

Estudio de las propiedades electrónicas de óxidos R_2BaCuO_5 ($R=La,Nd$) mediante espectroscopía de absorción de rayos X

M. JIMÉNEZ, S. TABOADA, A. DE BERNABÉ, R. CASTAÑER, C. PRIETO, A. DE ANDRÉS Y J.L. MARTÍNEZ
Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid,CSIC. Ciencias (c-4), Cantoblanco, 28049-Madrid.

R. SÁEZ-PUCHE

Dep. Química Inorgánica, Fac. Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, 28040 - Madrid

Los compuestos con fórmula general $LaRBaCuO_5$ ($R=La, Nd$ y Eu) y Nd_2BaCuO_5 , pertenecientes al grupo espacial $P4/mbm$ han sido estudiados mediante espectroscopía de absorción de rayos X en el borde K del Cu. Se ha detectado la existencia de Cu(I) en los compuestos de Nd_2 -, $LaNd$ - y $LaEu$ -, lo que explica la desaparición del orden ferromagnético en estos compuestos respecto al observado en La_2BaCuO_5 .

Palabras clave: Espectroscopía de absorción de rayos X

X-Ray Absorption spectroscopy of R_2BaCuO_5 ($R=La, Nd$)

Compounds with $LaRBaCuO_5$ ($R=La, Nd, Eu$) and Nd_2BaCuO_5 formulae which crystalizes in $P4/mbm$ spatial group, have been studied by X-ray Absorption Spectroscopy. A concentration of Cu(I) has been detected in Nd_2 -, $LaNd$ - and $LaEu$ - compounds which explain the lose of the ferromagnetic ordering in the compounds respect to the La_2BaCuO_5 .

Key words: X-Ray Absorption Spectroscopy

1. INTRODUCCION

Los óxidos con fórmula general R_2BaCuO_5 cristalizan en dos estructuras distintas, la mayoría de los estudios se han realizado en compuestos con $R=Y$ y tierra rara desde Sm hasta Lu , son las llamadas «fases verdes» que aparecen en la mala síntesis de los superconductores de alta T_C (1,2). Estos compuestos presentan simetría ortorrómbica con grupo espacial $Pnma$, cuya principal característica es que el entorno del cobre está formado por pirámides cuadradas distorsionadas (CuO_5). Un estudio de difracción de rayos X y neutrones (3) muestra que la inestabilidad estructural aumenta con el radio iónico de la tierra rara. La tendencia muestra que para La y Nd , la estructura sería excesivamente inestable y como consecuencia, el grupo $Pnma$ está prohibido para estos dos iones. Los óxidos R_2BaCuO_5 con $R=La, Nd$ presentan simetría tetragonal con grupo espacial $P4/mbm$, cuya estructura es del tipo Nd_2BaPtO_5 y cuya característica principal es que los átomos de Cu se encuentran en un entorno plano cuadrado (CuO_4) formando una disposición quasi-dimensional (4). Sólo los óxidos de La y Nd sintetizan en esta estructura, así como dos mezclas del tipo $RLaBaCuO_5$ ($R=Nd$ y Eu). Se ha encontrado orden ferromagnético en La_2BaCuO_5 , pero este orden no se ha encontrado en Nd_2BaCuO_5 (5), mostrando claras diferencias entre el comportamiento magnético de los compuestos de La - y Nd -. Los compuestos $LaEuBaCuO_5$ y $LaNdBaCuO_5$ presentan comportamiento

magnético intermedio. Un estudio de los fonones ópticos y de las constantes de fuerza atómicas ha sido realizado mediante espectroscopía Raman en los compuestos con fórmula general R_2BaMO_5 , donde $R=$ tierra rara y $M=Co, Ni$ y Cu (6), encontrándose que existe una relación entre todos ellos independiente de su grupo espacial.

En experimentos de absorción de rayos X, variando la energía de los rayos X es posible obtener la estructura fina del borde de absorción del átomo seleccionado. La información estructural contenida en el espectro es la siguiente: i) la estructura antes del borde de absorción está relacionada con la simetría y el estado de valencia; ii) la región XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) contiene información estereo química (p.e. ángulos de enlace); y iii) la región EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) da las distancias atómicas y el número de coordinación del átomo absorbente. En el presente trabajo presentamos un estudio de absorción de rayos X del borde K del Cu de los compuestos R_2BaCuO_5 con estructura $P4/mbm$, con el fin de investigar el entorno estructural del Cu y sus propiedades electrónicas.

2. EXPERIMENTAL

Los óxidos $LaRBaCuO_5$ y Nd_2BaCuO_5 han sido preparados calentando en aire cantidades estequiométricas de óxidos de R_2O_3 ,

CuO y BaCO₃ hasta 950°C durante 10 horas. Las muestras de color marrón se obtienen tras recocido en aire hasta 1000°C durante 8 horas.

Los experimentos EXAFS se llevaron a cabo en la línea XAS-3 del anillo DCI (Orsay), con una energía del haz de electrones de 1.85 GeV y una corriente promedio de 250 mA. Los datos fueron recogidos utilizando un monocromador de doble cristal de Si(311) y la detección se realizó con dos cámaras de iones llenas de aire. La resolución de la energía ha sido estimada en 2 eV a partir del borde 3d del Cu. La calibración de la energía se monitorizó usando como referencia una lámina de Cu, asignando en 8891 eV el primer máximo por encima del borde.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

El borde K del Cu ha sido estudiado ampliamente en superconductores de alta T_c. Teniendo en cuenta el espectro XANES del Cu₂O, la aparición del pico A está considerado como un claro indicativo de presencia de Cu(I), integrando este area en cada muestra y comparándolo con el Cu₂O, se puede determinar la cantidad de Cu(I) en cada compuesto. Por ejemplo, la cantidad de Cu(I) ha sido evaluada en función de la estequiometría de oxígeno en YBa₂Cu₃O_{6+δ} (7,8) y también se ha determinado la ausencia completa de Cu(I) en YBa(Co_{2-x}Cu_x)O₅ (9).

La Fig.1 muestra los espectros XANES normalizados del borde K del Cu correspondientes a varias muestras, se observan claras diferencias en los bordes de absorción de una a otra. Debido a esto, se puede decir que los compuestos de La y Nd tienen distinta estructura electrónica, mientras que los compuestos mixtos La-Nd y La-Eu presentan un estado intermedio. El estado fundamental del Cu(II) puede ser descrito mediante una configuración mezcla de los estados |3d¹⁰_L> y |3d⁹>, los cuales se pueden identificar en el espectro XANES mediante las estructuras B y E; y el estado final como una mezcla de las configuraciones |c3d¹⁰_L4p¹> y |c3d⁹4p¹>, siendo éstas las estructuras M y N del espectro. El estado fundamental del Cu(I) viene representado por la configuración |3d¹⁰> y el estado final por una mezcla de |c3d¹⁰4p¹> y |c3d¹⁰_L(sp)¹4p¹> (estructuras A y D respectivamente). Cuando Cu(I) y Cu(II) coexisten en el compuesto, las estructuras M y N aparecen desplazadas en el espectro a energías mayores debido a efectos de transferencia de carga.

La tabla I muestra las posiciones de las absorciones obtenidas mediante la segunda derivada del espectro y el area encerrada bajo el pico A, estando de acuerdo las posiciones obtenidas con otros estudios realizados sobre el Cu(I) tanto en la posición del pico A como en el desplazamiento de M y N (10). A partir de esto es posible decir que en la muestra La₂BaCuO₅ no aparece Cu(I) y calcular en los otros compuestos la concentración de Cu(I), como aparece en la tabla I.

Por otro lado, hemos estudiado la valencia de los diferentes iones mediante la regla de la suma de valencias (11), este método proporciona una relación fenomenológica entre la valencia formal de un enlace (s_{ij}) y la longitud de enlace (D). Estas dos cantidades se relacionan mediante la expresión s_{ij}=exp((R₀-D)/B), donde R₀ es una constante característica del par catión-anión y B=0.37 una constante «universal» para todos los pares de átomos. A partir de esta relación hemos calculado la valencia formal a temperatura ambiente con los parámetros R₀ conocidos (12). La estructura cristalina de los compuestos La₂BaCuO₅ y Nd₂BaCuO₅ ha sido determinada mediante experimentos de difracción de rayos X y neutrones (4,5,13), habiéndose obtenido pequeñas diferencias en las distancias Cu-O. Nosotros hemos realizado experimentos EXAFS

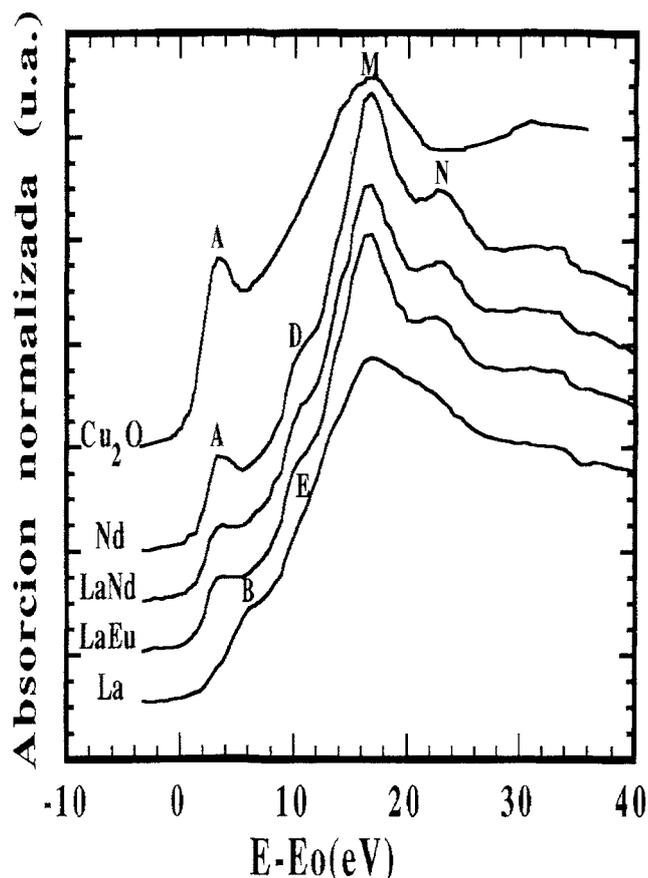


Fig. 1: Espectro XANES normalizado del borde K del Cu para los distintos compuestos. En la figura, la tierra rara representa su correspondiente óxido R₂BaCuO₅.

TABLA I: DATOS OBTENIDOS CON LOS ESPECTROS XANES DE LA FIG. 1.

Compuesto	1er pico	2º pico	Area A	% Cu(I)
Cu ₂ O	3.1 (A)	10.0 (D)	1.1	100
La ₂ BaCuO ₅	5.7 (B)	10.6 (E)	-	-
LaEuBaCuO ₅	3.3 (A)	9.7 (D)	0.325	29
LaNdBaCuO ₅	3.2 (A)	10.1 (D)	0.330	30
Nd ₂ BaCuO ₅	3.3 (A)	10.1 (D)	0.420	38

para los cuatro compuestos de esta familia con el fin de obtener las distancias Cu-O incluídos los dos compuestos mixtos.

La Fig.2 muestra respectivamente los espectros de absorción del borde K del Cu. La Función de Distribución Radial obtenida mediante la Transformada Fourier de las oscilaciones EXAFS se encuentra en la Fig.3.

Se ha realizado un ajuste de las oscilaciones EXAFS mediante la expresión (14) :

$$\chi(k) = \sum_j (N_j / kR_j^2) \exp(-2k^2\sigma_j^2) \exp(-\Gamma_j R_j / k) f_j(k) \sin(2kR_j + \Phi_j(k)) \quad [1]$$

que describe las oscilaciones EXAFS para una distribución de átomos alrededor del átomo absorbente, considerando dispersión simple y aproximación de onda plana. En esta expresión N_j es el número de coordinación promediado de la distribución Gaussiana

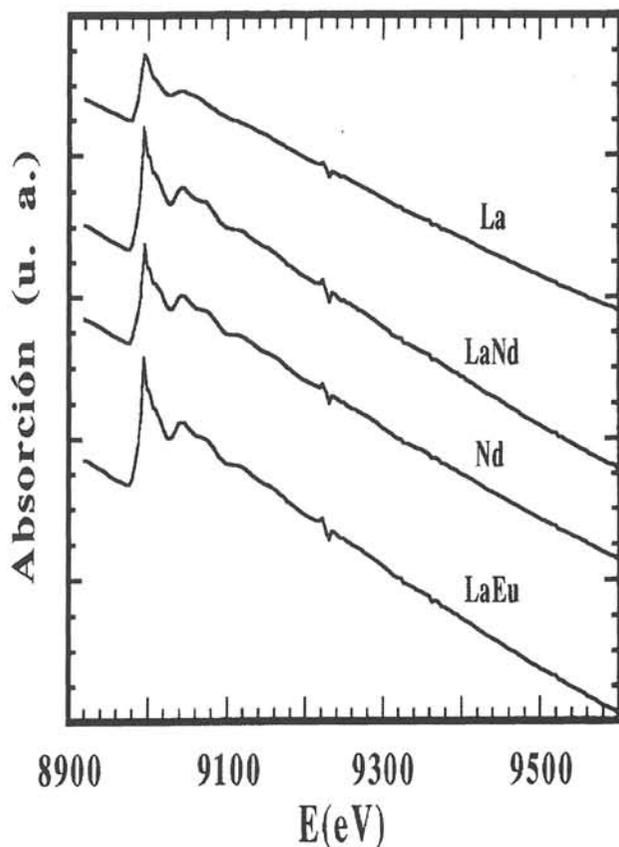


Fig. 2: Espectros EXAFS del borde K del Cu de los óxidos del tipo R_2BaCuO_5 ($R=La,Nd$).

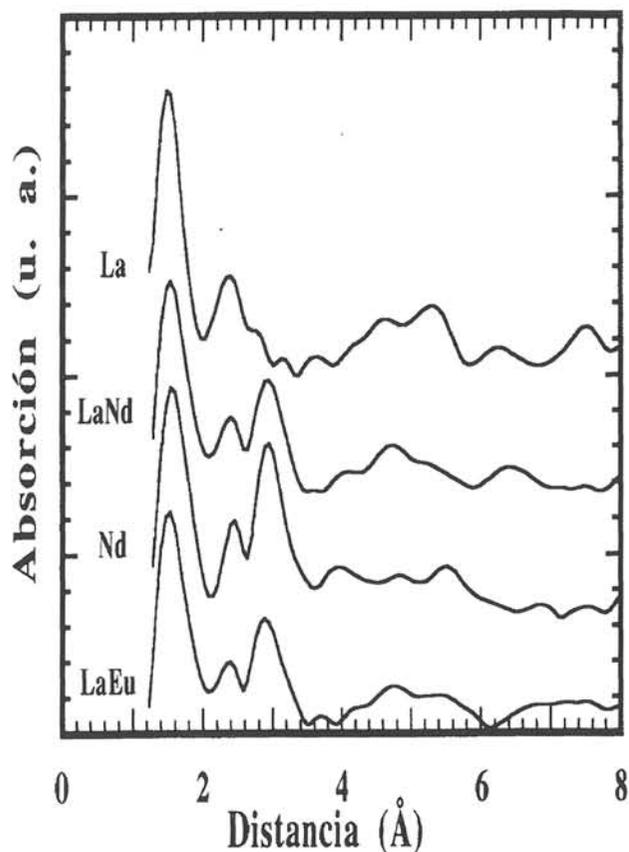


Fig. 3: Transformadas Fourier de la señal EXAFS obtenida a partir de los datos de la Fig. 2.

TABLA II: PARAMETROS EXAFS OBTENIDOS TRAS EL AJUSTE CON LA EC. 1, VALENCIA FORMAL DEL CU Y LA TR CALCULADA MEDIANTE LA REGLA DE LA SUMA DE VALENCIAS A PARTIR DE LAS DISTANCIAS A SUS PRIMEROS VECINOS OBTENIDOS POR EXAFS Y DE LA TIERRA RARA (TR) POR DATOS CRISTALOGRAFICOS. TAMBIEN SE DA EL PORCENTAJE DE CU (I) OBTENIDO A PARTIR DE LA VALENCIA FORMAL DEL COBRE

Compuesto	R (Å)	σ^2 (Å ²)	V (Cu)	% Cu(I)	V (TR)
La_2BaCuO_5	1.918	0.015	2.097	-	2.89 (La)
$LaEuBaCuO_5$	1.935	0.043	2.003	9	-
$LaNdBaCuO_5$	1.942	0.042	1.960	13	-
Nd_2BaCuO_5	1.962	0.069	1.870	22	3.44 (Nd)

de distancias centradas en R_j , σ_j el factor Debye-Waller y $\phi_j(k) = 2\delta(k) + \gamma_j(k)$ el cambio de fase, siendo $\delta(k)$ y $\gamma_j(k)$ los cambios de fase debidos al átomo central y retrodispersor respectivamente. $f_j(k)$ es la amplitud de retrodispersión del vecino j -ésimo, k/Γ_j es una convolución del camino libre medio del fotoelectrón viajando desde el átomo absorbente hasta el átomo retrodispersor situado en la capa j -ésima y la vida media del hueco.

La tabla II muestra los parámetros EXAFS obtenidos mediante un ajuste de la primera esfera de coordinación, donde el número de vecinos ha sido obtenido conocida la cristalografía del grupo espacial. Las funciones de amplitud y fase de retrodifusión utilizadas para el ajuste, han sido obtenidas de una muestra de $CuGeO_3$ que ha sido utilizada como referencia.

Mediante este ajuste, se han obtenido distancias Cu-O más cortas en el La_2BaCuO_5 que en el Nd_2BaCuO_5 , sin embargo los parámetros de red del La_2BaCuO_5 son mayores que los del Nd_2BaCuO_5 . Esto explica el comportamiento de las magnitudes de la Transformada Fourier obtenidas, en el que el «plano cuadrado» del compuesto del La- tiene menores distancias que el compuesto de Nd- (pico a 1.6 Å); pero debido a su mayor volumen alrededor de CuO_4 , la posición del Cu con respecto a la segunda esfera de coordinación es consistente con un factor Debye-Waller grande que implica la pequeña magnitud del pico centrado a 2.4 Å en La_2BaCuO_5 .

La valencia formal de los átomos de Cu en los cuatro compuestos ha sido calculada utilizando las distancias Cu-O obtenidas mediante espectroscopía EXAFS, mostrando dichos valores que la valencia del Cu en el Nd_2BaCuO_5 es menor que 2. Por otra parte, la valencia formal de la tierra rara ha sido calculada para los compuestos de La- y Nd- (de los que se disponen de datos cristalográficos), utilizando las distancias obtenidas mediante difracción de neutrones (13), obteniéndose un valor mayor para el Nd que para el La. De esta manera, se demuestra que la compensación de carga de Cu proviene del Nd. Por último, a partir de la valencia formal del Cu hemos calculado la concentración de Cu(I) presente en cada compuesto, la tendencia mostrada es la misma que la obtenida con el área del pico A de la parte XANES lo que da una gran consistencia a esta hipótesis.

4. CONCLUSIONES

La concentración de Cu(I) ha sido detectada y evaluada mediante espectroscopía XANES en los compuestos $LaEuBaCuO_5$, $LaNdBaCuO_5$ y Nd_2BaCuO_5 , mientras que La_2BaCuO_5 sólo presenta Cu(II). Por otra parte la valencia formal del Cu ha sido calculada mediante la regla de la suma de valencias que sólo tiene en cuenta las distancias cristalográficas Cu-O. Los resultados indican

también que existe una proporción de Cu(I) en los compuestos anteriores. Se obtiene un excelente acuerdo entre los resultados obtenidos por los dos métodos.

El efecto más importante de la existencia de Cu(I) en el $\text{Nd}_2\text{BaCuO}_5$, es que explica porqué este compuesto no posee el orden ferromagnético a bajas temperaturas similar al observado en $\text{La}_2\text{BaCuO}_5$. La existencia de Cu(I), rompe periodicidad de la red cristalina de spines 1/2 con iones de spin nulo, lo que provoca la ruptura del orden a largo alcance. Los otros dos compuestos mixtos tienen situaciones electrónicas intermedias, y el comportamiento magnético también se encuentra entre los compuestos $\text{La}_2\text{BaCuO}_5$ y $\text{Nd}_2\text{BaCuO}_5$. ♦

BIBLIOGRAFIA

1. C. Michel y B. Raveau. «Les oxydes A_2BaCuO_5 (A=Y, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Yb)». *J. Solid State Chem.* **43**, 73 (1982).
2. S. Schiffler y H. Müller-Buschbaum. « $\text{BaNiYb}_2\text{O}_5$ -eine Verbindung, die nicht im $\text{BaNiLn}_2\text{O}_5$ -Typ Kristallisiert Mit einem Beitrag über $\text{BaCuSm}_2\text{O}_5$ ». *Z. Anorg. Allg. Chem.* **540-541**, 243 (1986).
3. A. Salinas, J. L. García Muñoz, J. Rodríguez-Carvajal, R. Sáez-Puche y J. L. Martínez. «Structural Characterization of R_2BaCuO_5 (R= Y, Lu, Tm, Er, Ho, Dy, Gd, Eu y Sm) Oxides by X-ray and Neutron Diffraction». *J. Solid State Chem.* **100**, 201 (1992).
4. H. Müller-Buschbaum y C. Lang, *J. Less Common Met.* **142**, L1 (1988).
5. A. Salinas y R. Sáez-Puche. «Structural Characterization and Magnetic Properties of LaRBaCuO_5 Oxides (R= Rare Earth)». *Solid State Ionics* **63-65**, 927 (1993).
6. A. de Andrés, S. Taboada, J. L. Martínez, A. Salinas, J. Hernández y R. Sáez-Puche. «Optical phonons in R_2BaMO_5 oxides with M=Co, Ni, Cu, and R=a rare earth». *Phys. Rev. B* **47**, 14898 (1993).
7. J.M. Tranquada, S.M. Heald, A.R. Moodenbaugh y Youwen Xu. «Mixed valency, hole concentration, and T_C in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ ». *Phys. Rev. B* **38**, 8893 (1988).
8. H. Tolentino, E. Dartyge, A. Fontaine, G. Tourillon, T. Gourieux, G. Krill, M. Maurer y M.F. Ravet, en *High Temperature Superconductors*, Ed. A. Bianconi and A. Marcelli, (Pergamon Press, Oxford 1989) (p. 245).
9. L. Barbey, N. Nguyen, V. Caignaert, F. Studer y B. Raveau. «Spin State and Variation of the Spin Orientation of Co(III) in the 112-Type Phase $\text{YBa}(\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x)_2\text{O}_5$ ». *J. Solid State Chem.* **112**, 148 (1994).
10. H. Tolentino, F. Baudelet, A. Fontaine, T. Gourieux, G. Krill, J.Y. Henry y J. Rossat-Mignod. «Sequence and symmetry of hole injection in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ ». *Physica C* **192**, 115 (1992).
11. I.D. Brown y D. Altermatt. «The automatic searching for chemical bonds in inorganic crystal structures». *Acta Crystallogr. Sect. B* **41**, 240 (1985). «Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the Inorganic Crystal Structure Database». *Acta Crystallogr. Sect. B* **41**, 244 (1985).
12. N.E. Brese y M. O'Keeffe. «Bond-Valence Parameters for Solids». *Acta Crystallogr. Sect. B* **47**, 192 (1985).
13. A. Salinas, Ph.D. Thesis. Caracterización estructural y comportamiento magnético de los óxidos R_2BaCuO_5 (R=Y, Lantánido) y $\text{Tm}_2\text{BaNiO}_5$. Universidad Complutense de Madrid (1993).
14. B. K. Teo. EXAFS. Basic Principles and Data Analysis. (Springer-Verlag, Berlin, 1986). D. C. Koningsberger y R. Prins. X-ray Absorption Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES. (Wiley, New York, 1988).