# CENTRO DE INVESTIGACION CIENTIFICA Y DE EDUCACION SUPERIOR DE ENSENADA

SUPERCONDUCTIVIDAD Y ESTRUCTURA CRISTALINA EN LOS SISTEMAS BA-Y-GU-W-O Y NA-W-O

> TESIS DOCTOR EN CIENCIAS

AMADO FRANCISCO GARCIA RUIZ

ENSENADA, BAJA CALIFORNIA, MEXICO. JUNIO DE 1993.

**RESUMEN** de la Tesis de Amado Francisco García Ruiz presentada como requisito parcial para la obtención del grado de DOCTOR EN CIENCIAS en FISICA APLICADA con opción en FISICA DE MATERIALES. Ensenada, Baja California, México. Julio de 1993.

## SUPERCONDUCTIVIDAD Y ESTRUCTURA CRISTALINA EN LOS SISTEMAS BA-Y-CU-W-O Y NA-W-O.

Resumen aprobado por:

ffen)

Dr. José Guadalupe Pérez Ramírez. Director de Tesis.

La obtención de los primeros óxidos superconductores de alta temperatura crítica en 1986 y 1987, impulsó la búsqueda de nuevos compuestos que pudieran tener mejores propiedades superconductoras. Desde entonces, muchos ensayos se han hecho con este propósito.

El presente trabajo de investigación se propuso el estudio de las propiedades superconductoras de compuestos conteniendo tungsteno W, particularmente los óxidos, con base en la hipótesis general de que este elemento puede formar parte e incluso ser la base de algunos compuestos cerámicos de alta Tc siempre que se consigan las condiciones para su preparación o se encuentren las características de los mismos que pudieran estar relacionadas con los mecanismos básicos responsables de la superconductividad en óxidos. Para ello, se trabajaron los sistemas Ba-Y-Cu-W-O y Na-W-O.

Por una parte se investigó el efecto que tiene el tungsteno sobre las propiedades del óxido superconductor Ba2Cu307-x. Para esto se prepararon muestras sustituyendo CuO por WO3 en la mezcla habitual de ese compuesto, de manera que la composición inicial de las mismas fuera Ba2YCu3-xWxO9-y, con 0.0≤x≤1.0. El resultado es que la fase superconductora YBa2Cu307-x va desapareciendo conforme crece el contenido de W va generándose una estructura cristalina cúbica tipo perovskita embebida en óxido de cobre. Las muestras exhiben un comportamiento superconductor y cuando x=1.0 exhiben sólo la caída de resistencia pero sin dar señal Meissner perceptible, lo cual lleva a la conclusión de que este material presenta superconductividad de tipo filamentario con una caída de resistencia que se inicia en 90 K y llega al cero de resistencia alrededor de 60 K. Para alcanzar estas características, las muestras deben ser tratadas en aire a temperaturas superiores a 1130°C y enfriadas rápidamente, con

un tratamiento adicional a 450°C en oxígeno. Mediante el análisis estructural con refinamiento por el método de Rietveld, se propuso la celda correspondiente a esa estructura cúbica con grupo espacial Pm3m, misma que en este material se encuentra embebida en CuO, determinando, además, el comportamiento del parámetro de red en función del contenido de tungsteno.

En el mismo sistema Ba-Y-Cu-W-O fue encontrada una serie de soluciones sólidas  $Ba_2Y_1-xCu_xO_{6-y}$ , en el rango de concentración  $0.0 \le x < 0.75$ , las cuales presentan una estructura cúbica, con el grupo espacial Fm3m ó Pm3m. Por encima de este rango de concentraciones de W, la estructura cúbica se mezcla con el compuesto Ba<sub>2</sub>CuWO<sub>6</sub> que se obtiene aislado para x=1.0 y con estructura tetragonal y grupo espacial I4/mmm.

Por otro lado, a partir de la información en literatura sobre sus propiedades superconductoras a bajas temperaturas, se prepararon los bronces de tungsteno sodio NaxWO3 a diferentes temperaturas encontrándose, mediante un apropiado refinamiento de la estructura por el método de Rietveld, que a 900°C las muestras son de estructura cúbica para  $x \ge 0.4$ , efectivamente, pero que en la región de concentración de sodio de  $0.25 \le x \le 0.4$ , en la cual la literatura reporta la existencia de superconductividad, las muestras son una mezcla de fases en donde predomina la fase cúbica sobre la tetragonal I, por lo cual las propiedades fase superconductoras, en particular el incremento exponencial de su temperatura crítica cuando diminuye x acercándose a 0.2, no pueden imputarse sólo a la fase tetragonal I como se ha admitido en la literatura. Se sugiere que dicho incremento puede estar relacionado con la proporción de fase que contienen las muestras y que cualquier modelo que trate de explicar este comportamiento deberá tomar en cuenta la presencia de ambas fases. Las estructuras cúbica y tetragonal fueron refinadas con los grupos espaciales Pm3m y P4/mbm, respectivamente, proponiéndose una variante, vacancias de sodio en sitios octaedrales, en la celda ya propuesta para la fase tetragonal I.

Todas las muestras fueron caracterizadas y estudiadas mediante las siguientes técnicas: análisis por difracción de rayos x con refinamientos de las estructuras cristalinas por el método de Rietveld, medidas de conductividad en función de la temperatura, mediciones de magnetometría también en función de la temperatura y análisis térmicos diferencial y gravimétrico.

Como resultados concretos, se ha obtenido un nuevo material con superconductividad filamentaria y se ha demostrado que las características superconductoras en los bronces de tungsteno, no pueden ser imputadas únicamente a la presencia de la fase tetragonal en los bronces de tungsteno sodio sino a la mezcla existente de fases cúbica y tetragonal. OID DET ENDIDATI OIT. ANADO I TRATOTOGO GATIONA ITOLE

APROBADA POR EL SIGUIENTE COMITE:

At the	я.
. JOSE GPE. PEREZ RAMIREZDirector del Comite	
~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~	
. MIGUEL JOSE YACAMAN Miembro del Comité	
Add	

LEONEL COTA ARAIZA.- Miembro del Comité

. CECILIO REBOLLAR BUSTAMANTE.- Miembro del Comité

. JOSE ANTONIO IRAN DIAZ GONGORA .- Miembro del Comité

amins Verez Campos.

RAMIRO PEREZ CAMPOS.- Miembro de Comité

amino levez Campol

. JESUS SIQUEIROS BELTRONES Coordinador del Posgrado en Física en Materiales

. LUIS EDUARDO CALDERON AGUILERA.- Director de Estudios de Posgrado

**DE SEPTIEMBRE DE 1993** 

# CENTRO DE INVESTIGACION CIENTIFICA Y DE EDUCACION SUPERIOR DE ENSENADA.

DIVISION DE FISICA APLICADA. DEPARTAMENTO DE FISICA DE MATERIALES.

# SUPERCONDUCTIVIDAD Y ESTRUCTURA CRISTALINA EN LOS SISTEMAS Ba-Y-Cu-W-O Y Na-W-O.

### TESIS

que para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de DOCTOR EN CIENCIAS presenta:

AMADO FRANCISCO GARCIA RUIZ.

Ensenada, Baja California, México. Julio de 1993.

#### DEDICATORIA

de este modesto esfuerzo del quehacer científico.

# A la entrañable memoria de mi padre, PROF. HERON GARCIA GOPAR.

Por su infinito cariño y su entereza, que aún nos une, nos respalda y nos sostiene; a mi madre, PROFA. SARA RUIZ BAÑOS DE GARCIA.

### Y A TODA MI FAMILIA,

porque en ellos siempre he encontrado el apoyo y la palabra de aliento, y la paciencia y el elocuente silencio cuando han sido necesarios, para poder seguir adelante.

#### AGRADECIMIENTOS.

Al DR. JOSE GUADALUPE PEREZ RAMIREZ, compañero y amigo, de manera especial por haber dirigido este trabajo de investigación, haciéndome partícipe de su inquebrantable fe en el estudio y el trabajo diarios y arduos. El es el verdadero artífice de la presente tesis.

Al DR. MIGUEL JOSE YACAMAN, por su decidido apoyo para la realización de este trabajo, lo cual me honra.

Al DR. RAMIRO PEREZ CAMPOS, compañero y amigo, quien me animó a emprender este trabajo y estuvo pendiente de su desarrollo.

A ELLOS, al DR. LEONEL COTA ARAIZA, al DR. JOSE ANTONIO IRAN DIAZ GONGORA y al DR. CECILIO REBOLLAR BUSTAMANTE, miembros todos de mi Comité de Tesis, por la atención que dispensaron a mi trabajo y por sus útiles comentarios al mismo.

Al SR. ANTONIO MORALES, por su apoyo en nuestro laboratorio de Superconductores y Magnetismo.

Al DR. ELIGIO OROZCO, a la ING. MARGARITA PORTILLA, a la ING. LETICIA BAÑOS LOPEZ y al FIS. EDILBERTO HERNANDEZ, quienes también me brindaron su ayuda y consejos.

A los investigadores, estudiantes y personal de los Institutos de Física y de Investigación en Materiales de la UNAM que de una u otra manera me auxiliaron en este largo trayecto. Al Sr. Luis Aguilar por su ayuda en las figuras.

Al INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL, mi Alma Mater, y en particular a la UPIICSA, por el permiso que me otorgaron. Al INSTITUTO DE FISICA DE LA UNAM, por facilitarme instalaciones y equipos. Al CICESE, por aceptarme en su programa doctoral. Y al CONACYT, por su apoyo económico. Todo para la realización del presente trabajo.

### CONTENIDO

ι.

I

II

# <u>Página.</u>

INTRODUCCION.				
I.1	Diversos sistemas que muestran superconduct <u>i</u>			
	vidad.	2		
I.2	Algunas características comunes en los sist <u>e</u>			
	mas que muestran superconductividad.	6		
I.3	El caso especial de los cupratos.	9		
I.4	La presencia del tungsteno en compuestos su			
	perconductores.	14		
I.5	La búsqueda de nuevos superconductores de a <u>l</u>			
	ta Tc en compuestos con tungsteno.	16		
I.6	Las dos líneas de trabajo con óxidos de			
	tungsteno.	17		
I.7	Descripción del contenido de los capítulos			
	de la tesis.	18		
METODOS	S DE PREPARACION Y TECNICAS DE CARACTERIZ <u>A</u>			
CION DI	E LAS MUESTRAS.	20		
II.1	Preparación de las muestras.	20		
II.2	Difracción de rayos X por el método de po <u>l</u>			
	vos.	26		
II.3	Refinamiento de estructuras por el método de			
	Rietveld.	29		
II.4	Medidas de resistividad en función de la tem			
	peratura.	34		

CONTENIDO (Continuación).

		<u>Pā</u>	igina.
	II.5	Mediciones magnéticas.	35
	II.6	Análisis térmicos.	36
III	EL SIS	STEMA Y-Ba-Cu-W-O. RESULTADOS Y DISCUSION.	40
-	III.1	Introducción.	40
	III.2	Características superconductoras en el sist <u>e</u>	41
		ma BazYCuzWO9-y.	
	III.3	Estudio del sistema BazYCu3-xWxO9-y.	44
	III.4	Identificación de la estructura cúbica en el	66
		sistema Ba2YCu×WOy.	
	III.5	Discusión sobre la existencia de supercondu <u>c</u>	84
		tividad filamentaria en el sistema y su or <u>i</u>	
		gen.	
	III.6	Las soluciones sólidas en el sistema	91
		BazY1-xCuxWO6-y.	
IV	EL SIS	TEMA Na-W-O. RESULTADOS Y DISCUSION.	106
	IV.1	Introducción.	106
	IV.2	Estructura cristalina en el sistema NaxWO3.	108
		Refinamiento de la estructura por la técnica	
		de Rietveld.	
	IV.3	Mezcla de fases, superconductividad y la te <u>m</u>	122
		peratura crítica en el rango 0.28≤x≤0.4 en	
		los bronces Na×WO3.	
	IV.4	La celda unitaria para la fase tetragonal I	133
		en NaxWo3.	
	IV.5	Estructura cristalina y superconductividad	141

.

# CONTENIDO (Continuación).

### <u>Página.</u>

en los bronces NaxWO3 desde el análisis por Rietveld.

V. CONCLUSIONES.	144
LITERATURA CITADA.	147
APENDICE.	164

#### LISTA DE FIGURAS.

#### Figura.

Página.

43

45

- Difractograma de una muestra de composición BazYCuzWO9-y, indexado con una red cúbica del grupo espacial Fm3m. Se señalan con asteriscos las reflexiones que no indexan.
- 2. Resistencia de las muestras BazYCuzWO9-y en función de la temperatura (a) como fueron sinterizadas a temperaturas cercanas a 1200°C, antes de oxigenarlas, y (b) después de calentarlas en oxígeno a 470°C. En la segunda se observa claramente la caída abrupta de la resistencia de la muestra a cero.
- Difractogramas de las muestras de Ba2YCu2WO9-y a diferentes temperaturas de tratamiento. La fase cúbica, indexada en la parte baja, sólo se obtiene a temperaturas cercanas a 1200°C.
- 4. Difractogramas del sistema Ba2YCu3-xWxO9-y para diferentes concentraciones x de tungsteno. El de x=0.0 corresponde a la fase superconductora YBa2Cu3O7 y el de x=1.0 a la red cúbica de Ba2YCu2WO9-y. Los tres de arriba se trataron a temperaturas alrededor de 950°C y los dos de abajo cerca de 1200°C.
- Resistividad en el sistema Ba2YCu3-xWxO9-y en función de la temperatura para diferentes cantidades x de tungsteno, antes de oxigenar las muestras.
- Resistividad en el sistema Ba2YCu3-xWxO9-y en función de la temperatura para diferentes cantidades x de tungsteno, después de oxigenar las muestras. En línea punteada aparece la resistividad de la fase superconductora 123.
- 7. En (a) se muestra una serie de difractogramas del sistema Ba2YCu3-xWxO9-y para valores de x entre 0.0 y 1.0 y muestras tratadas todas a 950°C. En (b) la resistencia en función de la temperatura para esas mismas muestras observándose el efecto de la adición del tungsteno; para x mayores de 0.5 no fue posible medir la resistencia pues prácticamente el material es aislante.
- 8. Mediciones de la magnetización por efecto Meissner, en función de la temperatura, para muestras del sistema superconductor Ba2YCu3-xWxO9-y de varias concentraciones x de W y tratadas alrededor de 950°C. 55

46

48

50

51

#### Figura.

- 9. En (a) se muestra una serie de difractogramas del sistema Ba2YCu3-xWxO9-y para valores de x entre 0.0 y 1.0 y muestras tratadas entre 1020°C y 1200°C. En (b) la resistencia en función de la temperatura para esas mismas muestras observándose el efecto de la adición del tungsteno; para x menores de 0.5 no fue posible medir la resistencia pues el material es aislante.
- 10. Variación del parámetro de la red cúbica con la concentración x de W, en el sistema Ba2YCu3-xWxO9-y, en muestras tratadas cerca de 1200°C.
- 11. Parámetros de red de la fase YBa2Cu3O7 en función de la concentración x de tungsteno en el sistema Ba2YCu3-xWxO9-y para valores de x bajos y muestras tratadas a 950°C.
- 12. Difractogramas de las muestras BazYCu2WO9-y A) sinterizadas en aire a más de 1135°C y calentadas a 450°C en flujo de oxígeno B) calentadas en aire a 1150°C y enfriadas rápidamente en nitrógeno líquido, y C) reducidas en flujo de hidrógeno a 450°C.
- 13. Análisis de termogravimetría (TGA), mostrando las variaciones en el peso, y térmico diferencial, mostrando reacciones endotérmicas, de las muestras Ba2YCu2WO9-y efectuados en aire.
- 14. Análisis de termogravimetría de la muestra Ba2YCu2WO9-y efectuado en una atmósfera reductora de 80% N2 y 20% H2.
- 15. Difractogramas del sistema BazYCuxWO6-y para diferentes valores de x. En x=0.25, se obtiene la fase cúbica prácticamente aislada con fases espurias de BaWO4 y Ba3WO6 que desaparecen con tratamientos largos y residuos de óxido de itrio.
- 16. Gráfica de la variación del parámetro de la red cúbica en el sistema Ba2YCuxWO6-y con la concentración x de cobre.
- 17. Detalle de la reflexión (422) en el sistema Ba2YCuxWO6-y en donde se observa que el párametro de la red cúbica sólo cambia entre x=0.0 y x=0.25, después de lo cual se mantiene constante, denotando con ello que el cobre se disuelve en esa estructura sólo en una pequeña fracción.

Página.

61

56

57

62

64

65

68

#### Figura.

- 18. Difractogramas de las muestras Ba2YCu2WO9-y A) sinterizadas en aire a más de 1135°C y calentadas a 450°C en flujo de oxígeno B) calentadas en aire a 1150°C y enfriadas rápidamente en nitrógeno líquido, y C) reducidas en flujo de hidrógeno a 450°C. A diferencia de la Figura 9, los picos que no indexan con la fase cúbica se asocian con fases del cobre.
- 19. Imágenes de microscopía electrónica de alta resolución tomadas a 400 kV en muestras del sistema Ba2YCu2WO9-y sinterizadas a 1170°C. Arriba, una matriz cristalina contiene pequeños precipitados cristalinos. Abajo, se muestra la estructura cúbica de dichos precipitados con un eje de zona (110).
- 20. Detalle de la reflexión (422) del sistema Ba2YCuxWO6-y que muestra la variación del parámetro de la red cúbica conforme la concentración de cobre aumenta de 0.0 a 0.25.
- 21. Celda unitaria que se forma en el sistema Ba2YCu×WO6-y con estructura cúbica tipo perovskita ordenada con grupo espacial Pm3m. Esta celda corresponde al compuesto Ba8Y3CuW4O24 y en ella el Cu ocuparía el centro.
- 22. La celda unitaria del compuesto BasY3CuW4O24, pero con grupo espacial Fm3m. Aquí, el cobre y el itrio ocupan sitios equivalentes al azar.
- 23. Ajuste del patrón de difracción de BasY3CuW4O24 por el método de Rietveld, usando el grupo espacial Pm3m ( $R_f = 6.1$  %). El patrón medido se muestra con puntos y el calculado en línea continua. En línea continua también se ve la diferencia de ambos y con barras las reflexiones ajustadas.
- 24. Ajuste del patrón de difracción de BasY3CuW4O24 por el método de Rietveld, usando el grupo espacial Fm3m (Rf = 3.6 %). Misma simbología que en la Fígura 23.
- 25. Detalle de los difractogramas del superconductor YBa2Cu307 diluido en CuO, A) la mezcla antes de tratarse, y B) después de sinterizarla a 950°C y calentarla a 450°C en flujo de oxígeno.
- 26. Detalle de los difractogramas del superconductor YBa2Cu3O7 diluido en Ba2YCu2WO9-y, A) la mezcla antes de tratarse, y B) después de sinterizarla a 1200°C y

Página.

75

77

73

78

80

82

83

#### Figura.

calentarla a 450°C en flujo de oxígeno. 89

- 27. Difractogramas de rayos X del sistema Ba2Y1-xCuxWO6-y para varios valores x de la concentración de cobre. Los triángulos y cuadrados indican fases espurias de BaWO4 y Ba2WO5, respectivamente.
- 28. Ejemplo de refinamiento de difractogramas de las soluciones sólidas Ba2Y1-xCuxWO6-y con estructura cúbica (x=0.4, Fm3m, Rf = 3.4 %). La misma simbología de la Figura 23.
- 29. Difractogramas de rayos X del sistema Ba2Y1-xCuxWO6-y para la zona rica en cobre. Los triángulos y cuadrados indican fases espurias de BaWO4 y Ba2WO5, respectivamente.
- 30. Celda unitaria para la estructura tetragonal del compuesto Ba<sub>2</sub>CuWO<sub>6</sub>, con simetría I4/mmm. 98
- 31. Ajuste por el método de Rietveld de la estructura tetragonal del compuesto Ba2CuWO6 usando el grupo espacial I4/mmm (Rf = 4.8 %). Ver la simbología de la Figura 23.
- 32. Detalle de la reflexión (400) en el sistema Ba2Y1-xCuxWO6-y, mostrando que en la región 0.4≤x≤0.75 el parámetro de la red cúbica decrece cuando x aumenta y que las posiciones de Y y Cu se desvían de las posiciones ideales, dado el ensanchamiento de los picos. 102
- 33. Parámetro de la red cúbica en el sistema Ba2Y1-xCuxWO6-y como función de la concentración x de cobre. Se observa su comportamiento en las cuatro regiones de solución sólida.
- 34. Análisis de termogravimetría (TGA) y térmico diferencial (DTA) en muestras de bronces de tungsteno sodio.
- 35. Serie de difractogramas del sistema NaxWO3 para varios valores de x. Para x=0.4 el patrón se ha indexado de acuerdo a una red de simetría cúbica y grupo espacial Pm3m y para x=0.28 de acuerdo a una red de simetría tetragonal y grupo espacial P4/mbm. 113
- 36. Variación lineal del parámetro de red de la fase cúbica del sistema NaxWO3 en función del contenido x

<u>Página.</u>

95

Figura.

de sodio.

- 37. Resultados del refinamiento por el método de Rietveld del difractograma de Na0.4WO3 usando el grupo espacial Pm3m. La línea continua es el difractograma calculado y los puntos el observado. Rr =3.1 %. Debajo de los patrones, en línea continua aparece la diferencia de ambos y en marcas verticales se indican las reflexiones ajustadas.
- 38. Resultados del refinamiento por el método de Rietveld del difractograma de Na0.28WO3 usando una mezcla de fases cúbica y tetragonal con los grupos espaciales Pm3m y P4/mbm. La línea continua es el difractograma calculado y los puntos el observado. Rf = 2.1 %, para la fase cúbica, y Rf = 8.2 %. para la tetragonal. Las marcas superiores corresponden a la fase tetragonal y las inferiores a la cúbica.
- 39. Esquema de la celda unitaria para la fase cúbica del sistema NaxWO3 (a≥3.80 Å). Esta es una perovskita cúbica con algunos sitios correspondientes al sodio desocupados.
- 40. La fase tetragonal I se muestra casi pura para Nao.30WO3 tratada a 1020°C en argón, en este difractograma experimental.
  123
- 41. En el caso del potasio, la fase tetragonal I se tiene prácticamente limpia en 850°C en muestras de composición Ko.57WO3. Ellas son muestras isoestructurales con las tetragonales de sodio. 124
- 42. Variación exponencial de la temperatura crítica en función del contenido x de sodio en el sistema NaxWO3. (Tomada de Shanks, H. R., 1974).
- 43. Difractogramas por rayos X en polvo del sistema NaxWO3 para 0.28≤x≤0.4. En x=0.4 los índices corresponden a la fase cúbica con grupo espacial Pm3m y en x=0.28 a las reflexiones de la fase tetragonal con grupo espacial P4/mbm.
- 44. Gráfica del ajuste por Rietveld para la muestra Na0.28WO3 con dos fases: una tetragonal (marcas superiores, Rf = 8.2%) con grupo espacial P4/mbm y otra cúbica (marcas inferiores, Rf = 2.1 %) con grupo espacial Pm3m. La línea continua es el difractograma calculado.

115

Página.

119

127

#### Figura.

- 45. Gráfica del ajuste por Rietveld para la muestra Na0.30WO3 con dos fases: una tetragonal (marcas superiores, Rr = 6.5 %) con grupo espacial P4/mbm y otra cúbica (marcas inferiores, Rr = 1.6 %) con grupo espacial Pm3m. La línea continua es el difractograma calculado.
- 46. Gráfica del ajuste por Rietveld para la muestra Na0.33WO3 con dos fases: una tetragonal (marcas superiores, Rf = 6.8 %) con grupo espacial P4/mbm y otra cúbica (marcas inferiores, Rf = 1.2 %) con grupo espacial Pm3m. La línea continua es el difractograma calculado.
- 47. Proyección de la celda unitaria propuesta por Magnéli para la fase tetragonal I del sistema MxWO3, en la dirección (001). Los sitios para el metal alcalino, ya sea en los canales cuadrados o en los pentagonales, estarán compartidos al azar con vacancias.
- 48. Proyección de la celda unitaria diseñada a partir de los refinamientos por Rietveld para la fase tetragonal I de bronce de tungsteno sodio, en la dirección (001). Los sitios en los canales cuadrados estarán necesariamente vacíos.
- 49. Vista volumétrica de la celda unitaria diseñada a partir de los refinamientos por Rietveld para la fase tetragonal I de bronce de tungsteno sodio, en la dirección (<u>10</u>85). Los sitios en los canales cuadrados estarán necesariamente vacíos.

131

Página.

#### LISTA DE TABLAS.

#### Tablas.

Página.

49

54

- Τ. Porcentajes en peso de fases cúbica (Fm3m) v ortorrómbica (Pmmm, superconductora) en las muestras del sistema BazY1Cu1-xWxO9-y. Las de bajo contenido de W (x=0.0, 0.1 y 0.3) se trataron a  $950^{\circ}$ C y las demás a  $1200^{\circ}$ C. Se dan también los parámetros de red refinados y los residuos Rr de los refinamientos.
- Contribución de II. las fases cúbica (Fm3m) V superconductora), ortorrómbica (Pmmm, el V comportamiento de sus parámetros de red, en función del contenido x de W, cuando las muestras del sistema Ba2Y1Cu1-xWxO9-y se tratan a 950°C.
- Comportamiento del parámetro de red de la fase III. cúbica (Fm3m), en función del contenido x de W. cuando las muestras del sistema Ba2Y1Cu1-xWxO9-y se tratan a temperaturas cercanas a 1200°C. En este caso, dicha fase es mayoritaria.
- IV. Comportamiento del parámetro de red de la fase cúbica (Fm3m), en función del contenido x de Cu, y contribución de esa fase y del CuO segregado en las muestras del sistema BazYCuxWOy.
- v. Posiciones atómicas en la celda cúbica de 1a estructura tipo perovskita BasY3CuW4O24, refinadas por el método de Rietveld con los grupos espaciales que se indican: a) Grupo espacial Pm3m. b)Grupo espacial Fm3m.
- Posiciones atómicas en la celda de la estructura VT. tetragonal del compuesto Ba2CuWO6, refinadas con el grupo espacial I4/mmm.
- Comportamiento del parámetro de red cúbica (Fm3m) VII. en función del contenido de cobre en las soluciones sólidas Ba2Y1-xCuxWO6-y. 104
- VIII. Parámetro de red de la fase cúbica en muestras NaxWO3 con diferentes valores x del contenido de sodio obtenidos mediante ajuste por el método de Rietveld. 116
- Posiciones atómicas en las estructuras cúbica y IX. tetragonal con grupo espacial Pm3m y P4/mbm, respectivamente, en las composiciones que se

58

70

81

### LISTA DE TABLAS (Continuación).

#### Tablas.

### <u>Página.</u>

indican, refinadas para la segunda por el método de Rietveld. a) Nao.28WO3. b) Nao.30WO3. c) Nao.33WO3. 120

X. Parámetros de red y porcentajes en peso de cada fase, obtenidos por refinamiento Rietveld en el sistema NaxWO3 en varias concentraciones x de sodio.

XI. Posiciones atómicas en la estructura tetragonal con grupo espacial P4/mbm refinadas por el método de Rietveld para tres composiciones.

# SUPERCONDUCTIVIDAD Y ESTRUCTURA CRISTALINA EN LOS SISTEMAS Ba-Y-Cu-W-O Y Na-W-O.

#### I. INTRODUCCION.

Desde el descubrimiento de los primeros óxidos cerámicos alta temperatura de transición superconductores de TC (Bednorz, J. G., y K. A. Müller, 1986) muchos han sido los esfuerzos realizados para avanzar en el campo de la superconductividad en óxidos. Entre otras, tres son las principales direcciones en que la investigación se ha conducido. Por un lado, muchos ensayos se han hecho para encontrar nuevos compuestos con propiedades superconductoras de alta Tc, lo que actualmente significa temperaturas por encima de la del nitrógeno líquido (77 K) (Wu et al., 1987; Cava et al., 1987; Maeda et al., 1988; Sheng, Z. Z., y A. M. Hermann, 1988; Oqushi et al., 1988; Huang C. Y., y M. Rabinowitz, 1990; Putilin et al., 1993). En una segunda línea, se ha buscado mejorar en los óxidos ya conocidos algunas de sus propiedades como son la temperatura crítica, la densidad de corriente crítica y sus propiedades mecánicas (Chaudhari et al., 1987; Larbalestier, D., 1991). Finalmente, abundante ha sido la discusión en relación con los mecanismos básicos que estado superconductor expliquen la existencia del a temperaturas mayores de 30 K; como en general se acepta, la teoría de Bardeen, Cooper y Schrieffer (Teoría BCS) (Bardeen et al., 1957) no describe correctamente la superconductividad

en altas temperaturas y si bien es cierto que la interacción electrón-fonón juega un papel importante (Sleight, A. W., 1988), otros modelos quizá más complejos han sido requeridos en los últimos años para intentar descripciones teóricas que reproduzcan de mejor manera los resultados experimentales (Emery, V. J., 1987; Sokalski, K., 1989).

Todas las líneas de investigación mencionadas antes han tenido importantes avances a la fecha, sin embargo, dada la complejidad de los sistemas involucrados, ellas constituyen campos abiertos aún a las nuevas aportaciones. Además, la gran variedad de aplicaciones potenciales de estos materiales hacen que la investigación en el campo de los óxidos superconductores de alta Tc revista una particular importancia (Rowell, J., 1991).

#### I.1. Diversos sistemas que muestran superconductividad.

Hasta 1986 el material superconductor de más alta temperatura crítica, Tc=22.3 K, que se conocía, era el compuesto intermetálico Nb3Ge reportado desde 1973 (Gavaler, J. R., 1973; Testardi et al., 1974). La superconductividad, sin embargo, era una propiedad conocida en otros sistemas intermetálicos, la mayoría conteniendo niobio, y desde luego en muchos metales simples, aunque en todos los casos con temperaturas críticas menores a la citada.

Otros sistemas con propiedades superconductoras conocidos a esa fecha eran los materiales cerámicos, hay referencias a la temperatura crítica de un óxido de niobio desde los años 30

(Müller, K. A., y J. G. Bednorz, 1987) así como de los carburos de niobio y de tantalio y de los nitruros de titanio, niobio, vanadio, circonio y hafnio (Meissner, W., y H. Franz, 1930; Matthias et al., 1963), todos ellos con temperaturas de transición al estado superconductor de alrededor de 10 K. En los años siguientes se descubrieron sulfuros, como el SnMosS6, boruros, de niobio y de molibdeno, y algunos compuestos del silicio con propiedades semejantes (Matthias, B. T., y J. K Hulm, 1952; Geballe, T, H., 1971). Sin embargo, las temperaturas críticas en estos sistemas han permanecido bajas y la investigación de los mismos limitada.

Entre los materiales cerámicos, los óxidos han resultado sistemas de especial interés, con evolución más exitosa que la de otros grupos en relación a la superconductividad. El primer óxido metálico superconductor fue el SrTiO3 reducido, con una Tc de 0.3 K (Schooley et al., 1964) y una estructura tipo perovskita, en el cual luego se hicieron sustituciones de Sr por Ca y por Ba (Frederikse et al., 1966). Estos hallazgos se basaron en trabajos teóricos sobre la posible existencia de superconductividad en semiconductores (Gurevich et al., 1962; Cohen, M. L., 1964). Mucho tiempo después, la adición de Nb en ese compuesto permitió incrementar la Tc a 0.7 K (Binning et al., 1980).

El mismo año de 1964 se descubrió la superconductividad en los bronces de tungsteno sodio NaxWO3, reportándose una estructura tetragonal para 0.28<x<0.35 con Tc≅0.5 K (Raub et al., 1964), y luego otros bronces alcalinos o alcalino-térreos

de tungsteno, de molibdeno y de renio con temperaturas críticas menores que 6 K y cuyas estructuras en general son de simetría hexagonal. Todos estos bronces son óxidos no estequiométricos de la fórmula general  $A \times MO_3$ , con  $0 \le x \le 1$ .

Fue hasta 1973 cuando se observó en el sistema Li-Ti-O el inicio de una transición al estado superconductor a una temperatura de 13.7 K (Johnston et al., 1973), esto ocurrió para el compuesto Li1-xTi2-xO4 con estructura tipo espinela, y dos años después la superconductividad es descubierta en las valencia soluciones sólidas de mixta BaPb1-xBixO3, sin elementos de transición y con estructura tipo perovskita en 0.05<x<0.3, teniendo Tc~13 K para x=0.3 y siendo semiconductor para x≥0.35 (Sleight et al., 1975), es decir, con una Tc semejante a la del Li-Ti-O. Estos fueron considerados los dos primeros óxidos superconductores de alta Tc en el sentido de que exhiben una temperatura crítica por encima de lo previsto para ellos por la teoría BCS ya mencionada (Bardeen et al., 1957). Esta era hasta entonces la teoría que con mayor éxito describía el fenómeno de la superconductividad a partir del apareamiento de electrones mediante la interacción electrón-fonón.

Hasta 1986, el sistema basado en Bi fue el más estudiado sin poder acercar su Tc a la del Nb3Ge. De cualquier modo, ese año se logró preparar el primer óxido superconductor realmente de alta temperatura, Tc mayor de 30 K, en el sistema La-Ba-Cu-O, se trató del compuesto La2-xBaxCuO4 de estructura laminar del tipo K2NiF4 basado en la estructura de la

perovskita (Bednorz, J. G., K. A. Müller, 1986), aunque previamente se había hecho un anuncio de 44 K en una película de Nb-Ge-Al-O (Ogushi, T., e Y. Osono, 1986). Ese hallazgo, introdujo al cobre, metal no superconductor, como que componente de materiales superconductores por primera vez, dio inmediatamente, por medio de adecuadas lugar а que sustituciones de los componentes y condiciones de preparación de las muestras, se encontraran óxidos cerámicos de una temperatura de transición mayor, por encima de la temperatura del nitrógeno líquido (77 K), en los sistemas Y-Ba-Cu-O (Y1Ba2Cu3O7-x, conocido como el "123", Tc=92 K) (Wu et al., 1987), Bi-Sr-Ca-Cu-O (Tc=80 K y 110 K), de fases mezcladas y que no contiene tierras raras (Maeda et al., 1988), Tl-Ba-Ca-Cu-O (Tc=120 K) (Sheng, Z. Z., y A. M. Hermann, 1988) y Hg-Ba-Ca-Cu-O (Tc=133 K) (Schilling et al., 1993) que incluye al mercurio, metal que fue el material en que K. Onnes descubrió la superconductividad en 1911 ; todos estos últimos contienen cobre y poseen estructuras laminares tipo perovskita.

Posteriormente han sido reportados superconductores en los sistemas Ba1-xKxBiO3 y Ba1-xRbxBiO3 con Tc mayores que 20 K (Mattheiss et al., 1988; Cava et al., 1988; Hinks et al., 1989). Sus estructuras son de simetría cúbica simple y no contienen cobre.

Todos los óxidos mencionados hasta aquí se caracterizan por ser conductores tipo p, es decir sus portadores de carga son huecos. Recientemente se encontraron los sistemas

R2-xCexCuO4 (R=Nd, Pr, Eu, Sm) (Tokura et al., 1989), cuyos portadores de carga son electrones.

Hay entre todos los sistemas superconductores mencionados, particularmente entre los óxidos cerámicos, características comunes que se describen brevemente en la siguiente sección.

# I.2. Algunas características comunes en los sistemas que muestran superconductividad.

Del estudio de los diferentes sistemas de óxidos superconductores antes descritos es posible establecer características generales que son comunes a todos ellos. En su composición es básica la presencia de un metal de transición, como son el cobre, el bismuto, el titanio, el niobio, el tungsteno o el molibdeno. La mayor parte de ellos, sobre todo los de alta temperatura crítica, presentan estructuras ordenadas basadas en la estructura de la perovskita con defectos de oxígeno y simetría tetragonal u ortorrómbica principalmente; son estructuras laminares con planos M-O, formados frecuentemente por octaedros de oxígeno centrados en el metal. (Yvon, K., y M. François, 1989). Sólo el Bai-xKxBiO3 (Tc=30 K) (Cava et al., 1988), único óxido de alta Tc que no contiene cobre, tiene estructura de perovskita cúbica, mientras que entre los bronces de tungsteno y de molibdeno superconductores hay estructuras de simetría hexagonal que difieren de las perovskitas (Ngai, K. L., y T. L. Reinecke, 1978; Sato et al., 1983); esto último ocurre también con el

LiTi2O4.

Se ha confirmado ampliamente que la estequiometría del primera importancia en los compuestos es de oxígeno superconductores; una modificación en dicha estequiometría la superconductividad o deteriorarla, favorecer puede haciéndola incluso desaparecer, dependiendo del compuesto de que se trate (Marezio, M., 1991). Otro rasgo característico de superconductores, correlacionado 105 óxidos con la esteguiometría del oxígeno y con la forma en que éste se enlaza con el metal, es la presencia de estados de valencia mixta del propio metal de transición que los constituye (Raveau et al., 1988). En muchos casos, tanto la deficiencia de oxígeno como la mezcla de valencias también están asociadas a una conveniente sustitución de cationes.

Por otro lado, todos los óxidos superconductores se caracterizan por tener un comportamiento metálico a temperaturas mayores que la Tc, aunque algunos aumentan su resistividad al disminuir la temperatura y acercarse a la transición debido a cierta localización de sus portadores de carga, es decir, a un comportamiento semiconductor (Greenblatt et al., 1984). Ello puede tener un origen magnético pues en esa región se ha detectado algún paramagnetismo en esos materiales (Goodenough, J. B., y A. Manthiram, 1989; Phillips, J. C., 1988).

A las características antes descritas, se puede añadir un conjunto de reglas o requerimientos para obtener superconductividad que fueron propuestas desde 1957 (Matthias,

B. T., 1957) y actualizadas en los últimos años a la luz de los superconductores de alta Tc (Sleight, A. W., 1988). Las superconductoras aparecen una fases en frontera metal-aislante. Los superconductores cerámicos contienen una fracción de electrón o hueco en los orbitales electrónicos de valencia, lo cual está asociado a la valencia mixta del metal de transición; las interacciones magnéticas que aparecen con el eventual aumento de electrones no apareados deterioran la superconductividad. La conducción los óxidos en superconductores ocurre a través de los enlaces metal-oxígeno-metal, los cuales deben ser suficientemente covalentes para crear bandas que soporten la conductividad metálica. Esta covalencia ayuda también a estabilizar estados oxidación inusuales en el metal. La misma puede de incrementarse colocando cationes altamente electropositivos, como Ba<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup> y La<sup>+2</sup> alrededor de los octaedros o planos M-O, los cuales al mismo tiempo estabilizan altos estados de estos arreglos favoreciendo oxidación en la superconductividad. La metaestabilidad de los compuestos puede ser importante. Hay cierto número de inestabilidades asociadas superconductores cerámicos, las cuales quedan bién con ilustradas en el caso del YBa2Cu307-x con la transición de ortorrómbica a tetragonal que es una inestabilidad estructural esteguiometría del oxígeno en 7 que 0 con la es termodinámicamente inestable. (Sunstrom, et al., 1992).

Otra característica de los óxidos superconductores es la dependencia de la temperatura de transición al estado

superconductor con la densidad de portadores de carga (Schooley et al., 1965; Khan et al., 1977; Moiseev et al., 1981; Takita et al., 1988), la cual también estaría correlacionada con la deficiencia de oxígeno y la mezcla de valencia. Otro aspecto importante de sus propiedades electrónicas es la anisotropía, la cual hace que el campo crítico Hc2 y la conductividad eléctrica dependan del eje de simetría a lo largo del cual se midan (Stanley et al., 1976; Kitazawa et al., 1984). También se conoce que al aplicar una presión externa a muestras de estos óxidos aumenta la temperatura de transición (Chu et al., 1976; Chu<sup>(1)</sup> et al., 1987). La presión entre otros efectos cambia la densidad de portadores de carga, lo que altera la Tc independientemente del efecto sobre el mecanismo de superconductividad en ellos.

A partir de estas características se ha propuesto, por ejemplo, obtener óxidos superconductores con estructuras formadas por capas alternadas de perovskitas y de cubos con estructuras tipo cloruro de sodio (Santoro et al., 1988). La no estequiometría de los compuestos es también muy importante para obtener muestras superconductoras, ello se conoce desde la preparación de los primeros óxidos como los bronces y el SrTiO<sub>3</sub> (Raub et al., 1964; Schooley et al., 1964), y es controlable debido a la gran movilidad del oxígeno en los óxidos (Werder et al., 1988).

### I.3. El caso especial de los cupratos.

Los óxidos de cobre de valencia mixta con estructuras

relacionadas con la perovskita forman una gran familia estudiada desde 1979, pero la observación de superconductividad de alta temperatura crítica en uno de estos óxidos en 1986 (Bednorz, J. G., y K. A. Müller, 1986) incrementó extraordinariamente el interés por investigarlos. De hecho, los cupratos son a la fecha los superconductores de más alta temperatura crítica.

La primera serie de cupratos superconductores corresponde a la formulación general La2-xAxCuO4-y (A=Ba,Sr,Ca) y a ella pertenece ese primer compuesto obtenido en 1986 por la sustitución parcial de La por Ba en el semiconductor La2CuO4, compuesto que también mostró superconductividad al hacerlo deficiente de La y de O (Shaheen et al., 1987; Hsu et al., 1987). Esta serie posee una estructura cristalina del tipo K2NiF4 deficiente de oxígeno, la cual es ortorrómbica distorsionada, laminar y basada la estructura de en perovskita. Esta primera generación de superconductores de alta Tc, tiene temperaturas críticas que van desde 30 hasta 40 K y pueden describirse como un intercrecimiento de capas estequiométricas tipo SrO aislantes y capas de perovskitas simples deficientes de oxígeno. (Bednorz, J. G., y K. A. Müller, 1986; Tarascon et al., 1987).

La segunda serie se representa por LnBa2Cu3O8-x, donde Ln es una tierra rara (lantánidos) o Y, y proviene del superconductor YBa2Cu3O7-x que fue aislado desde la detección de superconductividad en el sistema Y-Ba-Cu-O estudiado sobre la base de sustituir itrio por lantano en el sistema anterior

de La-Ba-Cu-O. Esta segunda generación, con Tc alrededor de 90 K, es la primera con temperatura crítica mayor que la licuefacción del nitrógeno y tiene temperatura de una estructura de simetría ortorrómbica constituida por capas triples de poliedros de vértices compartidos y en donde los enlaces Cu-O son covalentes: cada capa a su vez está formada por dos capas de grupos piramidales CuO5 y una de grupos de cuadrados planos CuO4 que comparten entre sí oxígenos de sus vértices, dichas capas triples contienen doble capa de átomos de bario y están débilmente enlazadas entre sí por una capa de átomos de itrio; esta estructura puede describirse como una perovskita ordenada deficiente de oxígeno en la que se han eliminado hileras de átomos de oxígeno paralelas al eje a, y en la cual dos planos de bario alternan con uno de itrio a lo largo del eje c. (Wu et al., 1987; Raveau et al., 1988).

Para estas dos series, no cabe ya la menor duda que la valencia mixta del cobre, un metal de transición que presenta orbitales 3d en la banda de valencia, con estados de oxidación  $Cu^{3+}$  y  $Cu^{2+}$  presentes, favorecidos además por la presencia de elementos alcalino-térreos como el Ba, juega un importante papel (Takagi et al., 1987; Raveau et al., 1988). La baja dimensionalidad de estas estructuras, bidimensionales, ha resultado también una característica importante para la superconductividad (Michel et al., 1987; Raveau et al., 1988), pues las cadenas y los planos cobre-oxígeno forman una red favorable a ella.

Debido a la habilidad que tiene el bismuto para formar

compuestos laminares se le consideró un candidato potencial formar óxidos superconductores y ello llevó a1 para descubrimiento de una nueva familia de óxidos de cobre representada por la fórmula general Bi2Sr2Can-1CunOy que da lugar a tres nuevas fases superconductoras de cupratos basados en Bi con n=1,2,3 y con temperaturas críticas de 10, 85 y 110 K, respectivamente. (Maeda et al., 1988; Tarascon et al., 1988). Estas estructuras son tetragonales con subestructuras relacionadas con perovskitas deficientes de oxígeno y pueden describirse como apilamientos de un Bi2Sr2CuO6 con cero, una o dos placas de CaCuO3 insertadas, con dos capas de Bi-O deslizadas entre sí, pero en contraste con el 123 ellas no contienen las cadenas de cobre-oxígeno. También en estos compuestos el cobre presenta los estados Cu<sup>2+</sup> y Cu<sup>3+</sup> mezclados. El reemplazo de Tl por Bi y de Ba por Sr lleva a familia de superconductores de fórmula una nueva Tl2Ba2Can-1CunOy, con n=1,2,3 y con Tc's de 90, 112 y 125 K respectivamente, cuyas características estructurales son semejantes a la familia anterior (Sheng, Z. Z., y A. Μ. Hermann, 1988; Siegrist et al., 1988). En estos dos grupos, no se tiene la presencia de tierras raras, la conducción ocurre en los planos cobre-oxígeno y el papel de la esteguiometría del oxígeno, aunque importante, es diferente al que juega en el 123. A partir de estas estructuras se ha pensado que apilando un mayor número de planos de Cu-O es posible tener temperaturas críticas más altas, sin embargo, lo único claro es que al aumentar la Tc la complejidad de las estructuras es

notablemente mayor. (Yvon, K., y M. François, 1989). La obtención reciente de materiales con temperaturas críticas de 94 K y de 133 K conteniendo mercurio sugiere la existencia de una nueva familia de cupratos HgBa<sub>2</sub>Can-1CunO<sub>2n+2+d</sub> con estructura similar a la de Tl, basada en capas de CuO<sub>2</sub> (Putilin et al., 1993; Schilling et al., 1993).

En todas las familias de cupratos mencionadas antes los portadores de carga son hoyos. Otro grupo de cupratos que puede ser representado por el compuesto Nd2-xCexCuO ha sido encontrado, en él los portadores de carga son electrones y la estructura tetragonal está basada en la estructura de la perovskita; estos compuestos tienen temperaturas críticas menores a 40 K. (Tokura et al., 1989; Akimitsu et al., 1988; Smith et al., 1991).

El comportamiento de los nuevos óxidos superconductores de alta temperatura aún no es entendido del todo y no existen quías definitivas (Chu<sup>(2)</sup> et al., 1987) para predecir aquellos sistemas de materiales que exhibirán alta Tc, pero ha sido posible establecer algunas líneas generales basadas en observaciones y correlaciones de características comunes en estos sistemas. Tales reglas, además de una búsqueda empírica, paciente y razonada, podrían llevar al descubrimiento de nuevos compuestos y a la comprensión teórica del fenómeno de la superconductividad de alta Tc (Cava, R. J., 1991; Sunstrom, et al., 1992). El uso de variadas condiciones de preparación generalmente en compuestos no favorables а la superconductividad podría resultar exitoso como ha ocurrido en

I.4. La presencia del tungsteno en compuestos superconductores

iqual que el cobre, el bismuto y el titanio, A1 principalmente, el tungsteno es un elemento que tiene características para formar compuestos superconductores de alta Tc. El tungsteno W es un metal de transición, con varios posibles estados de oxidación o de valencia como son  $W^{2+}$ ,  $W^{3+}$ ,  $W^{4+}$ ,  $W^{5+}$ ,  $W^{6+}$  y con orbitales d; el mismo se combina con el oxígeno mediante enlaces covalentes para formar octaedros WOG. Cuando a esta estructura básica se le añade algún metal alcalino o alcalino-térreo, se crean estructuras basadas en la de perovskita. Esta adición, como ocurre para otros metales, está correlacionada con la esteguiometría del oxígeno y favorece tanto la presencia de estados de valencia mixta del W aumento en la densidad de portadores de carga como el alrededor del nivel de Fermi, factores ambos que parecen ser necesarios para la ocurrencia de la superconductividad, ya sea convencional o de alta temperatura.

Entre los compuestos de mayor interés del W están los conocidos como bronces de tungsteno que son óxidos no estequiométricos de fórmula MxWO3, donde M es un metal alcalino o alcalino-térreo y 0≤x≤1, y que poseen propiedades metálicas. Adicionalmente, tienen estructuras tipo perovskitas, en ellos el tungsteno actúa frecuentemente con valencia mixta 5+ y 6+, constituyen soluciones sólidas del óxido túngstico WO3 y un metatungstato en las que ocurren contracciones de red con cambios de coloración. Son además buenos conductores eléctricos. (Straumanis, M. E., 1949; Hägg, G., 1935).

Por otra parte, los bronces de tungsteno con metales alcalinos fueron de los primeros óxidos en que se descubrió la superconductividad, la cual se observó primero a una temperatura crítica de 0.57 K en el sistema Na<sub>x</sub>WO<sub>3</sub> (Raub et al., 1964), estableciéndose que los cristales azul oscuro superconductores son de simetría tetragonal y tienen un contenido de sodio entre 0.28 y 0.35 por comparación con estudios previos de caracterización (Magnéli<sup>(1)</sup>, A., 1949; Magnéli, A., y B. Blomberg, 1951).

Otros estudios en monocristales de bronces de tungsteno alcalinos (Sweedler, A. R., Ch. J. Raub et al., 1965) la existencia de transiciones al demostraron estado superconductor en las fases tetragonal I de bronces de Na y de K y en las fases hexagonales de K, Rb y Cs con temperaturas de transición Tc entre 0.5 K y 1.98 K, pero no detectaron superconductividad en bronces de sodio con estructura cúbica tipo perovskita. Bronces de tungsteno BaxWO3 fueron preparados con Tc=1.9 K y con estructura isomorfa a la tetragonal I de Na y de K (Sweedler, A. R., J. K. Hulm et al., 1965). Estos resultados llevaron a algunos investigadores a pensar que una cristalina de perovskita no era favorable red a la superconductividad (Sweedler, A. R., J. K. Hulm et al., 1965). Muchos esfuerzos se hicieron por elevar la Tc de estos sistemas, sin embargo, sólo las fases hexagonales fueron

llevadas hasta 4.5 K (Hubble et al., 1971), fluorinándolas y litio, o por encima de 6 K mediante adicionándoles tratamientos en ácidos (Remeika et al., 1967). Esta alta Tc de las hexagonales probablemente hizo que se limitara el estudio demás fases en los bronces, en relación a de las la superconductividad, y sólo destaca un resultado de acuerdo al cual 12 Tc del sistema NaxWO3 policristalino, cuya fase superconductora se ha supuesto de simetría tetragonal I, crece exponencialmente cuando x disminuye acercándose a 0.2, en donde ocurre además una transición de fase metal-semiconductor (Shanks, H. R., 1974; Ngai, K. L., y T. L. Reinecke, 1978).

# I.5. La búsqueda de nuevos superconductores de alta Tc en compuestos con tungsteno.

Con los antecedentes descritos líneas arriba, acerca de la superconductividad de baja temperatura en los bronces de luz de los espectaculares resultados tungsteno, y a la obtenidos en la superconductividad de los óxidos de cobre, resulta natural considerar a los óxidos de tungsteno, entre otros también posibles, como objetos de investigación en la búsqueda de nuevos óxidos superconductores de alta temperatura objetivo final crítica. Nuestro es obtener óxidos superconductores de alta temperatura crítica basados en el tungsteno y para ello nosotros pensamos que es indispensable primero encontrar las condiciones de preparación de los materiales adecuadas a ese propósito.

Nuestra búsqueda no ha estado alejada de algunas de las

reglas, en particular de las relativas a los aspectos estructurales electrónicos, apuntadas por otros V investigadores de acuerdo a su propia búsqueda de nuevos materiales superconductores de alta Tc. (Matthias, B. T., 1957; Sleigth, A. W., 1988; Cava, R. J., 1991). En el último año, siguiendo esas mismas líneas generales, otro esfuerzo por preparar óxidos de alta temperatura crítica basados en titanio, los cuales tienen por antecedente el sistema Li-Ti-O, sido expuesto brillantemente (Sunstrom et al., 1992) ha admitiendo que hasta ese momento ninguno de sus compuestos, soluciones sólidas de La1-xSrxTiO3 con O≤x≤1, había mostrado superconductividad.

### I.6. Las dos líneas de trabajo con óxidos de tungsteno.

De acuerdo a todo lo descrito antes, nos propusimos investigar cuál es el papel que ha jugado y que podría jugar el tungsteno en posibles compuestos superconductores de alta temperatura crítica, óxidos principalmente. Para ello escogimos dos caminos:

Por un lado, nos propusimos investigar el efecto que tiene el tungsteno sobre alguno de los óxidos superconductores de alta temperatura, eligiendo para ello el compuesto YBa2Cu3O7 cuyas propiedades han sido descritas exhaustivamente por muchos autores. De manera general, en la composición inicial que se usa para obtener el compuesto mencionado, hemos sustituido parcialmente el cobre por tungsteno de tal forma que la mezcla inicial tenga una composición Ba2YCu3-xW\*Oy con 0≤x≤1.

Por otro lado, estudiamos los bronces de tungsteno con sodio investigando sus propiedades superconductoras de baja temperatura crítica, con el propósito de encontrar las sustituciones catiónicas y los tratamientos adecuados que pudieran elevar la misma en dichos bronces. El análisis se hizo a partir de muestras preparadas mediante reacciones de estado sólido entre el óxido túngstico, el tungstato alcalino y el W metálico para obtener los bronces de fórmula MxWO3 con M=Na, utilizando diferentes tratamientos térmicos. Algunas muestras se prepararon con M=K.

Nuestra hipótesis general de trabajo ha sido que el tungsteno, por algunas características que brevemente hemos descrito líneas atrás, puede formar parte e incluso ser la base de algunos compuestos de alta Tc. El estudio, además, permitiría encontrar algunas características de estos materiales que podrían estar relacionadas con los mecanismos básicos responsables de la superconductividad en óxidos.

### I.7. Descripción del contenido de los capítulos de la tesis.

En el Capítulo II se describen de manera genérica y breve los métodos de preparación de los compuestos, los equipos usados y la técnicas de caracterización utilizadas: difracción de rayos X por polvos, refinamiento de estructuras por el método de Rietveld, medición de resistividad a cuatro puntas y bajas temperaturas, magnetometría de baja temperatura y análisis térmicos. En el Capítulo III se analiza el sistema
Ba-Y-Cu-W-O; se hace la descripción y la discusión detallada su estructura cristalina, incluyendo la medición por de difracción de rayos X y la determinación y el refinamiento de dicha estructura para cada subsistema preparado; también se describen y discuten sus propiedades de conductividad eléctrica y magnéticas, haciendo énfasis en la obtención de un nuevo material con características de superconductividad filamentaria y en la existencia de soluciones sólidas en uno de los subsistemas. En el Capítulo IV se describe y discute con detalle la preparación de los diferentes bronces de tungsteno, su correspondiente análisis estructural refinado y algunas de sus características eléctricas, resaltando por comparación con resultados previos el comportamiento de NaxWO3 cuando x disminuye acercándose a 0.2. En el Capítulo V se presentan las conclusiones de este trabajo de investigación. Se incluyen, finalmente, la literatura citada específicamente Apéndice conteniendo ejemplos y un de listados correspondientes a la entrada y a la salida del programa WYR3 para el refinamiento por el método de Rietveld.

# II. METODOS DE PREPARACION Y TECNICAS DE CARACTERIZACION DE LAS MUESTRAS.

II. 1. Preparación de las muestras.

El método de preparación de las muestras fue el de reacciones de estado sólido, de manera que los reactivos en polvo fueron mezclados en las proporciones requeridas por la correspondiente reacción para obtener la estequiometría deseada. La mezcla es molida por más de 20 minutos en un mortero de ágata o de cerámica para ser sometida a los tratamientos térmicos ya sea en polvo o en forma de pastillas comprimidas. Las pastillas se prepararon colocando los polvos en un dado empastillador y sometiendo éste a presión con una prensa manual.

Usualmente, el primer tratamiento es un calcinado a temperaturas menores a las de fusión de la mezcla y de sus componentes, normalmente a 800°C o menos, durante el cual se desprenden de la mezcla aquellos componentes no metálicos no deseados en la estequiometría final, después de ello los polvos o pastillas son remolidos y luego empastillados para someterlos al tratamiento térmico de sinterizado, compactación y homogeneización por temperatura, el cual generalmente se lleva а cabo a temperaturas más altas, preferentemente acercando la muestra a su temperatura de fusión, entre 800 y 1200°C. Este tratamiento de sinterizado se hace una o varias veces, para homogeneizar y estabilizar las fases. Los tiempos de sinterizado oscilaron entre dos horas y varios días;

tiempos adecuados se eligieron entre 8 y 12 horas.

Los tratamientos térmicos se hacen poniendo la muestra en un crisol, normalmente de alúmina, aunque puede usarse cuarzo u oro, el cual a su vez se coloca en el interior de un horno; se fabricaron hornos eléctricos tubulares horizontales con alambre de kantal que permiten temperaturas hasta de  $1200^{\circ}C$ , sostenidos, con una meseta de casi diez centímetros en su interior, con controles de temperatura que también se construyeron y que al estabilizar el horno permiten un control de  $\pm 2^{\circ}C$ . La medición de la temperatura se efectuó directamente en las muestras usando termopares de cromel-alumel y un multímetro.

Los tratamientos usuales se hicieron en aire. Sin embargo, los hornos fueron acondicionados para que mediante tubos de cuarzo cerrados herméticamente se pudieran realizar tratamientos con atmósferas especiales. Las atmósferas que con más frecuencia se usaron fueron las de flujo de argón, inerte; de flujo de oxígeno, para oxidar las muestras, especialmente 450°C oxidaciones que resultan favorables а la а superconductividad; con flujo de hidrógeno para algunas reducciones. Otros tratamientos se efectuaron colocando las muestras en cápsulas de cuarzo que se sellaron al aire o en vacío.

El enfriamiento de las muestras se hizo dentro o fuera del horno de manera natural. Estos hornos también se pueden colocar verticalmente para efectuar procesos de templado desde temperaturas sobre 1200°C hasta temperatura ambiente o temperatura de nitrógeno líquido.

La búsqueda de nuevos materiales superconductores mediante reacciones de estado sólido, requiere variar la preparación de las muestras en parámetros tales como su estequiometría, el ambiente o la atmósfera en la que se traten, temperatura y tiempo de sinterizado y forma de enfriarlas.

Los reactivos empleados, en su mayoría de alta pureza, dependen de la reacción de estado sólido y el producto buscado. En el caso del sistema Y-Ba-Cu-W-O se utilizaron los siguientes reactivos:

¥2O3	99.99 %	Aldrich Chemical Co. Inc.
BaCO3	99.9	Reactivo "Baker Analized".
CuO	99.+	Reactivo "Baker Analized".
WO3	99.995	Aldrich Chemical Co. Inc.

En el caso de los bronces se utilizaron:

Na2CO3	(ó	KCO3)	99.+	%	Reactivo	"Baker	Anali	zed".
WOз			99.995		Aldrich	Chemical	Co.	Inc.
W			99.99+		Aldrich	Chemical	Co.	Inc.

La preparación específica de cada sistema o subsistema se describe a continuación:

a) Sistema Ba2YCu3-xWxO9-y.

Las muestras de este sistema se prepararon de acuerdo a la reacción:

 $2BaCO_3+(1/2)Y_2O_3+(3-x)CuO+xWO_3 \longrightarrow Ba2YCu_3-xW_xO_9-y+2CO_2^{\uparrow}$ (1) donde 9-y=6.5+2x y 0≤x≤1. Es decir, los reactivos se combinaron de manera que se cumpliera la relación molar Ba:Y:Cu:W=2:1:3-x:x. La mezcla de reactivos, molida en fino polvo, se calcinó en aire durante 2 horas a temperaturas alrededor de 850°C y luego, vuelta a moler y empastillada, se sinterizó en aire al menos 2 horas a diferentes temperaturas entre 950°C y 1200°C. Las muestras se enfriaron de manera natural dentro o fuera del horno o, en algunos casos, se templaron. Posteriormente, las muestras se trataron también en flujo de oxígeno entre 450°C y 470°C durante 12 horas.

El caso particular de muestras de composición Ba2YCu2WO9-y se obtuvo desde esa reacción cuando x=1.0 y los reactivos se combinaron en las siguientes proporciones:

Reactivo:	Pesos Moleculares.	Fracción en peso
4 (BaCO3)	789.358	0.4392 g.
1 (Y2O3)	225.810	0.1256
4 (CuO)	318.160	0.1770
2 (WO3)	463.696	0.2580
	1797.024	1.0000 g.

b) Sistema Ba2YCuxWOy.

Las muestras se prepararon de acuerdo a la reacción:  $2BaCO_3+(1/2)Y_{2O_3}+xCuO+WO_3 \longrightarrow Ba_2YCu_*WO_9+2CO_2^{\uparrow}$  (2) donde y=6.5+x y 0≤x≤2. Es decir, los reactivos se combinaron de manera que se cumpliera la relación molar Ba:Y:Cu:W=2:1:x:1. La mezcla de reactivos, molida en fino polvo y empastillada, se calcinó durante 2 horas a 800°C en aire y se sinterizó en aire también a 1150°C por 2 ó 3 horas;

algunas muestras se sinterizaron durante 2 ó 3 días. Se molieron y sinterizaron varias veces. Luego se calentaron a 450°C en flujo de oxígeno. Algunas porciones se templaron en nitrógeno líquido desde 1150°C; algunas otras se redujeron en flujo de hidrógeno en 450°C y 1150°C, enfriándolas en la misma atmósfera.

En este sistema la composición  $Ba2YCu2WO_{9-y}$  se obtiene cuando x=2.0 y la proporción resultante de los reactivos es la misma que se citó en a).

Al analizar este sistema, se prepararon también diluciones del óxido superconductor YBa2Cu3O7 en muestras de CuO y de Ba2YCu2WO9-y. En el primer caso, se diluyó 1 mol %, 0.5 mol % y 0.1 mol % del superconductor 123 en CuO, sinterizando la muestra en aire a 945°C por 3 horas y calentándola en flujo de oxígeno a 450°C durante 12 horas. En el segundo caso, se diluyó 0.37 mol % y 0.17 mol % del 123 en Ba2YCu2WO9-y, sinterizándola 3 horas en aire entre 945°C y 1200°C y calentándola en flujo de oxígeno a 450°C por 12 horas. En todos los casos el enfriamiento ocurrió en la misma atmósfera en que se calentó la muestra.

c) Sistema Ba2Y1-xCuxWO6-y.

Las muestras para este sistema de soluciones sólidas se prepararon de acuerdo a la siguiente reacción:

 $2BaCO_3+[(1-x)/2]Y_2O_3+xCuO+WO_3 \longrightarrow Ba_2Y_{1-x}Cu_xWO_{6-y}+2CO_2^{\uparrow}$  (3) donde 6-y=6.5-0.5x y  $0 \le x \le 1$ . La relación molar entre reactivos es Ba:Y:Cu:W=2:1-x:x:1. La mezcla se calcinó a  $800^{\circ}C$  en aire

por 2 horas , después de lo cual los polvos fueron prensados y sinterizados al aire a 1150°C. Remolidos, se sinterizaron varias veces por un total de 20 horas.

d) Los sistemas MxWO3 (M=Na, K).

Para preparar los bronces  $M_{x}WO_{3}$  (M=Na, K), con 0≤x≤1, se utilizaron las reacciones:

 $(x/2)M_2CO_3+[(2y-x)/6]WO_3+[1-(2y-x)/6]W \longrightarrow M_xWO_y+(x/2)CO_2^{\uparrow}$  (4) o bién:

 $(x/2)M_2WO_4+[(y-2x)/3]WO_3+[1-(2y-x)/6]W \longrightarrow M_xWOy$  (5) casi indistintamente, sólo dependiendo de los rectivos iniciales, con el valor y=3.0 en la estequiometría del oxígeno. La segunda rección fue preferida, aunque previamente hubo de obtenerse el tungstato M\_2WO\_4 mediante la reacción:  $M_2CO_3+WO_3 \longrightarrow M_2WO_4+CO_2^{\uparrow}$  (M=Na ó K) (6) efectuada a 690°C para el Na (u 850°C para el K) en aire.

La mezcla para obtener los bronces fue bién molida y luego se fabricaron pastillas que colocadas en un tubo de cuarzo con flujo de argón fueron calcinadas en un horno a 800°C por 2 horas y vueltas a moler y empastilladas fueron sinterizadas durante 12 horas a temperaturas de 900°C, horno. Otras dejándolas enfriar en el muestras fueron preparadas colocándolas en cápsulas evacuadas, que luego se sellaron, y sinterizándolas durante 12 horas a esa misma temperatura. En ambos procedimientos los resultados son los mismos. En el caso del sodio, otras muestras más fueron

sinterizadas entre 1020°C y 1050°C para investigar su comportamiento al acercarlas al punto de fusión.

II.2. Difracción de rayos X por el método de polvos.

El análisis estructural de los compuestos preparados se efectuó por difracción de rayos X usando el método de polvos (Cullity, B. D., 1978; Warren, B. E., 1969; Sands, D. E., 1988) en virtud de que todas las muestras fueron policristalinas.

En el método de polvos, la muestra por analizar se muele finamente, se coloca en un portamuestras compactándola de manera que forme un pequeño disco plano, y sobre ella se hace incidir un haz monocromático de rayos X. Ya que las partículas de polvo son un gran número de pequeños cristales orientados al azar, cuando se han evitado orientaciones preferenciales, en todo momento una fracción de esos cristalitos estarán orientados de manera que planos (hkl) particulares se encuentren cumpliendo con la condición de Bragg, es decir, que se encuentren formando con el haz incidente el ángulo  $\theta$ correcto para la difracción hkl, el cual está dado por:

$$\lambda = 2d(hkl) sen\theta$$

(7)

donde  $\lambda$  es la longitud de onda y d(hkl) el espaciado de los planos (hkl). Habrá sólo un número limitado de ángulos  $\theta$  para los que ocurra la difracción. De esta manera, para cada conjunto de planos hkl particular, se formará un cono de difracción que subtiende un ángulo 20 con su propio eje, el

cual a su vez coincidirá con el haz transmitido. Dichos conos de difracción pueden registrarse ya sea en una película fotográfica angosta colocada circularmente de manera que corte pequeños arcos de los conos (cámara de Debye-Scherrer) o bién en un detector que es colocado sucesivamente en diferentes posiciones angulares 20 respecto del haz transmitido, éste es el caso de un difractómetro en el cual habitualmente se cuenta con un goniómetro que acopla la muestra con el detector para que éste gire al doble de la rapidez con que gira la muestra y de ese modo se tenga un amplio rango de variación de  $\theta$  y el detector siempre esté recibiendo el haz difractado a un ángulo 20. Además del registro del ángulo 20, un contador registra los rayos X difractados. El resultado final de esta medición es el patrón de difracción o difractograma.

En el método de polvos para el difractómetro la intensidad relativa de los picos de difracción se expresa mediante la relación:

$$I = |F|^{2} p[(1 + \cos^{2} 2\theta) / \sin^{2} \theta \cos \theta] e^{-2M}$$
(8)

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

$$F(hkl) = \sum_{i} fne^{2\pi i (hu_{i} + kv_{i} + lw_{i})}$$
(9)

donde fn es el factor de dispersión atómica. Para el caso del difractómetro el factor de absorción  $A(\theta)$  es independiente de

 $\theta$  por lo cual no aparece en estos cálculos.

A partir de las posiciones angulares y de las intensidades relativas de las líneas de difracción en el difractograma, es posible obtener información de la correspondiente estructura cristalina microscópica. Las posiciones angulares de esas líneas permiten determinar la forma y calcular el tamaño de la celda unitaria (parámetros de red), mientras que sus intensidades relativas permiten determinar las posiciones de los diferentes átomos en la celda.

En el presente trabajo las estructuras cristalinas fueron caracterizadas por difracción de rayos X con un difractómetro Siemens D-5000. El goniómetro se operó con incrementos de 20 entre 0.05° y 0.005° y con tiempos de conteo en cada punto de 0.6 a 4.0 segundos, dependiendo de la resolución deseada; usualmente las corridas fueron desde 2° hasta 110° en 20. Se usó el doblete de radiación K $\alpha$  del Cu ( $\lambda_1=1.5405$  Å y  $\lambda_2=1.5444$ Å), con monocromador en el haz secundario para eliminar la radiación Kβ. Las muestras fueron molidas en un mortero de ágata hasta obtener polvos muy finos que se colocaron en un portamuestras de vidrio, en un volumen cilíndrico de 1.2 mm. de espesor y 1.2 cm. de radio, cuidando darles una superficie coplanar con el vidrio. La operación del equipo se controla con el programa DIFFRAC (SOCABIM, 1986) de una computadora, el difractograma y permite cual genera el una primera identificación mediante comparación con un catálogo de estructuras cristalinas conocidas que contiene.

II.3. Refinamiento de estructuras por el método de Rietveld.

Una vez que se ha resuelto la estructura cristalina de la fase o de las fases en la muestra, a partir del difractograma, es conveniente refinar los valores de los parámetros que la definen mediante pequeñas variaciones, o sea refinar la estructura, para lograr el mejor ajuste con el patrón experimental y determinar con la mayor precisión las posiciones de los átomos en la celda. Para hacerlo, utilizamos el método de Rietveld para polvos (Rietveld, H. M., 1969; Wiles, D. B. y R. A. Young, 1981; Wiles et al., 1988; Young, R. A., 1990; Hill, R. J., 1991). Este método, aunque no resuelve la estructura, es útil aun si no se conoce con exactitud el sistema cristalino y el grupo espacial al que corresponde la estructura pues permite considerar varias posibilidades e ir descartándolas. El método usa esencialmente una extensión del de mínimos cuadrados que ajusta automática e iterativamente un conjunto de parámetros de manera que va minimizando la función residual o residuo:

$$R = \sum_{i} w_{i} |y_{i}(0) - y_{i}(0)|^{2}$$
(10)

donde y<sub>i</sub>(o) es la intensidad observada en el i-ésimo paso del rastreo o pico de difracción en el patrón, y<sub>i</sub>(c) es su valor calculado, y w<sub>i</sub>=1/y<sub>i</sub>(o)(= $\sigma_i^2$ ) es el factor de peso y la sumatoria es sobre todos los datos del barrido.

A cada pico contribuyen muchas reflexiones de Bragg, así que la intensidad yı(c) se calcula considerando las

contribuciones de reflexiones vecinas y el fondo (y1b):

$$y_{1}(c) = s \sum_{k} p_{k} L_{k} |F_{k}|^{2} G(\Delta \Theta_{1k}) P_{k} + y_{1b}(c)$$
(11)

donde s es el factor de escala, K representa la reflexión hkl de Bragg, Lx incluye los factores de polarización y de Lorentz, px es el factor de multiplicidad, Px es la función de orientación preferencial, Fx el factor de estructura,  $\theta$ x el ángulo de Bragg de la reflexión K y  $G(\Delta\theta_{1K})=G(2\theta_{1}-2\theta_{K})$  es la función para el perfil de la reflexión, consistente en el producto de una función simétrica y una antisimétrica (se cuenta con perfiles tipo Gaussiana, Lorentzianas y Pearson VII). Cada uno de estos factores incluye varios parámetros.

El procedimiento de minimización de mínimos cuadrados (algoritmo de Newton-Raphson) lleva a un conjunto de ecuaciones normales, homogéneas y lineales que incluyen derivadas de las intensidades con respecto a cada parámetro ajustable y se resuelve por la diagonalización de la matriz normal (MxM, con M igual al número de parámetros):

$$M_{jk} = -\sum_{i} 2W_{i} [ (y_{i}(0) - y_{i}(C)) (\delta^{2}y_{i}(C) / \delta x_{k} \delta x_{j}) -$$

$$-(\delta y_i(c)/\delta x_k)(\delta y_i(c)/\delta x_j)]$$
(12)

donde x<sub>j</sub>, x<sub>k</sub> son el conjunto de parámetros ajustables y en una muy común aproximación se desprecia el primer término en el paréntesis cuadrado.

Un programa iterativo (WYRIET), del cual se usó la versión 3 ó WYR3 (Sakthivel, A. y R. A. Young, 1990;

Schneider, M., 1991) que permite ajustar simultáneamente hasta 96 parámetros, inicia con valores propuestos para cada parámetro y, sobre la base de un modelo que no diverge, genera corrimientos en cada uno que reducen la función residual:

$$\Delta x_{k} = \sum_{j} M_{jk}^{-1} \left( \delta R / \delta x_{k} \right)$$
(13)

y calcula los valores de los parámetros xk y su desviación estandard:

$$\sigma_{j} = \{M_{j} j^{-1} \sum_{i} w_{i} [y_{i}(o) - y_{i}(c)]^{2} / (N-P+C) \}^{1/2}$$
(14)

donde N es el número de observaciones, P el número de parámetros ajustables y C el número de restricciones impuestas; las  $\sigma$ ; permiten estimar la precisión y la exactitud de los cálculos.

El programa WYR3 reporta en cada ciclo de iteración indicadores que estiman la calidad con que se ajusta el patrón calculado con el difractograma, entre ellos:

 $R_{P}=[\sum_{i} |y_{i}(0)-y_{i}(0)|]/\sum_{i} y_{i}(0) \qquad \text{Residuo del patrón} \quad (15)$ 

$$R_{wp} = \{\sum_{i} w_{i} [|y_{i}(0) - y_{i}(0)|]^{2} / \sum_{i} w_{i} [y_{i}(0)]^{2} \}^{1/2}$$

Residuo pesado del patrón (16)

siendo este último el más significativo y refleja el progreso del refinamiento el cual es satisfactorio cuando este residuo se acerca a 0.10 (10 %). Otro indicador útil es:

donde  $R_{e} \approx [(N-P)/\sum_{i} w_{i}y_{i}(o)]^{1/2}$  es el  $R_{wp}$  "esperado" e indica un refinamiento satisfactorio cuando es del orden de 1.3. Algunos autores consideran conveniente usar, sin embargo, el residuo calculado desde los factores de estructura, esto es:

$$R_{f}=100 \ x \ \sum_{K} |[F_{K}(0)]^{1/2} - [F_{K}(0)]^{1/2} | / \sum_{K} [F_{K}(0)]^{1/2}$$
(18)

el cual deberá ser alrededor del 10 % ó menos para indicar un buen ajuste; éste será el indicador usado en el presente trabajo.

El modelo de WYR3 incluye los siguientes parámetros que son ajustados simultáneamente:

Para cada fase:

-parámetros de red

-factor de escala

-posiciones atómicas

-ocupación de sitios atómicos Nj

 -factores térmicos de vibración atómica (isotrópicos y anisotrópicos) B;
 -anchura especimen-perfil (U,V,W y asimetría)

-orientación preferencial

-factor térmico isotrópico global B

Globales:

-corrección del cero para 20 -función de fondo

-longitud de onda

-perfil instrumental

-perfil de asimetría

-desplazamiento especimen

-transparencia especimen

Por otra parte, requiere como entrada (ver el listado FORT5 en

el Apéndice) lo siguiente: -valores iniciales de los parámetros -datos del barrido en  $2\theta$ -límites de  $2\theta$  v regiones excluidas -longitud de onda -especificación del fondo -grupo espacial -símbolo guímico de cada átomo -número de fases -elección de la función del perfil -corte del perfil -vector de la orientación preferencial (cada fase) -restricciones -control de finalización -factores de relajación de corrimientos -controles de salida Como salida (ver el listado FORT6 en el Apéndice) proporciona la siguiente información: -difractograma calculado -identificadores de la corrida finales de los parámetros ajustables, -valores último corrimiento y desviaciones estandard -Rwp, Rp, Rf y Rwp "esperado" (Re) y opcionalmente: -lista de reflexiones -lista de datos corregidos con los valores de wi -intensidades observadas y calculadas -matriz de correlación

El programa WYR3 permite considerar muestras conteniendo varias fases (hasta 8). Estas pueden manejarse simultáneamente y un análisis comparativo de los factores de escala globales separados para las fases ofrece probablemente el método más confiable (Hill, R. J., 1991) para hacer análisis cuantitativos de fase, es decir, calcular la abundancia de una fase (fracción en peso  $W_P$ ) en la mezcla:

$$W_p = S_p (ZMV)_p / \sum_{i} [S_i (ZMV)_i]$$
(19)

donde S es el factor de escala, para la fase de interés (p) y para las demás fases (i), Z el número de fórmulas unidad por celda unitaria, M la masa de la fórmula unidad y V el volumen de la celda. La salida del programa incluye el porcentaje de cada fase en la mezcla. Alternativamente, la fracción de una fase se puede calcular con la inclusión de un estandard.

# II.4. Medidas de resistividad en función de la temperatura.

La resistencia eléctrica de las muestras se midió como función de la temperatura por la técnica de las cuatro puntas (McKelvey, J. P., 1989) variando la temperatura con un refrigerador de helio de circuito cerrado.

De acuerdo a la técnica mencionada, cuatro electrodos de cobre alineados en posiciones equidistantes se adhirieron a la muestra con pintura de plata. Por los dos electrodos exteriores se hizo pasar a través de la misma una corriente directa i, normalmente de unos cuantos miliamperes a lo sumo, y los electrodos interiores constituyeron puntas de prueba para medir con un microvoltímetro la caída de voltaje V ocasionada por la resistencia de la muestra entre esos dos electrodos. La resistencia se calcula como R(T)=V(T)/i. Un relativo cuidado de la sencilla geometría del arreglo muestra-electrodos, permite calcular la resistividad como  $ho=2\pi lR(T)$ , donde l es la separación de los electrodos interiores.

Todo el sistema se opera a través de una computadora que recoge los datos y mediante un programa calcula la resistencia R(T) y genera su gráfica en función de la temperatura T. La resistividad se calcula posteriormente como quedó indicado antes.

### II.5. Mediciones magnéticas.

Se hicieron mediciones del momento magnético en función de la temperatura usando un magnetómetro de vibración EG&G 4500. (Zijlstra, H., 1967)

El magnetómetro es usado con un electroimán, tiene además una consola de control y de registro que se acopló a una computadora. El enfriamiento se logra mediante un refrigerador de circuito cerrado de helio que se le adaptó para alcanzar temperaturas cercanas a 15 K desde la del ambiente. La muestra se coloca en un contenedor que se posiciona en el centro de los polos del electroimán y está conectado a través de una varilla con un arreglo transductor el cual le produce una vibración vertical senoidal, convirtiendo una señal de corriente alterna suministrada por un circuito en la consola. Como en la muestra hay un momento dipolar igual а la susceptibilidad por el campo uniforme aplicado, aquel movimiento induce una señal eléctrica en bobinas colectoras

montadas en los polos magnéticos. Esta señal es proporcional al momento magnético de la muestra, cuando la amplitud y frecuencia de la vibración permanecen fijas; la salida en la consola y en la computadora proporciona el valor del momento magnético en emu. Un diodo de GaAlAs colocado junto a la muestra mide su temperatura que también recoge la computadora.

Un programa en la computadora genera una gráfica de momento magnético m en emu contra la temperatura absoluta T. Esta gráfica es análoga a la gráfica de magnetización por la unidad de masa  $\sigma = m/masa o a$ de susceptibilidad  $\chi = (\rho/\text{masa}) (m/H)$  en función de la temperatura. La muestra se enfría en campo cero, luego se aplica el campo y se eleva la temperatura midiendo su momento magnético en lo que se conoce como apantallamiento o exclusión del campo; después, con el campo aplicado se vuelve a enfriar la muestra y la medición corresponde ahora a la expulsión del campo o Efecto Meissner. Una muestra superconductora en todo su volumen, el diamagneto perfecto, tiene una susceptibilidad  $\chi = -1/4\pi$ .

### II.6. Análisis térmicos.

A. Análisis térmico diferencial (ATD o DTA).

En esta técnica se registra la diferencia de temperatura entre la muestra y un material inerte de referencia (sin transiciones térmicas en la región de temperaturas de interés) como una función de la temperatura de aquélla. La configuración típica esta formada por el programador de

temperatura, el amplificador y el registrador. Dos termopares miden las temperaturas de ambos especímenes y se conectan de manera que si ambas temperaturas son iguales los termovoltajes sean opuestos y se cancelen entre sí. Normalmente, en el registrador se genera un diagrama XY de diferencia de temperatura contra temperatura en el que se observan picos que transiciones primer representan de orden (los picos prominentes) y transiciones de segundo orden; los procesos exotérmicos (la temperatura de la muestra es mayor), como una cristalización por ejemplo, se muestran hacia arriba y los endotérmicos (la temperatura de la muestra es menor), como una fusión cristalina, hacia abajo. Las transiciones de segundo orden pueden ser transformaciones vítreas. (Wendlandt, W. W., 1986; Wunderlich, B., 1990).

Los análisis se hicieron cubriendo el rango de calcinado y sinterizado de las muestras, desde ambiente hasta 1200°C aproximadamente, llegando a la temperatura de fusión sólo en algunos casos. Atmósferas especiales de oxígeno, argón, hidrógeno, nitrógeno y mezclas fueron utilizadas en las celdas para los análisís. La técnica es precisa y permite conocer variaciones pequeñas de temperaturas de transición asociadas a diversas propiedades físicas, como la superconductividad por ejemplo, y también determinar niveles de impurezas las cuales bajan el punto de fusión.

B. Análisis termogravimétrico (ATG o TGA).

La técnica termogravimétrica mide la pérdida o ganancia

de peso de una muestra en función de la temperatura. Nuevamente, la configuración se forma del programador, la mufla, el amplificador y el registrador. En este aparato, además, una microbalanza electromagnética es el componente importante; un arreglo de una lámpara, una ranura y dos diodos fotosensibles constituyen el detector de los cambios de peso en la muestra. El detector está en un extremo de la balanza y en el otro, con una varilla de cuarzo, se coloca la muestra posicionándola en el interior del horno. En su equilibrio original, los dos fotovoltajes generados se cancelan entre sí, pero al ser alterado por el cambio de peso en la muestra, los diodos reciben diferente cantidad de luz y se genera un voltaje neto diferente de cero que produce una corriente proporcional al cambio del peso, misma que también restaura mediante una torca, tipo arreglo de bobina móvil, el equilibrio en la balanza. El registrador reporta gráficamente el cambio de peso, usualmente como un porcentaje, en función de la temperatura. (Wendlandt, W. W., 1986; Wunderlich, B., 1990).

El dispositivo está preparado para permitir atmósferas especiales de gases inertes o reactivos. Este tipo de análisis es útil para detectar y evaluar el desprendimiento de algunos componentes en las muestras; en particular, en este trabajo en donde los compuestos en estudio son óxidos, permite analizar el comportamiento del oxígeno que como hemos descrito resulta determinante para un posible comportamiento superconductor.

Conjuntamente, los análisis de TG y TD son muy

importantes para conocer la historia térmica de los materiales en y para los diferentes tratamientos que se requieren en su investigación. III. EL SISTEMA Ba-Y-Cu-W-O. RESULTADOS Y DISCUSION.

#### III.1. Introducción.

En esta parte del trabajo se describe el estudio del sistema Ba-Y-Cu-W-O. Este sistema incluye varios compuestos que se obtienen de mezclar Y2O3, BaCO3, CuO y WO3 de alta pureza en las proporciones deseadas, tal como se indicó de manera específica en el capítulo anterior, en puntos II.1 a), b) y c). Se investigaron las propiedades superconductoras en el sistema y el efecto que la adición de WO3 tiene, mediante la probable sustitución de cationes por W, sobre lo que de otra manera sería el óxido superconductor YBa2Cu3O7-x (la fase 123). Desde el descubrimiento de este compuesto, muchas son las sustituciones que se han ensavado, destacando la sustitución de Y por alguna tierra rara (Hor et al., 1987; Chittipeddi et al., 1988; Foldeáki et al., 1989), lo que en general no modifica sus propiedades, y la sustitución de Cu por algún metal (Xiaowen et al., 1987; Xiao et al., 1987; Tarascon et al., 1988; Susuki et al., 1988; Kuwabara, M., y N. Kusaka, 1988; Koizumi et al., 1989; He et al., 1990; Matsumoto et al., 1990; Zeng et al., 1991) logrando modificar sus propiedades, en particular disminuir su Tc. Usualmente estas sustituciones se han hecho por abajo de un 10% molar y con 950°C tratamientos temperaturas alrededor de a para sinterizar. Con ello, en la mayoría de los casos, sólo se logra a lo sumo la estabilización de la fase superconductora pero sin cambiar la estructura inicial de la matriz receptora.

En el presente trabajo se han hecho sustituciones que generan otros subsistemas de Ba-Y-Cu-W-O, como Ba2Y1-xCuxWO6-y ó BazYCuxWOv cuvas propiedades, algunas, serán descritas más adelante como soporte al trabajo central. No obstante, la parte más importante ha consistido en añadir WO3 a los componentes de la fase 123 en cantidades tales que hacen posible obtener, en principio, sistemas de la fórmula general BazYCu<sub>3-x</sub> $W_x$ O<sub>9-y</sub>, esto es, se ha supuesto que el W sustituye al Cu sobre la base de que los radios característicos del tungsteno son más parecidos a los del cobre que a los de bario o itrio; la inclusión del WO3 se hizo, como quedó establecido antes, de acuerdo a las reacciones de estado sólido de la ecuación (1). El estudio se inició con sustituciones parciales de Cu por W, con valores de x cercanos a la unidad, y finalmente las propiedades más interesantes se han manifestado en el sistema BazYCuzWO9-y, es decir, cuando un átomo de Cu es sustituido por un átomo de W por fórmula. Por lo tanto, se hicieron estudios sistemáticos para composiciones desde x=0.0 hasta x=1.0.

# III.2. Características superconductoras en el sistema Ba2YCu2WO9-y.

La preparación inicial de muestras Ba2YCu2.4W0.6O9-y y Ba2YCu2.2W0.8O9-y permitió observar dos características interesantes: 10.) la aparición de una fase cúbica, mezclada con la fase 123 en el primer caso y prácticamente limpia en el segundo caso; 20.) son semiconductoras a temperatura ambiente

y muestran caídas de resistencia al bajar la temperatura con un inicio alrededor de 90 K. Sin embargo, estas muestras no sinterizan convenientemente a 950°C y es necesario llevarlas hasta 1135°C-1200°C. Por otro lado, un tratamiento adicional en flujo de oxígeno a 450°C-470°C acentúa en ellas su comportamiento metálico y su caída de resistencia.

Lo anterior sugirió estudiar con todo detalle la composición Ba2YCu2WO9-y (Bokhimi, y A. García-Ruiz, 1990). En este caso, x=1.0, la reacción de la ecuación (1) se reduce a:  $2BaCO_3+(1/2)Y_2O_3+2CuO+WO_3 \longrightarrow Ba2YCu2WO_9-y+2CO_2^{\uparrow}$  (20) con las proporciones de reactivos y el tratamiento indicados en el capítulo anterior, en el punto II.1 a).

La caracterización estructural de estas muestras se efectuó por difracción de rayos X y análisis de Rietveld. El difractograma experimental correspondiente se muestra en la Figura 1. En él se pueden apreciar tanto una fase mayoritaria, la cual aparece indexada como una fase de simetría cúbica con grupo espacial Fm3m y cuyo parámetro de red fue calculado en 8.3386(3) Å, así como algunas pequeñas reflexiones señaladas por asteriscos y pertenecientes a fases sobre las cuales se discutirá más adelante; no se aprecia en cambio rastro alguno de la fase superconductora 123, apreciación que fue corroborada por el refinamiento. Tampoco se observó diferencia estructural entre las muestras no oxigenadas y las oxigenadas, cuando menos a partir de estos análisis de rayos X.

Desde las mediciones de resistividad en función de la



Figura 1. Difractograma de una muestra de composición Ba2YCu2WO9-y, indexado con una red cúbica del grupo espacial Fm3m. Se señalan con asteriscos las reflexiones que no indexan.

temperatura se obtuvieron las gráficas que se muestran en la Figura 2. En ella se puede ver, 2(a), que el material tal como se obtiene del sinterizado, enfriado rápidamente en aire, muestra un comportamiento semiconductor con una disminución abrupta de su resistencia a partir de 70 K. En la 2(b) se observa el efecto del tratamiento en oxígeno: la caída de resistencia se inicia por 90 K y es más abrupta alcanzando una resistencia cero en 64 K; con ello se demuestra el importante papel que juega la deficiencia de oxígeno en este sistema como en los superconductores de alta temperatura crítica.

Por otra parte, ninguna señal de diamagnetismo se obtuvo al intentar medir el efecto Meissner, al menos dentro del rango de sensibilidad del equipo disponible, el cual detecta 1 en 5000 partes de YBa2Cu3O7 en una matriz no magnética, y hasta 15 K de temperatura con campos entre 0 y 300 Oersteds.

La Figura 3 muestra que iniciando con la composición Ba2YCu2WO9-y no es posible obtener limpia la fase cúbica en condiciones de tratamiento semejantes a las utilizadas al preparar la fase 123, tampoco ésta se forma, pues a 960°C predomina la formación de BaWO4 (Bokhimi, 1991) y la mayor parte de CuO no reacciona aún; para conseguirlo es necesario que la temperatura de sinterizado alcance valores superiores a 1135°C, a la cual sólo algunas reflexiones extras se observan que no corresponden ni al BaWO4 ni a la fase 123.

## III.3. Estudio del sistema Ba2YCu3-xWxO9-y.

Al ampliar el estudio al sistema Ba2YCu3-xWxO9-y



Figura 2. Resistencia de las muestras Ba2YCu2WO9-y en función de la temperatura (a) como fueron sinterizadas a temperaturas cercanas a 1200°C, antes de oxigenarlas, y (b) después de calentarlas en oxígeno a 470°C. En la segunda se observa claramente la caída abrupta de la resistencia de la muestra a cero.

Intensidad (u.a.)



Figura 3. Difractogramas de las muestras de BazYCuzWO9-y a diferentes temperaturas de tratamiento. La fase cúbica, indexada en la parte baja, sólo se obtiene a temperaturas cercanas a 1200°C.

(Bokhimi, v A. García-Ruiz, 1990), se encuentra que la fase presente, aunque cúbica mencionada antes se hace minoritariamente, si la sustitución de Cu ocurre en bajas proporciones (x<0.4) y aunque la temperatura de sinterizado sea alrededor de 950°C; ello se puede apreciar en la Figura 4, en la cual las muestras de alto contenido de W, x≥0.8, se sinterizaron a temperaturas cercanas a 1200°C. La proporción de fases cúbica y ortorrómbica (123), obtenida del análisis de Rietveld, se puede apreciar en la Tabla I. Para todas estas muestras se midió la resistividad en función de la temperatura y los resultados demuestran que antes de oxidarlas (Figura 5) exhiben un comportamiento semiconductor con una transición en la resistividad al estado superconductor, alcanzando algunas la resistencia cero entre 20 K y 60 K, mientras que después de ser oxidadas (Figura 6) su conducta es metálica antes de la transición, a excepción de x=1.0, alcanzando todas la resistencia cero a temperaturas más elevadas, entre 48 K y 91 K. La resistividad de estas muestras a temperatura ambiente aumenta con la presencia del tungsteno llegando a alcanzar valores del orden de 100  $\Omega$ -cm, que se reducen en un factor de dos o más cuando además son calentadas a 450°C en fluio de oxígeno.

Un estudio detallado del sistema Ba2YCu3-xWxO9-y permite observar que si las muestras son sinterizadas entre  $940^{\circ}$ C y  $950^{\circ}$ C resultan mezclas de fases, excepto para x=0.7. La fase 123, correspondiente a x=0.0, decrece con W y crece la fase cúbica que queda prácticamente limpia en x=0.7; para Intensidad (u.a.)



Figura 4. Difractogramas del sistema ВагҮСиз-х₩хО9-у para diferentes concentraciones x de tungsteno. El de x=0.0 corresponde а la fase superconductora YBa2Cu307 el red cúbica У de x=1.0 а la de BazYCuzWO9-y. Los tres de arriba se trataron a temperaturas alrededor de 950°C y los dos de abajo cerca de 1200°C.

Tabla I. Porcentajes en peso de fases cúbica (Fm3m) y ortorrómbica (Pmmm, superconductora) en las muestras del sistema BazY1Cu1-xWxO9-y. Las de bajo contenido de W (x=0.0, 0.1 y 0.3) se trataron a 950°C y las demás a 1200°C. Se dan también los parámetros de red refinados y los resíduos Rf de los refinamientos.

Con	Rf Parámetro		Paráms. ortorrómbs. (Å)			% p. fase		
x	cúb	orto	(Å)	a	b	С	cúb	orto
0.0	-	6.3	-	3.821(1)	3.885(1)	11.667(1)	_	100.0
0.1	9.6	7.4	8.3785(8)	3.824(1)	3.885(1)	11.669(2)	12.0	87.0
0.3	5.7	6.1	8,3747(8)	3.824(1)	3.882(1)	11.668(2)	31.7	67.0
0.8	4.5	25.9	8,3512(2)	3.796(2)	3.827(2)	11,794(8)	92.5	4.9
1.0	6.4	-	8,3386(3)		-	-	98.1	-

Nota: Algo menos del 3 % p. fase restante de las muestras lo constituyen las fases indicadas con asteríscos en la Figura 4.



Figura 5. Resistividad en el sistema Ba2YCu3-xWxO9-y en función de la temperatura para diferentes cantidades x de tungsteno, antes de oxigenar las muestras.



Figura 6. Resistividad en el sistema Ba2YCu3-xWxO9-y en función de la temperatura para diferentes cantidades x de tungsteno, después de oxigenar las muestras. En línea punteada aparece la resistividad de la fase superconductora 123.

concentraciones mayores de W, en la mezcla ya no es apreciable la fase 123 y sí la cúbica (Figura 7a y Tabla II), lo cual fue confirmado por el refinamiento. Para x≤0.5, las muestras exhiben caídas de resistencia con inicio en 90 K y cero en temperaturas que disminuyen con el aumento de x (Figura 7b); también es posible medir en ellas el efecto Meissner (Figura 8). Para x≥0.6, las muestras son aislantes. Es decir, las muestras con bajo contenido de W, para las cuales la temperatura de sinterizado depende de la concentración de W y tienden a fundir por encima de 970°C, exhiben tanto la caída de resistencia como el diamagnetismo cuando son sinterizadas a 950°C, lo cual es fácilmente explicable por la presencia, mayoritaria y evidente desde rayos Х, de la fase superconductora YBa2Cu3O7-y.

mismo estudio indica que si El las muestras son sinterizadas entre 1020°C y 1200°C, sólo la fase cúbica es apreciable, aun cuando el contenido de W sea bajo pues la 123 es fuertemente deteriorada a temperaturas tan altas, y se obtiene prácticamente la fase cúbica limpia para x≥0.6 (Figura 9a). La evolución decreciente del parámetro de red cúbico conforme se adiciona W se puede ver en la Figura 10 y en la Tabla III. este caso, para x≤0.5 resultan muestras En aislantes y para x≥0.6 exhiben caídas de resistencia con inicio en 90 K y cero entre 45 K y 80 K (Figura 9b) pero sin efecto Meissner que pueda medirse; las muestras que después de sinterizadas se enfriaron lentamente en aire no exhiben esa conducta en la resistencia, lo que explica porqué en otros



# (a) Estructura

(b) Resistencia

Figura 7. En (a) se muestra una serie de difractogramas del sistema Ba2YCu3-xWxO9-y para valores de x entre 0.0 y 1.0 y muestras tratadas todas a 950°C. En (b) la resistencia en función de la temperatura para esas mismas muestras observándose el efecto de la adición del tungsteno; para x mayores de 0.5 no fue posible medir la resistencia pues prácticamente el material es aislante. Tabla II. Contribución de las fases cúbica (Fm3m) y ortorrómbica (Pmmm, superconductora), y el comportamiento de sus parámetros de red, en función del contenido x de W, cuando las muestras del sistema Ba2Y1Cu1-xWxO9-y se tratan a 950°C.

Con.	Rf		Rf Parámetro		Paráms. ortorrómbs. (Å)			fase
x	cúb	orto	(Å)	a	b	с	Cúb	orto
0.0	-	6.3		3.821(1)	3.885(1)	11.667(1)	-	100.0
0.05	14.7	9.7	8.382(2)	3.823(1)	3.887(1)	11.665(2)	3.0	90.0
0.1	9.6	7.4	8.3785(8)	3.824(1)	3.885(1)	11.669(2)	12.0	87.0
0.2	6.0	6.0	8.3790(7)	3.824(1)	3.824(1)	11.668(2)	15.0	80.0
0.15	5.6	6.3	8.3716(9)	3.823(1)	3.883(1)	11.669(2)	18.0	80.5
0.3	5.7	6.1	8.3747(8)	3.824(1)	3.882(1)	11.668(2)	31.7	67.0
0.4	6.6	8.2	8.3712(6)	3.828(1)	3.883(1)	11.681(2)	33.0	57.0
0.6	6.6	14.9	8.3971(7)	3.829(1)	3.897(1)	11.637(3)	62.0	22.0
0.7	8.5	42.2	8.3892(4)	3.889(2)	3.979(2)	11.805(6)	96.0	0.5
0.7+	8.9	-	8.3892(4)	-	-	- 1	96.5	-
0.8*	5.8	25.6	8.3876(8)	3.777(4)	3.011(5)	11.71(2)	94.8	2.7
1.0*	20.3	-	8.405(2)	-	-	-	-	-

Nota: La contribución de otras fases, como el CuO, llega a ser hasta del 16 % en algunos casos. + Refinamiento suponiendo que no hay fase ortorrómbica. \* El ajuste de los difractogramas de estas muestras no es confiable por la práctica desaparición de la fase ortorrómbica, por la disminución de la fase cúbica y, sobre todo, por la aparición de otras fases mayoritarias.


Figura 8. Mediciones de la magnetización por efecto Meissner, en función de la temperatura, para muestras del sistema superconductor ВагҮСиз-х₩хО9-у de varias concentraciones de tratadas alrededor х de W У 950°C.



Figura 9. En (a) se muestra una serie de difractogramas del sistema Ba2YCu3-xWxO9-y para valores de x entre 0.0 y 1.0 y muestras tratadas entre 1020°C y 1200°C. En (b) la resistencia en función de la temperatura para esas mismas muestras, observándose el efecto de la adición del tungsteno; para x menores de 0.5 no fue posible medir la resistencia pues el material es aislante.



Figura 10. Variación del parámetro de la red cúbica con la concentración х de W, el en sistema Ba2YCu3-xWxO9-y, 1200°C. muestras en tratadas cerca de

Tabla III. Comportamiento del parámetro de red de la fase cúbica (Fm3m), en función del contenido x de W, cuando las muestras del sistema BazY1Cu1-xWxO9-y se tratan a temperaturas cercanas a 1200°C. En este caso, dicha fase es mayoritaria.

Conc.	Rf		Parámetro	% p fase	
x	cúb.	orto.	(Å)	cúb.	orto.
0.0	-	6.3	-	-	100.0
0.2	17.0	28.1	8.4885(9)	44.0	25.0
0.4*	12.3	-	8.4771(9)	66.0	-
0.6	6.8	25.8	8.4094(7)	52.0	3.0
0.7	7.8	37.8	8.3819(5)	95.5	0.3
0.8	4.5	25.9	8.3512(2)	92.5	4.9
1.0	6.4	-	8.3386(3)	98.1	-

Nota: El complemento del 100 % es básicamente CuO. \* No se pudo refinar suponiendo la presencia de la fase ortorrómbica.

reportes (Felner, I., 1990) no se observó tal propiedad, Una situación especial ocurre en x=0.7 pues son aislantes para 940°C y presentan la caída para 1200°C, pero en ambos casos exhiben la fase cúbica prácticamente limpia y no hay indicios de diamagnetismo. Por su parte, las muestras de BazYCu2WO9-y, con x=1.0, al sinterizarlas son café obscuro, duras V estables, al oxigenarlas oscurecen aún más y disminuyen su resistencia cuvo valor, medido a cuatro puntas y a temperatura ambiente, es del orden de 1 a 30 ohms. En todo caso la resistencia es mayor que la del YBa2Cu3O7-y denotando más baja densidad de portadores de carga. Esta conducta de 1a resistencia, con ausencia de señal Meissner, sólo permitiría superconductividad de naturaleza interpretarla como una filamentaria semejante a la observada en el sistema La2CuO4 deficiente de lantano (Sekizawa et al., 1987; Grant et al., 1987; Shaheen et al., 1987; Hsu et al., 1988), para el cual también hubo que hallar las condiciones adecuadas para tener superconductividad volumétrica (Schirber et al., 1988). Estos serían los primeros óxidos con características superconductoras arriba de 77 K, conteniendo una estructura cristalina cúbica predominante en su composición.

Otro resultado del mismo estudio ha permitido ver la tendencia a crecer del parámetro a de la fase ortorrómbica en bajas concentraciones de W, lo que ha sido sugerido como resultado de la aportación de oxígenos del WO3 a la matriz superconductora YBa2Cu3O7-x en esa dirección (Matsumoto, Y., y F. Irie, 1990) modificando ligeramente su estructura

cristalina pero sin que el W entre en sitios del cobre y sin cambiar la Tc, sin embargo, el crecimiento calculado no es mayor que las variaciones de los otros parámetros (Figura 11 y Tabla II); contrariamente, no se observa el colapso de las ha reportado reflexiones (213) y (123)-(116) que se (Matsumoto, Y., y F. Irie, 1990). Por tanto, se puede concluir que la presencia de W (reaccionando con Ba e Y) está destruyendo la fase 123 y dando lugar a la fase cúbica que, en primera aproximación, fue identificada (Bokhimi et al., 1990) como precipitados de Ba2YWO6, con algo de cobre disuelto en la estructura sustituyendo al Y, embebidos en óxido de cobre. La descripción precisa y el refinamiento de esta fase se discutirá más adelante.

meior el material de las muestras Para conocer Ba2YCu2WO9-y se les sometió a diversos tratamientos térmicos, haciendo en cada caso el análisis a partir de difractogramas obtenidos por rayos X. la Figura 12A, En aparece el difractograma correspondiente a la muestra sinterízada en aire a más de 1135°C y calentada a 450°C en flujo de oxígeno, mostrando con asteriscos los picos que no indexan con la fase cúbica del grupo espacial Fm3m. En la Figura 12B se puede observar que estos picos desaparecen cuando las muestras son calentadas en aire a 1150°C y templadas en nitrógeno líquido, tratamiento de este difractograma, apareciendo otro pico que tampoco indexa con esa estructura. De igual modo, los picos desaparecen, apareciendo otro más, cuando las muestras son reducidas en flujo de hidrógeno a 450°C como se puede ver en



Figura 11. Parámetros de red de la fase YBa2Cu3O7 en función de la concentración x de tungsteno en el sistema Ba2YCu3-xWxO9-y para valores de x bajos y muestras tratadas a 950°C.



Figura 12. Difractogramas de las muestras Ba2YCu2WO9-y A) sinterizadas en aire a más de 1135°C y calentadas a 450°C en flujo de oxígeno B) calentadas en aire a 1150°C y enfriadas rápidamente en nitrógeno líquido, y C) reducidas en flujo de hidrógeno a 450°C.

el difractograma 12C; con este tratamiento, las muestras incrementan su densidad de portadores de carga reduciendo su resistencia en un factor de mil pero sin mostrar rasgos superconductores. En todos los casos, la estructura cúbica básica Fm3m se conserva.

análisis de termogravimetría (TGA) Los y térmico diferencial (DTA) de las muestras de Ba2YCu2WO9-y efectuados en aire (Figura 13) revelaron que ellas absorben oxígeno a razón de 0.12 átomos por fórmula al calentarlas hasta 1000°C respectivamente, pérdidas de peso V reacciones у, endotérmicas que ocurren un poco arriba de esa temperatura, ambas asociadas a una pérdida de oxígeno equivalente a 0.64 átomos por fórmula. En la misma figura, una absorción de oxígeno adicional se observa alrededor de 1130°C, lo que resulta importante porque sólo cuando las muestras se han templado desde temperaturas mayores a ésta es posible obtener en ellas características superconductoras. Pérdida y absorción de oxígeno están asociadas a la transformación que sufre el CuO, por reducción y por fusión, respectivamente, para formar Cu2O (Roberts, H. S., y F. H. Smyth, 1921; Bokhimi, 1991). Por lado, estas muestras reducen en hidrógeno a 400°C otro perdiendo cerca de 1.75 oxígenos por fórmula de acuerdo al TGA de la Figura 14 efectuado en atmósfera de 80% N2 y 20% H2. (Portilla et al., 1990) y segregando cobre metálico; sin embargo, la red no se modifica, lo que significa que el cobre disuelto en la estructura se conserva la en misma, contrastando en esto con las reducciones en hidrógeno a 1150°C



Figura 13. Análisis de termogravimetría (TGA), mostrando las variaciones en el peso, y térmico diferencial, mostrando reacciones endotérmicas, de las muestras Ba2YCu2WO9-y efectuados en aire.

· · · ·



Figura 14. Análisis de termogravimetría de la muestra Ba2YCu2WO9-y efectuado en una atmósfera reductora de 80% N2 y 20% H2.

que sí generan vacancias en la estructura (Bokhimi et al., 1990). Lo anterior permite estimar en casi 1.75 átomos por fórmula la cantidad de cobre que hay en las muestras en forma de CuO (Bokhimi, 1990) y el resto, 0.25, se hallaría disuelto en la estructura cúbica.

El análisis anterior permite afirmar que los picos no indexados e indicados con asteriscos en la Figura 12 estarían asociados a la presencia de fases del cobre segregadas y a la deficiencia de oxígeno en la muestra (Bokhimi, 1990). La estructura podría corresponder a una perovskita ordenada de simetría cúbica, una octoperovskita por ejemplo como se ha propuesto en otras sustituciones con metales (Xiaowen et al., 1987), en donde el ordenamiento de los átomos estuviera determinado por la cantidad de cobre que entra a la estructura básica, pues los picos no indexados corresponden al comportamiento del mismo segregado como metal o como óxido. Estos ordenamientos atómicos podrían ser considerados, alternativamente, en una estructura cúbica del grupo espacial Pm3m.

## III.4. Identificación de la estructura cúbica en el sistema Ba2YCuxWOy.

Para conocer cuánto cobre en realidad se puede diluir en una matriz básica de Ba2YWO6 se hizo una caracterización estructural detallada del sistema Ba2YCuxWOy, para 0.0≤x≤2.0, tratando además de aislar la fase cúbica. En realidad, se sabe que al combinar W, Y, Ba y O una de las fases que se sintetizan es Ba2Y2/3WO6 que tiene estructura cúbica tipo perovskita ordenada con deficiencia de oxígeno y parámetro de red 8.3817(6) Å, (Balashov et al., 1985). También se conoce que si se combinan W, Cu, Ba y O en relación molar W:Cu:Ba=1:1:2 se obtiene la fase Ba2CuWO6 con estructura tipo perovskita y simetría tetragonal (Kapyshev et al., 1966; Blasse, G., 1965). Recientemente se reportó que cuando 50% de Cu es sustituido por Y en este compuesto, una nueva fase cúbica de estructura de perovskita con grupo espacial Fm3m se forma (Bryntse, I., 1990).

Para analizar este sistema se prepararon muestras usando las reacciones y los tratamientos descritos en el Capítulo II, punto II.1 b).

Los difractogramas de rayos X fueron obtenidos con paso  $2\theta$ =0.05° en baja resolución y  $2\theta$ =0.005° en alta resolución, con tiempos de conteo de 0.6 seg. y de 4 seg. respectivamente. En el caso de este sistema se obtuvieron imágenes de microscopía electrónica de transmisión en un aparato de alta resolución de 400 kV., como apoyo a su análisis. Los análisis térmicos, DTA y TGA, se realizaron entre 25°C y 1200°C de temperatura con razones de calentamiento y enfriamiento de 10°C/minuto. La magnetización se midió entre 77 K y 300 K en campos de 1 a 500 Oersteds. El comportamiento resistivo de las muestras se determinó por la técnica de las cuatro puntas ya descrita.

En la Figura 15 se muestran los difractogramas del sistema Ba2YCu×WOy para 0.0≤x≤2.0. En x=2.0 se identifican



Figura 15. Difractogramas del sistema BazYCuxWO6-y para diferentes valores de x. En x=0.25, se obtiene la fase cúbica prácticamente aislada con fases espurias de BaWO4 y Ba3WO6 que desaparecen con tratamientos largos y residuos de óxido de itrio.

esencialmente dos fases: una es CuO, en acuerdo con 10 expresado al final de la sección anterior sobre la presencia de este óxido del cobre en las muestras Ba2YCu2WO9-y, y la otra indexa con una estructura cúbica del grupo espacial Fm3m y parámetro de red de 8.3386(3) Å, otras reflexiones pequeñas corresponden al óxido de itrio residual; de manera que todas las reflexiones quedan plenamente identificadas. Cuando x decrece, la cantidad de CuO segregado decrece y se va fase cúbica sin cambiar limpiando la su parámetro apreciablemente (ver la Tabla IV y la Figura 16). Para x=0.25 sólo se tiene dicha fase cúbica, con un parámetro de 8.3422(4) Å, y pequeñas cantidades de fases espurias como BaWO4 y Ba3WO6 originadas antes de la formación de aquélla, mismas que desaparecen cuando la sinterización es larga. Para 0.25≥x≥0.0, el difractograma contiene sólo la fase cúbica Fm3m, con un parámetro de red de 8.3780(11) Å en x=0.0, y con las mismas fases espurias de x=0.25. La Figura 17 es un detalle de la reflexión (422), de acuerdo al cual el parámetro sólo decrece desde x=0.0 y hasta x=0.25, más allá prácticamente no cambia. Ello significa, nuevamente, que sólo una pequeña fracción de cobre se disuelve en la estructura básica del compuesto Ba2YWO6. Resultados recientes muestran que el Cu ocupa lugares del Y produciendo una contracción de red (Bryntse, I., 1990).

Después de la discusión previa quedan identificadas todas las reflexiones de los difractogramas de las muestras Ba2YCu2WOy (ó Ba2YCu2WO9-y) en los diferentes tratamiento térmicos, tal como se ve en la Figura 18. El difractograma A

Tabla IV. Comportamiento del parámetro de red de la fase cúbica (Fm3m), en función del contenido x de Cu, y contribución de esa fase y del CuO segregado en las muestras del sistema Ba2YCuxWOy.

Conc.		Rf	Parámetro	% p fase	
x	cúb.	CuO	(Å)	cúb.	CuO
0.0	13.1	_	8.378(1)	100.0	_
0.05	9.3	_	8,3645(4)	100.0	-
0.25	8.8	48.3	8,3421(4)	99.7	0.3
*0.25	10.4	_	8.3422(4)	100.0	_
0.5	7.5	44.1	8.3387(3)	99.7	0.3
*0.5	8.2	_	8.3386(3)	100.0	-
1.0	9.3	20.8	8.3380(3)	98.8	1.2
1.5	8.9	17.0	8.3391(2)	98.3	1.7
2.0	5.0	18.0	8.3386(3)	98.1	1.9

Nota: Los ajustes con el grupo espacial (Pm3m) dan iguales valores para el parámetro de red, Rf un poco mayores y ligeras variaciones en la proporción de fase. \* En estos refinamientos se supuso la presencia sólo de la fase cúbica.



Figura 16. Gráfica de la variación del parámetro de la red cúbica en el sistema Ba2YCuxWO6-y con la concentración x de cobre.



Figura 17. Detalle de la reflexión (422) en el sistema Ba2YCuxWO6-y en donde se observa que el párametro de la red cúbica sólo cambia entre x=0.0 y x=0.25, después de lo cual se mantiene constante, denotando con ello que el cobre se disuelve en esa estructura sólo en una pequeña fracción.

Intensidad (u.a)



Figura 18. Difractogramas de las muestras BazYCu2WO9-y A) sinterizadas en aire a más de 1135°C y calentadas a 450°C en flujo de oxígeno B) calentadas en aire a 1150°C enfriadas rápidamente У en nitrógeno líquido, y C) reducidas en flujo de hidrógeno a 450°C. A diferencia de la Figura 9, los picos que no indexan con la fase cúbica se asocian con fases del cobre.

corresponde a la muestra tal como se obtiene y en ella aparece el CuO segregado. En las muestras templadas desde 1150°C en nitrógeno líquido, difractograma B, el cobre aparece en forma de Cu2O, puesto que al calentarlas por arriba de 900°C (ver TGA de la Figura 13) ocurre una transformación de CuO a Cu20 expresada como una pérdida de peso, tal como antes se apuntó. Después de su reducción a 450°C en flujo de hidrógeno, difractograma C, la fase cúbica no cambia, tiene un parámetro de 8.3386(3) Å como antes de la reducción, lo que significa que ésta no remueve el cobre disuelto en la estructura, en contraste, una reducción en hidrógeno a 1150°C genera vacancias al reducir el CuO y crear cobre metálico que funde y segrega (Bokhimi, 1990). Desde el mismo difractograma vemos que CuO se reduce a Cu metálico, de acuerdo también con el TGA de la Figura 14, y la muestra es buena conductora, lo que significa que los granos de cobre se conectan eléctricamente, conformidad con la observación en el microscopio en electrónico de que la fase cúbica crece embebida en una matriz de CuO sólida (Figura 19). Sin embargo, después de esta drástica reducción la muestra se comporta no como superconductor.

De acuerdo a los reportes (Balashov et al., 1985), la composición Ba2YWO6 preparada a 1200°C da origen en realidad al compuesto Ba2Y2/3WO6 que tiene estructura cúbica tipo perovskita con vacancias de 1/3 por fórmula en sitios catiónicos y parámetro de red 8.3817(6) Å y cuyo difractograma es muy parecido al de la fase cúbica de las muestras



6.5 N M

Figura 19. Imágenes de microscopía electrónica de alta resolución tomadas a 400 kV en muestras del sistema BazYCu2WO9-y sinterizadas a 1170°C. Arriba, una matriz cristalina contiene pequeños precipitados cristalinos. Abajo, se muestra la estructura cúbica de dichos precipitados con un eje de zona (110).

superconductoras B2YCu2WO9-y. Para aislar esta fase cúbica se partió de esa composición Ba2YWO6 añadiéndole óxido de cobre para tener nominalmente Ba2YCuxWOy con 0.0≤x≤2.0. De los resultados se observa que para valores de x pequeños, la estructura de los compuestos formados es siempre cúbica con un parámetro de red que se reduce conforme la concentración de Cu crece hasta x=0.25. Los difractogramas son similares a los de x=0.0 y x=0.25 de la Figura 15. La Figura 20 muestra el detalle de la reflexión (422) como función de la concentración x de cobre y en la misma Figura 14 se puede ver la variación del parámetro de red que decrece desde 8.3780(11) Å para x=0.0 hasta 8.3422(4) Å para x=0.25. Para concentraciones de cobre mayores que 0.25, el parámetro de red prácticamente no cambia y el cobre empieza a aparecer segregado como CuO, tal como se vió en relación a la Figura 15. Esto significa que en la estructura ideal del sistema Ba2YWO6, y en presencia del CuO a temperaturas mayores que 1150°C, en efecto se generan vacancias en los sitios del itrio, a razón de 0.25 vacancias por fórmula, que son ocupadas por el cobre para obtener finalmente la composición Ba2Y0.75Cu0.25WO6 ó Ba8Y3CuW4O24.

De acuerdo a estos resultados, se propuso para la fase cúbica en x=0.25 una estructura tipo perovskita ordenada cúbica ideal con el centro de la celda unidad ocupado por el átomo de cobre, tal como se muestra en la Figura 21, la cual puede ser descrita por el grupo espacial Pm3m. En tal caso, en la celda unitaria hay dos posiciones diferentes para el átomo de tungsteno que corresponden a dos valencias diferentes ( $3W^{5+}$ 



Figura 20. Detalle de la reflexión (422) del sistema Ba2YCu×WO6-y que muestra la variación del parámetro de la red cúbica conforme la concentración de cobre aumenta de 0.0 a 0.25.



Figura 21. Celda unitaria que se forma en el sistema Ba2YCuxWO6-y con estructura cúbica tipo perovskita ordenada con grupo espacial Pm3m. Esta celda corresponde al compuesto Ba8Y3CuW4O24 y en ella el Cu ocuparía el centro. Y 1W<sup>6+</sup>) mientras que el átomo de oxígeno puede ocupar 3 posiciones diferentes, una de ellas cerca del átomo de cobre constituyendo una estructura octaedral en el centro de la celda. Alternativamente, en x=0.25, la estructura al igual que en las otras concentraciones puede ser descrita también por el grupo espacial Fm3m , el cual convertiría las posiciones del Y y del Cu en posiciones equivalentes en la simetría y habría una sola posición tanto para el W como para el O (ver Figura 22). Todas las posiciones atómicas, para los dos casos, aparecen en la Tabla V. En ambas descripciones la celda unitaria contiene una fórmula del compuesto y su volumen es ocho veces el volumen de una perovskita ideal.

Los difractogramas de rayos X fueron refinados por el método de Rietveld de acuerdo a la estructura propuesta y los resultados se muestran en las Figura 23, para el grupo espacial Pm3m (R<sub>f</sub> = 6.06 %), y en la Figura 24, para el grupo espacial Fm3m (R<sub>f</sub> = 3.62 %); en ambos casos el patrón calculado reproduce muy bién los datos experimentales. Se puede apreciar, en el ajuste con el grupo espacial Pm3m, que las reflexiones correspondientes a índices de Miller mezclados tienen intensidades tan pequeñas que no pueden ser observadas en el difractograma experimental. Si el cobre se sustituye por vacancias en la estructura propuesta, esas reflexiones crecen y el resultado estaría de acuerdo con lo reportado para el sistema cúbico Ba2Y2/3WO6 (Balashov et al., 1985).

Estudiando el mismo sistema Ba2YCu2WO9-y, otros grupos (Bryntse, I., 1990) han determinado la existencia de una nueva



Figura 22. La celda unitaria del compuesto BasY3CuW4O24, pero con grupo espacial Fm3m. Aquí, el cobre y el itrio ocupan sitios equivalentes al azar.

Tabla V. Posiciones atómicas en la celda cúbica de la estructura tipo perovskita BasY3CuW4O24, refinadas por el método de Rietveld con los grupos espaciales que se indican:

Atomo	Sitio	x	У	Z
W1	1a	0.00	0.00	0.00
W2	3c	0.00	0.50	0.50
Cu	1b	0.50	0.50	0.50
У	3d	0.50	0.00	0.00
Ba	89	0.2503(12)	0.2503(12)	0.2503(12)
0(1)	6e	0.236(10)	0.00	0.00
0(2)	12h	0.275(4)	0.50	0.00
0(3)	6f	0.280(12)	0.50	0.50

a) Grupo espacial Pm3m.

Parámetro de red a=8.3424(26) Å.

a) Grupo espacial Fm3m.

Atomo	Sitio	x	У	z
w	4a	0.00	0.00	0.00
Cu	4b*	0.50	0.50	0.50
У	4b*	0.50	0.50	0.50
Ba	8C	0.25	0.25	0.25
0	24e	0.2358(28)	0.00	0.00

Parámetro de red a=8.3425(3) Å.

\* El cobre y el itrio comparten al azar este sitio.







Figura 24. Ajuste del patrón de difracción de BasY3CuW4O24 por el método de Rietveld, usando el grupo espacial Fm3m (Rf = 3.6 %). Misma simbología que en la Figura 23.

fase cristalina de composición Ba4YCuW2O12 ó Ba2Y0.5Cu0.5WO6 y de estructura cúbica tipo perovskita ordenada con grupo espacial Fm3m y parámetro de red de 8.3065(6) Å; su volumen es ocho veces el de una perovskita ideal. Esta fase sería muy similar a la fase Ba2Y0.75Cu0.25WO6-y que ha sido determinada en este trabajo.

## III.5. Discusión sobre la existencia de superconductividad filamentaria en el sistema y su origen.

Las muestras con sólo la fase cúbica aislada no exhiben conducta superconductora, sin embargo, el sinterizado de las mismas no es tan bueno como cuando la fase está mezclada con fases de óxido de cobre.

Después de los primeros reportes (Bokhimi y A. García-Ruiz, 1990) sobre las características superconductoras del sistema BazYCuzWO9-y y de otros similares con diferentes metales ocupando el lugar del W, estaño por ejemplo, un estudio posterior (Kitazawa, K., 1989) del mismo YBa2Cu2WO9-y y del YBa2Cu2SnO9-y reportó la caída de resistencia en ambos y un pequeño efecto Meissner en el último y trató de explicar comportamiento superconductor por la presencia ese de YBa2Cu307-x en los difractogramas del compuesto con estaño, corroborada por magnetometría y por análisis de microscopía electrónica de barrido; sin embargo, esta explicación no puede hacerse extensiva al compuesto con tungsteno pues en este caso los difractogramas no tienen picos de la fase 123 (Bokhimi, 1990). Otros autores (Harvinen, R., 1990; Yang, N., 1990)

tienen la opinión también de que el comportamiento de la resistividad en el compuesto BazYCuzWO9-y es originado por impurezas del superconductor YBa2Cu3O7 con el argumento trivial de que están presentes Y, Ba, Cu y O. La demostración sobre la existencia del superconductor 123 de Kitazawa segregado en las muestras de BazYCu2SnO9-y, hace obvio el origen de la superconductividad en ese caso. Empero, un cuidadoso análisis del difractograma de rayos X de ese compuesto demuestra también que no contienen ninguna fase cuya estructura sea una perovskita ordenada del tipo Ba2YSnO6; la fase cúbica presente en esas muestras corresponde a la perovskita BaSnO3. Todo esto significa que en este sistema la situación es completamente diferente a la del sistema Ba-Y-Cu-W-O. Por lo tanto, no puede extrapolarse el resultado del compuesto basado en estaño al compuesto basado en tungsteno.

Hay otros estudios del efecto de WO3 en el óxido YBa2Cu3O7 los cuales reportan que W no entra en la estructura sino que reacciona y segrega formando una nueva fase (Kuwabara, M., y N. Kusaka, 1988; Matsumoto, Y., y F. Irie, 1990) y mejorando la densidad de corriente crítica (Kuwabara, M., y N. Kusaka, 1988). Se sugiere que la fase segregada corresponde a la fase cúbica que se observa en muestras del sistema Ba2YCu2WOy (ó Ba2YCu2WO9-y).

Para dilucidar estas cuestiones y encontrar más elementos relacionados con la superconductividad en el sistema YBa2Cu2WO9-y fue necesario analizar la conducta del óxido superconductor YBa2Cu3O7 cuando se diluye en los sistemas Ba2YCu2WOy y CuO; el análisis con CuO como matriz es importante porque, como se ha visto, la fase cúbica del sistema se encuentra embebida en éste.

Para esos análisis se prepararon las diluciones que se describieron en el punto II.1 b); las muestras resultantes se caracterizaron por medidas de resistencia eléctrica, magnetometría y difracción de rayos X, es decir, se usaron las técnicas ya descritas antes, aunque para la difracción de estas muestras diluidas fue conveniente un conteo de hasta 40 segundos por punto. En lo que sigue, se reportan sólo los resultados para dos concentraciones, las que son más adecuadas para resumir la conducta de estos sistemas diluidos.

Cuando los polvos de CuO y del superconductor YBa2Cu3O7 fueron mezclados en proporción de 0.5 mol % de la fase superconductora, su magnetización a 77 K fue de -1.430(8)x10<sup>-2</sup> campo magnético de 100 Oersteds. Después emu/q en de sinterizarlos en aire a 945°C por 3 horas y calentarlos a 450°C en flujo de oxígeno por 12 horas, tuvieron magnetización cero (dentro de los límites del equipo usado). La Figura 25A muestra los difractogramas de rayos X para los polvos mezclados antes del sinterizado, el pico izquierdo corresponde a la reflexión (110) del CuO y a la (013) del YBa2Cu3O7, el de la derecha a la reflexión (103) del YBa2Cu3O7. La Figura 25B muestra el difractograma de rayos X después del tratamiento térmico de los polvos mezclados. Se observa que los picos correspondientes a la fase superconductora desaparecen, ello



Figura 25. Detalle de los difractogramas del superconductor YBa2Cu3O7 diluido en CuO, A) la mezcla antes de tratarse, y B) después de sinterizarla a 950°C y calentarla a 450°C en flujo de oxígeno.

significa que ésta ha reaccionado con la matriz de CuO y ha sido destruida. Las medidas de resistividad eléctrica muestran que después del calentamiento el sistema mezclado tiene la misma conducta semiconductora del CuO exento de impurezas sin que se observe indicación alguna de superconductividad, filamentaria por lo menos.

Por otra parte, cuando polvos del sistema Ba2YCu2WOy y el óxido superconductor YBa2Cu307 se mezclan en proporción de 0.37 mol % para éste último, antes de sinterizar la mezcla tiene a 77 K una magnetización de -0.338(8)x10<sup>-2</sup> emu/g en un campo magnético de 100 Oersteds. El valor no es proporcional al medido cuando CuO es la matriz porque la magnetización está dada en emu por gramo y en el segundo caso la matriz es pesada. Después de sinterizar los polvos mezclados en aíre a 1200°C por 3 horas y calentarlos a 450°C en flujo de oxígeno por 12 horas, la muestra tiene magnetización cero y su resistividad eléctrica tiene un comportamiento como el de la 2, esto es, exhibe superconductividad Figura de tipo filamentario. La Figura 26A muestra el difractograma de los polvos antes de ser calcinados, el pico de la izquierda corresponde a la reflexión (110) de CuO y a la (013) del superconductor YBa2Cu307, el pico de la derecha corresponde a la reflexión (103) del óxido superconductor YBa2CuO7. De la Figura 26B se observa que después del calcinado, los picos correspondientes al óxido YBa2Cu3O7 desaparecen, lo que explica porqué no se observa ninguna señal diamagnética después del tratamiento.



Figura 26. Detalle de los difractogramas del superconductor YBa2Cu3O7 diluido en Ba2YCu2WO9-y, A) la mezcla antes de tratarse, y B) después de sinterizarla a 1200°C y calentarla a 450°C en flujo de oxígeno.

La información obtenida desde el análisis de mezclas anterior, da una buena idea sobre la conducta de pequeñas cantidades del superconductor YBa2Cu3O7 en el sistema YBa2Cu2WOy y esto, junto con el hecho de que las muestras del sistema que son lentamente enfriadas desde altas temperaturas no sean superconductoras, hace difícil aceptar la suposición de que el origen de la conducta superconductora observada en BazYCuzWO9-v está en las impurezas de fase el sistema superconductora YBa2Cu307.

La sustitución de cobre por tungsteno en el óxido superconductor YBa2Cu3O7 destruye esta fase y en su lugar una nueva fase aparece la cual se ha representado por la fórmula BasY3CuW4O24, cuya estructura es de simetría cúbica descrita ya sea por el grupo espacial Pm3m ó por el Fm3m y posee un parámetro de red de 8.3422(4) Å. Cuando un átomo de Cu por fórmula es sustituido totalmente, el difractograma de rayos X de la muestra Ba2YCu2WO9-y exhibe prácticamente la presencia de sólo dos fases, una de ellas es la fase cúbica que crece embebida en la otra fase, que a su vez corresponde al óxido de cobre CuO. A esa concentración de tungsteno, las muestras no contienen ninguna cantidad de fase YBa2Cu307, como lo confirma el análisis de Rietveld, pues su formación es evitada por la reacción preferida de Ba con W. Las muestras que corresponden a esa composición nominal BazYCu2WO9-y son conductoras sólo cuando son templadas desde temperaturas sobre 1130°C, pero no cuando son lentamente enfriadas, además exhiben V superconductividad de tipo filamentario similar al observado
en el sistema La2CuO4, para muestras deficientes de lantano preparadas a una atmósfera de presión (Sekizawa et al., 1987; Grant et al., 1987; Nishihara et al., 1987; Shaheen et al., 1987; Schirber et al., 1988).

El óxido YBa2Cu3O7 diluido en el sistema Ba2YCu2WOy es destruido cuando éste es calentado a altas temperaturas. La misma conducta es observada cuando se diluye en óxido de cobre. Estos resultados muestran que, en pequeñas cantidades, el óxido superconductor YBa2Cu3O7 no puede coexistir con la fase cúbica y con CuO en el sistema Ba2YCu2WO9-y.

El hecho de que las muestras lentamente enfriadas no son conductoras y la no coexistencia a temperaturas altas de pequeñas cantidades del óxido YBa2Cu3O7 con las fases presentes en las muestras del sístema Ba2YCu2WOy, descarta la que el superconductor posibilidad de YBa2Cu307 sea el responsable de la superconductividad filamentaria observada. Los resultados muestran que es necesario hacer mucho más trabajo para poder explicar el origen de esta superconductividad filamentaria.

III.6. Las soluciones sólidas en el sistema Ba2Y1-xCuxWO6-y.

Como se ha visto, la fase cúbica encontrada en el sistema BazYCuzWOy tiene un difractograma de rayos X similar al reportado para la fase BazYz/3WO6 (Balashov et al., 1985) pero con un ordenamiento que permite la entrada de cobre a la estructura sólo en una pequeña fracción igual a 0.25, dando lugar al compuesto BazY0.75Cu0.25WO24. Sólo una disminución de

Y en la composición original, por debajo de Y0.75, permite un mayor ingreso de cobre en la estructura cúbica, esto es, que el Y y el Cu ocupan sitios equivalentes en la estructura cristalina, lo que da lugar a la formación de soluciones sólidas de la fórmula general Ba2Y1-×Cu×WO6-y para 0.0≤×<0.75 (García-Ruiz et al., 1992), generando también, para ×>0.75, la fase Ba2CuWO6 de simetría tetragonal y estructura tipo perovskita (Blasse, G., 1965; Kapyshev, A. G., 1966) que se obtiene limpia en x=1.0. A la descripción de estos compuestos se dedicará la parte siguiente de este capítulo completando así los resultados reportados (Bokhimi y A. García-Ruiz, 1990; Bokhimi, 1991) sobre el sistema Ba2YCu2WO9-y y pretendiendo encontrar más información sobre el posible origen de la superconductividad filamentaría observada en este sistema.

Polvos de alta pureza de BaCO3, Y2O3, CuO y WO3 fueron bién mezcladas en las cantidades correspondientes para dar la composición nominal deseada y fueron tratados tal como quedó descrito en el Capítulo II, punto II.1 c).

La estructura cristalina fue analizada por difracción de rayos X midiendo con incrementos de 20 de 0.05 en baja y 0.005 en alta resolución y con tiempos entre 0.6 y 2.0 segundos por punto, respectivamente. Se usó el SiO2 como estandard para calibración. Los difractogramas de rayos X se analizaron con el programa DIFFRAC/AT (SOCABIM, 1986) y posteriormente se refinaron por el método de Rietveld.

El comportamiento del sistema Ba2Y1-xCuxWO6-y en el intervalo 0.0≤x≤0.25, en donde Y1-x=Y0.75 permanece fijo, es

esencialmente el mismo que se obtuvo al sumar cobre en forma de CuO al sistema Ba2YWO6 (punto III.4, Figuras 15, 16 y 20) calentando la mezcla a altas temperaturas: el parámetro de la red cúbica decrece con la concentración de cobre desde 8.3780(11) Å en x=0.0 hasta 8.3425(4) Å en x=0.25, en donde se obtiene la estructura cúbica limpia que corresponde al compuesto BasY3CuW4O24-z (Ba2Y0.75Cu0.25WO6-y) cuya celda unitaria fue determinada y descrita anteriormente (punto III.4). En el intervalo de 0.25≤x≤0.4 la situación también es muy similar, pues, como puede verse en el difractograma inferior de la Figura 27, la estructura mantiene su simetría cúbica hasta x=0.4 con un parámetro de red que fue calculado en 8.3400(2) Å, es decir, prácticamente sin cambio en su valor, pero ahora no hay CuO segregado pues los átomos de cobre pueden ocupar los sitios no ocupados por el itrio, en virtud de la disminución de éste en la composición inicial, dando lugar con ello a las soluciones sólidas.

La Figura 27 muestra los difractogramas de rayos X del sistema Ba2Y1-xCuxWO6-y para varias concentraciones de Cu. Para x < 0.75los difractogramas también indexan con una estructura cristalina cúbica descrita muy bién por el grupo espacial Fm3m con parámetro de red decreciente desde 8.3400(2) en x=0.4 Å hasta un mínimo de 8.2882(8) en x=0.67, es decir, se trata de la misma estructura básica reportada para el sistema BasY3CuW4O24-z (Bokhimi, 1991) pero con Y Y Cu ocupando posiciones equivalentes al azar en la celda unitaria. La Figura 28 muestra un ejemplo (para x=0.4 con Rf = 3.35 8)



Figura 27. Difractogramas de rayos Х del sistema Ba2Y1-xCuxWO6-y varios valores para de la х concentración de cobre. Los triángulos y cuadrados espurias indican fases de BaWO4 У BazWO5, respectivamente.



Figura 28. Ejemplo de refinamiento de difractogramas de las soluciones sólidas Ba2Y1-xCuxWO6-y con estructura cúbica (x=0.4, Fm3m, Rf = 3.4 %). La misma simbología de la Figura 23.

del refinamiento por el método de Rietveld en este rango de x y para el grupo espacial mencionado. Las posiciones atómicas son similares a las de la Tabla V, grupo espacial Fm3m. Cuando x sobrepasa 0.75 la estructura cúbica pierde estabilidad y una nueva estructura de simetría tetragonal aparece, la cual corresponde a la fase Ba2CuWO6-y que se obtiene prácticamente limpia en x=1.0. El difractograma de rayos X para x=1.0 fue indexado con una estructura tetragonal del grupo espacial I4/mmm y parámetros de red a=5.5660(1) Å y c=8.634(1) Å (García-Ruiz et al., 1992). La Figura 29 muestra 105 difractogramas en la región rica en cobre en donde se aprecia con claridad el crecimiento de la fase tetragonal por arriba de x=0.75. En las Figuras 27 y 29, los picos marcados con triángulos y cuadrados corresponden a las fases espurias de BaWO4 y Ba2WO5, respectivamente.

La Figura 30 muestra la celda unitaria de la estructura cristalina para el compuesto estequiométrico Ba2CuWO6. Este es una perovskita laminar ordenada con dos fórmulas por celda unitaria y con la simetría dada por el grupo espacial I4/mmm. Empezando con esta celda unitaria, se refinó el difractograma de rayos X del sistema Ba2CuWO6-y por el método de Rietveld. Los resultados en la Figura 31 indican que los valores calculados ajustan bién (Rf = 4.82 8) con los datos experimentales. Las posiciones atómicas refinadas para la celda tetragonal están en la Tabla VI.

El detalle de la reflexión (400) de la estructura cúbica a diferentes concentraciones de cobre, que se presenta en la



Figura 29. Difractogramas de rayos X del sistema Ba2Y1-xCuxWO6-y para la zona rica en cobre. Los triángulos y cuadrados indican fases espurias de BaWO4 y Ba2WO5, respectivamente.



Figura 30. Celda unitaria para la estructura tetragonal del compuesto Ba2CuWO6, con simetría I4/mmm.



Figura 31. Ajuste por el método de Rietveld de la estructura tetragonal del compuesto Ba2CuWO6 usando el grupo espacial I4/mmm (Rf = 4.8 %). Ver la simbología de la Figura 23.

Tabla VI. Posiciones atómicas en la celda de la estructura tetragonal del compuesto Ba2CuWO6, refinadas con el grupo espacial I4/mmm.

Atomo	Sitio	x	У	Z
W	2a	0.00	0.00	0.00
Cu	2b	0.00	0.00	0.50
Ba	4d	0.00	0.50	0.25
0(1)	4e	0.00	0.00	0.2196(13)
0(2)	8h	0.2471(10)	0.2471(10)	0.00

Parámetros de red a=b=5.5619(1) Å, c=8.6271(1) Å.

Figura 32, muestra gráficamente como el parámetro de red decrece para valores de x entre 0.4 y 0.75. El crecimiento del ancho de pico indica que las posiciones verdaderas de los átomos de itrio y cobre pueden desviarse ligeramente desde las posiciones ideales en la celda con el aumento de cobre.

La Figura 33 y la Tabla VII muestran la dependencia del parámetro de red como una función de la concentración de cobre y permiten describir las cuatro regiones de soluciones sólidas sistema Ba2Y1-xCuxWO6-y, en las cuales la estructura del básica es la estructura cúbica tipo perovskita ordenada de la corresponde al compuesto estequiométrico Figura 21 que primera región, para 0.0≤x≤0.25, el BasY3CuW4O24. En la parámetro de red disminuye desde 8.3780(11) Å hasta 8.3425(3) Å y el centro de la celda unidad estará ocupado por cobre o por una vacancia. La segunda región ocurre en 0.25≤x≤0.4 donde el parámetro de red es casi constante y la sustitución de átomos de cobre por itrio se da de un modo aleatorio conforme x crece. La tercera región es en 0.4≤x≤0.6, donde el parámetro de red decrece casi linealmente con x, y aunque en este caso la sustitución de cobre por itrio podría ser al azar, es probable que se dé un ordenamiento entre estos átomos como el reportado para el Ba4YCuW2O12 (Bryntse, I., 1990); sin embargo, este posible ordenamiento no fue confirmado. La cuarta región corresponde a 0.6≤x<0.75 y en ella la distribución de itrio y de cobre ocurre al azar mientras que el parámetro de red no varía apreciablemente. En esta última región, cerca de 0.75, una buena mezcla de los componentes



Figura 32. Detalle de la reflexión (400) en el sistema Ba2Y1-xCuxWO6-y, mostrando que región en la 0.4≤x≤0.75 el parámetro de la red cúbica decrece cuando x aumenta y que las posiciones de Y y Cu se desvían de las posiciones ensanchamiento de los picos. dado ideales, el





Tabla VII. Comportamiento del parámetro de red cúbica (Fm3m) en función del contenido de cobre en las soluciones sólidas Ba2Y1-xCuxWO6-y.

Concent. x	Rf	Parámetro de red (Å)
0.0	13.1	8.3780(11)
0.05	9.3	8.3645(4)
0.25	3.6	8.3425(3)
0.3	3.5	8.3382(3)
0.4	3.4	8.3400(2)
0.5	3.5	8.3156(3)
0.55	3.1	8.3024(3)
0.6	3.5	8.2941(4)
0.67	4.2	8.2882(8)
0.7	6.9	8.2915(11)
0.75	9.5	8.2980(19)

durante la preparación de las muestras es crítica a efecto de evitar la formación de la fase tetragonal Ba2CuWO6-y.

El análisis por Rietveld de los difractogramas para las diferentes concentraciones de Cu que dan lugar a la fase cúbica, permite observar que el efecto de las sustituciones de cobre por itrio no se aprecia en las intensidades de los picos pero sí en el parámetro de red.

Así, de los estudios de difracción de rayos X del sistema BazY1-xCuxWO6-y, para  $0.0 \le x \le 1.0$ , se han identificado cinco regiones de la estructura cristalina como una función de la concentración de cobre x. Cuatro de ellas muestran soluciones sólidas de estructura cúbica que ya han sido descritas y la quinta región, en  $0.75 \le x \le 1.0$ , muestra la coexistencia de dos fases: la primera de ellas de estructura cúbica similar a la de la región  $0.6 \le x \le 0.75$  y la segunda fase es BazCuWO6-y de estructura tetragonal con grupo espacial I4/mmm y parámetros de red a=5.5619(1) Å y c=8.6271(1) Å. Recientemente, se ha hecho un refinamiento adicional de esta estructura con el grupo espacial I4/m y parámetros de red a=5.56206(6) Å y c=8.6273(1) Å. (Bokhimi, 1992).

Las muestras son aislantes eléctricas para todas las concentraciones de cobre. Su color es café y sólo para x=1.0 las muestras tienen un color verde.

## IV. EL SISTEMA Na-W-O, RESULTADOS Y DISCUSION.

## IV.1. Introducción.

En este capítulo se estudian los bronces de tungsteno sodio. En particular se analiza su estructura cristalina y la correlación que tiene con algunas de sus propiedades superconductoras; también se discute la posibilidad de preparar, a partir de ellos, superconductores de alta Tc. Conviene empezar citando algunas características ya conocidas de estos sistemas cristalinos, además de las ya citadas en el Capítulo I en relación con la superconductividad.

Los bronces de tungsteno MxWO3, donde M es un metal, son compuestos no esteguiométricos con propiedades metálicas descubiertos en 1824 por Wöhler. De interés particular son los bronces de sodio y de potasio. Fue Hägg quien estableció (Hägg, G., 1935) que (1) los bronces tienen estructura tipo perovskita, (2) el tungsteno es pentavalente en el bronce amarillo NaWO3, (3) el metatungstato de sodio Na2WO4 y el óxido túngstico WO3 forman soluciones sólidas con contracciones de red y cambios de color (del amarillo al azul oscuro), y (4) los bronces son buenos conductores eléctricos.

Muchos estudios sobre bronces de tungsteno con metales alcalinos fueron hechos durante los años 50 en los que se analizaron sus propiedades químicas, estructurales, de transporte eléctrico, magnéticas y ópticas (Straumanis, M. E., 1949; Straumanis, M. E., y A. Dravnieks, 1949; Magnéli, A., 1949; Magnéli, A., y B. Blomberg, 1951; Huibregtse et al.,

1951; Brimm et al., 1951; Brown, B. W., y G. Banks, 1954). Destacan los trabajos de Magnéli pues en ellos se establece que los bronces de tungsteno-sodio NaxWO3 presentan soluciones sólidas con tres fases: la fase de perovskita cúbica, para  $0.32 \le x \le 0.93$  y constante de red a \approx 3.80 Å, la fase tetragonal I, para x alrededor de 0.28 y constantes de red a=12.102 Å y c=3.752 Å, y la fase tetragonal II, para contenidos de sodio tan bajos como x=0.1 y constantes de red a=5.25 Å y c=3.90 Å. Se ha admitido, sin embargo, el traslape de estos límites entre fases dependiendo del tratamiento que se dé a las muestras (Straumanis, M. E., 1949; Brimm et al, 1951). De acuerdo a los reportes se han utilizado varios métodos de algunos trabajos preparación y en se han separado monocristales. Se ha demostrado también que la resistividad en estos óxidos varía con la concentración de sodio y que ellos exhiben una conducta metálica como función de la temperatura (Ellerbeck et al., 1961; Mühlestein, L. D., y G. C. Danielson, 1967; Lightsey, P. A., 1976). En el caso del potasio, Magnéli estableció la existencia de una fase tetragonal I, alrededor de x=0.57 con parámetros de red a=12.317 Å y c=3.841 Å, y una fase hexagonal, para x aproximadamente 0.3 con parámetros de red a=7.40 Å y c=7.56 Å (Magnéli, A., y B. Blomberg, 1951).

Como se estableció en el Capítulo I, los bronces de tungsteno sodio fueron de los primeros óxidos superconductores (Raub et al., 1964), pero también estudios con bronces de tungsteno llevaron a pensar que la estructura de la perovskita no era favorable para la superconductividad (Sweedler, A. R.,

J. K. Hulm et al., 1965). Sin embargo, con el desarrollo de los superconductores de alta Tc se ha demostrado que las estructuras de estos compuestos están basadas precisamente en perovskitas ordenadas deficientes de oxígeno (Yvon, K., y M. François, 1989). Por su parte, el tungsteno es un metal de transición que se enlaza con el oxígeno formando estructuras octaedrales en base a las cuales se pueden construir sistemas de perovskitas; particularmente los bronces de tungsteno sodio conforman estructuras relacionadas con la perovskita con vacancias sodio, los cuales de ya han mostrado superconductividad aunque a baja temperatura (Raub et al., 1964; Shanks, H. R., 1974). Por lo tanto, los sistemas en base al tungsteno y particularmente los bronces de tungsteno sodio resultan muy interesantes para la investigación en busca de nuevos superconductores de alta Tc; quizá lo que se requiere es hallar la preparación y/o el tratamiento adecuados para obtener en ellos esta propiedad. Este es el propósito final de la discusión que se presenta en el resto de este capítulo.

IV.2. Estructura cristalina en el sistema Na<sub>x</sub>WO<sub>3</sub>. Refinamiento de la estructura por la técnica de Rietveld.

En esta parte del trabajo se prepararon bronces de tungsteno MxWO3, con el metal alcalino de sodio en el lugar de M y en el rango 0≤x≤1; en algunas muestras se usó el potasio lugar del sodio. La estructura cristalina en de estos el rango de concentraciones compuestos en х de sodio mencionado, exhibe fases cúbica y tetragonales. Sus

estructuras fueron analizadas por difracción de rayos X, Rietveld para refinar además el método de los usando También se hicieron algunas mediciones para parámetros. conocer su comportamiento eléctrico y magnético. Particular atención se puso en el sistema NaxWO3 para el rango 0.2≤x≤0.4 porque en él se han reportado interesantes propiedades superconductoras. La hipótesis general de esta investigación ha sido que potencialmente los bronces de tungsteno elevarían su temperatura de transición al estado superconductor mediante tratamientos adecuados derivados de las experiencias con los superconductores de alta Tc.

Como se dijo en el Capítulo II, en el punto II.1 d), las reacciones de estado sólido preferidas para la preparación de estos sistemas con la concentración x deseada del metal alcalino fueron las de la ecuación (5) con y=3.0, esto es:  $(x/2)M_2WO4 + [(3-2x)/3]WO3 + (x/6)W \longrightarrow M_xWO3$  (21) con la preparación previa del tungstato de sodio o de potasio M2WO4 y usando los tratamientos térmicos ahí mismo indicados, ya sea en tubos de cuarzo o en cápsulas evacuadas, con iguales resultados.

Mediante experimentos de TGA y DTA en diferentes atmósferas se pudieron conocer las temperaturas a las que ocurren las reacciones y a las que algunos componentes, como el oxígeno por ejemplo, son desprendidos por las muestras. Por encima de 800°C se obtiene un buen sinterizado de las muestras y entre esta temperatura y 1100°C, cerca de la cual funden, depurando las fases cristalinas, como se ve en la Figura 34.

El análisis de la estructura cristalina se realizó a partir de los patrones de difracción de rayos X obtenidos a temperatura ambiente desde las muestras en polvo. Las mediciones en el difractómetro se efectuaron entre 2° y 110°, para 20, con intervalos de  $0.02^{\circ}$  y tiempo de conteo de 4 segundos en cada punto. Mediante el programa DIFFRAC del difractómetro se pudo ver en primera aproximación que las muestras son, para 0.4≤x≤1.0, una fase cúbica depurada o, para el rango 0.2≤x<0.4, una mezcla de fases. Esta apreciación fue confirmada por lo infructuoso de los intentos para refinar los difractogramas entre x=0.2 y x=0.4 ajustándolos a una red tetragonal y por los buenos resultados que se obtienen, como se verá más adelante, al refinarlos usando una mezcla de fases cristalinas tetragonal y cúbica, iniciando el ajuste con las reportadas por Magnéli (Magnéli, A., 1949). mismas El refinamiento de la estructura cristalina fue realizado por el método de Rietveld (Rietveld, H. M., 1969; Wiles, D. B., y R. A. Young, 1981) que utiliza el programa WYRIET versión 3 (Schneider, M., 1991) construido a su vez a partir del programa DBWS-9006 (Sakthivel, A., y R. A. Young, 1991). Se refinaron los parámetros de red, las posiciones atómicas y los factores de temperatura B así como el fondo en el difractograma. Como uno de los resultados del ajuste, este programa permitió conocer el porcentaje en peso de cada una de las dos fases presentes en la mezcla (Hill, R. J., y C. J. Howard, C. J., 1987).



Figura 34. Análisis de termogravimetría (TGA) y térmico diferencial (DTA) en muestras de bronces de tungsteno sodio.

La resistencia de las muestras se midió a temperatura ambiente por la técnica de las cuatro puntas para verificar el caracter conductor de las mismas para x>0.2. De hecho, la literatura reporta un comportamiento metálico con la temperatura (Tsuda et al., 1991). Se hicieron medidas de magnetometría hasta temperaturas de 15 K, de manera que no se verificaron las propiedades superconductoras que debieran observarse por debajo de 10 K y entonces se concentró el análisis en las propiedades estructurales.

Todas las muestras de NaxWO3 tratadas alrededor de 900°C son policristalinas con estructura cúbica aislada sólo para x>0.4. Por debajo de x=0.4 las muestras son mezclas de fases. Entre 0.28 y 0.4 la mezcla incluye claramente las fases cúbica y tetragonal I, esta última creciendo en la medida que disminuye la concentración de sodio. Por abajo de x=0.28 una nueva fase hace su aparición ocurriendo una transición de tetragonal II. tetragonal I a En esta región de concentraciones se ha reportado una transición metal semiconductor (Lightsey et al., 1976; Ngai, K. L., y T. L. Reinecke, 1978). En la Figura 35 se muestran los patrones de difracción entre x=0.2 y x=0.8. Estos indexaron bién con una red cúbica y una red tetragonal en la región de la mezcla; indexó con para x=0.4 se la cúbica pues se obtiene prácticamente limpia y para x=0.28 se indexó con la tetragonal pues es donde se observa mayoritariamente esta fase. Puede apreciarse que las principales reflexiones de ambas fases se superponen por lo que en una primera observación las mezclas



Figura 35. Serie de difractogramas del sistema NaxWO3 para varios valores de x. Para x=0.4 el patrón se ha indexado de acuerdo a una red de simetría cúbica y grupo espacial Pm3m y para x=0.28 de acuerdo a una red de simetría tetragonal y grupo espacial P4/mbm. parecen indexar con la simetría tetragonal. Seguramente por ello, a esta última fase se le ha atribuido la propiedad superconductora.

Como en otros reportes, se verificó que no es posible disolver Na en WO3 más allá de un límite que en el presente trabajo fue determinado como x=0.86, cercano a los valores reportados en la literatura (Straumanis, M. E., 1949; Brown, B. W., y E. Banks, 1954); esto significa que la estructura cúbica siempre tendrá vacancias en los sitios que corresponderían idealmente al sodio en NaWO3. En el rango de solución sólida de estructura cúbica y aún más abajo, en la mezcla, el parámetro de red de esa fase disminuye de manera lineal conforme el contenido de sodio de la muestra disminuye, tal como se aprecia en la Figura 36. Esta figura resume gráficamente los resultados de los refinamientos del parámetro de red cúbico, cuyos valores también se presentan en la Tabla VIII.

La fase cúbica se puede apreciar todavía en la mezcla hasta un límite inferior cercano a x=0.2, estableciendo un límite correspondiente para el parámetro de red de 3.800(1) Å.

Aunque es aceptado generalmente que los límites entre las fases dependen del tratamiento, a las temperaturas usadas en este trabajo y conforme x crece, la fase tetragonal I empieza a aparecer en x=0.2 y tiende a desaparecer cuando x se aproxima a 0.4. En general se observa también que todos los parámetros de red, tanto de la fase cúbica como de la tetragonal, crecen cuando x aumenta y cuando la temperatura de





Tabla VIII. Parámetro de red de la fase cúbica en muestras NaxWO3 con diferentes valores x del contenido de sodio obtenidos mediante ajuste por el método de Rietveld.

Concent. x	Rf	Parámetro de red (Å)
0.2	9.3	3.7999(8)
0.25	2.0	3.8014(3)
0.3	1.7	3.8052(1)
0.35	1.9	3.8100(1)
0.4	3.1	3.8152(1)
0.5	3.0	3.8227(1)
0.6	3.1	3.8329(1)
0.7	2.3	3.8402(1)
0.8	1.1	3.8462(1)

tratamiento sobrepasa los 1000°C, aunque para x entre 0.28 y 0.4 el parámetro c de la fase tetragonal permanece sin cambio notable. Se observa, por otra parte, un máximo en la cantidad de fase tetragonal alrededor de x=0.28.

Los refinamientos por Rietveld se iniciaron con los parámetros de red, las posiciones atómicas y los grupos espaciales Pm3m, para la fase cúbica, y P4/mbm, para la tetragonal I, reportados en la literatura (Magneli, A., 1949; Magnéli, A., y B. Blomberg, 1951; Brown, B. W., y G. Banks, 1954). Los difractogramas calculados comparados con los medidos se muestran en las Figuras 37 y 38, respectivamente, observándose un buen acuerdo del cálculo con los datos experimentales en ambos casos. En la Tabla IX se muestran las posiciones de los átomos en cada estructura: para la cúbica estas posiciones son prácticamente invariantes con x y se ha tomado Nao.4WO3 sólo como ejemplo, mientras que para la tetragonal dichas posiciones fueron refinadas para Nao.28WO3.

En la Figura 39 se ha construido la celda unitaria correspondiente a la fase cúbica, ésta es una perovskita ideal en la cual algunas de la posiciones del sodio corresponden a vacancias. La celda unitaria correspondiente a la fase tetragonal se discutirá más adelante.

Al elevar la temperatura por encima de  $1020^{\circ}$ C en muestras entre x=0.28 y x=0.33 la cantidad de fase cúbica disminuye notablemente y la fase tetragonal es casi limpia. Un resultado isoestructural se obtiene para el sistema K<sub>x</sub>WO<sub>3</sub>, con 0.4≤x≤0.6 en temperaturas de 900°C, tal como se muestra comparativamente



Figura 37. Resultados del refinamiento por el método de Rietveld del difractograma de Na0.4WO3 usando el grupo espacial Pm3m. La línea continua es el difractograma calculado y los puntos el observado. Rf =3.1 %. Debajo de los patrones, en línea continua aparece la diferencia de ambos y en marcas verticales se indican las reflexiones ajustadas.



Figura 38. Resultados del refinamiento por el método de Rietveld del difractograma de Na0.28WO3 usando una mezcla de fases cúbica y tetragonal con los grupos espaciales Pm3m y P4/mbm. La línea continua es el difractograma calculado y los puntos el observado. Rf = 2.1 %, para la fase cúbica, y Rf = 8.2 % para la tetragonal. Las marcas superiores corresponden a la fase tetragonal y las inferiores a la cúbica.

Tabla IX. Posiciones atómicas en las estructuras cúbica y tetragonal con grupo espacial Pm3m y P4/mbm, respectivamente, en las composiciones que se indican, refinadas para la segunda por el método de Rietveld.

Atomo	x	У	Z
W	0.0	0.0	0.0
Na	0.5	0.5	0.5
0	0.5	0.0	0.0

a) Fase cúbica desde Na0.40WO3. (Rf = 3.1 %).

Parámetro de red: a=3.8152(1) Å.

a) Fase tetragonal desde Na0.28WO3. ( $R_f = 8.2$ %	2 %)	8.2	=	(Rf	Nao.28WO3.	desde	tetragonal	Fase	a)
---	------	-----	---	-----	------------	-------	------------	------	----

Atomo	x	У	Z
W(1)	0.0	0.5	0.5
W(2)	0.0777(2)	0.2062(2)	0.5
Na	0.169(2)	0.669(2)	0.0
0(1)	0.0	0.5	0.0
0(2)	0.061(3)	0.203(3)	0.0
0(3)	0.290(1)	0.790(1)	0.5
0(4)	-0.005(2)	0.335(2)	0.5
0(5)	0.132(2)	0.072(2)	0.5

Parámetros de red: a=b=12.0779(1) Å, c=3.7520(1) Å.



Figura 39. Esquema de la celda unitaria para la fase cúbica del sistema NaxWO3 (a≥3.80 Å). Esta es una perovskita cúbica con algunos sitios correspondientes al sodio desocupados.

con los difractogramas de las Figuras 40 y 41.

Todas las muestras con sodio resultaron conductoras a temperatura ambiente cuando x>0.2 y aislantes en x≤0.2, pero ninguna presentó señal alguna de diamagnetismo al enfriarlas hasta 15 K y con campos magnéticos del orden de 100 Oersteds. Sólo una pequeña señal de paramagnetismo fue observada en varias muestras en temperaturas de alrededor de 50 K. Semejantes características son observadas en las muestras con potasio que se prepararon.

IV.3. Mezcla de fases, superconductividad y la temperatura crítica en el rango 0.28≤x≤0.4 en los bronces Na×WO3.

En lo que sigue se hace un análisis estructural más detallado de los resultados en el rango de concentración de sodio entre x=0.28 y x=0.4, región en la cual el compuesto  $Na_{x}WO_{3}$  es superconductor.

En su mayoría, las muestras obtenidas en el rango de x entre 0.2 y 0.4 y sinterizadas a 900°C resultaron muestras policristalinas constituidas por la mezcla de dos fases varias predominantes, de cuyas reflexiones aparecen sobrepuestas como ya se ha dicho. Conforme x disminuye acercándose a 0.2 aparecen otras fases más, entre ellas una fase designada como tetragonal II; por el contrario, conforme x crece acecándose a 0.4 la muestra se vuelve únicamente cúbica. De manera que por encima de 0.25 y por abajo de 0.4 se obtiene siempre la presencia de las fases tetragonal I y cúbica, razón por la cual a este intervalo se restringió el



Figura 40. La fase tetragonal I se muestra casi pura para Na0.30WO3 tratada a 1020°C en argón, en este difractograma experimental.



Figura 41. En el caso del potasio, la fase tetragonal I se tiene prácticamente limpia en 850°C en muestras de composición Ko.57WO3. Ellas son muestras isoestructurales con las tetragonales de sodio.

presente estudio detallado. Precisamente en este intervalo y para las mismas condiciones de preparación o tratamiento térmico de muestras en polvo de este sistema, reportes previos descrito un comportamiento superconductor de estos han compuestos de acuerdo al cual la temperatura de transición Tc estado superconductor se incrementa de una manera al concentración de sodio disminuye exponencial cuando la acercándose a 0.2, tal como se muestra en la Figura 42 (Shanks, H. R., 1974).

Figura 43 presenta una secuencia de En la se difractogramas de las muestras del sistema NaxWO3 para esa región de contenido de sodio, la que se considera en el párrafo anterior. Las dos fases predominantes pueden identificarse, nuevamante, como la fase de simetría cúbica y qrupo espacial Pm3m y la fase de simetría tetragonal I y grupo espacial P4/mbm, a las que se refiere Magnéli en sus trabajos (Magnéli, A., 1949; Magnéli, A., y B. Blomberg, 1951). Los difractogramas obtenidos indexan perfectamente con estas dos fases; como se ha explicado antes, dada la coincidencia en las de varias reflexiones, aparentemente podrían posiciones indexar con la fase tetragonal únicamente, tal como se ha hecho en esta figura para el difractograma de x=0.28, pero las intensidades relativas de dichas reflexiones dieron la pauta para elegir la opción de la mezcla en los refinamientos. Los mismos resultados se obtienen en las muestras ya sea que se preparen en flujo de argón o en cápsulas evacuadas y selladas.

La presencia de las dos fases mezcladas fue confirmada



Figura 42. Variación exponencial de la temperatura crítica en función del contenido x de sodio en el sistema NaxWO3. (Tomada de Shanks, H. R., 1974)


Figura 43. Difractogramas por rayos X en polvo del sistema Na×WO3 para 0.28≤x≤0.4. En x=0.4 los índices corresponden a la fase cúbica con grupo espacial Pm3m y en x=0.28 a las reflexiones de la fase tetragonal con grupo espacial P4/mbm.

por un ulterior y más detallado examen. El refinamiento por el método de Rietveld se inicializó, como se ha dicho, con las constantes de red, las posiciones atómicas y los grupos espaciales reportados en la literatura (Magneli, A., 1949; Magnéli, A., y B. Blomberg, 1951; Brown, B. W., y G. Banks, 1954) para estas fases presentes en la mezcla. Para la muestra de x=0.4, como extremo en donde desaparece la tetragonal I, un ajuste aceptable se logra con la red cúbica solamente (Rf = 3.1 %) y se puede ver en la Figura 37. Por su parte, las Figuras 44, 45 y 46 muestran los difractogramas experimentales y los calculados, en el caso de mezclas que contienen buena cantidad de fase tetragonal I, esto es, x=0.28, 0.30, 0.33, respectivamente, observándose que el cálculo reproduce muy bién los datos experimentales, mientras que en la Tabla X se incluyen los resultados de los parámetros de red así como los porcentajes en peso en que aparecen ambas fases en la mezcla. El parámetro de la red cúbica está en buen acuerdo con resultados de otros reportes (Straumanis, M. E., 1949; Brown, B. W., y G. Banks, 1954), los cuales fueron reproducidos en este trabajo y se presentaron en la Figura 36, es decir, el decrecimiento lineal de ese parámetro con el decrecimiento del contenido de Na. Como se afirmó antes, el parámetro de red a=b de la fase tetragonal I también decrece con el decrecimiento de x pero el parámetro c permanece sin cambio apreciable. También se encontró que predomina en la mezcla la fase cúbica, por ejemplo, la muestra de mayor contenido de fase tetragonal I, en x=0.28, sólo presenta un 37.2 % en peso de esta última;

128



Figura 44. Gráfica del ajuste por Rietveld para la muestra Na0.28WO3 con dos fases: una tetragonal (marcas superiores, Rf = 8.2%) con grupo espacial P4/mbm y otra cúbica (marcas inferiores, Rf = 2.1 %) con grupo espacial Pm3m. La línea continua es el difractograma calculado.



Figura 45. Gráfica del ajuste por Rietveld para la muestra Na0.30WO3 con dos fases: una tetragonal (marcas superiores, Rf = 6.5 %) con grupo espacial P4/mbm y otra cúbica (marcas inferiores, Rf = 1.6 %) con grupo espacial Pm3m. La línea continua es el difractograma calculado.



Figura 46. Gráfica del ajuste por Rietveld para la muestra Na0.33WO3 con dos fases: una tetragonal (marcas superiores, Rr = 6.8 %) con grupo espacial P4/mbm y otra cúbica (marcas inferiores, Rr = 1.2 %) con grupo espacial Pm3m. La línea continua es el difractograma calculado.

Tabla X. Parámetros de red y porcentajes en peso de cada fase, obtenidos por refinamiento Rietveld en el sistema NaxWO3 en varias concentraciones x de sodio.

Conc.	Fase cúbica		Fase tetragonal I.		
х	a(Å)	% en p.	a (Å)	c(Å)	% en p.
0.28	3.8025(1)	62.8	12.0779(1)	3.7521(1)	37.2
0.30	3.8052(1)	64.4	12.0817(1)	3.7511(1)	35.6
0.33	3.8083(1)	75.7	12.0875(1)	3.7512(1)	24.3
0.40	3.8141(1)	100.0	-	-	-

considerando una mezcla de fases cúbica y tetragonal I, esta última de acuerdo al modelo de Magnéli (Magnéli, A., 1949), estructuralmente isomorfa a K6W10O30, lo cual permite que átomos de sodio ocupen los sitios rodeados por ocho y diez octaedros de WO6 que forman canales cuadrados y pentagonales, respectivamente, a lo largo de la dirección c, tal como se muestra en la proyección en la dirección (001) de la celda unitaria correspondiente en la Figura 47, el ajuste por Rietveld dió lugar a un valor muy grande (>100) del factor B de temperatura para los átomos de sodio rodeados por ocho octaedros WO6. Este factor se relaciona en los cálculos de intensidad de difracción con el ancho de los picos en la forma  $\exp(-2Bsen^2\theta/\lambda^2)$ , donde  $\theta$  es el ángulo de difracción y  $\lambda$  es la longitud de onda de la fuente de radiación (Warren, B. E., 1969); un valor excesivo de B significa que la contribución de átomos es despreciable y en consecuencia pueden esos desaparecer de la estructura propuesta. La eliminación de estos átomos modifica ligeramente las posiciones de los octaedros de la red tetragonal pero no altera notablemente los del refinamiento; ello demás parámetros hace razonable considerar la mezcla de fases con la tetragonal I propuesta por Magnéli, isomorfa a la de potasio, pero no con las vacancias en los sitios correspondientes al metal alcalino distribuidas al azar, como él sugiere, o como otros autores suponen (Ngai, K. L., y T. L. Reinecke, 1978) que como x disminuye los canales pentagonales van quedando vacíos mientras se mantienen llenos los canales cuadrados, sino que

134



Figura 47. Proyección de la celda unitaria propuesta por Magnéli para la fase tetragonal I del sistema MxWO3, en la dirección (001). Los sitios para el metal alcalino, ya sea en los canales cuadrados o en los pentagonales, estarán compartidos al azar con vacancias.

son necesariamente estos últimos sitios los que deberán estar vacíos.

Tabla XI muestra las posiciones atómicas en la La estructura tetragonal obtenidas por refinamientos Rietveld de los patrones de difracción de las muestras con composiciones originales Nao.28WO3, Nao.30WO3 y Nao.33WO3, respectivamente, es decir, con valores de x del rango considerado en los cuales se aprecia perfectamente la mezcla de las dos fases todavía con buena contribución de la tetragonal I, que es la más difícil de obtener o sintetizar, y que disminuye conforme x crece acercándose a 0.4; por abajo de 0.28 la fase tetragonal I disminuye y la muestra empieza a exhibir otras fases. En apoyo a la eliminación de los átomos de sodio que estarían rodeados por ocho octaedros, se calculó la longitud del lado del cuadrado que en el plano x-y forman los átomos W de cuatro octaedros WO6 de la estructura tetragonal dando un valor de 3.77 Å, más pequeño que 3.80 Å que es el valor límite del parámetro de red de los bronces cúbicos tipo perovskita NaxWO3 preparados (ver la Figura 36) y que también ha sido mencionado en la literatura (Brimm et al., 1951; Brown, B. W., y G. Banks, 1954), además, en la dirección c el parámetro resultante de los refinamientos es a lo más 3.7521(1) Å (para x=0.28), demasiado pequeño también comparado con aquel límite; todo ello significa que no es factible la construcción tipo perovskita con un sodio en el intersticio que forman los ocho octaedros de WO6 y que por lo tanto los únicos sitios que pueden ser ocupados por átomos de sodio son los sitios

Tabla XI. Posiciones atómicas en la estructura tetragonal con grupo espacial P4/mbm refinadas por el método de Rietveld para tres composiciones.

a	Nao.	28WO3 .

Atomo	Sitios	x	У	z
W(1)	20	0.0	0.5	0.5
W(2)	8j	0.0777(2)	0.2062(2)	0.5
Na	4g	0.169(2)	0.669(2)	0.0
0(1)	2d	0.0	0.5	0.0
0(2)	8i	0.061(3)	0.203(3)	0.0
0(3)	4h	0.290(1)	0.790(1)	0.5
0(4)	8 j	-0.005(2)	0.335(2)	0.5
0(5)	8j	0.132(2)	0.072(2)	0.5

Parámetros de red: a=b=12.0779(1) Å, c=3.7520(1) Å.

b) Nao. 30WO3.

Atomo	Sitios	x	У	z
W(1)	2c	0.0	0.5	0.5
W(2)	8j	0.0778(1)	0.2062(1)	0.5
Na	4g	0.162(1)	0.662(1)	0.0
0(1)	2d	0.0	0.5	0.0
0(2)	8i	0.067(2)	0.206(3)	0.0
0(3)	4h	0.294(1)	0.794(1)	0.5
0(4)	8j	-0.011(2)	0.331(2)	0.5
0(5)	8j	0.134(2)	0.074(2)	0.5

Parámetros de red: a=b=12.0817(1) Å, c=3.7511(1) Å.

c) Nao.33WO3.

Atomo	Sitios	x	У	z
W(1)	20	0.0	0.5	0.5
W(2)	8j	0.0780(2)	0.2064(2)	0.5
Na	4g	0.169(2)	0.669(2)	0.0
0(1)	2đ	0.0	0.5	0.0
0(2)	8i	0.064(3)	0.199(3)	0.0
0(3)	4h	0.293(2)	0.793(2)	0.5
0(4)	8 <del>j</del>	-0.009(2)	0.335(2)	0.5
0(5)	8j	0.132(2)	0.071(2)	0.5
0(5)	8j	0.132(2)	0.071(2)	0.5

Parámetros de red: a=b=12.0875(1) Å, c=3.7512(1) Å.

alternos formados por diez octaedros (García-Ruiz, A., y Bokhimi, 1992). Las Figuras 48 y 49 son proyecciones de la celda unitaria resultante en dos direcciones diferentes, la primera es una proyección en la dirección (001) que muestra los átomos de Na en el plano z=0 y los átomos de W y de O en el plano z=1/2 y la segunda una proyección arbitraria que permite ver la celda en volumen.

Por lo tanto, en acuerdo con toda la discusión anterior y estimada ya la deficiencia de sodio en el modelo estructural similar al de potasio, K6W10O30, que propuso Magnéli, la fórmula para la fase tetragonal de sodio estaría dada por  $Na_{-yW_{10}O_{30}}$  (= $Na_{xWO_{3}}$  con x=(4-y)/10) donde y representa las vacancias de sodio en la estructura. Este resultado es interpretación de importante para las propiedades la sistema Na-W-O, porque superconductoras en el en las discusiones de los modelos que tratan de explicar la variación de la Tc con la concentración de sodio al disminuir x y acercarse a 0.2 (Shanks, H. R., 1974; Ngai, K. L., y T. L. Reinecke, 1978; Salchow et al., 1981; Salchow, et al., 1983), se supuso que en la estructura superconductora tetragonal hay átomos de sodio que están fuertemente ligados en los sitios rodeados por ocho octaedros, los canales cuadrados en la dirección (001), y que como x disminuye acercándose a 0.2 todos los sitios rodeados por diez octaedros, los que forman canales pentagonales, irán quedando vacíos al disminuir x dando lugar a una inestabilidad de la red que Ngai discute y que está correlacionada con la conducta superconductora del



Figura 48. Proyección de la celda unitaria diseñada a partir de los refinamientos por Rietveld para la fase tetragonal I de bronce de tungsteno sodio, en la dirección (001). Los sitios en los canales cuadrados estarán necesariamente vacíos.



Figura 49. Vista volumétrica de la celda unitaria diseñada a partir de los refinamientos por Rietveld para la fase tetragonal I de bronce de tungsteno sodio, en la dirección (<u>10</u>85). Los sitios en los canales cuadrados estarán necesariamente vacíos.

sistema (Ngai, K. L., y Reinecke, T. L., 1978).

El presente resultado, que de inicio deja vacíos los canales cuadrados y, dependiendo del valor de x, permite la ocupación sólo de algunos sitios en los canales pentagonales, cuestiona tanto la explicación estructural de Shanks a sus resultados de variación de Tc con x como los modelos que pretenden explicar esa conducta.

## IV.5. Estructura cristalina y superconductividad en los bronces Na×WO3 desde el análisis por Rietveld.

En la discusión anterior se observa que los octaedros WO6 están más comprimidos a lo largo del eje c que en el plano x-y, lo cual podría dar origen a una conducta anisotrópica en las propiedades superconductoras, similar a la observada en los bronces hexagonales de tungsteno-bario (Remeika et al., 1967).

De la Tabla X se aprecia que en la mezcla tanto el parámetro de red a=b de la fase tetragonal como el de la red cúbica decrecen al decrecer la concentración de sodio, al igual que ocurre con el parámetro de red de la perovskita cúbica sola, como reportan otros autores y se ha confirmado por medio del estudio de fases cúbicas en el presente trabajo. Esto significa que ambos parámetros, aunque de diferente fase, están correlacionados con la concentración de sodio, mientras que c permanece sin cambio.

Por otra parte, debido a que es mayor la contribución de fase cúbica a la estructura cristalina, inclusive para la

141

composición inicial Na0.28WO3 que ha sido reportada como la composición de fase tetragonal por excelencia, y a que todas las muestras exhiben un profundo color azul, además de ser buenas conductoras a temperatura ambiente, en principio, la variación observada de la Tc como función de la concentración de sodio por Shanks no puede ser necesariamente atribuida a la formación tetragonal, en todo caso esta variación podría correlacionarse con la proporción en que coexisten ambas fases en las muestras.

Recientemente, en una recopilación de propiedades de los bronces de tungsteno se hace énfasis en que la región metálica de NaxWO3 llega hasta 0.2 y, sobre todo, que en toda esa región la estructura es cúbica (Tsuda et al., 1991). Esta conclusión está más cercana al resultado de las muestras aquí preparadas que tienen una mayor proporción de fase cúbica, que a aquéllos que aseguran que para 0.2≤x≤0.5 se tiene la fase tetragonal I y que Shanks da por cierto. Es decir, que toda la conducta superconductora del sistema Na×WO3 en el rango 0.2≤x≤0.4 no puede atribuirse a un comportamiento intrínseco de la fase tetragonal I.

En el sistema NaxWO3 la fase cúbica prácticamente desaparece cuando las muestras son sinterizadas entre 1020°C y 1050°C, cerca del punto de fusión, quedando casi aislada la fase tetragonal I. En el sistema de potasio basta tratar las muestras alrededor de 850°C para obtener esta fase tetragonal casi aislada. Sus difractogramas se han mostrado en las Figuras 40 y 41, pero no se ha hecho un completo refinamiento Rietveld de ellos.

En conclusión, en este trabajo se ha encontrado que los tungsteno-sodio, con 0.0≤x≤1.0, tratados bronces de a temperaturas alrededor de 900°C, exhiben principalmente una fase cúbica y una fase tetragonal I. Estas dos fases coexisten en el rango en el cual estos compuestos tienen propiedades superconductoras, es decir, 0.28≤x<0.4, con la cúbica como fase mayoritaria, a menos que sean tratadas a más de 1000°C. hecho también el refinamiento Rietveld de ambas Se ha estructuras cristalinas y los resultados tienes implicaciones en la interpretación de las propiedades superconductoras del sistema, porque es conocido que la TC crece como la concentración de sodio decrece, pero en los modelos que explican este resultado no ha sido tomado en cuenta el hecho de que las muestras no son fases aisladas. También se encontró que los átomos de sodio en la estructura tetragonal, a diferencia de lo que ocurre con la de potasio, no ocupan los sitios rodeados por ocho octaedros WO6, en donde otros autores supusieron átomos de sodio fuertemente amarrados. Estos ocupan sólo los sitios rodeados por diez octaedros WO6. Con estos resultados, se ha propuesto el diseño de una celda unitaria correspondiente a la estructura tetragonal I que difiere del modelo aceptado en la literatura.

## V. CONCLUSIONES.

Las conclusiones de este trabajo están contenidas en el siguiente resumen de los resultados considerados más relevantes en el desarrollo de este proyecto de investigación:

1. Se preparó el compuesto Ba2YCu2WO9-y que muestra superconductividad filamentaria, es decir, que tiene resistencia cero alrededor de 60 K sin exhibir efecto Meissner perceptible. Se demostró que con la adición de W la fase 123 es destruida y surge una nueva fase cúbica tipo perovskita que predomina en el compuesto. De manera que el origen de esa superconductividad no está en posibles residuos de fase 123 en el compuesto.

2. Se identificó el compuesto que constituye la fase cúbica que prevalece en estos sistemas, siendo éste el BasY3CuW4O24, para el cual se propuso una cela unitaria tipo perovskita cúbica ordenada con el átomo de cobre en el centro, preferentemente con grupo espacial Pm3m. Esta estructura, refinada por el método de Rietveld, ajusta muy bién con los difractogramas correspondientes. Dicha fase, sin embargo, es aislante.

3. Se encontraron las soluciones sólidas correspondientes al sistema Ba2Y1-xCuxWO6-y isoestructurales con la fase cúbica del punto anterior, en la región de x=0.0 a x<0.75, con grupo espacial Fm3m ó Pm3m. Este compuesto en el límite de x=1.0 es la fase tetragonal Ba2CuWO6 para la cual se propuso el grupo espacial I4/mmm que la describe con buena precisión, de acuerdo con los refinamientos por el método de Rietveld.

4. Se ha hecho un estudio estructural detallado, con refinamientos por el método de Rietveld de las estructuras cristalinas cúbica y tetragonal I de los bronces de tungsteno sodio, con grupos espaciales Pm3m y P4/mbm, respectivamente, con muestras tratadas a 900°C, encontrando una amplia región de mezcla de esas dos fases precisamente en la misma región que estos compuestos, preparados a esa temperatura, presentan propiedades superconductoras. Hasta donde sabemos este típo de materiales refinamientos estos no están aún la en en literatura.

5. Consecuentemente, se ha cuestionado el hecho de que la subida de Tc en el rango 0.2≤x≤0.4 en el NaxWO3 se asigne a la fase tetragonal I y también a algunos modelos que lo explican así, proponiendo alternativamente que esa subida prodría estar correlacionada con el hecho de que en esa región las fases están mezcladas.

6. Finalmente, una nueva celda unitaria ha sido diseñada y propuesta para la fase tetragonal I del sistema NaxWO3, con base en el grupo espacial P4/mbm. En ella el metal alcalino no puede ocupar los sitios de los canales cuadrados, como la literatura lo ha admitido, sino que al crecer x el metal va ocupando sólo los canales pentagonales hasta distorsionar la red y volverla cúbica en un valor de x alrededor de 0.4.

Por último, cabe apuntar que en el caso de los bronces de tungsteno, con el dominio que se ha adquirido en su preparación y caracterización, el campo queda abierto para nuevos ensayos de acuerdo a nuestra hipótesis original y apoyados en la experiencia adicional con los óxidos superconductores de alta temperatura; por ejemplo, de acuerdo a la celda propuesta para la fase tetragonal I del NaxWO3, se podrá intentar meter en los sitios de los canales cuadrados de la estructura cationes de radio menor que el sodio, logrando con ello comprimir la red, mecanismo que ha tenido éxito para la preparación de algunos superconductores de alta Tc.

## LITERATURA CITADA.

- Akimitsu, J., S. Suzuki, M. Watanabe y H.Sawa. 1988. "Superconductivity in the Nd-Sr-Ce-Cu-O system". Jap. J. Appl. Phys. 27(10): L1859-L1860.
- Balashov, V. L., L. N. Lykova, L. M. Kovba y A. A. Evdokimova. 1985. "Interaction in the BaO-R2O3-WO3 systems (R=La, Y, Gd) at 1200°C". Russ. J. Inorg. Chem. 30(8): 1210-1212.
- Bardeen, J., L. N. Cooper y J. R. Schrieffer. 1957. "Theory of superconductivity". Phys. Rev. 108(5): 1175-1204.
- Bednorz, J. G. y K. A. Müller. 1986. "Possible high-Tc superconductivity in the Ba-La-Cu-O system". Z. Phys. B64(2): 189-193.
- Binning, G., A. Baratoff, H. E. Hoening y J. G. Bednorz. 1980. "Two-band superconductivity in Nb-doped SrTiO3". Phis. Rev. Lett. 45: 1352-1355.
- Blasse, G. 1965. "New compounds with perovskite-like structure". J. Inorg. Nucl. Chem. 27: 993-1003.
- Bokhimi. 1990. "Superconductivity in the BazYCu2MO9-y system with M=W, Mo, Nb, Ta, Sb, Sn, Bi or Pb". Proc. XI Wint. Meet. on Low Temp. Phys. Cocoyoc, Morelos, México, 14-17 January. Prog. H-Tc Superconductivity 26: 69-77.
- Bokhimi. 1991. "Superconductivity in the Ba-Y-Cu-W-O system". Physica C 175: 119-126.
- Bokhimi. 1992. "Structure of the M2CuWO6 system, with M=Ba or Sr". Power Diffraction 7(4): 228-230.

Bokhimi, A. García-Ruiz, L. Pérez, E. Orozco, R. Asomoza y M.

Asomoza. 1989. "Oxygen and the 110 K phase in the BiSrCaCuO superconductor system". Physica C 159: 654-658.

- Bokhimi y A. García-Ruiz. 1990. "Superconductivity above 77 K in the cubic Ba2YCu2WO9-y oxide system". Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 169: 233-236.
- Bokhimi, M. Portilla y R. Pérez. 1990. "Superconductivity, structure and oxygen deficiency in the Ba2YCu2WOy system". Proc. of the C-MRS International '90 Meeting, Beijing, China, 18-22 june.
- Brimm, E. O., J. C. Brantley, J. H. Lorenz y M. H. Jellinek. 1951. "Sodium and Potasium Tungsten Bronzes". J. Am. Chem. Soc. 73: 5427-5432.
- Brown, B. W. y E. Banks. 1954. "The Sodium Tungsten Bronzes". J. Am. Chem. Soc. 76: 963-966.
- Bryntse, I. 1990. "Synthesis and structure of the perovskite-type phase Ba4CuYW2O12". Acta Chem. Scand. 44: 855-856.
- Cava, R. J. 1991. "Parent structure superconducts". Nature 351: 518-519.
- Cava, R. J., B. Batlogg, R. B. van Dover, D. W. Murphy, S. Sunshaine, T. Siegrist, J. P. Remeika, E. A. Rietman, S. Zahurak y G. P. Espinosa. 1987. "Bulk superconductivity at 91 K in single-phase oxygen-deficient perovskite Ba2YCu3O9-δ oxide". Phys. Rev. Lett. 58(16): 1676-1679.
- Cava, R. J., B. Battlogg, J. J. Krajewski, R. Farrow, L. W. Rupp, Jr., A. E. White, K. Short, W. F. Peck y T. Kometani. 1988. "Superconductivity near 30 K without copper:

Bao.6Ko.4BiO3 perovskite". Nature 332: 814-816.

- Chaudhari, P., R. H. Koch, R. B. Laibowitz, T. R. McGuire y R. J. Gambino. 1987. "Critical current measurements in epitaxial films of YBa2Cu3O7-x compound". Phys. Rev. Lett. 58(25): 2684-2686.
- Chittipeddi, S., Y. Song, D. L. Cox, J. R. Gaines, J. P. Golben, y A. J. Epstein. 1988. "Resistive and magnetic studies of Nd1Ba2Cu3O7-a y Pr1Ba2Cu3O7-a". Phys. Rev. B 37(13): 7454-7457.
- Chu, C. W., S. Huang y A. W. Sleight. 1976. "Hydrostatic pressure effect on Tc of Ba0.9K0.1Pb0.75Bi0.25O3". Solid State Comm. 18: 977-979.
- Chu<sup>(1)</sup>, C. W., P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang y Y. Q. Wang. 1987. "Evidence for Superconductivity obove 40 K in the La-Ba-Cu-O compound system". Phys. Rev. Lett. 58(4): 405-407.
- Chu<sup>(2)</sup>, C. W., P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao y Z. J. Huang. 1987. "Superconductivity at 52.5 K in the Lanthanum-Barium-Cooper-Oxide system". Science 235: 567-569.
- Cohen, M. H. 1964. "The existence of a superconducting state in semiconductors". Rev. Mod. Phys. 36: 240-243.

Cullity, B. D. 1978. "Elements of X-ray diffraction". Second Edition. Ed. Addison-Wesley Pub. Co. Reading, Mass. 555 pp. Ellerbeck, L. D., H. R. Shanks, P. H. Sidles y G. C. Danielson. 1961. "Electrical resistivity of cubic sodium tungsten bronze". J. Chem. Phys. 35(1): 298-302. Emery, V. J. 1987. "Theory of high-Tc superconductivity in oxides". Phys. Rev. Lett. 58(26): 2794-2797.

Felner, I. 1990. High-Tc Update 4(4): 1.

- Foldeáki, M., M. E. McHenry, R. C. O'Handley y R. A. Dunlap. 1989. "Local moments diamagnetism and pinned flux in RBa2Cu3O7-d high temperature superconductors". Physica C 161: 403-411.
- Frederikse, H. P. R., J. F. Scooley, W. R. Thurber, E.
  Pfeiffer y W. R. Hosler. 1966. "Superconductivity in
  ceramic, mixed titanates". Phys. Rev. Lett. 16(11):
  579-581.
- García-Ruiz, A., Bokhimi y M. Portilla. 1992. "Solid Solutions in the Ba2Y1-xCuxWP6-y system". J. Mater. Res. 7(1): 24-28.
- García-Ruiz, A., y Bokhimi. 1992. "Superconductivity and the crystalline structure in the Na-W-O system". Physica C 204: 79-84.
- Gavaler, J. R. 1973. "Superconductivity in Nb-Ge films above 22 K". Appl. Phys. Lett. 23(8): 480-482.
- Geballe, T, H. 1971. "New superconductors". Sci. Amer. 225(5): 22-33.
- Goodenough, J. B., y A. Manthiram. 1989. "Evidence for some suppression of magnetic moments in superconductive copper oxides". Physica C 157: 439-445.
- Grant, P. M., S. S. P. Parkin, V. Y. Lee, E. M. Engler, M. L. Ramírez, J. E. Vázquez, G. Lim, R. D. Jacowitz y R. L. Greene. 1987. "Evidence for superconductivity in La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>". Phys. Rev. Lett. 58: 2482-2485.

- Greenblatt, M., W. M. McCarroll, R. Neifeld, W. Croft y J. V. Waszczak. 1984. "Quasi two-dimensional electronic properties of the lithium molybdenum bronze, Lio.9Mo6O17". Solid State Comm. 51(9): 671-674.
- Gurevich, V. L., A. I. Larkin y Yu. A. Firsov. 1962. "On the possibility of superconductivity in semiconductors". Soviet Phys-Solid State, 4(1): 131-134.
- Hägg, G. 1935. "Zur Kenntnis der kubischen Natrium-Wolfram-Bronzen". Z. Physik. Chem. **B29**: 192-203.
- Hägg, G. 1935. "The spinels and the cubic sodium-tungsten bronzes as new examples of structures with vacant lattice points". Nature 135: 874.

Harvinen, R. 1990. Superconductor Week 4: 1.

- He, Z., H. Zhang, J. Xia, S. Wang, M. Fang, Z. Chen, Y. Qian y Q. Zhang. 1990. "The carrier character in single phase YBa2Cu3-xSnxO7-d". Physica C 165: 166-169.
- Hill, R. J. 1991. "Expanded use of the Rietveld method in studies of phase abundance in multiphase mixtures". Powder Diffraction 6(2): 74-77.
- Hill, R. J., y C. J. Howard. 1987. "Quantitative phase analysis from neutron Powder diffraction date using the Rietveld method". J. Appl. Cryst. 20: 467-474.
- Hinks, D. G., A. W. Mitchell, Y. Zheng, D. R. Richards y B. Dabrowsky. 1989. "Synthesis of high-density Ba1-xKxBiO3 superconducting samples". Appl. Phys. Lett. 54(16): 1585-1587.

Hor, P. H., R. L. Meng, Y. Q. Wang, L. Gao, Z. K. Huang, J.

Betchtold, K. Forster y C. W. Chu. 1987. "Superconductivity above 90 K in the square-planar compound system ABa2Cu3O6+x with A=Y, La, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho, Er, and Lu". Phys. Rev. Let. 58(18): 1891-1894.

- Hsu, S. W., S. Y. Tsaur y H. C. Ku. 1988. "Effect of oxygen on the filamentary superconductivity of the La2-xCuO4-δ system". Phys. Rev. B 38(1): 856-858.
- Huang, C. Y., y M. Rabinowitz. 1990. "Some new aspects of super-high temperature superconductors". Mod. Phys. Lett. B 4(9): 567-584.
- Hubble, F. F., J. M. Gulick y W. G. Moulton. 1971. "Superconductivity in the K, Rb, and Cs tungsten fluoroxide bronzes". J. Phys. Chem. Solids 32: 2345-2350.
- Huibregtse, E. J., D. B. Barker y G. C. Danielson. 1951. "Electrical properties of sodium tungsten bronze". Phys. Rev. 84: 142-144.
- Hulm, J. K., C. K. Jones, R. A. Hein y J. W. Gibson. 1972. "Superconductivity in the TiO and NbO system". J. Low Temp. Phys. 7(3/4): 291-307.
- Johnston, D. C., H. Prakash, W. H. Zachariasen y R. Viswanathan. 1973. "High temperature superconductivity in the Li-Ti-O ternary system". Mat. Res. Bull. 8: 777-784.
- Kahn, Y., K. Nahm, M. Rosemberg y H. Willner. 1977. "Superconductivity and semiconductor-metal phase transition in the system BaPb1-xBixO3". Phys. Stat. Sol. (a) 39: 79-88.

Kapyshev, A. G., V. V. Ivanova y Yu. N. Venevtsev. 1966. "New

perovskites". Sov. Phys. Dokl. 11(3): 195-196.

- Kitazawa, K., A. Katsui, A. Toriumi y S. Tanaka. 1984. "Normal and superconducting properties of single-crystalline BaPb1-xBixO3". Solid State Comm. 52(4): 459-462.
- Kitazawa, K. 1989. Private communication y Nikkei Superconductor, diciembre.
- Koizumi, A., H. Maeda, N. Bamba, H. Murayama, E. Takayama-Muromachi, J. Shi, K. Shimizu, M. Mino y H. Yamazaki. 1989. "EXAFS study on Fe-doped YBa2Cu3Oy". Jpn. J. Appl. Phys. 28(2): L203-L206.
- Kuwabara, M., y N. Kusaka. 1988. "Microestructure and superconducting properties in YBa2Cu307-x". Jpn. J. Appl. Phys. 27(8): L1504-L1506.
- Larbalestier, D. 1991. "Critical currents and magnet applications of High-Tc superconductors". Phys. Today, june, 44(6): 74-82.
- Lightsey, P. A., D. A. Lilienfeld y D. F. Holcomb. 1976. "Transport properties of cubic NaxWO3 near the insulator-metal transition". Phys. Rev. B 14(10): 4730-4732.
- Maeda, H., Y. Tanaka, M. Fukutomi y T. Asano. 1988. "A new high-Tc oxide superconductor without a rare earth element". Jap. J. Appl. Phys. 27(2): L209-L210.

Magnéli, A. 1949. "The crystal structure of tetragonal potasium tungsten bronze". Arkiv för Kemi 1: 213-221.

Magnéli<sup>(1)</sup>, A. 1949. "Crystal structure studies on tetragonal sodium tungsten bronze". Arkiv för Kemi 1: 269-276.

- Magnéli, A., y B. Blomberg. 1951. "Contribution to the Knowledge of the Alkali Tungsten Bronzes". Acta Chem. Scand. 5: 372-378.
- Marezio, M. 1991. "Oxygen Stoichiometry in high-Tc superconductors". Acta Cryst. A47: 640-654.
- Matsumoto, Y., y F. Irie. 1990. "Superconductivity and crystal structure of the Y1Ba2Cu3O7-y-Wo3 system". Jpn. J. Appl. Phys. 29(3): L416-1419.
- Matsumoto, Y., M. Mori y T. Yasuda. 1990. "Effects of WO3 mixing on the crystal structure and the superconductivity in YBCO". Physica B 165&166: 1691-1692.
- Matthias, B. T. 1957. "Superconductivity in the periodic system". Prog. Low Temp. Phys. 2: 138-150.
- Matthias, B. T., T. H. Geballe y V. B. Compton. 1963. "Superconductivity". Rev. Modern. Phys. 35(1): 1-22.
- Matthias, B. T., y J. K. Hulm. 1952. "A search for new superconducting compounds". Phys. Rev. 87(5): 799-806.
- Mattheiss, L. F., E, M. Gyorgy y D. W. Johnson, Jr. 1988. "Superconductivity above 20 K in the Ba-K-Bi-O system". Phys. Rev. B 37(7): 3745-3746.
- McKelvey, J. P. 1989. "Física del estado sólido y de semiconductores". Editorial Limusa, S. A. de C. V. México, D. F. 539 pp.
- Meissner, W., y H. Franz. 1930. "Messungen mit hilfe von flüssigem helium. IX. Supraleitfähigkeit von carbiden und nitriden". Z. Phys. 65: 30-54.

Michel, C., M. Hervieu, M. M. Borel, A. Grandin, A., F.

Deslandes, J. Provost y B. Raveau. 1987. "Superconductivity in the Bi-Sr-Cu-O system". Z. Phys. B-Condensed Matter 68: 421-423.

- Moiseev, D. P., S. K. Uvarova y M. B. Fenik. 1981. "Hall emf and conductivity of the superconducting oxide system BaPbO3-BaBiO3". Sov. Phys. Solid State 23: 1371-1373.
- Mühlestein, L. D., y G. C. Danielson. 1967. "Effects of ordering on the transport properties of sodium tungsten bronze". Phys. Rev. 158(3): 825-832.
- Müller, K. A., y J. G. Bednorz. 1987. "The discovery of a class of high-temperature superconductors". Science 237: 1133-1139.
- Ngai, K. L., y T. L. Reinecke. 1978. "Structural instabilities and superconductivity in the alkali tungsten bronzes". J. Phys. F: Metal Phys. 8(1): 151-160.
- Nishihara, Y., M. Tokumoto, K. Murata y H. Unoki. 1987. "Antiferromagnetism and superconductivity of La2CuO4". Jpn. J. Appl. Phys. 26(8): L1416-L1418.
- Ogushi, T., S. Higo, N. G. Suresha, Y. Honjo, Y. Ozono, I. Kawano, Y. Hakuraku y L. Rinderer. 1988. "Observation of large diamagnetism in La-Sr-Nb-O films up to room temperature". J. Low Temp. Phys. **73**(3/4): 305-319.

Ogushi, T., e Y. Osono. 1986. "Superconductivity in Nb-Ge-Al-O films above 44 K". Appl. Phys. Lett. 48(17): 1167-1168.

Portilla, M., A. M. Guzmán, M. A. Vidal y Bokhimi. 1990. "Oxygen deficiency in the Ba2YCu2MO9-y systems, with M=W, Mo, Nb, Ta, Sb, Sn, Bi or Pb". Proc. XI Wint. Meet. on Low Temp. Phys. Cocoyoc, Morelos, México, 14-17 January. Prog. in H-Tc Superconductivity 26: 169-175.

- Phillips, J. C. 1988. "Strong coupling, energy gaps and localization in high-Tc superconductors". Solid State Comm. 65(3): 227-229.
- Putilin, S. N., E. V. Antipov, O. Chmaissem y M. Marezio. 1993. "Superconductivity at 94 K in HgBa2CuO4+δ". Nature 362: 226-227.
- Raub, Ch. J., A. R. Sweedler, M. A. Jensen, S. Broadston y B. T. Matthias. 1964. "Superconductivity of Sodium Tungsten Bronzes". Phys. Rev. Lett. 13(25): 746-748.
- Raveau, B., C. Michel y M. Hervieu. 1988. "Mixed valence copper oxides related to the perovskite: crystal chemistry and superconductivity at high temperature". Chem. Scripta 28: 51-55.
- Reed, T. B., M. D. Banus, M. Sjöstrand y P. H. Keesom. 1972.
  "Superconductivity in cubic and monoclinic "TiO"". J. Appl.
  Phys. 43(5): 2478-2479.
- Remeika, J. P., T. H. Geballe, B. T. Matthias, A. S. Cooper, G. W. Hull y E. M. Kelly. 1967. "Superconductivity in Hexagonal Tungsten Bronzes". Phys. Lett. 24A(11): 565-566.
- Rietveld, H. M. 1969. "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures". J. Appl.Cryst. 2: 65-71.
- Roberts, H. S., y F. H. Smyth. 1921. "The system copper:cupric oxide:oxygen". J. Am. Chem. Soc. 43: 1061-1079.
- Rowell, J. 1991. "High-temperature superconductivity". Phys. Today, june, 44(6): 22-23.

- Sakthivel, A., y R. A. Young. 1991. User's Guide to Programs DBWS-9006 and DBWS-9006PC for Rietveld Analysis of X-ray and Neutron Powder Diffraction Patterns, School of Physics, Georgia Institute of Technology, Atlanta, GA. 30322, USA, August 1991.
- Salchow, R., R. Liebmann y J. Appel. 1981. "Superconducting transition temperature in polar metals: NaxWO3". Physica 107B: 523-526.
- Salchow, R., R. Liebmann y J. Appel. 1983. "Transition temperature in sodium tungsten bronzes". Solid State Comm. 47(9): 727-729.
- Sands, D. E. 1988. "Introducción a la cristalografía". Ed. Reverté, S. A. Barcelona. 163 pp.
- Santoro, A., F. Beech, M. Marezio y R. J. Cava. 1988. "Crystal chemistry of superconductors: a guide to the tailoring of new compounds". Physica C 156: 693-700.
- Sato, M., B. H. Grier, H. Fujishita, S. Hoshino y A. R. Moodenbaugh. 1983. "Structural phase transitions and superconducting transition temperatures of hexagonal MxWO3 compounds". J. Phys. C: Solid State Phys. 16: 5217-5232.
- Schilling, A., M. Cantoni, J. D. Guo y H. R. Ott. 1993. "Superconductivity above 130 K in the Hg-Ba-Ca-Cu-O system". Nature 363: 56-56.
- Schirber, J. E., B. Morosin, M. R. Merrill, P. F. Hlava, E. L. Venturini, J. F. Kwak, P. J. Nigrey, R. J. Baughman y D. S. Ginley. 1988. "Stoichiometry of bulk superconducting La2CuO4+d: a superconductor superoxide?". Physica C 152:

157

121-123.

- Schneider, M. 1991. "WYRIET, version 3. Powder profile refinement and structure analysis package for personal computers". EDV-Vertrieb, Starnbergerweg 18, D-8134 Pöcking, Germany, Tel. 0049-8157-8727, Fax 0049-8157-4527.
- Schooley, J. F., W. R. Hosler y M. L. Cohen. 1964. "Superconductivity in semiconducting SrTiO3". Phys. Rev. Lett. 12(17): 474-475.
- Schooley, J. F., W. R. Hosler, E. Ambler, J. H. Becker, M. L. Cohen y C. S. Koonce. 1965. "Dependence of the superconducting transition temperature on carrier concentration in semiconducting SrTiO<sub>3</sub>". Phys. Rev. Lett. 14(9): 305-307.
- Sekizawa, K., Y. Takano, H. Takigami, S. Tasaki y T. Inaba. 1987. "Superconductivity in the La-Cu-O system". Jpn. J. Appl. Phys. 26(5): L840-L841.
- Shaheen, S. A., N. Jisrawi, Y. H. Lee, Y. Z. Zhang, M. Croft, W. L. McLean, H. Zhen, L. Rebelsky y S. Horn. 1987. "Superconductivity in La-deficient and stoichiometric La2CuO4". Phys. Rev. B 36: 7214-7217.
- Shanks, H. R. 1974. "Enhancement of the superconducting transition temperature near a phase instability in Na×WO3". Solid State Comm. 15: 753-756.

Sheng, Z. Z., y A. M. Hermann. 1988. "Bulk Superconductivity at 120 K in the Tl-Ca/Ba-Cu-O system". Nature 332: 138-139. Siegrist, T., S. M. Zahurak, D. W. Murphy y R. S. Roth. 1988. "The parent structure of the layered high-temperature superconductors". Nature 334: 231-232.

- Sleight, A. W. 1988. "Oxide superconductors: a chemist's view". Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 99: 3-8.
- Sleight, A. W. 1988. "Chemistry of high-temperature superconductors". Science 242: 1519-1527.
- Sleight, A. W., T. A. Bither y P. E. Bierstedt. 1969. Solid State Commun. 7: 299-.
- Sleight, A. W., J. L. Gillson y P. E. Bierstedt. 1975. "High-temperature superconductivity in the BaPb1-xBixO3". Solid State Commun. 17: 27-28.
- Smith, M. G., A. Manthiram, J. Zhou, J. B. Goodenough y J. T. Markert. 1991. "Electron-doped superconductivity at 40 K in the infinite-layer compound Sr1-yNdyCuO2". Nature 351: 549-551.
- SOCABIM (1986); SARL-9 bis, Villa du Bell-Air, 75012 París, France.
- Sokalsky, K. 1989. "Superfluid model of high temperature superconductivity". Physica C 161: 233-238.
- Stanley, R. K., M. R. Skokan, R. C. Morris y W. G. Moulton. 1976. "Anisotropy of Hc2 in Rb0.2WO3". Solid. State Comm. 19: 555-557.
- Straumanis, M. E. 1949. "The Sodium Tungsten Bronzes. I. Chemical Properties and Structure". J. Am. Chem Soc. 71: 679-683. Este artículo contiene referencias a primeros trabajos como los de Wöler y Hägg.
- Straumanis, M. E., y A. Dravnieks. 1949. "The Sodium Tungsten Bronzes. II The Electrical Conductivity of the Bronzes". J.

Am. Chem Soc. 71: 683-687.

- Sunstrom, J. E. IV, S. M. Kauzlarich y P. Klavins. 1992. "Synthesis, structure, and properties of La1-xSrxTiO3 (0≤x≤1)". Chem. Mater. 4(2): 346-353.
- Susuki, T., T. Yamazaki, A. Koukitu, M. Maeda, H. Seki y K. Takahashi. 1988. "Superconducting transition temperature in the (YBa2Cu3O7-d)1-x(MeO)x system (MeO=PbO, SrO, ZnO, Bi2O3, SnO2, TeO2, V2O5, WO3 and MoO3)". J. Mater. Sci. Lett. 7: 926-927.
- Sweedler, A. R., J. K. Hulm, B. T. Matthias y T. H. Geballe. 1965. "Superconductivity of Barium Tungsten Bronze". Phys. Lett. 19(2): 82.
- Sweedler, A. R., Ch. J. Raub y B. T. Matthias. 1965. "Superconductivity of the Alkali Tungsten Bronzes". Phys. Lett. 15(2): 108-109.
- Takagi, H., S. Uchida, K. Kitazawa y S. Tanaka. 1987. "High-Tc superconductivity of La-Ba-Cu oxides. II.-Specification of the superconducting phase". Jap. J. Appl. Phys. 26(2): L123-L124.
- Takita, K., H. Akinaga, H. Katoh y K. Masuda. 1988. Jpn. J. Appl. Phys. 27: L1676.
- Tarascon, J. M., P. Barboux, P. F. Miceli, L. H. Greene, G. W. Hull, M. Eibschutz y S. A. Shunshine. 1988. "Structural and physical properties of the metal (M) substituted YBazCu3-xMxO7-y perovskite". Phys. Rev. B 37(13): 7458-7468.

Tarascon, J. M., L. H. Greene, W. R. McKinnon, G. W. Hull y T.

H. Geballe. 1987. "Superconductivity at 40 K in the oxygen-defect perovskites La2-xSrxCuO4-y". Science 235: 1373-1376.

- Tarascon, J. M., W. R. McKinnon, P. Barboux, D. M. Hwang, B. G. Bagley, L. H. Greene, G. W. Hull, Y. LePage, N. Stoffel y M. Giroud. 1988. "Preparation, structure, and properties of the superconducting compound series Bi2Sr2Can-1CunOy with n=1, 2, y 3". Phys. Rev. B 38(13): 8885-8892.
- Testardi, L. R, J. H. Wernick y W. A. Royer. 1974. "Superconductivity with onset above 23 K in Nb-Ge sputtered films". Solid State Comm. 15: 1-4.
- Tokura, Y., H. Takagi y S. Uchida. 1989. "A superconducting copper oxide compound with electrons as charge carriers". Nature 337: 345-347.
- Tsuda, N., K. Nasu, A. Yanase y K. Siratori. 1991. "Electronic Conduction in oxides". Springer Series in Solid-State Sciences 94. Ed. Springer- Verlag. Berlin. 323 pp.
- Warren, B. E. 1969. "X-ray diffraction". Addison-Wesley Pub. Co. Reading, Mass. 381 pp.
- Wendlandt, W. W. 1986. "Thermal Analysis". John Wiley & Sons. New York. 337 pp.
- Werder, D. J., C. H. Chen, R. J. Cava y B. Batlogg. 1988. "Diffraction evidence for oxygen-vacancy ordering in annealed Ba2YCu3O7-δ (0.3≤δ≤0.4) superconductor". Phys. Rev. B 37(4): 2317-2319.
- Wiles, D. B., A. Sakhtivel y R. A. Young. 1988. "User's guide to program DBW3.2S for Rietveld analysis of X-ray and

neutron powder diffraction patterns (Version 8804)". School of Physics, Georgia Institute of Technology. Atlanta, GA. 30332 USA.

- Wiles, D. B., y R. A. Young. 1981. "A new computer program for Rietveld analysis of X-ray powder diffraction patterns". J. Appl. Cryst. 14: 149-152.
- Wu, M. K., J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang y C. W. Chu. 1987. "Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure". Phys. Rev. Lett. 58(9): 908-910.
- Wunderlich, B. 1990. "Thermal Analysis". Academic Press Inc. New York. 450 pp.
- Xiao, G., F. H. Streitz, A. Gavrin, Y. W. Du y C. L. Chien. 1987. "Effect of transition-metal elements on the superconductivity of Y-Ba-Cu-O". Phys. Rev. B 35(16): 8782-8784.
- Xiaowen, Z., Z. Heping, Z. Jinfu, Q. Zhengxiang, W. Xiaoming, C. Liyin y G. Binglin. 1987. "The crystal structure and ordering of Nb<sup>5+</sup> doped High Tc superconductors Ba3-yYyCu3-xNbxO9-z". Int. J. Mod. Phys. B 1(3 & 4): 1127-1143.

Yang, N. 1990. High-Tc Update 4(3): 1.

Young, R. A. 1990. "Using the Rietveld method". School of Physics, Georgia Institute of Technology. Atlanta, GA. 30332 USA.

Yvon, K., y M. François. 1989. "Crystal structure of high-Tc

oxides. The years 1987 and 1988". Z. Phys. B - Condensed Matter 76: 413-444.

- Zeng, W. G., C. C. Lam, P. C. W. Fung, K. W. Wong, S. T. Tang, C. J. Tong y Y. Y. Luo. 1991. "A new mixed phase ceramic superconductor based on the Y-Ba-Cu-O system with addition of tellurium". J. Phys. Chem. Solids 52(7): 887-893.
- Ziljstra, H. 1967. "Experimental Methods in magnetism. 2. Measurement of magnetic quantities". North-Holland Pub. Co. Amsterdam. 295 pp.
#### APENDICE.

Ejemplo de un archivo FORT5, que es la matriz de los datos de entrada del programa WYR-3, para refinar una fase.

10.3.93-25.3.93 Ref. (Rwp=18.18, s=1.25, Rf=3.62) an1101f-Ba8Y3.0Cu1.0W4024 2.0 0.0 0 6 1 0 1 0 0 0 0 00211000021 1.54050 1.54430 0.5000 2.0000 6.0000 0.7991 0.0000 70.0000 9 0.1 0.8 0.8 0.8 0.8 2.00 17.50 18 -0.0735 11.0000 
 0.0735
 11.0000
 0.0000
 0.0000
 0.0000
 0.0000
 0.0000
 0.0000
 0.0000
 0.0000
 0.0000
 0.0000
 0.0000
 0.0000
 0.0000
 0.0000
 0.0000
 0.0000
 0.0000
 0.0000
 0.0000
 0.0000
 0.0000
 0.0000
 0.0000
 0.0000
 0.0000
 0.0000
 0.0000
 0.0000
 0.0000
 0.0000
 0.0000
 0.0000
 0.0000
 0.0000
 0.0000
 0.0000
 0.0000
 0.0000
 0.0000
 0.0000
 0.0000
 0.0000
 0.0000
 0.0000
 0.0000
 0.0000
 0.0000
 0.0000
 0.0000
 0.0000
 0.0000
 0.0000
 0.0000
 0.0000
 0.0000
 0.0000
 0.0000
 0.0000
 0.0000
 0.0000
 0.0000
 0.0000
 0.0000
 0.0000
 0.0000
 0.0000
 0.0000
 0.0000
 0.0000
 0.0000
 0.0000
 0.0000
 0.0000
 0.0000
 0.0000
 0.0000
 0.0000
 0.0000
 0.0000
 0.0000
 0.0000
 0.0000
 0.0000 5 0 0 0.0 0.0 0.0 FM3M 1 W 0.00000 0.00000 0.00000-0.57682 0.02083 0.00 0.00 0.00 151.00 0.00 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.50000 0.50000 0.5000074.17856 0.00521 1 CU 0.00 0.00 0.00 161.00 0.00 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 1 Y 0.50000 0.50000 0.50000 1.24425 0.01562 0.00 0.00 0.00 171.00 0.00 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.25000 0.25000 0.25000-0.75364 0.04166 1 BA 0.00 0.00 0.00 141.00 0.00 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 10 0.23581 0.00000 0.00000 1.56634 0.12500 131.00 0.00 0.00 181.00 0.00 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 .740E-05 0.0000 SCALE, OVERALL B 
 7402-05
 0.000

 21.00
 0.00

 0.0011
 0.00770
 0.01187
 0.00000
 0.00000
 0.00000

 51.00
 61.00
 41.00
 0.000
 90.0000
 90.0000
UVWZXY 8.3425 8.3425 90.0000 90.0000 90.0000 8.3425 CELL PARAMETERS 31.00 0.00 0.00 31.00 31.00 0.00 0.00000 0.00000 0.76773 PREF1 PREF2 ASYMMETRY 0.00 0.00 111.00 1.437 0.000 0.000 NA, NB, NC MIXING PARAMS 121.00 0.00 0.00

Ejemplo de un archivo FORT5, que es la matriz de los datos de entrada del programa WYR-3, para refinar una mezcla de dos o

más fases.

1.7.92-27.8.92(Rwp=13.50) Na0.28WO3 av2890.nw8 10.0 0.02 100.0 0 0 0 0 2 0 0 0 6 00211000021 1.54050 1.54430 0.5000 10.0000 6.0000 0.7991 0.0000100.0000 1 0.1 0.8 0.8 0.8 0.8 44 -0.0392 11.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.5667E+02 ~0.3295E+01 0.1757E+01 -0.1631E+00 0.0000 0.0000 0.0000 71.00 81.00 91.00 101.00 0.00 0.00 \*\*\*\*\*\* Na6W10030 37.18% \*\*\*\*\*\*\* 8 0 0 0.0 0.0 1.0 P 4/M B M 0.00000 0.50000 0.50000 1.10341 0.12500 1 W 0.00 0.00 0.00 211.00 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.07769 0.20616 0.50000 0.23476 0.50000 301.00 311.00 0.00 221.00 0.00 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.16856 0.66856 0.00000 6.71834 0.22501 2 NA 0.00 241.00 321.00 321.00 231.00 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00000 0.50000 0.00000 3.61196 0.12500 10 401.00 0.00 0.00 0.00 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00 0.00 0.00 0.00 0.06100 0.20308 0.0000015.66475 0.50000 0.00 0.00 20 331.00 341.00 0.00 411.00 0.00 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.28990 0.78990 0.50000-2.15820 0.25000 30 350.20 350.20 0.00 421.00 0.00 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 -0.00443 0.33462 0.50000 4.21391 0.50000 0.00 0.00 40 361.00 371.00 0.00 431,00 0.00 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 50 0.13155 0.07210 0.50000 0.21021 0.50000 381.00 391.00 0.00 441.00 0.00 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 .205E-04 0.0000 SCALE, OVERALL B 151.00 0.00 
 151.00
 0.00
 0.00
 0.00000
 0.00000
 0.00000

 0.04474~0.04744
 0.03362
 0.00000
 0.00000
 0.00000

 191.00
 201.00
 181.00
 0.00
 0.00
 0.00

 12.0779
 12.0779
 3.7520
 90.0000
 90.0000
 90.0000

 161.00
 161.00
 171.00
 0.00
 0.00
 0.00
UVWZXY CELL PARAMETERS 0,56748 0.00000 1.59605 PREF1 PREF2 ASYMMETRY 261.00 0.00 251.00 0.000 1.794 0.000 NA, NB, NC MIXING PARAMS 271.00 0.00 \*\*\*\*\*\* NaWO3 62.82% \*\*\*\*\*\*\*\*\* 3 0 0 0.0 0.0 0.0 РМЗМ 1 W 0.00000 0.00000 0.00000 0.69109 0.02083 0.00 0.00 0.00 121.00 0.00 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.50000 0.50000 0.50000 5.28451 0.00748 1 NA 0.00 0.00 0.00 131.00 291.00 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 10 0.50000 0.00000 0.00000 1.05399 0.06250 0.00 0.00 0.00 141.00 0.00 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000

165

0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
.345E-02	0.0000					
21.00	0.00					
0.01657	0.02606	0.01891	0.00000	0.00000	0.00000	
51.00	61.00	41.00	0.00	0.00	0.00	
3.8025	3.8025	3,8025	90.0000	90.0000	90.0000	
31.00	31.00	31.00	0.00	0.00	0.00	
0.00000	0.00000	0.23752				
0.00	0.00	111.00				
1.730	0.000	0.000				
281.00	0.00	0.00				

SCALE, OVERALL B U V W Z X Y CELL PARAMETERS PREF1 PREF2 ASYMMETRY

NA, NB, NC MIXING PARAMS

Ejemplo de un archivo FORT6, la larga matriz de información de salida que proporciona el programa WYR-3 al refinar una estructura cristalina.

n PROGRAM FOR RIETVELD ANALYSIS OF X-RAY AND NEUTRON n п POWDER DIFFRACTION PATTERNS п n Ħ (nuclear scattering only) п VERSION DBW9006, release 8.4.91 n п n n SCHOOL OF PHYSICS (R. A. YOUNG) n n GEORGIA INSTITUTE OF TECHNOLOGY, ATLANTA, GA. 30332 USA H п п п Adapted to work with 32 bit extended memory mode, п n large data sets, amorphous background, repeating mode, and quantitative analysis of multiphase data n п n I n n Julius Schneider п n Institut fuer Kristallographie п п Universitaet Muenchen Ħ п Theresienstrasse 41 n D-8000 Muenchen 2, Germany п n n п accorrectedeccorrected CYCLE NUMBER= NUMBER= 1 1: \*\*\*\*\*\* Na6W10030 37.18% \*\*\*\*\*\*\*\* OPHASE NEW PARAMETERS, SHIFTS, AND STANDARD DEVIATIONS= ATOM DX SX DY SY DZ SZ 0.0000 0.0000 0.0000 0.5000 0.0000 0.5000 0.0000 0.0000 1.1034 0.0000 0.1080 0.0777 0.0000 0.0002 0.2062 0.0000 0.0002 0.1686 0.0000 0.0015 0.6686 0.0000 0.0015 0.5000 0.0000 0.0000 0.2348 0.0016 0.0467 2 2 0.0000 0.0000 0.0000 6.7183 0.0227 1.4830 0.0000 0.0000 0.0000 0.5000 0.0000 0.0000 0.0610 0.0000 0.0028 0.2031-0.0001 0.0033 0.0000 0.0000 0.0000 3.6120-0.0364 1.6672 1 0.0000 0.0000 0.0000 15.6648 0.0218 2.1403 2 0.2899 0.0000 0.0012 0.7899 0.0000 0.0012 0.5000 0.0000 0.0000 -2.1582 0.0101 0.5276 3 0.3346 0.0000 0.0019 0.5000 0.0000 0.0000 4.2139 0.0416 0.8838 0.0721 0.0000 0.0017 0.5000 0.0000 0.0000 0.2102 0.0024 0.5379 -0.0044 0.0000 0.0016 4 0.1315 0.0001 0.0017 5 B11 DB11 SB11 B22 **DB22** SB22 B33 DB33 OATOM SB33 B12 DB12 SB12 B13 DB13 SB13 B23 DB23 SB23 0.000000 0.000000 1 0.000000 0.000000 2 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 2 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 1 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 2 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 3 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 4 0.000000 5 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 OOVERALL SCALE FACTOR=0.205E-040.129E-080.310E-06 OOVERALL TEMP. FACTOR= 0.0000 0.0000 0.0000 OHALFWIDTH PARAMETERS= 0.044741 -0.000019 0.002802 -0.047442 0.000018 0.002878 0.033625 0.000025 0.000637 0.000000 0.000000 0.000000 OCELL PARAMETERS= 0.000114 12.077910 0.000011 12.077910 0.000011 0.000114 3.752018 0.000018 0.000062

0.000008

0.000000

90.000010

90.000010 0.000008 0.000000 90.000010 0.000008 0.000000 OPREFERRED ORIENTATION PARAMETERS= 0.56748 0.00015 0.00744 0.00000 0.00000 0.00000 OASYMMETRY PARAMETER= 1.59605 0.00336 0.05514 OLORENTZIAN HALF WIDTH PARAMS (X AND Y) 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 OMIXING PARAMETERS (NA, NB, NC) 0.3584E-020.2712E-01 1.794 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 OPHASE 2: \*\*\*\*\*\* NaWO3 62.82% \*\*\*\*\*\*\*\* NEW PARAMETERS, SHIFTS, AND STANDARD DEVIATIONS= DZ SZ ATOM DX SX Y DY SY Z B DB SB 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.6911 0.0000 0.0390 1 0.5000 0.0000 0.0000 0.5000 0.0000 0.0000 0.5000 0.0000 0.0000 5.2845 0.0196 1.5174 0.5000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 1.0540 0.0007 0.2211 1 1 DB22 DB13 OATOM B11 DB11 SB11 B22 SB22 B33 DB33 SB33 **DB12** SB12 B13 **SB13** B23 **DB23** B12 SB23 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 1 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 1 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 1 0.000000 0.000000 0.000000 0.00000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 OVERALL SCALE FACTOR=0.345E-02-.130E-050.344E-04 OVERALL TEMP. FACTOR= 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 **OHALFWIDTH PARAMETERS=** 0.016567 -0.000073 0.005278 0.026057 0.000187 0.005590 0.018914 -0.000036 0.001147 0.000000 0.000000 0.000000 OCELL PARAMETERS= 0.000019 3.802519 0.000038 0.000019 3.802519 0.000038 0.000019 3.802519 0.000038 0.000008 0.000000 90.000010 0.000008 0.000000 90.000010 90.000010 0.000008 0.000000 OPREFERRED ORIENTATION PARAMETERS= 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 OASYMMETRY PARAMETER= 0.23752-0.01743 0.06167 OLORENTZIAN HALF WIDTH PARAMS (X AND Y) 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 OMIXING PARAMETERS (NA, NB, NC) 1.730 0.7759E-020.4192E-01 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 OGLOBAL PARAMETERS OZEROPOINT= -0.0392 0.0000 0.0004 **OBACKGROUND PARAMETERS** 56.6676 -.923935E-01 1.24744 -3.29516 0.183692E-02 1.31517 1.75691 0.590874E-020.361085 -.163093 -.492883E-030.275335E-01 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 SAMPLE DISPLACEMENT (DISP) 0.0000 0.0000 0.0000

SAM	PLE TRAN	SPAR	ENC	(TR	ANSP)	C	.0000	0.0000	0.000	0						
OCORI	RELATION	MAT	RIX=													
0	1		2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
1	1 100	-1	1	-65	5	4	-4	5	1 .	-2	3	5	-10	10	3	-2
2	2 -11	10	0	1	2	15	-15	3	-1	1	0	-8	64	17	11	-21
3	3 -65		1	100	-3	0	2	-2	0	2	-2	15	5	-3	-1	1
34	4 1	-	3	13	-5	7	-5	•	80 -							
35	5 8	- 9	0	2	2	-13	-4									
36	5 -4	- 7	2	-9	-7	-9	-7									
37	-8	9	6	-10	10	3	21									
38	3 -26	1	5	-5	8	20	22									
39	100		6	6	-1	0	-6									
40	-6	101	-	100	4	3	5									
41	. 0	-	4	100	100	-9	-1									
42	-1		2	-9	-2	100	16									
44	-6		5	-7	-4	16	100									
MAX.	NUMBER	OF C	OVER	LAPPI	NG REFL	ECTIO	NS =	25 AT 2	THETA =	8	3.000 DI	EGREI	s			
MONT	H/ DAY/	YEAR	2	06/	29/93											
TIME	(H:M:S.S	:/100	)) 2	1:43:	24.89											
REFI	NEMENT R	OUND	) =		1											
R-P	=		9.0	7												
R-WP	=	: 1	3.5	0												
R-EX	PECTED =		5.6.	3												
S	=		2.40	0	SQRT (R	ESIDUA	L/N-P	) GOODNES	SS OF FI	т						
D - 1	W D =		0.43	2	WEIGHT:	ED DUF	RBIN-W	ATSON ST	TATISTIC	D	7					
N-P	=		450:	1												
					1993		4.42.52.62						0.2000			
	SUMYDI	F		SUMY	OBS	SUMY	CALC	SUM	YOBSSQ		RESIDUA	1L	COND	ITION		
(	0.1288E+	06	0.	.1420	E+07	0.139	3E+07	0.14	20E+07	(	0.2587E+	-05	0.000	0E+00		
PHASE	E NO. =	1		PHASI	E NAME :	****	** Na	6W10030	37.18%	**1	*****					
NO.	LAMDA	н	к	L	FWHM	2THE	TA	ICALC	IOBS	Е	FCALC	:	FOBSE			
1	1	1	1	0	0.172	10.3	49	123.	-1-	4.	117		40.			
2	2	1	1	0	0.172	10.3	75	62.		4.	83	•	20.			
3	1	0	2	0	0.168	14.6	56	2429.	2558	в.	740	•	759.			
4	2	0	2	0	0.168	14.6	92	1208.	1249	9.	523	•	532.			
5	1	1	2	0	0.166	16.3	97	27342.	28254	4.	1966	•	1999.			
6	2	1	2	0	0.166	16.4	38	13600.	14138	в.	1390	•	1418.			
7	1	2	2	0	0.163	20.7	84	7202.	7271	1.	1819	•	1828.			
8	2	2	2	0	0.163	20.8	35	3582.	3634		1286	•	1296.			
9	1	1	3	0	0.160	23.2	69	56439.	60139		4046		4177.			
10	2	1	3	0	0.160	23.3	21	28071.	28720		2861	•	2894.			
11	1	0	0	1	0.160	23.6	93	18289.	16529		4694	•	4462.			
12	2	0	0	1	0.160	23.7	52	9096.	8416		3319	•	3192.			
13	1	1	1	1	0.158	25.9	15	23.	40		91	•	121.			
14	2	1	1	1	0.158	25.90	30	11.	16		64	•	77.			
15	2	2	3	0	0.158	20.50		40417.	41277		3934	•	3975.			
10	2	2	3	1	0.158	20.0	10	20104.	20888	•	2782	•	2835.			
1/	1	0	2	1	0.157	21.9	12	401.	1247	•	413		129.			
18	2	0	2	1	0.157	28.04	13	199.	684		292	·	541.			
19	1	1	2	1	0.156	28.95	0	6102.	9236	•	1182.		1454.			
20	2	1	2	1	0.156	29.02	3	3035.	4311	•	836.		996.			
21	1	0	4	0	0.156	29.55	8	3805.	4126		1908.	6	1986.			
22	2	0	4	0	0.156	29.63	33	1892.	1991	•	1349.	÷	1384.			
23	1	1	4	0	0.155	30.49	0	37086.	35232	•	4351.	6	4241.			
24	2	1	4	0	0.155	30.56		18449.	17903	•	3077.	5	3031.			
25	1	3	3	0	0.154	31,39	0	5602.	5523		2467.	6	2449.			

27	1	2	2	1	0.154	31.719	151	0. 1609.	915.	945.	28
363	1	1	7	3	0.200	99.514	124	4. 1006.	1671.	1503.	
364	1	5	5	3	0.200	99.514	111	7. 904.	2240.	2015.	
365	2	1	7	3	0.201	99.849	59	1. 455.	1152.	1011.	
366	2	5	5	3	0.201	99.849	53	1. 409.	1544.	1355.	
367	1	0	12	0	0.201	99.864	. 3	5. 26.	558.	487.	
DERI	VED BRAG	G R-	FAC	TOR =	7.5	52					
DERIV	VED R-F			=	7.1	10					
PHASE	E NO. =	2		PHASE	NAME :	*****	NaW03	62.82% *****	***		
NO.	LAMDA	н	ĸ	L	FWHM	2THETA	ICAL	C IOBSE	FCALC	FOBSE	
1	1	0	0	1	0.158	23.374	8967	2. 90505.	456.	458.	
2	2	0	0	1	0.158	23.432	4460	4. 45142.	323.	325.	
3	1	0	1	1	0.168	33.293	5799	5. 57131.	376.	373.	
4	2	0	1	1	0.168	33.378	28842	2. 28552.	266.	265.	
5	1	1	1	1	0.176	41.079	11199	9. 10589.	254.	247.	
6	2	1	1	1	0,176	41.184	5568	5205.	179.	173.	
7	1	0	0	2	0.184	47.798	19580	20290.	457.	465.	
8	2	0	0	2	0.184	47.923	9734	1. 10257.	323.	332.	
9	1	0	1	2	0.191	53.866	35382	2. 37522.	350.	360.	
10	2	0	1	2	0.191	54.009	17589	19404.	247.	260.	
11	1	1	1	2	0.198	59.495	21507	22679.	304.	312.	
12	2	1	1	2	0.198	59.656	10692	. 11198.	215.	220.	
13	1	0	2	2	0.213	69.910	10772	. 10210.	358.	348.	
14	2	0	2	2	0.213	70.108	5357	. 5024.	253.	245.	
15	1	0	0	3	0.220	74.845	3133	. 3039.	290.	286.	
16	1	1	2	2	0.220	74.845	12534	. 12156.	290.	286.	
17	2	0	0	3	0.221	75.062	1559	. 1508.	205.	202.	
18	2	1	2	2	0.221	75.062	6236	. 6031.	205.	202.	
19	1	0	.1	3	0.228	79.667	8775	. 8738.	255.	255.	
20	2	0	1	3	0.229	79.903	4368	4586.	180.	185.	
21	1	1	1	3	0.237	84.416	5199	. 5261.	204.	205.	
22	2	1	1	3	0.238	84.673	2590	2697.	144.	147.	
23	1	2	2	2	0.246	89.127	3438	. 3369.	296.	293.	
24	2	2	2	2	0.247	89.406	1714	. 1713.	209.	209.	
25	1	0	2	3	0.256	93,832	7026	6491	248	239	

0.257 94.134

98.563

98.892

0.267

0.268

26 2 3 3 0 0.154 31.476 2786. 2768. 1744. 1739.

DERIVED BRAGG R-FACTOR = 3.04 DERIVED R-F = 1.88

0 2 3

1 2 3

1 2 3

PARAMETERS IN EACH CYCLE

26 2

27 1

28 2

 $\begin{array}{c} \text{CYCLE} & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 7 & 8 & 9 \\ \text{O} ) & -.3920\text{E}-010.3450\text{E}-020.3803\text{E}+010.1895\text{E}-010.1664\text{E}-010.2587\text{E}-010.5676\text{E}+02-.3297\text{E}+010.1751\text{E}+01 \\ \text{I} ) & -.3922\text{E}-010.3449\text{E}-020.3803\text{E}+010.1891\text{E}-010.1657\text{E}-010.2606\text{E}-010.5667\text{E}+02-.3295\text{E}+010.1757\text{E}+01 \\ \text{O} ) & -.3922\text{E}-010.3449\text{E}-020.3803\text{E}+010.1891\text{E}-010.1657\text{E}-010.2606\text{E}-010.5667\text{E}+02-.3295\text{E}+010.1757\text{E}+01 \\ \text{O} ) & 0.5265\text{E}+010.1053\text{E}+010.2050\text{E}-040.1208\text{E}+020.3752\text{E}+010.3360\text{E}-010.4476\text{E}-01-.4746\text{E}-010.1103\text{E}+01 \\ \text{O} ) & 0.5265\text{E}+010.1054\text{E}+010.2050\text{E}-040.1208\text{E}+020.3752\text{E}+010.3362\text{E}-010.4474\text{E}-01-.4744\text{E}-010.1103\text{E}+01 \\ \text{O} ) & 0.5285\text{E}+010.1054\text{E}+010.2050\text{E}-040.1208\text{E}+020.3752\text{E}+010.3362\text{E}-010.4474\text{E}-01-.4744\text{E}-010.1103\text{E}+01 \\ \text{CYCLE} & 25 & 26 & 27 & 28 & 29 & 30 & 31 & 2 & 33 \\ \text{O} ) & 0.1593\text{E}+010.5673\text{E}+000.1790\text{E}+010.1722\text{E}+010.7470\text{E}-020.7769\text{E}-010.2062\text{E}+000.6686\text{E}+000.6098\text{E}-01 \\ \text{O} ) & 0.1596\text{E}+010.5675\text{E}+000.1794\text{E}+010.1730\text{E}+010.7479\text{E}-020.7769\text{E}-010.2062\text{E}+000.6686\text{E}+000.6100\text{E}-01 \\ \text{CYCLE} & 37 & 38 & 39 & 40 & 41 & 42 & 43 & 44 \\ \text{O} ) & 0.3346\text{E}+000.1315\text{E}+000.7206\text{E}-010.3648\text{E}+010.1564\text{E}+02-.2168\text{E}+010.4172\text{E}+010.2078\text{E}+00 \\ \text{I} ) & 0.3346\text{E}+000.1315\text{E}+000.7210\text{E}-010.3612\text{E}+010.1566\text{E}+02-.2158\text{E}+010.4214\text{E}+010.2102\text{E}+00 \\ \text{I} ) & 0.3346\text{E}+000.1315\text{E}+000.7210\text{E}-010.3612\text{E}+010.1566\text{E}+02-.2158\text{E}+010.4214\text{E}+010.2102\text{E}+00 \\ \end{array}$ 

3508.

10833.

5411.

3224.

11121.

5352.

176.

220.

155.

168.

222.

154.

R-VALUE	VARIAT.	ION WITH	CYCLE	
CYCLE	R-P	R-WP	S	D-W D
0)	9.06	13.51	2.40	0.42
1)	9.07	13.50	2.40	0.42

APPLIED PAR CYCLE 1 1)23751 CYCLE 13 1) 0.19641 CYCLE 25 1) 0.33561 CYCLE 37 1) 0.31701	AMETER SHIFT 2 E-041300E-0 14 E-010.6948E-0 26 E-020.1482E-0 38 E-040.8598E-0	IN EACH CYCLE 3 050.1907E-0435 15 1 030.1295E-080.11 27 2 930.3584E-020.77 39 4 40.4020E-0436	4 5 53E-047280E-040.3 6 17 44E-040.1812E-040.2 8 29 59E-020.9011E-050.1 0 41 39E-010.2179E-010.1	6 7 1875E-039239E-1 18 19 2474E-041917E-1 30 31 1915E-056921E-1 42 43 1014E-010.4160E-1	8 20 20 20 20 20 20 20 20 20 20	9 909E-02 21 495E-04 33 774E-04
*****	** CALCULATED	PHYSICAL PROPER	RTIES OF COMPONENTS	******		
PHASE: ****	** Na6W10030	37.18% ******	USING - CU -	RADIATION:		
phase no. : no.sym.op.:	l atom 16 atom	type : W weight : 183.85	occup. number 500 mass abs.coef	f.: 0.1250		
phase no. : no.sym.op.:	l atom 16 atom	type : W weight : 183.85	occup, number 00 mass abs.coef	: 0.5000 f.: 172.0000		
phase no. : no.sym.op.:	1 atom 16 atom	type : NA weight : 22.98	occup. number 98 mass abs.coef	: 0.2250 f.: 30.1000		
phase no. : no.sym.op.:	1 atom 16 atom	type : 0 weight : 15.99	occup, number 94 mass abs.coef	: 0.1250 f.: 11.5000		
phase no. : no.sym.op.:	1 atom 16 atom	type : 0 weight : 15.99	occup. number 94 mass abs.coef:	: 0.5000 f.: 11.5000		
phase no. : no.sym.op.:	l atom 16 atom	type : 0 weight : 15.99	occup. number 94 mass abs.coefi	: 0.2500 f.: 11.5000		
phase no. : no.sym.op.:	1 atom 16 atom	type : 0 weight : 15.99	occup. number 94 mass abs.coefi	: 0.5000 f.: 11.5000		
phase no. : no.sym.op.:	l atom 16 atom	type : 0 weight : 15.99	occup. number 94 mass abs.coeff	: 0.5000 f.: 11.5000		
Cell volume: Density : Mass abs. coe	547.33 A** 7.28 G/C eff.: 135.0	3 Mol. wgt M**3 3	. * Z : 2401.25			
PHASE: *****	* NaWO3 62.	82% *******	USING - CU - R	RADIATION:		
phase no. : no.sym.op.:	2 atom 48 atom	type : W . weight : 183.850	оссир. лumber D0 mass abs.coeff	: 0.0208 .: 172.0000		
phase no. : no.sym.op.:	2 atom 48 atom	type : NA weight : 22.989	occup. number 8 mass abs.coeff	: 0.0075 .: 30.1000		
phase no. : no.sym.op.:	2 atom 48 atom	type : 0 weight : 15.999	occup. number 4 mass abs.coeff	: 0.0625 .: 11.5000		
Cell volume: Density : Mass abs. coe	54.98 A** 7.25 G/Cl ff.: 135.03	3 Mol. wgt. M**3 3	*Z: 240.07			
*****	**** QUANTI	TATIVE ANALYSIS	OF COMPONENTS ****	*******		
The following The sum of th	results assu e weight frac	ume the sample c ctions is constr	onsists only of the ained to equal 1.0	e Input phases.		
Phase 1: *** Phase 2: ***	*** Na6W10030 *** NaWO3 6	) 37.18% ****** 52.82% *******	** Weight Weight	percent: 37.18 percent: 62.82		
*******	******	*******	*****	*****		