

## Reducción con n-Butil-Litio de $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

A.VÁREZ\*, F. GARCÍA-ALVARADO\*\*, R. SÁEZ-PUCHE\*\*\*, E. MORÁN\*\*\* Y M. A. ALARIO -FRANCO\*\*\*

\* Departamento de Ingeniería. Escuela Politécnica Superior. Universidad Carlos III de Madrid. 28911 Leganés. Spain

\*\* Facultad de Ciencias Experimentales y Técnicas. Universidad San Pablo-CEU. Apd. Correos 67. Urb. Montepríncipe. 28660 Boadilla del Monte. Madrid.

\*\*\* Departamento de Química Inorgánica. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Complutense, 28040- Madrid.

El estudio magnético del compuesto  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , con estructura tipo «123» pero carente de propiedades superconductoras, ha permitido establecer que el estado de oxidación del praseodimio es únicamente +3, descartando la posibilidad de un estado de valencia mixto para este elemento.

La reducción del óxido  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  mediante reacción, bien con n-butil-litio, bien con litio metálico por vía electroquímica, produce la descomposición del material en lugar de la intercalación, obteniendo como producto de descomposición la fase tipo «124» como lo muestra los experimentos de difracción de rayos X. El muy bajo grado de reversibilidad contrasta con el resultado observado para el compuesto isoestructural de ytrio. La diferencia de comportamiento puede ser explicada teniendo en cuenta la diferencia estructural entre ambos compuestos como consecuencia de la diferente distribución de los oxígenos en el plano basal de la estructura.

*Palabras clave: Inserción electroquímica de litio, superconductor, reacción de reducción.*

### $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ reduction with n-butyl-lithium

Magnetic susceptibility measurements have been used to establish that the magnetic moment of the non-superconducting  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  compound is +3 so that the coexistence of  $\text{Pr}^{3+}$  and  $\text{Pr}^{4+}$  is rejected. The reduction of  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  by means of chemical and electrochemical lithium insertion has also been study. X-Ray diffraction experiments show the presence of the so called «124» phase. The reversibility of the reaction is smaller than for the related  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  compound. This behaviour is explained taking into account the different arrangement of oxygens in the basal plane of the structure.

*Key words: Electrochemical lithium insertion, superconductor, reduction reaction.*

## 1. INTRODUCCION

Poco después del descubrimiento de la familia de compuestos de composición  $\text{TRBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (con TR= tierra rara), se supo que cuando TR era praseodimio no aparecía transición superconductor por encima de 4,2 K. La estructura de este compuesto (1) se diferencia del resto de los miembros de la familia en la simetría, que es tetragonal debido a que en el plano basal de la estructura - el que contiene los cobres de las cadenas- los oxígenos presentan una ocupación del 50% en las posiciones (0, 0.5,0) y (0.5,0,0) (véase figura 1). Aunque inicialmente se ligaba la ausencia de superconductividad con la falta de ortorrombicidad de la estructura, actualmente este hecho queda descartado, ya que existen otros superconductores que a pesar de presentar simetría tetragonal son superconductores (2,3,4,5). Por otro lado, desde el descubrimiento de este material ha existido una gran controversia en cuanto al estado de oxidación que adopta el praseodimio; algunos autores (1,5,6) apuntaban a un estado de oxidación mixto (+3,+4) basándose en que el momento magnético obtenido a partir de las medidas magnéticas era intermedio entre los esperados para los iones libres de  $\text{Pr}^{+3}$  y  $\text{Pr}^{+4}$ , otros (7,8,9) a partir de estudios espectroscópicos, revelaron la presencia de sólo  $\text{Pr}^{3+}$ .

Siguiendo nuestros trabajos anteriores basados en la reducción de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  con n-BuLi, donde se obtuvieron nuevas fases pertenecientes a la familia  $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_{6+n}\text{O}_{14+n}$  (10,11), así como conductores iónicos de litio (12) hemos abordado, también el estudio del compuesto de praseodimio.

El objetivo de este trabajo fue establecer algún paralelismo con el compuesto de ytrio, así como estudiar los posibles cambios que la reacción de reducción pudiera ocasionar en las propiedades magnéticas.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

La muestra  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  se preparó por el método cerámico tradicional a partir de  $\text{CuO}$ ,  $\text{BaCO}_3$  y  $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$  -este último se obtuvo por reacción en estado sólido entre el  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  y  $\text{CuO}$  (13)-. La temperatura de síntesis fue de 950 °C en atmósfera de aire. Posteriormente se trató a 500 °C durante 6 horas en atmósfera de oxígeno y se enfrió lentamente en el horno hasta temperatura ambiente sin cortar el flujo de gas.

La reacción de  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  con n-BuLi se realizó tal como se especifica en la referencia 14, obteniéndose materiales de compo-

sición nominal « $\text{Li}_x\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ » con valores de  $x$  comprendidos entre 0 y 0.26. El contenido en litio fue evaluado mediante una valoración yodométrica que consistió en hacer reaccionar a la muestra litiada con una disolución de yodo en acetonitrilo y posteriormente se valora el yodo reaccionado con una disolución normalizada de tiosulfato sódico.

La reacción por vía electroquímica se llevó a cabo en una célula tipo Swagelok (15) utilizando un galvanostato múltiple tipo MacPile.

Los experimentos de difracción de rayos-X de polvo se realizaron en un difractor automático Siemens D-5000 con radiación de  $\text{Cu}$  ( $K_\alpha$ ) que se hace pasar por un monocromador de grafito para eliminar la radiación  $K_\beta$ . El estudio estructural de las muestras ha sido realizado mediante la evaluación del perfil de los difractogramas mediante el método de Rietveld (16) usando el programa FULLPROF (17).

Las medidas de susceptibilidad magnética, fueron realizadas en una magnetómetro SQUID (Superconducting Quantum Interferometer Device) en el intervalo de temperatura 4-300 K. La realización del experimento se llevó a cabo de la siguiente manera: se enfrió la muestra hasta 4.2 K en ausencia de campo, posteriormente se lleva a cabo la medida de la susceptibilidad bajo un campo magnético de 30 gauss, entre dicha temperatura y 300 K.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSION

En la figura 2 se muestra el contenido en litio,  $x$ , obtenido a partir de la valoración yodométrica, para el caso de la muestra « $\text{Li}_x\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ »; estos resultados se comparan con los obtenidos para el compuesto isoestructural de ytrio. Se observa como la reacción de  $n\text{-BuLi}$  no es lineal con el tiempo alcanzándose, para el mismo tiempo, valores más bajos de  $x$  para el caso del praseodimio. Esto puede indicar que el proceso de reducción en el caso del praseodimio está menos favorecido que en el caso del ytrio.

#### Estudio estructural

En las figuras 3-a, 3-b y 3-c, se presentan los patrones de difracción de rayos-X para las muestras con diferente relación  $\text{Li}/\text{Pr}$ . Se puede observar dos comportamientos diferentes en función de la cantidad de  $n\text{-BuLi}$  reaccionado. Para razones  $\text{Li}/\text{Pr} < 0.26$ , los patrones de difracción de rayos-X prácticamente no varían respecto del material sin reaccionar y los parámetros de celda, al permanecer prácticamente constante (Tabla I), indican que no se ha producido modificación de la estructura media. Sin embargo, para valores  $\text{Li}/\text{Pr} > 0.26$ , se puede apreciar un aumento en el fondo del difractograma, así como un ensanchamiento de los máximos de difracción. Esto puede ser debido a una pérdida de la cristalinidad del material, una disminución del tamaño de grano o ambas cosas, siendo la razón de ello el haber estado sometido el material a una agitación continua en el proceso de síntesis. Por otro lado, se observa un ligero aumento en el volumen de la celda unidad (Tabla-I) así como la presencia de una reflexión a bajos ángulos que, corresponde a un espaciado de  $d \approx 13.1 \text{ \AA}$ . Siguiendo nuestro trabajo sobre la reducción con litio de la fase  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (10,12,14), la presencia de este máximo podría ser atribuido la formación de la fase tipo «124». Sin embargo, esta fase no ha sido preparada hasta la fecha, aunque si se han preparado y caracterizado fases dentro de la solución sólida  $\text{Pr}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  con  $0 \leq x \leq 0.8$  (18). Por otro lado, se ha demostrado por microscopía electrónica de transmisión y microscopía electrónica de alta resolución (19) la presencia de la fase tipo

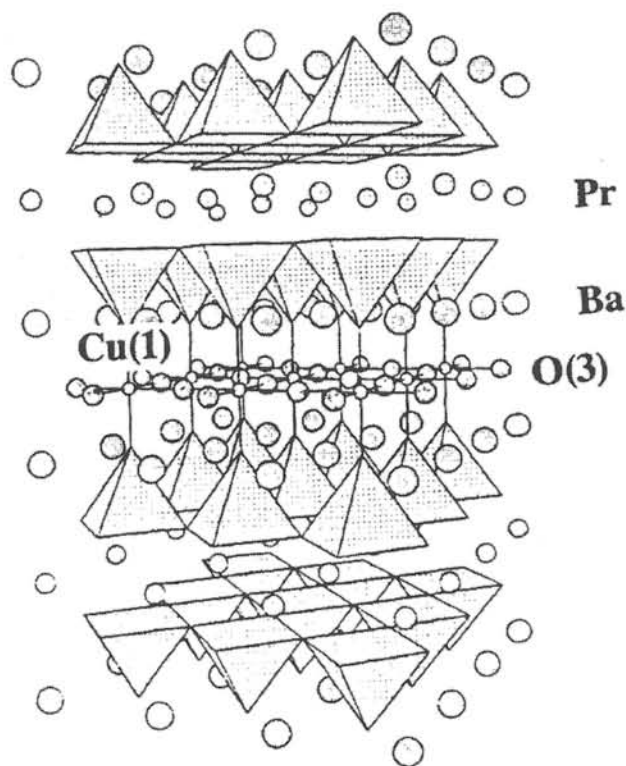


Fig. 1: Representación esquemática de la estructura  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . Los oxígenos en posiciones O(3) presentan una ocupación del 50%.

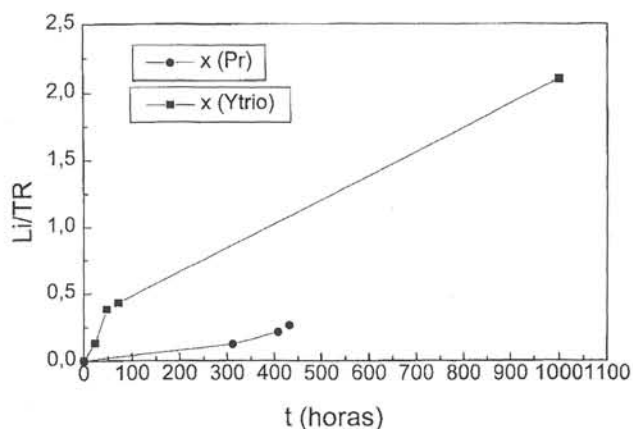


Fig. 2: Contenido en litio en función del tiempo de reacción obtenido por extracción de litio con una disolución de yodo en acetonitrilo para muestras de ytrio(■) y de praseodimio(●).

$\text{PrBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_z$  intercrecida en una matriz tipo «123» de forma análoga al caso del ytrio. No obstante en el caso del praseodimio se observan maclas a nivel estructural, probablemente debido a la tetragonalidad de la estructura de partida, «123», que permite que la inserción de planos de  $\text{CuO}$  se produzca indistintamente de forma paralela a los ejes  $a$  o  $b$ , que en este caso, son equivalentes.

Respecto a las muestras deslitiadas, es decir aquellas que se hizo reaccionar con la disolución de yodo, los diagramas de difracción de rayos-X resultaron ser similares a los de la muestra con litio. Ello indica que la reacción con  $n\text{-BuLi}$  no es reversible desde el punto de vista estructural, ya que las modificaciones estructurales provocadas por dicho agente reductor permanecen.

La irreversibilidad de la reacción de reducción es, no obstante, puesta de manifiesto de una forma más clara mediante el resultado presentado en la figura 4. La variación del voltaje de una célula

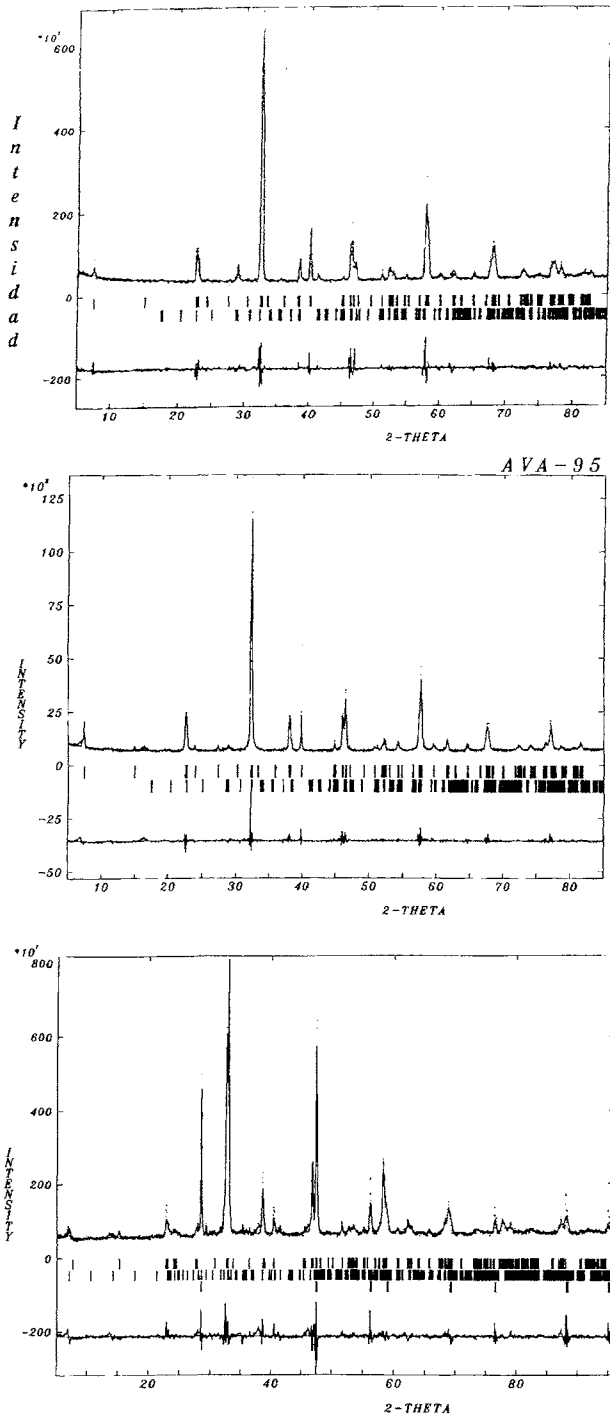


Fig. 3: Diagrama de difracción de rayos-X correspondiente a muestras con diferente relación Li/Pr: (a) Li/Pr= 0; (b) Li/Pr = 0.21 y (c) Li/Pr = 0.26 (en éste se han indicado también las señales correspondientes al Si que se usó como patrón interno).

la electroquímica con configuración Li/electrólito líquido/PrBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> muestra cómo, incluso para grados de inserción (x en Li<sub>x</sub>PrBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>) muy bajos, el litio insertado no puede ser totalmente extraído. Solo una pequeña cantidad, despreciable en cualquier caso (0.01 Li) parece poder ser extraída reversiblemente. El desplazamiento progresivo hacia la derecha de los ciclos inserción-desinserción indica que ya a potenciales tan altos como 2.3 V el material comienza a sufrir una reacción de reducción irreversible. El fenómeno parece en realidad una réplica de lo observado

TABLA I: PARAMETROS RETICULARES DE LAS DIFERENTES MUESTRAS LITIADAS Y DESLITIADAS OBTENIDOS MEDIANTE EL AJUSTE DEL PERFIL DE LOS DIAGRAMAS DE DIFRACCION

Li/Pr	Muestras litiadas			Muestras deslitiadas		
	a=b (Å)	c (Å)	V (Å <sup>3</sup> )	a=b (Å)	c (Å)	V (Å <sup>3</sup> )
0	3.9076(3)	11.8335(9)	180.69(4)	-----	-----	-----
0.12	3.9090(3)	11.833(1)	180.81(4)	3.9089(2)	11.8366(6)	180.86(3)
0.21	3.9061(2)	11.8334(9)	180.55(3)	3.9107(1)	11.8386(5)	181.05(2)
0.26*	3.9049(2)	12.006(6)	183.1(1)	3.9182(7)	11.698(3)	179.7(1)

(\*) Ajuste correspondiente a la fase "123".

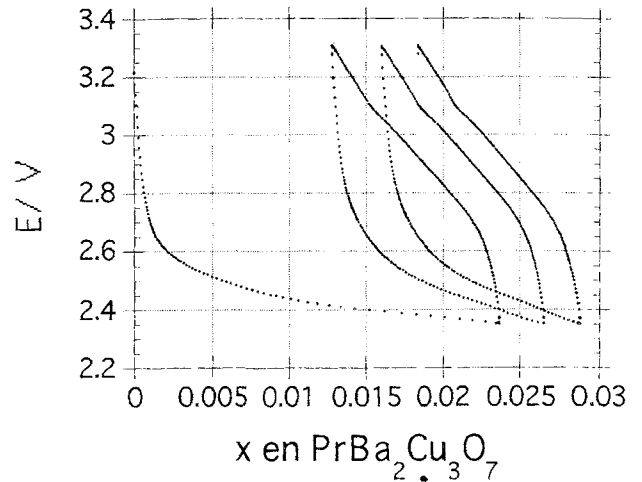


Fig. 4: Variación del voltaje frente a la composición de varios ciclos carga-descarga, mostrando la no reversibilidad del proceso.

durante la reducción del superconductor de ytrio, YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, con litio si bien para este último se observó un rango más amplio de reversibilidad (0.035 Li/fórmula) (20) mientras que la reducción irreversible comienza a potenciales más bajos (1.5 V aproximadamente).

La diferencia en el comportamiento electroquímico en lo que se refiere a cantidad de litio reversiblemente intercalado puede ser explicada de una forma cualitativa si se tiene en cuenta la diferencia estructural existente entre el compuesto de ytrio y el de praseodimio (1). En el primero, los oxígenos están entre dos átomos de cobre de las cadenas a lo largo del eje b de la estructura, es decir, en las posiciones (0,0.5,0) y equivalentes, lo que origina un compuesto de simetría ortorrómbica, mientras que en el caso del praseodimio, los oxígenos se sitúan también entre los átomos de cobre de las cadenas, pero ahora lo hacen tanto a lo largo del eje b como del a, es decir, ocupan las posiciones (0,0.5,0) y (0.5,0,0) y equivalentes con un factor de ocupación del 50%, lo que origina un compuesto de simetría tetragonal. Esto hace que el camino de difusión óptimo calculado para el compuesto de ytrio -en el tunel que corre paralelo a lo largo del eje b constituido por la conexión de las posiciones vacantes (0.5,0,0) (21)-, se encuentre ahora bloqueado debido a la ocupación parcial de los oxígenos en dicho camino.

**Estudio de las propiedades magnéticas**

En la figura 5-a se presenta la variación de la susceptibilidad magnética con la temperatura de una muestra de Ba<sub>2</sub>PrCu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> y de la misma después de haber reaccionado con n-BuLi. Se observa

que ambas siguen una ley de Curie-Weiss, que tiene en cuenta las interacciones magnéticas, del tipo

$$\chi = \frac{C}{(T+\theta)} + \chi_0 \quad \text{[II]}$$

donde  $\chi_0$  es el término paramagnético independiente de la temperatura,  $\theta$  es la constante de Weiss y  $C$  es la constante de Curie, que está relacionada con el momento magnético efectivo,  $\mu_{\text{eff}}$  mediante la ecuación,

$$C = \frac{N_A (\mu_{\text{eff}})^2}{3K_B} \quad \text{[III]}$$

$N_A$  es el número de Avogadro y  $K_B$  es la constante de Boltzmann.

Por un ajuste de los datos experimentales a la ecuación I en el intervalo de temperatura  $15 \leq T \leq 300$  K, hemos obtenido los valores de  $C$ ,  $\theta$  y  $\chi_0$  que se muestran en la tabla II.

Se puede observar cómo el momento magnético de la muestra sin litiar resulta ser intermedio entre los momentos magnéticos del  $\text{Pr}^{3+}$  ( $3.58\mu_B$ ) y  $\text{Pr}^{4+}$  ( $2.54\mu_B$ ) considerando a éstos como iones libres. Este valor es bastante similar al encontrado por otros autores (1, 22, 23) y, es el argumento más consistente a favor de la idea de considerar que el praseodimio en estos materiales presente estado de oxidación mixto. Sin embargo, dicho valor de momento magnético ha sido explicado teniendo en cuenta el efecto que el campo del cristal ejerce sobre el estado fundamental del praseodimio en estado de oxidación III, como ha sido descrito en la bibliografía por Sodelhorn *et al* (22).

Estos autores han determinado los niveles de energía del estado fundamental mediante difusión inelástica de neutrones, al no poder usar espectroscopía de absorción puesto que se trata de una muestra no transparente. Dichos niveles presentan un comportamiento inusitado en relación con el resto de los miembros de la familia  $\text{TRBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , ya que, como se aprecia en la figura 6, los tres primeros presentan una energía muy pequeña respecto a la del cuarto. Como el momento magnético va a ser debido a la población de estos niveles según la estadística de Maxwell-Boltzmann, se reduce de forma drástica. No en vano, si realizamos un ajuste de los datos experimentales a la ley Curie-Weiss en intervalos de temperatura pequeños, obtenemos valores de momento cada vez mayores. Si el experimento se hiciera a alta temperatura, estos valores se acercarían cada vez más al momento magnético teórico del  $\text{Pr}^{3+}$ .

Por otro lado, de la figura 5-b, se puede deducir cómo, a muy bajas temperaturas, el valor del inverso de la susceptibilidad tiende a saturarse, es decir permanece constante. Este hecho puede ser interpretado como debido a la existencia de  $\text{Pr}^{3+}$  ( $4f^2$ ), cuyo estado fundamental ( $^3H_4$ ) en presencia del campo del cristal origina un estado fundamental singlete. La existencia de  $\text{Pr}^{4+}$  ( $4f^1$ ,  $^2F_{5/2}$ ) con estado fundamental al menos doblemente degenerado (Teorema de Kramer (24)) no podría explicar la existencia de una región independiente de la temperatura en la variación de la susceptibilidad magnética.

Parece pues evidente que el ión praseodimio en el material  $\text{Ba}_2\text{PrCu}_3\text{O}_7$  presenta únicamente estado de oxidación III, como había sido sugerido anteriormente por otros autores (22, 4,8,9).

El valor de la susceptibilidad paramagnética independiente de la temperatura,  $\chi_0$ , es ligeramente inferior al encontrado por Soderholm (22) ( $2,18 \times 10^{-3} \text{emu/mol}$ ). Esta diferencia podría ser debida, al igual que ocurre en el  $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_7$  (25) al diferente contenido en oxígeno. Sin embargo, López-Morales y colaboradores (26), han estudiado la variación de la susceptibilidad indepen-

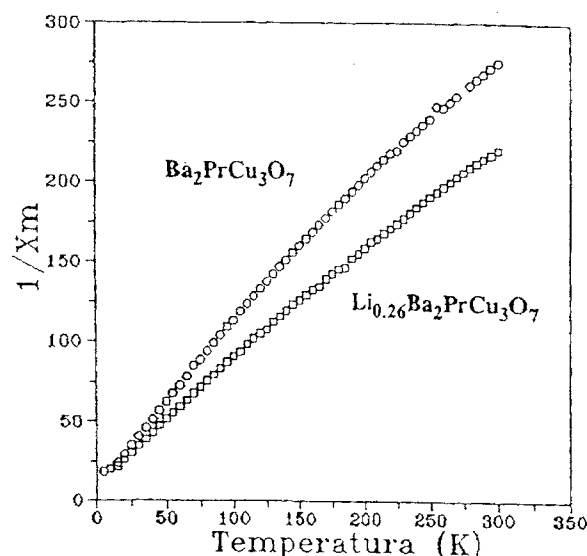
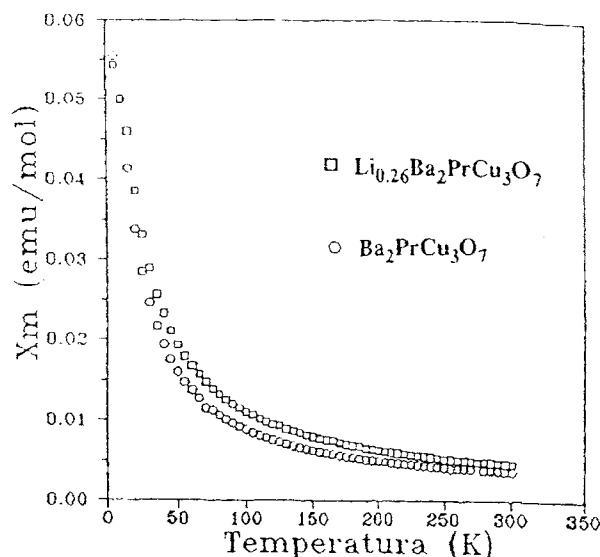


Fig. 5: Variación de la susceptibilidad magnética con la temperatura de la muestra  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  y « $\text{Li}_{0.26}\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ».

TABLA II: PARAMETROS MAGNETICOS OBTENIDOS PARA EL COMPUESTO  $\text{Ba}_2\text{PrCu}_3\text{O}_7$  Y LA CORRESPONDIENTE FASE LITIADA

Materia!	C (emu mol <sup>-1</sup> )	θ (K)	χ <sub>0</sub> (emu mol)	μ <sub>eff</sub> (MB)
$\text{Ba}_2\text{PrCu}_3\text{O}_7$	0.92	-8.21	$4.7 \times 10^{-4}$	2.71
$\text{Li}_{0.26}\text{Ba}_2\text{PrCu}_3\text{O}_7$	1.09	-9.15	$1.06 \times 10^{-3}$	2.95

diente de la temperatura en muestras con diferente contenido en oxígeno, que supuestamente presentaban una variación de los parámetros reticulares similar al compuesto de ytrio, y observaron que prácticamente no cambiaba. No obstante, el valor de la susceptibilidad independiente de la temperatura calculada, teniendo en cuenta sólo las contribuciones del praseodimio, es, normalmente, superior, lo que podría ser debido a las a las contribuciones residuales de las interacciones antiferromagnéticas de los cobres.

En el caso de la muestra litiada, la variación de la susceptibilidad con la temperatura es similar a la de la muestra sin litiar, de

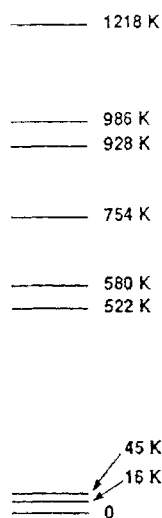


Fig. 6: Niveles de energía del campo del cristal para el  $\text{Pr}^{3+}$  ( $4f^2$ ) determinados a partir de experimentos de difusión inelástica de neutrones. (Tomada de ref. 27).

tal forma que presenta un momento magnético ligeramente superior al de la sin litio. A bajas temperaturas se observa la saturación del momento como consecuencia de la población del singlete de menor energía, indicativo por tanto de la existencia también de  $\text{Pr}^{3+}$ . Si tenemos en cuenta que en los procesos de inserción de cationes la estructura «anfitrión» capta electrones, deben ser los iones cobre,  $\text{Cu}^{3+}$  o  $\text{Cu}^{2+}$ , los que se reducen como consecuencia del proceso de reducción con n-BuLi. Esto puede provocar una parcial frustración del orden antiferromagnético existente entre los iones  $\text{Cu}^{2+}$ , lo que llevaría consigo el aumento en el valor del momento magnético.

Con objeto de tratar de forma cualitativa este efecto, hemos restado a los valores de la susceptibilidad de la muestra litiada los de la muestra

sin litio. De esta forma, si consideramos que la contribución al momento del praseodimio se mantiene constante en ambas muestras ya que el proceso de reducción no parece afectarle, podremos obtener la cantidad de cobre que se ha desacoplado antiferromagnéticamente como consecuencia de introducir un mol de electrones por mol de litio.

En la figura 7 se muestra el inverso del valor de la susceptibili-

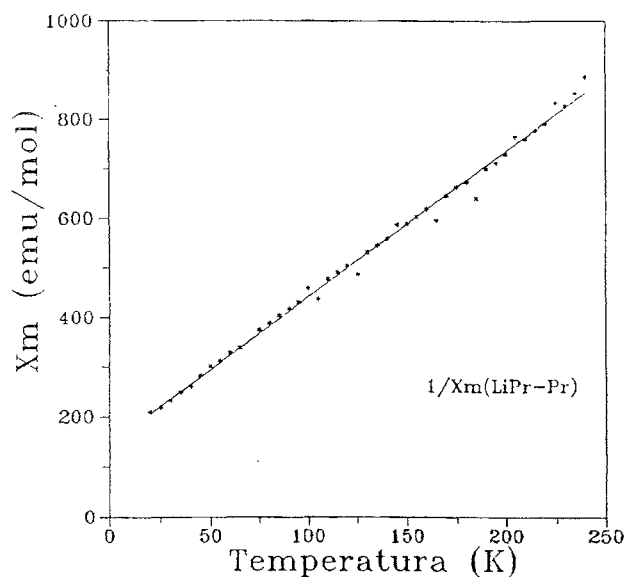


Fig. 7: Variación del inverso de la diferencia de susceptibilidades de la muestra litiada y sin litio con la temperatura.

dad magnética recalculada. Se puede observar que muestra un comportamiento de Langevin y puede ser ajustado a una ley de Curie-Weiss entre 20 y 250 K aproximadamente. El valor del momento magnético obtenido a partir de la pendiente resultó ser de  $1.64 \mu_B$ , valor muy próximo al momento magnético efectivo de

un ión  $\text{Cu}^{2+}$  ( $d^9$ ) considerado como ión libre ( $1.73 \mu_B$ ). Ello implicaría, suponiendo que todos los cobres están ordenados antiferromagnéticamente, que ha desacoplado prácticamente un spín por mol de compuesto. Sin embargo, la cantidad de litio extraído en esta muestra,  $\text{Li}/\text{Pr}=0.26$ , a partir de la disolución de yodo, como se ha comentado anteriormente, es siempre menor que el que realmente ha reaccionado con el material, por lo que es difícil relacionar la cantidad de litio que ha reaccionado con el número de spines que se han desacoplado. Por otro lado, hay que tener en cuenta que la formación de la fase  $\text{Ba}_2\text{PrCu}_4\text{O}_8$  durante el transcurso de la reacción enmascara, posteriormente los datos que pudieran extraerse del comportamiento magnético.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la financiación del trabajo a la CICYT (Proyecto Mat 92/0374) así como la realización de las medidas magnéticas a la Dra. C. Torron del Laboratorio de Física de Materiales, Universidad Santiago de Compostela. ♦

## BIBLIOGRAFIA

- 1.E. Morán, U. Amador, M. Barahona, M.A. Alario-Franco, A. Vegas and J. Rodríguez-Carvajal, *Solid Stat. Comm.* **67**(4), 369, (1988).
- 2.Z. Sheng and A. Hermann, *Nature*, **332**, 55, (1988)
- 3.R. Beyers and M. Shaw, *Solid State Phys.*, **42**, 135, (1989).
- 4.Y. Tokura, J.B. Torrance, T.C. Huang and A.I. Nazzari, *Phys. Rev. B*, **37**, 1988, (1988).
- 5.B. Okai, M. Kosuge, H. Nozaki, K. Takahashi and M. Ohta, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L41, (1988).
- 6.Y. Dalichaouch, M.S. Torikachvili, E.A. Eary, B.W. Lee, C.L. Seaman, K.N. Yang, H. Zhou and M.B. Maple, *Solid Stat. Comm.* **65**, 1001, (1988)
- 7.J.S. Kang, J.W. Allen, Z.X. Shen, W.P. Ellis, J.J. Yeh, B.W. Lee, M.B. Maple, W.E. Spicer and I. Lindau, *J. Less Common Metals*, **148**, 121, (1989).
- 8.E.E. Alp, L. Soderholm, G. K. Shenoy, D.G. Hinks, B.W. Veal and P.A. Montano, *Physica B*, **150**, 74, (1988).
- 9.H.B. Radousky, K.F. McCarty, J.L. Peng and R.N. Shelton, *Phys. Rev. B*, **39**, 12383, (1989).
- 10.M.A. Señaris-Rodríguez, C.J.D. Hetherington, A. Várez, E. Morán and M.A. Alario-Franco, *J. of Solid Stat. Chem.*, **95**, 388, (1991).
- 11.M.A. Señaris-Rodríguez, A.M. Chippindale, A. Várez, E. Morán and M.A. Alario-Franco, *Physica C*, **172**, 477, (1991).
- 12.A. Várez, E. Morán, M.A. Alario-Franco, J. Santamaría, G. González-Díaz and F. Sánchez-Quesada, *Solid Stat. Commun.* **76**, 917, (1990).
- 13.R. Saez-Puche M. Norton, T.R. White and W.S. Glaunsinger, *J. Solid Stat. Chem.*, **50**, 281, (1983).
- 14.M. Alario-Franco, E. Morán, A. Várez, J. Santamaría and F. Sánchez-Quesada, *Solid Stat. Ionics*, **44**, 73, (1990).
- 15.J.M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 2089, (1985).
- 16.(35) H.M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.*, **2**, 65, (1969).
- 17.J. Rodríguez-Carvajal, «FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis», Abstract of the Satellite Meeting of the XV<sup>th</sup> Congress of the International Union of Crystallography., p 127, Toulouse, Francia (1990).
- 18.(32) P. Berastegui, L.-G. Johansson, M. Käll and L. Börjesson, *Physica C*, **204**, 147, (1992).
- 19.A. Várez, E. Morán and M.A. Alario-Franco, *J. Solid Stat. Chem.*, **111**, 89, (1994).
- 20.A. Várez, F. García-Alvarado, E. Morán, M. Alario-Franco and J.M. Pingarrón, *Physica C*, **235-240**, 387, (1994).
- 21.U.J. Amador, A. Várez, E. Morán and M.A. Alario-Franco, *Solid Stat. Ionics*, **63-65**, 518, (1993).
- 22.L. Soderholm, C.K. Loong, G.L. Goodman and B.D. Dabrowski, *Phys. Rev. B*, **43**, 7923, (1991).
- 23.A. Matsuda, K. Kinoshita, T. Ishii, H. Shibata, T. Watanabe and T. Yamada, *Phys. Rev. B*, **38**, 2910, (1988)
- 24.A.H. Morrish, «The Physical Principles of Magnetism». Ed. John Wiley & Sons, Inc. 1965.
- 25.D.C. Johnston, S.K. Sinha, A.J. Jacobson and J.M. Newsam, *Physica C*, **153-155**, 572, (1988).
- 26.M.E. López-Morales, D. Ríos-Jara, J. Tagüeña, R. Escudero, S. La Placa, A. Bezingue, V.Y. Lee, E.M. Engler and P.M. Grant, *Phys. Rev. B*, **41**, 6655, (1990)
- 27.H.B. Radousky, *J. Mater. Res.*, **7**(7), 1917, (1992).