para Cmca, en donde a, b y c son los vectores a lo largo de los ejes x, y, z.



Cmca



Rotación

Bmab

Figura 3.3. Celda unitaria ortorrómbica con G. E. 64, del lado izquierdo se muestra la simetría Cmca, con parámetros de celda  $a= 5.357 \text{ \AA}$ ,  $b=13.148 \text{ \AA}$  y  $c=5.406 \text{ \AA}$ . En la siguiente página se encuentra la matriz correspondiente a cada simetría y las posiciones atómicas de los elementos. El átomo en morado corresponde a lantano, el azul a cobre y el rojo es oxígeno.

Cmca	Rotación	=	Bmab
$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}$		$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}$
La (0, y, z)			La (0, -z, y)
Cu (0, 0, 0)			Cu (0, 0, 0)
O1 (1/4, y, 1/4)			O1 (1/4, 3/4, y)
O2 (0, y, z)			O2 (0, -z, y)

Figura 3.3. Continúa. Matrices correspondientes a cada simetría y posiciones atómicas de los elementos para cada caso. Para poder acceder a la simetría Bmab se debe llevar a cabo una rotación sobre el eje a de 90°, así se muestra la matriz de transformación para poder obtener la simetría Bmab, mostrada del lado derecho, con parámetros de celda a= 5.357 Å, b=5.406 Å y c= 13.148 Å.

Al llevar a cabo la rotación a lo largo del eje x se presenta un cambio de posiciones en los ejes y y z, no variando el origen, con lo cual se tienen 6 opciones distintas de posiciones atómicas para el mismo grupo espacial, obteniéndose como resultado las simetrías Cmca, Ccmb, Bmab, Abma, Acam y Bbcm, en la tabla 3.1 se muestran solamente las dieciséis posiciones para Cmca y Bmab.

Posición atómica	Bmab	Cmca
Origen 1	Opción 3	Opción 1
1	x, y, z	x, y, z
2	-x,y+1/2,-z+1/2	-x,-y+1/2,z+1/2

3	$-x, -y+1/2, z+1/2$	$-x, y+1/2, -z+1/2$
4	$x, -y, -z$	$x, -y, -z$
5	$-x, -y, -z$	$-x, -y, -z$
6	$x, -y+1/2, z+1/2$	$x, y+1/2, -z+1/2$
7	$x, y+1/2, -z+1/2$	$x, -y+1/2, z+1/2$
8	$-x, y, z$	$-x, y, z$
9	$x+1/2, y, z+1/2$	$x+1/2, y+1/2, z$
10	$-x+1/2, y+1/2, -z+1$	$-x+1/2, -y+1, z+1/2$
11	$-x+1/2, -y+1/2, z+1$	$-x+1/2, y+1, -z+1/2$
12	$x+1/2, -y, -z+1/2$	$x+1/2, -y+1/2, -z$
13	$-x+1/2, -y, -z+1/2$	$-x+1/2, -y+1/2, -z$
14	$x+1/2, -y+1/2, z+1$	$x+1/2, y+1, -z+1/2$
15	$x+1/2, y+1/2, -z+1$	$x+1/2, -y+1, z+1/2$
16	$-x+1/2, y, z+1/2$	$x+1/2, -y+1, z+1/2$

Tabla 3.1. Posiciones atómicas del grupo espacial 64 para las simetrías Bmab y Cmca, cabe resaltar que las posiciones 1, 4, 5 y 8 no varían en lo absoluto; las correspondientes a los ejes y y z se encuentran intercambiadas en ambas simetrías y las pertenecientes al eje x no varían en lo absoluto.

Dado que el grupo espacial es el mismo, se procedió a hacer una simulación de difracción para las simetrías de las cuales se ha hablado con la finalidad de buscar señales en el difractograma que los pudieran hacer distinguibles, se utilizó el programa computacional MS Modeling, tanto para rayos X como para neutrones y en ambos casos se simuló con difracción de polvos (figuras 3.4 y 3.5). En realidad la simulación no arroja patrones de difracción diferenciables en ninguno de los casos, con lo que es imposible distinguir estas simetrías mediante este tipo de experimentos, incluso llevando a cabo los refinamientos correspondientes.



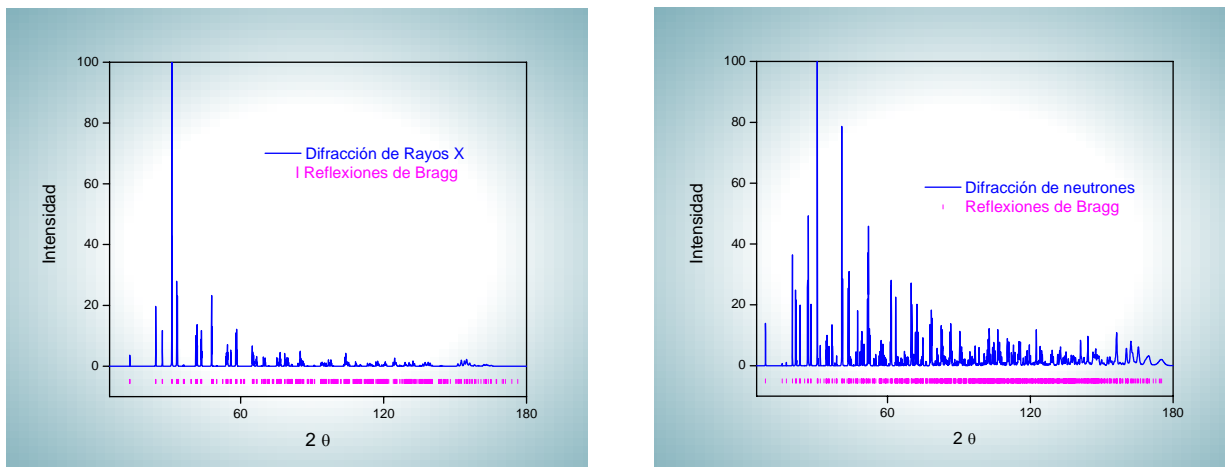


Figura 3.4. Simulación de difracción de rayos X de polvos y neutrones (derecha) bajo la simetría Bmab (ICDD: 88-0940) realizados con el programa MS Modeling V 4.0.

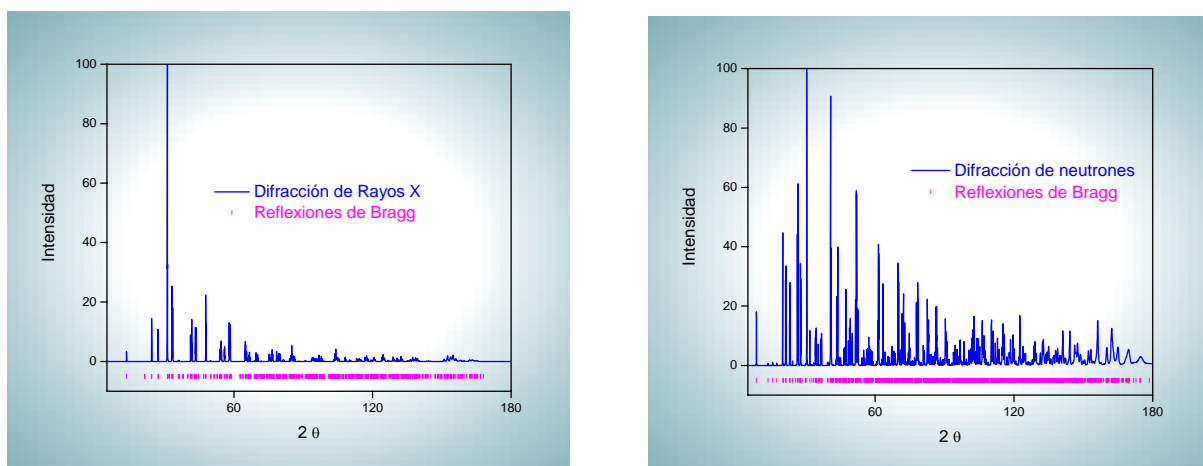


Figura 3.5. Simulación de difracción de rayos X de polvos y neutrones (derecha) bajo la simetría Cmca (ICDD: 89-8845) realizados con el programa MS Modeling V 4.0.

### 3.1.3 Refinamiento estructural

El método de Rietveld<sup>82</sup> consiste en ajustar, mediante el modelado teórico de la celda unitaria, los parámetros estructurales o parámetros de red, deslizamientos atómicos, anisotropía, tensiones de la red, estructura(s) cristalina(s), efectos ópticos de deslizamiento,

factores instrumentales, así como los datos experimentales, que dependen de las condiciones en las cuales se llevó a cabo el experimento de difracción, del perfil completo del difractograma en polvo, suponiendo que éste es la suma de un número de reflexiones de Bragg<sup>94</sup> centradas en sus posiciones angulares respectivas. Luego, los parámetros escogidos van siendo ajustados en un proceso iterativo hasta que se alcanza una condición de convergencia entre los valores de las intensidades experimentales y el modelo teórico<sup>95</sup>.

En la determinación de la estructura cristalina, el método de Rietveld juega un papel importante debido a su capacidad de determinar con mayor precisión los parámetros cristalinos de la muestra. Los programas que desarrollan este método son Fullprof, DBWS<sup>96</sup>, GSAS y Rietan, entre otros. En este trabajo se ha utilizado la versión de DBWS contenida en MS Modeling V.4.0, que es una variante de la versión UNIX de Cerius<sup>2</sup><sup>97</sup> para llevar a cabo el refinamiento por el método de Rietveld. La razón está asociada con la facilidad con la que se pueden visualizar los resultados de una cierta iteración y su efecto en el patrón de difracción. De igual forma, es un programa con muchas componentes visuales que ayudan en el proceso del refinamiento.

### 3.1.3.1 Fundamentos teóricos de un refinamiento estructural.

La función a minimizar en el refinamiento del patrón de difracción por el método de Rietveld es el Residuo,  $S_y$ , definido como:

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2$$

donde:

$$w_i = \frac{1}{y_i},$$

$y_i$  = intensidad observada en el i-ésimo paso del difractograma

$y_{ic}$  = intensidad calculada en el i-ésimo paso del difractograma

y la suma se extiende a todo el conjunto de valores de ángulos de reflexión del difractograma que se desea ajustar.

El patrón de difracción de un material cristalino se debe de imaginar como una colección de perfiles de reflexión individuales, cada uno de los cuales tiene altura, posición, ancho de la reflexión, colas que decaen gradualmente con la distancia desde la posición de la reflexión y un área integrada que es proporcional a la intensidad de Bragg,  $I_K$ , donde K se refiere a los índices de Miller,  $h, k, l$ .  $I_K$  es proporcional al cuadrado del valor absoluto del factor estructural,  $|F_K|^2$ .

Las intensidades calculadas  $y_{ci}$  son determinadas a partir de los  $|F_K|^2$ , cuyos valores son calculados del modelo estructural, sumando las contribuciones calculadas de las reflexiones de Bragg vecinas más la señal de fondo:

$$y_{ci} = s \sum_K L_K |F_K|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A + y_{bi}$$

donde:

$s$  es el factor de escala,

$K$  representa a los índices de Miller,  $h k l$ , para una reflexión de Bragg,

$L_K$  contiene los factores de Lorentz, polarización y los factores de multiplicidad,

$\phi$  es una función del perfil para la reflexión,

$P_K$  es la función de orientación preferida,

$A$  es un factor de absorción, que depende del espesor de la muestra y de la geometría de la difracción,

$F_K$  es el factor de estructura para la K-ésima reflexión de Bragg, y

$y_{bi}$  es el valor del fondo para el i-ésimo punto.

Los parámetros pueden ser refinados individual o simultáneamente para cada fase presente, dependiendo de la estrategia de refinamiento utilizada. R. A. Young<sup>98</sup> propone que para cada fase presente se refinan secuencialmente, el factor de escala, parámetros de celda, factor de temperatura total (parámetro térmico), parámetros térmicos anisotrópicos individuales, orientación preferida, tamaño cristalino y microdeformaciones de la red, extinción, por separado y siguiendo su estrategia; para el caso global, una vez que se refinaron todas las fases individualmente, propone el refinamiento del perfil instrumental, perfil asimétrico, fondo y absorción. En general, el método de Rietveld es un proceso de minimización de gran ayuda para extraer información detallada de la estructura cristalina y no agrega información de la que no fue originalmente ingresada.

### 3.1.3.2 Criterios de ajuste

En vista de que la función minimizada es  $S_y$ , se genera el residuo cuyo valor se emplea como criterio para determinar qué tan bueno es el ajuste entre los difractogramas experimental y teórico. Para que el valor de este residuo sea pequeño se requiere que todas las partes que contribuyen al difractograma sean modeladas correctamente. Sin embargo, en algunas circunstancias, el valor no refleja qué tanto los modelos propuestos para las estructuras cristalinas se están ajustando porque puede haber otras partes que no estén modeladas correctamente; es por esto que se define otro residuo,  $R_F$  ('R-structure factor'), dado por:

$$R = \frac{\sum | [I_K(obs)]^{1/2} - [I_K(calc)]^{1/2} |}{\sum [I_K(obs)]^{1/2}} = R_F$$

donde  $I_K$  es la intensidad asignada a la reflexión  $K$  después del refinamiento; obteniéndose una mejor idea de que tan bien se está modelando una estructura cristalina.

Desde el punto de vista matemático (estadísticamente más significativo), la diferencia de residuos más significativa es  $R_{wp}$  ('R-weighted-pattern') debido a que el

numerador es el residuo minimizado; por la misma razón, es el valor que mejor refleja el progreso del refinamiento.  $R_{wp}$  se encuentra dado por:

$$R_{wp} = \left\{ \sum w_i (y_i(obs) - y_i(calc))^2 \mid \sum w_i (y_i(obs))^2 \right\}^{1/2}$$

donde:

$$w_i = \frac{1}{y_i},$$

$y_i$  = intensidad observada en el  $i$ -ésimo paso del difractograma

Sin embargo  $R_{wp}$  se ve afectado por contribuciones estadísticas del fondo y por las diferencias de forma entre perfiles calculados y observados, aunque éstos se encuentren ajustados para tener áreas iguales<sup>99</sup>. El criterio de ajuste más significativo del modelo de una estructura cristalina con respecto a la real viene dado por el patrón de peso ( $R_{wp}$ )<sup>100</sup>.

### 3.2 Termogravimetría

El análisis térmico permite tener información sobre la identificación, control de pureza y estabilidad de los materiales, ya que, en general, las transiciones de fase ocurren a temperaturas características para cada uno de ellos y éstas suceden con evolución de calor (primer orden). El análisis termogravimétrico, TGA, registra la masa de la muestra en función de la temperatura o del tiempo de calentamiento, mediante el uso de una balanza de muy alta sensibilidad que se acopla a un sistema de calentamiento y a un termómetro de alta precisión.

Muchos materiales tienen la capacidad de formar hidratos y/o solvatos. En los primeros, el agua está presente no sólo en su superficie como humedad, sino también en el cristal; esta propiedad, conocida como pseudopolimorfismo, puede conducir a complejos procesos de fusión en la que pueden estar implicadas varias especies químicamente

distintas. Generalmente, la pérdida de solvente adsorbido en la superficie puede distinguirse de la pérdida de solvente ocluido en el cristal y de las pérdidas de masa producidas por la evolución química en la que se involucra la aparición de una fase volátil.

El análisis termogravimétrico es una técnica analítica simple que mide la pérdida, o ganancia, de peso de un material en función de la temperatura y las condiciones en las que se realice dicho análisis. Mientras se calientan las muestras el material puede perder peso mediante un proceso sencillo, tal como sequedad, o por liberación de gases en reacciones químicas. Algunos materiales pueden ganar peso al reaccionar con la atmósfera en la que se encuentran. Puesto que la pérdida y ganancia de peso son procesos que afectan al material, o el calentamiento de la muestra, el conocimiento de la magnitud y de las temperaturas de esas reacciones es necesario para diseñar gráficas de temperatura adecuadas durante esos periodos críticos de la reacción<sup>101</sup>.

El Análisis Térmico Diferencial (DTA) mide la diferencia de temperatura entre la muestra en ensayo y una referencia inerte, ambas calentadas bajo las mismas condiciones, y nos permite observar cambios energéticos relativos en la muestra. Estos cambios se encuentran asociados a transiciones exotérmicas o endotérmicas o a cambios de fase como fusión, cambios en la estructura cristalina (sólo de primer orden), ebullición, sublimación, vaporización, reacciones de deshidratación, disociación o descomposición, reacciones de oxidación y reducción, entre otras reacciones químicas.

El análisis térmico tiene, en general, aplicaciones muy importantes en la caracterización de materiales. Algunos de las aplicaciones más frecuentes del análisis térmico están asociadas con los polímeros, las rocas y los minerales, los materiales de construcción, los combustibles fósiles, los productos farmacéuticos; con variados estudios sobre contenidos, purezas, propiedades físicas, transformaciones y/o cambios químicos. La temperatura es una variable muy importante en todos los sistemas de interés químico; existe, correspondientemente, toda una gama de técnicas de análisis térmicos o de titulaciones térmicas.

El servicio de Análisis Térmico cuenta con un equipo que realiza simultáneamente la Termogravimetría (TG) y el análisis térmico diferencial (DTA) -modelo 851<sup>e</sup>, TGA/DTA

(Metler Toledo)-. Este equipo permite llevar a cabo estudios de variación de masas, desde temperatura ambiente hasta 1500°C utilizando crisoles de aluminio (desechables y limitados a  $T < 600^{\circ}\text{C}$ ), platino y alúmina sinterizada; y puede emplear diferentes tipos de gases: aire, nitrógeno, oxígeno, argón, helio, hidrógeno al 5% en argón y metano al 5% en argón. El DTA simultáneo nos permite determinar la magnitud y el signo del proceso que ocurre con la variación de masa y también determinar cambios de entalpía, como fusiones, transiciones de fase, entre otros.

### 3.2.1 Principio de operación de TGA y DTA

Una porción de muestra es colocada en un crisol de alta alúmina que se encuentra colocado o suspendido en una balanza analítica localizada en el compartimiento del horno. La balanza se tara y el crisol con la muestra es calentado de acuerdo con un ciclo de calentamiento predeterminado. La balanza envía señales de peso a una computadora para su almacenamiento, junto con la temperatura en el tiempo transcurrido. En la computadora se grafica la señal TGA, la cual es convertida a porcentaje de cambio en el peso (ordenada) contra la temperatura (abscisas).

Para el caso de DTA los cambios físicos o químicos que suceden conforme a la temperatura son registrados mediante un método diferencial. Si la temperatura de la muestra y la referencia son  $T_s$  y  $T_r$ , respectivamente, entonces la diferencia en  $T$ ,  $T_s - T_r$ , es la función guardada. En la Figura 3.3 se muestra una curva típica de DTA, en la cual hay cuatro tipos de transiciones<sup>100</sup>: (I) transición de segundo orden en la cual existe un cambio horizontal en la línea base; (II) un cambio endotérmico causado por un cambio de fase, ya sea por fusión o ebullición; (III) un cambio endotérmico debido a una reacción de descomposición o disociación; y (IV) un cambio exotérmico debido a un cambio de fase cristalino.

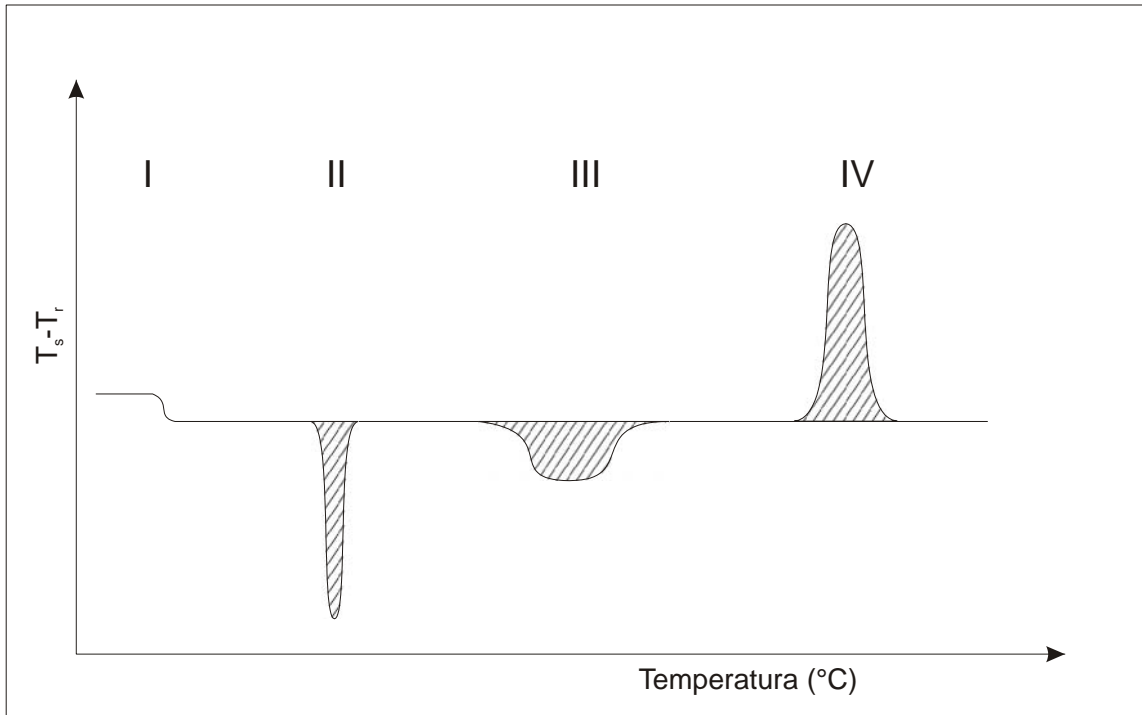


Figura 3.3. Curva típica de DTA con cuatro diferentes transiciones. Imagen modificada de la presentada por W. W. Wendlandt<sup>100</sup>.

Es de relevancia mencionar que el análisis térmico diferencial, al igual que el análisis termogravimétrico, se puede ver afectado por diversos factores que modifican las curvas experimentales obtenidas. Si se realiza un cambio en la velocidad de calentamiento, o bien en la atmósfera, las posiciones de la curva se verán afectadas (con referencia en el eje de Temperatura), y cabe la posibilidad de que también se afecte el número de picos en la curva. Las curvas de TGA y DTA son, en general, dependientes de dos grupos de variables: factores instrumentales y características de la muestra. En el caso de los factores instrumentales se tiene que éstos pueden afectar la curva dependiendo de la atmósfera en la que se realice la medición, velocidad de calentamiento, el tamaño y la forma de la mufla, el material y la geometría del portamuestras, tamaño del termopar, rapidez y respuesta del instrumento de grabación, así como la localización del termopar en la muestra. Dentro de la segunda categoría se tienen el tamaño de partícula, la conductividad térmica, la capacidad



calorífica, la densidad de empaquetamiento, la cantidad de muestra y el grado de cristalinidad.

### 3.2.2 Atmósfera

Para la mayoría de los materiales cerámicos se lleva a cabo el análisis termogravimétrico en atmósfera de aire, pero también se puede llevar a cabo el análisis en otras atmósferas, como atmósfera de nitrógeno, oxígeno, atmósfera inerte (Ar), mezcla de H<sub>2</sub> y Ar y además se puede tener control de vacío.

Si se tiene el caso de que la reacción involucra la evolución o absorción de un componente gaseoso, los picos y la forma de éstos se verán afectados por la presión del gas en el sistema. Si el entorno gaseoso es idéntico al gas desprendido o absorbido, según sea el caso, los cambios en la gráfica serán más pronunciados; la relación entre la temperatura y la presión viene dada por la ecuación de Clapeyron, que indica la razón de cambio de la presión de vapor con respecto a la temperatura<sup>102</sup>. Para el caso de procesos tipo sólido-gas, una forma aproximada de la ecuación de van't Hoff<sup>100</sup> puede ser utilizada:

$$\ln \frac{(k_p)_2}{(k_p)_1} = \ln \frac{(P_c)_2}{(P_c)_1} = \frac{\Delta H(T_2 - T_1)}{R(T_2 T_1)}$$

donde (P<sub>c</sub>)<sub>2</sub> y (P<sub>c</sub>)<sub>1</sub> son las presiones parciales del gas en el sistema a las temperaturas T<sub>1</sub> y T<sub>2</sub>. Esta relación no sólo proporciona un método conveniente para determinar el calor de vaporización del proceso, pero además, explica la respuesta a los picos de las curvas de DTA en los cambios del flujo gaseoso de purga exhibido en los sistemas de gas dinámicos.

### 3.2.3 Velocidad de Calentamiento

La mayoría de los análisis TGA se realizan con un calentamiento estándar desde temperatura ambiente hasta la máxima temperatura, en función del tipo de equipamiento, este ciclo térmico se puede iniciar desde temperaturas muy bajas y alcanzar temperaturas del orden de 1300°C.

Al aumentar la velocidad de calentamiento, por ejemplo, de 2 a 20°C/min, las temperaturas  $T_i$ ,  $\Delta T_{\min}$  y  $T_f$  se verán incrementadas; sin embargo el área del pico será proporcional a la velocidad de calentamiento si la temperatura de referencia permanece constante durante la reacción. Una velocidad de calentamiento mayor disminuye la resolución de dos picos adyacentes, de ese modo uno de los picos se ve eclipsado. Si se tienen velocidades de calentamiento muy lentas, el área de los picos se vuelve muy pequeña o inexistente en algunos instrumentos, dependiendo del tipo de portamuestra.

### 3.3 Mediciones de transporte eléctrico

Una de las propiedades que definen al estado superconductor es la temperatura crítica ( $T_c$ ), la cual se obtiene al medir la resistencia eléctrica como función de la temperatura, o llevando a cabo mediciones magnéticas. En la Figura 3.4 se esquematiza un diseño típico para la medición de la resistencia eléctrica a bajas temperaturas, en este caso la muestra se coloca sobre una barra de cobre del “dedo frío”, muy cerca de un sensor de temperatura (diodo de silicio) y una bobina calefactora.

En este trabajo se utilizó la técnica de cuatro puntas, en la cual se utilizan alambres independientes para suministrar la corriente a través de los extremos y hacer un seguimiento de caídas de potencial; la resistencia se mide determinando los cambios en el

voltaje (voltímetro de alta resolución) como función de la temperatura en una muestra en la que se suministra una corriente conocida (ver Figura 3.4, derecha). La ventaja que presenta esta técnica respecto a la técnica de dos puntas es que se evita la medición de resistencias eléctricas que provienen, no sólo de la muestra, sino también de la resistencia del contacto eléctrico entre muestra y sensor.

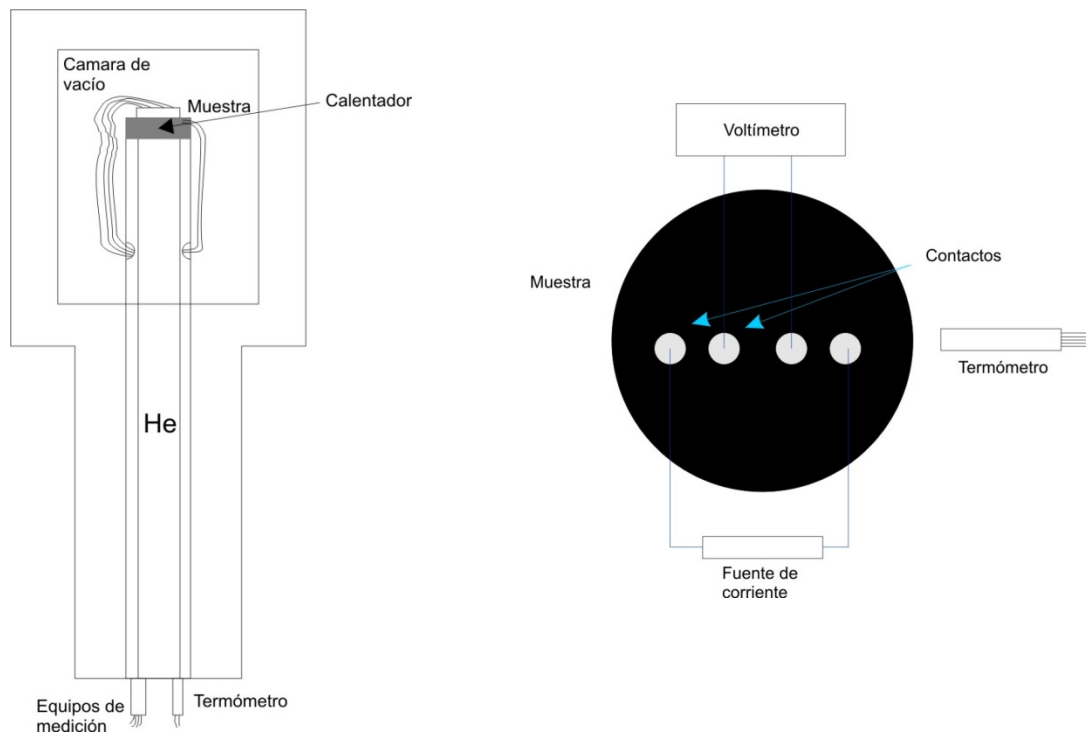


Figura 3.4. Diseño del equipo para mediciones de resistencia a baja temperatura (izquierda) y modelo para mediciones de resistencia por la técnica de cuatro puntas (derecha).

Las propiedades eléctricas de los óxidos de cobre no solamente son modificadas por los defectos en la estructura cristalina, en buena medida son responsabilidad de la valencia mixta que presenta el cobre, y ésta depende de la localización del cobre en las perovskitas de la estructura. Estas propiedades se modifican con el contenido de oxígeno, que es el que rige la valencia mixta del cobre, y dependen del tratamiento térmico así como de la composición.

### CAPÍTULO 3. CARACTERIZACIÓN DE UN SUPERCONDUCTOR CERÁMICO

El conocimiento del comportamiento del transporte eléctrico como función de la temperatura es de relevancia, ya que se registran los cambios en el comportamiento eléctrico de la muestra en todo el intervalo de temperatura (300-10 K). Dado que se espera que las distintas fases de un material presenten una diferente resistividad, es posible hacer también un seguimiento de una posible transición de fase mediante este tipo de mediciones. Con todo esto, son muchas las propiedades electrónicas que pueden ser inferidas a partir de las medidas eléctricas. La determinación básica del carácter aislante, semiconductor o metálico se da en función de este comportamiento. El valor del gap de conductividad puede también ser inferido y aún los estados electrónicos tienen una manifestación particular en las medidas del transporte. Existe mucho trabajo con relación a la propiedad de transporte y la mejor interpretación de este comportamiento se tiene, sin duda, con el auxilio de una estructura de bandas; finalmente es el experimento el que validará este nivel de teoría, pero muchas de las interpretaciones de lo que ocurre en un material cuando se mide su resistencia eléctrica serán mejor conducidas mientras mejor sea el nivel de cálculo de su estructura electrónica.

Para el caso de un sistema en el que están contenidas varias fases superconductoras, mediante medidas de resistividad eléctrica, es posible que aparezca una transición ancha e inclusive que se muestren con varios “hombros” 2 o más transiciones. Una medida eléctrica puede contener mucha información de la estructura más íntima de un sólido. Se puede inferir un comportamiento anisotrópico y a partir de este corroborar o descartar una estructura cristalina. El carácter de electrones localizados de los sistemas  $d$  y  $f$ , cuando sus electrones participan en el transporte, tiene una expresión propia y muy rica, conocida genéricamente como repulsión de Hubbard (o simplemente repulsión coulombiana). También la dimensionalidad del sistema se expresa en una medida eléctrica y así también para materiales ordenados y desordenados las características básicas de las curvas de resistividad vs temperatura son típicamente distintas. Son muchas cosas las que están contenidas en una curva de  $R$  vs  $T$ , pero más se aprende de ellas en la medida que se tiene información química, de estructura cristalina y electrónica del sistema.

## CAPÍTULO 4

## DESARROLLO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS

En la exposición de este capítulo se han considerado las componentes fundamentales del trabajo experimental. Posteriormente se harán observaciones y comentarios con respecto a lo aquí mostrado.

## 4.1 Síntesis

En esta parte se muestra la ruta seguida para la obtención de muestras, que contempla la síntesis de  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  por el método cerámico tradicional y su posterior tratamiento para modificar el contenido de oxígeno de las pastillas. Dentro de este último están los tratamientos en atmósferas de aire, oxígeno, nitrógeno y las oxidaciones en condiciones de alcalinidad con un potencióstato y en solución de  $\text{KMnO}_4$ .

## 4.2 Caracterización estructural

En esta sección se presentan los elementos que sustentan la caracterización estructural; estos son los patrones de difracción de rayos X obtenidos de los compuestos sintetizados bajo diferentes métodos. Se muestran los difractogramas del compuesto sintetizado por el método convencional de estado sólido y los tratamientos posteriores a ésta: bajo atmósfera de oxígeno, bajo atmósfera de nitrógeno, por oxidación directa en una solución de  $\text{KMnO}_4$  y por oxidación electroquímica. Posteriormente se presenta el análisis comparativo del patrón experimental con los patrones de la base de datos ICDD (International Centre for Diffraction Data) acoplada al programa computacional Match! (Phase Identification from Powder Diffraction V 1.2g, Crystal Impact); con el propósito de conocer la pureza o las fases presentes en el sistema. Una vez conocido el sistema se efectuó la búsqueda de los parámetros iniciales y las posiciones atómicas en la base de datos FIZ/NIST (Inorganic Crystal Structure Database V.1.0.0) para, consecuentemente, abordar el problema de refinamiento estructural por el método de Rietveld con la ayuda del programa computacional DBWS<sup>99</sup> contenida en el suite computacional MS Modeling V. 4.0.

## 4.3 Mediciones de transporte eléctrico

En esta parte se presentan los resultados del comportamiento eléctrico, en particular de la resistividad adimensional (resistencia normalizada al valor de R en 300 K), como función de la temperatura en el intervalo de 10 a 300 K de todas las muestras sintetizadas. En la parte de discusión de resultados se presentarán algunas observaciones relativas, tanto a la síntesis, a los tratamientos térmicos y/o químicos y los comportamientos observados en las mediciones de R-T.

#### 4.4 Caracterización química

Se llevaron a cabo estudios de contenido de oxígeno por análisis termogravimétrico (TGA) en un Termoanalizador Metler Toledo con módulo TG simultaneo con DTA modelo 851° acoplado a una computadora con software Star<sup>e</sup> V. 8.1 para corroborar la pérdida o ganancia en peso de las muestras en diferentes atmósferas, en un intervalo de 100 a 1000°C con una velocidad de barrido de 5° por minuto.

#### 4.1 Síntesis

Uno de los métodos de síntesis más utilizado para la preparación de cerámicas superconductoras es la reacción directa en estado sólido. En este método los reactivos de los cuales se parte son molidos finamente añadiendo un disolvente volátil (en este caso acetona) para facilitar la homogenización de la mezcla.

Los reactivos utilizados para llevar a cabo la síntesis fueron:  $\text{La}_2\text{O}_3$  (99.99%, Aldrich) y  $\text{CuO}$  (99.99%, Aldrich). En vista de que el  $\text{La}_2\text{O}_3$  tiene la característica de carbonatarse, por la presencia de  $\text{CO}_2$ , inicialmente se sometió a un tratamiento térmico para eliminar los carbonatos que pudieran estar presentes en el reactivo; este tratamiento consistió en colocar la sustancia en un crisol y someterlo a descarbonatación durante 12 horas a una temperatura de 1050 °C; se observó que se pierde el 14.06% en peso del compuesto, lo que indica que de no haberse realizado conduciría a desviaciones importantes en la estequiometría de los productos.

Los reactivos fueron pesados en cantidades estequiométricas, para obtener 20 g del producto buscado, por la siguiente expresión química:



Aunque previamente se ha utilizado el símbolo  $\delta$  como un aumento en la cantidad de oxígeno en el compuesto, este hace referencia al primer compuesto sintetizado por Bednorz y Müller en 1986<sup>5</sup>, en el cual la cantidad de oxígeno puede ser menor o mayor a cuatro. Sin embargo, aunque en la reacción se obtenga estequiométricamente el valor de cuatro no es válido suponer que éste sea un valor absoluto en el compuesto; por un lado se pueden tener vacancias de oxígeno en la celda (lo cual daría como resultado un valor menor) y por otro una mayor ocupación de este dentro de la celda.

Una vez que los reactivos fueron pesados de acuerdo a la cantidad requerida, estos fueron transferidos a un mortero de ágata para su molienda y homogenización, utilizando acetona como medio de dispersión. Dichos reactivos se hicieron reaccionar a una temperatura de 900°C durante 60 horas con tres moliendas intermedias. Posteriormente se aumentó la temperatura en 50°C y se mantuvo durante 24 horas para finalizar la reacción.

Ya finalizado el proceso de calcinación de las muestras, éstas fueron nuevamente molidas en un mortero de ágata y divididas en cinco porciones; los polvos de cuatro de estas porciones fueron empastillados bajo una presión de 0.6 GPa, para efectuar el proceso de sinterizado de las mismas en atmósfera de aire, oxígeno y nitrógeno; además de las sometidas a una oxidación electroquímica, como la propuesta por Ling Chen *et al.*<sup>3</sup>, usando alúmina como soporte de las muestras.

La sinterización en atmósfera de aire se efectuó a una temperatura de 900°C durante 14 horas, mientras que las muestras sinterizadas bajo atmósfera de oxígeno y nitrógeno fueron colocadas a una temperatura de 900°C durante 2 horas y posteriormente a 700°C durante otras dos horas<sup>103</sup>, los criterios de temperaturas y tiempos fueron tomados de la literatura sobre el tema, buscando siempre, no la fase ortorrómbica de  $T_c \sim 45$  K, sino el valor de  $T_c$  más alto reportado para la fase tetragonal (la mejor conocida).



Para las muestras que se oxidaron electroquímicamente, éstas fueron sinterizadas durante 14 horas en atmósfera de aire y posteriormente preparadas para ser introducidas en una solución de NaOH 1 M. La preparación de estas muestras consistió en pegar un alambre de Cu en la superficie de la pastilla con pintura de plata, posteriormente se entubó el alambre en un capilar abierto por los dos lados y finalmente se colocó resina epóxica en la superficie que tenía pegado el alambre de plata y todo alrededor de la pastilla, esto con la finalidad de aislar completamente esa parte de la pastilla, para que al llevar a cabo la oxidación no se presentase la oxidación del alambre de Cu, y las relaciones de geometría fueran constantes.

La porción sobrante de los polvos se colocó en un vaso de precipitados con una barra magnética y 50 ml. de una solución de  $\text{KMnO}_4$  0.03 M (0.5% en peso). La mezcla de reacción fue colocada en una parrilla de calentamiento durante 15 horas a una temperatura de  $50^\circ\text{C}$  y bajo agitación, según lo reportado por Takayama-Muromachi *et al.*<sup>104</sup> Una vez transcurrido el tiempo de reacción se filtraron los polvos, al aire, y fueron lavados con agua destilada y etanol, dejándolos secar durante 12 horas; posteriormente se molieron en mortero de ágata y fueron trasvasados a un crisol de alta alúmina para colocarlos durante 7 horas en la mufla a una temperatura de  $200^\circ\text{C}$  para asegurar la sequedad.

El mismo procedimiento se llevó a cabo para la oxidación directa del material cerámico con la diferencia de estar 7 horas en la solución de  $\text{KMnO}_4$ .

#### 4.2 Caracterización estructural

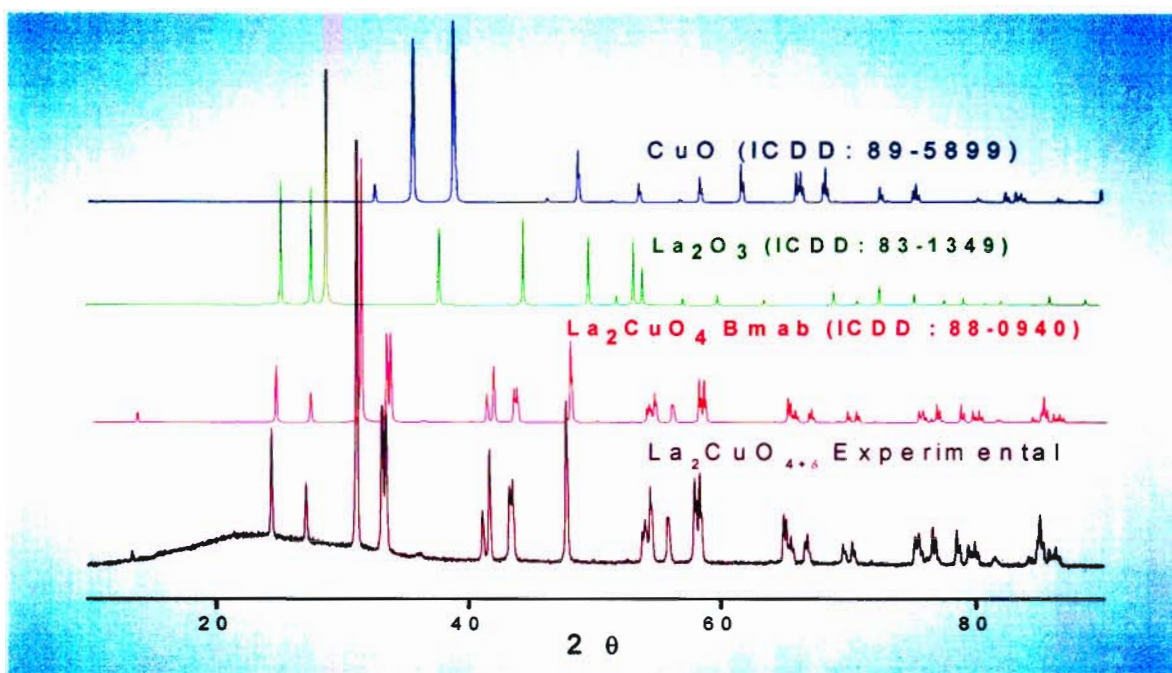
La técnica utilizada para analizar los productos obtenidos en sus propiedades estructurales es la difracción de rayos X por el método de polvos, ésta es de gran ayuda ya que se pueden identificar la estructura cristalina, determinar la forma y tamaño de la celda unitaria (parámetros de red) y las posiciones atómicas en la celda; adicionalmente a esto podemos determinar si se trata de muestras puras o bien de una mezcla de fases.

Para llevar a cabo estos análisis, las muestras fueron finamente molidas en mortero de ágata y analizadas en un difractómetro marca SIEMENS D-5000, con radiación monocromática  $\text{CuK}_{\alpha 1}$  ( $\lambda=1.5405 \text{ \AA}$ ) y filtro de níquel acoplado al sistema computacional Diffract A. T., V 3.3. Los difractogramas se generaron en un intervalo de 10 a 90 grados, en escala  $2\theta$  y una corriente de trabajo de 35 mA y un voltaje de 30 kV, bajo la geometría Bragg-Brentano. En lo referente a la velocidad de barrido, fue de 0.02 grados cada 11 segundos con la finalidad de obtener patrones de difracción funcionales para llevar a cabo el análisis de Rietveld (número de cuentas estadísticamente significativo).

En vista de que en la actualidad el análisis de Rietveld es una herramienta de gran ayuda que proporciona información sobre la estructura cristalina (parámetros de red, factores de dispersión, posiciones atómicas y ocupación), nos permite conocer con detalle las posibles deformaciones en la estructura y determinar con mayor precisión los parámetros cristalinos de la muestra, nos dimos a la tarea de realizar este análisis utilizando el programa computacional DBWS<sup>99</sup> contenido en el paquete MS Modeling V.4.0. En particular, dado que el archivo de entrada (en el cual son ingresados la información estructural de la muestra, así como las condiciones del experimento) y el manejo de este programa resulta más amigable que los correspondientes a otros programas como Fullprof, DBWS, GSAS y Rietan.

#### 4.2.1 Síntesis por el método convencional de estado sólido bajo atmósfera de aire.

Una vez obtenidas las muestras como se indica en el inciso 4.1 (pág. 46) se recurrió a la difracción de rayos X para comprobar que la reacción efectuada se llevó a cabo en su totalidad; se corroboró que no se encontraban presentes otras fases como las de los reactivos utilizados; aunado a esto se confirmó la presencia de la fase pura buscada, patrón de difracción 1.



Patrón de difracción 1. El patrón de difracción de rayos X experimental se asemeja con la fase ortorrómbica Bmab (64) (color magenta); la consideración de que la fase es pura se debe a la ausencia de reflexiones correspondientes a La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (color verde) y CuO (color azul). El número entre paréntesis corresponde al asignado en la base de datos ICDD.

Como puede observarse en el patrón de rayos X, las señales experimentales corresponden a la presencia de La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>, y en vista de que no se presentan más señales, podemos decir que la reacción se llevó a cabo con éxito, es decir, que reaccionaron todos los reactivos al llevar a cabo la síntesis.

Posteriormente se llevó a cabo el análisis de Rietveld con la finalidad de obtener mayor información de la cristalografía del compuesto. Debido a que en la literatura se reportan varios grupos espaciales para describir a este sistema<sup>14, 54, 104, 105</sup>, en especial Bmab, el análisis de Rietveld se realizó bajo ésta simetría (figura 4.1).

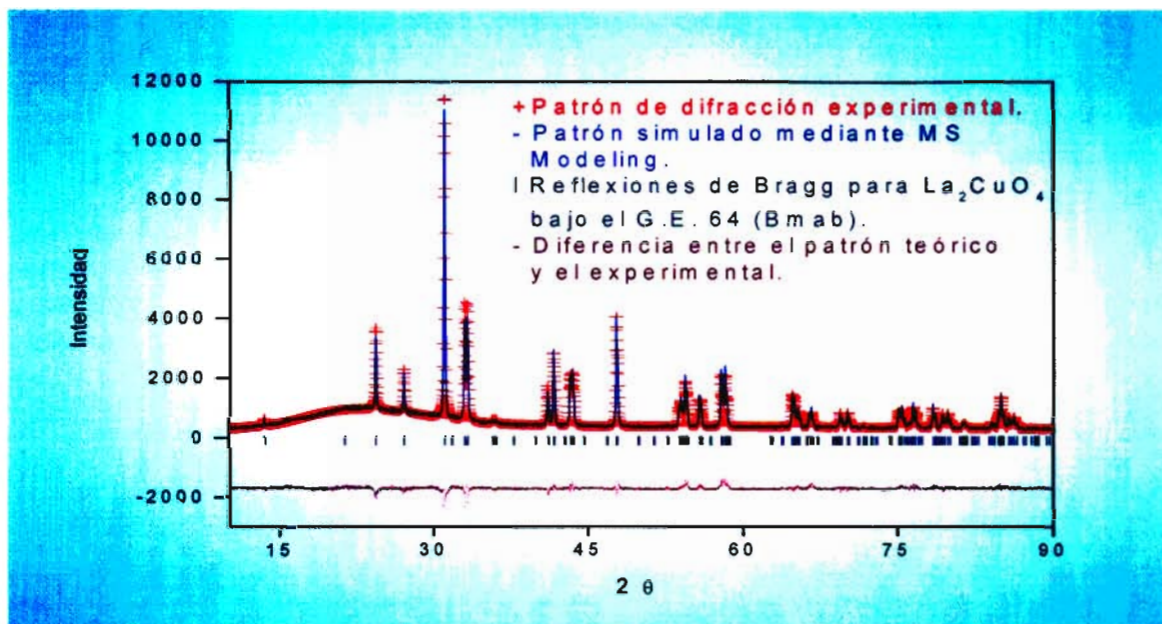


Figura 4.1. Refinamiento de Rietveld para el sistema  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ , obtenido bajo atmósfera de aire, bajo la simetría descrita por el grupo espacial 64, Bmab.

En la tabla 4.1 se presentan los resultados del refinamiento de la muestra  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  obtenida mediante el método de estado sólido.

Constantes de red	
$a$ (Å)	5.36594
$b$ (Å)	5.41306
$c$ (Å)	13.17099
Información del refinamiento	
$R_p$	5.18
$R_{wp}$	6.62

Tabla 4.1. Resultados obtenidos después del análisis de Rietveld para la muestra libre de impurezas bajo la simetría Bmab (G. E. 64).

La estructura cristalina correspondiente al grupo espacial se muestra en la Figura 4.2 en la cual el átomo en morado es lantano, el de color azul es cobre y el rojo corresponde a oxígeno.

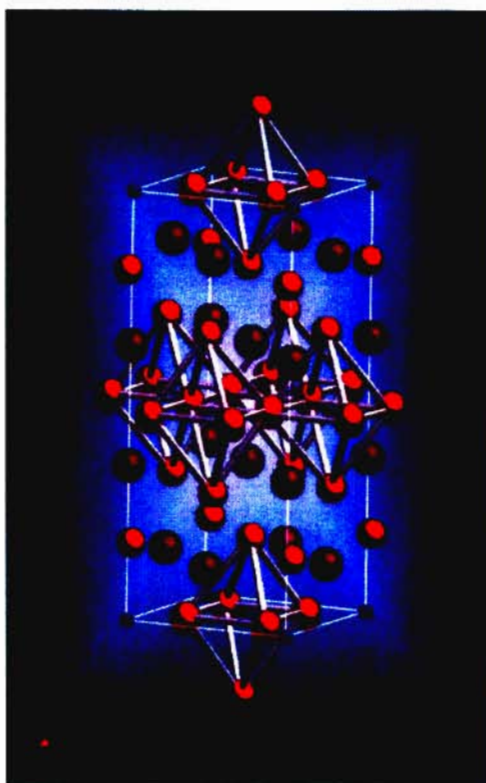
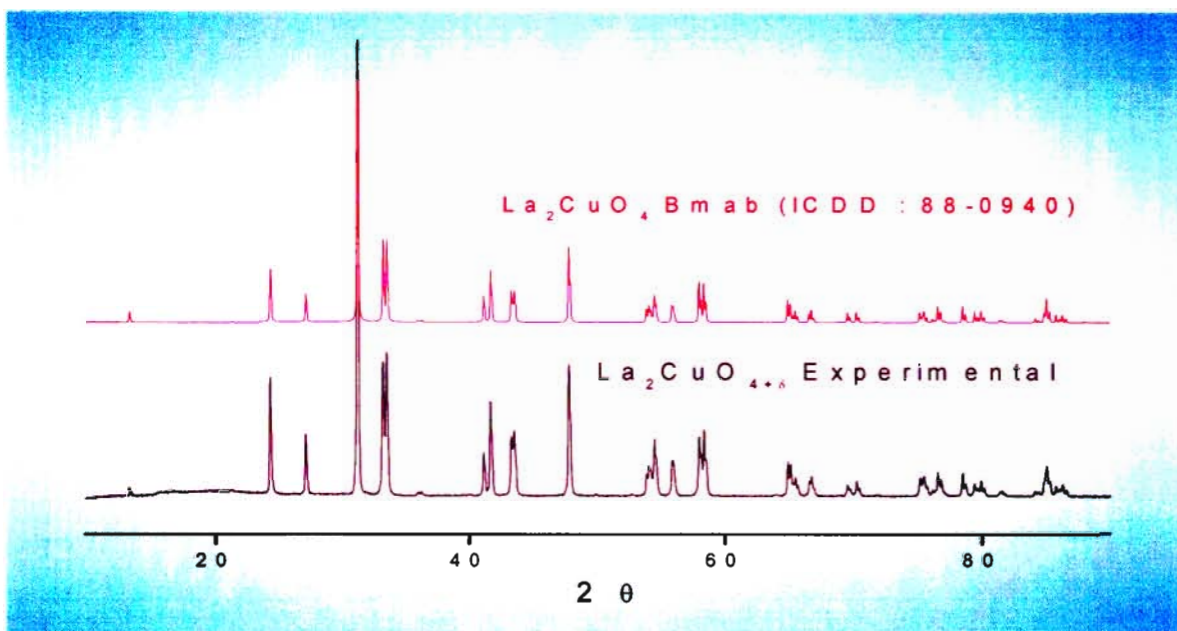


Figura 4.3. Celda unitaria ortorrómbica con G. E. 64; se muestra la simetría  $Bmab$  con parámetros de celda  $a=5.357 \text{ \AA}$ ,  $b=5.406 \text{ \AA}$  y  $c=13.148 \text{ \AA}$ .

4.2.2 Síntesis por el método convencional de estado sólido bajo atmósfera de  $O_2$ .

Patrón de difracción 2. El patrón de difracción de rayos X experimental se asemeja con la fase ortorrómbica Bmab (64) (color magenta). El número entre paréntesis corresponde al asignado en la base de datos ICDD.

Una vez encontrada la simetría correspondiente al patrón de difracción observado experimentalmente se procede a realizar el análisis de Rietveld para el compuesto (figura 4.3). Los parámetros de celda, así como la información acerca del refinamiento, se muestran en la tabla 4.2.

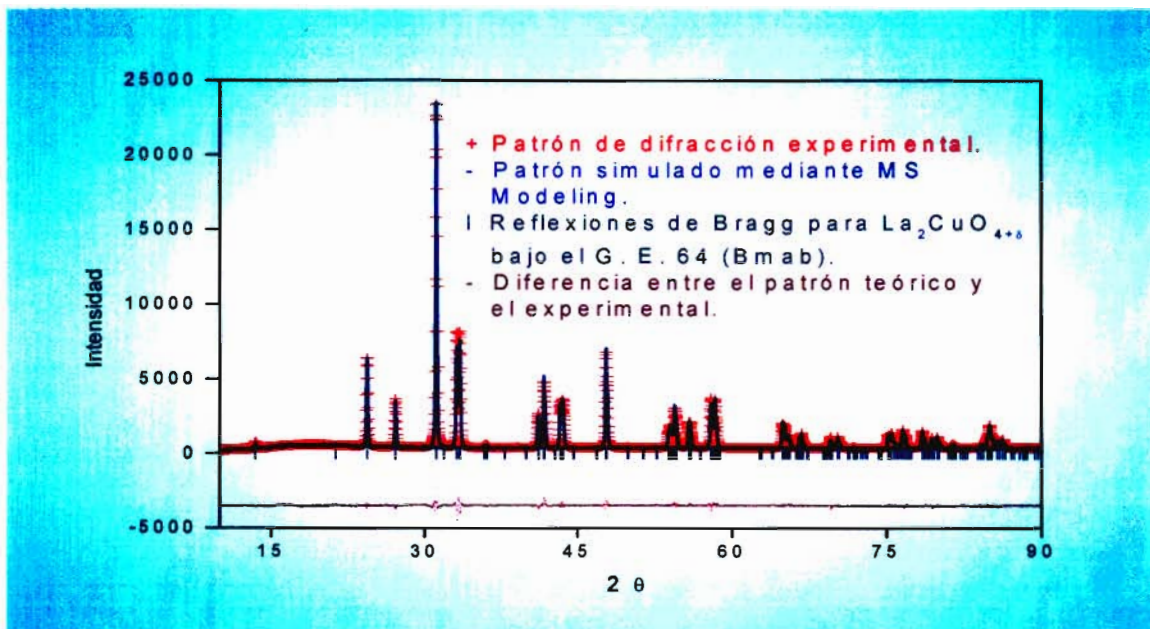


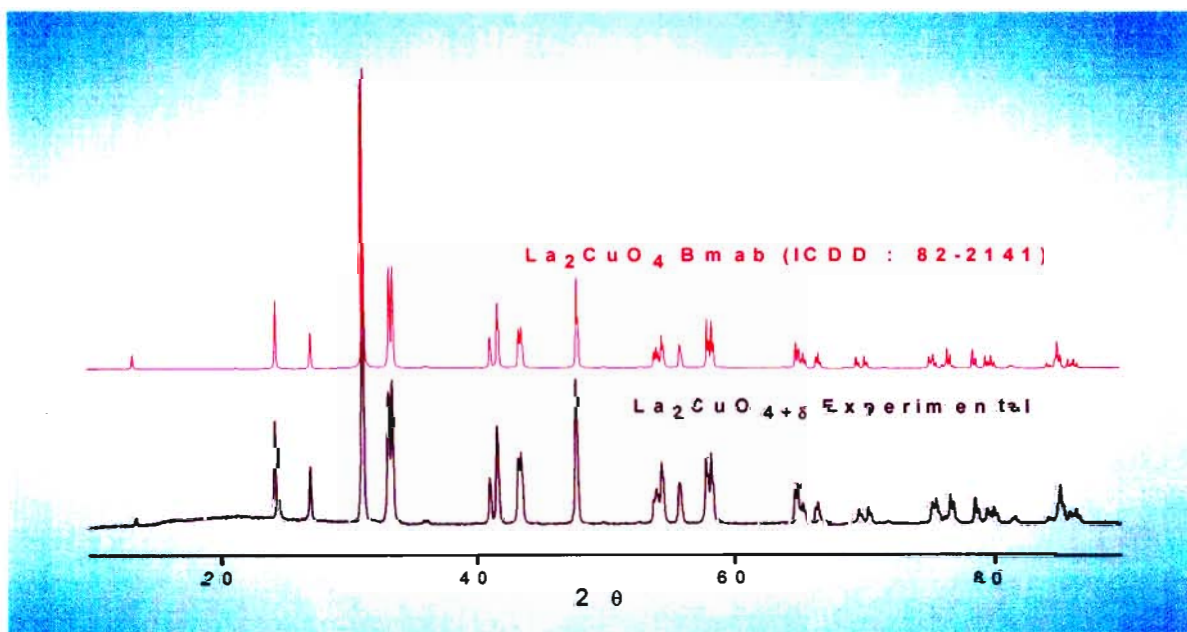
Figura 4.3. Refinamiento de Rietveld para el sistema  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  obtenido mediante atmósfera de oxígeno, bajo la simetría descrita por el grupo espacial 64, Bmab.

Constantes de red	
$a$ (Å)	5.35626
$b$ (Å)	5.40276
$c$ (Å)	13.14924
Información del refinamiento	
$R_p$	4.63
$R_{wp}$	6.00

Tabla 4.2. Resultados obtenidos después del análisis de Rietveld para la muestra libre de impurezas, bajo el grupo espacial 64 para la simetría Bmab.

4.2.3 Síntesis por el método convencional de estado sólido bajo atmósfera de  $N_2$ 

Una vez obtenido el compuesto se procede a la obtención de su patrón de rayos x, se realiza un análisis preliminar de la fase presente con el uso del programa computacional Match!; se encontró que los rayos X experimentales corresponden a la simetría Bmab (G.E. 64, ICSD 078299) como se muestra en el patrón de difracción 3.



Patrón de difracción 3. El patrón de difracción de rayos X experimental se asemeja con la fase ortorrómbica Bmab (64) (color magenta). El número entre paréntesis corresponde al asignado en la base de datos ICDD.



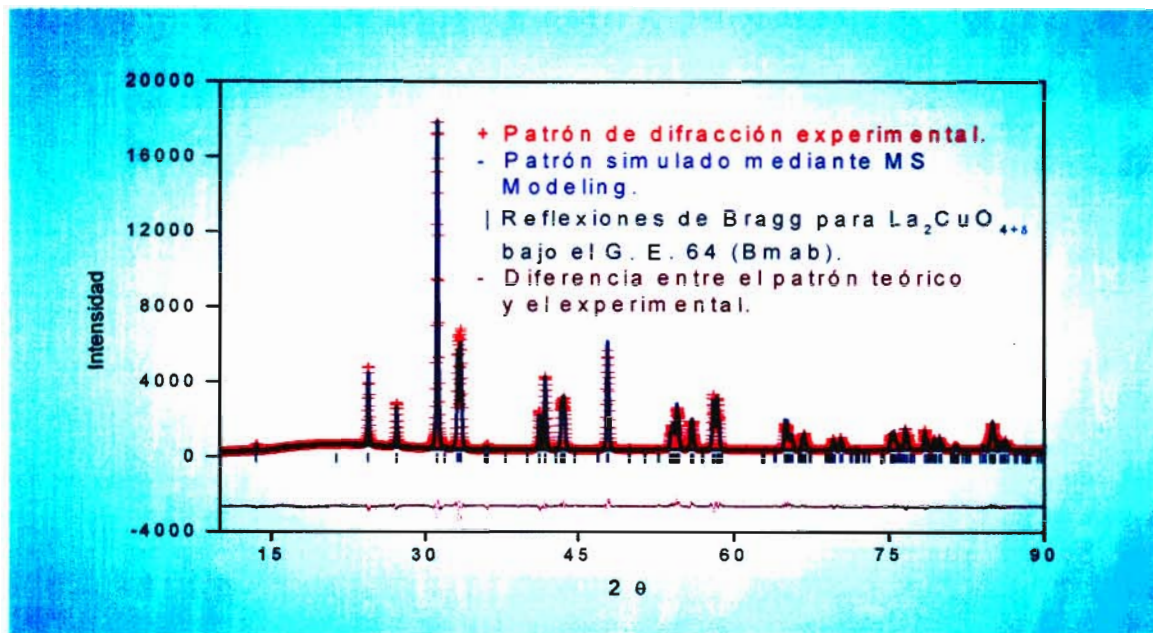


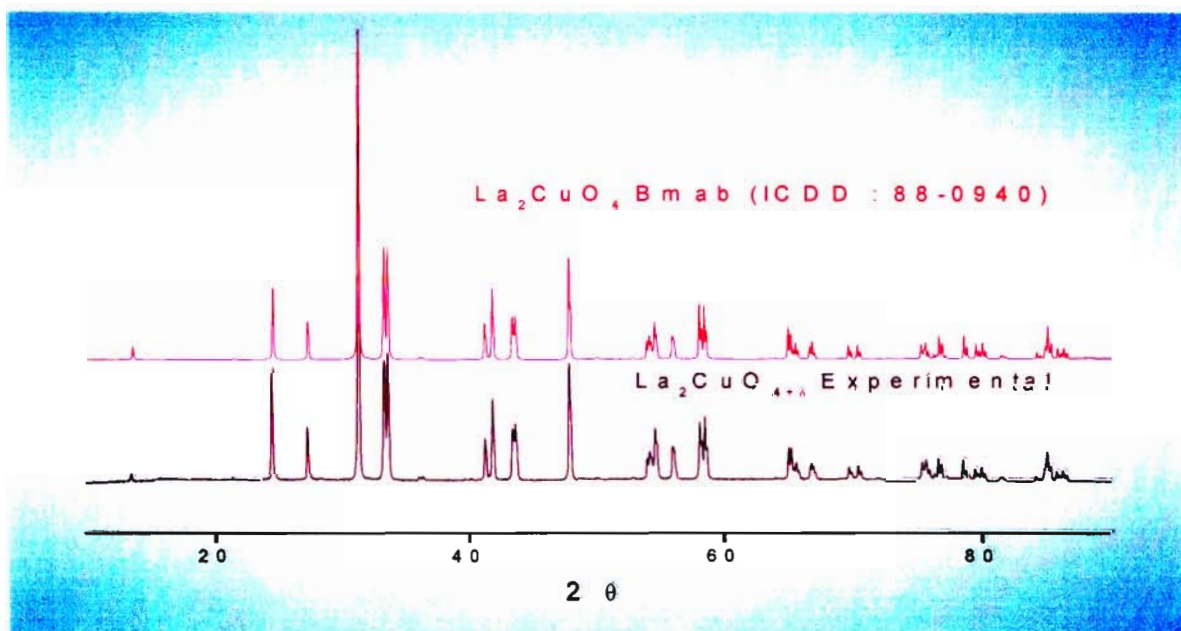
Figura 4.4. Refinamiento de Rietveld para el sistema  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  obtenido bajo atmósfera de nitrógeno, bajo la simetría descrita por el grupo espacial 64, Bmab.

Constantes de red	
$a$ (Å)	5.35570
$b$ (Å)	5.40330
$c$ (Å)	13.14637
Información del refinamiento	
$R_p$	5.36
$R_{wp}$	6.76

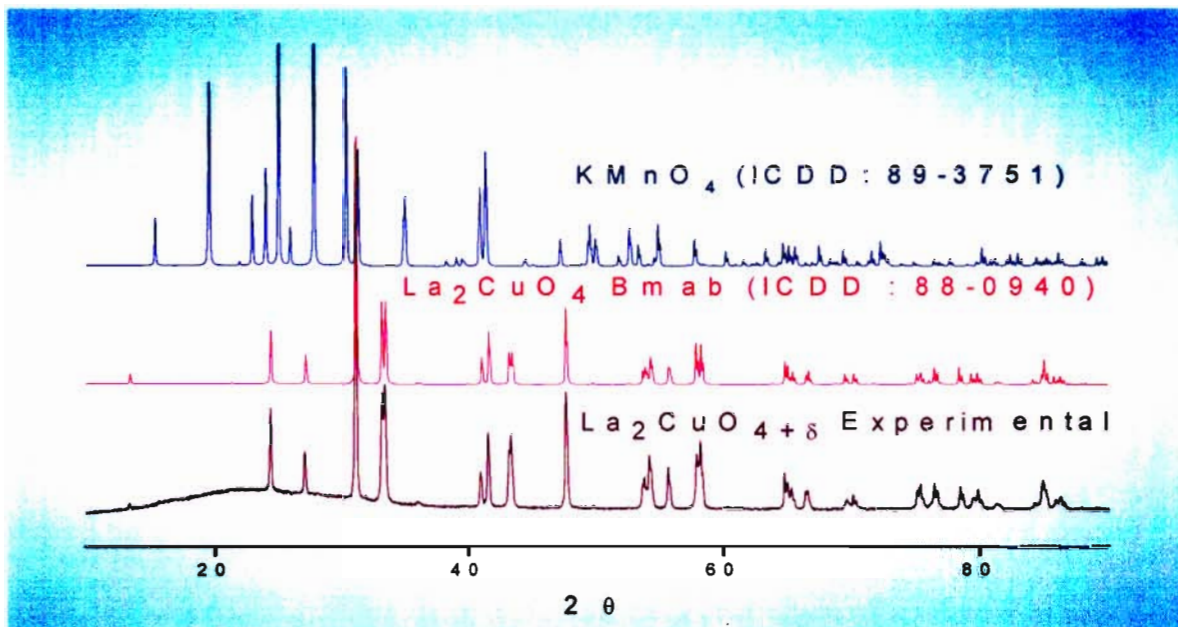
Tabla 4.3. Resultados obtenidos después del análisis de Rietveld para la muestra, bajo el grupo espacial 64 para la simetría Bmab.

4.2.4 Oxidación directa en solución acuosa de  $\text{KMnO}_4$  durante 7 horas.

Es de relevancia mencionar que la superconductividad en este tipo de compuestos ocurre gracias a la incorporación de oxígeno<sup>104</sup>, en vista de esto se procede a la oxidación directa de  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  en una solución de  $\text{KMnO}_4$  0.03 M; proceso que se llevó a cabo colocando 1 g de los polvos obtenidos (inciso 4.1, pág. 47, 60 horas a  $900^\circ\text{C}$  y posteriormente a  $950^\circ\text{C}$  durante 24 horas, patrón de difracción 4) en 50 ml de la solución a una temperatura de  $50^\circ\text{C}$  en una parrilla con agitación magnética durante 7 y 15 horas (patrón de difracción 5 y 6, respectivamente).



Patrón de difracción 4.  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  después de 60 horas de reacción a  $900^\circ\text{C}$  y 24 horas a una temperatura de  $950^\circ\text{C}$ ; en la gráfica se muestra el patrón obtenido experimentalmente y la fase con la cual se asemeja: Bmab (64) (color rosa). El número entre paréntesis corresponde al asignado en la base de datos ICDD.



Patrón de difracción 5. Muestra  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  después de permanecer 7 horas bajo agitación y calentamiento en solución de  $\text{KMnO}_4$  0.5%. El patrón de difracción superior (color morado) corresponde a  $\text{KMnO}_4$ , corroborando con éste que la muestra obtenida no contenía restos de la solución.

Como se ha indicado anteriormente, se lleva a cabo el refinamiento estructural por el método de Rietveld, mostrando el resultado obtenido en la figura 4.5 y su respectiva tabla de información del refinamiento (tabla 4.4). Debido a que en este caso el refinamiento de los datos obtenidos de los parámetros de posición son congruentes con la literatura<sup>1,13</sup> se realizaron los cálculos de ocupación desde el punto de vista de Wyckoff de cada elemento, asimismo se obtiene la fórmula del compuesto.

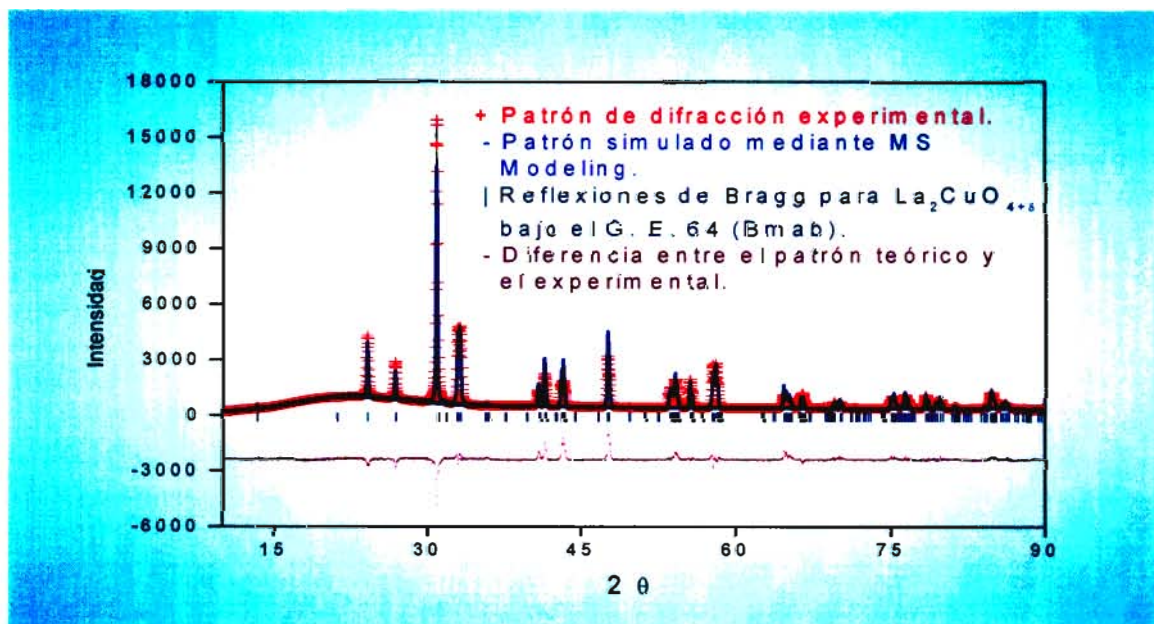


Figura 4.5. Refinamiento de Rietveld para el sistema  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ , obtenido mediante oxidación directa en una solución de  $\text{KMnO}_4$  durante 7 horas, bajo la simetría descrita por el grupo espacial 64, Bmab.

Constantes de red	
$a$ (Å)	5.35938
$b$ (Å)	5.39532
$c$ (Å)	13.17229
Información del refinamiento	
$R_p$	8.87
$R_{wp}$	12.21
Parámetros de posición y ocupación	
La	1.00000
	2.00000

Cu	0.94634
	0.94634
O1	1.00000
	2.00000
O2	0.99946
	1.99892

Tabla 4.4. Resultados obtenidos después del análisis de Rietveld para la muestra libre de impurezas, bajo el grupo espacial 64 para la simetría Bmab. En la sección de parámetros de posición y ocupación, el valor superior corresponde a la posición obtenida del refinamiento, mientras que el inferior expresa el valor de la ocupación desde el punto de vista de Wyckoff.

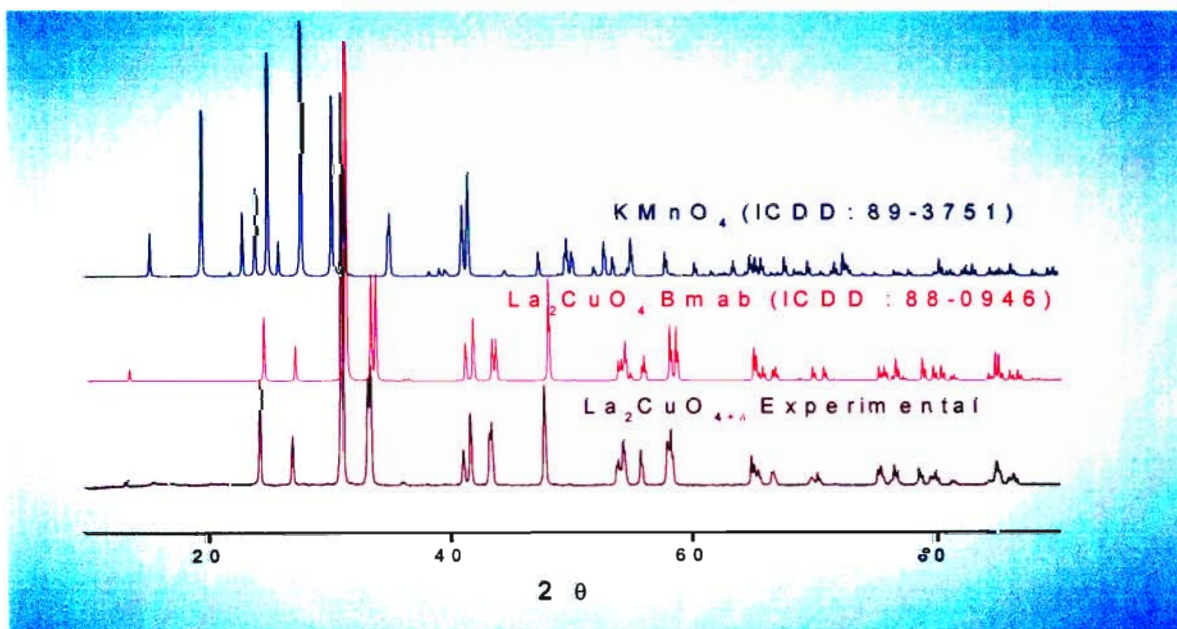
Al obtener los datos del refinamiento se lleva a cabo el cálculo para obtener las ocupaciones desde el punto de vista de Wyckoff para todos los elementos presentes en el compuesto bajo la simetría Bmab y de esta forma obtener la composición; estos cálculos son el resultado de multiplicar la posición de Wyckoff por la ocupación refinada de cada elemento dividido entre el número de unidad fórmula, supone la composición por elemento en el compuesto, como se muestra a continuación:

Átomo	Posición de Wyckoff	Ocupación obtenida del refinamiento	Posición de Wyckoff*Occ/4
La	8 f	1.00000	2.00000
Cu	4 a	0.94634	0.94634
O1	8 f	1.00000	2.00000
O2	8 f	0.99946	1.99892
Total oxígeno en la muestra			3.99892

La composición calculada de la muestra es  $\text{La}_2\text{Cu}_{0.94634}\text{O}_{3.99892}$ .

4.2.5. Oxidación directa en solución acuosa de  $\text{KMnO}_4$  durante 15 horas.

Con la finalidad de aumentar la cantidad de oxígeno en la muestra se lleva a cabo el mismo experimento con la variante del tiempo de reacción, dejando la muestra durante 15 horas en solución, en el siguiente patrón se muestra la difracción del compuesto y el patrón teórico con mayor similitud al experimental (patrón de difracción 6), posteriormente se muestra la gráfica de refinamiento para la simetría Bmab (figura 4.6) y la tabla de resultados del refinamiento (tabla 4.5).



Patrón de difracción 6. Muestra  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  después de permanecer 15 horas bajo agitación y calentamiento en solución de  $\text{KMnO}_4$  0.5%.

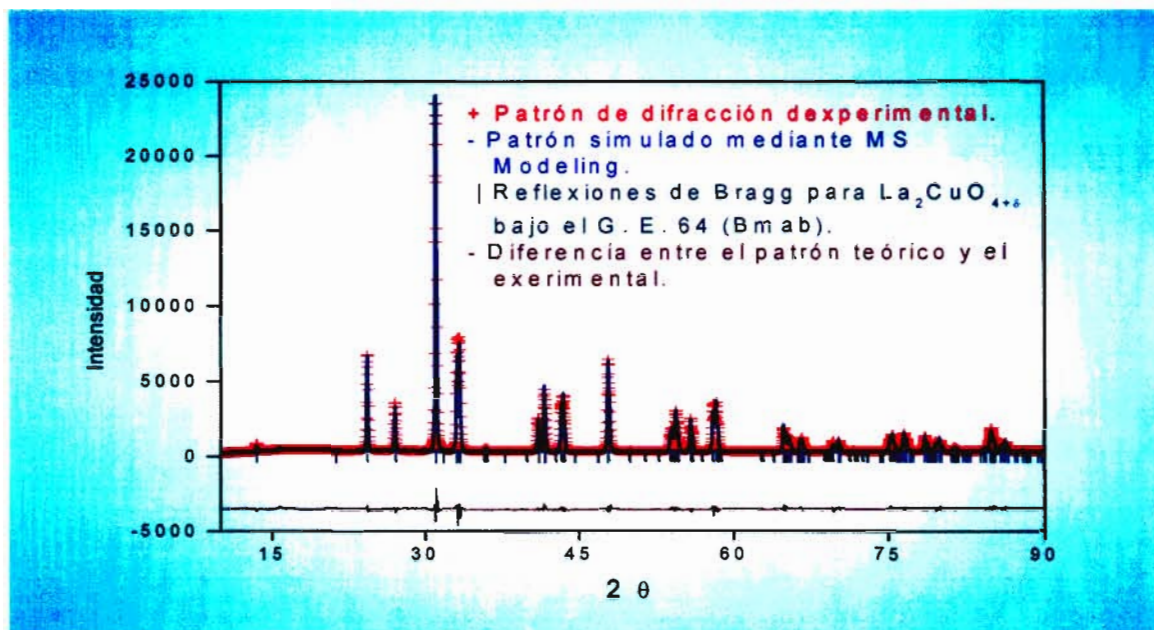


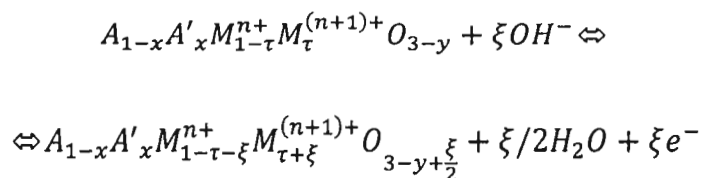
Figura 4.6. Refinamiento de Rietveld para el sistema  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  obtenido mediante oxidación directa en una solución de  $\text{KMnO}_4$  durante 15 horas, bajo la simetría descrita por el grupo espacial 64, Bmab.

Constantes de red	
$a$ (Å)	5.35612
$b$ (Å)	5.39250
$c$ (Å)	13.16364
Información del refinamiento	
$R_p$	5.22
$R_{wp}$	6.72

Tabla 4.5. Resultados obtenidos después del análisis de Rietveld para la muestra bajo el grupo espacial 64 para la simetría Bmab.

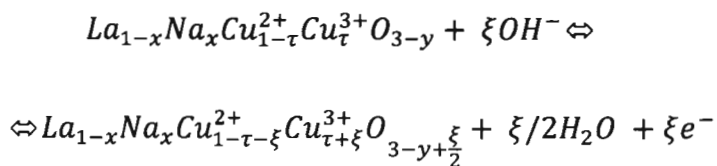
4.2.6 Síntesis por el método convencional de estado sólido bajo oxidación electroquímica.

Después de obtener la muestra mediante el método convencional de estado sólido bajo atmósfera de aire se realiza la adaptación de la pastilla para utilizarla como electrodo de trabajo. La oxidación electroquímica se llevó a cabo en una celda de tres electrodos: la muestra de  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  se utilizó como electrodo de trabajo, una lámina de oro como el contra electrodo y el electrodo de Hg/HgO o SCE como referencia. El electrolito fue una solución acuosa de NaOH 1M, la cual se mantuvo bajo agitación para mantener constante la concentración de electrolito alrededor del electrodo de trabajo. Los electrodos se encontraban acoplados a un potenciostato, por el cual se hizo pasar una corriente de 100  $\mu\text{A}$  durante 1 hora. La reacción global que se lleva a cabo es<sup>45</sup>:

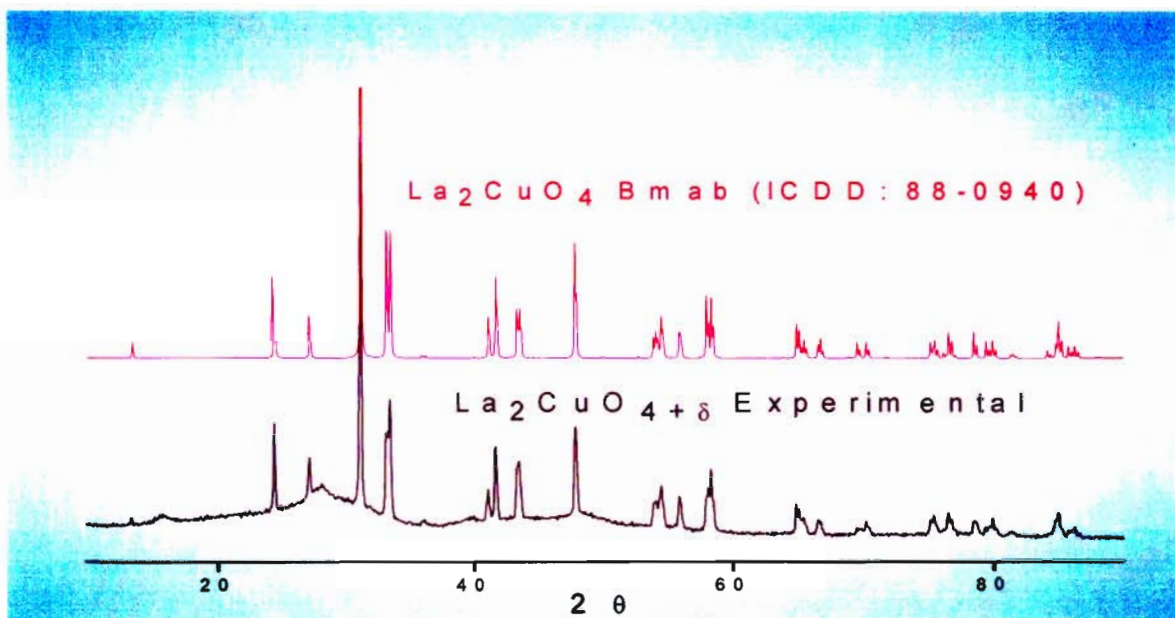


en donde A= tierras raras, A' = alcalino térreos, M = elementos de la primera, segunda o tercera serie de transición. La presencia, en el seno de la reacción, de dos grados de oxidación ( $M^{(n+1)+}/M^{n+}$ , en este caso  $\text{Cu}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$ ) del catión M conduce, junto con la reacción de oxido-reducción de  $\text{O}_2/\text{OH}^-$ , a la oxidación anódica de la superficie del material. Para nuestro caso la reacción corresponde a:





Una vez realizada la oxidación de la muestra se remueve la resina epóxica junto con la pintura de plata y el alambre de Cu para remoler la pastilla y proceder a su análisis mediante difracción de rayos X, obteniéndose el patrón de difracción 7. Como se ha venido haciendo con las demás muestras se efectúa el análisis de Rietveld para la simetría Bmab (figura 4.7), los resultados arrojados por el refinamiento se presentan en la tabla 4.6.



Patrón de difracción 7. Muestra  $La_2CuO_{4+\delta}$  después de permanecer 1 hora bajo agitación y utilizada como electrodo en una solución de NaOH 1M. El patrón de difracción de rayos X experimental se asemeja con la fase ortorrómbica Bmab (64) (color rosa). El número entre paréntesis corresponde al asignado en la base de datos ICDD.

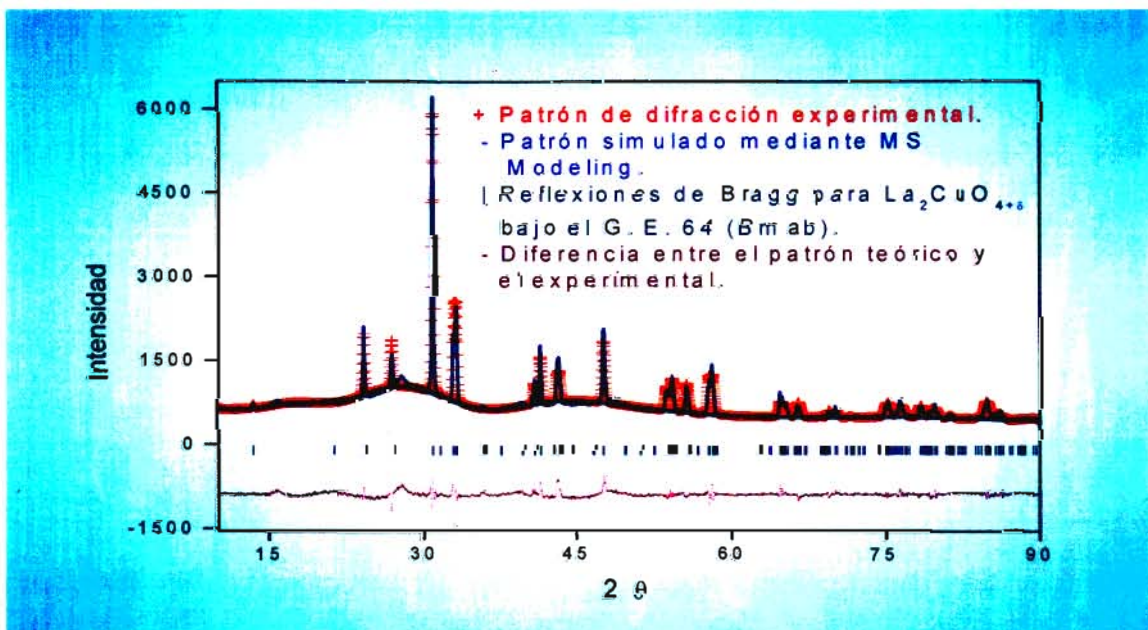


Figura 4.7. Refinamiento de Rietveld para el sistema  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ , obtenido mediante oxidación por métodos electroquímicos en una solución de NaOH 1 M durante 1 hora, bajo la simetría descrita por el grupo espacial 64, Bmab.

Constantes de red	
$a$ (Å)	5.35815
$b$ (Å)	5.39769
$c$ (Å)	13.16381
Información del refinamiento	
$R_p$	3.87
$R_{wp}$	5.23

Tabla 4.6. Resultados obtenidos después del análisis de Rietveld para la muestra libre de impurezas, bajo el grupo espacial 64 para la simetría Bmab.

## 4.3 Mediciones de transporte eléctrico.

La figura 4.8 muestra la curva de resistencia eléctrica normalizada como función de la temperatura para  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  bajo las diferentes atmósferas utilizadas en el proceso de síntesis: aire, oxígeno y nitrógeno. Asimismo en la figura 4.9 se muestran los datos obtenidos de  $R$  vs  $T$  para las muestras oxidadas en una solución acuosa de  $\text{KMnO}_4$  0.5%, muestras que se mantuvieron durante 7 y 15 horas en agitación y calentamiento a  $50^\circ\text{C}$ . Por último, en la figura 4.10, se muestra la curva de resistencia eléctrica normalizada como una función de la temperatura para el sistema resultante de la oxidación electroquímica efectuada; para esta última se tiene inicialmente un comportamiento tipo aislante, sin embargo alrededor de los 40 K se observa una disminución abrupta en la resistividad sin conseguir la transición al estado superconductor (resistencia cero), mostrándose alrededor de los 10 K un incremento en la resistencia.

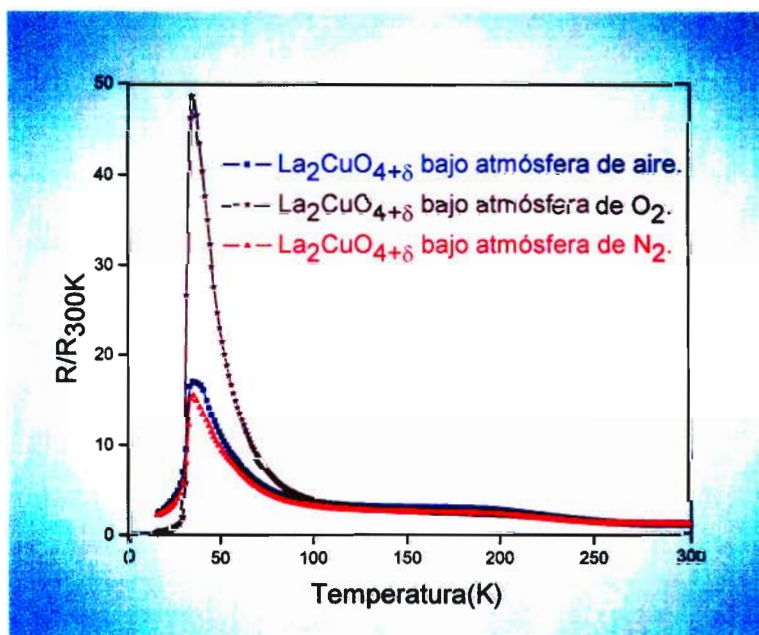


Figura 4.8. Mediciones de resistencia eléctrica en función de la temperatura para  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  bajo las diferentes atmósferas de reacción.

Como podemos observar, las muestras (al inicio) presentan un incremento en la resistividad pero al disminuir la temperatura, alrededor de 50 K, se tiene un decaimiento abrupto en el valor de la resistividad, siendo la muestra sintetizada bajo atmósfera de oxígeno la única que cae hasta cero, con una  $T_{c-onset} = 36.15$  K y una  $T_c = 28.61$  K; para el caso de las muestras tratadas en atmósfera de aire y nitrógeno la  $T_c$  no se alcanza a observar, sin embargo presentan una  $T_{c-onset}$  de 42 K aproximadamente. Como posteriormente corroborarán los análisis de Termogravimetría, para este compuesto es importante la cantidad de oxígeno presente en la muestra ya que de esto depende la superconductividad<sup>3,4,45,104</sup>. Es de relevancia mencionar que alrededor de los 240 K se tiene un cambio notable en el comportamiento resistivo de la muestra, esto puede ser debido a una fuerte correlación electrón-electrón o por una transición antiferromagnética<sup>52</sup>.

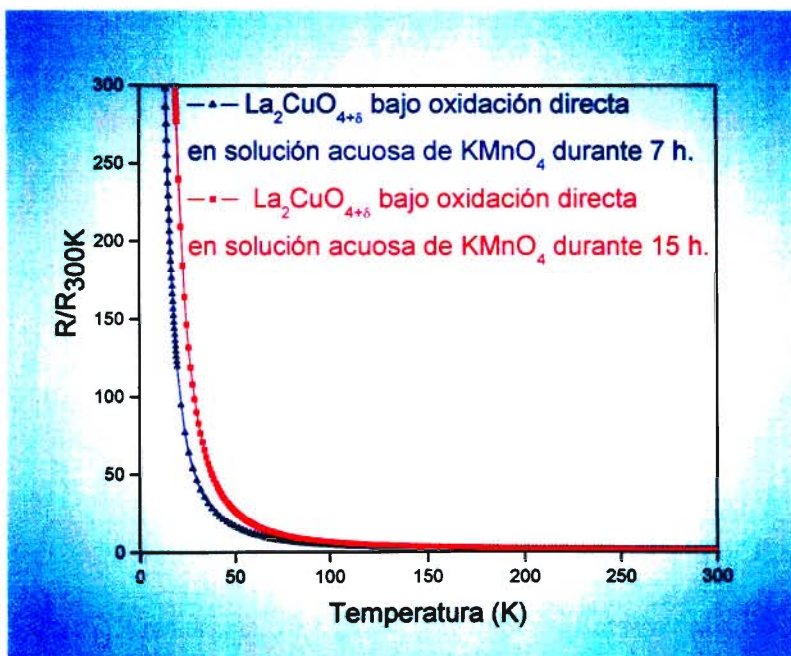


Figura 4.9. Mediciones de resistencia eléctrica en función de la temperatura para  $La_2CuO_{4+\delta}$  obtenido mediante oxidación por  $KMnO_4$  bajo 7 y 15 horas de reacción en solución.

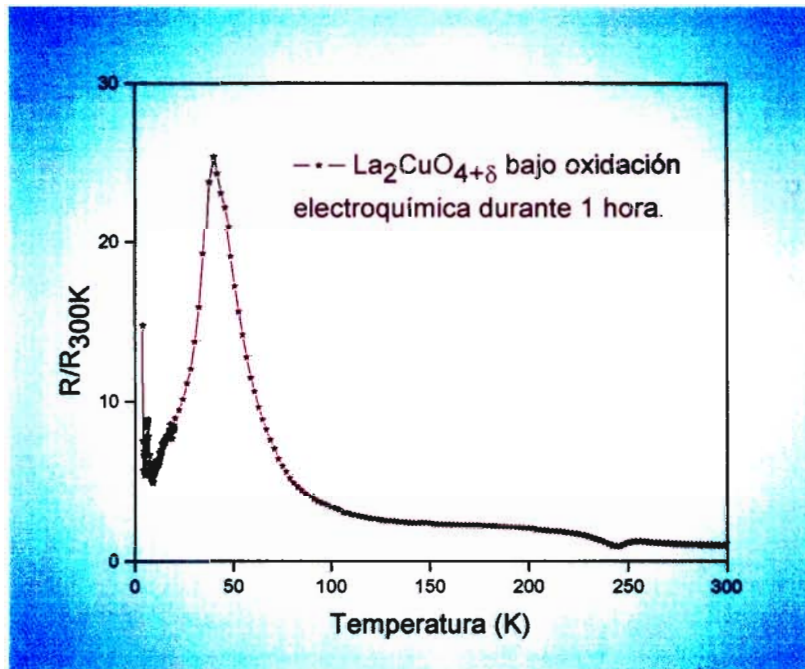


Figura 4.10. Mediciones de resistencia eléctrica en función de la temperatura en el sistema  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  obtenida mediante oxidación electroquímica durante 1 hora.

Gracias a estas mediciones podemos ver que las muestras obtenidas mediante oxidación directa en solución acuosa de  $\text{KMnO}_4$  presentan un comportamiento tipo aislante, al disminuir la temperatura aumenta la resistencia, asimismo las muestras resultantes de la técnica electroquímica presentan el mismo comportamiento, sin embargo, una de ellas, bajo oxidación electroquímica durante una hora, alrededor de los 40 K comienza a disminuir la resistencia para posteriormente volver a subir. Está reportado que este tipo de compuesto puede presentar dos valores de temperatura crítica, alrededor de los 40 K y alrededor de los  $15 \text{ K}^3$ , sin embargo el llevar hasta 4 K el equipo fue complicado por lo que no todas las mediciones se obtuvieron hasta la temperatura de ebullición del helio. He mencionado esto ya que es un indicio de que esta muestra presenta las dos transiciones de fase pero sin llegar a la resistencia cero, por lo cual no son superconductoras.

#### 4.4 Caracterización química

Para determinar los cambios en la cantidad de oxígeno ( $\delta$ ) en las muestras se llevaron a cabo análisis termogravimétricos (TGA) en atmósfera de Ar con barridos de 5°C por minuto de 100 a 900°C, los cuales son mostrados junto con su análisis termogravimétrico diferencial (DTA), este último nos muestra el cambio de fase que podría sufrir el compuesto a determinada temperatura.

En las figuras subsecuentes se pueden observar los resultados de TGA y DTA para todas las muestras analizadas en atmósfera de argón con una velocidad de barrido de 5°C por minuto. En el caso de TGA, la mayoría de las gráficas muestran una pérdida inicial bastante notoria antes de los 400°C, esta disminución en el peso de la muestra puede ser debida a la evaporación de agua superficial en un inicio y posteriormente la pérdida de agua de intercalación o la pérdida de CO<sub>2</sub>; para el caso de las muestras obtenidas por oxidación directa la pérdida también puede ser asociada a KMnO<sub>4</sub> presente en la muestra, ya sea superficial o de intercalación. Las pérdidas posteriores a los 500°C están coligadas a la disminución de oxígeno en la muestra<sup>104,106</sup>.

Para las muestras sintetizadas bajo atmósfera de aire, oxígeno y nitrógeno (figuras 4.11, 4.12 y 4.13), se presenta una ganancia en peso (TGA), sin embargo no se tiene ningún cambio en su análisis térmico diferencial (DTA); esto puede hacer suponer que la ganancia afectaría al compuesto, pero se trata de una atmósfera inerte en la cual se llevaron a cabo los análisis para las muestras y de ninguna manera podría existir intercalación de Argón en la estructura cristalina del compuesto, por lo cual si se efectuara la reacción de síntesis en una atmósfera de argón, ésta no interaccionaría de manera contraproducente con el compuesto buscado. No existe a la fecha un reporte que dé cuenta de tal comportamiento, adsorción de Ar alrededor de 800°C; los resultados obtenidos no son confiables en semejante situación y no se dedicará mayor análisis de este hecho.

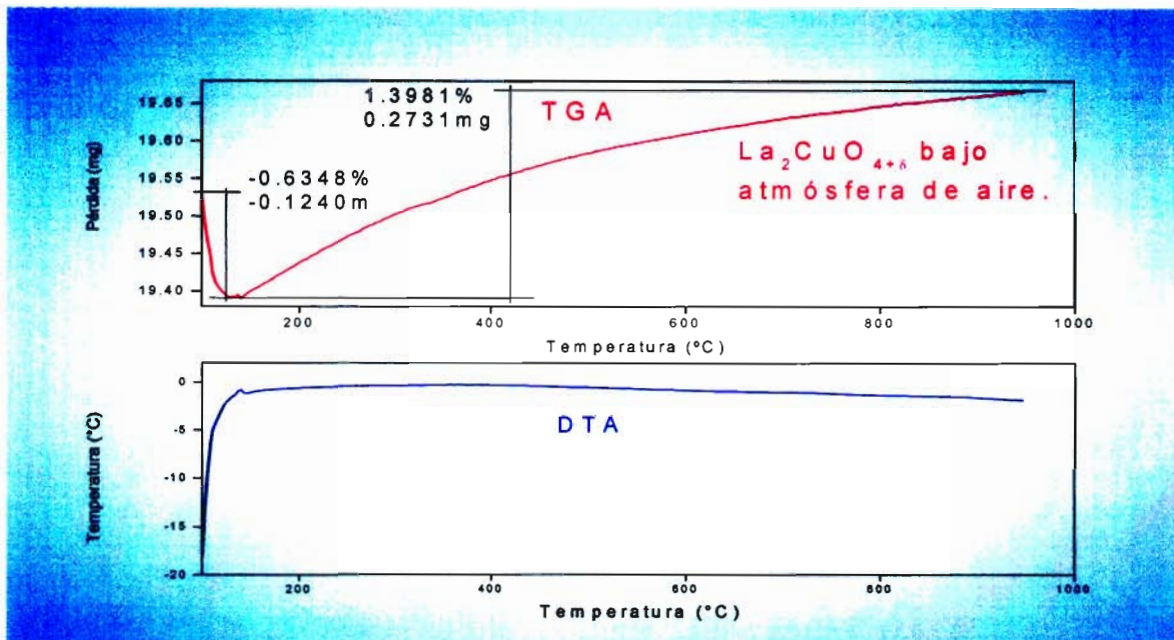


Figura 4.11. Análisis termogravimétrico y análisis diferencial termogravimétrico para  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  obtenida bajo atmósfera de aire, con condiciones de barrido de 5°C por minuto en atmósfera de argón.

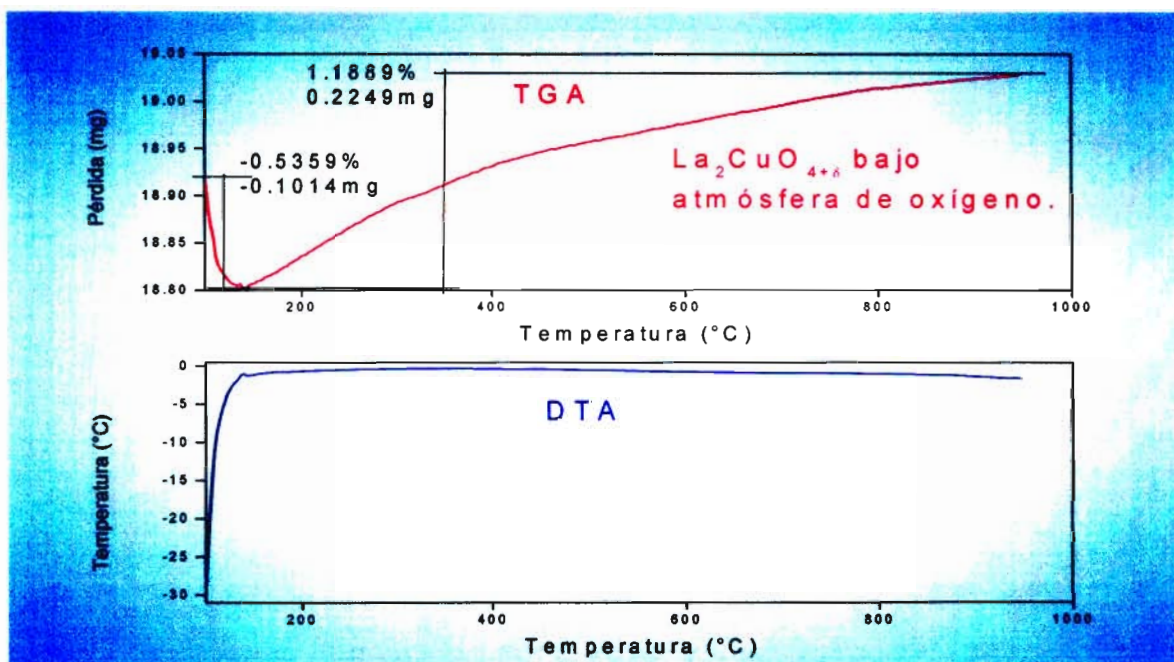


Figura 4.12. Análisis termogravimétrico y análisis diferencial termogravimétrico para  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  obtenida bajo atmósfera de oxígeno, con condiciones de barrido de 5°C por minuto en atmósfera de argón.

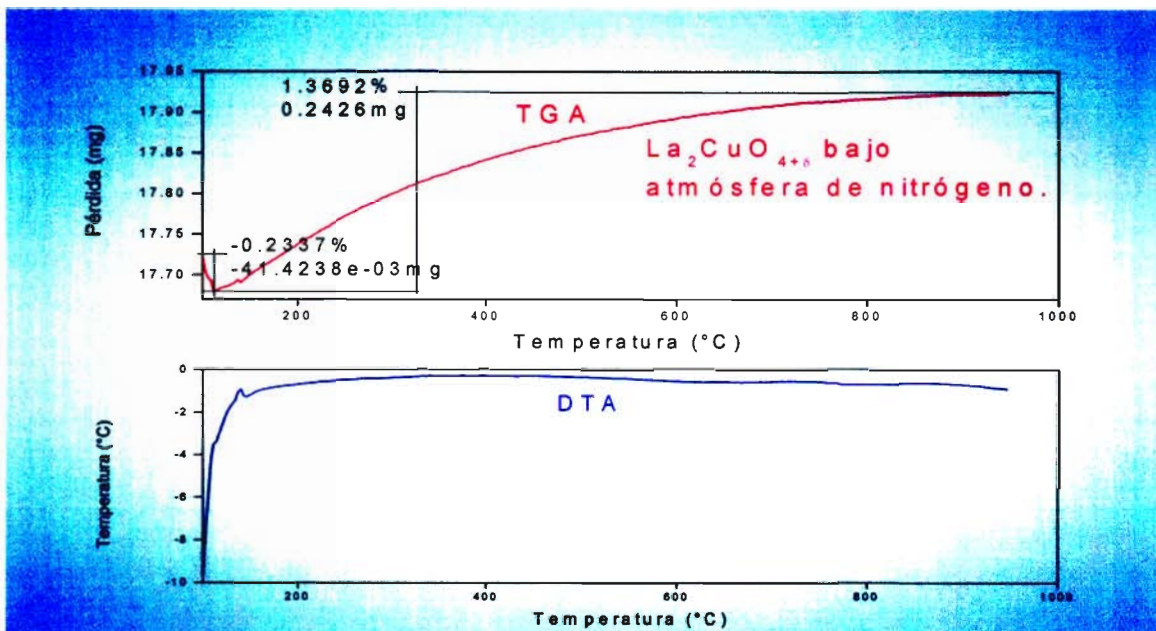


Figura 4.13. Análisis termogravimétrico y análisis diferencial termogravimétrico para  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  obtenida bajo atmósfera de nitrógeno, con condiciones de barrido de  $5^\circ\text{C}$  por minuto en atmósfera de argón.

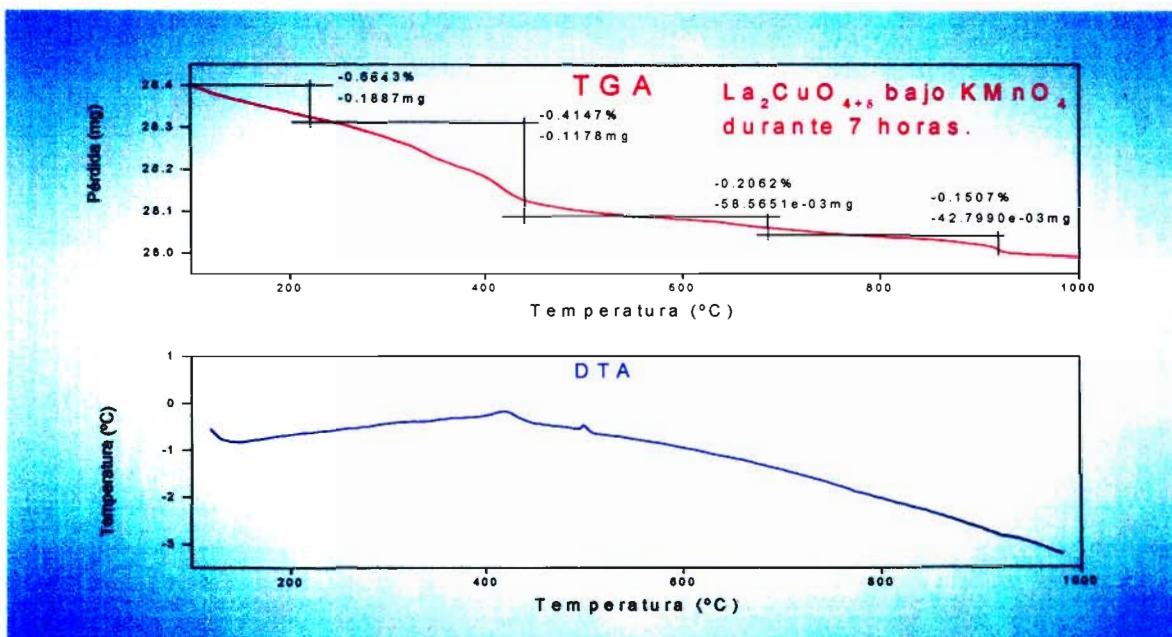


Figura 4.14. Análisis termogravimétrico y análisis diferencial termogravimétrico para  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  obtenida bajo oxidación directa durante 7 horas en una solución acuosa de  $\text{KMnO}_4$ , con condiciones de barrido de  $5^\circ\text{C}$  por minuto en atmósfera de argón.



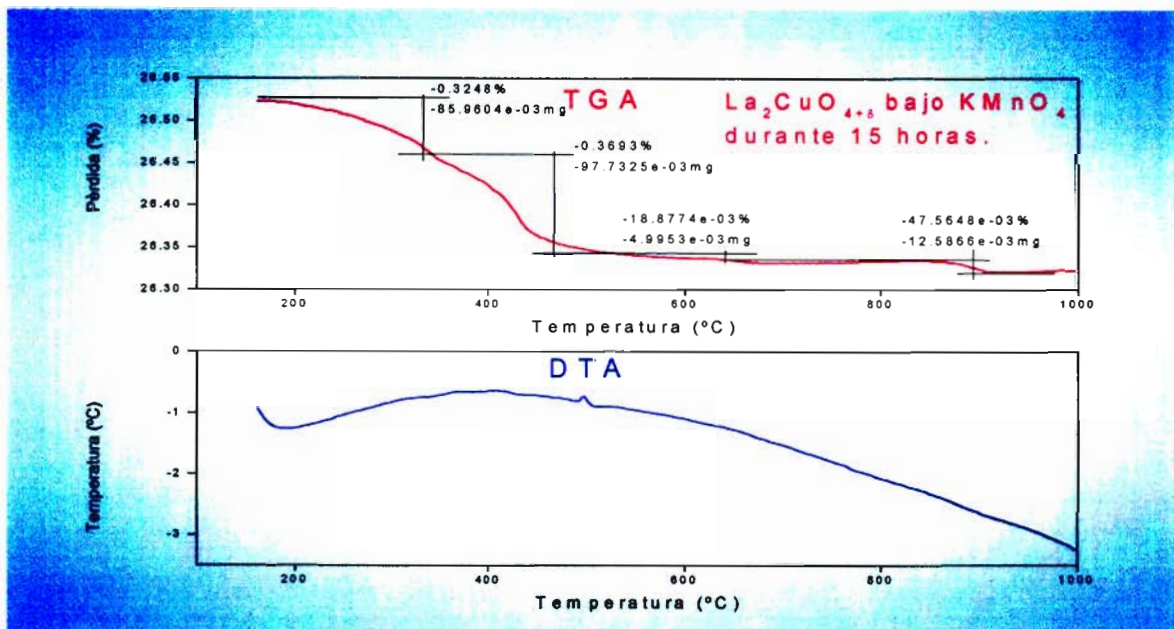


Figura 4.15. Análisis termogravimétrico y análisis diferencial termogravimétrico para  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  obtenida bajo oxidación directa durante 15 horas en una solución acuosa de  $\text{KMnO}_4$ , con condiciones de barrido de  $5^\circ\text{C}$  por minuto en atmósfera de argón.

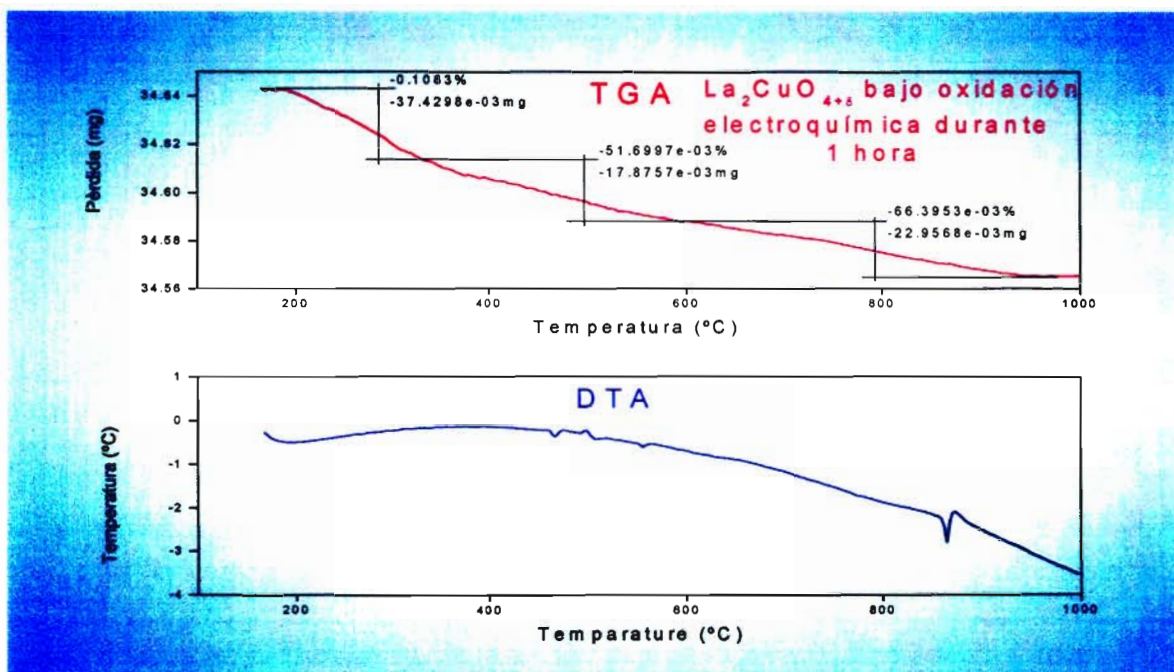


Figura 4.16. Análisis termogravimétrico y análisis diferencial termogravimétrico para  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  obtenida bajo oxidación electroquímica durante 1 hora en una solución acuosa de  $\text{NaOH}$ , con condiciones de barrido de  $5^\circ\text{C}$  por minuto en atmósfera de argón.

Las muestras obtenidas bajo oxidación directa en una solución de  $\text{KMnO}_4$  presentan una pérdida de peso entre 100 y 360°C que puede ser atribuida a la evaporación de agua y posibles residuos de  $\text{KMnO}_4$  en la muestra; además de que alrededor de los 450 °C se presenta una señal de posible transición, indicada en DTA. Cuando los cambios en el contenido de oxígeno son significativos, como en el caso observado tanto en  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  como en  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ , estructuras en las que el contenido de oxígeno define la existencia de una transición estructural ortorrómbica a tetragonal. Estas, transiciones para ambos compuestos, se presentan alrededor de 550 K para  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+\delta}$  y de 850 K en el caso de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ ; estas transiciones dependen fuertemente de la composición (Sr, Ca, Ba) y exhiben una fuerte dependencia con la historia térmica (histéresis).

Para la muestra obtenida mediante oxidación electroquímica durante una hora se tiene la evaporación de agua residual (después de lavada por varias ocasiones con agua destilada la muestra fue secada a 200°C por 4 horas) y de intercalación, así como la pérdida de NaOH que pudiera haber quedado adherida a la superficie. Es de relevancia mencionar que la muestra presenta dos cambios importantes señalados por las gráficas de DTA, alrededor de los 500 y 850°C. La entalpía de un proceso que involucre pérdida de oxígeno, se espera que sea positiva (endotérmica), las observaciones de las figuras 4.14-4.16 contienen entalpías de ambos signos; de éstas las positivas tendrían que pensarse como relacionadas con procesos de desorción física de oxígeno; las negativas, quizás con reacciones químicas (difícilmente presentes), o cambios de estructura hacia una fase cristalina más estable. En vista de que no se tiene antecedente de algún otro proceso (con evolución de calor, como reacción química) que pueda brindar una señal así en DTA, estas señales tendrán (DTA) que ser tomadas con las reservas del caso y en el mejor de estos, tomar acaso los de valor negativo y asociarlos con un calor de desorción física. De esta forma, ver la gráfica 4.16, en las que aparece una evolución de oxígeno, están sustentadas con una entalpía positiva, pero no se puede hacer una razonable propuesta para la señal que aparece en 870 °C que parece sugerir un proceso con una  $\Delta H$  grande. Si bien los cambios que se detectan en el contenido de oxígeno son muy pequeños, los cambios estructurales y de propiedades eléctricas y magnéticas son muy importantes. Una pequeña variación en el

contenido de oxígeno puede hacer de la muestra un sistema aislante, metálico e incluso superconductor. Esa ha sido una de las fuentes de búsqueda más interesantes que se ha asociado con estados de valencia mixta, defectos estructurales y electrónicos y fenómenos de concertación en los que intervienen varios elementos asociados con pequeños cambios químicos.

Como se ha visto mediante los termogramas (TGA y DTA) de las muestras resultantes bajo diferentes atmósferas (aire, oxígeno y nitrógeno), en estos casos no se presentó un cambio significativo con respecto a la temperatura por lo cual es de suponer que estas muestra no cambiaron significativamente su estequiometría de oxígeno por tales procedimientos. Las señales mas positivas en lo que a esto refiere, se observa en las muestras de oxidación electroquímica y las llevadas a cabo en soluciones de  $\text{KMnO}_4$ .

A partir de los datos obtenidos de TGA, automáticamente se obtiene la cantidad de oxígeno perdida (tabla 4.7); saber esto nos permite hacer mejoras en la síntesis, ya que se tiene reportado que este tipo de compuestos presentan superconductividad dependiendo de la cantidad de oxígeno presente<sup>3,4,6,14,45,104</sup>, al observar una excesiva disminución de éste a determinada temperatura podremos detener el calentamiento a dicha temperatura y así prevenir la pérdida abrupta de oxígeno. Gracias al análisis térmico diferencial podemos saber si la muestra, además de ganar o perder peso, está teniendo una transición de fase a determinada temperatura, lo cual también podría afectar al material sintetizado. De la misma forma, los tratamientos térmicos para aumentar la estequiometría de oxígeno en los valores mas adecuados, puede ser deducida a partir de los valores que se encuentran en los termogramas. Para las muestras del presente estudio, se sabe ahora que las técnicas de oxidación, ya sea con  $\text{KMnO}_4$  u oxidación electroquímica, rinden mejores frutos que los procesos térmicos de oxigenación a temperaturas de alrededor de 500 °C. Por otro lado es mejor, para este propósito, la oxidación electroquímica que la oxidación química con  $\text{KMnO}_4$ , aunque de hecho lo que se buscaba era la capacidad de inducir la formación de otra fase estructural. No se puede ser concluyente a este respecto pero las medidas de resistencia eléctrica podrían ser tomadas como argumento de la presencia de fases adicionales, quizás una encima de 36 K y otra alrededor de 17 K.

<b>Método de obtención</b>	<b>Pérdida o ganancia (mg), %</b>
Atmósfera de aire	+0.1491, 0.7633 %
Atmósfera de oxígeno	+0.1235, 0.6530 %
Atmósfera de nitrógeno	+0.2012, 1.1355 %
Oxidación directa mediante KMnO <sub>4</sub> durante 7 horas	-0.4078, 1.4359 %
Oxidación directa mediante KMnO <sub>4</sub> durante 15 horas	-0.2013, 0.7605 %
Oxidación electroquímica durante 1 hora	-0.0782, 0.2264 %

Tabla 4.7. Pérdida de oxígeno en la muestra bajo los diferentes métodos de obtención para el G. E. Bmab (64).

## CAPÍTULO 5

## DISCUSIÓN DE RESULTADOS

## 5.1 Propiedades estructurales.

Mediante la difracción de rayos X de polvos se puede determinar con bastante certeza la estructura cristalina del compuesto sintetizado. La metodología más reciente permite conseguir este tipo de determinaciones con un margen de error muy bajo. La primera parte consiste en realizar una comparación mediante computadora entre los patrones de difracción que se obtienen contra los que están reportados en el Internacional Center for Diffraction Data (ICDD). Si esta parte es exitosa se puede conseguir información tan importante como son las posiciones atómicas en la celda unitaria. Cuando no se tiene el éxito esperado en esta parte, hay que realizar el camino largo, que consiste en asignar un sistema cristalino, una red de Bravais y un grupo espacial al sistema cristalino que uno tienen representado por un patrón de difracción que se ha obtenido de hacer un barrido en un ángulo y tomar todas las reflexiones que producen millones de microcristales orientados al azar. Metodológicamente, después de hacer las observaciones al microscopio óptico, hay que hacer la asignación de sistema cristalino, le llaman indexación, en este caso fue de gran ayuda ya que una vez halladas las estructuras similares se corroboró que la celda primitiva era de concordancia, se encontró, en todos los casos, que la mayor figura de mérito correspondía a la celda primitiva ortorrómbica. Con esta información y un buen criterio basado en análisis detallados de ausencias sistemáticas y la ayuda visual de las

computadoras, se puede proceder a hacer un análisis de Rietveld, mediante el cual se obtuvieron por iteración estadística los parámetros de celda así como la información sobre la bondad del refinamiento ( $R_p$  y  $R_{wp}$ ).

Cuando se calcina al  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  en un flujo de oxígeno, éste se introduce en la estructura del compuesto, pudiendo ocasionar la aparición de diferentes microfases en las que el Cu modifica su número de coordinación<sup>107</sup>; esta alteración incrementa la cantidad de Cu (III) de tal forma que el material parecerá contaminado con huecos electrónicos<sup>108</sup> que modificarán sus propiedades de transporte, sin afectar la estructura cristalina: se obtiene entonces  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+d}$ . Si en el compuesto se introduce algún elemento que sustituya a los átomos de lantano se logrará un efecto similar al ocasionado por el exceso de oxígeno: el material parecerá contaminado por huecos de carga, aunque en este último caso la estructura cristalográfica se alterará (si la cantidad de oxígeno es significativa) y podría reflejarse como un aumento de la simetría de la celda en el caso de que dichos átomos ocuparan posiciones de la celda cristalina (creando nuevos puntos de red). En el caso más probable (se ha mostrado por difracción de neutrones) los átomos de oxígeno que están en exceso, se colocan en posiciones intersticiales y sólo distorsionan la red; si la distorsión se extiende por toda la estructura, aparecerán nuevas señales de difracción para dar cuenta de una nueva periodicidad, ahora la distorsión misma. Las distorsiones aunadas con los defectos electrónicos, además de cambiar la estructura cambiarán radicalmente las propiedades de transporte del material. Este cambio en la estructura no sólo viene dado por la sustitución de átomos de lantano sino que se encuentra estrechamente relacionado con el contenido de oxígeno, esto hace suponer que la obtención de fases superconductoras diferentes a la de 36 K, que estructuralmente son tetragonales (17 K), dependen en su totalidad de los huecos de carga y de la cantidad de oxígeno presente. Por otro lado, si no existe un porcentaje considerable de ambas fases (o la minoritaria en una cantidad de alrededor del 5-8%) en la muestra es prácticamente imposible vislumbrarlas en difracción de rayos X, no siendo el caso para mediciones eléctricas o magnéticas. La utilización de rayos X (Cu  $K_{\alpha 1\gamma 2}$ ) no es ni la única ni la mejor técnica para la caracterización estructural fina.

En diversas citas<sup>1,6,7,10,11,12,13,14,52</sup> se encuentra que para el caso de  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+d}$  se puede presentar una mezcla de fases, ya sean diferentes simetrías, i. e. ortorrómbica con tetragonal, o bien diferentes grupos espaciales con la misma simetría, i. e. Fmmm o Bmab<sup>1,6,7,13,52</sup>. Para las muestras obtenidas en este trabajo se presentó el problema de esclarecimiento entre simetrías del mismo grupo espacial, sin embargo, en vista de que entre ellas (Bmab y Cmca) la diferencia más importante viene denotada por una traslación, en el caso de Bmab ésta se lleva a cabo sobre el vector b (una operación de  $1/2 (a+c)$ )<sup>93</sup>; esta traslación permitida no produce un nuevo grupo espacial sino que da como resultado una permutación en los ejes de la celda unitaria. El hecho de que estas simetrías sean indistinguibles no sólo es contundente en difracción de rayos X sino que también se ve reflejado en difracción de neutrones y difracción de electrones; no existen reflexiones características para cada una e inclusive las ausencias sistemáticas, para este caso, resultan insuficientes para discernir entre ambas simetrías.

## 5.2 Transporte eléctrico

La resistencia de  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  puede decirse que es casi independiente de la temperatura, cuando ésta toma valores por encima de 200 K<sup>109</sup>; crece abruptamente cuando la temperatura se acerca a 100 K (partiendo de la temperatura ambiente), presentando un comportamiento tipo aislante si la temperatura continúa bajando; la resistencia aumenta su valor rápidamente para después sufrir una caída abrupta en la mayoría de las muestras sintetizadas en este trabajo (para el caso de las muestras sintetizadas en una solución acuosa de  $\text{KMnO}_4$  durante 7 y 15 horas este hecho no se presenta).

Las mediciones de resistencia eléctrica muestran que el material sinterizado bajo atmósfera de oxígeno presenta el fenómeno de superconductividad. Se sabe que la muestra debe presentar un exceso en el contenido de oxígeno (5) de  $0.01 < 5 < 0.15$ <sup>2,14,53</sup> para manifestar este fenómeno, en vista de que las mediciones de  $T_c$  reportadas son magnéticas

(bulto) y las realizadas en este trabajo son eléctricas (superficie) no puede asegurarse la cantidad de fracción superconductor en la muestra; el exceso de oxígeno correspondiente se encontraría en el intervalo reportado por distintos grupos de investigación<sup>2,3,414,53</sup>. Note el lector que la superconductividad filamentaria sería observable en medición de RT y quizás no en medidas magnéticas.

La importancia de sintetizar una muestra en atmósfera de nitrógeno es que pudiese haber servido como un estándar de referencia sobre el contenido de oxígeno,  $\text{La}_2\text{CuO}_{4.00}$ , la cual no muestra un comportamiento superconductor, que en realidad concuerda con lo reportado en 1988 por Jorgensen *et al*<sup>14</sup>, por otro lado, este grupo de trabajo indica que para obtener estos compuestos, con  $\delta = 0$ , también se pueden sinterizar bajo atmósfera de Argón o en vacío. En referencia al problema del contenido de oxígeno, es que no sabemos que precisamente sea 4.00, por lo que no se puede llevar a cabo una comparación con las muestras sintetizadas por los otros métodos e inclusive tampoco se puede realizar un cotejo con los datos obtenidos en TGA. Haría falta una técnica analítica que nos reportara contenido neto, absoluto de oxígeno.

Además se puede observar para las tres muestras (aire, oxígeno y nitrógeno) que alrededor de los 220 K se presenta una transición, por los métodos de caracterización utilizados en este trabajo no se determinó a que se debe esta señal en la resistencia, sin embargo, mediciones de susceptibilidad magnética en este tipo de compuestos indican que se debe a una transición antiferromagnética en los cupratos de lantano<sup>52,110,111</sup>.

Al poner las muestras en una solución de permanganato de potasio se buscaba incrementar el contenido de oxígeno para volverlas superconductoras, hecho que no muestran las mediciones de resistencia eléctrica; se puede notar que las muestras en un principio son de baja resistencia y conforme disminuye la temperatura la resistencia se incrementa considerablemente (alrededor de los 150 K) hasta que finalmente manifiestan un comportamiento tipo semiconductor. La oxidación directa llevada a cabo en esta síntesis incrementa el contenido de oxígeno en 0.09 de exceso ( $\delta$ ), según lo reportado por Takayama-Muromachi *et. al.*, volviendo así al sistema un superconductor<sup>104</sup>, sin embargo las muestras obtenidas mediante este método presentan un comportamiento tipo semiconductor e inclusive la curva R vs T no presenta ningún cambio notorio alrededor de



los 250 K, lo que indica, según cotejo con Goodenough *et al.*<sup>110</sup> y Noguchi *et al.*<sup>111</sup>, que no se presenta la transición antiferromagnética característica en este tipo de compuestos superconductores.

La muestra obtenida mediante oxidación electroquímica presenta, alrededor de los 250 K, un cambio notable en las mediciones de resistencia, que podría ser atribuido a una transición antiferromagnética<sup>110,111</sup>. Posteriormente la resistencia se incrementa considerablemente, en un comportamiento tipo semiconductor hasta que alrededor de los 45 K disminuye abruptamente hasta llegar a los 13 K para volver a aumentar, este hecho puede ser atribuido a transiciones estructurales, se encuentra reportado que por este método de síntesis se logra obtener una fase superconductora tetragonal de 17 K<sup>3,4,112</sup>, asimismo se sabe que al "introducir" huecos de carga en la estructura ortorrómbica de La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> ésta puede cambiar hasta volverse tetragonal; en difracción de rayos X no fue posible vislumbrar la fase tetragonal, en parte esto puede ser debido a que se requiere un determinado porcentaje presente en la muestra debido a la resolución del equipo, sin embargo las mediciones de transporte eléctrico muestran un poco más de información en lo referente a este tipo de cambios estructurales. Este resultado experimental constituye el único lazo que a la fecha se ha ligado con la presencia de la fase de 17 K. Los resultados más parecidos a lo que podría entenderse como una metodología de preparación de esta fase, son francamente absurdos: "perdimos de vista la muestra, hubo una falla eléctrica y los resultados son irreproducibles" (según Ling Chen *et al.*<sup>3</sup>) No existe a la fecha una evidencia irrefutable de la existencia de esta fase, solo excelentes conjeturas de buenos resultados. En el caso nuestro son las medidas eléctricas las que "parecen" dar cuenta de que ahí hay algo más que una sola fase de 45 K" y que además no presenta superconductividad (no se consigue R=0).

### 5.3 Análisis termogravimétricos

Si se analizan las gráficas de TGA y DTA, para las muestras obtenidas mediante diferentes atmósferas, veremos una ganancia de peso con respecto al aumento de temperatura que no repercute notoriamente en la estructura cristalina. Sin embargo, con base en el reporte de Jorgensen *et al.*<sup>14</sup> sabemos que los compuestos no reaccionan con Ar (atmósfera inerte) por lo que estos análisis fueron descartados

Para las muestras sintetizadas bajo métodos de oxidación directa y oxidación electroquímica se encontró que Takayama-Muromachi *et al.*<sup>104</sup> y Zolliker *et al.*<sup>6</sup>, quienes realizaron estudios de espectroscopía de masas con respecto a la temperatura, indican que la pérdida de masa alrededor de 230 y 500 °C es asignada a H<sub>2</sub>O y O<sub>2</sub>, respectivamente; mientras que en el intervalo de 180 a 430 °C la pérdida es debida a CO<sub>2</sub>. Extrapolando estos resultados a los obtenidos en nuestras muestras y analizando las gráficas de TGA, podemos decir que la mayor proporción de pérdida es de O<sub>2</sub>.

Con respecto a la espectroscopía de masas realizadas por Takayama-Muromachi *et al.*<sup>104</sup> y Zolliker *et al.*<sup>6</sup> no se encuentra que las muestras presenten una pérdida asignada a KMnO<sub>4</sub> por lo que podemos suponer que el lavado y secado de los polvos fue realizado con éxito, aunado a esto los patrones de difracción de rayos X tampoco muestran reflexiones correspondientes a KMnO<sub>4</sub>, por lo cual no se dejaron trazas de los reactivos utilizados.

## CAPÍTULO 6

## CONCLUSIONES

De los resultados presentados y discutidos anteriormente es posible concluir lo siguiente:

1. Se logró obtener el compuesto que a la luz de los análisis de difracción de rayos X se presenta en una sola fase policristalina. La fase superconductora,  $R=0$  se presentó en aquellas muestras que fueron tratadas en atmósfera de oxígeno
2. El  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  (tratamiento en atmósfera de nitrógeno) es un compuesto que no presenta superconductividad, sin embargo al introducir oxígeno en la estructura, mediante tratamiento térmico en atmósfera de oxígeno para obtener el compuesto  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+d}$ , en un intervalo de  $0.01 < d < 0.15$  el compuesto presenta una resistencia nula al flujo de la corriente eléctrica.
3. Los resultados de difracción de rayos X muestran que las muestras sintetizadas presentan una fase ortorrómbica, la cual se mantiene en el mismo grupo espacial en todos los casos que fueron presentados en este trabajo. El grupo espacial es G. E. 64, (Bmab).

4. Las mediciones de resistencia eléctrica de las muestras sintetizadas en atmósfera de aire, nitrógeno y por oxidación acuosa en  $\text{KMnO}_4$ , en general muestran compuestos con un comportamiento tipo semiconductor en el intervalo de 10 a 300 K con una transición que se ha reportado asociada a una transición antiferromagnética alrededor de los 250 K.
5. La muestra sintetizada mediante oxidación electroquímica, además de presentar una transición del tipo antiferromagnética alrededor de los 250 K, presenta dos transiciones por debajo de los 50 K, de las cuales ha sido atribuida en la literatura a un cambio estructural, de ortorrómbica a tetragonal. Esta última fase sería la responsable de una transición superconductor a alrededor de 17 K.
6. Los análisis estructurales que han sido realizados en muestras obtenidas bajo diferentes condiciones no son conclusivos con respecto a la presencia de una segunda fase. Los análisis de Rietveld señalan la presencia de un sistema policristalino monofásico con una simetría ortorrómbica y no son buenos los índices del ajuste cuando se incorpora la presencia de una fase tetragonal.
7. Las mediciones eléctricas en este sistema dan cuenta de la importancia de la estequiometría de oxígeno en el sistema. Las fases pobres en oxígeno muestran un comportamiento aislante; la muestra que se oxidó electroquímicamente tiene una temperatura de transición de por encima de 40 K y en la región de 10-20 K parece indicar la presencia de una segunda fase. Esta fase, de existir, tendría que ser minoritaria o no ser estable en las condiciones de nuestro análisis estructural.

## CAPÍTULO 7

## REFERENCIAS

- <sup>1</sup> P. G. Radaelli, D. G. Hinks, A. W. Mitchell, B. A. Hunter, J. L. Wagner, B. Dabrowski, K. G. Vandervoort, H. K. Viswanathan, J. D. Jorgensen, ***Structural and superconducting properties of  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  as a function of Sr content***, *Physical Review B* **49**, 6 (1994).
- <sup>2</sup> J. C. Grenier, N. Lagueyte, A. Wattiaux, J. P. Doumerc, P. Dordor, J. Etourneau, M. Pouchard, J. B. Goodenough, J. S. Zhou, ***Structure of the superconducting  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  phases ( $\delta \in [0.08, 0.12]$ ) prepared by electrochemical oxidation***, *Physica C* **202**, 209 (1992).
- <sup>3</sup> Ling Chen, C. Dong, Y. Z. Huang, F. Zhou, G. C. Che, Z. X. Zhao, ***Superconducting phase with  $T_c$  of 17 K in  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$*** , *Solid State Communications* **114**, 107 (2000).
- <sup>4</sup> P. H. Hor, H. H. Feng, Z. G. Li, J. F. Dicarolo, S. Bhavaraju, A. L. Jacobson, ***Phase separations and superconductivity in electrochemically intercalated  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$*** , *Journal of Physical Chemistry Solids* **57**, 1061 (1996).
- <sup>5</sup> G. Bednorz y A. Müller, ***Possible high  $T_c$  superconductivity in the Ba–La–Cu–O system***, *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter* **64**, 189 (1986).

- <sup>6</sup> P. Zolliker, D. E. Cox, J. B. Parise, E. M. III McCarron, *Neutron and Synchrotron X-Ray Powder Diffraction study of  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$* , Physical Review B **42**, 10 (1990).
- <sup>7</sup> J. M. Longo, P. H. Raccach, *The Structure of  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  and  $\text{LaSrVO}_4$* , Journal of Solid State Chemistry **6**, 526 (1973).
- <sup>8</sup> L. F. Mattheiss, *Electronic Properties of the Ordered  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})$  Superlattice Phases  $\text{La}_2\text{Cu}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{O}_4$  and  $\text{La}_2\text{Au}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{O}_4$* , Physica C **251**, 140 (1995).
- <sup>9</sup> B. Grande, H. Mueller-Buschbaum, M. Schweizer, *Zur Kristallstruktur von Steltenerdmetalloxocupraten:  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ ,  $\text{Gd}_2\text{CuO}_4$* , Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie **428**, 120 (1977).
- <sup>10</sup> Y. Zhang, C. R. A. Catlow, S. C. Parker, A. Wall, *Simulation Study Pressure-Induced Structural Changes in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  and in  $\text{La}_{1.83}\text{Sr}_{0.17}\text{CuO}_4$* , Journal of Physics and Chemistry of Solids **53**, 6 (1992).
- <sup>11</sup> C. Rial, U. Amador, A. Varez, E. Moran, M. A. Alario-Franco, A. Gonzalez, J. M. Pingarron, *Room Temperature Lithium Reduction of  $\text{La}_2\text{MO}_{4+\delta}$  ( $M = \text{Cu}, \text{Ni}$ )*, Solid State Ionics **63**, 906 (1993).
- <sup>12</sup> M. Napoletano, J. M. Gallardo Amores, E. Magnone, G. Busca, M. Ferretti, *Skeletal Infrared Spectra and Structural Properties of  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  and  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  Cuprate Powders in the  $0 < x < 0.125$  Region*, Physica C **319**, 229 (1999).
- <sup>13</sup> C. Rial, E. Moran, M. A. Alario-Franco, U. Amador, N. H. Andersen, *Structure and Superconductivity of Room Temperature Chemically oxidized  $\text{La}_{(2-x)}\text{Nd}_{(x)}\text{CuO}_{(4+y)}$  ( $0 < x < 0.5$ )*, Physica C **288**, 91 (1997).

- <sup>14</sup> J. D. Jorgensen, B. Dabrowski, Shiyou Pei, D. G. Hinks, L. Soderholm, B. Morosin, J. E. Schirber, E. L. Venturini, D. S. Ginley, *Superconducting phase of  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ : A superconducting composition resulting from phase separation*, Physical Review B **38**, 11338 (1988).
- <sup>15</sup> Carlos Cosio Castañeda, *Estudio teórico-experimental del sistema superconductor  $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$* , Facultad de Química, UNAM, 2003.
- <sup>16</sup> A. C. Rose-Innes, E. H. Rhoderick, *Introduction to Superconductivity*, 2a. edición, Pergamon Press, New York, 1978.
- <sup>17</sup> L. Y. Arredondo, *Introducción a los superconductores*, ed. Las prensas de ciencias, México. 2001.
- <sup>18</sup> N. M. Plakida, *High-Temperature Superconductivity, Experiment and Theory*, Springer, Germany, 1995.
- <sup>19</sup> E. A. Lynton, *Superconductivity*, John Wiley & Sons, New York, 1974.
- <sup>20</sup> F. London, *Superfluids*, John Wiley & Sons, New York, USA, 1950.
- <sup>21</sup> S. A. Lawrence, S. Stevenson, K. Mavadia, P. A. Sermon, *Solid-state properties of some polycrystalline alkali-metal tungsten bronzes*, Proceedings of the Royal Society of London. Series A **411**, 95 (1987).
- <sup>22</sup> V. L. Ginzburg, L. D. Landau, *On the Theory of Superconductivity*, Zh. Eksp. Teor. Fiz. **20**, 1064 (1950).
- <sup>23</sup> M. Tinkham, *Introduction to Superconductivity*, 2a. edición, McGraw Hill, Singapur, 1996.

<sup>24</sup> M. Suzuki, I. S. Suzuki, *Lecture Note on Solid State Physics: Ginzburg-Landau Theory for Superconductivity*, 2007

[http://www.binghamton.edu/physics/Sei\\_Suzuki/pdf/GinzburgLandau.pdf](http://www.binghamton.edu/physics/Sei_Suzuki/pdf/GinzburgLandau.pdf)

<sup>25</sup> J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Shrieffer, *Theory of Superconductivity*, Physical Review **108**, 1175 (1957).

<sup>26</sup> V. L. Ginzburg, E. A. Andryushin, *Superconductivity*, World Scientific Publishing, USA, 1994.

<sup>27</sup> H. Frölich, *Theory of the Superconducting State. I. The Ground State at the Absolute Zero of Temperature*, Physical Review **79**, 845 (1950).

<sup>28</sup> L. N. Cooper, *Bound Electron Pairs in a Degenerate Fermi Gas*, Physical Review **104**, **1189 (1956)**.

<sup>29</sup> V. Z. Kresin, S. A. Wolf, *Fundamentals of superconductivity*, ed. Plenum Press, E. U. A. 1990.

<sup>30</sup> R. L. Fagaly, *Superconducting Quantum Interference Device Instruments and Applications*, Review of Scientific Instruments **77**, 101101 (2006).

<sup>31</sup> S. Kawata, O. Nakamura, T. Kaneko, M. Hashimoto, K. Goto, N. I. Smith, T. Sugiura, I. Fujimasa, H. Matsumoto, *Biological Imaging and Sensing*, editado por T. Furukawa, Springer, Berlin, 2004.

<sup>32</sup> S. Sato, *Magnetoencephalography: Comparison with Electroencephalography and Clinical Applications*, Advances in Neurology Vol. 54, Raven, New York, 1990.



- <sup>33</sup> R. T. Wakai, M. Wang, C. B. Martin, *Spatiotemporal Properties of the Fetal Magnetocardiogram*, American Journal of Obstetrics & Gynecology **170**, 770 (1994).
- <sup>34</sup> I. Hashimoto, T. Mashiko, T. Mizuta, T. Imada, K. Iwase, H. Okazaki, *Neuromagnetic measurements of the human primary auditory response*, Electroencephalography Clinical Neurophysiology **93**, 459 (1997).
- <sup>35</sup> E. Orgaz, E. Ruiz-Trejo, *On the superconductivity suppression in  $Ln_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_7$* , Physica C **194**, 76 (1992).
- <sup>36</sup> J. R. Gavaler, *Superconductivity in Nb-Ge films above 22 K*, Applied Physics Letter **23**, 480 (1973).
- <sup>37</sup> L. R. Testardi, J. H. Wernick y W. A. Roger, *Superconductivity with onset above 23 K in Nb-Ge sputtered films*, Solid State Communications **15**, 1, (1974).
- <sup>38</sup> R. R. Romanofsky, *Correction Factor for Determining the London Penetration Depth from Strip Resonators*, IEEE Transactions on Applied Superconductivity **8**, 3 (1998).
- <sup>39</sup> G. Bednorz y A. Müller, *Possible high  $T_c$  superconductivity in the Ba-La-Cu-O system*, Zeitschrift für Physik B Condensed Matter **64**, 189 (1986).
- <sup>40</sup> J. Lee, K. Fujita, K. McElroy, J. A. Slezak, M. Yang, Y. Aiura, H. Bando, M. Ishikado, T. Masui, J. X. Zhu, A. V. Balatsky, H. Eisaki, S. Uchida, J. C. Davis, *Interplay of electron-lattice interactions and superconductivity in  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$* , Nature **442**, 546 (2006).
- <sup>41</sup> C. P. Poole, H. Farach, R. J. Creswick, *Superconductivity*, Academic Press, USA, 1995.

- <sup>42</sup>J. Callaway, *Numerical simulation of the resonant valence-bond state*, Physical Review B **35**, 8723 (1987).
- <sup>43</sup>P. W. Anderson, G. Baskaran, Z. Zou, T. Hsu, *Resonating-Valence-Bond Theory of Phase Transitions and Superconductivity in  $La_2CuO_4$ -Based Compounds*, Physical Review Letters **58**, 2790 (1987).
- <sup>44</sup>W. Martienssen, H. Warlimont, *Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data*, Springer, Germany, 2005.
- <sup>45</sup>N. Lagueyte, A. Wattiaux, J. C. Park, J. C. Grenier, L. Fournes, M. Pouchard, *Nouvelle méthode de préparation de composé supraconducteur  $La_2CuO_{4+\delta}$  : l'oxydation électrochimique*, Journal de Physique III France **1**,1755 (1991).
- <sup>46</sup>C. W. Chu, J. Clayhold, P. H. Hor and N. P. Ong, *Hall effect of the high-Tc superconducting oxides Bi-Ca-Sr-Cu-O and  $Tl_2Ca_2Ba_2Cu_3O_x$* , Physical Review B **38**, 7016 (1988).
- <sup>47</sup>G. Blasse, *New compositions with  $K_2NiF_4$  structure*, Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry **27**, 2683 (1965).
- <sup>48</sup>J. M. Longo, P. M. Raccah, *The Structure of  $La_2CuO_4$  and  $LaSrVO_4$* , Journal of Solid State Chemistry **6**, 526 (1973).
- <sup>49</sup>P. Ganguly, C. N. R. Rao, *Crystal Chemistry and Magnetic Properties of Layered Metal Oxides Possessing the  $K_2NiF_4$  or Related Structures*, Journal of Solid State Chemistry **53**, 193 (1984).

- <sup>50</sup>M. Napoletano, J. M. Gallardo Amores, E. Magnone, G. Busca, M. Ferretti, *Skeletal infrared spectra and structural properties of  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  and  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  cuprate powders in the  $0 < x < 0.125$  region*, *Physica C* **319**, 229 (1999).
- <sup>51</sup>R. J. Cava, *Structural Chemistry and the Local Charge Picture of Copper Oxide Superconductors*, *Science* **247**, 656 (1990).
- <sup>52</sup>Eliel Carvajal Quiroz, *Estudio del sistema superconductor  $\text{La}_{2-x}(\text{Ba,Ca})_x\text{CuO}_{4+\delta}$* , Facultad de Ciencias, UNAM, 1995.
- <sup>53</sup>J. D. Jorgensen, B. Dabrowsky, S. Pei, D. G. Hinks, L. Soderholm, B. Morosin, J. E. Shirber, E. L. Venturini, D. S. Ginley, *Superconducting phase of  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ : A superconducting composition resulting from phase separation*, *Physical Review B* **38**, 11337 (1988).
- <sup>54</sup>C. Chaillout, S. W. Cheong, Z. Fisk, M. S. Lehmann, M. Marezio, B. Morosin, J. E. Shiber, *The crystal structure of superconducting  $\text{La}_2\text{CuO}_{4.032}$  by neutron diffraction*, *Physica C* **158**, 183 (1989).
- <sup>55</sup>B. Morosin, G. H. Kwei, J. E. Schirber, J. A. Voigt, E. L. Venturini, J. A. Goldstone, *Superconducting superoxygenated cuprates: Search for phase separation in  $\text{La}_{1.84}\text{Sr}_{0.16}\text{CuO}_{4+\delta}$* , *Physical Review B* **44**, 7673 (1991).
- <sup>56</sup>M. K. Wu, J. R. Ashburn, J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, C. W. Chu, *Superconductivity at 93 K in a New Mixed-Phase Y-Ba-Cu-O Compound System at Ambient Pressure*, *Physical Review Letters* **58**, 908 (1987).
- <sup>57</sup>H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi, T. Asano, *A New High- $T_c$  Oxide Superconductor without a Rare Earth Element*, *Japanese Journal of Applied Physics* **27**, L209 (1988).

<sup>58</sup>J. M. Tarascon, W. R. McKinnon, P. Barboux, D. M. Hwang, B. G. Bagley, L. H. Greene, G. W. Hull, Y. LePage, N. Stoffel, M. Giroud, *Preparation, structure and properties of the superconducting series  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$  with  $n=1, 2$  and  $3$* , Physical Review B **38**, 8885 (1988).

<sup>59</sup>L. Miu, P. Wagner, U. Frey, A. Hadish, D. Miu, H. Adrian, *Vortex unbinding and layer decoupling in epitaxial  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  films*, Physical Review B **52**, 4553 (1995).

<sup>60</sup>E. Chavira, R. Escudero, D. Ríos-Jara, L. M. León, *Influence of lead on the formation of the 110-K superconducting phase in the Bi-Sr-Ca-Cu-O compounds*, Physical Review B **38**, 9272 (1998).

<sup>61</sup>R. M. Hazen, L. W. Finger, R. J. Angel, C. T. Prewitt, N. L. Ross, C. G. Hadidiacos, P. J. Heany, D. R. Veblen, Z. Z. Sheng, A. El Ali, A. M. Hermann, *100-K Superconducting phases in the Tl-Ca-Ba-CuO system*, Physical Review Letters **60**, 1657 (1988).

<sup>62</sup>S. S. P. Parkin, V. Y. Lee, A. I. Nazzari, R. Savoy, R. Beyers, S. J. La Placa,  *$\text{Tl}_1\text{Ca}_{n-1}\text{Ba}_2\text{Cu}_n\text{O}_{2n+3}$  ( $n=1,2,3$ ): A New Class of Crystal Structures Exhibiting Volume Superconductivity at up to  $\approx 110\text{K}$* , Physical Review Letters **61**, 750 (1988).

<sup>63</sup>S. N. Putilin, I. Bryntse, E. V. Antipov, *New complex copper oxides:  $\text{HgBa}_2\text{RCu}_2\text{O}_7$  ( $R=\text{La, Nd, Eu, Gd, Dy, Y}$ )*, Materials Research Bulletin **26**, 1299 (1991).

<sup>64</sup>S. N. Putilin, E. V. Antipov, O. Chmaissem, M. Marezio, *Superconductivity at 94 K in  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$* , Nature **362**, 226 (1993).

<sup>65</sup>C. W. Chu, L. Gao, F. Chen, Z. J. Huang, R. L. Meng, Y. Y. Xue, *Superconductivity above 150 K in  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$  at high pressures*, Nature **365**, 323 (1993).

<sup>66</sup>M. Nuñez-Regueiro, J. L. Tholence, E. V. Antipov, J. J. Capponi, M. Marezio, *Pressure-Induced Enhancement of  $T_c$  Above 150 K in Hg-1223*, Science **262**, 97 (1993).

<sup>67</sup>L. Gao, Y. Y. Xue, F. Chen, Q. Xiong, R. L. Meng, D. Ramirez, C. W. Chu, J. J. Eggert, H. K. Mao, *Superconductivity up to 164 K in  $HgBa_2Ca_{m-1}Cu_mO_{2m+2+\delta}$  ( $m=1, 2$  and  $3$ ) under quasihydrostatic pressures*, Physical Review B **50**, 4260 (1994).

<sup>68</sup>L. Bauernfeind, W. Widder, H. F. Braun, *Ruthenium-based layered cuprates  $RuSr_2LnCu_2O_8$  and  $RuSr_2(Ln_{1+x}Ce_{1-x})Cu_2O_{10}$  ( $Ln=Sm, Eu$  and  $Gd$ )*, Physica C **254**, 151 (1995).

<sup>69</sup>C. Bernhard, J. Tallon, Ch. Niedermayer, Th. Blasius, A. Golnik, E. Brücher, R. Kremer, D. Noakes, C. Stronach, E. Ansaldo, *Coexistence of ferromagnetism and superconductivity in the hybrid ruthenate-cuprate compound  $RuSr_2GdCu_2O_8$  studied by muon spin rotation and dc magnetization*, Physical Review B **59**, 14099 (1999).

<sup>70</sup>I. Felner, U. Asaf, Y. Levi, O. Millo, *Coexistence of magnetism and superconductivity in  $R_{1.4}Ce_{0.6}RuSr_2Cu_2O_{10-\delta}$  ( $R=Eu$  and  $Gd$ )*, Physical Review B **55**, R3374 (1997).

<sup>71</sup>Ch. J. Raub, A. R. Sweedler, M. A. Jensen, S. Broadston, B. T. Matthias, *Superconductivity of Sodium Tungsten Bronzes*, Physical Review Letters **13**, 746 (1964).

<sup>72</sup>H. Dücker, W. von Niessen, T. Koslowski, M. A. Tusch, D. E. Logan, *Three-band Anderson-Mott-Hubbard model for the metal-insulator transition in cubic disordered tungsten bronzes  $Na_xWO_3$  and  $Na_xTa_yW_{1-y}O_3$* , Physical Review B **59**, 871 (1999).

<sup>73</sup><http://www.superconductors.org/91K.htm>

- <sup>74</sup>T. He, O. Huang, A. P. Ramirez, Y. Wangs, K. A. Regan, N. Rogado, M. A. Hayward, M. K. Haas, J. S. Slusky, K. Inumara, H. W. Zandberger, N. P. Ong y R. J. Cava, *Superconductivity in the non-oxide perovskite MgCNi<sub>3</sub>*, Nature **411**, 54 (2001).
- <sup>75</sup>J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, J. Akimitsu, *Superconductivity at 39 K in magnesium diboride*, Nature **410**, 63 (2001).
- <sup>76</sup>I. I. Mazin, V. P. Antropov, *Electronic Structure, Electron-Phonon Coupling and Multiband Effects in MgB<sub>2</sub>*, Physica C **385**, 49 (2003).
- <sup>77</sup>P. de la Mora, M. Castro, G. Tavizon, *Comparative Study of the Electronic Structure of Alkaline-Earth Borides (MeB<sub>2</sub>; Me:Mg, Al, Nb, and Ta) and their Normal-State Conductivity*, Journal of Solid State Chemistry **169**, 168 (2002).
- <sup>78</sup>P. C. Canfield, G. W. Crabtree, *Magnesium Diboride: Better Late than Never*, Physics Today (March 2003) 34-40.
- <sup>79</sup>P. de la Mora, M. Castro, G. Tavizon, *Anisotropic Normal-State Properties of the MgB<sub>2</sub> Superconductor*, Journal of Physics: Condensed Matter **17**, 965 (2005).
- <sup>80</sup>C. N. R. Rao, *Chemistry of High-Temperature Oxide Superconductors*, Editorial Blackwell Scientific, Gran Bretaña, 1988.
- <sup>81</sup>B. L Chamberland, *Chemistry of Superconducting Materials: Historical Introduction and Crystal Chemistry of Oxide Superconductors*, Noyes Publications, Park Ridge N.J. 1992.
- <sup>82</sup>H. M. Rietveld, *Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement*, Acta Crystallographica **22**, 151 (1967).

<sup>83</sup>A. R. West, *Solid State Chemistry and its Applications*, John Wiley & Sons, Great Britain, 1989.

<sup>84</sup>C. Kittel, *Introducción a la Física del Estado Sólido*, 3ª Edición, Editorial Reverté, España, 1995.

<sup>85</sup>W. Paszkowicz, *Application of Optimization to Powder-Pattern Indexing*, Journal of Applied Crystallography **20**, 166 (1987).

<sup>86</sup>A. Le Bail, H. Durog, J. L. Fourquet, *Ab-initio structure determination of  $\text{LiSbWO}_6$  by powder x-ray diffraction*, Materials Research Bulletin **23**, 447 (1988).

<sup>87</sup>P. M. de Wolff, *The Reliability of Unit Cells Derived from Powder Diffraction Patterns*, Acta Crystallographica **14**, 579 (1961).

<sup>88</sup>P. M. de Wolff, *A Simplified Criterion for the Reliability of a Powder Pattern Indexing*, Journal of Applied Crystallography **1**, 108 (1968).

<sup>89</sup>D. Taupin, *Information in Powder Pattern Indexing*, Journal of Applied Crystallography **21**, 485 (1988).

<sup>90</sup>S. D. Kevan, D. A. Shirley, *High resolution angle-resolved-photoemission studies of the M-point state on Cu (001)*, Physical Review B **22**, 542 (1980).

<sup>91</sup>P. M. de Wolff, Y. Billiet, J. D. H. Donnay, W. Fischer, R. B. Galiulin, A. M. Glazer, M. Senechal, D. P. Shoemaker, H. Wondratchek, A. J. C. Wilson, S. C. Abrahams, *Definition of Symmetry Elements in Space Groups and Point Groups. Report of the International Union of Crystallography Ad-Hoc Committee on the Nomenclature of Symmetry*, Acta Crystallographica **A45**, 494 (1989).

- <sup>92</sup>Theo Hahn, *International Tables for Crystallography, Volume A Space-Group Symmetry*, Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland, 1983.
- <sup>93</sup>V. K. Pecharsky, P. Y. Zavalij, *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*, Springer, USA, 2003.
- <sup>94</sup>E. F. Kaelble, *Handbook of X-Rays, For Diffraction, Emission, Absorption and Microscopy*, McGraw Hill, USA, 1967.
- <sup>95</sup>H. M. Rietveld, *A profile refinement method for nuclear and magnetic structures*, Journal of Applied Crystallography **2**, 65 (1969).
- <sup>96</sup>R. A. Young, D. B. Wiles, *Profile shape functions in Rietveld refinement*, Journal of Applied Crystallography **15**, 430 (1982).
- <sup>97</sup>M. L. Conolly, *Analytical Molecular Surface Calculation*, Journal of Applied Crystallography **16**, 548 (1983).
- <sup>98</sup>R. A. Young, *The Rietveld Method*, Oxford University Press, New York, USA, 1993.
- <sup>99</sup>R. A. Young, D. B. Wiles, *Profile Shape Functions in Rietveld Refinements*, Journal of Applied Crystallography **15**, 430 (1982).
- <sup>100</sup>R. A. Young, E. Prince, R. A. Sparks, *Suggested guidelines for the publication of Rietveld analyses and pattern decomposition studies*, Journal of Applied Crystallography **15**, 357 (1982).
- <sup>101</sup>W. W. Wendlandt, *Thermal Methods of Analysis*, 2<sup>nd</sup> Edition, John Wiley & Sons, USA, 1974.



- <sup>102</sup>I. N. Levine, *Fisicoquímica*, 3a. Edición, McGraw Hill, México D. F., 1993.
- <sup>103</sup>Z. G. Li, H. H. Feng, Z. Y. Yang, A. Hamed, S. T. Ting, P. H. Hor, S. Bhavaraju, J. F. DiCarlo, J. Jacobson, *Carrier-Controlled Doping Efficiency in  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$* , Physical Review Letters **77**, 5413 (1996).
- <sup>104</sup>E. Takayama-Muromachi, T. Sasaki, Y. Matsui, *Direct oxidation of  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  in an aqueous solution of  $\text{KMnO}_4$* , Physica C **207**, 97 (1993).
- <sup>105</sup>T. Freltoft, J. E. Frischer, J. P. Remeika, D. E. Moncton, A. S. Cooper, D. Harshman, G. Shirane, S. K. Sinha, D. Vaknin, *Antiferromagnetism and oxygen deficiency in single-crystal  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$* , Physical Review B **36**, 826 (1987).
- <sup>106</sup>P. Zolliker, D. E. Cox, J. B. Parise, E. M. McCarron III, W. E. Farneth, *Neutron and synchrotron x-ray powder-diffraction study of  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$* , Physical Review B **42**, 10 (1990).
- <sup>107</sup>A. V. Narlikar, *Studies of High Temperature Superconductors*, Volume 2, Nova Science Publishers, USA, 1989.
- <sup>108</sup>M. F. Hundley, R. S. Kwok, J. D. Thompson, S. W. Cheong, Z. Fisk, *Anisotropic Electronic and Thermal Resistivity of Lightly Oxygen-Doped  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$* , Physica C **172**, 455 (1991).
- <sup>109</sup>K. K. Singh, P. Ganguly, J. B. Goodenough, *Unusual effects of anisotropic bonding in  $\text{Cu(II)}$  and  $\text{Ni(II)}$  oxides with  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  structure*, Journal of Solid State Chemistry **52**, 254 (1984).

<sup>110</sup>J. B. Goodenough and A. Manthiram, *Evidence for Some Suppression of Magnetic Moments in Superconductive Copper Oxides*, *Physica C* **157**, 439 (1989).

<sup>111</sup>S. Noguchi, J. Inoue, K. Okuda, Y. Maeno, T. Fujita, *Magnetic Susceptibility of Fe-Doped  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$* , *Japanese Journal of Applied Physics* **27**, L390 (1988).

<sup>112</sup>P. H. Hor, Z. Li, *A Study of the 15 K Superconducting Transition in  $La_2CuO_{4+\delta}$* , *Physica C* **341**, 1585 (2000).