

# Índice General

<b>Resumen</b>	<b>1</b>
<b>Abstract</b>	<b>3</b>
<b>Introducción</b>	<b>5</b>
<b>1 Antecedentes y motivaciones para el estudio de los sistemas Nd-Ce-Cu-O y Hg-Ba-Cu-O</b>	<b>9</b>
1.1 Sistema Nd-Ce-Ch-0 . . . . .	9
1.1.1 Características principales . . . . .	9
1.1.2 Resultados previos . . . . .	13
1.2 Sistema Hg-Ba-Ch-0 . . . . .	19
1.2.1 Estructura cristalina . . . . .	<b>19</b>
1.2.2 Síntesis . . . . .	22
1.2.3 No-estequiometría de oxígeno . . . . .	26
<b>Parte I: Compuesto <math>\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Cu}_{1\pm\delta}\text{O}_y</math></b>	<b>32</b>
<b>2 Influencia de la no-estequiometría de Cu en las propiedades del compuesto <math>\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Cu}_{1\pm\delta}\text{O}_y</math></b>	<b>33</b>
2.1 Métodos de síntesis . . . . .	<b>33</b>
2.1.1 Control del contenido de Cu en las muestras preparadas por LM y DN	<b>34</b>
2.2 Contenido de Cu y superconductividad . . . . .	<b>36</b>
2.3 Influencia del contenido de Cu en el proceso de sinterización de muestras DN .	<b>40</b>
2.3.1 Datos experimentales y caracterización de las muestras . . . . .	<b>40</b>
2.3.2 Resultados obtenidos . . . . .	<b>41</b>
2.3.3 Análisis de los resultados . . . . .	<b>44</b>
2.4 No-estequiometría de Cu a altas temperaturas . . . . .	<b>46</b>
2.4.1 Magnetization d.c., SEM y análisis de RX en muestras DN . . . . .	<b>47</b>
2.4.2 Magnetization d.c., SEM y análisis de RX en muestras LM . . . . .	<b>50</b>
2.4.3 Comparación de los efectos del tratamiento térmico en muestras LM y D N . . . . .	<b>54</b>
2.4.4 Modificación del diagrama de fases binario $(\text{Nd}, \text{Ce})_2\text{O}_3 - \text{CuO}$ . . . . .	<b>55</b>

<b>Influencia de la no-estequiometría de oxígeno en las propiedades del compuesto <math>\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Cu}_{1\pm\delta}\text{O}_y</math></b>	<b>61</b>
3.1 Mediciones termogravimétricas . . . . .	62
3.1.1 Muestras con exceso de Cu . . . . .	62
3.1.2 Muestras deficientes en Cu . . . . .	64
3.2 Magnetización d.c. de muestras con contenido de oxígeno controlado . . . . .	64
3.3 Mediciones de resistividad en alta temperatura y $p(\text{O}_2)$ controlada . . . . .	70
3.4 Espectroscopía Raman y XRD en muestras con contenido de oxígeno controlado	74
3.4.1 Difracción de rayos-X . . . . .	75
3.4.2 Espectroscopía Raman . . . . .	76
<b>Conclusiones para el compuesto <math>\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Cu}_{1\pm\delta}\text{O}_y</math></b>	<b>79</b>
<b>Parte II: Compuesto <math>(\text{Hg}, \text{Re})\text{Ba}_2\text{CuO}_{4+\delta}</math></b>	<b>82</b>
<b>Métodos de síntesis y dopaje con Re de superconductores basados en Hg</b>	<b>83</b>
5.1 Métodos de síntesis . . . . .	83
5.1.1 Método de síntesis A . . . . .	84
5.1.2 Método de síntesis B . . . . .	84
5.1.3 Optimización de la incorporación de Re . . . . .	85
5.2 Caracterización de las muestras obtenidas por el Método A . . . . .	86
5.2.1 Difracción de RX . . . . .	86
5.2.2 SEM y microanálisis . . . . .	86
5.2.3 Magnetización d.c. . . . .	88
5.3 Caracterización de las muestras obtenidas por el Método B . . . . .	88
5.3.1 Difracción de RX . . . . .	88
5.3.2 SEM y microanálisis . . . . .	88
5.3.3 Magnetización d.c. . . . .	93
5.4 Síntesis y caracterización de Hg-1223 . . . . .	93
<b>Efectos del contenido de Re y oxígeno en las propiedades superconductoras del compuesto <math>(\text{Hg}, \text{Re})\text{Ba}_2\text{CuO}_{4+\delta}</math></b>	<b>97</b>
6.1 Caracterización de las muestras . . . . .	97
6.2 Medición del contenido de oxígeno por NPD . . . . .	99
6.3 Mediciones termogravimétricas . . . . .	99
6.3.1 Determinación de la no-estequiometría de oxígeno en función del contenido de Re. . . . .	<b>100</b>
6.3.2 Estabilidad termodinámica . . . . .	<b>101</b>
6.3.3 Propiedades molares parciales $\Delta\bar{H}_{\text{O}_2}$ y $\Delta\bar{S}_{\text{O}_2}$ . . . . .	103
6.4 Variación de los parámetros estructurales con el contenido de Re . . . . .	104
6.5 Dependencia de la $T_c$ con el contenido de oxígeno y Re . . . . .	105

6.5.1	Efecto del contenido de Re . . . . .	106
6.5.2	Efecto del contenido de oxígeno . . . . .	108
6.6	Mediciones de $\mu$ SR . . . . .	111
<b>7</b>	<b>Conclusiones para el compuesto (Hg, Re)Ba<sub>2</sub>CuO<sub>4+δ</sub></b>	<b>115</b>
<b>8</b>	<b>Conclusiones Generales</b>	<b>117</b>
	<b>Apéndices</b>	<b>120</b>
<b>A</b>	<b>Técnicas experimentales</b>	<b>121</b>
A.1	Termogravimetría . . . . .	121
A.2	Resistividad . . . . .	123
A.3	SEM . . . . .	124
A.4	Microanálisis en el SEM: EDS y WDS . . . . .	125
A.4.1	Análisis dispersivo en energía - EDS . . . . .	126
A.4.2	Análisis dispersivo en longitud de onda - WDS . . . . .	127
A.4.3	Análisis cuantitativo y método ZAF . . . . .	127
A.5	Magnetización d.c. -SQUID . . . . .	129
A.6	Difracción de rayos-X y neutrones . . . . .	129
A.6.1	Difracción de rayos-X . . . . .	<b>129</b>
A.6.2	Difracción de neutrones . . . . .	130
A.6.3	El método Rietveld . . . . .	130
<b>B</b>	<b>Determinación del contenido de oxígeno por Iodometría</b>	<b>133</b>
<b>C</b>	<b>Métodos de síntesis utilizados para el sistema Nd-Ce-Cu-O</b>	<b>135</b>
C.1	Preparación y caracterización de muestras . . . . .	135
C.2	Resultados . . . . .	136
C.2.1	Difracción de rayos-X . . . . .	136
C.2.2	Microanálisis elemental . . . . .	1 3 9
C.2.3	Magnetización d.c. en muestras Nd <sub>1.85</sub> Ce <sub>0.15</sub> Cu <sub>1.02</sub> O <sub>y</sub> (con exceso de Cu)	<b>140</b>
C.2.4	Magnetización d.c., SEM y ATD en muestras Nd <sub>1.85</sub> Ce <sub>0.15</sub> Cu <sub>1.00</sub> O <sub>y</sub> . . .	<b>141</b>
C.3	Conclusiones . . . . .	145
<b>D</b>	<b>Notación de Kröger-Vink y conductividad en óxidos no-estequiométricos</b>	<b>147</b>
<b>E</b>	<b>Método BVS</b>	<b>150</b>
<b>F</b>	<b>Publicaciones relacionadas con esta tesis</b>	<b>153</b>
	<b>Referencias</b>	<b>155</b>
	<b>Agradecimientos</b>	<b>165</b>