

00362
6



posgrado en ciencias físicas
u n a m



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO.

FACULTAD DE CIENCIAS
POSGRADO EN CIENCIAS FÍSICAS.

ESTUDIO DEL GRADO DE OXIGENACIÓN EN LAS
CERÁMICAS SUPERCONDUCTORAS $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ E
 $YBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_{7-\delta}$ MEDIANTE ESPECTROSCOPIA
INFRARROJA.

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE

MAESTRO EN CIENCIAS (FÍSICA)

P R E S E N T A

FÍSICO MANUEL GERARDO QUINTANA GARCÍA.

DIRECTOR DE TESIS: MAESTRO EN CIENCIAS
RAÚL W. GÓMEZ GONZÁLEZ



2000



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.



posgrado en ciencias físicas
u n a m

ING. LEOPOLDO SILVA GUTIÉRREZ
DIRECTOR GENERAL DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
P R E S E N T E

Me permito comunicarle que el Comité Académico del Posgrado en Ciencias Físicas, ha designado como sinodales del alumno MANUEL QUINTANA GARCIA, para dictaminar sí el trabajo desarrollado como tesis titulado: "Estudio del grado de oxigenación en las cerámicas superconductoras $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ e $YBa_2Cu_3-xFe_xO_{7-x}$ mediante espectroscopia infrarroja", dirigida por el M. en C. Raúl Wayne Gómez González, tiene los méritos para obtener el grado de MAESTRO EN CIENCIAS (Física).

- PRESIDENTE: M. EN C. RAUL W. GOMEZ GONZALEZ
- SECRETARIO: DR. DOROTEO MENDOZA LÓPEZ
- VOCAL: DR. EDUARDO MUÑOZ PICONE
- VOCAL: DR. JOSÉ MANUEL SANIGER BLESA
- VOCAL: DR. JORGE GARCIA MACEDO
- SUPLENTE: DR. FRANCISCO MORALES LEAL
- SUPLENTE: DR. HERNANDEZ ALCANTARA JOSE MANUEL

ATENTAMENTE
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"
Ciudad Universitaria, D.F., a 2 de diciembre de 1999
EL COORDINADOR DEL POSGRADO EN CIENCIAS FÍSICAS

DR. JOSÉ LUIS BOLDÚ OLAIZOLA

ccp.- Biol. Francisco Javier Incera Ugalde.- Jefe de la Unidad de Administración Escolar



*A mi Madre,
in memoriam.*

*A ti, Pili. Gracias por tu comprensión y apoyo.
Me haces muy feliz.
Te amo, bonita.*

Agradecimientos.

Quiero expresar mi agradecimiento y admiración a las personas, quienes sin su apoyo, comprensión y cariño no hubiera podido realizar este trabajo. Muy especialmente a:

M. en C. Raúl W. Gómez González, Dra. Vivianne Marquina, Dra. Rosalía Ridaura, Fís. José Marquina y Fís. Maria Luisa Marquina. Cuento con la inmensa fortuna de tenerlos, no sólo como maestros, sino también como amigos. Si el deber de todo alumno es superar al maestro, tengo frente a mí una empresa titánica. Además, si la fortuna de un hombre se mide por la calidad de sus amigos, seguramente estoy en la lista de la revista Forbes. Me resulta imposible encontrar las palabras adecuadas, dado que tendría que inventar nuevas, para describir todo mi aprecio y gratitud por ellos.

Quiero agradecer también al Fís. Manuel Jiménez, al M. en C. Sergio Aburto, al (casi) Fís. José Luis Pérez, al Fís. Rogelio Murillo y al Ing. Carlos Munive su amistad y apoyo a lo largo de todos estos años.

Muy especialmente quiero agradecer al Dr. Tatsuo Akachi por permitirme hacer uso de su laboratorio, así como al Dr. Raúl Escamilla por su invaluable y desinteresada ayuda para la obtención de los difractogramas de rayos X y de las medidas de Resistencia vs. Temperatura. Mi gratitud y amistad por siempre.

Este trabajo no hubiera podido completarse, y además enriquecerse, sin los comentarios y sugerencias de: Dr. Doroteo Mendoza, Dr. Francisco Morales, Dr. Jorge García Macedo, Dr. Eduardo Muñoz, Dr. Jose Manuel Hernández y Dr. José Manuel Saniger. Mil gracias.

INTRODUCCIÓN.....	3
CAPÍTULO I.....	9
EL SISTEMA $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	9
Defectos en la estructura.....	16
Variantes estructurales y sustituciones.....	17
Sustitución por tierras raras.....	18
Sustitución por elementos de transición.....	20
CAPÍTULO II.....	25
VIBRACIONES DE LA RED DEL SISTEMA $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	25
<i>Análisis de las simetrías</i>	25
Cálculos teóricos.....	32
<i>Espectro Raman</i>	37
Efectos de la temperatura en el espectro Raman.....	44
<i>Espectro Infrarrojo</i>	46
Infrarrojo Lejano.....	49
Infrarrojo Mediano.....	53
Reflectancia en el plano a-b.....	53
Reflectancia $\vec{E} \parallel c$	56
Conductividad en el plano a-b.....	57
Conductividad a lo largo del eje c.....	59
Análisis de la conductividad.....	60
<i>Espectro infrarrojo del sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7-\delta}$</i>	64
CAPÍTULO III.....	67
PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ e $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7-\delta}$	67
<i>Preparación de las muestras</i>	67

<i>Caracterización de las muestras</i>	69
Difractogramas de Rayos X	69
Medición de Resistencia contra Temperatura.....	76
Discusión.....	86
Muestras con hierro.....	86
Muestras templadas	87
CAPÍTULO IV	91
MEDICIÓN EN EL INFRARROJO MEDIANO	91
<i>Reflectancia Difusa</i>	92
<i>Medición de las muestras</i>	97
<i>Discusión</i>	118
Muestras con tratamiento de desoxigenación:.....	118
Muestras con sustitución parcial de Fe	123
CAPÍTULO V	125
CONCLUSIONES	125
BIBLIOGRAFÍA	129

INTRODUCCIÓN.

Una molécula, cuyos componentes son núcleos y electrones, puede interactuar con los campos eléctricos y magnéticos oscilantes de la luz y absorber la energía transportada por ésta; pero la molécula no interactúa con toda la luz que incide en ella, sino tan sólo con luz de frecuencia adecuada, es decir, cuya energía es la necesaria para promover a la molécula de un estado cuántico a otro.

La energía asociada con la región infrarroja, (IR), del espectro electromagnético sólo afecta los estados vibracionales y rotacionales de la molécula. Desde luego, las transiciones producidas quedan determinadas por las reglas de selección de la mecánica cuántica.

En cristales, la absorción de luz puede ser producida por otros mecanismos, dependiendo del sistema (metales, semiconductores, aislantes, etc.), además de la absorción por las vibraciones de la red, entre los cuales están:

1. *Absorción intrínseca o fundamental:* Debida a la transición de los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción.
2. *Absorción excitónica:* Debida a la transición por medio de estados excitónicos, esto es, de pares electrón - hueco.

3. *Absorción por los portadores de carga libres:* Que se debe a la transición de los electrones a los estados desocupados dentro de las respectivas bandas permitidas.
4. *Absorción por las impurezas:* Producida por medio de transiciones en estados de las impurezas.

Según la teoría de Bardeen, Cooper y Schrieffer, (BCS), un material superconductor refleja totalmente la energía electromagnética para frecuencias cuya energía sea menor que la de la brecha energética superconductora. Para frecuencias mayores se comporta como un metal normal, es decir, absorbe toda la radiación infrarroja incidente (excepto a ciertas frecuencias definidas, asociadas con los otros mecanismos de absorción mencionados). Los materiales superconductores "clásicos"¹ tienen este comportamiento y las primeras evidencias espectroscópicas de una brecha energética se obtuvieron por espectroscopía infrarroja y de microondas [1,2] y, en todos los casos, la absorción ocurre a la frecuencia de la brecha energética del superconductor o por arriba de ésta. A frecuencias mucho mayores, las propiedades ópticas del superconductor son independientes de la transición al estado superconductor.

La espectroscopía infrarroja se utiliza en la determinación de la densidad de estados fonónicos $F(\omega)$ y el parámetro α^2 que describe la interacción electrón-fonón en los superconductores fuertemente acoplados. Con esto sería

¹ Por llamar de alguna manera a los materiales superconductores anteriores al descubrimiento de Bednorz y Müller.

posible, en principio, determinar el espectro de las excitaciones responsables de la superconductividad a través de un estudio detallado del espectro infrarrojo.

No es de extrañar, por tanto, que después del descubrimiento de la superconductividad a altas temperaturas por Bednorz y Müller [3], en 1986, se hiciera uso de la espectroscopía infrarroja para determinar tanto las propiedades estructurales como las electrónicas de estos nuevos materiales.

Sin embargo, los nuevos materiales superconductores de alta temperatura de transición presentan características muy complejas: exhiben comportamientos tanto metálicos como aislantes, así como una gran anisotropía óptica. Además, la misma presentación de las muestras: polvos, cerámicas porosas, cristales con maclas, y películas delgadas en substratos con propiedades ópticas complicadas, dificulta la interpretación de los espectros.

Existe una gran cantidad de estudios de espectroscopía Raman e Infrarrojo (IR) en el sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (conocido también como Y123 o YBCO). La mayoría de los experimentos en IR se han obtenido por reflectancia normal al plano de la muestra. Aunque buena parte de estos estudios se han efectuado para medir la energía de la brecha superconductora, también se han realizado en muestras con sustituciones, sobre todo de Y y O (O^{18}), para asignar las bandas que aparecen en el espectro con los modos normales de vibración del sistema. La sustitución parcial de Fe induce un cambio de fase en

la estructura, ortorrómbico – tetragonal (para sustituciones mayores al 3%). Esta también produce que aumente la concentración de oxígeno alrededor de los sitios donde se ha sustituido el Cu por Fe. La espectroscopía Mössbauer ha demostrado que estos sitios son principalmente los Cu(I), al menos para bajas concentraciones de Fe [4-8]. Entonces, las variaciones estructurales provocadas por la inclusión de Fe en la estructura pueden ser, en principio, detectadas por la espectroscopía IR. Sin embargo, existen pocos estudios al respecto.

En este trabajo se presenta el estudio de espectroscopía infrarroja por reflectancia difusa, con el objetivo de esclarecer el mecanismo de supresión de la superconductividad, de los sistemas $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ para distintas concentraciones de oxígeno y del sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_{(3-x)}\text{Fe}_x\text{O}_{7-\delta}$, con distintas concentraciones de hierro, en muestras cerámicas policristalinas. Se pretende encontrar alguna correlación entre los espectros de las muestras con distinto grado de oxigenación y las muestras con sustitución parcial de Fe. La región del espectro infrarrojo estudiada en estos sistemas es la correspondiente al infrarrojo medio ($400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$). Las muestras fueron caracterizadas por rayos X para determinar su calidad y estructura, y la medición de resistencia vs. temperatura para determinar la temperatura de transición (T_c).

En el capítulo I se presenta una perspectiva general de los distintos estudios sobre la estructura del sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$; se describen los arreglos atómicos básicos y los cambios que se producen en su preparación. Luego se

discute los defectos que se encuentran en la estructura, algunos de los cuales tienen un papel importante en las propiedades superconductoras. Al final se hace un resumen de los diversos estudios en las sustituciones de Y, Ba, Cu y O.

En el capítulo II se hace un resumen de los resultados teóricos y experimentales, encontrados en la literatura, del espectro Raman e IR del sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Estos incluyen diversos experimentos, por ejemplo, medidas en muestras con sustitución de Y, Ba, Cu y O, la dependencia con la temperatura, la asignación de las bandas asociadas con los modos vibracionales y los modelos para describir sus propiedades ópticas. Al inicio del capítulo se hace un análisis de las simetrías de los modos vibracionales para las fases ortorrómbica ($\delta = 0$), tetragonal ($\delta = 1$) y con un grado de oxigenación intermedio ($\delta = 0.5$), y un resumen de los cálculos teóricos sobre las energías de estas vibraciones.

En el capítulo III se describe la preparación y caracterización de las muestras, el análisis y discusión de los resultados obtenidos por rayos X y la medición de la resistencia en función de la temperatura.

En el capítulo IV se presenta el análisis y la discusión de los resultados obtenidos en la medición en el IR medio de las muestras.

Por último se enfatizan los resultados más importantes de este trabajo, destacando los cambios en la banda de 575 cm^{-1} asociada con las vibraciones

CAPÍTULO I

EL SISTEMA $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Dependiendo del contenido de oxígeno, el sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ pasa de ser un aislante antiferromagnético con $\delta=1$, hasta superconductor ($T_c=92$ K) con $\delta\approx 0$. Su estructura ha sido determinada por diferentes grupos, con distintas técnicas, como la difracción por rayos X, difracción de neutrones y difracción de electrones. Se encuentra que, dependiendo de la cantidad de oxígeno, se produce un cambio de fase: es tetragonal (con simetría $D_{4h}^{1-}p4/mmm$) con $\delta=1$ y ortorrómbica (con simetría $D_{2h}^{1-}pmmm$) para $\delta\approx 0$ [9].

La estructura ortorrómbica tiene 7 átomos de oxígeno en la celda unitaria y se muestra en la figura I-1, junto con la nomenclatura convencional para designar a los átomos de cobre (Cu) y de oxígeno (O). El ordenamiento de los

átomos de oxígeno en el plano basal de la estructura, se da por la ocupación de uno de los sitios de oxígeno a lo largo del eje **a** de la celda unitaria, dejando el otro sitio vacante. Esto produce, entonces, un alargamiento del eje con el sitio ocupado (eje **a**), relativo al eje de la celda desocupado (eje **b**) lo cual da lugar a la estructura ortorrómbica. Este ordenamiento hace que los iones de cobre del plano basal queden en el centro del arreglo rectangular de los iones de oxígeno. Al compartir sus esquinas, estos arreglos de planos de cobre y oxígeno se ligan entre sí formando "cadenas lineales" a lo largo del eje **b** de la estructura. (Figura 1 [10]).

La nomenclatura en la figura I-1 es la siguiente: Cu(I) corresponde a los sitios ocupados por los átomos de cobre que se encuentran en las cadenas; Cu(II) se refiere a los sitios ocupados por los átomos de cobre en los planos; O(4) es el sitio ocupado por átomos de oxígeno, llamado usualmente oxígeno apical; O(2) y O(3) corresponden a los sitios ocupados por átomos de oxígeno en los planos y O(1) a los sitios ocupados por los átomos de oxígeno en las cadenas.

La ausencia de átomos de oxígeno en el plano del ión de itrio (Y) provoca que los iones de cobre se coloquen en el centro de la base de una pirámide cuadrada en coordinación 5. Las bases enlazadas de pirámides contiguas dan como resultado planos bidimensionales de enlaces de iones de cobre y oxígeno (CuO) que se extienden en el plano **ab** de la estructura. Los planos y las

cadenas en la estructura están enlazados por los átomos de oxígeno de los ápices de las pirámides.

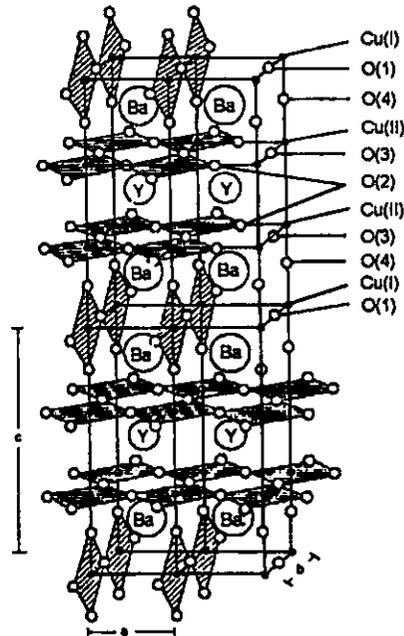


Figura I-1 Estructura del sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ [10].

El ion de itrio que se encuentra en el centro de la celda, está coordinado con 8 átomos de oxígeno que forman un prisma cuadrado un poco distorsionado. El ion de bario (Ba), en coordinación 10, se encuentra un poco corrido, respecto a su posición ideal en la estructura de perovskita, hacia el átomo de itrio.

De esta forma, la fase ortorrómbica del YBCO, tiene dos planos de CuO , que denominaremos como planos de CuO_2 , que se extienden en el plano ab de la celda. Estos planos están separados, por un lado, por átomos de Y, y por el

otro por átomos de Ba, Cu y O. Los planos dobles de CuO_2 se denominan capas de conducción, debido a que las propiedades de transporte ocurren en ellos, y a las capas de BaCuO se les denomina capas de "reservorio de carga".

La distancia entre los dos planos de CuO_2 , separados por Y, es de 3.2 Å y entre éstos y los siguientes planos dobles, separados por Ba, Cu y O, es de 8.2 Å [10].

Las distancias de los enlaces de Cu(II)-O(2) y Cu(II)-O(3) en los planos son de 1.929 Å y 1.96 Å respectivamente. La distancia del enlace Cu(II)-O(4) , que une al átomo de Cu del plano con el oxígeno apical, es mucho mayor, con un valor de 2.295 Å. El enlace del Cu(I) en la cadena con el O(1) de la misma cadena, tiene una longitud de 1.946 Å. La distancia más corta de los enlaces de cobre y oxígeno ocurre entre el Cu(I) en las cadenas y el átomo apical O(4) , y es de 1.846 Å [11-14].

La distancia tan grande, que hay entre los sitios de átomos de cobre, Cu(II) , y los sitios de átomos de oxígeno en las cadenas, O(1) , en comparación con la distancia entre los sitios de Cu(I) y los sitios O(1) , sugiere que los átomos de cobre en los planos están débilmente ligados a aquéllos en las cadenas por medio del oxígeno apical. Se ha sugerido que la razón de la distancia tan corta del enlace de Cu(I)-O(4) es una consecuencia de la preferencia del ión Cu por colocarse en los sitios de las cadenas [15].

El contenido de oxígeno en la estructura del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ depende de las condiciones de formación del material [16 – 22]. Una estequiometría de O_7 se

alcanza solamente si la muestra se enfría lentamente en atmósfera de oxígeno. El templado de la muestra desde altas temperaturas, o el enfriado en una atmósfera reductora, da como resultado una estructura deficiente en oxígeno. Como ya se mencionó, si se remueve la suficiente cantidad de oxígeno su estructura sufre una transformación de fase ortorrómbica a tetragonal cuando $\delta \approx 0.5$. Por difracción de neutrones se sabe que el oxígeno que se pierde es el de los sitios O(1) en las cadenas [23], de tal forma que en el material reducido, ($\delta \sim 1$), este sitio queda vacante. Así la coordinación del Cu(I) disminuye, de 4, a 2. Los cambios en las distancias de los enlaces alteran las dimensiones de la celda unitaria, lo cual se ve reflejado en un alargamiento del eje c; dado que el promedio del tamaño de los ejes a y b en la estructura ortorrómbica son parecidos al tamaño del eje a en la estructura tetragonal, el volumen de la celda unitaria del material con O_6 aumenta. Así la distancia de los enlaces Cu(II)-O(4) se alarga mientras que en el enlace Cu(I)-O(4) se acorta, lo cual indica que hay una disminución adicional en el acoplamiento entre los planos de CuO y los sitios de Cu(I) [23].

La T_c del sistema muestra dos regiones más o menos constantes ("mesetas") con el grado de oxigenación, como se muestra en la figura 1-2 [20]. Una alrededor de 90 K para valores de $7-\delta$ comprendidos entre 6.92 y 6.85, y otra alrededor de 60 K cuando $7-\delta$ varía entre 6.66 y 6.45 [16 – 22], seguida de una caída brusca de la superconductividad entre 6.45 y 6.35. Sin embargo, la distinguibilidad de las mesetas y la agudeza de la transición dependen del

proceso de desoxigenación. En particular, la variación abrupta del eje *c*, claramente observada por Cava et al [22], en muestras desoxigenadas por el método de "recolección" (getter) por recocido en Zr, no se observa en muestras templadas desde alta temperatura,

Los parámetros de la red en el sistema ortorrómbico se expanden linealmente hasta una temperatura alrededor de los 500 °C [22, 24]. Esto se ve acompañado de una expansión térmica del eje *c* casi del doble de la que se da en los ejes *a* y *b*. A una temperatura mayor que los 500 °C, el eje *b* se contrae y el eje *a* se expande de manera no lineal. Las temperaturas a las cuales la expansión térmica deja de ser lineal y en las cuales se produce la transición ortorrómbica-tetragonal, dependen de la presión parcial de oxígeno. Estudios de termogravimetría muestran que el material O₇ (i.e. δ~0) pierde oxígeno en el intervalo de temperatura comprendido entre los 350 °C y los 400 °C [10].

La difracción de neutrones *in situ* [24] muestra que, los cambios térmicos observados en los parámetros de la red, se deben al cambio en el contenido de oxígeno y al cambio en el ordenamiento de estos átomos en el plano basal. El oxígeno que se pierde a temperaturas mayores que ≈400 °C proviene del sitio (0, 1/2, 0), que da como resultado una contracción térmica del eje *b* antes de la transición. Parte de este oxígeno se acomoda en el sitio (1/2, 0, 0), que generalmente se encuentra vacío, lo cual hace que la expansión térmica a lo largo del eje *a* se vea fortalecida justo antes de la transición. Se suele definir un parámetro de orden como el número de átomos de oxígeno en la cadena

menos el número de sitios disponibles en ésta. Así, de acuerdo a este parámetro, el arreglo de oxígeno cambia, de estar totalmente ordenado a temperatura ambiente, a estar parcialmente ordenado en la fase ortorrómbica a temperaturas elevadas ($\approx 500^\circ\text{C}$), hasta quedar completamente desordenado en la fase tetragonal a temperaturas mayores [18].

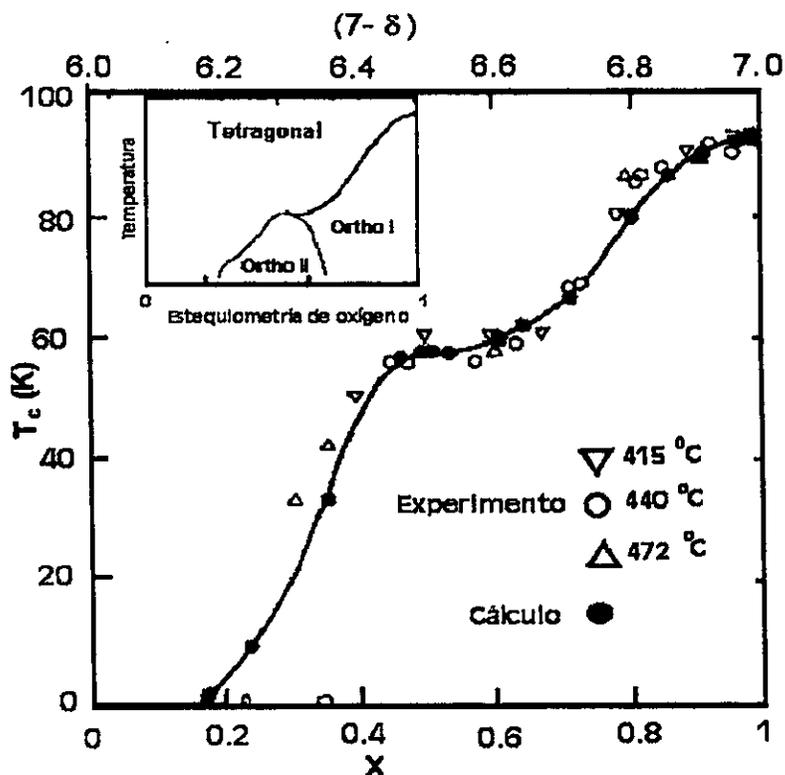


Figura I-2 Variación de la temperatura de transición superconductora, $T_c(x)$, con la estequiometría de oxígeno, x , en la cerámica superconductora $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$. Los símbolos abiertos corresponden a los resultados experimentales de Cava *et al.* [22] y los puntos negros corresponden al cálculo teórico de Poulsen *et al.* [20], de quienes está tomada la figura. La línea sólida que conecta los puntos teóricos son sólo una guía. Este cálculo es una simulación por computadora, el cual se basa en la suposición de que a la transferencia de carga solamente contribuyen dominios de oxígeno ordenados al crear hoyos en los planos superconductores de CuO_2 .

La variación cuasicontinua de las propiedades estructurales y de transporte en las muestras templadas se ha explicado en términos de la distribución azarosa de los átomos de oxígeno debida a la entropía asociada con las altas temperaturas de templado [22]. Más aun, la meseta de T_c claramente observada por Cava et al [16, 22] entre 6.66 y 6.35 se ha asociado con la relativamente estable configuración de las cadenas en las cuales se alternan lugares ocupados y vacíos cuando $7-\delta = 6.5$ (la llamada estructura ortorrómbica II). Se sabe [130] que el sistema $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, forma distintas superestructuras dependiendo del contenido de oxígeno, además de las tres fases termodinámicamente estables ($\delta = 0, 0.5$ y 1) [122], las cuales consisten en distintos arreglos en la región de las cadenas de Cu-O. Reyes - Gasga *et al* [130] han sugerido que probablemente estas fases son metastables, sin embargo, las muestras con un contenido de oxígeno a $\delta > 0.5$ suelen degradarse [116].

Defectos en la estructura.

Casi todos los materiales del tipo del $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (el cual suele mencionarse como sistema 123) muestran defectos. Esto es, en una muestra policristalina no todos los cristales son iguales. Uno de los defectos más comunes es la aparición de maclas (twin boundaries) que surgen durante la preparación del material. Durante el crecimiento del cristal, el borde con mayor contenido de oxígeno de un monocristal se une, en lo que se llama frontera de

la macla, con otro borde semejante de otro monocristal, haciendo que la celda unidad gire casi 90° . Ambas orientaciones comparten el plano $\{110\}$ en la frontera de la macla, donde también se comparten, tanto los iones de oxígeno, como los de cobre de las dos estructuras. La aparición de maclas provoca un aumento en la simetría global de la muestra. En un principio se pensó [10] que las maclas podrían contribuir al mecanismo de la superconductividad, pero esta idea fue desechada al encontrarse que otros sistemas de CuO no presentaban esta característica de maclado, como el sistema de Neodimio – Cerio (NdCe).

Adicionalmente aparecen otro tipo de defectos provocados por fallas de apilamiento, por reacciones del 123 con el medio ambiente, por segregación del Cu o la pérdida de Y o Ba, así como aquellas debidas a tratamientos térmicos, como el templado desde alta temperatura.

Variantes estructurales y sustituciones.

Después del descubrimiento de la superconductividad en el sistema Y-Ba-Cu-O, se iniciaron numerosas investigaciones para explorar la posibilidad de sustituir distintos elementos en la estructura del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Buena parte del entusiasmo inicial por la sustitución de elementos se debió a la posibilidad de aumentar la temperatura de transición superconductora. Con el tiempo, sin embargo, las investigaciones se enfocaron en los efectos en la valencia, estructura y propiedades magnéticas de los materiales provocados por la sustitución de diversos cationes.

Sustitución por tierras raras.

Todos los elementos de la serie de los lantánidos sustituyen completamente al Y en la estructura del Y123 y todos son isomórficos con ésta, excepto el cerio (Ce) y el terbio (Tb). La incapacidad para que se formen las estructuras de Ce y Tb123 se debe a la facilidad con que se forman los iones de Ce^{4+} y Tb^{4+} . De las estructuras isomórficas a la estructura del Y123 que se han sintetizado, sólo el $PrBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ no es superconductor, aunque existen algunos informes de superconductividad en películas delgadas de este material [25].

Para las demás estructuras de $ReBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (con Re = tierra rara), las temperaturas de transición están comprendidas entre 91-95 K y, sorprendentemente, la presencia de iones de tierras raras magnéticas, como el gadolinio (Gd) y el holmio (Ho), tienen poco efecto en la temperatura de transición[26].

Muchos estudios de difracción de rayos-x y neutrones en las estructuras con sustitución de tierras raras, muestran, como se espera, que el volumen de la celda decrece conforme aumenta el número atómico. Esto se debe a la bien conocida variación del radio iónico con la contribución de los electrones f en las tierras raras [27]. Se encuentra que la correlación de la T_c con el volumen de la celda unitaria es pobre, si acaso existe, lo cual muestra que la sustitución por tierras raras tiene poco efecto en la subestructura formada por las cadenas y planos de CuO que rodean a los iones de Ba.

En el sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ la sustitución de Y por lantano (La) no hace que se pierdan las propiedades superconductoras, aún cuando al aumentar la cantidad de La se produce un cambio ortorrómbico-tetragonal [28].

Los resultados que surgen de la sustitución de Y y Ba por tierras raras muestran que no existe una correlación entre la disminución de la T_c con las cadenas de CuO y el orden en el plano basal de la estructura, dado que la T_c varía aún en intervalos de composición donde se ha formado la fase tetragonal y, por tanto, el grado de orden permanece constante. Mediciones sobre las propiedades de transporte en el sistema $\text{La}_{2-x}\text{Cr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ ($x=0 - 0.3$) indican que la T_c depende, principalmente de la concentración de agujeros en la estructura [29]. Al parecer, lo mismo ocurre en los sistemas de tierras raras, en donde se ha sugerido que la concentración de oxígeno permanece constante en la sustitución. Esto se observa, por ejemplo, en la formación de iones de peróxido en el sistema $\text{YBa}_{2-x}\text{La}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$.

Otro resultado importante se encuentra en la sustitución en los sitios de Ba por La, de Y por calcio (Ca), y recocido a diferentes presiones de oxígeno, en donde se varía la valencia efectiva del cobre y el contenido de oxígeno [30]. Se encuentra que una alta valencia efectiva del cobre en la estructura no basta para producir la superconductividad y que es necesaria una gran concentración de agujeros en los planos de CuO_2 y no tanto en las cadenas.

Sustitución por elementos de transición.

Buena parte del trabajo realizado en la sustitución del cobre, se centra en los elementos de transición en la serie del hierro (Fe) al galio (Ga). Se encuentra que este tipo de sustituciones produce una fuerte disminución de la T_c . Los elementos que tienen mayor impacto en la disminución, son el Fe, el cobalto (Co), el zinc (Zn), y el níquel (Ni) [31]. Con las adiciones de Ni o Zn, la fase totalmente oxigenada permanece ortorrómbica, mientras que con pequeñas adiciones de Fe, Co o Ga se produce una transición a una fase tetragonal. La permanencia de la fase ortorrómbica en la sustitución de Ni o Zn sugiere que éstos entran como iones con una valencia +2, mientras que el Ga, el Co y el Fe sustituyen al cobre con estados de valencia mayor (+3 o +4). Para aumentar su coordinación con átomos de oxígeno, los iones de valencia mayor atraen más oxígeno a la estructura. Así, los átomos de oxígeno en los sitios del plano basal se desordenan, de tal forma, que los iones de mayor valencia sustituyen a los átomos de cobre de las cadenas; es decir, los que ocupan los sitios Cu(I). La variación en la T_c que ocurre en la sustitución de Ni o Zn, no se ve influida por la transición ortorrómbica-tetragonal [32], mientras que para la sustitución por Co y Fe sí [4, 5].

Dada la existencia de dos sitios de Cu en la estructura del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ el análisis de su sustitución es complicada. Mientras que se acepta que el Co y el Fe sustituyen principalmente al Cu en el sitio Cu(I), existe mucha discrepancia

en la distribución en los dos sitios del Cu para la sustitución con Zn y con Ni. Para el Ga, hasta este momento, no hay informes de su localización.

La sustitución por Fe es la más estudiada, dado que espectroscopía Mössbauer sensa las vecindades del núcleo de Fe. A baja concentración y a temperatura ambiente se encuentran dos dobletes cuadripolares en el espectro Mössbauer, uno con un desdoblamiento de 1.05 mm/s y otro de 1.97 mm/s, y corrimientos isoméricos de -0.1 y -0.2 mm/s, respectivamente. Beauminguier et al. [33] compararon espectros de muestras oxigenadas y templadas y encontraron cambios en las intensidades de ambos dobletes. Dado que los sitios Cu(II) no se ven afectados por la oxigenación se concluye que el Fe sustituye al Cu en los sitios Cu(I) en las cadenas. Esto indica que ambos dobletes provienen del Fe en los sitios Cu(I) [4], pero con distinta coordinación de oxígeno. Estudios con difracción de neutrones y rayos-x confirman este hecho [5 – 8].

En la sustitución por Fe o Co, los parámetros **a** y **b** de la red convergen cuando se ha reemplazado entre un 1% y 3% del cobre. Con la sustitución por Ga, esto ocurre más lentamente y la fase tetragonal se forma hasta después de que se sustituye un 10% del Cu. Con la sustitución parcial de Ni, se forma, a bajas concentraciones, una región multifásica. Al aumentar la concentración se forma la fase tetragonal. Con la adición de Zn, los parámetros **a** y **b** primero convergen, y al aumentar la sustitución, la diferencia entre ambos permanece casi constante [8].

La razón por la cual la T_c disminuye dramáticamente con la sustitución de Cu por elementos de transición, no es clara. Si bien el Co y el Fe inducen una transición de fase ortorrómbica a tetragonal, la estructura ortorrómbica permanece con la sustitución de Zn y de Ni, por lo que aparentemente la variación de la T_c no se ve influida por la simetría cristalina promedio. Se ha sugerido también que la presencia de impurezas magnéticas en la red, provoca un rompimiento en los pares de Cooper y, por tanto, disminuye la T_c . Pero el Zn, que no es magnético, disminuye la T_c mucho más que el Fe, Co ó Ni, que son materiales magnéticos. Entonces, no hay evidencia de una relación entre la disminución de la T_c con interacciones magnéticas en este material si, además, se toma en cuenta lo mencionado en la sección anterior con relación a la sustitución de Y por Ga. También se menciona como causa posible, un agrupamiento de defectos en la estructura. Dados los problemas de inhomogeneidad y sensibilidad extrema de la estequiometría del oxígeno, existe poca información experimental sobre defectos locales en la estructura y las energías relativas de enlace, por lo que resulta imposible un análisis cuantitativo [8].

Otra causa posible para la disminución de la T_c , puede ser que la sustitución provoque un cambio en la distribución de los hoyos. Ya que los portadores de carga son hoyos, resulta razonable la suposición de que la T_c está relacionada con su concentración en los planos de CuO_2 . Diversos estudios [6 – 8, 34, 35] sugieren que los hoyos están localizados principalmente

en los sitios de O(2) y O(3). Dado que la densidad de estados cerca del nivel de Fermi está muy cerca del nivel de los enlaces de Cu-O, la sustitución de Cu por metales 3d pueden reducir o aumentar el contenido de hoyos. Sin embargo, hasta este momento no están bien caracterizadas las posibles coordinaciones de oxígeno, ni las valencias de dicho elemento, por lo que el mecanismo específico por el cual la T_c decae, en este tipo de sustitución, no está definido.

CAPÍTULO II

VIBRACIONES DE LA RED DEL SISTEMA $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

Análisis de las simetrías.

Como ya he mencionado antes, el sistema ortorrómbico $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ pertenece al grupo D_{2h} , el cual posee un centro de inversión, por lo que los modos ópticos en $k=0$ no pueden ser activos en Raman e IR simultáneamente. Como se puede observar en la figura II-1, los sitios de los átomos O(1), Cu(I) e Y poseen todas las simetrías del grupo. En cambio, los pares de átomos O(2), O(3), O(4), Ba y Cu(II) tienen una simetría menor: la simetría C_{2v} . La tabla de caracteres del grupo D_{2h} aparece en la tabla II-1.

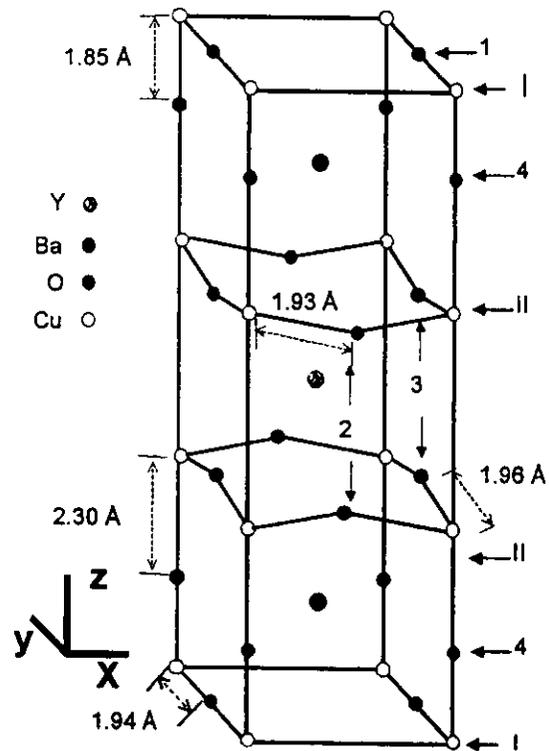


Figura II-1 Estructura del sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

El grupo D_{2h} presenta las siguientes operaciones de simetría:

- Tres ejes de rotación de 180° perpendiculares entre sí, (C_2), que presentan todos los sitios de la celda.
- Tres planos de reflexión (σ) perpendiculares entre sí. Los sitios de los átomos con simetría menor tan sólo presentan dos planos de reflexión.

- Un centro de inversión (i), que presentan los sitios de los átomos O(1), Cu(I) e Y.

D _{2h}	E	C _{2(z)}	C _{2(y)}	C _{2(x)}	I	σ(XY)	σ(XZ)	σ(YZ)
A _g	1	1	1	1	1	1	1	1
B _{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1
B _{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
B _{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1
A _u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1
B _{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1
B _{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1
B _{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1
Γ _{x, y, z}	3	-1	-1	-1	-3	1	1	1

Tabla II-1 Tabla de caracteres del grupo D_{2h} [36].

Para encontrar la representación irreducible de esta estructura, y así conocer los modos Raman e IR activos, utilizamos la siguiente ecuación [36]:

$$a_i = \left(\frac{1}{h}\right) \sum_R (\chi^R \cdot \chi_i^R \cdot C^R) \quad \text{II-1}$$

en donde:

- a_i = El número de veces en que la representación irreducible Γ_i aparece en la representación reducible.
- h = El orden del grupo puntual.
- R = Una operación del grupo.
- χ^R = Caracter de la operación R en la representación reducible Γ_{red}.

- χ_i^R = Caracter de la operación R en la representación irreducible Γ_i
- C^R = El número de miembros en la clase a la cual pertenece R.

De esta forma encontramos que si el orden del grupo es 8 y Γ_i es la representación irreducible a lo largo de los ejes x, y, y z, encontramos que la representación reducible de esta estructura es:

$$\Gamma_{\text{red}} = 5A_g + 5B_{2g} + 5B_{3g} + 7B_{1u} + 7B_{2u} + 7B_{3u}. \quad \text{II-2}$$

De éstos, 15 modos son Raman (gerade) y 21 son IR (ungerade) y su observación en un experimento depende de los aspectos físicos de cada modo. Esto es, por ejemplo, para que un modo vibracional pueda ser observado en un espectro IR, debe ocurrir, no solo que sea permitido por el análisis teórico del grupo puntual, sino también un desplazamiento de carga significativo. Un claro ejemplo de este fenómeno es el caso del modo silente en las perovskitas (IR y Raman prohibidos). Esto se debe a que los iones de oxígeno situados en caras contiguas de la celda unitaria de la perovskita vibran fuera de fase en la dirección z, dando como resultado un momento dipolar neto igual a cero. Algo parecido ocurre en el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, aunque no de manera tan pronunciada, debido a su estructura ortorrómbica [37].

Cuando el sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ pierde el equivalente a un oxígeno ($\delta=1$), las constantes de la red a y b son casi iguales y el sistema se vuelve tetragonal con simetría D_{4h} . En este caso los sitios de los átomos de Y y Cu(I)

tienen todas las simetrías del grupo. Los sitios de los átomos Cu(II), O(4) y Ba tienen simetría C_{4v} , y los sitios de los átomos de oxígeno en los planos de Cu tienen simetría C_{2v} . La tabla de caracteres del grupo D_{4h} aparece en la tabla 2:

D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	I	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_u$	$2\sigma_d$
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
A_{2g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1
B_{1g}	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1
E_g	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1
B_{1u}	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1
B_{2u}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
E_u	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0
$\Gamma_{x,y,z}$	3	1	-1	-1	-1	-3	-1	1	1	1

Tabla II-2 Tabla de caracteres del grupo D_{4h} [36].

El análisis del sistema con distintas estequiometrías de oxígeno es útil porque permite la asignación de los modos vibracionales en el espectro del sistema oxigenado. Realizando las mismas operaciones que en el caso anterior, encontramos que el sistema tiene los siguientes modos:

$$\Gamma_{\text{red}} = 6A_{2u} + 4A_{1g} + B_{1g} + 14E_u + 10E_g + B_{2u} \quad \text{II-3}$$

y quitando los tres modos acústicos (un A_{2u} , un E_u y B_{2u}), tenemos 33 modos ópticos, de los cuales 18 son IR activos y 15 son Raman.

Dadas las simetrías comunes a ambos grupos puntuales se puede encontrar una compatibilidad entre las representaciones de ambos grupos, como se muestra en la siguiente tabla:

D_{2H}	D_{4H}
A_g	A_{1g}
A_u	A_{1u}
B_{1g}	A_{2g}
B_{1u}	A_{2u}
A_g	B_{1g}
A_u	B_{1u}
B_{1g}	B_{2g}
B_{1u}	B_{2u}
$B_{2g} + B_{3g}$	E_g
$B_{2u} + B_{3u}$	E_u

Tabla II-3 Compatibilidad en las representaciones de ambos grupos [37].

Las diferencias más notables entre ambos grupos puntuales, en cuanto a modos vibracionales se refiere, se encuentran en los desplazamientos verticales de los átomos de oxígeno en los planos de CuO_2 . En la fig. II-2a [38] se muestran dos modos propios de un plano rectangular de la red, equivalente a los planos CuO_2 de $YBa_2Cu_3O_7$, con las cuatro esquinas fijas y los sitios a la mitad de los bordes también fijos y en donde los átomos en lados opuestos son iguales. Los dos sitios en bordes adyacentes tienen desplazamientos y energías distintos para la simetría D_{2h} , aunque ambos poseen simetría par A_g . Cuando se incluye el segundo plano, igual a éste, en la celda unitaria (fig. II-2b), cada uno de estos modos genera un modo A_{1g} y un modo B_{1u} . En la simetría D_{4h} , en

donde los cuatro lados del plano tienen el mismo ambiente, las amplitudes de los desplazamientos deben ser iguales, dado que los átomos O(2) y O(3) están relacionados entre sí por la operación de simetría C_4 , *i.e.*, son equivalentes. Los modos A_{1g} (A_{2u}) en fase, y B_{1g} (B_{2u}) fuera de fase, cumplen con el mismo requerimiento. En el sistema aproximadamente tetragonal (fig. II-2c), los modos propios serán similares pero ahora los desplazamientos de los átomos O(2) y O(3), no serán exactamente iguales.

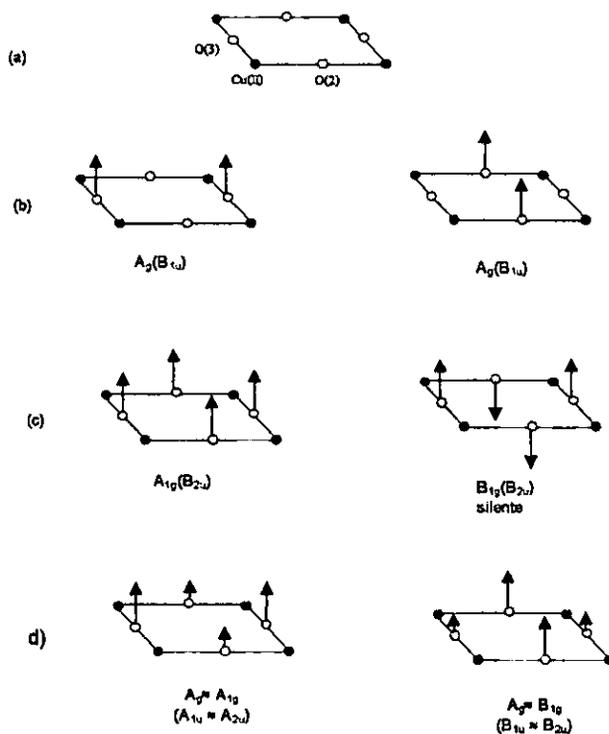


Figura II-2. Esquema de los modos A_g de los sitios de oxígeno en los planos de CuO_2 :

- (a) Esquema del plano de CuO_2 .
- (b) Los dos modos con simetría A_g en el sistema ortorrómbico.
- (c) Los desplazamientos que aquí se muestran son los únicos que tienen la simetría correcta en el sistema tetragonal.
- (d) Los modos son tal como se muestran en el sistema tetragonal.
Los modos IR correspondientes están dados entre paréntesis [38].

Otro caso interesante corresponde al sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$, que es la concentración de oxígeno aproximada para la cual desaparece la superconductividad. Este material corresponde a la valencia formal exacta de Cu^{+2} y O^{-2} , que tiene vacancias ordenadas de oxígeno, de tal forma que una de cada dos cadenas de Cu(I)-O(1) no aparece alternadamente. El grupo espacial es el mismo D_{2h} (ortorrómbico), con los átomos Cu(I) y O(1) con toda las simetrías del grupo, pero ahora el Y tiene simetría C_{2v} . La simetría de los sitios de Ba y O(2) se vuelve C_s , y todos los demás átomos mantienen la simetría C_{2v} y, por lo tanto, mantienen las mismas reglas de selección vibracionales. El sitio del átomo de Y genera entonces el modo A_g (correspondiente al modo B_{1g} prohibido para el material con O_7) y la simetría B_{2g} . Así se encuentra que este sistema tiene 51 modos ópticos posibles, más los correspondientes 3 modos acústicos; en total 54 modos vibracionales que podrían ser observados.

Cálculos teóricos.

Los cálculos de la dinámica de la red para los superconductores de alta T_c se han realizado por dos propósitos fundamentales: Primero, calcular la asignación de bandas en los espectros Raman e IR de estos materiales y segundo, determinar la interacción electrón-fonón y su influencia en el aumento de la temperatura de transición.

Para el primer caso es necesario aproximar la interacción entre los distintos iones de la celda unitaria tomando en consideración las constantes de fuerza más allá de primeros vecinos (tomando en cuenta interacciones

coulombianas, por ejemplo). El principal problema de las aproximaciones de oscilador armónico, realizadas por varios autores [2, 39 - 41], radica en la imposibilidad de establecer una correspondencia directa entre las energías calculadas y las observadas. Si bien la aproximación de oscilador armónico funciona para cristales covalentes, ésta es demasiado simple para las sustancias en consideración, ya que al ignorar la interacción coulombiana se vuelve imposible describir el desdoblamiento longitudinal y transversal de los fonones ópticos.

El tratamiento que ha dado los mejores resultados en la asignación de los modos a las bandas del espectro, es el que se basa en los modelos de "capa cerrada" ("shell-model") [41]. Este modelo semiempírico trata a las deformaciones de la densidad de carga electrónica, inducidas por los desplazamientos de los iones por fuerzas repulsivas de corto alcance, por medio de potenciales del tipo Born-Mayer [2, 40, 42, 43]:

$$V_{ij} = a_{ij} \exp(-b_{ij}r) \quad \text{II-4}$$

Los subíndices i, j corresponden a los distintos sitios del cristal, a_{ij} y b_{ij} son parámetros de ajuste y r es la distancia entre dos sitios del cristal [42, 43].

De estos potenciales se obtienen, de manera natural, las distintas constantes de fuerza para diferentes distancias de un mismo par atómico, reduciendo con ello, el número de parámetros para esta interacción de corto

alcance. Los valores de los parámetros, junto con aquéllos de la interacción Coulombiana (de largo alcance) y los parámetros que describen las propiedades iónicas, se determinan con ajustes a las curvas conocidas de dispersión de fonones de compuestos similares [2, 39]. Este modelo es muy sensible a los parámetros estructurales y al balance de las interacciones de corto y largo alcance, por lo que los parámetros estructurales tienen que ajustarse para obtener estabilidad dinámica y estática en el sistema. En la figura II-3 [44], se muestran los modos propios y sus correspondientes frecuencias vibracionales, de la parte superior de la celda unitaria, del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Las frecuencias vibracionales pueden predecirse a partir de cálculos de la energía total en la aproximación de densidad local. La complejidad computacional es relativamente grande y tan solo se han calculado unos cuantos modos del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ y del La_2CuO_4 [45].

También se han realizado cálculos de la dinámica de la red tomando en cuenta la interacción electrón-fonón. Weber y Matheis [2, 46], usando la teoría de la dinámica de la red de enlace fuerte no ortogonal, concluyeron que se requiere un mecanismo adicional para explicar la alta T_c en el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

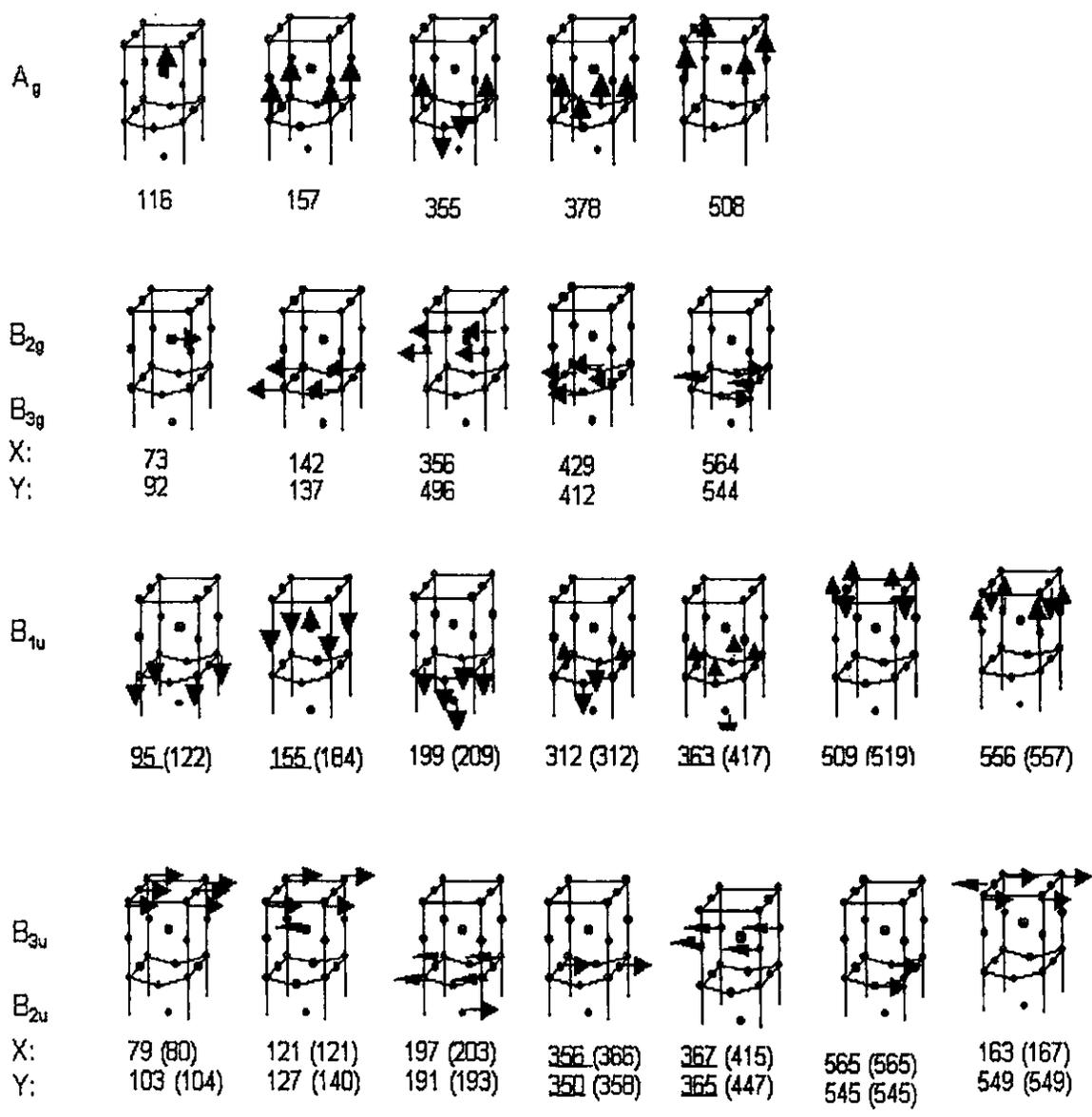


Figura 11-3 Cálculos de los desplazamientos atómicos del $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ y sus correspondientes frecuencias vibracionales teóricas. Los átomos en las figuras muestran la parte superior de la celda unitaria de la figura 2. Los desplazamientos pueden extenderse fácilmente a la parte inferior de acuerdo a la simetría (par o impar con respecto al centro de inversión). Los resultados entre paréntesis están calculados con una pequeña variación en los parámetros [44].

La tabla II-4 muestra los sitios de las distintas especies iónicas, su simetría local y su contribución a la simetría de los modos normales en las fases tetragonal y ortorrómbica. La fase ortorrómbica exhibe 39 modos vibracionales: tres acústicos, 21 activos en IR y 15 activos en Raman. Dado que en la fase tetragonal el sitio O(1) está desocupado, hay un modo silente, tres acústicos, 21 activos en IR y 15 activos Raman. Dentro de estos modos, hay modos E_g y E_u doblemente degenerados que reducen el número de las posibles bandas observables.

D_{2h}^1 (ortorrómbico)				D_{4h}^1 (tetragonal)		
ión	Sitio	simetría del sitio	modos normales	Sitio	simetría del sitio	modos normales
Y	h	D_{2h}	$B_{1u}+B_{2u}+B_{3u}$	D	D_{4h}	$A_{2u}+E_u$
Ba	t	D_{2v}^2	$A_g+B_{1u}+B_{2g}+B_{2u}+B_{3g}+B_{3u}$	H	C_{4v}	$A_{1g}+A_{2u}+E_g+E_u$
Cu(I)	a	D_{2h}	$B_{1u}+B_{2u}+B_{3u}$	A	D_{4h}	$A_{2u}+E_u$
Cu(II)	q	D_{2v}^2	$A_g+B_{1u}+B_{2g}+B_{2u}+B_{3g}+B_{3u}$	G	C_{4v}	$A_{1g}+A_{2u}+E_g+E_u$
O(4)	q	D_{2v}^2	$A_g+B_{1u}+B_{2g}+B_{2u}+B_{3g}+B_{3u}$	G	C_{4v}	$A_{1g}+A_{2u}+E_g+E_u$
O(2)	s	D_{2v}^2	$A_g+B_{1u}+B_{2g}+B_{2u}+B_{3g}+B_{3u}$	I	C_{2v}	$A_{1g}+A_{2u}+B_{1g}+B_{2u}+2E_g+2E_u$
O(3)	r	D_{2v}^2	$A_g+B_{1u}+B_{2g}+B_{2u}+B_{3g}+B_{3u}$	-	-	Incluido en O(2)
O(1)	e	D_{2h}	$B_{1u}+B_{2u}+B_{3u}$	D	-	No ocupado
Modos normales agrupados de acuerdo a su simetría						
			B_{2u}	Silente		
$B_{1u}+B_{2u}+B_{3u}$	Acústico		$A_{2u}+E_u$	Acústico		
$7B_{1u}+7B_{2u}+7B_{3u}$	IR		$5A_{2u}+6E_u$	IR		
$5A_g+5B_g+5B_{3g}$	Raman		$4A_{1g}+B_{1g}+5E_g$	Raman		

Tabla II-4 Simetría de los modos normales del $YBa_2Cu_3O_7$ ortorrómbico e $YBa_2Cu_3O_6$ tetragonal.

Espectro Raman.

Las simetrías locales de sitios aledaños en cristales de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ pueden cambiar debido a desviaciones de la composición ideal, así como a estequiometrías intermedias de oxígeno, de tal forma que las reglas de selección no se cumplen estrictamente. Esto puede dar lugar a bandas prohibidas en los espectros Raman e IR.

El espectro Raman del sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ presenta los siguientes modos vibracionales de la red: ~ 118 , ~ 145 , ~ 335 , ~ 440 y $\sim 500 \text{ cm}^{-1}$ [2, 47, 48]. Variando la estequiometría del oxígeno, así como la sustitución de elementos en la red se pueden, en principio, identificar ciertos modos por el corrimiento de su frecuencia debido al cambio de la masa, con la condición de que las fuerzas en el enlace no cambien. La situación se complica si también cambian las condiciones químicas del enlace, *i.e.* si se sustituyen elementos con valencia distinta. Esto puede modificar tanto la estructura de los compuestos, como las constantes de fuerza efectivas, debido a la anarmonicidad de los potenciales.

Las variaciones en la estequiometría del oxígeno muestran que la banda de $\sim 500 \text{ cm}^{-1}$ decrece y que la razón de las intensidades de esta banda y la de $\sim 340 \text{ cm}^{-1}$ disminuyen con la deficiencia de oxígeno [2, 48]. Algunos autores interpretan [2] el aumento de la intensidad relativa de la banda a $\sim 340 \text{ cm}^{-1}$ en la fase semiconductor (*i.e.* $\delta = 1$) como consecuencia de la disminución del apantallamiento debido a los portadores de carga en los planos de CuO_2 .

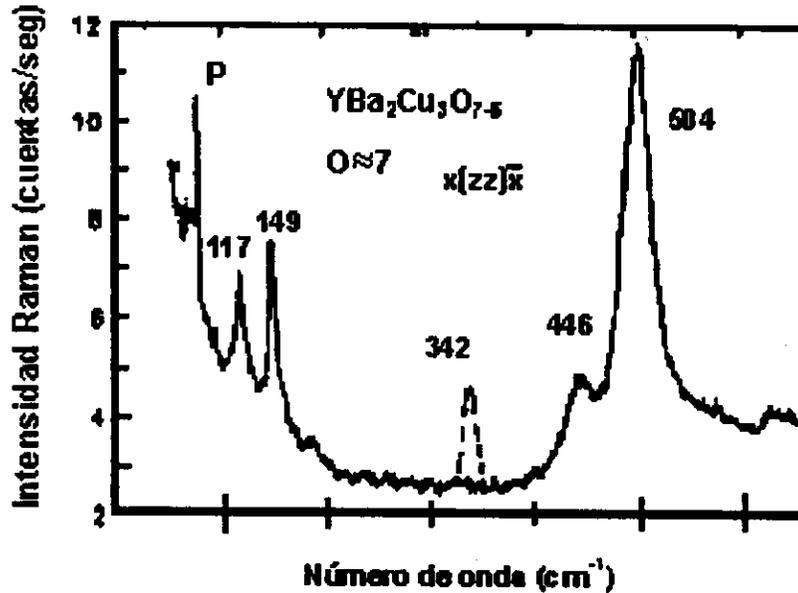


Figura II-4 Espectro Raman de un cristal de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. La oxigenación y T_c se muestran en la figura. La medición es con luz polarizada en la dirección c . Las energías de los modos vibracionales están dadas en cm^{-1} . La "P" señala la línea de plasma del láser [48].

Distintos investigadores [2, 48 - 53] han estudiado la influencia del contenido de oxígeno en el espectro Raman, y sus resultados muestran una dependencia casi lineal de la banda en $\sim 500 \text{ cm}^{-1}$ con la cantidad de oxígeno:

$$\omega(x) = \omega_0 + \omega'x \quad \text{II-5 [2].}$$

donde ω_0 es igual a $312 \pm 60 \text{ cm}^{-1}$ y ω' es igual a $27 \pm 9 \text{ cm}^{-1}$, (x = cantidad de oxígeno, $6 \leq x \leq 7$) [2]. Esta banda está asociada al fonón asociado a la vibración del sitio del oxígeno apical $\text{O}(4)^2$.

² Feile y otros autores llaman a este oxígeno como O_1 .

Existe otra fórmula empírica que relaciona la cantidad de oxígeno, x , en este sistema con esta banda [54]:

$$x = 0.37\omega(x) - 11.555 \quad \text{II-6}$$

El efecto en el espectro Raman de la sustitución de Ba por Sr muestra que la banda de 500 cm^{-1} sufre un corrimiento de 30 cm^{-1} hacia frecuencias mayores [2]. En cambio, la sustitución por Ca muestra un corrimiento de esta banda hacia frecuencias menores y conforme aumenta el grado de la sustitución aparece una banda alrededor de los 600 cm^{-1} [55].

La sustitución de Y por otras tierras raras provoca pequeños cambios en el espectro Raman, dado que el sitio de Y no es Raman-activo, y los corrimientos de frecuencias ocurren vía efectos anarmónicos [54]. En la sustitución por Nd, Eu, Gd, y Sm se observa un corrimiento de la banda en 500 cm^{-1} hacia 510 cm^{-1} [48] y la banda de 338 cm^{-1} se corre a $\sim 340 \text{ cm}^{-1}$ [48]. En la sustitución por Ho la banda de $\sim 400 \text{ cm}^{-1}$ se corre a $\sim 433 \text{ cm}^{-1}$; en la sustitución por Dy, Er y Tm se observa que la banda de 500 cm^{-1} se corre a 512 cm^{-1} y a banda en 340 cm^{-1} se corre a 310 cm^{-1} [55]. Todas las frecuencias de fonones que se observan en los experimentos Raman e IR, aumentan continuamente al aumentar el radio iónico de los materiales que sustituyen al Y, excepto la banda de 340 cm^{-1} , que sufre un ablandamiento (La frecuencia de vibración de este modo disminuye conforme el parámetro que varía (como por ejemplo la temperatura) se acerca al punto crítico) [2]. Debido al exceso de volumen, la sustitución del ion de Y por otro de mayor radio iónico expande la

red menos de lo que se espera. Los enlaces a lo largo de la dirección del eje *c* se acortan, de tal manera que las vibraciones longitudinales tienen un aumento en la frecuencia debido a las anarmonicidades, tal y como ocurre en la banda de 500 cm^{-1} [56]. Lo opuesto puede ocurrir en el caso de los modos transversales, como en el caso de las vibraciones O(2)/O(3) en fase y fuera de fase, en donde se espera que ocurra un ablandamiento (corrimiento hacia bajas frecuencias), debido al aumento en las distancias de vecinos cercanos, como resultado la expansión de la red en los planos de CuO_2 [2, 56].

En contraste con la sustitución de Y o Ba, la sustitución de Cu tiene gran influencia en las propiedades de transporte, al cambiar los estados electrónicos tanto de los planos de CuO_2 como de las cadenas de Cu(I)-O(1). Dado que la vibración a lo largo de la dirección del eje *c* del ión de Cu(II) es observable en Raman, se puede inferir, en principio, la preferencia de la sustitución por alguno de los dos sitios estructurales del Cu. Sin embargo, debido al tamaño relativamente grande de la masa del ion de Cu, su frecuencia de vibración es muy baja y suele ser opacada por la intensidad de la línea de plasma del láser (Ar o Kr) [2]. Por tanto, la sustitución de Cu por Al, V, Sn, y Zn tan solo muestra un ensanchamiento de la banda de 500 cm^{-1} [2] lo cual representa, entonces, la vibración en el eje *c* del O(4) que une los dos sitios de Cu. Este ensanchamiento de banda se ha interpretado como una consecuencia del desorden en los sitios de Cu [2].

La sustitución de Cu por Ni no provoca grandes cambios en el espectro Raman [2], pero en la sustitución por Co se encuentra que la banda de 500 cm^{-1} se corre a frecuencias menores (475 cm^{-1}) [2] y la banda de 150 cm^{-1} casi desaparece. Como los modos a 335 y 440 cm^{-1} que involucran a los planos de CuO_2 no cambian se concluye que la sustitución ocurre en los sitios de Cu(I) [2].

La sustitución por Fe produce efectos muy similares a la sustitución por Co; esto es, la banda de 500 cm^{-1} se corre a frecuencias menores, lo que no ocurre en el caso del Ni [2, 57]. En cambio, la banda de 440 cm^{-1} , que sufre un corrimiento en la sustitución por Ni, no cambia con la sustitución por Co ó Fe, lo que se puede interpretar como que el Fe y el Co sustituyen al Cu en los sitios de Cu(I), mientras que el Ni en los sitios de Cu(II), [57]. Estas conclusiones están de acuerdo con los resultados Mössbauer mencionadas en el primer capítulo.

La sustitución por O^{18} , además de su importancia en la medición del efecto isotópico, permite observar una disminución relativamente grande de la frecuencia en el espectro Raman por efecto de un cambio de masa, lo cual "marca" a los picos del espectro que corresponden a las vibraciones de los átomos de oxígeno. Así se encuentra, [55, 58, 59], que las frecuencias de los picos que sufren corrimiento son 340 , 440 y 500 cm^{-1} .

De todos estos experimentos en muestras policristalinas, queda claro que las bandas de 340 , 440 y 500 cm^{-1} en el espectro Raman exhiben las vibraciones de los átomos de oxígeno, y que las otras dos, en 118 y 150 cm^{-1} ,

corresponden a los modos del Cu y del Ba, respectivamente. Estas bandas pueden asignarse a ciertos modos normales si se conoce su simetría y si se hacen estimaciones de las fuerzas de enlace, pero la evidencia experimental de la simetría de estos modos normales, proviene de la espectroscopía Raman en monocristales con distintas geometría de dispersión. Esto permite conocer las componentes α_{ij} del tensor de polarizabilidad.

En la tabla II-5 aparecen las asignaciones, por distintos autores, de los modos vibracionales que aparecen en el espectro Raman. A diferencia de los autores en la tabla, Cooper atribuye la excitación de 150 cm^{-1} a la vibración del Ba, dado el carácter aislante del enlace con sus vecinos, lo cual resulta en una forma de banda estrecha. Por otra parte, asocia la banda en $\sim 118 \text{ cm}^{-1}$ a la vibración del Cu(II), asignada por otros autores como vibración del Ba, dada la forma de banda característica tipo Fano, que presenta.

Liu [60] y Thomsen [61] dan una asignación distinta a la banda en $\sim 340 \text{ cm}^{-1}$, ya que también aparece en la fase tetragonal (desoxigenada), con una simetría B_{1g} , asociada con un modo transversal antisimétrico de los iones O(2)/O(3) a lo largo del eje c. Como los planos CuO_2 de la fase ortorrómbica casi no se distorsionan, su asignación en el sistema oxigenado puede ser la misma. Burns *et. al.* [62] concluyeron también, de sus experimentos con sustitución de O^{18} en monocristales que, en efecto, la banda corresponde únicamente al movimiento de oxígeno y la asignaron a la vibración antisimétrica

O(2)/O(3). Hadjiev et al. [63] encontraron, además de las otras bandas, un modo a 59 cm^{-1} asignándolo al modo B_{2g}/B_{3g} del Ba.

La aparición de maclas en monocristales impide distinguir entre sí, a los ejes a y b y por lo tanto las componentes α_{xx} y α_{yy} del tensor Raman no pueden determinarse independientemente.

Modo (cm^{-1})	AUTOR			
	Hemley et al., [64]	Krol et al., [65]	Cooper et al., [66]	Kulakovski et al., [67]
~118	-	-	Simetría A_g . Vibración del Cu(II) a lo largo del eje c en los planos CuO_2	(zz) Vibración de los planos de Ba.
~142	α_{xx}	(xx, zz) Modos longitudinales de los planos de Ba	Simetría A_g . Asignado a la vibración del Ba.	(zz) Vibración del ion Cu(II)
~230	-	Modo longitudinal de simetría axial del Cu(II)	-	B_{3g} . Modo transversal del ion O(4) perpendicular a las cadenas O(1)-Cu(II)-O(1)
~340	α_{xy}	(xx) Modo transversal del enlace O(2)/O(3) fuera de fase	Simetría A_g	Modo transversal de los iones O(2), O(3) y O(4)
~440	-	(zz) Modo transversal del enlace O(2)/O(3) en fase.	Simetría A_g	(zz).
~500	α_{zz}	(zz) Modo longitudinal simétrico del oxígeno O(4)	Simetría A_g	(zz)
~585	α_{zz}	Dispersión desordenada debida a la no estequiometría que permite dispersión $q(0)$ que se observa en los experimentos Raman como modos defectuosos locales y/o densidad de estados fonónicos.	-	B_{2g}/B_{3g} Vibración de valencia de los iones O(2)/O(3) a lo largo de la dirección x/y.

Tabla II-5. Modos vibracionales Raman en monocristales y sus asignaciones por distintos autores.

Efectos de la temperatura en el espectro Raman.

Parte del gran interés en la espectroscopía vibracional de los materiales superconductores de alta temperatura de transición consiste en hallar efectos similares entre éstos y los superconductores convencionales, además de dar información de la interacción electrón-fonón y las transiciones de fase estructurales de tales materiales. Esto se debe a que desde el advenimiento de los nuevos superconductores se han discutido numerosos modelos teóricos, aparte de la teoría BCS, para explicar este fenómeno y sus altas temperaturas de transición. Dentro de estas teorías, el modelo de enlaces de valencias resonantes (RVB) de Anderson, [68, 69], el modelo de bolsas de espín de Schrieffer *et. al.*, [70], y el modelo de frustración magnética de A. Aharony *et.al.*, [71], introducen la formación de pares a partir de una correlación fuerte de Mott-Hubard entre los portadores de carga, sin la mediación de las vibraciones de la red. Otros modelos, aparte de las teorías clásicas de acoplamiento fuerte (Weber y Matheis [45, 46]), incluyen a los fonones como mediadores del acoplamiento de electrones, como Chakraverty *et.al.*, [72] y de Jongh [73], quienes discuten la ocurrencia de pares de carga ligados por (bi) polarones que se forman por la interacción electrón-fonón. Cabe señalar que Phillips [74, 75] ha demostrado que puede darse una interacción electrón-fonón aumentada debida a defectos en la red ó a grandes amplitudes vibracionales "congeladas" por el templado.

Si la interacción electrón-fonón tiene un papel importante en el fenómeno de la superconductividad de alta temperatura de transición, su influencia debe mostrarse en la dependencia con la temperatura del espectro vibracional (Raman e IR).

Para superconductores convencionales del tipo A15 se ha observado el ablandamiento de fonones como un precursor de la transición de fase martensítica cerca de la temperatura de transición superconductora [76]. Experimentos de dispersión de neutrones revelan corrimientos de fonones en Nb cuando se enfría la muestra por debajo de T_c , acompañados de cambios característicos en los anchos de banda en el espectro [2]. Experimentos en Raman en estos materiales han observado exitosamente formas de banda asimétricas para algunos fonones, lo cual refleja la fuerte interacción electrón-fonón en estos sistemas[2]. Además se ha observado dispersión Raman electrónica por excitación de cuasipartículas en Nb_3Sn y V_3Si [2].

Al enfriar $YBa_2Cu_3O_{7.8}$ de 300 K a 4 K se observa en el espectro Raman que la banda en 502 cm^{-1} se corre a 506 cm^{-1} [77, 78]. La banda en $\sim 340\text{ cm}^{-1}$ muestra un comportamiento anómalo al sufrir un corrimiento a frecuencias mayores pero, a partir de 100 K, sufre un ablandamiento [2, 66, 77, 78]. Esta banda, asociada a los modos vibracionales de los planos de CuO_2 (al igual que la banda a $\sim 115\text{ cm}^{-1}$, que no muestra este efecto anómalo de ablandamiento), tiene la característica forma asimétrica tipo Fano, que puede indicar una fuerte

interacción electrón-fonón de esta vibración con el continuo electrónico en los planos conductores³.

Espectro Infrarrojo

Las técnicas comúnmente utilizadas para la investigación de los modos vibracionales activos en procesos de absorción de un solo fotón en sólidos, son las espectroscopías de absorción óptica y reflexión (en la región infrarroja del espectro), entre otras (difracción de neutrones y espectroscopía elipsométrica, por ejemplo). Al medir la absorbancia en el intervalo de frecuencias apropiado, se obtiene información sobre la posición de las bandas asociadas con los fonones IR activos, así como de las constantes de fuerza involucradas en los enlaces cristalinos; la región de éstas frecuencias en los sólidos ocurre, generalmente, en el intervalo de 0-1000 cm^{-1} , (que corresponde a longitudes de onda $\lambda \geq 10 \mu\text{m}$) en la región infrarroja de la radiación electromagnética. Dada la conservación del vector de onda en el proceso de absorción, el vector de onda del fonón absorbido debe ser igual al vector de onda de la luz [80]:

$$\kappa = \frac{2\pi(\epsilon)^{1/2}}{\lambda} \quad \text{II-7}$$

donde

³ En el espectro Raman del compuesto no-superconductor $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ no se encuentran ni una forma asimétrica de banda ni el ablandamiento del fonón equivalente a la banda $\sim 340 \text{ cm}^{-1}$ (Thomsen et. al [79]).

$$\varepsilon = \tilde{n}^2$$

II-8

es la función dieléctrica compleja del material; \tilde{n} es el índice de refracción complejo y λ es la longitud de onda de la luz. En el intervalo del lejano infrarrojo (far-IR) los valores típicos de κ son del orden de 10^2 a 10^4 cm^{-1} , usualmente pequeños comparados con el tamaño de la zona de Brillouin en los cristales, dada por

$$\kappa_{\text{BZ}} = \frac{2\pi}{a_0} \quad \text{II-9}$$

(κ_{BZ} es del orden de 10^8 cm^{-1} en el caso de los superconductores de alta T_c , con constantes de la red del orden de $a_0 \sim 10$ Å). Por lo tanto, en procesos de absorción de un solo fotón pueden observarse excitaciones transversales de longitud de onda grande, centradas en la zona. La contribución de los portadores de carga a la función dieléctrica, en los superconductores de alta T_c , no permite una buena medición de la absorbancia. La alta reflectividad por abajo de la frecuencia de plasma (que puede llegar a ser hasta de 10^4 cm^{-1} para los superconductores de cobre) hace que la cantidad de luz transmitida a través de la muestra sea pequeña, a menos que ésta sea muy delgada (unas cuantas décimas de μm). Desgraciadamente no siempre se puede obtener una muestra de alta calidad lo suficientemente delgada para medidas de absorción. Otra posibilidad consiste en comprimir polvo del material, en una matriz transparente al intervalo de frecuencias estudiado (e.g. KBr en la región entre 2-2.5 μm y CsI

en el intervalo 3.5-5 μm). En este caso debe tenerse mucho cuidado con el tamaño de los cristales pulverizados en la matriz. Las propiedades vibracionales de los cristales en polvo pueden cambiar debido a efectos de tamaño. Esta técnica, sin embargo, ha sido utilizada por algunos autores [81, 82]. A la señal pueden contribuir reflexiones múltiples debidas a granos individuales, especialmente en las regiones donde la reflectividad es casi uno. Por lo tanto la mayoría de los experimentos se han realizado utilizando medidas de la reflectancia, ya que sólo se necesita una superficie plana de aproximadamente 1 mm^2 para obtener espectros de la reflectividad confiables, usando espectrómetros de infrarrojo comerciales.

Para obtener información sobre los parámetros de los fonones, se tiene que hacer un análisis del espectro de reflectancia experimental. El análisis de los datos se ha hecho principalmente de dos maneras [83, 84]: Una que consiste en analizar el espectro de la reflectancia mediante una transformación de Kramers-Krönig, con la cual se deducen las distintas excitaciones, a partir de las partes imaginaria y real de la función de respuesta dieléctrica. La otra consiste en modelar una función de respuesta dieléctrica anisotrópica, en la cual se factoriza una función dieléctrica que representa la contribución vibracional y otra basada en el modelo de Drude [83], para la parte electrónica. Luego, la función dieléctrica se promedia sobre la orientación aleatoria de los cristales y se compara con el espectro de reflectividad, ajustándola a los resultados experimentales.

La asignación de los fonones activos en el IR es siempre más difícil que en su contraparte Raman. Esto se debe a que el desplazamiento de un sitio atómico, en un modo de simetría impar, no conserva la posición del centro de masa en la celda unitaria, al contrario de los modos pares. En los eigenvectores de las vibraciones ópticas impares, siempre se manifiesta el movimiento fuera de fase de iones con igual simetría, en posiciones no equivalentes. En ocasiones, tal mezcla no permite una asignación única para un conjunto dado de modos con igual simetría. Por supuesto que la mezcla no afecta el número total de modos en cada simetría y de esta forma suele darse la asignación de los modos refiriéndose al átomo (o átomos) para los cuales ocurre el mayor desplazamiento [85].

Infrarrojo Lejano.

Los fonones mejor definidos en el sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ por distintos investigadores [2] son los que se encuentran en el infrarrojo lejano (FIR) entre 150 cm^{-1} y alrededor de los 600 cm^{-1} . Son cinco las frecuencias reportadas por la mayoría de los grupos, con los valores promedio: 152 ± 3 , 191 ± 8 , 277 ± 7 , 312 ± 6 y $565 \pm 14 \text{ cm}^{-1}$. La alta conductividad eléctrica en los planos de CuO_2 probablemente apantalle los fonones confinados a estos planos y, por lo tanto, el número de vibraciones de la red reportadas es mucho menor que las predichas por las simetrías del grupo puntual. La asignación de los modos vibracionales a estas frecuencias se ha hecho de manera similar que en el caso Raman: la comparación de espectros obtenidos en los que se varía el grado de

oxigenación del sistema y en los que se hacen sustituciones de elementos, aunado a los cálculos numéricos de la dinámica de la red, permiten identificar los modos vibracionales que aparecen en el espectro IR [2, 86]. La detección de cuatro modos de absorción en muestras policristalinas a 436, 488, 579 y 622 cm^{-1} (que no se observan en experimentos por reflectancia especular), indican que las propiedades microscópicas de la superficie son diferentes a las de bulto (bulk) [87, 88]. La comparación con los modos Raman sugiere que los dos modos Raman a 436 y 579 cm^{-1} se encuentran fuertemente acoplados con la transición electrónica subyacente, volviéndose activos en el IR [88].

Al remover oxígenos en el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, se reduce su conductividad y eventualmente disminuye el "apantallamiento" producido por los planos de CuO_2 y se hacen visibles más vibraciones de la red. Aparecen las bandas: 107 \pm 2, 118 \pm 4, 151 \pm 6, 191 \pm 3, 215 \pm 4, 252 \pm 5, 356 \pm 4, 597 \pm 9 y 642 \pm 12 cm^{-1} [2].

En los experimentos realizados en muestras en las cuales se sustituye algún espécimen iónico del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ por otros elementos con distinta masa y radio iónico, se observa un corrimiento de las frecuencias de las vibraciones asociadas al elemento sustituido. El cambio de radio iónico, como en la sustitución de Y por tierras raras, aunque afecta todas las frecuencias de los fonones (dependiendo de la anarmonicidad de los potenciales), deja la estructura del superconductor casi sin cambios y no influye en las propiedades superconductoras (excepto el Ce y el Pr). Cardona et al. [89], Wittlin et al. [90],

Crawford et al. [91], entre otros autores, estudiando la sustitución de Y por Tm, Eu, Ho, Sm, Gd, Dy, y mezclas de Ho-Sm y Sm-Y, ó Pr (por Klamut et al. [92]), encontraron que la vibración de 192 cm^{-1} se corre a frecuencias más bajas, por lo que ésta es asignada a la vibración de Y. Otras vibraciones sufren pequeños corrimientos pero se deben a cambios en las constantes de la red que resultan del cambio de radio iónico.

La sustitución de átomos de oxígeno por el isótopo más pesado ^{18}O , permite identificar, junto con los cálculos de la dinámica de la red [79], a las vibraciones de 276 y 312 cm^{-1} como modos debidos a los átomos O(1), a lo largo de los ejes x y y respectivamente, y a la vibración en 570 cm^{-1} debida al estiramiento del enlace del O(4) hacia las cadenas de Cu-O en la dirección del eje c.

La banda a 151 cm^{-1} , común en los espectros de las muestras oxigenadas y desoxigenadas, se debe al movimiento en fase de Cu(I)-O(4).

Vibración	Asignación
$152 \pm \text{cm}^{-1}$	movimiento en fase de Cu(I)-O(4) paralela al eje c.
$191 \pm \text{cm}^{-1}$	Vibración paralela al eje c del Y.
$277 \pm 7\text{ cm}^{-1}$	Vibración del O(1) a lo largo del eje x.
$312 \pm 6\text{ cm}^{-1}$	Vibración del O(1) a lo largo del eje y.
$564 \pm 14\text{ cm}^{-1}$	Vibración de estiramiento del enlace de O(4) hacia las cadenas de Cu-O

Tabla II-6 Modos vibracionales en el IR lejano y sus asignaciones.

En monocristales sin maclas y utilizando luz polarizada $\vec{E} \parallel c$ aparecen 5 modos con simetría B_{1u} de los 7 esperados por el análisis de grupos para el sistema totalmente oxigenado ($\delta = 7$). Estos son cinco⁴: 153, 194, 283, 314 y 567 cm^{-1} [94].

Además, de acuerdo a los cálculos de la dinámica de la red, la vibración fundamental de mayor frecuencia corresponde a 573 cm^{-1} (con simetría B_{2u} , en la dirección y de los átomos O(1)) [44]. Al reducir el contenido de oxígeno, esto es, para un dopaje intermedio, la estructura fonónica arriba de 550 cm^{-1} se vuelve más complicada [93]. Aunque se observa una resonancia sencilla para el cristal altamente dopado ($\delta \sim 6.9$), con $\omega \sim 567 \text{ cm}^{-1}$, como para el cristal tetragonal ($\delta \sim 6.1$), con $\omega \sim 643 \text{ cm}^{-1}$, no se trata de un endurecimiento (hardening) de la vibración del oxígeno apical; en su lugar ocurre un desdoblamiento debido, al parecer, a las tres clases de sitios de Cu(I) con coordinaciones dos, tres y cuatro de oxígeno. Tal y como se menciona en el capítulo I, cuando se reduce el dopaje, el oxígeno apical O(4) se acerca al cobre Cu(I) de la cadena y aumenta la distancia de los planos de cobre Cu(II).

⁴ ¡Sorprendentemente iguales a luz sin polarizar en muestras cerámicas!... A. P. Livinchuk *et al.* dicen al respecto: "Solamente se observan vibraciones polarizadas en el eje c dada la alta conductividad (valores negativos muy grandes de la parte real de la función dieléctrica) en el plano a-b. Esto hace que la profundidad de penetración de la luz sea extremadamente pequeña en éstas direcciones (fenómeno al cual se le ha llamado, erróneamente, como "apantallamiento"). Esto se ve confirmado por la gran similitud de los espectros de reflectancia en cerámicas con los espectros de luz polarizada en el eje c en monocristales... La supresión de los fonones en el plano con vectores del dipolo paralelos a los planos de CuO_2 es muy pronunciado en el YBCO, dada su alta concentración de portadores y conductividad en el plano".

Con este cambio el oxígeno apical se mueve en un potencial cada vez más determinado por el traslape de las funciones de onda Cu(I) d_{3z^2-1} y O(4) p_z y, por lo tanto, la coordinación del Cu(I) con los átomos de oxígeno se vuelve importante [93]. Para el cristal con un dopaje óptimo ($\delta \sim 0.2$) se observa una estructura con dos picos en el espectro de la conductividad óptica, lo cual indica que esta resonancia de alta frecuencia se compone de dos modos, posiblemente relacionados con la vibración de O(4) - Cu(I), con doble y triple coordinación de oxígeno [93].

Infrarrojo Mediano.

Desde los primeros experimentos de reflectancia en $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, hechos en muestras cerámicas, se encontró que sus propiedades ópticas diferían del comportamiento tipo Drude de un metal, con una fuerte absorción en el infrarrojo mediano y con una contribución pequeña a la intensidad de oscilador (oscillator strength) total del infrarrojo, debida a los portadores de carga libre (responsables de la respuesta óptica descrita en el modelo de Drude) [94].

Reflectancia en el plano a-b.

En la figura II-5 se muestra la reflectancia [95] de una película delgada de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ con una $T_c = 91$ K. Se observa que la reflectancia decae (más no linealmente) al aumentar el número de onda en el intervalo infrarrojo. También aparece un "hombro" alrededor de los 4000 cm^{-1} (0.5 eV) el cual probablemente

se encuentre asociado a las excitaciones en las cadenas orientadas en el eje b. Cuando se aumenta la temperatura (arriba de los 100 K) se observa que la reflectancia es menor respecto a la reflectancia en el experimento a 20 K, excepto a muy bajas y muy altas frecuencias. A 20 K se aprecia un mínimo alrededor de los 800 cm^{-1} , de tal forma que, en esta región la reflectancia es menor por debajo de T_c que el de la reflectancia a 100 K en esta misma región. Una "muesca", alrededor de 500 cm^{-1} ; ha sido discutida por una gran cantidad de autores [96] y es una muestra del comportamiento no-Drude de la reflectancia, dado que un modelo de la reflectancia tipo Drude que ajuste los datos por debajo de los 200 cm^{-1} debe dar como resultado una curvatura considerable de la reflectancia en el intervalo de $400 - 1200 \text{ cm}^{-1}$, en contraste con la caída casi lineal que se observa [96].

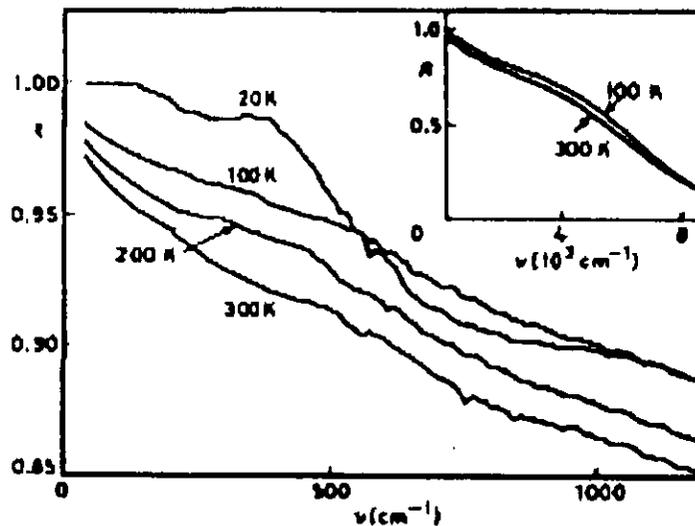


Figura II-5 Reflectancia de una película delgada de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ preparada sobre SrTiO_3 por evaporación por láser. El recuadro muestra la reflectancia hasta 8000 cm^{-1} . Las mediciones se hicieron a una temperatura de 100 K. [96 y referencias citadas ahí].

En estudios de la reflectancia en cristales con maclas y con distintos grados de oxigenación, como los mostrados en la figura II-6 [97], se observa que la reflectancia decae conforme aumenta el número de onda. Aparece una especie de "mínimo de plasmón", alrededor de los $10,000\text{ cm}^{-1}$, en todos los casos. En los espectros de las muestras con menos oxígeno se observa que la reflectancia disminuye en el infrarrojo mediano pero no tiene ningún efecto en la localización de la frecuencia del "mínimo de plasmón", de lo cual se concluye que este mínimo de la reflectancia no puede indentificarse con la frecuencia de plasma del modelo de Drude [98]. A frecuencias menores que 500 cm^{-1} , la reflectancia es alta (arriba del 90%), como es de esperarse de un material conductor. Las tres muestras con una T_c menor muestran un hombro en la reflectancia en el estado normal a 500 cm^{-1} , como se ve en la figura II-6. De hecho, el efecto dominante al reducir el contenido de oxígeno es una reducción sustancial en la reflectancia en el mediano infrarrojo, con efectos más bien modestos en el lejano infrarrojo.

Mediciones con luz polarizada en cristales sin maclas, o en dominios de cristales sin maclas [95, 99] muestran que tanto la reflectancia para **E II a** como para **E II b** son casi iguales a bajas frecuencias, pero la reflectancia en el eje **a** decae y alcanza su "mínimo de plasmón" antes que la reflectancia en el eje **b**. El decaimiento de la reflectancia para **E II a** decae casi linealmente con la frecuencia, mientras que para **E II b** muestra un hombro alrededor de 5000 cm^{-1} (0.6 eV) debido a las excitaciones en las cadenas de CuO ($\text{Cu(I)} - \text{O(1)}$).

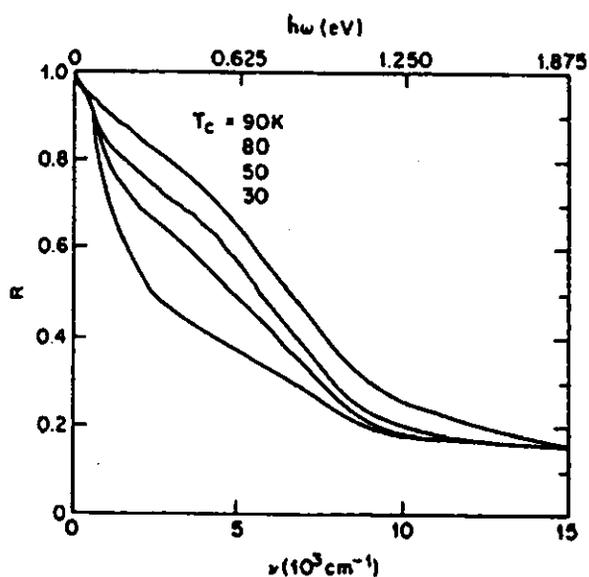


Figura II-6 Reflectancia a $T = 100$ K, de 4 cristales de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ con distintos valores de δ . La muestra con la más alta reflectividad es la que tiene la T_c más alta (90 K). [98 y referencias citadas ahí].

Reflectancia E // c.

Experimentos realizados por Schützman *et al* [100], muestran que la reflectancia con **E // c** decae abruptamente hasta la frecuencia de 2000 cm^{-1} y permanece casi constante, con una reflectividad del 20% hasta el límite de la medición (8000 cm^{-1}). También se observa un corrimiento casi paralelo en la reflectancia, al aumentar la temperatura de la muestra. Aún a 6 K la reflectividad no llega al 100% a bajas frecuencias, lo cual indica una absorción finita.

Conductividad en el plano a-b.

La conductividad óptica se determina a través del análisis de Kramers-Krönig (K-K) de la reflectancia. Las extrapolaciones para completar la integral de Kramers-Kronig son críticas en el estado superconductor. En el estado normal suele hacerse la extrapolación de Hagen-Rubens $R = 1 - A\sqrt{\omega}$, en donde R es la reflectancia, ω es la frecuencia y A es una constante que involucra la conductividad dc (σ_0) en el estado normal⁵.

La conductividad óptica en el plano a-b en películas delgadas, [Kamrás *et al* citado en 101], tiene una fuerte dependencia con la temperatura, a bajas frecuencias, mientras que en el infrarrojo mediano se da un pequeño cambio arriba de los 800 cm^{-1} . Una característica obvia es el mínimo en 430 cm^{-1} , observable claramente por debajo de T_c y que se sigue observando a temperaturas más altas. Es a éste mínimo en la reflectancia al que se identifica como resultado del acoplamiento de los portadores de carga con fonones en el infrarrojo mediano. En monocristales, la conductividad tiene un comportamiento parecido al caso de películas delgadas, excepto que la conductividad óptica es un 20% mayor. A diferencia de lo que ocurre en películas delgadas, Schlesinger *et. al.* [102] no reportan el pequeño cambio a frecuencias mayores de 800 cm^{-1} aunque el espectro de la reflectancia si muestra esta dependencia con la

temperatura, por lo que no queda claro por que no se manifiesta en la conductividad óptica.

La figura II-7 muestra el análisis de K-K de los espectros de la reflectancia de la figura II-5. Al variar el contenido de oxígeno, la conductividad del material aislante muestra picos, debidos a fonones a bajas frecuencias y a una fuerte absorción en el infrarrojo mediano. Al aumentar el contenido de oxígeno esta absorción aumenta y parece correrse a frecuencias menores; también aparece el mínimo a 430 cm^{-1} y a frecuencias menores, la conductividad óptica tiende al valor de la conductividad dc.

El análisis de K-K para la reflectividad con luz polarizada a lo largo de los ejes a y b muestran que la conductividad a lo largo del eje b es mayor que a lo largo del eje a y muestra una fuerte absorción, alrededor de los 2000 cm^{-1} , probablemente debida a las cadenas de Cu-O [103]. En cristales de $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ se encuentra, también, que la reflectancia es mayor a lo largo del eje b que a lo largo del eje a y se observa un hombro en el intervalo de $400 - 2000 \text{ cm}^{-1}$. La conductividad óptica revela fuertes bandas de absorción en el infrarrojo mediano, particularmente a lo largo del eje b, en donde aparece una banda muy intensa en 2200 cm^{-1} . También se observa evidencia de esta fuerte

$$^5 A = \sqrt{\frac{2}{\pi\sigma_0}} = \sqrt{\left(\frac{8}{\omega_p^2\tau}\right)}, \text{ en donde } \omega_p \text{ es la frecuencia de plasma y } 1/\tau \text{ es la razón de relajación. [inf. 109].}$$

absorción en los superconductores de cobre de alta temperatura de transición [103].

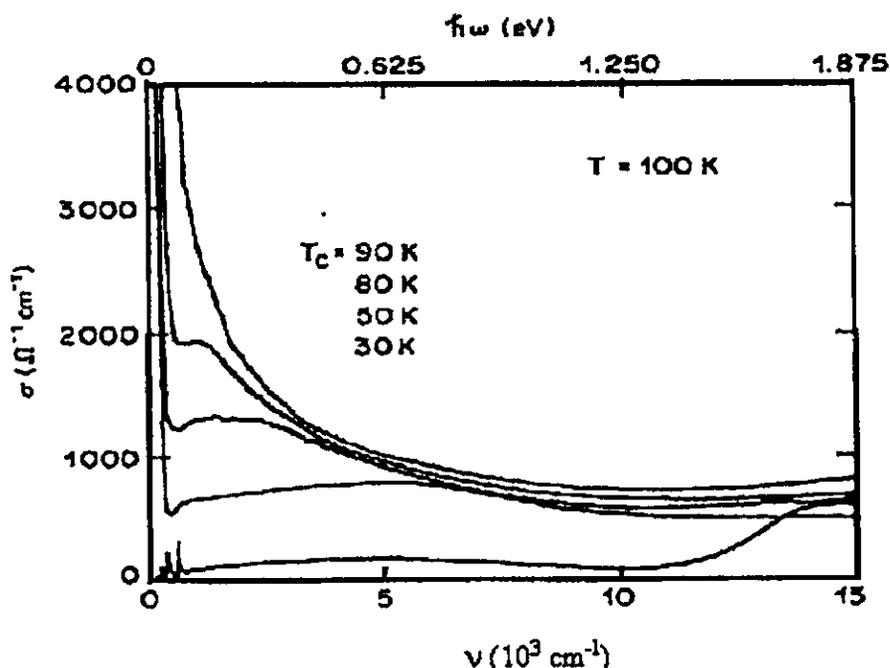


Figura II-7 Conductividad óptica de cinco cristales de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ de 0-15,000 cm^{-1} . Los valores de δ van desde 0.8 para la curva inferior, hasta 0 para la superior. Estas curvas son el análisis de K-K de la figura II-5.

Conductividad a lo largo del eje c.

La conductividad a lo largo del eje **c** depende de la frecuencia como en las otras direcciones. A bajas temperaturas, menores a T_c , aumenta la conductividad en el lejano infrarrojo y decae de manera metálica, conforme aumenta la frecuencia. La contribución más importante al espectro de la conductividad óptica proviene de los fonones en el infrarrojo lejano [104].

Análisis de la conductividad.

La absorción en el mediano infrarrojo se ha explicado de dos maneras, llamadas "de una componente" y "de dos componentes". En la representación de una sola componente, los responsables de la absorción infrarroja son los mismos portadores de carga responsables de la conductividad, tanto en el infrarrojo lejano como de la conductividad dc, y que se convierten en el condensado superconductor por debajo de T_c . La diferencia entre ambas regiones (lejano y mediano infrarrojo) se atribuye a la fuerte dependencia con la frecuencia de la razón de dispersión y a la masa efectiva de los portadores de carga. Los datos en el lejano infrarrojo implican que la razón de dispersión $1/\tau$ a 100 K sea $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$ mientras que en el mediano infrarrojo se requiere que $1/\tau$ sea del orden de 5000 cm^{-1} [105, 106]. Esta representación ha sido propuesta por Anderson [107]. En las ideas del "líquido marginal de Fermi" de Varma *et al.* y la teoría del "líquido anidado de Fermi" de Virosztek y Ruvalds [108, 109] se ha usado la representación de una sola componente de la conductividad óptica.

En la representación de dos componentes, se trata a los superconductores de cobre con dos tipos distintos de portadores de carga: portadores de carga libre, responsables de la conductividad dc, los cuales se condensan para formar el superfluido debajo de T_c , y portadores de carga ligados, los cuales requieren de una energía pequeña ($150 - 300 \text{ cm}^{-1}$) para ser excitados desde sus estados ligados; es decir, existe una especie de brecha

semiconductora. Los portadores de carga libres (de tipo Drude) tienen una razón de dispersión $1/\tau$ independiente de la frecuencia. Se supone que la dependencia lineal con la temperatura de la resistividad, proviene de la dependencia con la temperatura de $1/\tau$, dado que en el modelo de Drude la resistividad depende de esta razón de dispersión, esto es:

$$\rho = \frac{4\pi}{\omega_{pD}^2 \tau} \quad \text{II-10}$$

donde ω_{pD} es la frecuencia de plasma de los portadores de carga. Los portadores de carga ligados se encuentran en una banda ancha, casi independiente de la temperatura, en el infrarrojo mediano. Ambas contribuciones dependen de la existencia de hoyos en los planos de CuO - los cuales no se dan en los compuestos aislantes - pero que tienen una dependencia distinta con la concentración de hoyos y con la temperatura. La componente de los portadores libres se ajusta al modelo de Drude, mientras que la componente del infrarrojo mediano y a mayores energías se ajusta con osciladores de Lorentz. El modelo de función dieléctrica es [110]:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + \frac{4\pi i}{\omega} \sigma_1(\omega) = -\frac{\omega_{pD}^2}{\omega^2 + i\omega/\tau} + \sum_{j=1}^6 \frac{\omega_{pj}^2}{\omega_{ej}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_j} + \epsilon_\infty \quad \text{II-11}$$

en donde ω_{pD} y $1/\tau$ son la frecuencia de plasma y la razón de relajación (o razón de dispersión) de los portadores tipo Drude respectivamente; ω_{ej} es la frecuencia central; ω_{pj} , la constante de fuerza o frecuencia de plasma (la cual

está dada como $\omega_p^2 = \frac{4\pi n e^2}{m^*}$, en donde n es la densidad de portadores de carga y m^* es su masa efectiva); γ_j el ancho de la j -ésima contribución Lorentziana; y ϵ_∞ es el límite a alta frecuencia de $\epsilon(\omega)$. La necesidad de más de un oscilador de Lorentz se debe a la respuesta de la estructura en el infrarrojo mediano. Tanner *et al* [111] argumentan que esta estructura es evidencia de una fuerte interacción con la red, donde intervienen los modos en el plano de CuO_2 , que modulan la respuesta de un solo oscilador. El fonón involucrado es simétrico y normalmente no es activo en el IR. Sin embargo, el cambio en la longitud del enlace por la oscilación provoca una transferencia de carga a lo largo de éste, lo cual rompe la simetría par del modo, permitiendo el acoplamiento con la onda electromagnética. La transferencia de carga crea un mínimo abrupto en el espectro de la conductividad y sugiere la presencia de una transferencia de carga inducida por el fonón asociado con el modo de estiramiento en el plano de CuO_2 . La ventaja de esta representación, sobre el modelo de una sola componente, radica en el hecho de que la banda en el mediano infrarrojo no se ve afectada por la transición superconductor, lo cual es difícil de explicar si esta banda se debiera a portadores de carga libres. Entonces existe consenso en que los superconductores de alta T_c muestran un comportamiento no-Drude en la región infrarroja, debido principalmente a:

- La respuesta óptica del plano **a - b** en la región infrarroja no depende de la temperatura. La conductividad dc cambia por un factor de tres

entre 100 y 300 K, mientras que la reflectancia en el IR-mediano casi no sufre cambio alguno. Sin embargo, se espera poder determinar, a partir del modelo de Drude el ancho del borde de plasma a través de la razón de relajación de los portadores de carga. Al aumentar la temperatura debería ocurrir que este ancho se expandiera, cosa que no ocurre.

- Los valores de la razón de dispersión (scattering rate) obtenidos al ajustar los datos con un modelo simple de Drude resultan ser, en algunos casos, hasta de 1 eV (8000 cm^{-1}), lo que implica que el camino libre medio es menor que las constantes de la red.
- La calidad de los ajustes hechos con el modelo de Drude no es buena, ya que éste predice una curvatura considerable de la reflectancia en el IR-mediano, en contraste con la caída casi lineal que se observa.

Sin embargo, existe una clara dependencia con la temperatura de la conductividad óptica en la región del lejano infrarrojo (por arriba de T_c) en concordancia con la conductividad dc, tal y como aparece en el modelo de Drude.

Espectro infrarrojo del sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7-\delta}$.

Dado que se han realizado pocos estudios de la reflectancia del sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7-\delta}$ en el IR medio, existen pocos datos del espectro infrarrojo del mismo. Seider *et al*, [112] midieron la reflectancia en el lejano infrarrojo y encontraron una estructura a la cual identificaron con la brecha de energía superconductor para concentraciones mayores a $x = 0.03$ (figura II-8).

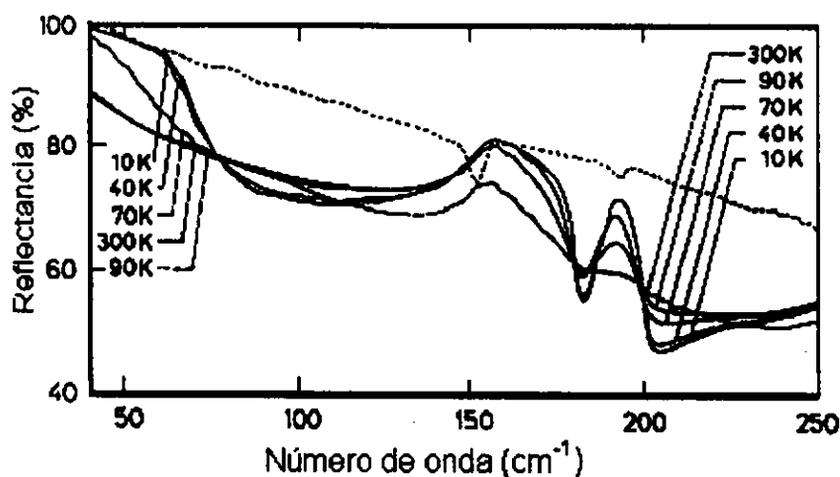


Figura II-8 Líneas sólidas: reflectancia en el lejano infrarrojo del sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7-\delta}$ a la temperatura de 10 K para $x = 2, 3$ y 4%. La curva punteada es del sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$. Las flechas señalan las frecuencias transversales de las bandas asociadas a los fonones activos a 118, 148 y 191 cm^{-1} .

Las bandas a 148 cm^{-1} (movimiento en fase de los Cu(I) - O(3) en la dirección c) y 191 cm^{-1} (movimiento del Y en la dirección del eje c) aparecen como bandas de reststrahlen⁶ [112, 113]. características de un no - metal. Este

⁶ Bandas de absorción negativas.

comportamiento se observa, también, en muestras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ con deficiencia de oxígeno (figura II-8).

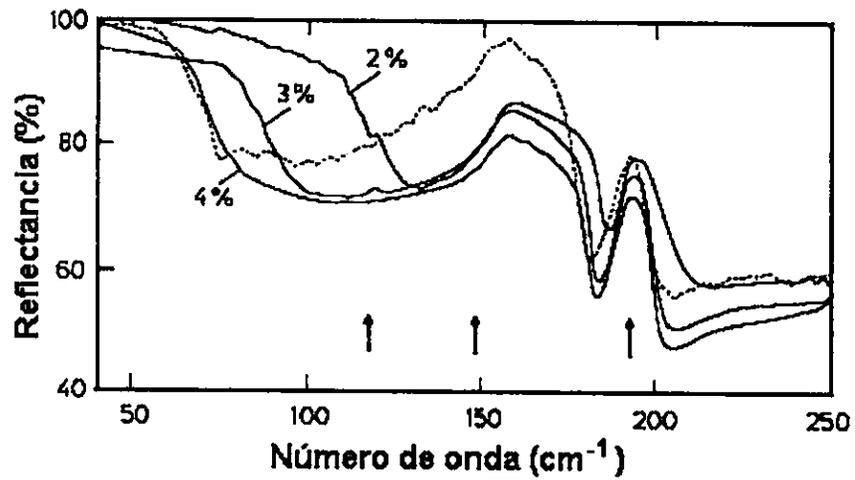


Figura II-9 Espectro en el lejano IR por reflectancia de la muestra cerámica $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7-\delta}$, ($x = 0.12$), a varias temperaturas en el intervalo 300 K – 10 K. La línea punteada muestra una comparación con el espectro de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ a 10 K.

CAPÍTULO III

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ e $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7-\delta}$.

Preparación de las muestras.

Las muestras se prepararon por medio de la reacción de estado sólido [114 y referencias citadas ahí.], utilizando como base Y_2O_3 , BaCO_3 , CuO y Fe_2O_3 (para el material con sustitución parcial de Fe) de alta pureza. Estos materiales se mezclan en las proporciones atómicas deseadas y luego se muelen para lograr una mayor homogeneidad. La mezcla se hace reaccionar calcinándola por un período de tiempo de 24 a 30 hr., a una temperatura de 920 °C, en atmósfera de aire. (Este proceso se repite varias veces). Antes de la

preparación final, la cual consiste en la oxigenación de las muestras, se determina su pureza mediante la obtención de difractogramas de rayos X de las muestras en polvo. Si en éste aparecen fases impuras (como BaCuO, fase verde, etc.) se repite el procedimiento. Las distintas muestras fueron empastilladas y se hicieron reaccionar, a una temperatura de 920 °C, en un flujo constante de oxígeno dentro de la mufla, por un tiempo de doce horas para, posteriormente, enfriar lentamente hasta temperatura ambiente.

De esta forma se obtuvieron las siguientes muestras:

- $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, $\delta \approx$ mínima.
- $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7-\delta}$, $\delta \approx$ mínima, con las siguientes concentraciones de Fe:

$$x = 0.05, 0.075, 0.10, 0.15, \text{ y } 0.2.$$

A partir de la muestra totalmente oxigenada (y sin sustitución de hierro), se hizo el tratamiento para obtener muestras con menor grado de oxigenación. Es bien sabido [95] que el sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ pierde oxígeno a temperaturas mayores de los 500 °C. Así que, a muestras bien oxigenadas, se les llevó a distintas temperaturas (527, 623, 723, 821 y 920 °C) en un flujo constante de gas inerte (argón), para hacer más eficiente la pérdida de oxígeno, un tiempo de 2 horas, para después templarse a temperatura de nitrógeno líquido. Para lograr una muestra con una desoxigenación máxima, se mantuvo a una temperatura de 920 °C durante una semana y a la cual, por simplicidad, se distinguirá de la anterior como 920 (2). También, se hizo otro tratamiento, de oxigenación ([100, 116]), a una de las muestras (sin hierro), en el cual se

mantuvo a una temperatura de 920 °C durante 18 hr., luego, se hizo enfriar lentamente, por un tiempo de 18 hr., hasta la temperatura de 450 °C. Se mantuvo a esa temperatura durante 4 hr., para luego enfriar lentamente a temperatura ambiente.

Caracterización de las muestras.

La caracterización de las muestras, necesaria para determinar la calidad y homogeneidad de las mismas, así como sus propiedades estructurales, se obtuvo con dos series de rayos x de cada una: Una para determinar la calidad y homogeneidad y otra para medir los parámetros de red. También se determinó la temperatura crítica mediante las medidas de la resistencia como función de la temperatura.

Difractogramas de Rayos X.

Los espectros de rayos X se obtuvieron en difractómetros Siemens D500 y D5000 (cuya única diferencia consiste en el hardware) de geometría de Bragg- Brentano. Se usó un voltaje de 30 kV y una corriente de 20 mA. Las medidas para determinar su pureza se hicieron en el intervalo de $20^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$; utilizando la longitud de onda de $\text{CuK}\alpha$, monocromada con un filtro de grafito, con un paso angular de 0.01° , en un tiempo de 3 segundos. Las mediciones de parámetros de red se hicieron en el intervalo de 44° a 48° , con un paso angular de 0.005° , en un tiempo de 5 seg. El cálculo de parámetros de red se hizo mediante un estándar interno (el polvo de la muestra se mezcló con NaCl al

50%) usando los picos con los índices de Miller (006), (020) y (200), para calcular el tamaño de los ejes **c**, **b**, y **a** respectivamente mediante la ecuación:

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

En la figura III-1 aparece el espectro de rayos x de la muestra con máxima oxigenación. Todos los picos se han indexado a la fase ortorrómbica y están señalados en la figura. Tal y como se reporta en la literatura [117, 118, 119], la coincidencia accidental de que $c/3 \approx b$ hace que los picos con índices de Miller (103) y (110), (006) y (020) se traslapen. El hecho de que no aparezcan otros picos indica que la muestra no tiene impurezas. Lo angosto de las líneas es una indicación de la presencia de una sola fase [120].

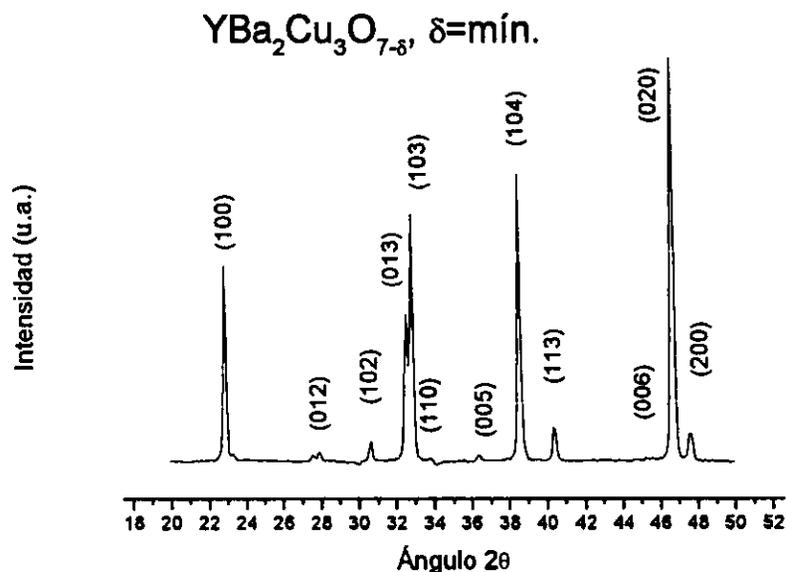


Figura III-1 Espectro de rayos x de la muestra con máxima oxigenación.

En la figura III-2 aparecen los difractogramas de las muestras con tratamiento térmico. Tal y como aparece en la literatura [16] la transición de

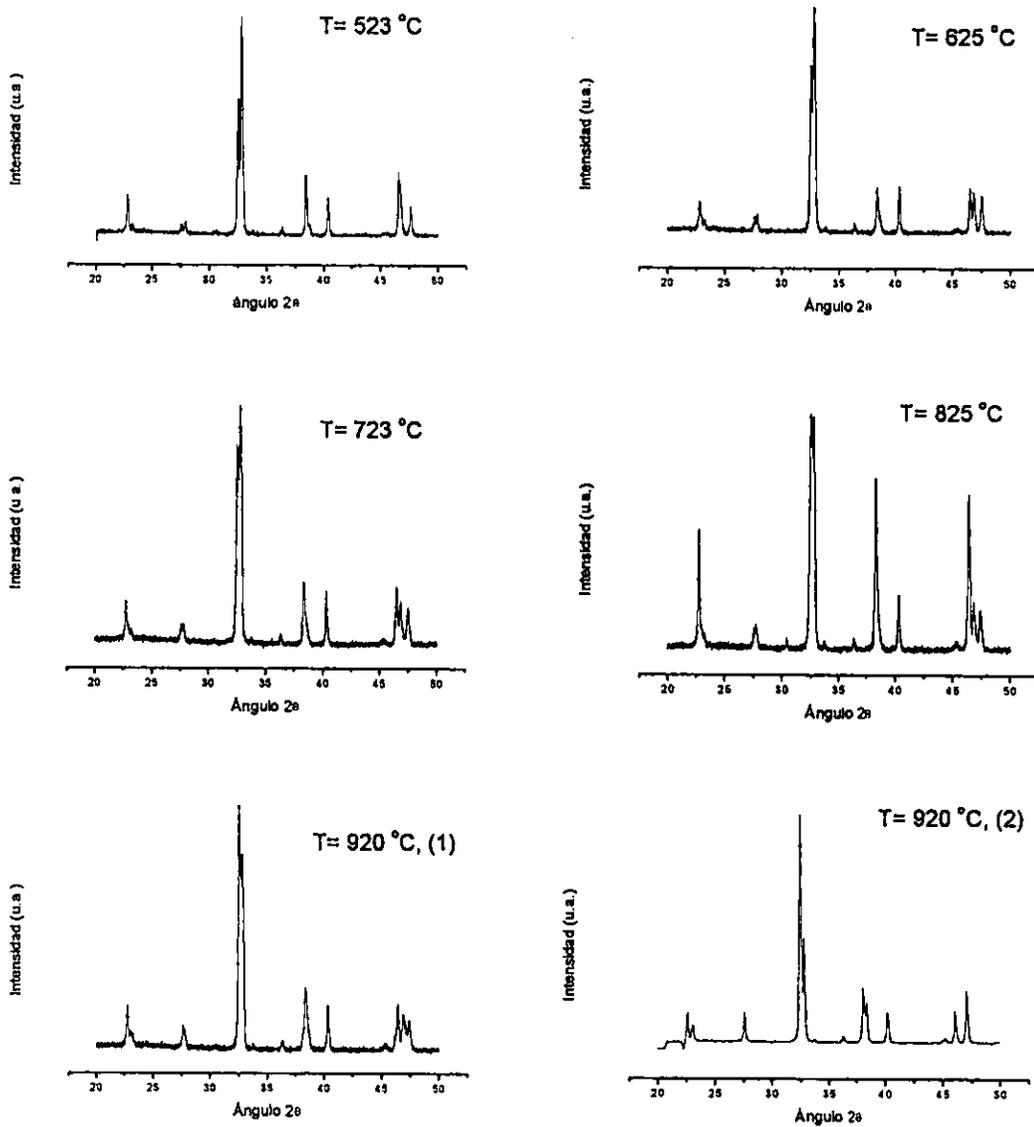


Figura III-2 Espectros de rayos x de las muestras con diferentes tratamientos térmicos.

fase ortorrómbica – tetragonal, puede observarse claramente conforme la intensidad de los picos con índices de Miller (012) y (102), (020) y (200), y (013) y (103) convergen hacia una sola línea cuando la temperatura de templado aumenta. En éstos, es importante observar el cambio en la forma de los picos (013) y (103) - (110): Cuando aumenta la temperatura de templado, la intensidad relativa de ambos picos se invierte. En la estructura ortorrómbica el pico (013) es menos intenso que los picos (103) - (110). Es precisamente en esta dirección, (110), que se forman las maclas en la estructura ortorrómbica. Cuando se da una pérdida de átomos de oxígeno, los picos (013) y (103) convergen en una sola línea, desenmascarando al pico (110). Otra indicación de este cambio de fase se da en la región de los 44° a 48° . El triplete original en la muestra totalmente oxigenada se transforma gradualmente: Las intensidades relativas de los tres picos van cambiando conforme la muestra pierde oxígeno (a partir de los 625°C), hasta convertirse en un doblete en la fase completamente tetragonal. Así, la intensidad de los picos (006), (020) y (200) cambia con la temperatura.

En la figura III-3 aparecen los difractogramas de las muestras con sustitución parcial de hierro. La transición de la fase ortorrómbica – tetragonal, es mucho más brusca que en el caso de la desoxigenación. Para este caso, no es tan claro el triplete en el intervalo de 44° a 48° . Éste aparece en el espectro de las muestras con $x = 0.05$, $x = 0.075$ y $x=0.1$, en la medición de parámetros de red (de nuevo, los picos (006) y (020) aparecen juntos). Para la muestra con

$x = 0.15$ se convierte en un doblete, claramente diferenciado el pico (006) del pico (002) – (020). En este caso, la transición ortorrómbica - tetragonal se ve más claramente en el doblete (013), (103) – (011), que se convierte en un singlete (muy parecido al espectro de la muestra templada a $T = 825\text{ }^{\circ}\text{C}$).

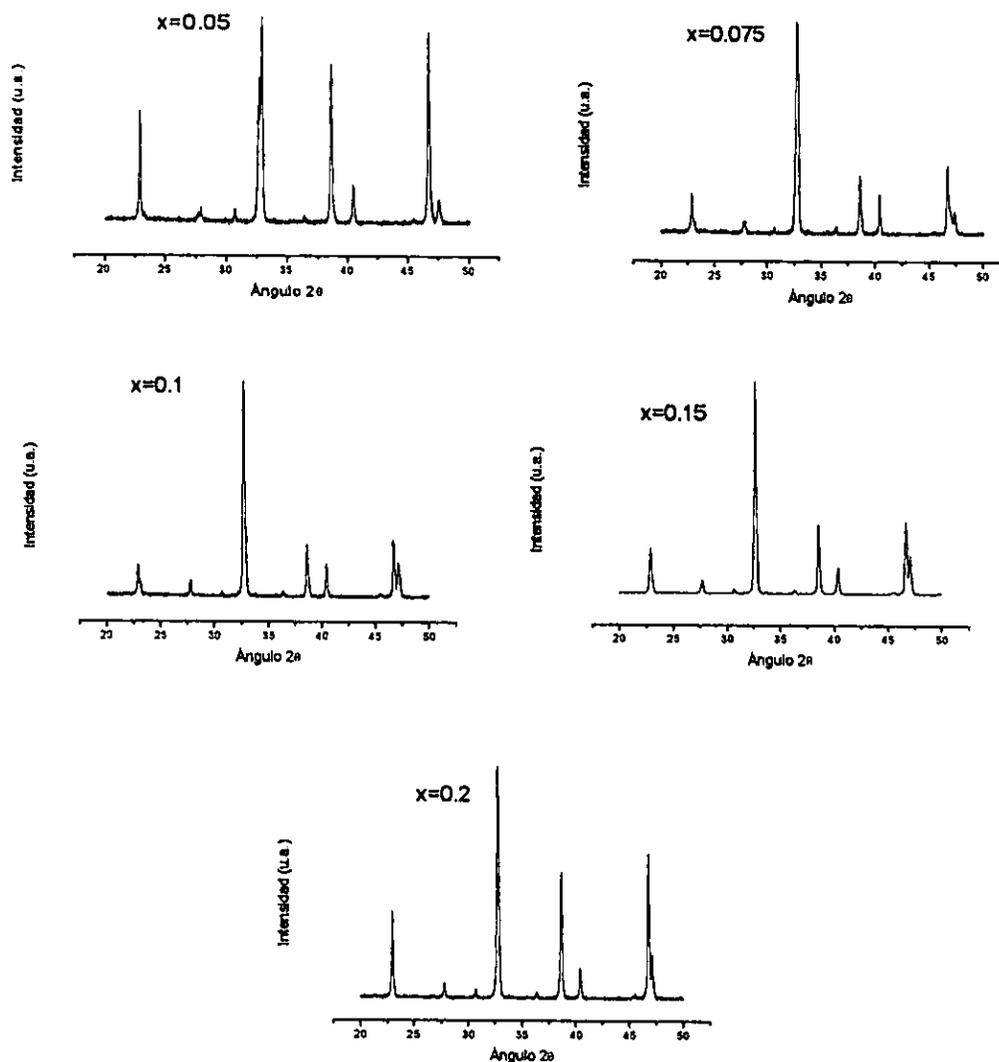


Figura III-3 Difractogramas de las muestras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7-\delta}$.

La medición de parámetros de red nos permite determinar la estructura de cada muestra. En la figura III-4 se muestra la dependencia de los parámetros de red vs. la concentración de hierro. Como se mencionó en el primer capítulo, los parámetros **a** y **b** convergen cuando la concentración de hierro se encuentra entre 0.1 y 0.15. Este comportamiento es similar al reportado por distintos autores [121-124].

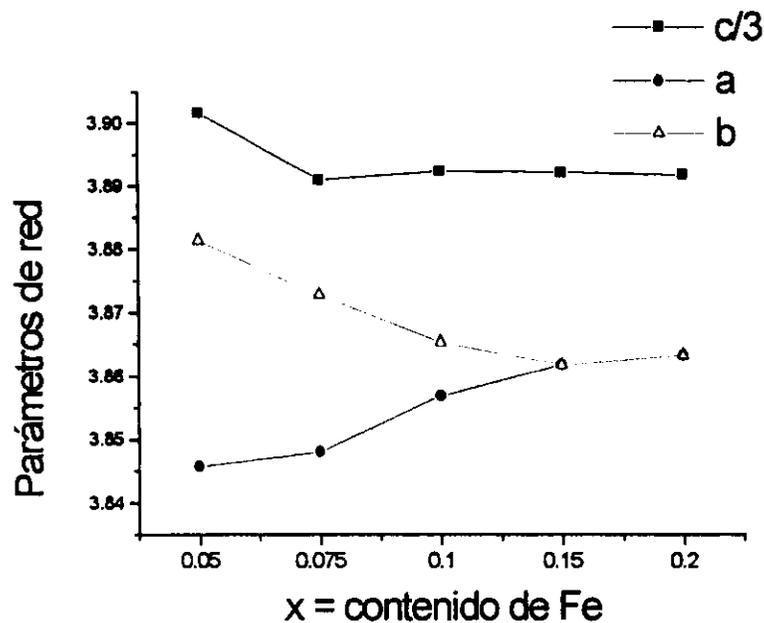


Figura III-4 Parámetros de red **a**, **b** y **c/3** vs. contenido de Fe de las muestras con sustitución parcial de Fe.

Para las muestras con distinto grado de oxigenación, el comportamiento es semejante al de las muestras con hierro. En la figura III-5 se observa que el crecimiento del eje **c** es más pronunciado que en el caso anterior. Al comparar estos resultados con los reportados en la literatura [17, 21, 116], se encuentra

que el tiempo en que la muestra se mantiene a la temperatura de templado es importante. Kwok *et al* [149] y Maeno *et al*, [150] encuentran que la transición ortorrómbica - tetragonal ocurre para una temperatura de ≈ 800 °C, si se mantiene esta al menos durante 4 hr. En nuestro caso las muestras se mantuvieron a las distintas temperaturas por 2 hr., salvo en el caso de la muestra de 920 °C, que se mantuvo a esta temperatura por más de una semana.

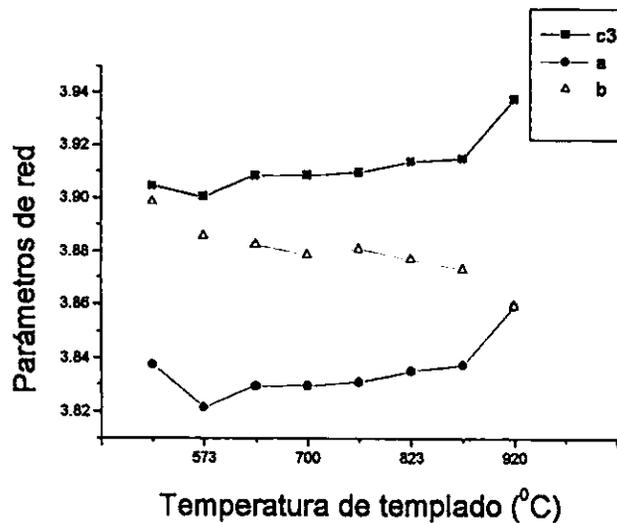


Figura III-5 Variación de los parámetros de red vs., la temperatura desde la cual se templaron las muestras, El tiempo que se mantuvieron las muestras en el horno fue de 2 hs. salvo para la última muestra (templada desde 920 °C) que estuvo más de una semana en el horno. Por simplicidad a esta temperatura se le denomina como "temperatura de templado".

Tal y como se puede apreciar en la figura, la estructura tetragonal se alcanza si la muestra se mantiene por más de una semana a la temperatura de 920 °C.

Medición de Resistencia contra Temperatura.

Una de las principales técnicas empleadas para determinar la T_c de un material, es la medición de la resistencia $R(T)$ en función de la temperatura. La T_c se manifiesta cuando se da una caída brusca a cero de la resistencia. Lo agudo de la transición depende de la calidad de la muestra.

Las medidas de R vs. T se realizaron utilizando la técnica usual de cuatro puntas [151]. En este arreglo se conecta a la superficie de la muestra, usando pintura de plata, cuatro terminales "punteadas" alineadas (figura III-6). En las dos terminales "externas" se conecta una fuente de corriente constante F y entre las dos terminales "internas" se mide la diferencia de potencial que se produce a través de la muestra.

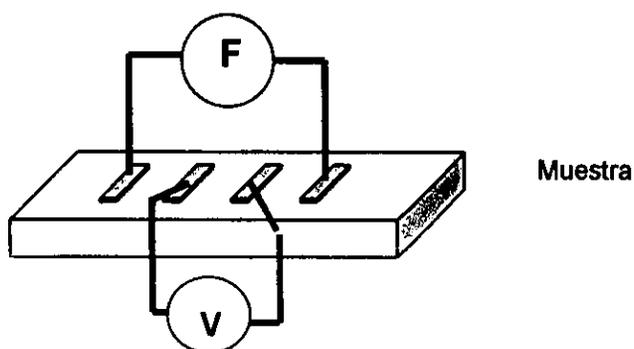


Figura III-6 Técnica de cuatro puntas para medir la resistencia en muestras cerámicas.

Las mediciones se realizaron en un refrigerador de helio de ciclo cerrado, el sistema APD- Cryogenics "Superconductor Characterization Cryostat (SCC)". Este sistema usa gas de He para transferir el calor del compartimiento de la muestra al compartimiento de expansión térmica manteniéndola eléctricamente

aislada. Se utilizó un sensor de arseniuro de galio (AsGa) para medir la temperatura. El intervalo de temperatura es de 12 K hasta 300 K. La corriente utilizada fue de 10 mA. El tamaño de las muestras es similar en todos los casos, pero, dado que es difícil conocer el área de cada muestra, y el tamaño de las puntas (pintura de plata), no se pueden obtener valores confiables de la resistividad.

En la figura III-7 aparecen las mediciones de R vs. T , normalizadas para su presentación, de las muestras superconductoras con variación en el grado de oxigenación. Las temperaturas de transición (T_c) están medidas en el punto de "resistencia cero".

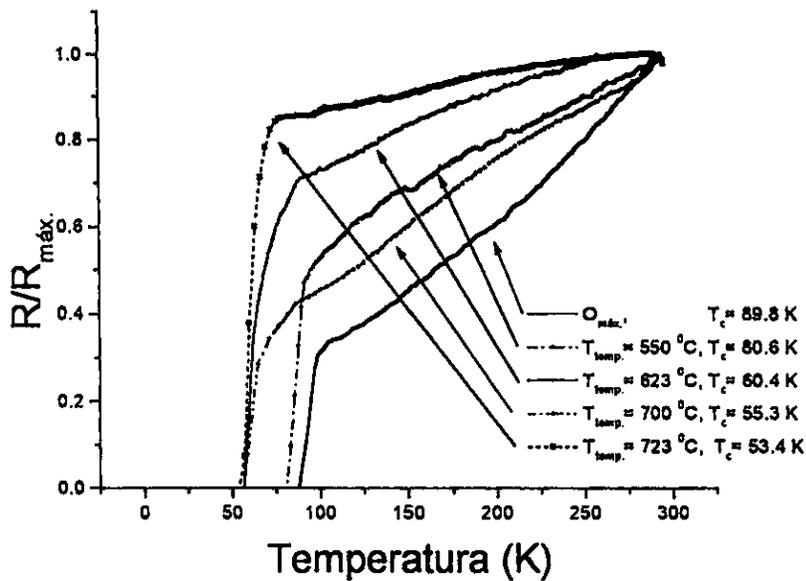


Figura III-7 Gráfica de resistencia contra temperatura de las muestras con distinto grado de oxigenación. Las mediciones de la resistencia están normalizadas para su presentación.

La medición de Resistencia vs. Temperatura, de la muestra templada desde 823 °C aparece en la figura III-8, sin normalizar; aunque presenta la curva característica de comportamiento semiconductor [116], sufre una caída abrupta de la resistencia (a una temperatura de 60 K) al punto de resistencia cero, a una T_c de 33.6 K.

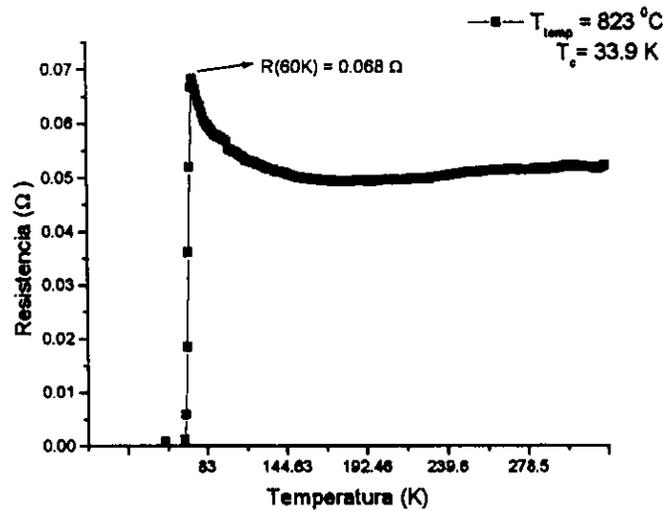


Figura III-8 Medida de resistencia vs. temperatura de la muestra templada desde $T = 823 \text{ }^\circ\text{C}$.

Para la muestra templada desde $T = 920 \text{ }^\circ\text{C}$, la medición de Resistencia vs. Temperatura aparece en la figura III-9, sin normalizar. Tiene un comportamiento semejante que la muestra anterior, sin embargo, no es superconductora en el intervalo de medición, aunque la medición de parámetros de red indican que su estructura es ortorrómbica. La caída abrupta de la resistencia ocurre, también, alrededor de la temperatura de 60 K.

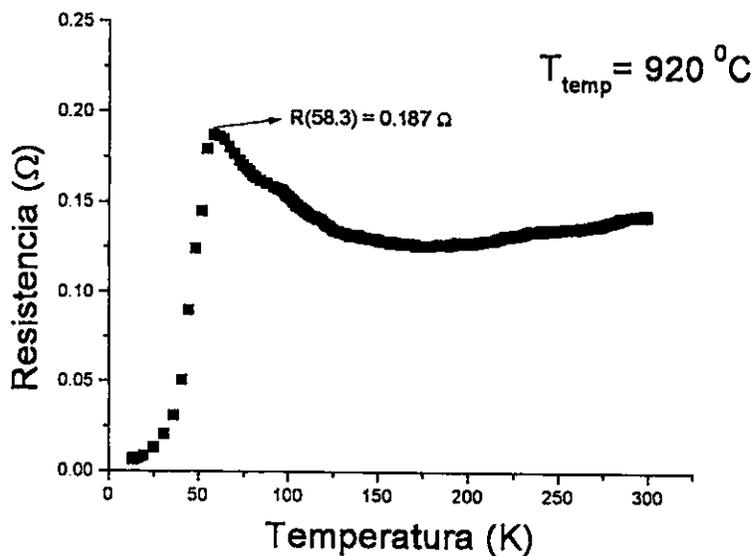


Figura III-9. Medida de resistencia vs. temperatura de la muestra templada desde 920 °C. La muestra es no superconductora en el intervalo de medición (300 – 13 K).

Aunque no se tienen los valores de la resistividad, se puede apreciar que la resistencia de las muestras es mayor conforme aumenta la temperatura desde la cual se temple, (salvo para la muestra con $T_c = 55.3 \text{ K}$, lo cual puede deberse a una variación en las condiciones de la medida). La muestra con la mayor T_c (89.7 K) tiene una resistencia a 250 K de 0.0023 Ω mientras que para la muestra templada desde 823 °C es de 0.068 Ω a 60 K.

En la tabla III-1 se muestran los valores de la resistencia, a 250 K, de estas muestras. El aumento de la resistencia con la temperatura desde la cual se temple es una consecuencia de la reducción de portadores de carga en las muestras, lo cual indica una reducción del contenido de oxígeno en éstas.

ESTE TEXTO NO DEBE
 SER USADO SIN
 LA AUTORIZACIÓN
 DEL AUTOR

Muestra	Resistencia (Ω), a 250 K.
Sin tratamiento, $T_c = 89.7$ K	0.0022
$T_{temp} = 573$ °C, $T_c = 83.2$ K	0.0058
$T_{temp} = 623$ °C, $T_c = 60.6$ K	0.0226
$T_{temp} = 700$ °C, $T_c = 55.3$ K	0.0102
$T_{temp} = 723$ °C, $T_c = 53.4$ K	0.0228
$T_{temp} = 823$ °C, $T_c = 33.9$ K	0.0509
$T_{temp} = 920$ °C, $T_c = \text{---}$	0.1349

Tabla III-1 Valor de la resistencia, a 250 K, de cada una de las muestras.

Las muestras con sustitución parcial de hierro que presentan características superconductoras son las muestras con estructura ortorrómbica, esto es, las muestras con las sustituciones $x = 0.05, 0.075$ y 0.10 , tal y como ha sido reportado en la literatura [31, 21, 121– 123]. En la figura III-10 se puede apreciar que presentan una mayor resistencia a lo largo del intervalo de medición que la muestra sin hierro. La resistencia de la muestra con $x = 0.10$ no tiene una dependencia lineal con la temperatura. Si bien la resistencia disminuye abruptamente alrededor de los 75 K, ésta no alcanza el cero sino hasta los 58.6 K, lo cual sugiere una mezcla de fases [31, 123]. La T_c de estas muestras es similar a los resultados en la literatura [123]. Sin embargo, existe discrepancia entre todos los resultados reportados, sobre todo cuando se

sustituye entre un 1% y un 3%, lo cual se atribuye a las diferencias en el grado de oxigenación.

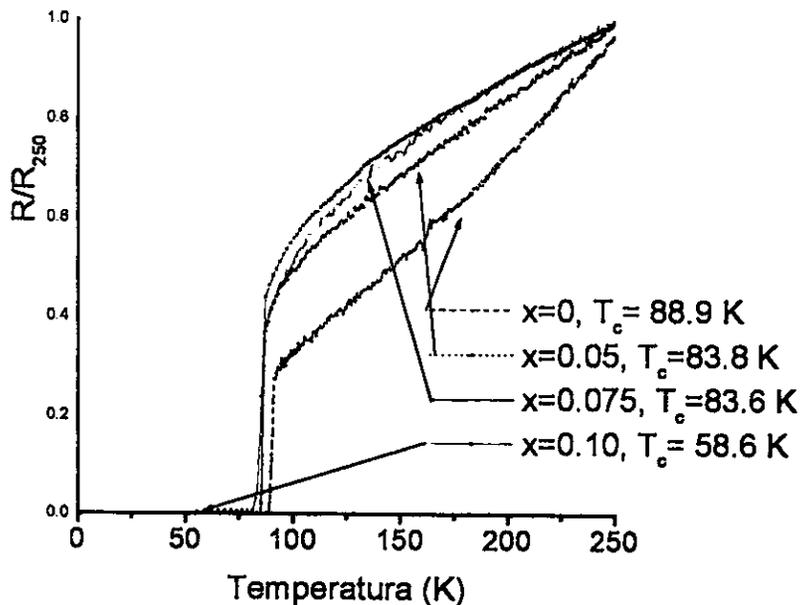


Figura III-10 Medida de resistencia vs. temperatura de las muestras superconductoras con sustitución parcial de hierro.

Para las muestras con un grado mayor de sustitución ($x = 0.15$ y 0.20), el comportamiento deja de ser superconductor. Ambas muestras se encuentran en la fase tetragonal, y tienen un aumento considerable en la resistencia conforme disminuye la temperatura. Como puede apreciarse en la figura III-11, en donde las gráficas aparecen sin normalizar, la muestra con $x = 0.20$ tiene una mucho mayor resistencia que la muestra con $x = 0.15$. Tienen el mismo tipo de

comportamiento semiconductor de las muestras con una baja oxigenación, como aparece en Tarascon *et. al.* [31]. Ambas muestras presentan un comportamiento anómalo (alrededor de 90 K en la muestra con $x = 0.20$ y alrededor de 60 K para la muestra con $x = 0.15$) en donde la resistencia sube abruptamente y luego vuelve a descender. Esto se debe a que las muestras no son homogéneas, y en ellas probablemente coexisten regiones de Y123 superconductoras y regiones tetragonales del sistema con sustitución parcial de Fe.

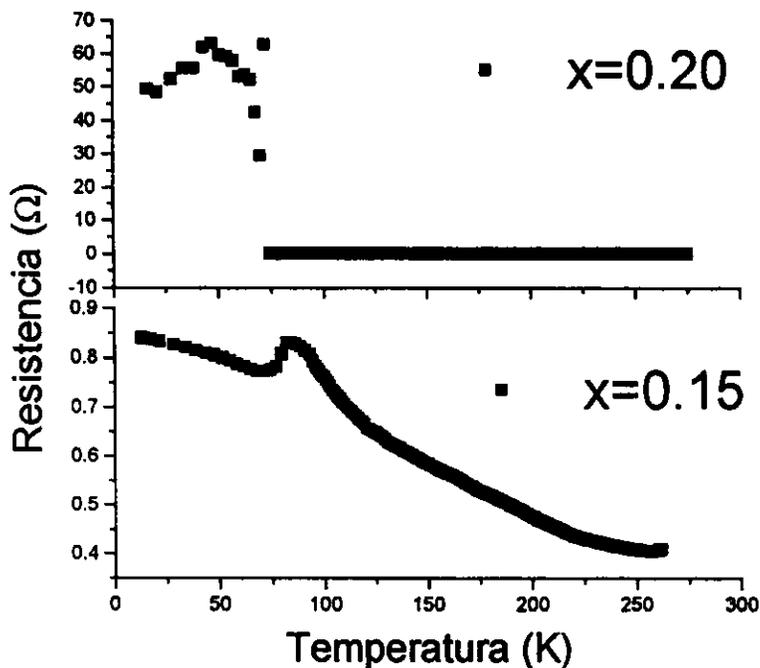


Figura III-11 Medición de resistencia vs. temperatura de las muestras con sustitución parcial de hierro no superconductoras en el intervalo de medición.

Los datos de parámetros de red y temperatura crítica (T_c) para las muestras con sustitución parcial de hierro y para las muestras templadas a distintas temperaturas, aparecen en las tablas III-2 y III-3 respectivamente.

Muestra	a(A)	b(A)	c(A)	$T_c(K)$
x=0.05	3.84582	3.8814	11.70504	85.8
x=0.075	3.83812	3.87284	11.67312	83.6
x=0.10	3.85692	3.86542	11.67732	58.6
x=0.15	3.86188	3.86188	11.67666	0
x=0.20	3.8634	3.8634	11.67558	0

Tabla III-2 Parámetros de red y T_c de las muestras con sustitución parcial de hierro.

Muestra	a (A)	b (A)	c(A)	$T_c(K)$
Omax (b)	3.81832	3.88464	11.68242	89.7
Omax (a)	3.83758	3.89868	11.71368	88.9
Temp=573	3.82168	3.8857	11.70162	83.2
Temp=623	3.82968	3.88252	11.72586	60.6
Temp=700	3.8298	3.87878	11.72628	55.3
Temp=723	3.83116	3.88104	11.7294	53.4
Temp=823	3.83528	3.87722	11.74194	33.9
Temp=900 (1)	3.8375	3.87356	11.7456	NS
Temp=920 (2)	3.85958	3.85958	11.81376	NS

Tabla III-3 Parámetros de red y T_c de las muestras con distinto grado de oxigenación.

Las figuras III-12 y III-13 muestran el comportamiento de la T_c con respecto a la temperatura de desde la cual se templó y el grado de sustitución de Fe respectivamente.

En la figura III-12 se puede apreciar que no hay un cambio lineal de la T_c con la temperatura desde la cual se temple. El descenso en la temperatura de transición es mucho más lento en el intervalo entre 650 °C y 750 °C. Este

comportamiento es similar al reportado por Kwok *et. al.* [116], Jorgensen *et al* [24], Cava *et al* [22], y muestra que, además del cambio de fase ortorrómbico – tetragonal, el mayor desordenamiento de los átomos de oxígeno de la estructura se produce en el intervalo de temperaturas, desde las cuales se temple, comprendido entre los 700 °C y 800 °C.

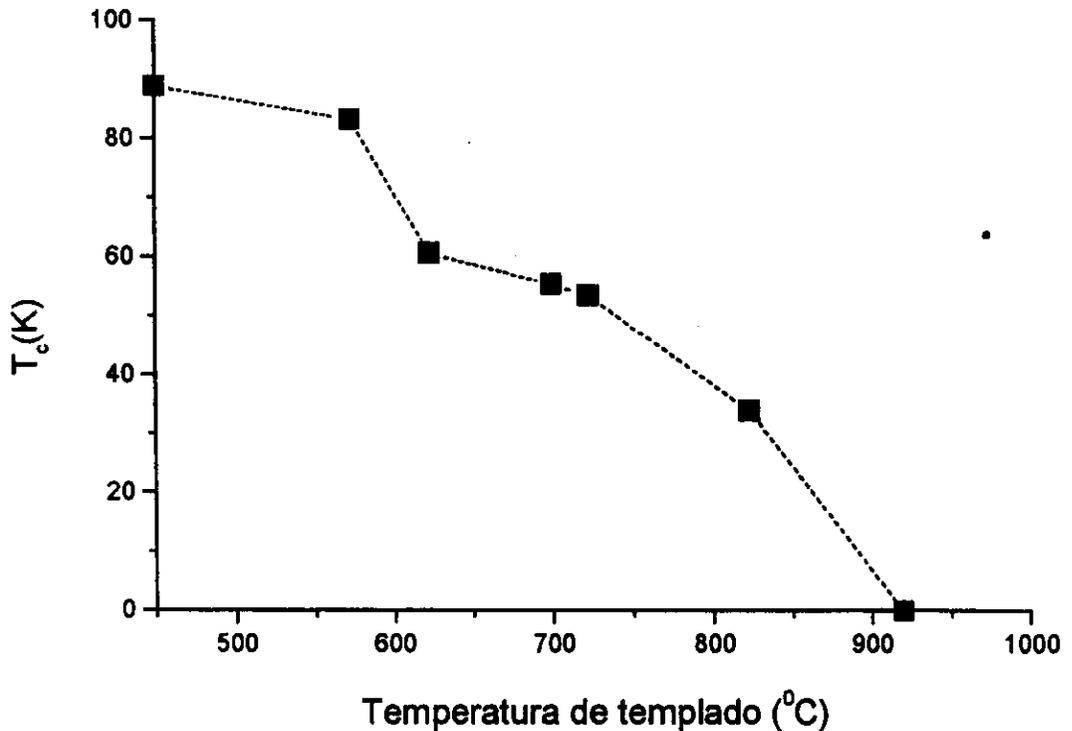


Figura III-12 T_c vs. temperatura desde la cual se temple. Por simplicidad a esta temperatura se le denomina "temperatura de temple".

En la figura III-13 se observa un descenso brusco en la temperatura de transición a partir de una sustitución de $x = 0.075$. El cambio de fase ortorrómbico - tetragonal se da en el intervalo de sustitución de 0.1 a 0.15 acompañado por la caída brusca de T_c . Este comportamiento ha sido reportado por diversos autores [122, 127, 128].

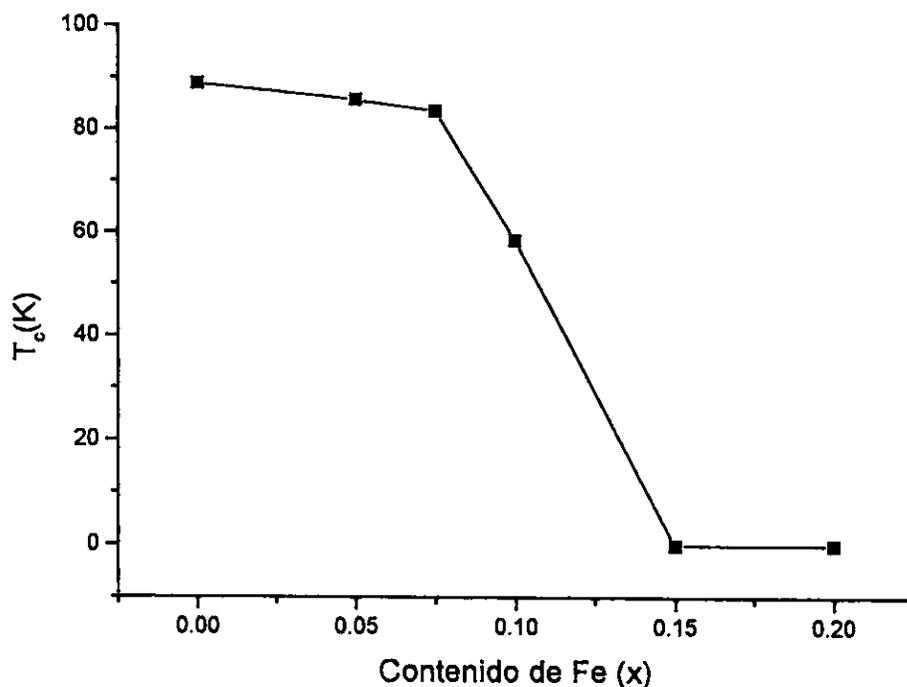


Figura III-13 T_c vs. contenido de Fe, (x), en las muestras con sustitución parcial de hierro.

Discusión.

Muestras con hierro.

De estos resultados se puede concluir que:

- Tanto la temperatura de transición superconductoras como las propiedades estructurales cambian con la sustitución parcial de Fe, (x), en el sistema. De la gráfica de la figura III-4 se observa que el parámetro c de la estructura casi no sufre cambio con la sustitución parcial de hierro, mientras que el parámetro b disminuye y el parámetro a aumenta. Como se mencionó en el capítulo I, el Fe sustituye al Cu con una valencia +3, con lo cual atrae más átomos de oxígeno a la estructura, de tal manera que empieza a darse una ocupación del sitio O(5), a lo largo del eje a, lo cual explica el hecho de que este eje sea el que sufre el mayor cambio con la sustitución (figura III-4). La disminución de la T_c es abrupta para $0.075 \leq x \leq 0.15$, la cual coincide con el intervalo de la transición ortorrómbica – tetragonal, lo cual indica que la densidad de portadores de carga disminuye al aumentar la sustitución, posiblemente como consecuencia del aumento de la coordinación de oxígeno alrededor de los sitios de Fe.

Muestras templadas.

- 1) En estas muestras se observa que el aumento de la temperatura de templado produce una disminución en la temperatura de transición. El aumento gradual del eje *c* en la estructura, mucho más significativo que en el caso de las muestras con sustitución parcial de Fe, indica que los átomos en la estructura están menos ligados en esa dirección. Así mismo, el cambio en los parámetros *a* y *b* es mucho menos pronunciado que en el caso de las muestras con sustitución parcial de Fe. Así, los cambios estructurales y de las propiedades de transporte indican que el tratamiento de templado disminuye el grado de oxigenación de las muestras. Este comportamiento es similar al reportado en la literatura [11 – 24, 116].
2. Tal como se señala en el capítulo I, la entropía asociada con las altas temperaturas de templado produce una distribución azarosa de los átomos de oxígeno en el plano basal.
3. Un factor importante en el proceso de desoxigenación y redistribución de los átomos de oxígeno es el tiempo que permanecen las muestras en la mufla a la temperatura desde la cual se temple. El comportamiento de la temperatura de transición superconductor con la temperatura de templado (figura III-12), primero muestra un descenso brusco, para después permanecer casi constante, a una T_c de ~55 K, en el intervalo de temperaturas de 650 – 750 °C. En comparación, los resultados reportados

por Jorgensen *et al* [24] y Kwok *et al* [116], no muestran tan claramente esta meseta. El comportamiento que se observa en la figura III-12 se parece mucho más a los tratamientos de recocido realizados por Cava *et al* [22], Veal *et al* [19, 129] y R.K. Siddique [16], en los cuales se mantienen las muestras a una temperatura constante y el parámetro que varía es el tiempo de recocido.

4. La comparación de la figura III-12 con la figura I-2 indica que el comportamiento de T_c vs. $T_{temp.}$ es similar al de T_c vs. $7-\delta$ (el grado de oxigenación).

Una manera de determinar el grado de oxigenación de las muestras sometidas al tratamiento de templado, sería a partir de de las medidas de parámetros de red y de T_c y su comparación con lo reportado en la literatura. Sin embargo, tal como se señala en el capítulo I, la existencia de dos mesetas en la dependencia de T_c con el grado de oxigenación hace imposible una determinación precisa de éste último. Sin embargo, por lo señalado en el párrafo anterior, podemos hacer una estimación si se utiliza tanto la variación del parámetro c como de T_c con el grado de oxigenación, y se compara con lo reportado en la literatura [16 – 22, 116, 129]. Utilizando como valor central del grado de oxigenación los valores del comportamiento de T_c vs. $(7-\delta)$. Cuando las muestras no sean superconductoras (en el intervalo de medición) la estimación de $(7-\delta)$ puede hacerse a través de los correspondientes valores

de c. Los resultados de esta estimación aparecen en la tabla III-4 y en la figura III-14.

T_c (K)	C (\square)	$7-\delta$
89.7	11.68242	6.92 ± 0.05
88.9	11.71368	6.85 ± 0.05
83.2	11.70162	6.78 ± 0.05
60.6	11.72586	6.62 ± 0.05
55.3	11.72628	6.47 ± 0.05
53.4	11.7294	6.44 ± 0.05
33.9	11.74194	6.40 ± 0.05
0	11.7456	6.35 ± 0.05
0	11.81376	6.20 ± 0.05

Tabla III-4 Estimación del grado de oxigenación ($7-\delta$) de las muestras con tratamiento de templado.

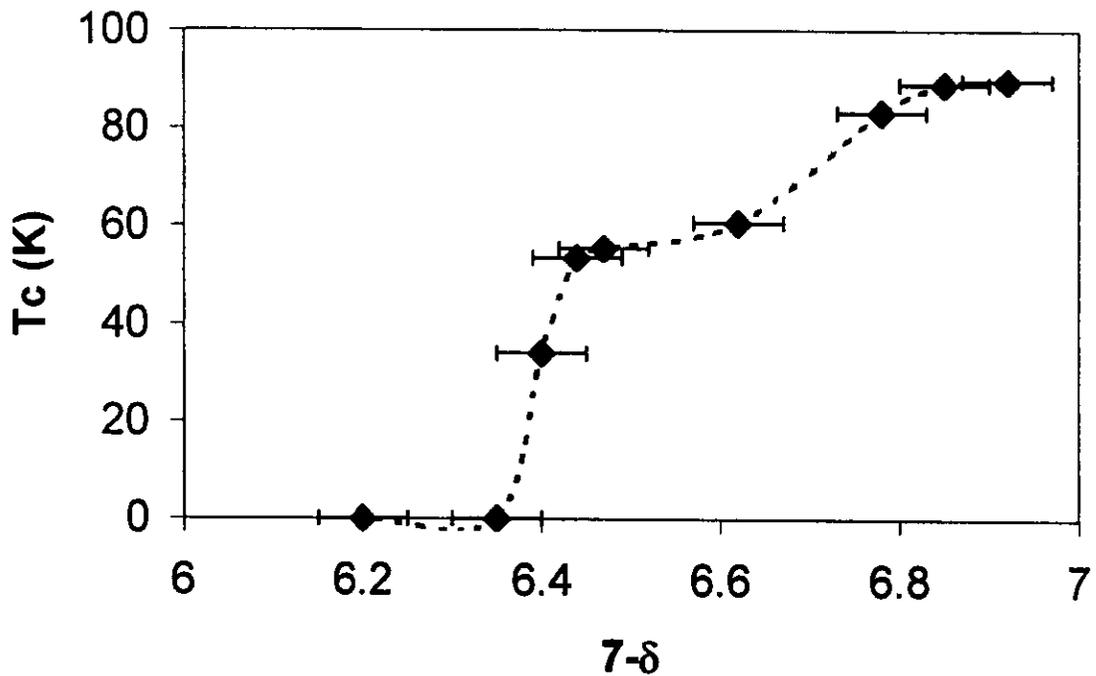


Figura III-14 Variación de la temperatura de transición superconductor (T_c) con la estimación del grado de oxigenación (7-δ).

La gráfica de la figura III-14 nos muestra las dos regiones (mesetas) reportadas en la literatura. Ambas regiones pueden identificarse en la gráfica de T_c vs. T_{temp.} de la figura III-12.

CAPÍTULO IV

MEDICIÓN EN EL INFRARROJO MEDIANO.

Como se mencionó en el capítulo II, las técnicas por transmisión para estudiar las cerámicas superconductoras no son las más adecuadas: Una serie de fenómenos ópticos, como reflexiones múltiples, así como la dificultad que presenta la preparación de las muestras, hace que la obtención del espectro infrarrojo en estos materiales se haga por otras técnicas, particularmente por reflectancia especular. Para la obtención de los espectros en el mediano infrarrojo ($400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$), a temperatura ambiente, se utilizó un espectrómetro de transformada de Fourier (FTIR), Nicolet sistema 800, el cual utiliza una fuente (de) globalar, un divisor de KBr y un detector de DTGS de sustrato sólido con una resolución de 8 cm^{-1} . La técnica utilizada es de reflectancia difusa con

el accesorio de "Mantis Religiosa". La referencia de fondo (background), que es la contribución tanto de la fuente como de la atmósfera en el espectrómetro, se midió con un espejo de plata. El espectro se midió en la superficie de las muestras empastilladas.

Reflectancia Difusa.

La espectroscopía por reflectancia difusa, a diferencia de otras técnicas, no se basa únicamente en la reflexión y la refracción sino adicionalmente en la dispersión. Cuando un haz de radiación infrarroja incide en un material, el haz incidente puede ser reflejado de la superficie del material en un ángulo de reflexión igual al ángulo de incidencia sin penetrar en éste. Esta reflexión de la superficie representa la reflexión especular y está en función del índice de refracción y la absorbancia del material. En segundo lugar, la luz puede sufrir reflexiones múltiples en la superficie del material, sin penetrar en éste. Después de varias reflexiones, el haz resultante emerge de la muestra en cualquier dirección respecto al ángulo del haz incidente. Esta reflexión, llamada "reflectancia especular difusa" (figura IV-1), es función del índice de refracción complejo de la muestra. Una tercera forma de interacción, la reflectancia difusa, resulta de la penetración del haz incidente en la muestra y que es dispersado por ella. La radiación dispersada puede salir con cualquier dirección respecto al ángulo del haz incidente y, como ha viajado dentro de la muestra, contiene

información de sus características de absorbancia. Sin embargo, esta reflexión difusa es indistinguible de la reflexión especular difusa. Para muestras en polvo, y aún más para muestras compactas que exhiban una superficie lisa, es crucial evitar que la radiación especular sea detectada junto con la componente reflejada difusamente. Para lograrlo, en la detección se debe excluir el ángulo sólido para el cual la radiación incidente es especularmente reflejada, usando la radiación normal a la superficie o bien configuraciones fuera del plano. Otra alternativa, es bloquear la radiación reflejada por la superficie mediante un obstáculo (p. ej. una hoja de afeitar) colocado perpendicularmente a la superficie.

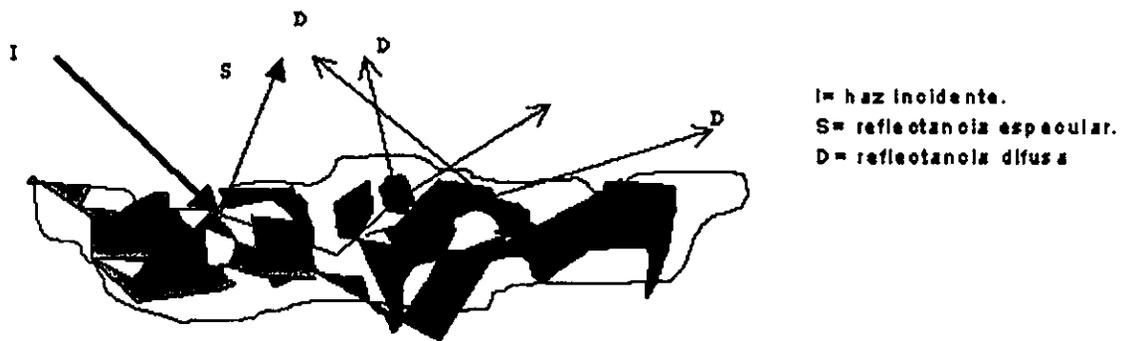


Figura IV-1 Reflexión especular y reflexión difusa.

En una muestra fuertemente dispersora, la radiación se distribuye sobre todo el hemisferio por encima de ésta. Con la misma señal óptica que el espectrómetro ofrece, solamente una pequeña fracción de la radiación dispersada se colecta y por lo tanto las pérdidas son inevitables. El sistema de detección adecuado es la esfera integrada, la cual en su forma ideal, reflejaría cada rayo sin pérdida hasta su llegada al detector. El arreglo que suele utilizarse es el llamado "Mantis Religiosa" (figura IV-2), en el cual un espejo elipsoidal enfoca el haz incidente en un punto de la muestra y otro espejo elipsoidal colecta la radiación dispersada difusamente en otro punto focal. El punto focal de ambos espejos no es el mismo con lo cual se elimina la reflexión especular, no así la reflexión especular difusa [131, 132].

El espectro de reflectancia difusa no consiste en rasgos dispersivos sino en estructuras tipo bandas. Para cambios de poca absorción la sensibilidad de la reflectancia difusa es mayor que en la técnica de transmisión, mientras que las bandas de absorción intensas son menos pronunciadas en la reflectancia difusa, por lo que estos espectros parecen espectros de transmisión con una resolución pobre.

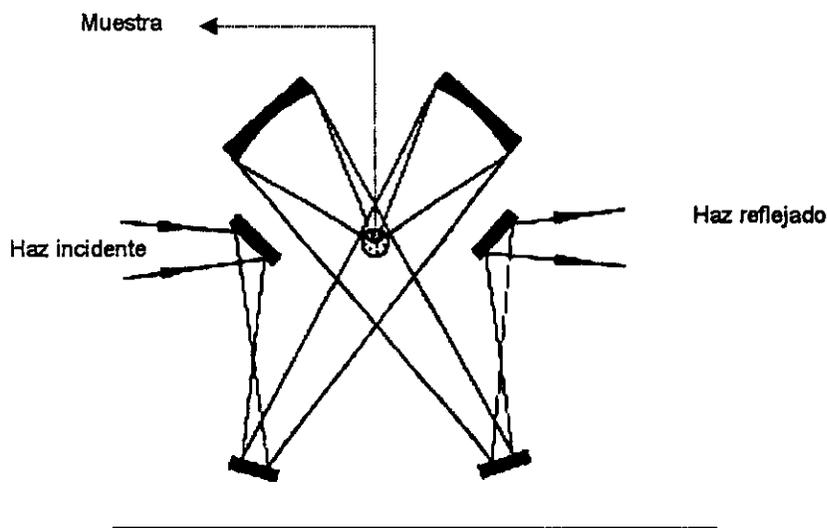


Figura IV-2 Arreglo "Mantis religiosa" para la reflectancia difusa.

Existen varios factores que determinan la forma y las intensidades (absolutas y relativas) de las bandas en la espectroscopía por reflectancia difusa debido a los efectos de reflexión y absorción específicos de cada muestra, tales como:

- El índice de refracción de la muestra.
- El tamaño de las partículas.
- La homogeneidad de la muestra.
- La concentración de la muestra en la matriz.

El índice de refracción de la muestra produce que existan contribuciones de la reflexión especular en el espectro de reflectancia difusa. Para algunas muestras inorgánicas, las contribuciones de las reflexiones especulares pueden ser tan grandes que den como resultado, una inversión completa de las bandas.

Este efecto es conocido como bandas de reststrahlen (del alemán, que significa "radiación residual").

Para espectros cualitativos generalmente no se requiere de una preparación especial de las muestras. Sin embargo, para el análisis cuantitativo la situación es diferente:

La ecuación que describe el fenómeno de la reflectancia difusa fue desarrollada por Kubelka y Munk en 1931 para describir la impresión visual de capas de pintura. El modelo que lleva a esta ecuación se refiere exclusivamente al transporte de energía dentro de la muestra, a lo largo de la coordenada perpendicular a la superficie. La función de Kubelka - Munk que convierte la reflectancia en una representación proporcional a la absorbancia (absorción) es [131, 132]:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{K}{S} \quad \text{IV-1}$$

en donde R es la reflectancia, K especifica la absorción y S es la habilidad dispersora por unidad de longitud de la muestra. Esta ecuación predice una relación lineal entre los datos espectrales y la concentración de la muestra en una matriz no absorbente, como el KBr. Bajo condiciones de un coeficiente de dispersión constante y de una alta dilución de la muestra, las partículas deben triturarse en un polvo uniforme y fino para un análisis cuantitativo, dado que el coeficiente de dispersión está en función del tamaño de éstas. Finalmente, la

ecuación sólo se aplica para muestras con un ancho infinito. En mediciones en la región infrarroja del espectro electromagnético, esta condición se satisface con un ancho de unos cuantos milímetros.

Medición de las muestras.

En las figura IV-3 y IV-4 aparecen los espectros en el infrarrojo mediano (400 - 4000 cm^{-1}) de la referencia de fondo, en unidades de emitancia, (fig. IV-3 a)), de las muestras con máxima oxigenación (fig. IV-3 b) y c)) y con tratamiento térmico (fig. IV-3 d), e) y f), y fig IV-4, h) – j)). En la figura IV-5 se presentan los espectros de las muestras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ con sustitución parcial de hierro (fig IV-5) en el mismo intervalo de medición. En todas ellas se aprecia el efecto de reststrahlen, lo que no permite su conversión a unidades de absorción (Kubelka – Munk, $\log(1/R)$ o $1/R$)⁷. Este mismo efecto impide una buena sustracción de la referencia, con lo cual aparecen las bandas de CO, CO₂, vapor de agua y agua, los cuales se señalan con flechas en las figuras.

⁷ Las medidas de reflectancia difusa suelen presentarse en unidades de $\log[1/R]$, de manera análoga a las unidades de $\log[1/T]$ de la absorbancia en medidas de transmisión. En esta presentación, las bandas aumentan logarítmicamente con los cambios en los valores de la reflectancia. En contraste, las bandas en un espectro en unidades de Kubelka – Munk varían en función del cuadrado de los cambios en los valores de la reflectancia [176].

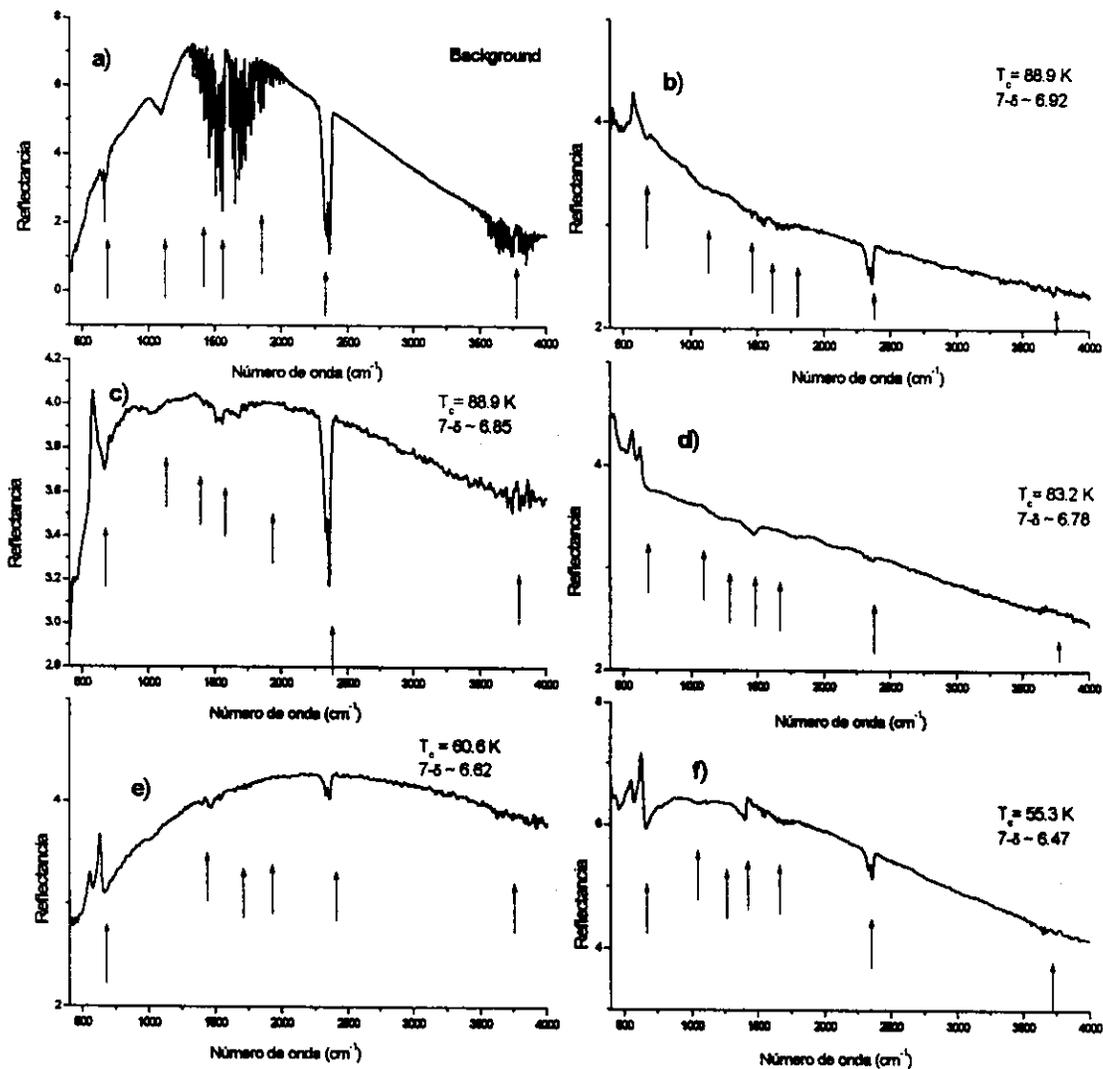


Figura IV-3 Espectros de reflectancia difusa en el infrarrojo mediano de: a) referencia de fondo ("background"); b) y c) muestras con máxima oxigenación; d), e) y f) con tratamiento de desoxigenación.

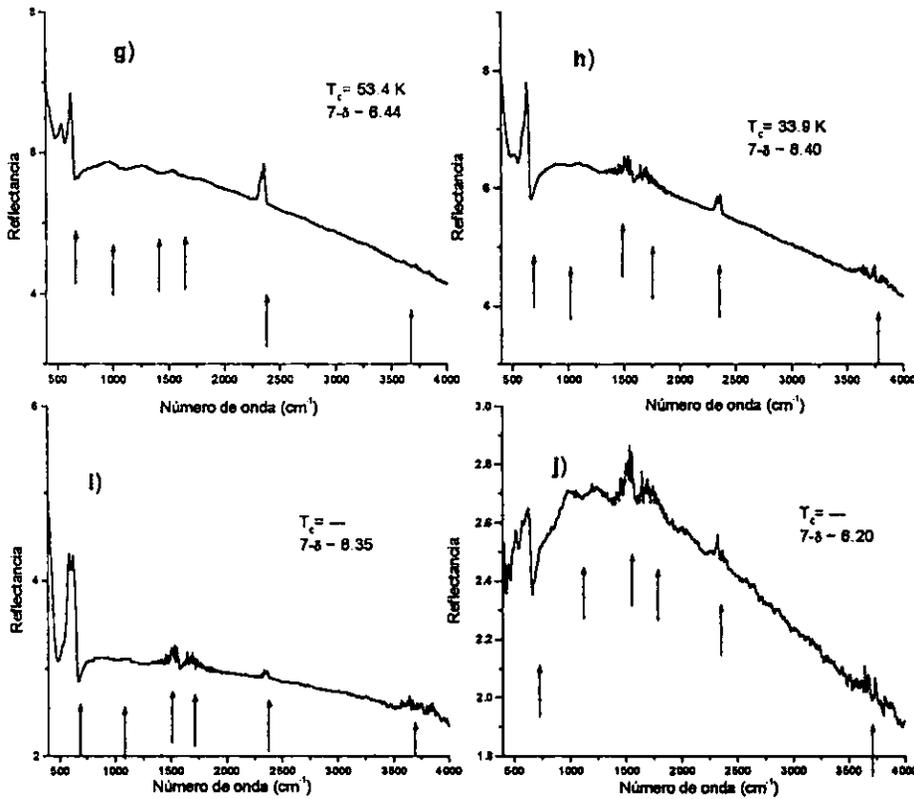


Figura IV-4 Espectros de reflectancia difusa para las muestras con tratamiento de desoxigenación.

Los datos obtenidos sólo dan información de las bandas de absorción (en principio debidas a los modos vibracionales de la red de las muestras); tal como se mencionó en el capítulo II, se requiere de una medición con luz polarizada sobre una región mucho más amplia del espectro electromagnético (sobre todo el lejano IR) en monocristales sin maclas, además de una serie de parámetros (como la resistividad dc y la frecuencia de plasma), para realizar un análisis adecuado de la conductividad óptica a partir de una transformación de Kramers – Kroenig de los datos de la reflectancia.

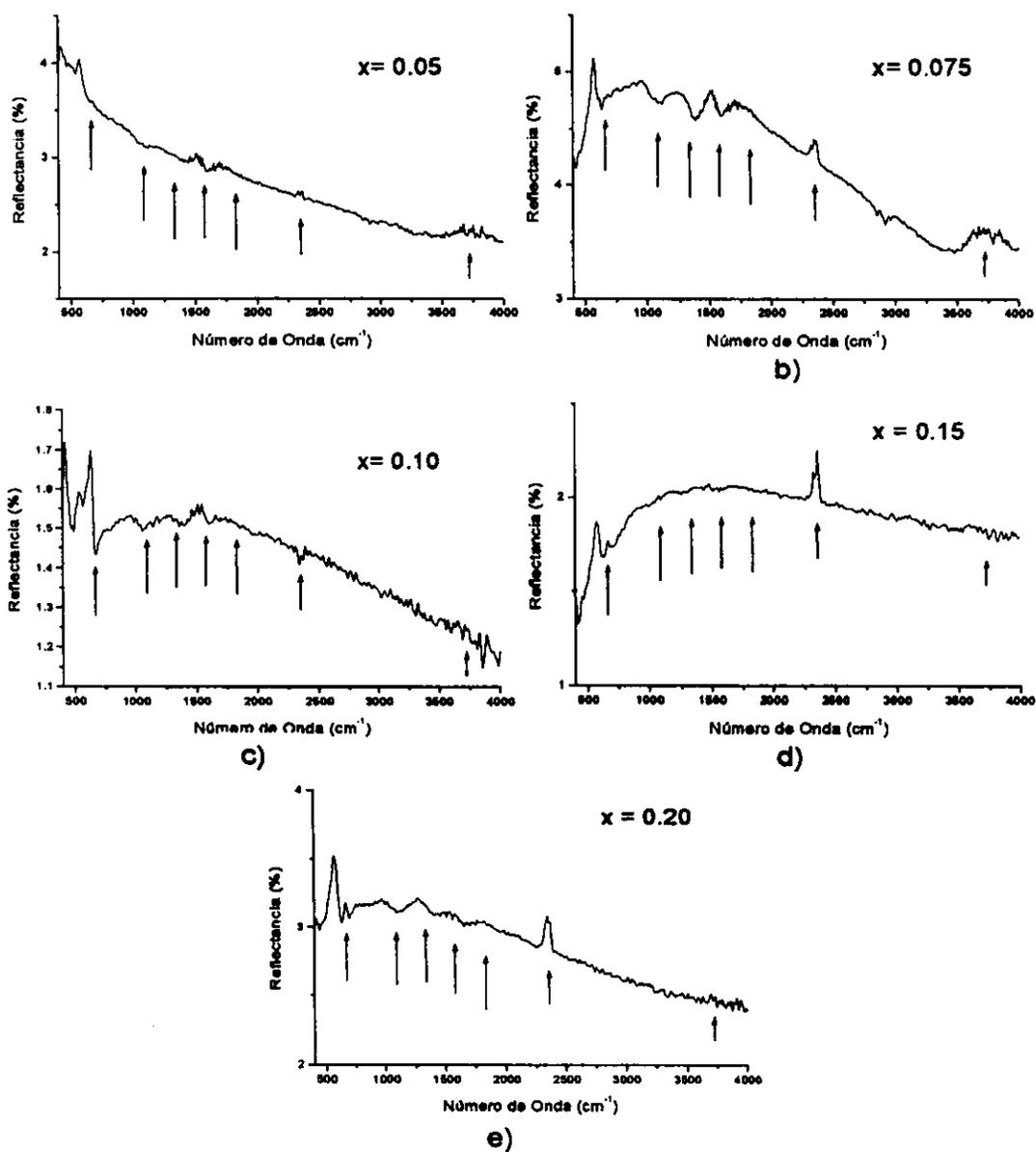


Figura IV-5 Espectros de reflectancia difusa en el infrarrojo mediano de las muestras de YBa₂Cu₃O_{7-x}, con sustitución parcial de hierro (x).

Para poder discriminar los efectos producidos por reflexiones múltiples (especulares difusas y especulares) de las bandas asociadas a los fonones, se hicieron varias mediciones, 10 – 15, de la reflectancia de cada muestra. En cada una de estas medidas se varió la profundidad de penetración del haz de luz variando la altura de la muestra en el compartimiento. De esta forma se encuentra que las bandas asociadas a los fonones aparecen en el intervalo de 400 - 700 cm^{-1} . Las bandas que se señalan en las figuras son aquéllas que aparecen consistentemente en la distintas mediciones de la reflectancia de cada muestra.

En las figuras IV-6 a IV-14 se muestran los espectros de la figura IV-3 y IV-4 en la región de 400 - 1000 cm^{-1} .

En la figura IV-6 se tiene el espectro de la muestra con máxima oxigenación ($T_c = 89.7 \text{ K}$). La banda a 575 cm^{-1} ha sido reportada por varios autores (ver Capítulo II) y está asociada con la vibración de estiramiento en la dirección del eje *c* del oxígeno apical, O(4), y las cadenas de Cu(I)-O(1). La banda en 422 cm^{-1} , podría deberse a la vibración en la dirección del eje *b* del oxígeno apical, como aparece en los cálculos de la dinámica de la red. Sin

embargo, esto no es claro ya que, como he mencionado antes, la alta conductividad de los planos de CuO_2 hace que la profundidad de penetración de la luz sea extremadamente pequeña en estas direcciones.

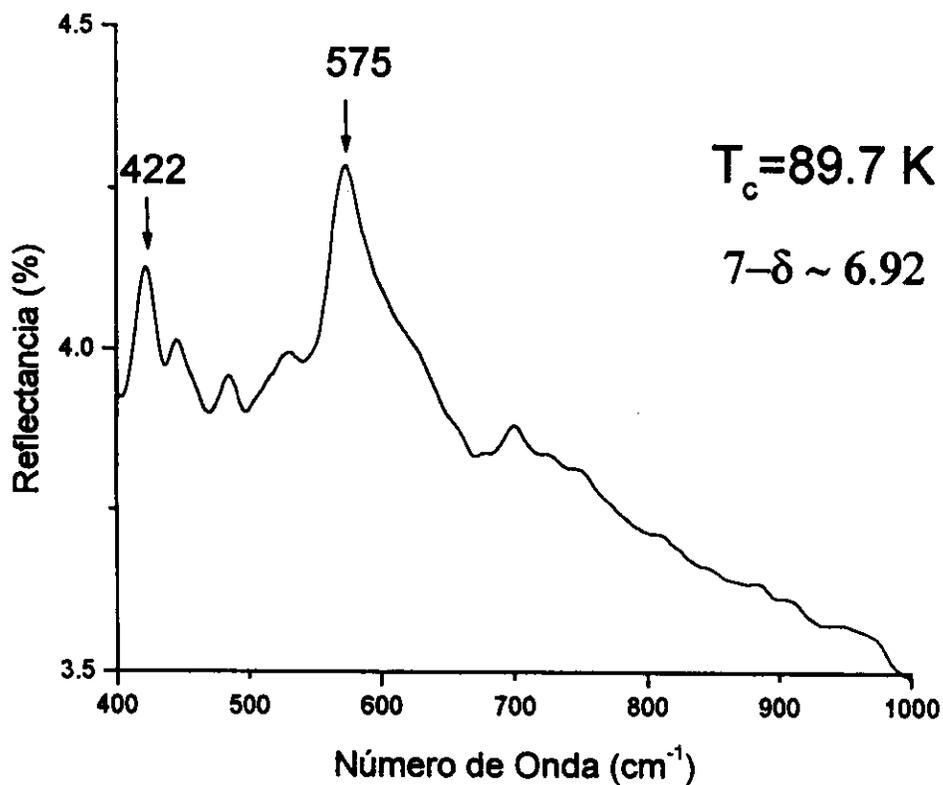


Figura IV-6 Espectro de la muestra con máxima oxigenación en la región de 400 - 1000 cm^{-1} .

En la figura IV-7 aparece el espectro de la muestra con una T_c menor⁸, (sin tratamiento de templado); de nuevo aparece claramente la banda a 575 cm^{-1} (cabe recordar que la resolución del espectroscopio es de 8 cm^{-1}). Aparece una estructura, poco clara, en la región de $400 - 550\text{ cm}^{-1}$ (señalada con flechas en la figura), probablemente asociada a la banda en 422 cm^{-1} del espectro anterior (figura IV-6).

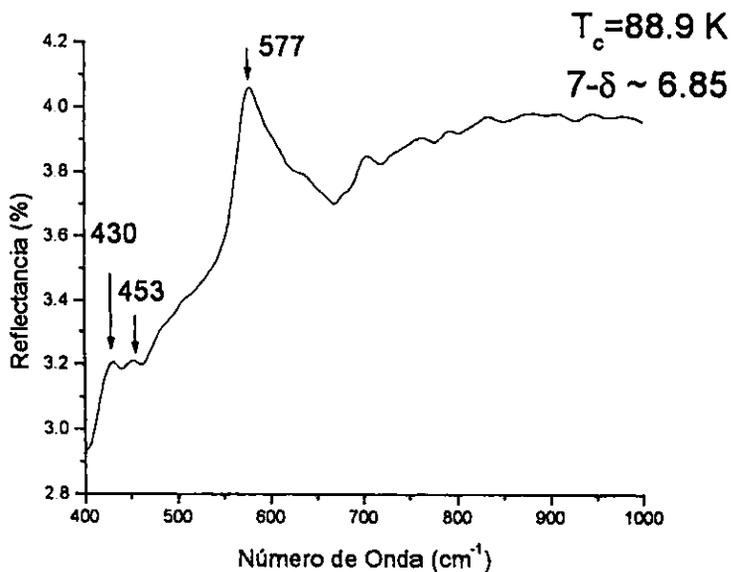


Figura IV-7 Espectro de la muestra con oxigenación menor en la región de $400 - 1000\text{ cm}^{-1}$, de la figura IV-3 c). La diferencia entre esta muestra y la que aparece en la figura IV-6 es el tratamiento de oxigenación.

⁸ El tratamiento de oxigenación de esta muestra fue distinto al de la muestra en la figura IV-6, tal y como se describe en el capítulo III.

En la figura IV-8 se tiene el espectro de la muestra con una oxigenación de $7-\delta \sim 6.82$ y una $T_c = 83.2$ K. La pérdida de oxígeno se observa en la aparición de dos bandas, en 563 y 624 cm^{-1} . Ésta última puede asociarse con la vibración del oxígeno apical, O(4), y de los cobres Cu(I) en las cadenas, en la dirección c , en la estructura tetragonal. La banda a 563 cm^{-1} puede ser un ablandamiento de la banda a 575 cm^{-1} . Una estructura semejante a la mencionada en el espectro anterior (figura IV-7) aparece en 428 cm^{-1} .

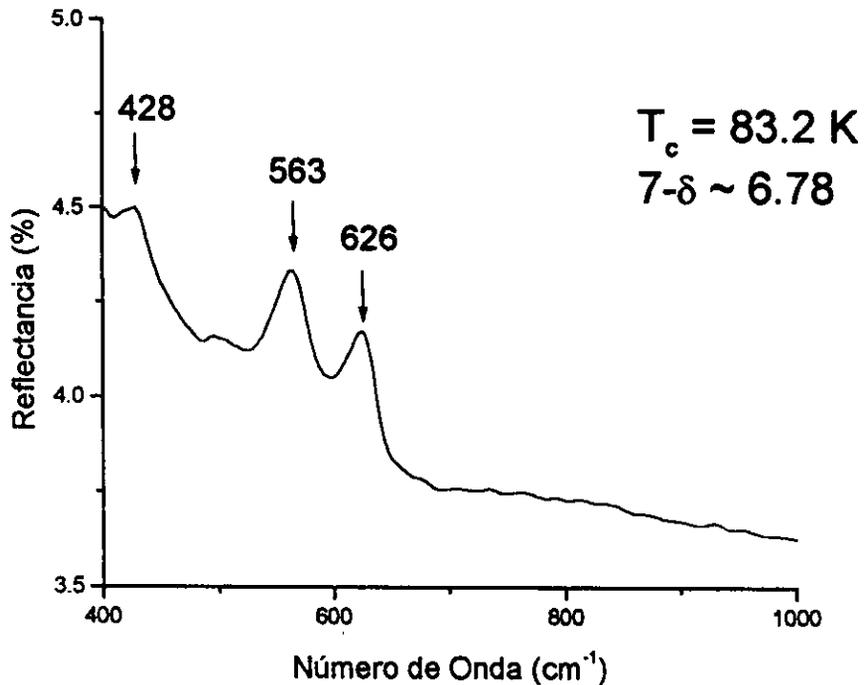


Figura IV-8 Espectro en la región de $400 - 1000$ cm^{-1} de la muestra templada desde 523 $^{\circ}\text{C}$ y con una $T_c = 83.2$ K.

En la figura IV-9 se tiene el espectro de la muestra con una $T_c = 60.6$ K y un valor de $7-\delta$ de 6.62. Aparecen dos bandas, una a 632 cm^{-1} que, igual que en el caso anterior, está asociada a la vibración de estiramiento en la dirección c de los sitios $O(4)\text{-Cu}(I)$ y la otra en 557 cm^{-1} , es un ablandamiento de la banda de 575 cm^{-1} y su intensidad relativa a la banda de 632 cm^{-1} , es menor que en los casos anteriores, lo cual indica que la constante de fuerza asociada a esta vibración disminuye. También aparece una estructura alrededor de 430 cm^{-1} , aunque muy débil y poco clara.

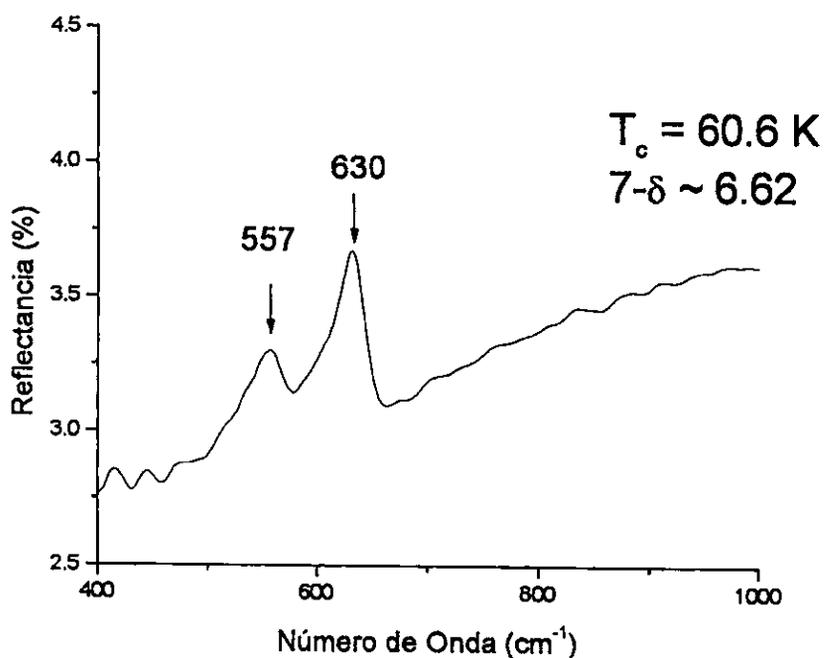


Figura IV-9 Espectro en la región de $400 - 1000$ cm^{-1} de la muestra con una T_c de 60.6 K.

El espectro en la región de interés de la muestra con una $T_c = 55.3$ K y un valor de $7-\delta$ de 6.47, aparece en la figura IV-10. En ella se aprecian claramente las bandas a 630 cm^{-1} y 553 cm^{-1} . Esta última sigue siendo un ablandamiento (mayor) de la banda a 575 cm^{-1} . De nuevo aparece débilmente la estructura alrededor de 430 cm^{-1} .

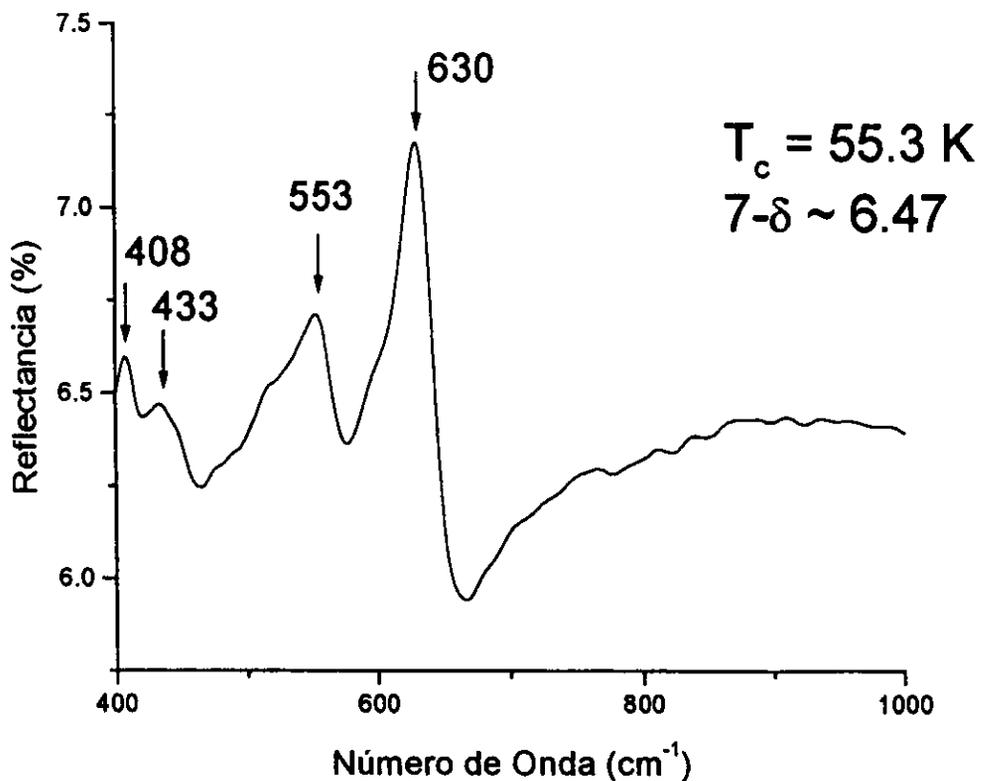


Figura IV-10 Espectro en la región de $400 - 1000\text{ cm}^{-1}$ de la muestra con una T_c de 55.3 K.

En la figura IV-11 se tiene el espectro de la muestra con una $T_c = 53.4$ K y un valor de $7-\delta$ de 6.44. De nuevo se observa la banda a 630 cm^{-1} , mientras que la de 575 cm^{-1} ha sufrido un ablandamiento mayor, acompañada de una disminución de la intensidad relativa a la banda de 630 cm^{-1} . En este caso no aparece alguna estructura alrededor de los 430 cm^{-1} .

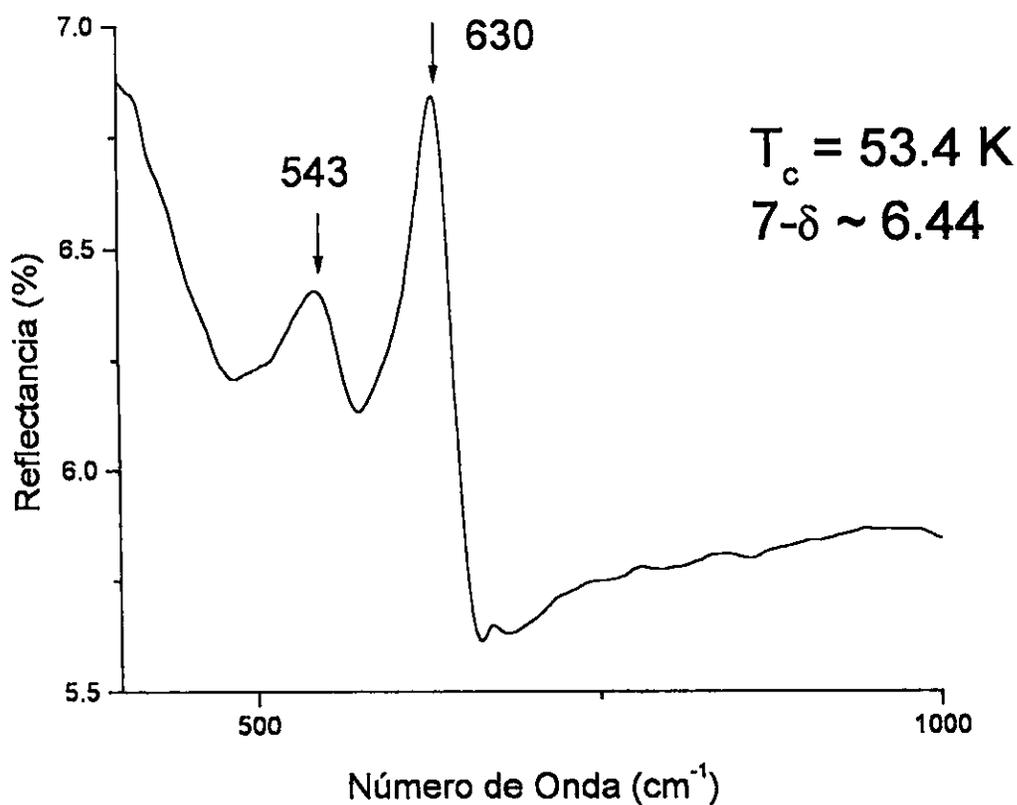


Figura IV-11 Espectro en la región de $400 - 1000\text{ cm}^{-1}$ de la muestra con una T_c de 53.4 K.

El espectro de la muestra con una $T_c = 33.9$ K y un valor de $7-\delta \sim 6.40$ aparece en la figura IV-12. Ahora la banda de 630 cm^{-1} presenta una "joroba" alrededor de 590 cm^{-1} , mientras que la banda asociada al ablandamiento de la banda a 575 cm^{-1} se manifiesta débilmente a 524 cm^{-1} . Como en el caso anterior no aparece ninguna estructura hacia números de onda menores.

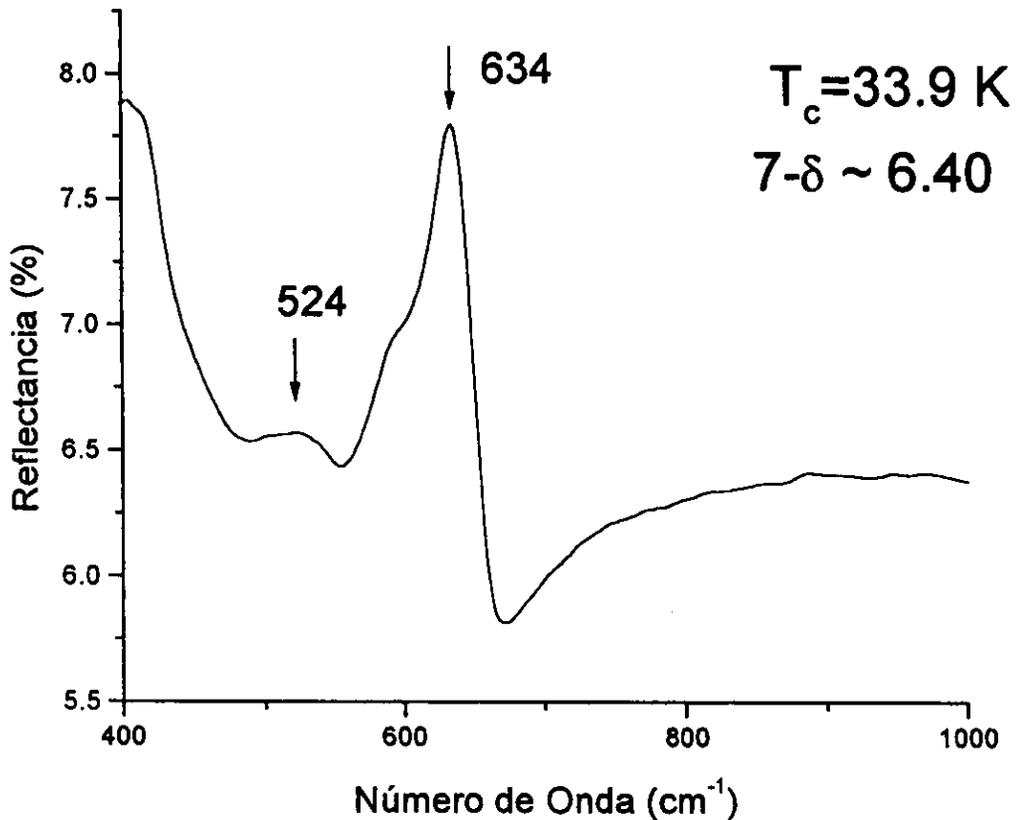


Figura IV-12 Espectro en la región de $400 - 1000\text{ cm}^{-1}$ de la muestra templada desde $825\text{ }^\circ\text{C}$.

El espectro de la figura IV-13 corresponde a la muestra con un valor de $7-\delta \sim 6.35$. Según los rayos X, su estructura promedio aún no es tetragonal, aunque no es superconductora en el intervalo de medición. Ahora la banda de 630 cm^{-1} aparece acompañada de otra a 592 cm^{-1} , que es la región donde aparecía la "joroba" de la muestra en la figura IV-12. Alrededor de 550 cm^{-1} aparece muy débilmente una estructura, la cual podría estar asociada al ablandamiento de la banda de 575 cm^{-1} , pero esto no es claro.

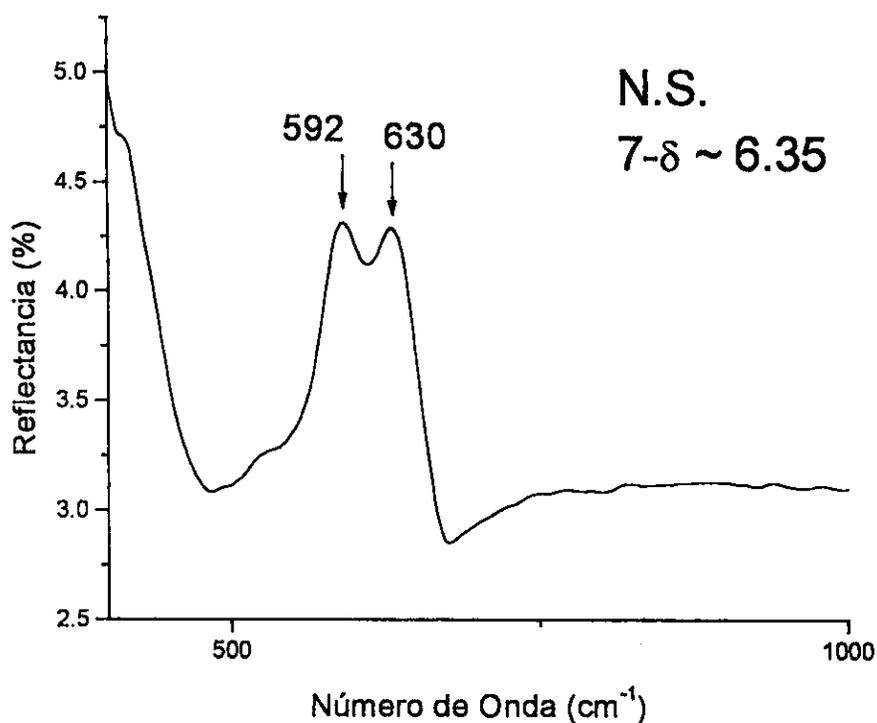


Figura IV-13 Espectro en la región de $400 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ de la muestra no superconductora en el intervalo de medición y con un valor de $7-\delta \sim 6.35$.

La muestra con el mayor grado de desoxigenación, con estructura tetragonal y no-superconductora, presenta un espectro complejo, mostrado en la figura III-25. Aparecen claramente bandas en 630 cm^{-1} , 577 cm^{-1} , 519 cm^{-1} , 455 cm^{-1} y 416 cm^{-1} . Como se mencionó anteriormente, la reducción de los portadores de carga en el plano **a-b**, como efecto de la desoxigenación, permite observar mas bandas asociadas a fonones en muestras tetragonales. Salvo la banda de 630 cm^{-1} , las otras bandas no están claramente identificadas en la literatura. Bashenov *et. al.* [134] en mediciones por reflectancia especular en cristales tetragonales de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, reportan una banda en 416 cm^{-1} y la asocian a la vibración del modo A_{2u} de los átomos de oxígeno en los planos de CuO_2 , perpendicular al eje **c**. También asocian la banda en 577 cm^{-1} al movimiento, perpendicular al eje **c**, de los sitios de Cu(I).

Salvo la banda en 630 cm^{-1} , el origen de las restantes puede deberse a bandas Raman prohibidas en el espectro IR, como es el caso de las bandas de 440 cm^{-1} (Raman con simetría A_g) y la banda en 579 cm^{-1} , como se mencionó en el capítulo II. Sin embargo no puede descartarse la posibilidad que el origen de ellas sea debido a reflexiones múltiples de origen especular.

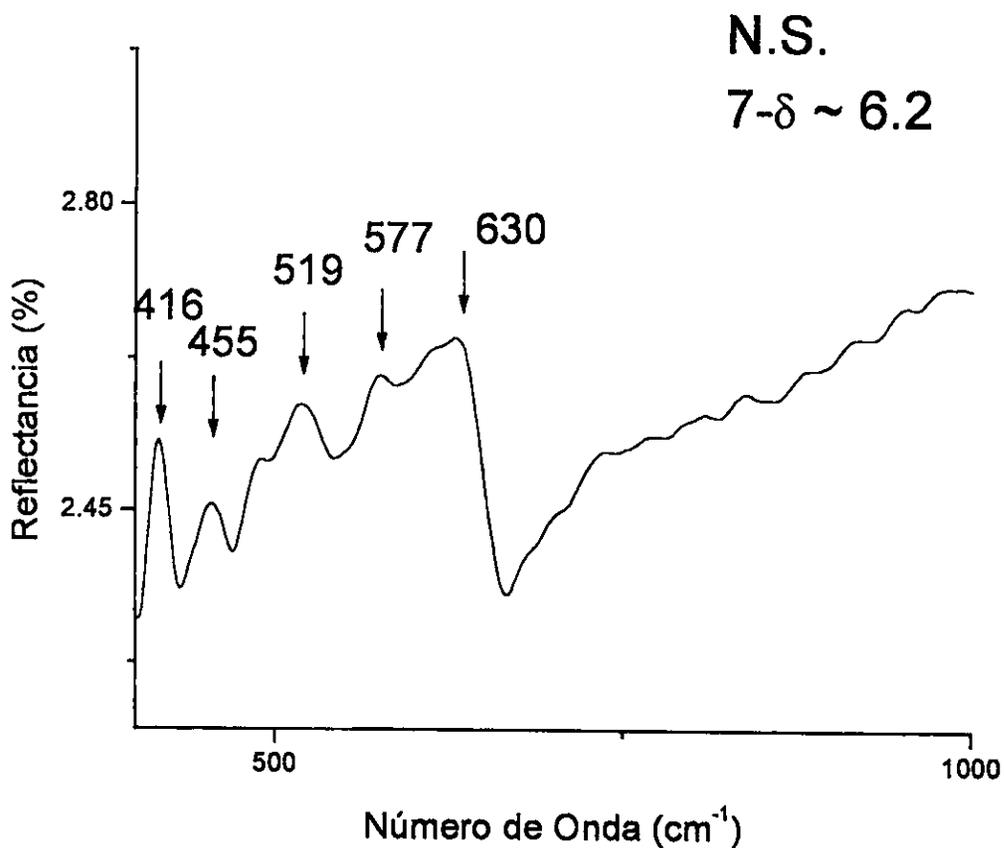


Figura IV-14 Espectro en la región de 400 - 1000 cm^{-1} de la muestra templada desde 920 $^{\circ}\text{C}$ (2), no superconductora en el intervalo de medición.

Cabe señalar, que la banda en 630 cm^{-1} , una vez que aparece (en el espectro de la muestra con 7- δ ~ 6.78), no sufre un cambio de posición, tan sólo de intensidad relativa, a diferencia de las otras bandas, en particular la de 575 cm^{-1} , que sufre un corrimiento hacia números de onda menores. En la tabla IV-1 se presenta la posición de esta banda para cada muestra.

7-δ	T _c (K)	Posición de la banda en 575 cm ⁻¹ (cm ⁻¹).	banda en 630 (cm ⁻¹).
6.92	89.9	575	---
6.85	88.7	577	---
6.78	83.2	563	Si.
6.62	60.6	557	Si.
6.47	55.3	553	Si.
6.44	53.4	543	Si.
6.40	33.9	524	Si.
6.35	---	---	Si
6.20	---	---	Si

Tabla IV-1 Posición de la banda asociada a la vibración de estiramiento de los sitios de Cu(I)-O(I) en la dirección c, y la aparición de la banda a 630 cm⁻¹ de las muestras con distinto grado de oxigenación.

En el caso de las muestras con sustitución parcial de Fe, los cambios se observan en la misma región. En la figura IV-14 se tiene el espectro de la muestra con una sustitución de $x = 0.05$. Aparecen claramente dos bandas, señaladas con flechas en la figura, en 416 cm⁻¹ y 567 cm⁻¹. Esta última puede asignarse a la vibración de estiramiento en la dirección c del sitio del oxígeno

apical contra los Cu(I) en las cadenas, y se encuentra modificada por la presencia de Fe en los sitios de Cu(I).

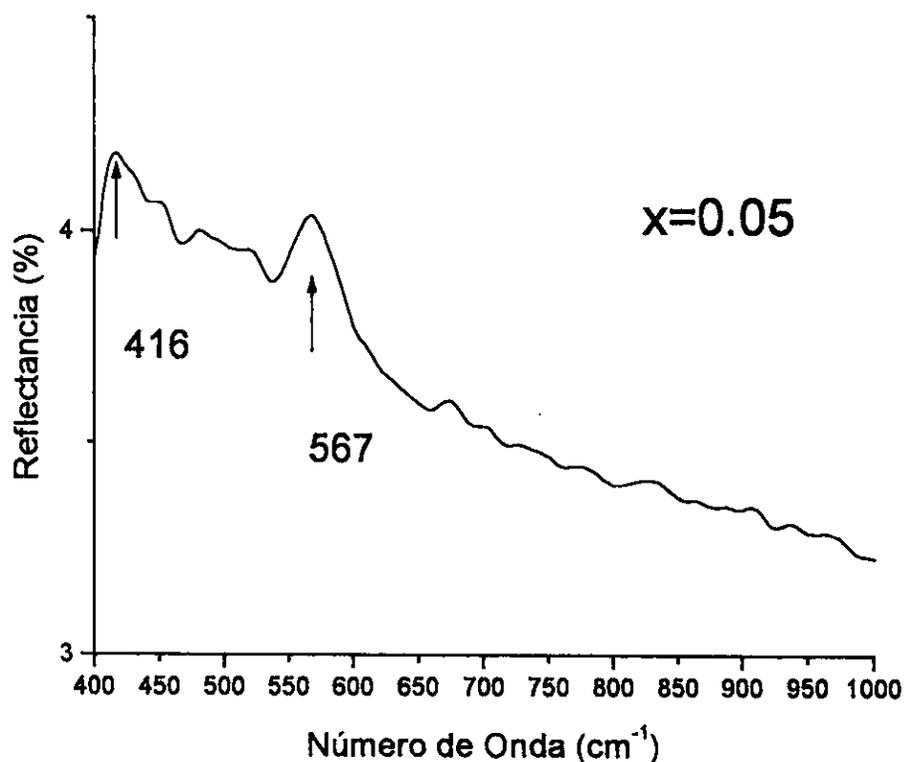


Figura IV-15 Espectro en la región de 400 - 1000 cm⁻¹ de la muestra con sustitución parcial de Fe de $x = 0.05$ y con una $T_c = 85.8$ K.

Aquí aparece claramente definida la banda a 416 cm⁻¹. La estructura alrededor de 550 cm⁻¹ guarda cierta semejanza con el espectro de la muestra con máxima oxigenación (figura IV-6).

Al aumentar la concentración de Fe el espectro en esta región se vuelve más complicado. Como puede apreciarse en el espectro de la figura IV-16, que corresponde a una concentración de $x = 0.075$, además de la banda en 567 cm^{-1} aparece otra estructura en 613 cm^{-1} .

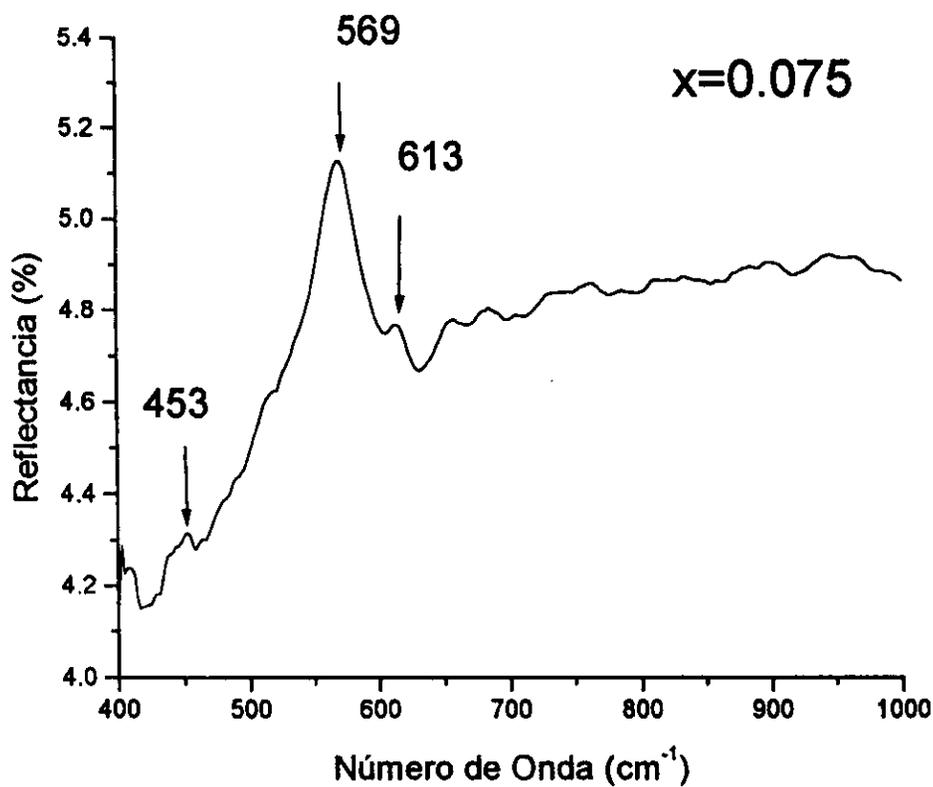


Figura IV-16 Espectro en la región de $400 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ de la muestra con sustitución parcial de Fe de $x = 0.075$ y con una $T_c = 83.6 \text{ K}$.

Para una concentración mayor de Fe se presentan anomalías significativas. En la figura IV-17, para una concentración de $x = 0.10$, las bandas más intensas aparecen en 628 cm^{-1} y 416 cm^{-1} acompañadas por otra banda menos intensa en 530 cm^{-1} . La forma de ésta última, sugiere la existencia de otras bandas "enmascaradas" por la fuerte resonancia alrededor de los 600 cm^{-1} .

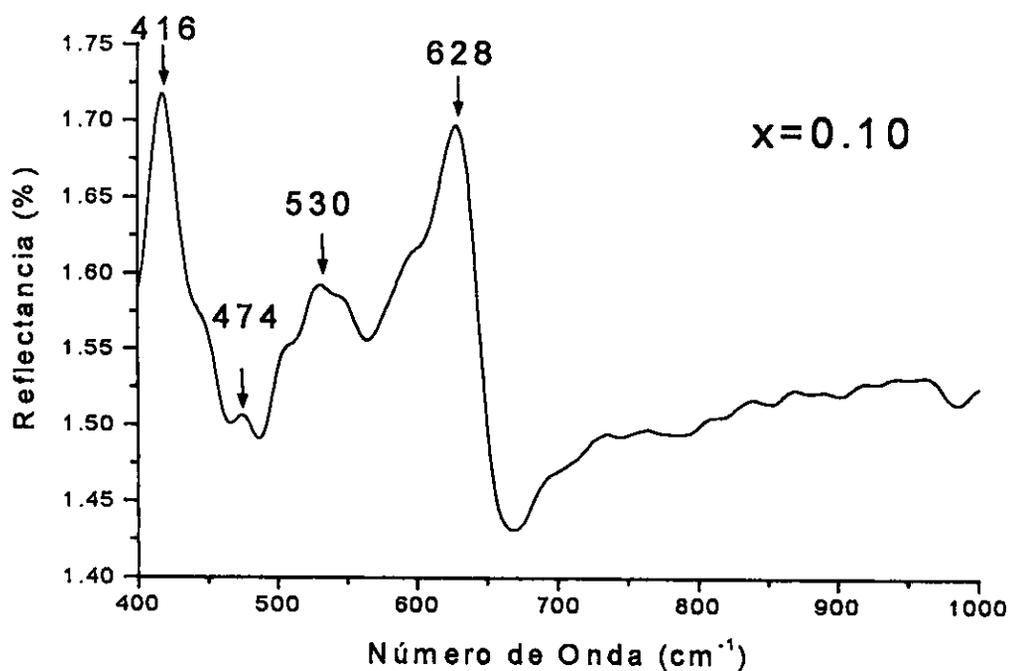


Figura IV-17 Espectro en la región de $400 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ de la muestra con sustitución parcial de Fe de $x = 0.10$ y con una $T_c = 43.6 \text{ K}$.

El espectro de la muestra con una sustitución de $x = 0.15$, la cual es tetragonal y no es superconductora en el intervalo de medición, aparece en la figura IV-18. Las bandas presentes han sufrido corrimientos hacia números de onda mayores (568 cm^{-1} y 663 cm^{-1}) y sus intensidades relativas han cambiado. Aparece una banda en 451 cm^{-1} , (que puede observarse en espectros anteriores (figuras IV-14 – IV-17), .También se observa una estructura, débil, en 550 cm^{-1} .

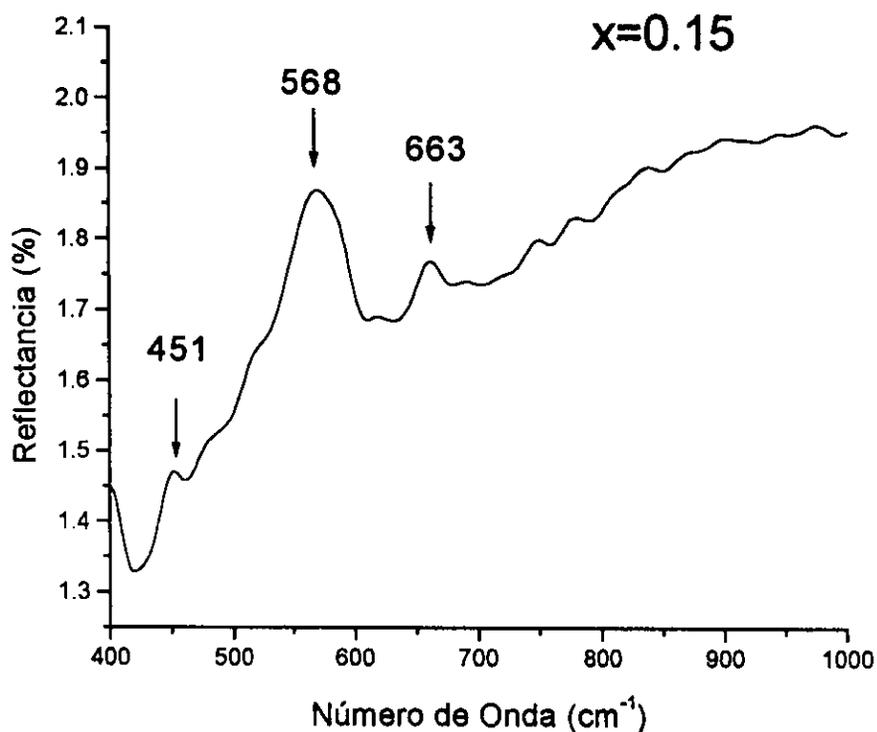


Figura IV-18 Espectro en la región de 400 - 1000 cm^{-1} de la muestra con sustitución parcial de Fe de $x = 0.15$

Para la última muestra, figura IV-19, con una sustitución de $x = 0.20$, la cual es tetragonal, aparece una banda en 563 cm^{-1} y otra banda en 657 cm^{-1} aunque, de nuevo, sus intensidades relativas se han invertido. También se manifiesta una débil estructura alrededor de los 420 cm^{-1} . De nuevo aparece la banda en 451 cm^{-1} , aunque enmascarada por la estructura a 420 cm^{-1} .

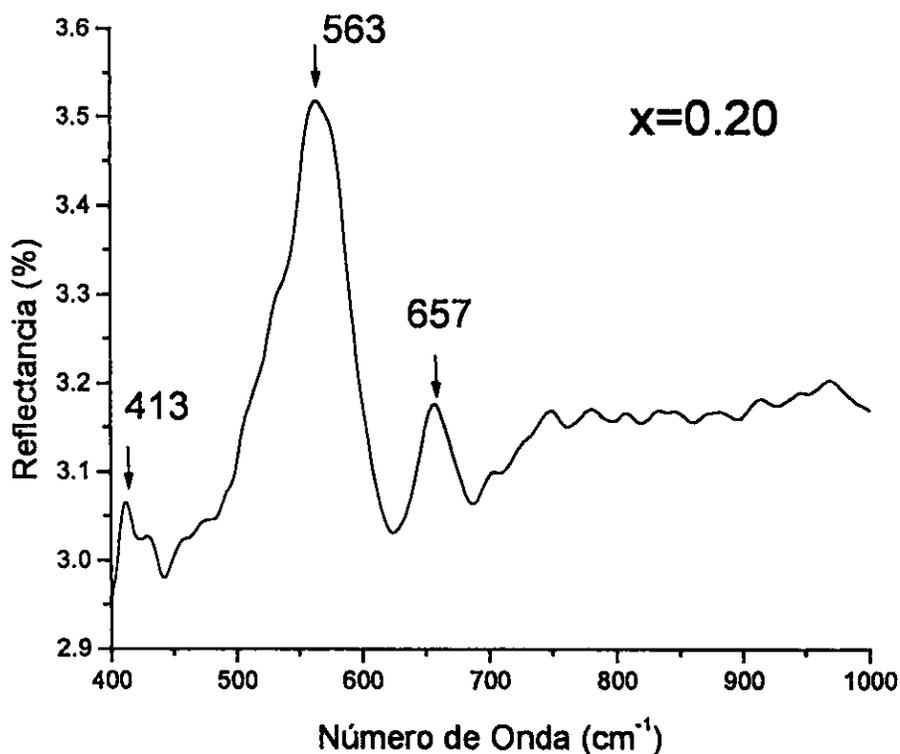


Figura IV-19 Espectro en la región de $400 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ de la muestra con sustitución parcial de Fe de $x = 0.20$.

Discusión.

Muestras con tratamiento de desoxigenación:

El comportamiento de la estructura fonónica por arriba de los 500 cm^{-1} se vuelve complicada al desoxigenar (parcialmente) el sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, tal como se ha mencionado en el capítulo II. Si bien Shützmann *et. al.* [93] señalan que no puede considerarse la aparición de la banda a 630 cm^{-1} como un "endurecimiento" de la línea de 575 cm^{-1} , la distancia del enlace Cu(I)-O(4) disminuye ($\sim 2\%$) y con los cálculos de la dinámica de la red es de esperarse este "endurecimiento". En la figura IV-20 se tienen las gráficas de reflectancia del conjunto de las muestras con estructura ortorrómbica. La línea en 630 cm^{-1} , señalada con la línea punteada en la figura IV-20, no debe sufrir cambio alguno durante el proceso de desoxigenación, aunque su intensidad relativa debe ir aumentando, ya que cada vez habrá más sitios de Cu(I) con coordinación dos. Concomitantemente, la intensidad de la línea de 575 cm^{-1} debe ir disminuyendo, como lo hace, hasta prácticamente desaparecer en la muestra totalmente desoxigenada. Sin embargo, también se observa un corrimiento hacia bajas frecuencias de esta línea, pasando de 575 a 524 cm^{-1} , el cual se señala con flechas en la figura IV-20. Shützman *et al* [93] reportan un ablandamiento de esta banda en monocristales, de 567 cm^{-1} para $7-\delta \sim 6.9$, a 552 cm^{-1} para $7-\delta \sim 6.5$.

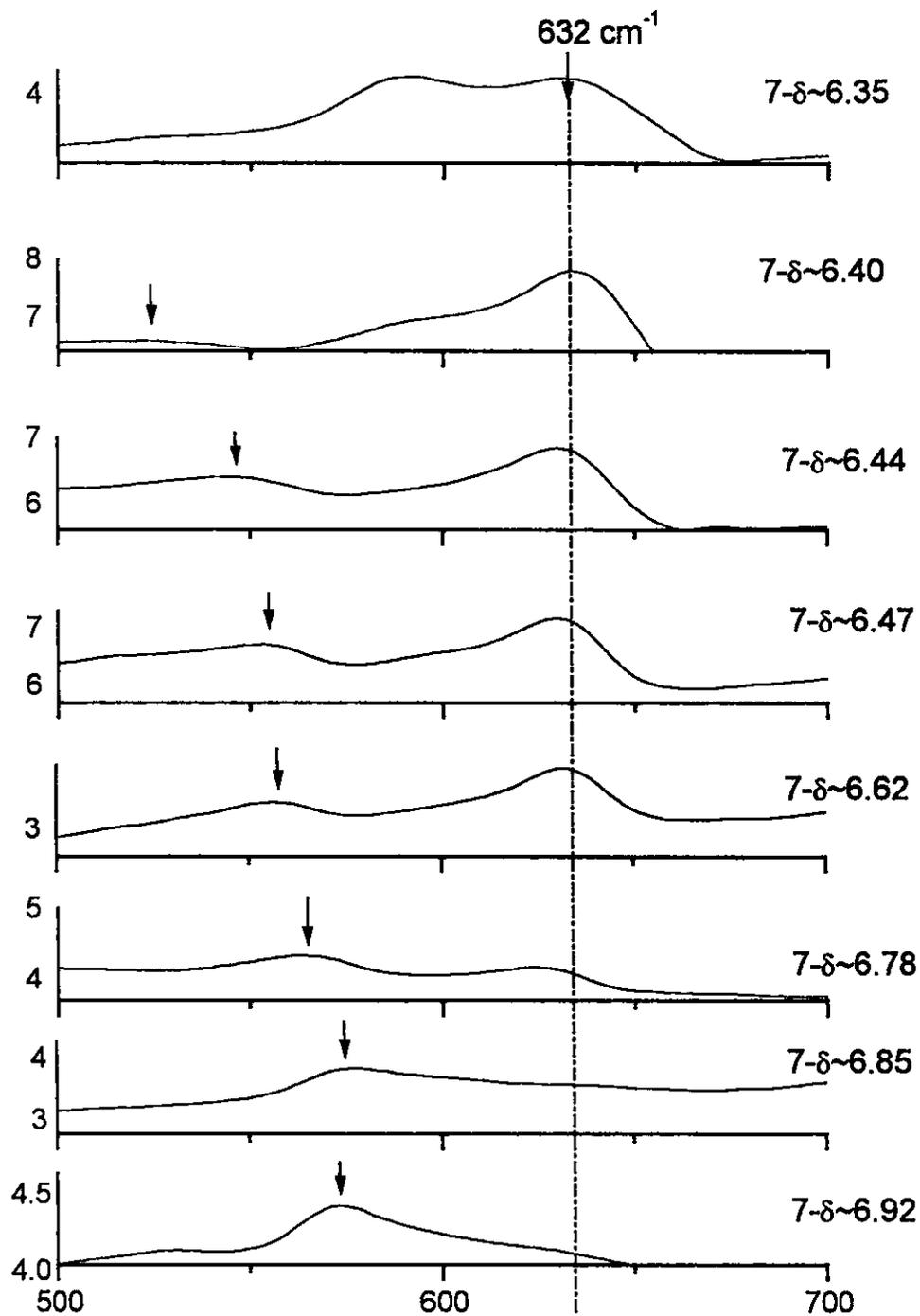


Figura IV-20 Gráficas de reflectancia difusa en la región de $500 - 700 \text{ cm}^{-1}$ con muestras con distinto grado de oxigenación. Las flechas señalan las bandas que aparecen como corrimiento de la banda en 575 cm^{-1} .

El corrimiento gradual de la línea de 575 cm^{-1} hacia bajas frecuencias puede entenderse en términos de las diferentes configuraciones locales en las vecindades de los átomos de Cu(I) debidas al desordenamiento de los átomos de O(I) provocado por el tratamiento térmico. En efecto, la migración de estos átomos del eje **a** al eje **b** (al sitio vacante de la estructura) da lugar a conglomerados con distintas simetrías (ver figura IV-20) que afectan gradualmente la frecuencia fonónica.

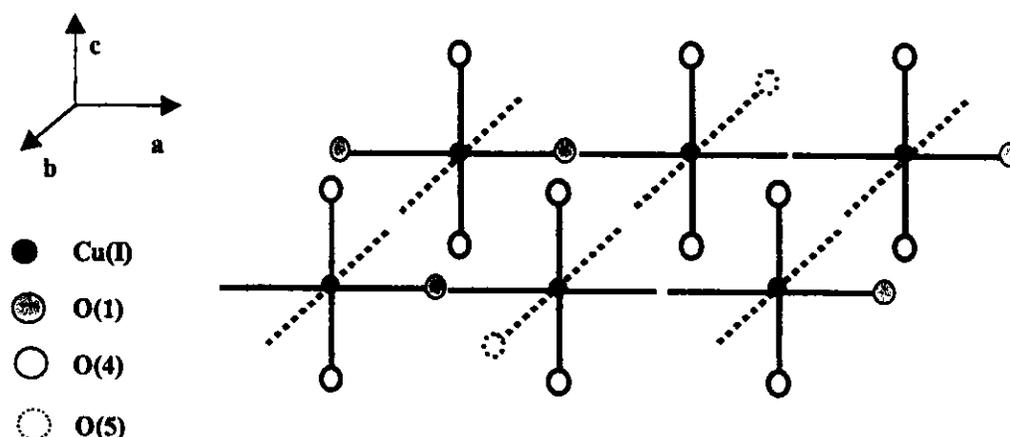


Figura IV-21 Conglomerados de celdas adyacentes de cadenas Cu(I)-O(1) de la estructura del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ con deficiencias de oxígeno. Se incluye el sitio de O(4). El sitio O(5) corresponde al sitio de oxígeno vacío a lo largo del eje **b** en la estructura ortorrómbica.

También, como se mencionó en el Capítulo II, el número de modos vibracionales aumenta significativamente para valores intermedios de la estequiometría de oxígeno. Para un valor de $\delta \sim 0.5$ hay hasta 51 modos ópticos posibles.

En la figura IV-21 se muestra el comportamiento de la temperatura de transición superconductor T_c de las muestras con el corrimiento de la banda a

575 cm^{-1} , asociada a la vibración de estiramiento Cu(I)-O(4). De esta gráfica se puede apreciar un comportamiento similar al observado en la variación de la temperatura de transición superconductora, T_c , con la temperatura de templado (figura III-12). Exhibe, con gran claridad, el mismo comportamiento de las gráficas de T_c vs $(7-\delta)$, es decir, también presenta dos mesetas, una con $T_c \sim 88$ K en el intervalo alrededor de los 575 cm^{-1} , y otra con $T_c \sim 55$ K, en el intervalo en 540 – 650 cm^{-1} .

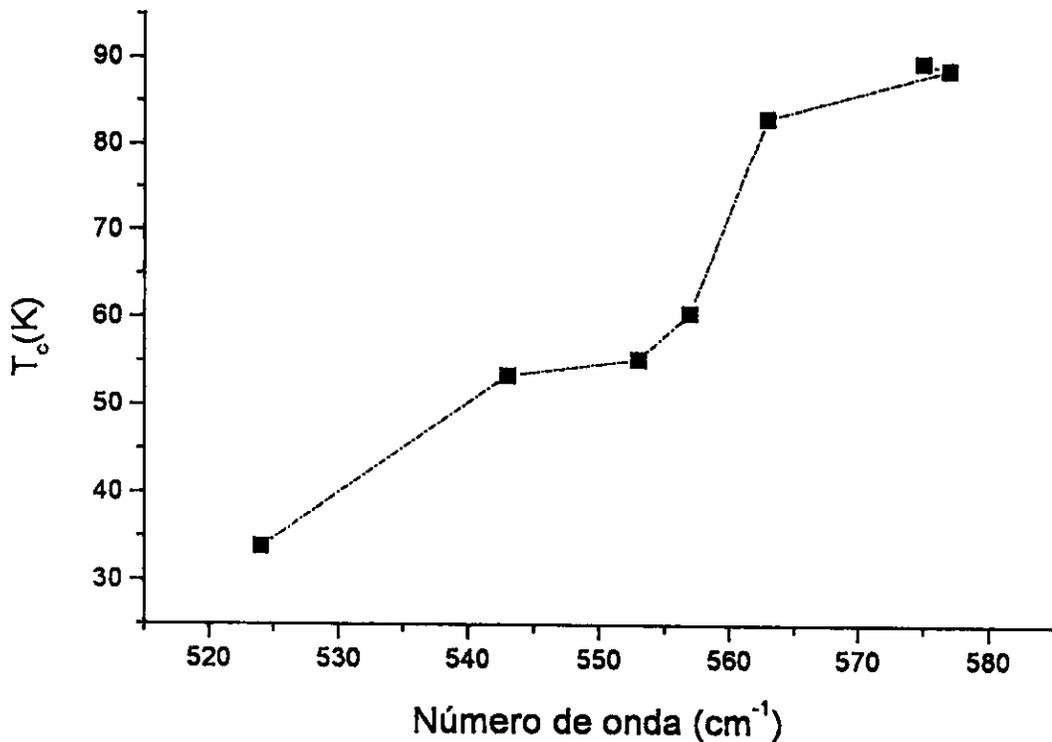


Figura IV-22 Comportamiento de la temperatura de transición superconductora, T_c , con la posición de la banda en 575 cm^{-1} . La línea punteada es tan sólo una guía para el ojo.

En la figura IV-23 se puede ver que el comportamiento de la posición de la banda en 575 cm^{-1} es cualitativamente similar al exhibido por la temperatura de transición superconductor, T_c , con el contenido de oxígeno, (7- δ).

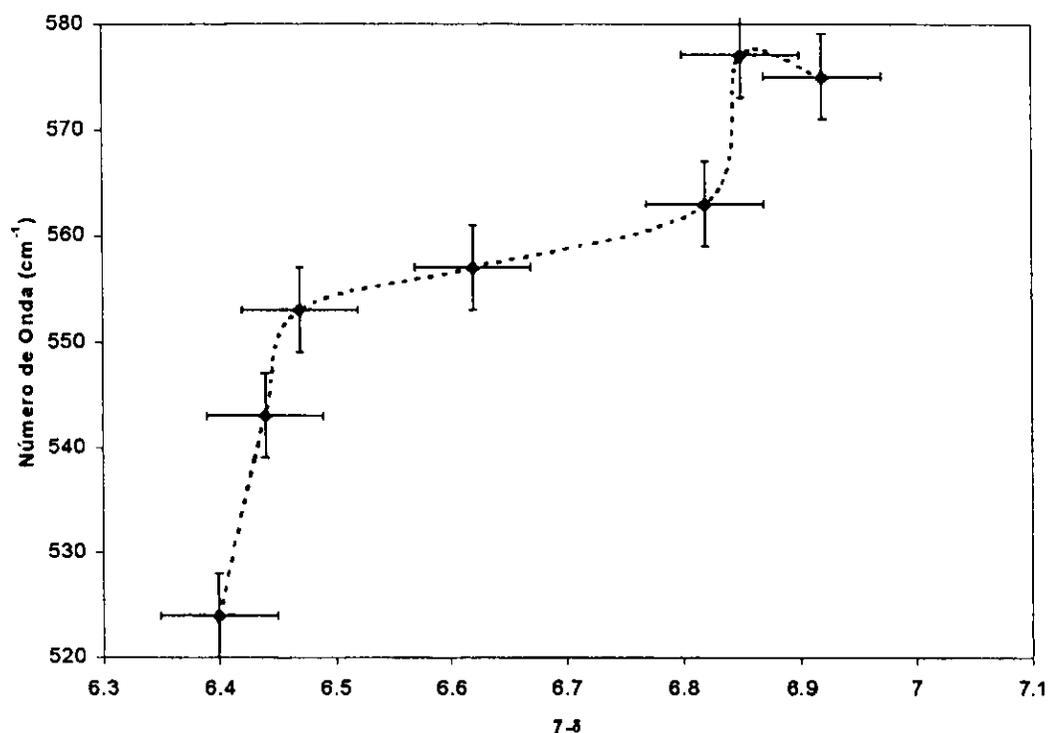


Figura IV-23 Gráfica de la posición de la banda asociada a la vibración de estiramiento Cu(I)-O(4) vs. grado de oxigenación (7- δ).

El comportamiento, tipo escalón, de la banda asociada con la vibración de los átomos de oxígeno apicales, O(4), está relacionado tanto con el cambio de la coordinación de los átomos en los sitios Cu(I) en el plano basal, como con la disminución de la longitud de enlace entre estos átomos y los O(4) [19]. La concordancia cualitativa de los comportamientos de T_c y del corrimiento de esta

banda con el contenido de oxígeno sugieren que ambos efectos están relacionados con la misma causa. Sin embargo, no se puede esperar, a priori, que los efectos sean iguales. Esto no impide sugerir que la determinación del corrimiento de la banda de cm^{-1} puede utilizarse como un buen criterio para establecer el grado de oxigenación del sistema.

Muestras con sustitución parcial de Fe.

El pico en $\sim 568 \text{ cm}^{-1}$ se debe a la vibración Cu(I)-O(4), modificada por la presencia de átomos de Fe en los sitios de Cu(I), como se ha mencionado anteriormente. La aparición de la banda en 613 cm^{-1} (figura IV-16) y su evolución, se debe a los cambios locales en la configuración de oxígeno, provocados por la ocupación de los sitios vacantes O(5) en torno a los átomos de Fe. Sin embargo, entre $x = 0.075$ y $x = 0.15$ se presentan anomalías significativas: Para $x = 0.10$ no aparece la banda de 568 cm^{-1} y, además, la banda para números de onda mayores a 600 cm^{-1} sufre un cambio brusco de aproximadamente 40 números de onda. Aunque la explicación de estas anomalías no es clara, es posible que esté asociada con los cambios estructurales (o de orden) reportados en este intervalo de concentraciones de Fe [179 - 181].

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES.

Se obtuvieron los espectros en el IR mediano por reflectancia difusa de muestras policristalinas del sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ con variación en el grado de oxigenación y de muestras con sustitución parcial de Fe. Estas muestras fueron caracterizadas por mediciones de rayos X y de resistencia vs. temperatura. Se encuentra que el comportamiento de los parámetros de red respecto al grado de oxigenación y al grado de sustitución por hierro es similar al reportado por la literatura. Sin embargo, el método de preparación [116, 135] influye en sus

propiedades estructurales y de transporte, lo cual resulta evidente de las temperaturas críticas diferentes de las muestras con máxima oxigenación ($O_{max.(a)}$ y $O_{max.(b)}$). También se encuentra que el tiempo de duración del tratamiento térmico influye en la desoxigenación de las muestras, a tal grado que los parámetros de red de las muestras con máxima desoxigenación ($920\text{ }^{\circ}\text{C}$ (1) y $920\text{ }^{\circ}\text{C}$ (2)) son distintos.

Para las muestras con variación en el grado de oxigenación se encuentra que la banda asociada a la vibración de estiramiento del $O(4) - Cu(I)$ en la dirección del eje c , en 575 cm^{-1} , sufre un corrimiento gradual hacia números de onda menores conforme disminuye la cantidad de oxígeno, hasta llegar a 524 cm^{-1} para $7-\delta = 6.4$; al continuar desoxigenando, esta banda desaparece. Tal comportamiento debe asociarse con los cambios en la coordinación de los átomos de $O(1)$ con los de $Cu(I)$, así como con la disminución de la longitud de enlace $Cu(1)-O(4)$. De hecho, la desaparición de la banda de 575 cm^{-1} va acompañada por la aparición de otra banda, en 630 cm^{-1} , la cual se identifica con las vibraciones $O(4)-Cu()$ en la fase tetragonal.

También se observan otras bandas, no claramente identificables con las reportadas en la literatura, que pueden deberse tanto a modos que aparecen conforme disminuye la simetría global de las muestras deficientes de oxígeno, o bien a efectos espurios de la sustracción del fondo.

Para las muestras de $YBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_{7-\delta}$, se observa que la banda en 575 cm^{-1} tiene un corrimiento hacia 568 cm^{-1} , debido a la presencia de átomos

de Fe en los sitios de Cu(I). Sin embargo, para sustituciones mayores que $x = 0.10$ aparecen una serie de anomalías, posiblemente asociadas con los cambios estructurales, y de orden, dada la ocupación de los sitios vacantes O(5) en torno a los sitios de Fe. En particular, conforme x aumenta, aparece una banda a números de onda mayores que 630 cm^{-1} . Los cambios asociados con esta banda posiblemente se deban a un aumento de la coordinación de los Cu(I) con los átomos de oxígeno adicionales que entran a la estructura por efecto de los átomos de hierro.

Dados estos resultados, resulta poco clara la correlación entre los espectros de ambos sistemas, ya que el orden de los átomos de oxígeno en ambos sistemas es distinto y el cambio de fase en la estructura obedece a mecanismos distintos: en el caso del sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ la fase tetragonal ocurre por una pérdida de oxígeno en la estructura, mientras que para el sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7-\delta}$ éste se da tanto por la ocupación del sitio vacante O(5) en la estructura, como por el cambio de radio iónico del sustituyente.

La técnica de reflectancia difusa para la obtención del espectro en el IR mediano en superficies, aunque suele recomendarse para muestras en polvo, resulta útil pues no se necesita preparación alguna de las muestras. Los efectos debidos a la reflexión especular, que dan como resultado los efectos de absorción residual (bandas de Reststrahlen), con el problema de una sustracción deficiente del fondo ("background"), son eliminados al comparar entre sí varias mediciones de una misma muestra.

A pesar de estos problemas, y a pesar de no haber realizado medidas del grado de oxigenación de nuestras muestras, los resultados obtenidos en el presente trabajo pueden utilizarse para establecer cuantitativamente el grado de oxigenación de muestras del sistema Y123, basándose en la similitud de los comportamientos de la temperatura de transición superconductora y del corrimiento de la banda a 575 cm^{-1} con $7-\delta$. Por último, la aparición gradual de la banda en 630 cm^{-1} y sus cambios de intensidad relativa, esta asociada con las diferentes "fases" provocadas por el proceso de desoxigenación.

BIBLIOGRAFÍA.

1. Timusk y D.B. Tanner en *Physical properties of High Temperature Superconductors I*, D.M. Ginsberg (ed), World Scientific (1989)., p. 341.
2. R. Feile, *Physica C*, **159** (1989).
3. J.G. Bednorz y K.A. Müller, *Z. Phys. B*, **64**, 189 (1986).
4. R.Gómez, S. Aburto, M.L. Marquina, M.Jiménez, V. Marquina, C. Quintanar, T. Akachi, R. Escudero, R.A. Barrio y D. Ríos-Jara, *Phys. Rev. B*, **36**, 7226, (1987).
5. H. Tang, Z.Q. Qiu, Y. Du, G. Xiao, C.L. Chien y J.C. Walker, *Phys. Rev. B*, **36**, 4018, (1987).
6. J. T. Markert, Y. Dalicauouch y M. B. Maple, en *Physical Properties of High Temperature Superconductors I*, D. M. Ginsberg (ed.). World Scientific, (1989). P.p. 266 - 323
7. P Bordet, L.L.Hodeau. P. Strobel. M. Marezio y A. Santoro, *Solid State Commun.*, **66**, 435, (1988).
8. M.S. Islam y R.C. Baetzold, *Phys. Rev. B*, **40**, 10926, (1989).
9. . Gerald Burns, *High-Temperature Superconductivity*, ed. Academic Press, (1992). P.p. 63 - 67.
10. Beyers R. y Shaw T. *Solid State Physics*, **42**, 135, (1989).
11. Gerald Burns, *Op. Cit.*, p. 63.

12. T. Egami y S.J.L. Billinge en *Physical Properties of High Temperature Superconductors IV*, editado por D. M. Ginsberg, World Scientific (1996). Pp.265-363. P. 269.
13. E.A. Stern, M. Qian, Y. Yacoby, S.M. Head y H. Maeda, *Physica C*, **209**, 331, (1993).
14. Poole, C.P., Datta, T. y Farach H.A., *Copper Oxide Superconductors*, John Wiley and Sons, (1988). Pp. 87-102.
15. S. Tsurumi, T. Iwat, Y. Tajima, M. Hikita, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2*, **27**(1), L80 (1988).
16. Siddique R.K., *Physica C*, **228**, 365-372, (1994)
17. Werder, D.J., Chen, C.H., Cava, R.J., y Batlogg, B., *Phys. Rev. B*. **38**, 5130, (1988).
18. Rothman, S.J., Routbort, J.L., Welp, U., Baker, J.E., *Phys. Rev. B*, **44**, 2326, (1991).
19. Veal, B.W., Paulikas, A.P., Hoydoo Yoou, Hao Shi, Y. Fang, y Downey, J.W., *Phys. Rev. B*. **42**, 6305, (1990).
20. H. F. Poulsen, N.H. Andersen, J.V. Andersen, H. Bohr, y O.G. Mouritsen, *Nature*, **349**, 594, (1991).
21. W.R. McKinnon, M. L. Post, L. S. Selwin, G. Pleizier, J.M. Tarascon, P. Barbowx, L.H. Greene y G.W. Hull, *Phys. Rev. B.*, **38**, 6543, (1988).
22. R.J. Cava, A.W. Hewat, E.A. Hewat, B. Batlogg, M. Marezio, K.M. Rabe, J.J. Krajewski, W.F. Peck Jr., y L.W. Rupp Jr., *Physica C*, **165**, 419 (1990).

23. A. Williams, G.H. Kwei, R.B. Von Dreele, A.C. Larson, I.D. Raistrick y D.L. Bish, *Phys. Rev. B*, **37**, 7960 (1988).
24. J.D. Jorgensen, B.W. Veal, W.K. Kwok, G.W. Crabtree, A. Umezawa, L.J. Nowicki y A.P. Paulikas, *Phys. Rev. B*, **36**, 5731 (1987).
25. Blackstead, H. A., Chisey, D.B., Dow John D., Horwitz J.S., Klunzinger A. E., Pulling D.B., *Physics Letters A*, **207**, 109, (1995).
26. Poole *et al.*, *op. cit.*, p. 125.
27. R. D. Shannon, *Acta Cryst., A*, **32**, 751, (1971).
28. C.U. Segre, B. Dabrowski, D.G. Hinks, K. Zhang, J.D. Jorgensen, M.A. Beno e I.K. Schuller, *Nature*, **329**, 22729 (1987).
29. M. W. Shafer, T. Penney y B. Olsen, *Phys. Rev. B*, **36**, 4047, (1987).
30. Y. Tokura, J.B. Torrance, T.C. Huang y A.I. Nazzari, *Phys. Rev. B*, **38**, 7156, (1988).
31. J.M. Tarascon, P. Barboux, P.F. Miceli, L.H. Greene y G.W. Hull, *Phys. Rev. B*, **37**, 7458, (1988).
32. Poole *et al.*, *op. Cit.*, p.p. 123 – 128.
33. E.R. Bauminger, M. Kowitt, I. Felner, I. Nowik, *Solid State Commun.*, **65**, 123, (1988).
34. K.N. Yang, Y. Dalichaouch, J. Ferreira, B.W. Lee, J.J. Neumeier, M. S. Torikachvili, H. Zho y M.B. Maple, *Solid State Comm.*, **63**, 515, (1987).
35. M.W. Shafer, T. Penney y B. Olsen, *Phys. Rev. B*, **36**, 4047, (1987).

36. D. C. Harris y M. D. Bertolucci, *Symmetry and Spectroscopy*, Dover, (1978).
P. 56.
37. C. Thomsen y M. Cardona en *Physical properties of High Temperature superconductors I*, D. M. Ginsberg (ed.), World Scientific, (1989). P.p. 409 – 508.
38. C. Thomsen, *et al.* Op. Cit., p. 423.
39. T. Timusk y D.B. Tanner, Op. Cit., p. 348.
40. C. Thomsen, *et al.* Op. Cit., p. 427
41. C. Thomsen, *et al.* Op. Cit., p. 429
42. Jones, W. y March, N.H., *Theoretical Solid State Physics*, vol. 1, cap. 3.
Dover, N.Y. 1985., p.p. 270 – 317.
43. Torrens, I.M., *Interatomic Potentials*, Academic Press, N.Y. 1972. P. 62.
44. C. Thomsen, *et al.* Op. Cit., p. 430.
45. L. F. Matheis, Phys. Rev. Lett., **58**, 1371, (1987).
46. W. Weber y L. F. Matheis, Phys. Rev. B, **37**, 599, (1988).
47. C. Thomsen, *et al.* Op. Cit., p.p. 445 - 467.
48. G. Burns, F.H. Dacol, C. Feild y F. Holtzberg, Physica C **181**, 37 (1991).
49. C. Thomsen, R. Liu, M. Bauer, A. Wittlin, L. Genzel, M. Cardona, E. Schönherr, W. Bauhofer y W. König, Solid State Commun., **65**, 55, (1988).
50. R.M: Macfarlane, H.J. Rosen, E.M. Engler, R.D. Jacowitz y V.Y. Lee, Phys. Rev. B, **38**, 284, (1988).

51. D. Kirillov, J.P. Collman, J.T. McDevitt, G.T. Yee, M.J. Holcomb y I. Bozovic, Phys. Rev. B, **37**, 3660, (1988).
52. M. Hangyo, S. Nakashima, K. Mizoguchi, A. Fujii, A. Mitsuishi y T. Yostsuya, Solid State Commun., **65**, 835, (1988).
53. E. Faulques, P. Mahot, M. Spiesser, T. P. Nguyen, G. Garz, C. González y P. Molinié, Phys. Rev. B, **50**, 1209, (1994).
54. H. Gruber, E. Krautz, H.P. Fritzer, K. Gatterer, G. Sperka, W. Sitte and A. Popitsch, *Electrical Resistivity, Magnetic Susceptibility and Infrared Spectra of Superconducting $RBa_2Cu_3O_7$ With $R= Y, Sc, Tm, Ho, Eu, Nd, Gd,$* International Discussion Meeting on High-Tc Superconductors, Feb, 7-11, 1988, Schloss Mauterndorf, Austria.
55. M. Cardona, R. Liu, C. Thomsen, W.Kress, E. Schönherr, M. Bauer, L. Genzel y W. Krönig, Solid State Commun., **67**, 789, (1988).
56. Thomsen *et al.*, op. cit. p.p. 428.
57. Thomsen *et al.*, op. cit. p.p. 458 - 460.
58. V.D. Kulakovskii, O.V. Misochko, V.B. Timofeev y G.A. Emel'chenko, Physica C, **153**, 286, (1988).
59. C. Thomsen, H. Mattausch, M. Baur, W. Bauhofer, R. Liu, L. Genzel y M. Cardona, Solid State Commun., **67**, 1069, (1988).
60. R. Liu, C. Thomsen, W. Kress, M. Cardona, B. Gegenhemier, F. W. De Wette, J. Prade, A.D. Kulkarni y U. Schröder, Phys. Rev. B, **37**, 7971, (1988).

61. C. Thomsen, M. Cardona, B. Gegenheimer y A. Simon, *Physica C*, **153**, 262, (1988).
62. G. Burns, F.H. Dacol, F. Holtzberg y D.L. Kaiser, *Solid State Commun.*, **66**, 217, (1988).
63. V. G. Hadjiev, M.N. Iliev y P.G. Vassilev, *Physica C*, **153**, 290, (1988).
64. R.J. Hemley y H.K. Mao, *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 2340, (1987).
65. D.M. Krol, M. Stavola, W. Weber, L.F. Schneemeyer, J.V. Waszczak, S.M. Zahurak y S.G. Kosinski, *Phys. Rev. B*, **36**, 8325, (1987).
66. S.L. Cooper, M.V. Klein, B.G. Pazol, J.P. Rice y D.M. Ginsberg, *Phys. Rev. B*, **37**, 5920, (1988).
67. V.D. Kulakovskii, O.V. Misochko, V.B. Timofeev, G.A. Emel'chenko y V. A. Tatarchenko, *JETP Lett.*, **46**, 580, (1988).
68. P.W. Anderson, *Science*, **235**, 1196, (1987).
69. P.W. Anderson, *The Theory of Superconductivity in the High- T_c Cuprates*, Princeton Series in Physics (1997)., p.p. 205 – 411.
70. J.R. Schrieffer, C.G. Wen y S.C. Zhang, *Phys. Rev. Lett.*, **60**, 944, (1988).
71. A. Aharony, R.J. Birgeneau, A. Coniglio, M.A. Kastner y H.E. Stanley, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1330, (1988).
72. B.K. Chakrerty, K.K. Sarma y C.N.R. Rao, *Physica C*, **156**, 413, (1988).
73. L.J. de Jong, *Physica C*, **152**, 171, (1988).
74. J.C. Phillips, *Phys. Rev. Lett.*, **59**, 1856, (1987).
75. J.C. Phillips, *Solid State Commun.*, **68**, 769, (1988).

76. P. Shweiss, B. Renker, E. Schneider, y W. Reichardt, en *Superconductivity in d- and f-band metals*, ed. D.H. Douglass, (Plenum, New York, 1976) p. 189, citado por Feile [2]. C. Thomsen, *et al.* Op. Cit., p.
77. R.M. Macfarlane, H. Rosen y H. Seki, *Solid State Commun.*, **63**, 831, (1987).
78. A. Wittlin, R. Liu, M. Cardona, L. Genzel, W. König, W. Bauhofer, H. Mattausch, A. Simon y F. Garcia-Alvarado, *Solid State Commun.*, **64**, 477, (1987).
79. C. Thomsen, R. Liu, M. Cardona. U. Amador y E. Moran, *Solid State Commun.*, **67**, 271, (1988).
80. A.P. Litvinchuk, C. Thomsen y M. Cardona en *Physical Properties of High Temperature Superconductors IV*, D.M. Ginsberg (ed.), World Scientific, (1994), p. 377.
81. M.M Pradhan, R.K. Garg y M. Arora, *Infrard Phys.*, **30**, 349, (1990).
82. B. Güttler, E. Salje, P. Freeman, J. Blunt, M. Harris, T. Duffield, C.D. Ager y H.P. Huges, *J. Phys., Condensed Matter*, **2**, 8977 (1990).
83. T. Timusk y D.B. Tanner, Op. Cit., p.p. 359 – 377.
84. C. Thomsen, *et al.* Op. Cit., p. 495.
85. A.P. Litvinchuk, *et al.* Op. Cit., p. 383.
86. C. Thomsen, *et al.* Op. Cit., p. 406.
87. Poole, *et al.* Op. Cit., p. 180.
88. C. Taliani y R. Zamboni, *Solid State Commun.*, **64**, 911, (1987).

89. M. Cardona, R. Liu, C. Thomsen, W. Kress, E. Schönherr, M. Bauer, L. Genzel y W. Krönig, *Solid State Commun.*, **67**, 4992, (1988).
90. A. Wittlin, L. Genzel, M. Cardona, M. Bauer, W. König, E. García, M. Barahona y M.V. Cabanas, *Phys. Rev. B*, **37**, 1574, (1988).
91. M.K. Crawford, W. E. Farneth, R.K. Bordia, y E.M. McCarron III, *Phys. Rev. B*, **37**, 3371, (1988).
92. J. Klamut, T. Glowiak, J. Hanuza, Z. Henkie, R. Horyn, B. Jezowska-Trzebiatowska, R. Kubiak, K. Lucaszewicz, J. Stepień-Damm y A. Zygmunt, *Physica C*, **153**, 1740, (1988).
93. J. Shützmann, S. Tajima, S. Miyamoto, Y. Sato y R. Hauff, *Phys. Rev. B*, **52**, 13665, (1995).
94. T. Timusk y D.B. Tanner, *Op. Cit.*, p.p. 343 – 345.
95. J. Shützman, W. Ose, J. Keller, K.F. Renk, B. Roas, L. Shultz y G Saemans-Ishenko, *Europhys. Lett.*, **8**, 679, (1989).
96. D.B. Tanner y T. Timusk en *Physical Properties of High Temperature Superconductors III*, D. M. Ginsberg (ed.), World Scientific, (1992), p.p. 367 – 401.
97. J. Orenstein, G.A. Thomas, A.J. Millis, S.L. Cooper, D.H. Rapkine, T. Timusk, L.F. Schneemeyer y J.V. Waszczak, *Phys. Rev. B*, **42** 6342, (1990).
98. D.B. Tanner *et al (III)* *op. Cit.*, p. 389.
99. K.F. Voss, K.H. Lee y A.J. Heeger, *Physica C*, **192**, 131, (1992).

100. J. Schützman, S. Tajima, S. Miyamoto, y S. Tanaka Phys. Rev. Lett., **73**, 174, (1994).
101. D.B. Tanner *et al*, op. Cit., p. 393.
102. Z. Schlesinger, R.T. Collins, F. Holtzberg, C. Feild, G. Koren y A. Gupta, Phys. Rev. B, **41**, 11237, (1990).
103. D.B. Tanner *et al (III)* op. Cit., p. 376.
104. D.B. Tanner *et al (III)* op. Cit., p. 441.
105. T. Timusk y D.B. Tanner, Op. Cit., p. 360.
106. D.B. Tanner *et al (III)* op. Cit., p. 365.
107. P.W. Anderson, op. Cit., p. 111.
108. D.B. Tanner *et al (III)* op. Cit., p. 454.
109. P.W. Anderson, op. Cit., p. 26
110. D.B. Tanner *et al (III)* op. Cit., p. 407.
111. D.B. Tanner *et al (III)* op. Cit., p. 367.
112. E. Seider, M. Bauer, L. Genzel, P. Wyder, A. Jansen y C. Richter, Solid State Commun., **72**, 85, (1989).
113. Poole, *et al*. Op. Cit., p. 182.
114. Poole, *et al*. Op. Cit., p.p. 61 - 64
115. Poole, *et al*. Op. Cit., p. 95.
116. W.K. Kwok, G.W. Crabtree, A. Umezawa, B.W. Veal, J.D. Jorgensen, S.K. Malik, L.J. Nowicki, A.P. Paulikas, L. Nunez. Phys. Rev. B, **37**, 106, (1988).

117. Poole, *et al.* Op. Cit., p. 70.
118. P.M. Horn, D.T. Keane, G.A. Held, J.L. Jordan – Sweet, D.L. Kaiser, F. Holtzberg y T.M. Rice, Phys. Rev. Lett., **59**, 2772, (1987)
119. J. Jing, J. Bieg, H. Engelmann, Y. Hsia, U. Gonser, P. Gütlich y R. Jakobi, Solid State Comm., **66**, 727, (1988).
120. Poole, *et al.* Op. Cit., p. 69.
121. H. Zhang, Q.R. Zhang, Z.P. Su, M.R. Ji, Phys. Rev. B, **42**, 2248, (1990).
122. C.Y. Yang, S.M. Heald, J.M. Tranquada, Youwen Xu, Y.L. Wang, A.R. Moodenbaugh, D.O. Welch y M. Suenaga, Phys. Rev. B, **39**, 6681, (1989).
123. Youwen Xu, M. Suenaga, J. Tafto, R.L. Sabatini y A.R. Moodenbaugh, Phys. Rev. B, **39**, 6667, (1989).
124. Y. Maeno y T. Fujita, "Proceedings of International Conference on High-Temperature Superconductors an Materials and Mechanisms of Superconductivity – Interlaken, Switzerland", Feb. 29 – Mar. 4, 1988. Physica C, **153**, (1988).
125. Poole, *et al.* Op. Cit., p. 71.
126. Poole, *et al.* Op. Cit., p. 112
127. B. Hayani, G. Collin y L. Fruchter, Physica C, **221**, 319, (1994).
128. M. A. Alario-Franco, C. Chaillout, J.J. Capponi, J. Chenavas y M. Marezio, Physica C, **156**, 445, (1988).
129. B.W. Veal, H. You, A.P. Paulikas, H. Shi, y J.W. Downey, Phys. Rev. B, **42**, 4770 (1990).

130. J. Reyes-Gasga, T. Krekels, G. van Tendeloo, J. van Landuyt, S. Amelincks, W.H.M. Bruggenk y H. Verwey, *Physica C*, **159** 831, (1989).
131. Baulsir, Cindy F. y Tague Jr., Thomas, *Introduction to Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy*, Spectra-Tech, nota técnica.
132. . Bernhard Schrader (ed.), *Infrared and Raman Spectroscopy*, VCH 1995, p.p. 598-602.
133. Bernhard Schrader, op. Cit., p. 600.
134. A.V. Bazhenov y V.B. Timofev, *Physica C*, **162**, 1247, (1989).
135. Poole, *et al.* Op. Cit., p. 62 – 64. R. Feile, *Op. Cit.*, (1989).