

UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

**Estudio estructural y magnético de Perovskitas
de óxidos mixtos de cobalto y rutenio**

Autor: Lozano Gorrín, Antonio Diego

**Directores: Pedro Núñez Coello
y Cristina González Silgo**

Departamento de Química Inorgánica



**UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA**

**ESTUDIO ESTRUCTURAL Y MAGNÉTICO DE
PEROVSKITAS DE ÓXIDOS MIXTOS DE COBALTO Y
RUTENIO**

Memoria para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas

**Antonio Diego Lozano Gorrín
Septiembre, 2003**



Departamento de Química Inorgánica;
Universidad de La Laguna;
E-38206 La Laguna, Tenerife, España.
Teléfono: +34 922 318501; Fax: + 34 922 318461;
e-mail: pnunez@ull.es

D. PEDRO NÚÑEZ COELLO, PROFESOR TITULAR DE UNIVERSIDAD DEL DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGANICA Y D^a. CRISTINA GONZÁLEZ SILGO, PROFESORA TITULAR DE UNIVERSIDAD DEL DEPARTAMENTO DE FÍSICA FUNDAMENTAL II, AMBOS DE LA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

CERTIFICAN: Que la presente memoria experimental titulada: "**Estudio Estructural y Magnético de Perovskitas de Óxidos Mixtos de Cobalto y Rutenio**", elaborada por el licenciado D. Antonio Diego Lozano Gorrín, ha sido realizada bajo su dirección conjunta, en el Departamento de Química Inorgánica, y hallándose concluida, autorizan su presentación para ser juzgada por el Tribunal correspondiente.

Para que conste y surta los efectos oportunos, firman el presente certificado en La Laguna a quince de junio de dos mil tres.

Esta Tesis doctoral ha sido realizada dentro de los proyectos de investigación titulados "Materiales avanzados basados en óxidos y nitruros: Aplicación a pilas de combustible". (Ref 1FD97-1422-MAT) y "Materiales para electrolitos y electrodos de pilas de combustible de óxidos sólidos". (ref. MAT2001-3334), financiados por el Ministerio de Ciencia y Tecnología (MCYT) y la Unión Europea (FEDER).

El doctorando ha sido becario del "Convenio Universidad de La Laguna-Banco Santander" y del "Convenio Universidad de La Laguna-Cajacanarias".

Resulta muy difícil mencionar en pocas líneas a tantas personas que, de un modo u otro, han influenciado positivamente en mi trabajo, apoyándome y alentándome hasta el momento de su culminación. Pero, teniendo en cuenta esta dificultad, me gustaría citar a continuación a una serie de personas a las que agradezco mucho en estos años, pidiendo al mismo tiempo perdón a aquellos a los que pueda no haber mencionado y que igualmente merecen formar parte de estas líneas.

En primer lugar quiero expresar mi más sincero agradecimiento al Dr. Pedro Núñez Coello, porque, a parte de haber dirigido esta tesis magníficamente, ha sabido en todo momento corregir mis errores y mostrarme el mejor camino a seguir en mi investigación. Vaya para él también mi más sincera gratitud por el apoyo que me ha brindado en estos años de trabajo.

En segundo lugar quisiera agradecer enormemente a la Dra. Cristina González Silgo su empeño y apoyo como co-directora de este trabajo. Su ayuda ha sido para mí muy importante para la buena realización de este trabajo.

Mi agradecimiento al Dr. Regino Sáez Puche del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad Complutense de Madrid, por haber realizado las medidas magnéticas presentadas en esta tesis, sin las cuales este trabajo no estaría completo.

Muchas gracias a mi gran amigo David Díaz Díaz, porque siempre ha sabido estar ahí para apoyarme y hacerme sentir bien en

los momentos en que no parecía estarlo tanto. Mil gracias por seguir siendo un amigo de verdad.

Mil gracias también a Blanca Suárez Gómez por haber sido mi amiga en estos años y por seguir siéndolo, pues en los muchos momentos en los que hemos compartido nuestra amistad las dificultades han sido mucho más llevaderas.

Quiero agradecer también la buena relación que me han brindado mis compañeros de grupo en el laboratorio: David Marrero López, Domingo Pérez Coll, Juan Carlos Ruiz Morales y Abdelouahad El Himri. Gracias, chicos, por haber estado ahí y haber formado parte de mi grupo.

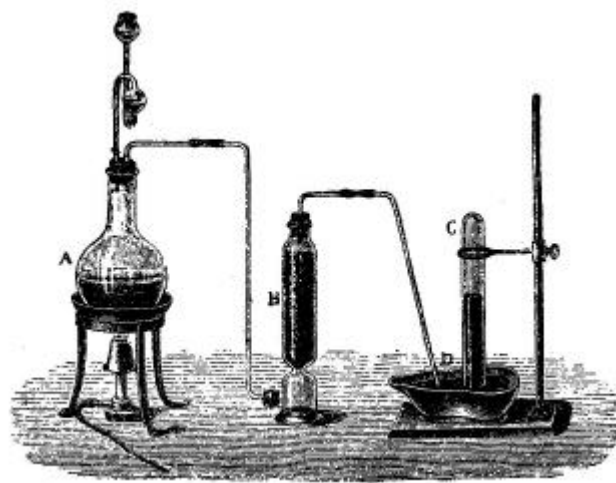
Gracias a Pablo Lorenzo Luis por haber sido un estupendo compañero y vecino de mesa de trabajo durante este tiempo.

También quiero agradecer a Jorge Méndez Ramos, del Departamento de Física Fundamental y Experimental, su amistad y buenas maneras, todo un ejemplo a seguir.

Gracias también al Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de La Laguna, por haberme permitido llevar a cabo este trabajo como un miembro más de la comunidad.

Agradecer por último, y de una manera muy especial, a mi familia, por el aliento y la fuerza necesarios para seguir adelante y superar los baches encontrados en estos años.

A mi familia



Preparación del amoníaco

Índice

ÍNDICE

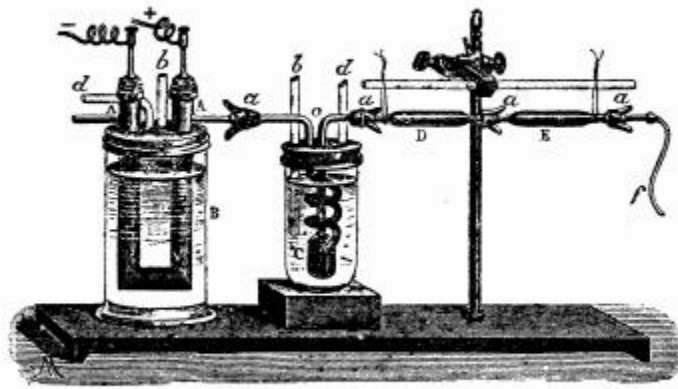
CAPÍTULO 1.- INTRODUCCIÓN	1
1.1.- ANTECEDENTES Y ESTADO ACTUAL	1
1.2.- MOTIVACIÓN Y DESARROLLO DEL TRABAJO	9
1.3.- REFERENCIAS	14
CAPÍTULO 2.- MÉTODOS PREPARATIVOS, INSTRUMENTACIÓN Y METODOLOGÍA	19
2.1.- LOS MÉTODOS PREPARATIVOS	19
2.1.1.- Método cerámico <i>versus</i> métodos basados en precursores	20
2.1.2.- Método del sol-gel	21
2.1.3.- Método del precursor liofilizado	21
2.2.- INSTRUMENTACIÓN	25
2.2.1.- Difractómetro de rayos X para polvo cristalino	25
2.2.1.1.- <i>Detector X'Ceerator</i>	29
2.2.1.2.- <i>Preparación de la muestra para difracción de rayos X</i>	30
2.2.2.- Calorímetro de Barrido Diferencial (DSC/TGA)	33
2.2.3.- Magnetómetro SQUID	33
2.2.4.- Difractómetro de neutrones	35
2.3.- LA DIFRACCIÓN EN MUESTRAS POLICRISTALINAS	38
2.3.1.- Ventajas de la difracción de muestras policristalinas	38
2.3.2.- ¿Qué información puede obtenerse a partir de un difractograma?	40
2.3.2.1.- <i>Posiciones de los picos</i>	41

2.3.2.2.- <i>Perfil de los picos</i>	42
2.3.2.3.- <i>Intensidad de los picos</i>	46
2.3.3.- Procedimiento de determinación y afinamiento de la estructura cristalina y la microestructura	48
2.3.3.1.- <i>Búsqueda de picos, indexado y determinación de la celda unidad</i>	48
2.3.3.2.- <i>Ajuste del perfil de un solo pico</i>	51
2.3.3.3.- <i>Ajuste del perfil completo</i>	52
2.3.3.4.- <i>Determinación de la estructura cristalina</i>	54
2.3.3.5.- <i>Refinamiento de Rietveld</i>	55
2.4.- REFERENCIAS	59
CAPÍTULO 3.- ANÁLISIS ESTRUCTURAL DE LA PEROVSKITA Y PROPIEDADES MAGNÉTICAS	63
3.1.- ESTRUCTURA DE LA PEROVSKITA IDEAL	63
3.2.- ANÁLISIS DE LA ESTRUCTURA DE LOS POLITIPOS HEXAGONALES	66
3.2.1.- Otra descripción de la estructura de la perovskita	66
3.2.2.- Politipos hexagonales	67
3.2.3.- Estructuras basadas en capas AX_3 y derivadas	72
3.2.4.- Estructura de la brownmillerita	75
3.3.- ANÁLISIS ESTRUCTURAL DE LA PEROVSKITA Y DE SUS VARIANTES DISTORSIONADAS	77
3.3.1.- Distorsión por giros de los octaedros	77
3.3.1.1.- <i>Generación de sistemas cristalinos y grupos espaciales</i>	79
3.3.2.- Distorsión de los octaedros	82
3.3.3.- Desplazamiento de los cationes en el interior de los octaedros	83
3.3.4.- Análisis dentro de la teoría de grupo	84
3.4.- ANÁLISIS DE LA VALENCIA DE ENLACE EN PEROVSKITAS Y ESTRUCTURAS RELACIONADAS	87
3.4.1.- Método de valencia de enlace (bond valence)	87

3.4.1.1.- <i>Bases del método de valencia de enlace</i>	87
3.4.1.2.- <i>Teorema de la distorsión</i>	89
3.4.1.3.- <i>Modelización y factor de confianza de una estructura</i>	90
3.4.1.4.- <i>Aplicación del MVE al factor de tolerancia</i>	91
3.4.2.- <i>Modelización de la estructura de la perovskita y sus posibles distorsiones y estructuras relacionadas</i>	93
3.5.- PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE LA MATERIA	96
3.5.1.- <i>Electrones de valencia</i>	96
3.5.2.- <i>Introducción a las propiedades magnéticas</i>	99
3.5.3.- <i>Interacciones magnéticas en aislantes: el supercanje (superexchange)</i>	105
3.5.3.1.- <i>Interacciones directas catión-catión</i>	108
3.5.3.2.- <i>Interacciones indirectas catión-anión-catión</i>	110
3.5.4.- <i>Magnetismo itinerante</i>	114
3.5.5.- <i>Ordenamiento magnético</i>	116
3.5.5.1.- <i>Ferromagnetismo</i>	116
3.5.5.2.- <i>Antiferromagnetismo</i>	118
3.5.5.3.- <i>Otros tipos de ordenamiento magnético</i>	120
3.5.6.- <i>Los vidrios de spin</i>	121
3.5.6.1.- <i>Características generales</i>	122
3.5.6.2.- <i>Fenomenología de los vidrios de spin</i>	125
3.5.6.3.- <i>Evidencias experimentales: vidrios de spin</i>	128
3.5.7.- <i>Transiciones metal-no metal</i>	131
3.5.7.1.- <i>Clasificación general</i>	131
3.5.7.2.- <i>Transiciones controladas por la variación de la composición</i>	132
3.6.- REFERENCIAS	134
CAPÍTULO 4.- $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_5$	139
4.1.- INTRODUCCIÓN	139
4.1.1.- <i>Sobre la controversia bajo spin, alto spin y</i>	

spin intermedio en iones Co^{3+}	141
4.2.- EXPERIMENTAL	144
4.3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN	145
4.3.1.- Caracterización Estructural	145
4.3.2.- Caracterización Magnética	155
4.4.- REFERENCIAS	170
CAPÍTULO 5.- $\text{Sr}_2\text{Ru}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{6-d}$	173
5.1.- INTRODUCCIÓN	173
5.1.1.- SrCoO_{3-d}	175
5.2.- EXPERIMENTAL	176
5.3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN	178
5.3.1.- Caracterización Estructural	178
5.3.1.1.- <i>Estrategias de refinamiento</i>	178
5.3.1.2.- <i>Análisis del perfil y factores de acuerdo</i>	184
5.3.1.3.- <i>Análisis estructural</i>	186
5.3.2.- Caracterización Magnética	200
5.3.2.1.- <i>Análisis de las curvas de susceptibilidad y de los patrones de difracción de neutrones</i>	200
5.3.2.2.- <i>Discusión sobre las interacciones y orden magnético</i>	210
5.4.- CORRELACIONES MAGNETOESTRUCTURALES.	
RECAPITULACIÓN FINAL	221
5.5.- REFERENCIAS	224
CAPÍTULO 6.- SrRuO_3 Y $\text{Sr}_{0.25}\text{Ba}_{0.75}\text{RuO}_3$	227
6.1.- INTRODUCCIÓN	227
6.1.1.- SrRuO_3	228
6.1.2.- CaRuO_3 y $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$	234
6.1.3.- BaRuO_3	236
6.2.- EXPERIMENTAL	238

6.3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN	240
6.3.1.- SrRuO₃	240
<i>6.3.1.1.- Estrategias de refinamiento y comparación de difractogramas</i>	240
<i>6.3.1.2.- Discusión de las estructuras en los grupos espaciales Pbnm y P112₁/m</i>	244
<i>6.3.1.3.- Estabilidad térmica</i>	249
<i>6.3.1.4.- Propiedades magnéticas</i>	251
6.3.2.- Sr_{0.25}Ba_{0.75}RuO₃	256
<i>6.3.2.1.- Estrategias y resultados del refinamiento</i>	256
<i>6.3.2.2.- Descripción de la estructura</i>	259
<i>6.3.2.3.- Estabilidad estructural en el BVM</i>	261
<i>6.3.2.4.- Evolución de las tres fases con la temperatura</i>	267
6.4.- REFERENCIAS	271
CAPÍTULO 7.- CONCLUSIONES	275
APÉNDICE.- DIFRACCIÓN DE RAYOS X Y NEUTRONES	a1
A.1.- Ecuaciones de Laue y ley de Bragg	a1
A.2.- Factor de dispersión atómico y factor de estructura	a5
A.3.- La difracción de neutrones	a9
A.4.- Funciones del perfil de los picos de difracción	a12
A.5.- Factores de acuerdo más usados en el ajuste del perfil de un difractograma	a13
A.6.- Referencias	a16



Aparato de Moissan para producir flúor

Capítulo 1

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1.- ANTECEDENTES Y ESTADO ACTUAL

Los óxidos ternarios del tipo ABO_3 , en los que A es un catión grande tal como un metal alcalino, alcalinotérreo o tierra rara, y B es un catión de tamaño medio con preferencia por huecos octaédricos, típicamente un metal de transición, suelen encontrarse con frecuencia con la estructura de la perovskita (ver figura 1.1). La estructura puede ser descrita como la red del óxido de renio (ReO_3) en la que las vacantes cuboctaédricas (número de coordinación doce) del empaquetamiento cúbico compacto de iones O^{2-} están ocupadas por los cationes grandes A . Una amplia variedad de óxidos adopta esta estructura, tanto en la simetría cúbica simple mostrada en la figura 1.1, como en estructuras que presentan algún grado de distorsión, y por tanto, tienen una menor simetría.

Además, muchos óxidos más complejos forman estructuras en las que se pueden encontrar capas o bloques perovskíticos, intercalados (sandwiched) entre otras unidades básicas estructurales. Para la perovskita ideal los cationes A y B deben estar en contacto con los iones O^{2-} vecinos más próximos y desviaciones de la simetría ideal podrían esperarse cuando esta condición no se cumple [1, 2, 3, 4].

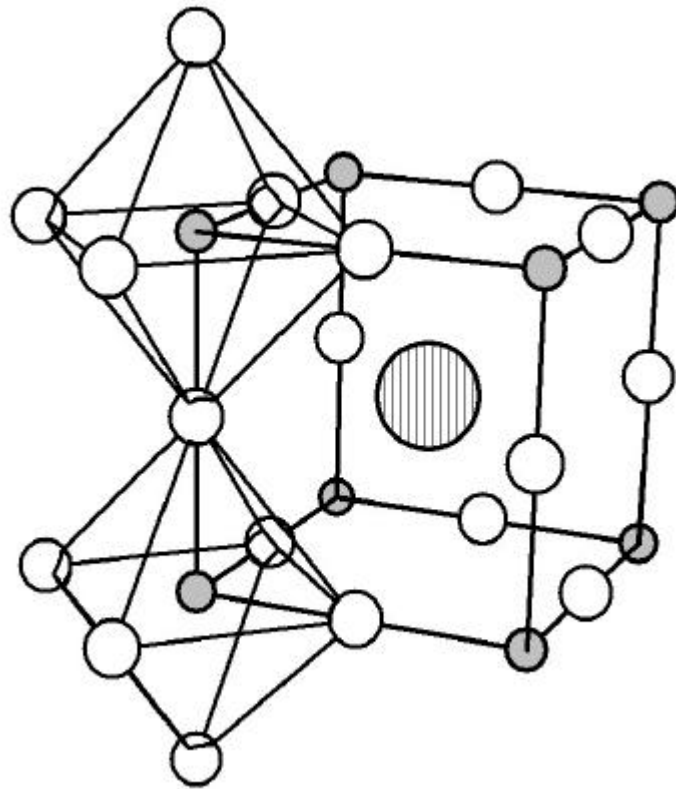


Fig. 1.1.- Estructura de la perovskita ideal, ABO_3 . (A = círculo grande rayado, B = círculos pequeños grises; O = círculos vacíos)

Es interesante comentar que muchos compuestos denominados de estructura perovskita no adoptan la simetría del aristotipo cúbico. Por ejemplo, la simetría del $CaTiO_3$ es reducida de cúbica ($Pm\bar{3}m$, $Z=1$) a ortorrómbica [5] ($Pnma$, $Z=4$) por un giro cooperativo de los octaedros TiO_6 [6]. Por otra parte, en la estructura de la perovskita cúbica ideal (donde los átomos se están tocando unos a otros), el único parámetro variable es el parámetro de celda unidad. Goldschmidt definió el *factor de tolerancia*, t , de la perovskita de la forma [7]:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)},$$

donde r_A y r_B son los radios de los cationes A y B , respectivamente, y r_O (equivalente a r_X) es el radio del anión ($l_A = r_A + r_X$, $l_B = r_B + r_X$, $l_A/l_B = \sqrt{2}$). Así, pues, vemos que el factor de

tolerancia queda definido según esta relación de radios iónicos [8]. El tipo estructural perovskita puede encontrarse para valores de factor de tolerancia t en el intervalo $0,75 < t < 1,0$. Para los óxidos esta condición implica que $r_A > 0,90 \text{ \AA}$ y $r_B > 0,51 \text{ \AA}$. Para la estructura de la perovskita ideal, $t=1$, la simetría es cúbica. Con $t \neq 1$ aparecerán diversas distorsiones debidas tanto a giros o distorsiones octaédricas como a desplazamiento de los cationes A o B , o efectos conjuntos.

La perovskita ABX_3 constituye una de las estructuras más básicas e importantes en el área de la ciencia del estado sólido. Esto no sólo se debe a su relativa simplicidad, sino también al hecho de que la estructura permite una amplia variedad de sustituciones químicas en los lugares de A , B y X , en función de los radios iónicos y que satisface los criterios de neutralidad de carga.

La estructura de la perovskita puede acomodar la mayoría de los iones metálicos de la Tabla Periódica y un número significativo de aniones. La mayoría de los compuestos perovskíticos son óxidos o fluoruros, pero la estructura es también conocida para haluros pesados (p.e. LiGaX_3 , $X=\text{Cl, I}$) [9, 10], sulfuros (p.e. ABS_3 , A = alcalinotérreo, $B= \text{Ti, Zr}$) [11], hidruros (p.e. CsCaH_3 , RbMgH_3) [12], cianuros (p.e. $[\text{Co}(\text{CN})_6]_2\text{M}_3$, $M= \text{Mn(II), Ni(II), Cu(II)}$) [13, 14], oxyfluoruros (p.e. $\text{Li}_x\text{NbO}_2\text{F}$) [15] y oxinitruros (p.e. $(\text{Ca}_{1,95}\text{La}_{0,5}\text{TaO}_{2,05}\text{N}_{1,05})$) [16]. Otros son aparentemente complejos como el $\text{Mn}_2\text{Cu}_3\text{F}_{12} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, que si se escribe $(\text{MnF}_6)(\text{MnF}_6)(\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4)_3$, se destaca la estructura de antiperovskita [17].

Dada esta versatilidad composicional, las propiedades químicas y físicas de los materiales con estructura de perovskita son igualmente muy diversas. Una consecuencia directa de este amplio espectro es también su gran utilidad en muy diversas aplicaciones tecnológicas. A continuación destacamos las que nos parecen más interesantes y de mayor actualidad, a la vez que introduciremos el interés de las perovskitas de cobalto y rutenio por su directa relación con nuestro trabajo.

Perovskitas con propiedades ferroeléctricas y/o piezoeléctricas, tal como BaTiO_3 , $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ y $\text{Pb}_2\text{ScTaO}_6$, juegan un papel dominante en la industria de la electrocerámica. Tales materiales también sirven como componentes críticos en un cierto número de los denominados materiales inteligentes ‘*smart materials*’ [18, 19]. El BaBiO_3 dopado [20] tiene la temperatura de transición más alta de un superconductor para materiales oxídicos no derivados de los cupratos, además debemos mencionar el hecho de que los superconductores cupratos de alta temperatura adoptan estructuras que derivan de la perovskita [21, 22].

La serie de manganitas de estructura de perovskita, $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (Ln= ion lantánido; A= ion alcalino-térreo), ha sido ampliamente estudiada en la pasada década por sus propiedades de magnetorresistencia “colosal” (CMR) [23, 24], en las que tiene lugar una conocida transición aislante paramagnético-metal ferromagnético y cerca de la temperatura de transición el material muestra un efecto magnetorresistivo extremadamente alto. En este tipo de materiales es crucial el control del contenido de oxígeno, pues, normalmente se presentan como materiales con valencia mixta o intermedia*, que pueden dar lugar a transiciones de tipo Verwey [25] relacionadas con fenómenos de ordenamiento de carga. El descubrimiento de la CMR ha estimulado el entusiasmo de los químicos y físicos del estado sólido, ya que este efecto es de interés tecnológico para la detección de campos magnéticos en dispositivos de memoria de soporte magnético [26]. Sin embargo, se deberían desarrollar materiales con una temperatura crítica más alta a fin de operar en un intervalo de temperatura más amplio por encima de la temperatura ambiente.

Recientemente, algunos miembros de la familia de las perovskitas dobles de composición $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$ (A=alcalinotérreos, B y B'=metales de transición en posiciones

* Un compuesto de valencia mixta se considera aquél con dos estados de oxidación formales distribuidos aleatoriamente, que puede dar lugar a una transición de baja temperatura de ordenamiento de cargas (transición de Verwey), que se detecta como un cambio importante en la resistividad (p.e. Fe_3O_4 a $T=120$ K, transición de primer orden de la resistividad, que cambia en dos órdenes de magnitud). Mientras que un compuesto de valencia intermedia se considera aquél que posee homogéneamente una valencia no entera (LnBO_3 , B=Mn, Ni).

ordenadas) se han propuesto como materiales de estado fundamental semimetálico (*half-metal*) que muestran ferromagnetismo o ferrimagnetismo a temperaturas de Curie elevadas [27]. El ejemplo más conocido de esta familia es el $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ [28], en cuya estructura electrónica sólo los espines minoritarios se presentan en el nivel de Fermi exhibiendo magnetorresistencia tipo túnel (tunneling-type magnetoresistance, TMR) a temperatura ambiente. La habilidad de manipular y amplificar corrientes con diferentes orientaciones de spin es la base del emergente campo de la espintrónica o magnetoelectrónica, donde la polarización casi perfecta de espines que se encuentra en estos materiales semimetálicos, abre nuevas perspectivas para la fabricación de dispositivos basados en el control magnético del transporte de electrones.

No queremos dejar de mencionar el interés químico de los compuestos de valencia mixta cuya importante actividad catalítica está asociada a esta mezcla de valencia que depende del tamaño del ion alcalino sustituyente, junto con la posibilidad de que se formen vacantes de oxígeno por la descompensación de cargas [5].

También existen ejemplos de perovskitas con comportamiento semejante a los vidrios de spin denominados canónicos, que se presentan en aleaciones metálicas en la que se sustituye un metal no magnético por pequeñas cantidades de otro metal magnético de forma completamente aleatoria promoviendo una competición de interacciones de tipo RKKY que depende de la distribución de distancias [29]. El origen de este comportamiento en las perovskitas aislantes es diferente, donde los cationes pueden estar ordenados o desordenados en los sitios B [30]. La frustración magnética puede ser debida a la dilución de los iones paramagnéticos al ser sustituidos por iones diamagnéticos u otro tipo de metales paramagnéticos B' . En el primer caso puede aparecer una competición de interacciones de supercanje entre iones vecinos más cercanos respecto de los próximos a los más cercanos, en el segundo caso, al acoplarse metales paramagnéticos diferentes, también cambia el signo de las interacciones. Por el momento, cualquiera que sea su futuro, todos los avances realizados en el desarrollo de la función de estado de los vidrios de spin han ayudado a estimular los avances en disciplinas tan dispares como física, matemáticas, informática o biología.

De entre las perovskitas de cobalto es muy conocido el LaCoO_3 , donde el cobalto se encuentra con valencia $3+$. LaCoO_3 cristaliza con estructura de perovskita romboédrica y ha sido estudiado en profundidad por Goodenough *et al* [31, 32], sobretodo cuando está relacionado con las transiciones de spin que ocurren al variar la temperatura. Artículos [33, 34] relativamente recientes han contribuido a establecer definitivamente un consenso sobre las transiciones de spin que ocurren para LaCoO_3 en función de la temperatura. La primera transición ocurre a 110 K y se ha sugerido que se debe a la transición de Co^{3+} de spin bajo (LS, $3d^6$, $(t_{2g})^6$, $S=0$) a Co^{3+} de spin intermedio (IS, $3d^6$, $(t_{2g})^5(e_g)^1$, $S=1$), más que a la transición de spin bajo a spin alto (HS, $3d^6$, $(t_{2g})^4(e_g)^2$, $S=2$) de acuerdo con los argumentos de Señarís y Goodenough [31]. La segunda transición ocurre a 500 K y es atribuida a la población del estado de spin alto (HS) a partir del estado de spin intermedio (IS). En resumen, al aumentar la temperatura la perovskita romboédrica LaCoO_3 muestra una secuencia del tipo $\text{LS} \rightarrow \text{IS} \rightarrow \text{HS}$. Otro ejemplo de Co^{3+} lo presenta la perovskita $\text{Ba}_2\text{CoNbO}_6$ [35] que se ha descrito con simetría cúbica con una disposición totalmente desordenada de los cationes B ($Pm\bar{3}m$) y se ha afirmado que muestra un transición de vidrio de spin (spin glass) originado por la frustración magnética debida a la coexistencia de los estados de spin alto y spin intermedio del Co^{3+} , pero se ha propuesto que son necesarias pruebas estructurales adicionales de la estabilización de Co^{3+} en el estado IS [36]. La fase $\text{Sr}_2\text{CoSbO}_6$ fue preparada bajo presión de oxígeno de 3 kbar para conseguir cobalto exclusivamente en estado de oxidación $3+$, y cristaliza en la simetría romboédrica $R\bar{3}m$ ($a= 5,5992 \text{ \AA}$; $c= 7,8929 \text{ \AA}$), presentando un momento magnético experimental de 3,83 M.B. (Co^{3+} , HS: \mathbf{m}_f (S.O.) = 4,90 M.B.) con una transición de vidrio de spin a 47 K [36]. Un ejemplo de estado de spin intermedio es $\text{TlSr}_2\text{CoO}_5$ [37], que tiene una estructura relacionada con la perovskita y los iones Co^{3+} se estabilizan en el estado IS por deformación alargada de los octaedros CoO_6 .

Sin lugar a dudas, el descubrimiento de la superconductividad de alta temperatura en cupratos ha dado lugar a un resurgimiento de los óxidos metálicos de transición $3d$. Con el paso del tiempo, el ámbito de este desarrollo se ha ampliado para incluir los

óxidos no-cupratos de los metales de transición de la serie $4d$ y $5d$, con particular énfasis en los compuestos derivados de las perovskitas y estructuras derivadas. Entre éstos, SrRuO_3 y CaRuO_3 son excepcionalmente interesantes. SrRuO_3 es el único conductor ferromagnético ($T=165$ K) en óxidos de metales de transición $4d$; mientras que CaRuO_3 es un conductor paramagnético, para el que se ha propuesto recientemente un estado fundamental magnético tipo vidrio de spin (spin glass). A pesar de estas diferencias, ambos tienen la misma estructura perovskita con una distorsión ortorrómbica (estructura tipo GdFeO_3) y el grupo espacial $Pbnm$ [38-42]. También, se pueden considerar como miembros con $n = \infty$ de la serie de Ruddlesden-Popper, $(\text{Sr,Ca})_{n+1}\text{Ru}_n\text{O}_{3n+1}$ [43], en la que el Sr_2RuO_4 ($n=1$) es superconductor a baja temperatura [44]. Como compuestos derivados de la perovskita, presentan la característica de una disposición de octaedros RuO_6 compartiendo vértices y se asume que el grado de giro (tilting) y de distorsión de estos octaedros con respecto a la perovskita ideal gobierna de alguna manera las diferencias observadas en las propiedades magnéticas de ambos compuestos [45]. En ambos compuestos, el rutenio está en el estado de oxidación $4+$, con la configuración electrónica d^4 de spin bajo (t_{2g})⁴ y el término fundamental ($^3T_{1g}$, $S=1$). Se piensa que ambos compuestos tienen una banda itinerante estrecha formada por los orbitales t_{2g} del rutenio y los $2p$ del oxígeno. En particular, para SrRuO_3 , podría presentarse ferromagnetismo espontáneo de la banda π^* , que está llena en las dos terceras partes [46, 47]. La magnetización publicada del SrRuO_3 no parece saturarse a 12,5 T (campos magnéticos muy intensos) y 4,2 K. La imanación no saturada de SrRuO_3 debería implicar la presencia de una anisotropía magnetocristalina grande normalmente asociada con una distorsión del intersticio catiónico de la simetría cúbica resultante del ordenamiento de los electrones localizados cuando $T < T_C$. Sin embargo, no se ha observado una anisotropía tan grande en la imanación en los monocristales de SrRuO_3 estudiados. La banda $4d$ debería ser aún más estrecha en el CaRuO_3 que en el SrRuO_3 , porque los enlaces Ca-O tienen mayor carácter covalente que los enlaces Sr-O. Este argumento es consistente con los estudios de fotoemisión que revelan que la componente de electrones libres es más débil en CaRuO_3 que en SrRuO_3 y, por tanto, la banda $4d$ es más estrecha en CaRuO_3 [48, 49]. No obstante, en tales sistemas de banda $4d$ estrecha, en comparación con la banda del

hierro, las interacciones intrabanda electrón-electrón y electrón-fonón se vuelven críticamente importantes. Cambios ligeros en estas interacciones podrían transformar los electrones itinerantes en electrones localizados conduciendo a una transición metal-aislante. Tales cambios en las interacciones podrían realizarse vía un cambio en la composición química.

A partir del descubrimiento de la superconductividad en Sr_2RuO_4 a $T = 1 \text{ K}$ [44], ha habido un gran interés en las perovskitas de base rutenio. Debemos destacar que Sr_2RuO_4 , contiene rutenio que es un elemento de la segunda serie de transición alojado en los sitios B , con un estado de spin de $S=1$ (spin bajo, $4d^4$), en contraposición a los cupratos superconductores de alta temperatura, $S = \frac{1}{2}$ ($3d^9$). El examen de estas diferencias en la estructura electrónica de compuestos isoestructurales nos lleva a la cuestión de por qué el cobre es tan especial con respecto a la superconductividad. En esta misma familia de compuestos tenemos el estructuralmente relacionado Ca_2RuO_4 , que tiene la misma estructura tipo K_2NiF_4 que el conductor de alta temperatura $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, sin embargo, no tiene comportamiento metálico y muestra un estado fundamental antiferromagnético por debajo de $T_N = 110 \text{ K}$ [50-52].

Otros compuestos muy interesantes dentro de los rutenatos son los rutenocupratos laminares, en los que se ha descubierto recientemente la coexistencia de magnetismo y superconductividad. Estos rutenocupratos $\text{RuSrLnCu}_2\text{O}_8$ (estructura Ru-1212) y $\text{RuSr}_2(\text{Ln}_{1+x}\text{Ce}_{1-x})\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ (estructura Ru-1222; Ln= lantánido ó Y en ambas estructuras) consisten en pares de planos de CuO_2 alternando con capas perovskíticas de octaedros RuO_6 compartiendo vértices [53, 54]. El débil ferromagnetismo está asociado con el estado de ordenamiento antiferromagnético de los momentos de Ru, que aparecen a aproximadamente 138 K en Ru-1212, mientras que los momentos del Gd se ordenan antiferromagnéticamente a 3 K [55].

Por otra parte, en la última década ha atraído considerablemente la atención la Química de Estado Sólido de los óxidos metálicos mezclados que contienen metales del grupo del platino, debido a que estos materiales adoptan un amplio rango de estructuras y

presentan un amplio número de propiedades eléctricas [44, 54, 56, 57]. Entre ellos podemos mencionar la química estructural y las propiedades magnéticas de la familia de óxidos, con estructura tipo-perovskita, A_2LnMO_6 , donde $A = Sr, Ba$; $Ln =$ elemento lantánido; $M =$ metal de transición $4d$ ó $5d$, en las que los iones M^{n+} y Ln^{3+} están ordenados regularmente [58-63]. Por otra parte, estos óxidos mixtos presentan una rica variedad de comportamientos magnéticos a baja temperatura. De especial interés para nosotros son aquellos compuestos que contienen cationes penta- y tetra-valentes de rutenio. La estructura electrónica del Ru^{5+} es $[Kr]4d^3$. Este ion de la segunda serie de transición está en un estado de oxidación alto y a veces muestra propiedades magnéticas bastante inusuales. Así, la mayoría de los compuestos A_2LnRuO_6 muestran un comportamiento antiferromagnético por debajo de 15-30 K [63-67].

1.2.- MOTIVACIÓN Y DESARROLLO DEL TRABAJO

Este trabajo supone el inicio de una línea de investigación relativamente nueva de la Universidad de La Laguna, en el campo de la síntesis y caracterización estructural y microestructural de materiales basados en óxidos metálicos, con propiedades magnéticas y eléctricas interesantes desde el punto de vista científico y tecnológico.

Hasta que no se dispuso, bien en el propio departamento, bien en los Servicios Generales de la Universidad de La Laguna, de un laboratorio para síntesis de alta temperatura (hornos de alta temperatura, etc.), y de los equipos de difracción de rayos X (difractómetro de muestras en polvo), para hacer el seguimiento de las reacciones en estado sólido a alta temperatura, no se pudo abordar esta línea de investigación, hecho que ocurría hace pocos años. Además, en el año 2002 se incorpora un nuevo difractómetro de alta resolución al Servicio de Difracción de Rayos X (SIDIX) perteneciente a los Servicios Generales de Apoyo a la Investigación (SEGAI), que nos ha permitido entre otros estudios la detección de mezclas de fases, incluso en materiales

publicados como monofásicos. Este último difractómetro lleva incorporado un detector denominado X'Cellerator de PHILIPS, con accesorios para trabajar tanto en reflexión como en transmisión, con monocromador primario para trabajar con haz monocromático ($K\alpha_1$), con cámaras de alta y baja temperatura que permite estudios desde -150°C hasta 1000°C . También, se ha incorporado este mismo año, 2003, un equipo de análisis térmico (Servicio de Análisis Térmico, SAT) al SEGAI, que incluye un TGA/DTA (hasta 1500°C), un DSC (-150°C - 700°C) y un TMA (dilatómetro, hasta 1500°C). En estos Servicios Generales (SIDIX y SAT) el grupo de investigación ha trabajado intensamente tanto en la solicitud de los equipos, como en la puesta a punto de estos.

El presente trabajo de investigación se enmarca dentro de los objetivos de los Proyectos de Investigación “Materiales avanzados basados en óxidos y nitruros, aplicación a pilas de combustibles” MCYT-FEDER (1FD1997-1422-MAT); y “Materiales avanzados para electrolitos y electrodos de SOFC” MCYT (MAT-2001-3344). Ambos proyectos se han concedido en el marco del Programa Nacional de Materiales.

La línea de investigación, desarrollada en esta memoria, ha inducido una importante colaboración entre los Departamentos de Química Inorgánica y Física Fundamental II, ambos de la Universidad de La Laguna, donde se han realizado varias propuestas de experiencia en difracción de neutrones de materiales preparados por nosotros, algunos de cuyos resultados se incluyen en esta memoria, y otros están pendientes de realización. Además, se está preparando la solicitud de un nuevo proyecto de investigación en el marco de dar continuidad a este trabajo de investigación.

Una colaboración importante, externa a la Universidad de La Laguna, ha sido con el Profesor Regino Sáez Puche, quien dispone del equipamiento de medidas de magnetización y quien ha medido todos los datos de magnetización (susceptibilidad magnética) en un SQUID. En el momento de cerrar esta memoria nos han comunicado que se ha concedido un equipo de medidas magnéticas (SQUID) como Servicio General

de la Universidad de La Laguna, lo cual nos permitirá en un futuro próximo la determinación de las medidas magnéticas en la propia Universidad.

Actualmente el grupo de investigación está interesado en las propiedades magnéticas en óxidos de Co y Ru con estructura de perovskita o estructuras derivadas. En estos óxidos hemos diluido el cobalto con átomos diamagnéticos como el indio en algunos casos; mientras que en otros, hemos mezclado cobalto y rutenio. Por último hemos intentado ver las implicaciones estructurales que supone la sustitución del sitio *A* en el caso concreto del SrRuO₃.

Esta memoria se divide en seis capítulos, más las conclusiones y un apéndice. El capítulo primero es meramente introductorio.

En el capítulo segundo se describen los métodos de síntesis y la instrumentación utilizada: 1) Difracción de Rayos X en polvo (medidas de rutina, difracción con geometría de reflexión a temperatura variable y con geometría de transmisión), 2) Medidas de Susceptibilidad Magnética (FC-ZFC, a diferentes campos y AC con diferentes frecuencias y campos), Difracción de Neutrones a temperatura variable, y 3) Análisis Térmico (DSC y TG-DTA simultáneo). También se describe cómo se analizan los difractogramas de polvo (determinación de picos de Bragg, intensidades, anchura y forma del perfil), el ajuste del perfil completo y principalmente el método de Rietveld, insistiendo en las estrategias generales de refinamiento que luego se particularizarán para cada familia de compuestos, y que fueron herramientas indispensables en el desarrollo de esta memoria.

En el capítulo tercero denominado de “Análisis Estructural de la Perovskita y Propiedades Magnéticas”, se lleva a cabo un análisis exhaustivo de la perovskita y sus derivados, incluyendo un análisis de los politipos hexagonales de las perovskitas y de las distorsiones de las estructuras debidas a giros (tilting) y otras distorsiones de los octaedros en las perovskitas, destacando cuáles son los grupos espaciales que se derivan de este tipo de distorsiones y sus relaciones estructurales en el contexto de la teoría de

grupos. A continuación se hace un análisis del método de valencia de enlace (Bond Valence Model) y su aplicación a las perovskitas, tanto ideales, como distorsionadas, con el fin de establecer posibles causas de inestabilidad estructural y predecir cuáles son los cambios estructurales más favorables. La última parte de este capítulo tres se dedica a las propiedades magnéticas centrándonos en las perovskitas, con una breve descripción de sus electrones de valencia en el contexto de los modelos más usuales. Diferenciaremos entre el magnetismo en semiconductores y aislantes y el magnetismo en metales, explicando los dos tipos de interacción más importantes, el supercanje y el magnetismo itinerante, respectivamente. Repasaremos la fenomenología del estado paramagnético y los tipos de orden, incluyendo los vidrios de spin. Este capítulo tres será la base de la discusión de los tres capítulos siguientes en los que se estudian varias familias de compuestos.

El orden de estos capítulos, en donde se describe el trabajo experimental con sus resultados y discusión, es cronológico. Puede detectarse cómo se van mejorando tanto las medidas de difracción como su análisis conforme a la incorporación de los nuevos equipos y sus nuevas posibilidades.

En el capítulo cuarto se aborda la preparación y caracterización estructural de la familia de compuestos $Ba_2In_{2-x}Co_xO_5$, donde $0,5 \leq x \leq 1,7$. Esta familia de compuestos tiene estructura de perovskita cúbica, aunque los límites puros de indio (brownmillerita) o cobalto (perovskita hexagonal) no lo son. Un estudio exhaustivo de sus propiedades magnéticas nos lleva a concluir que tiene un comportamiento de vidrio de spin [68].

El capítulo quinto se dedica al estudio de la familia $Sr_2Ru_{2-x}Co_xO_6$, donde $0,5 < x < 1,5$, incluyendo la síntesis y el estudio estructural, en la que se ha encontrado una interesante transformación de los grupos espaciales al variar la composición de Co en las muestras, entre los que se incluyen los grupos espaciales de los compuestos extremos. También encontramos mezclas de fases para todas las concentraciones de partida, las cuales nos permitieron tener una mejor estadística a la hora de conocer la dependencia de los parámetros estructurales con el contenido en cobalto o rutenio. Aunque los

compuestos extremos SrRuO_3 y SrCoO_3 son ferromagnéticos itinerantes, las fases intermedias tienen un comportamiento magnético complejo, coexistiendo interacciones de supercanje antiferromagnéticas y ferromagnéticas propias de los sólidos aislantes.

En el capítulo seis se estudia la familia de compuestos derivados de la perovskita SrRuO_3 , que es un metal ferromagnético y en el que se propone un grupo espacial monoclinico alternativo al ortorrómbico que aparecen en la extensa bibliografía consultada, tras hacer un estudio estructural exhaustivo comparando ambos grupos espaciales. Se realizaron experimentos de difracción a temperatura variable y análisis térmicos (DSC) con el propósito de estudiar cambios estructurales promovidos por esta nueva disposición más ordenada. También se estudiaron soluciones sólidas del tipo $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{RuO}_3$. Intentamos observar el efecto que producía la sustitución de Ba de radio iónico mayor que el Ca y el Sr, en la estructura cristalina, a sabiendas de que el BaRuO_3 tiene una estructura hexagonal. Terminamos este capítulo proponiendo nuevos estudios para revisar el papel del ion alcalino en la estructura cristalina a la que es tan sensible la estructura electrónica y por tanto las propiedades eléctricas y magnéticas de esta familia de compuestos.

Finalmente, tenemos las conclusiones de esta memoria y un apéndice con algunos conceptos de la Teoría de la Difracción.

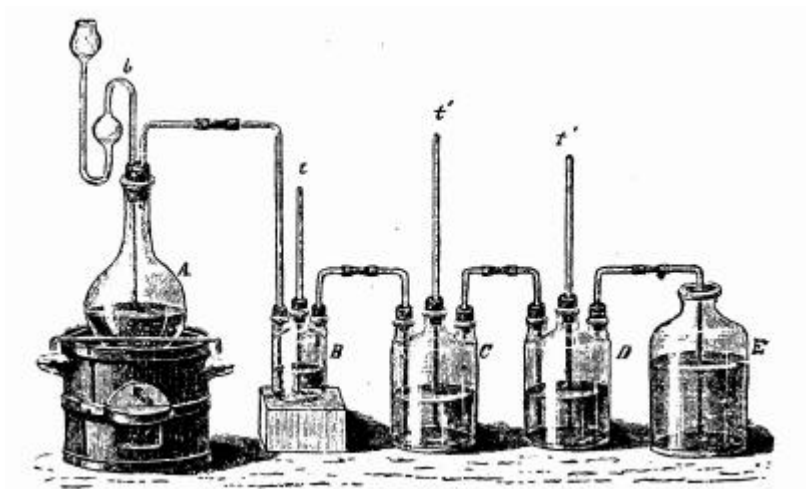
1.3.- REFERENCIAS

- [1] A. F. Wells, “*Structural Inorganic Chemistry*”, 5th Ed. Clarendon Press, Oxford (1984)
- [2] A. R. West, “*Solid State Chemistry and its applications*”, Wiley, N.Y. (1987)
- [3] R. Ward, *Prog. Inorg. Chem.*, **1**, 465 (1959)
- [4] W. H. McCarroll, “*Encyclopedia of Inorganica Chemistry*”, Editor in Chief R. Bruce King, J. Wiley & sons, (1994)
- [5] Aunque la palabra *ortorrómbico/a* no se encuentra en el Diccionario de la Real Academia de la Lengua de 2001, y en su lugar debe usarse la palabra *rómbico/a*, la primera será usada en esta memoria para distinguirla de la acepción relativa al rombo
- [6] S. Sasaki, C. T. Prewitt, J. D. Bass, *Acta Crystallogr.*, **C43**, 1668-74 (1987)
- [7] V. M. Goldschmidt, *Naturwissenschaften*, **21**, 481 (1926)
- [8] J. Darriet, M. A. Subramanian, *J. Mater. Chem.*, **5(4)**, 543-552 (1995)
- [9] W. Höhle, G. Müller, A. Simon, *J. Solid State Chem.*, **75**, 147-155 (1988)
- [10] V. Luaña, A. Costales, A. M. Pendás, *Phys. Rev.*, **B55**, 4285-97 (1997)
- [11] A. Clearfield, *Acta Crystallogr.*, **16**, 135-142 (1963)
- [12] F. Gingl, T. Vogt, E. Akiba, K. Yvon, *J. Alloys Compd.*, **282**, 125-9 (1999)
- [13] S. Peschel, B. Ziegler, M. Schwarten, D. Babel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **626**, 1561-6 (2000)
- [14] G. Malecki, A. Ratuszna, *Powder Diffr.*, **14**, 25-30 (1999)
- [15] S. Carlson, A. K. Larsson, F. E. Rohrer, *Acta Crystallogr.*, **B56**, 189-196 (2000)
- [16] R. Marchand, Y. Laurent, J. Guyader, P. L’Haridon, P. Verdier, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **8**, 197-213 (1991)
- [17] P. Núñez, A. Tressaud, J. Darriet, P. Hagemuller, W. Massa, S. Kumer, D. Babel, *J. Solid State Chemistry*, **77**, 240-249 (1988)
- [18] R. E. Newnham, *MRS Bull.*, **22**, 20-34 (1997)
- [19] S. Trolier-McKinstry, R. E. Newnham, *MRS Bull.*, **18**, 27-33 (1993)
- [20] A. W. Sleight, J. L. Gillson, P. E. Bierstedt, *Solid State Commun.*, **17**, 27-287 (1975)

- [21] R. J. Cava, R. B. Dover, B. Batlogg, E. A. Rietman, *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 408-10 (1987)
- [22] J. J. Capponi, C. Chaillout, A. W. Hewat, P. Lejay, M. Marezio, N. Nguyen, B. Raveau, J. L. Soubeyroux, J. L. Tholence, R. Tournien, *Europhys. Lett.*, **3**, 1301-7 (1987)
- [23] G. Q. Gong, C. Canedy, G. Xiao, J. Z. Sun, A. Gupta, W. J. Gallagher, *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 1783-5 (1995)
- [24] J. M. Coey, M. Viret, S. Von Molnar, *Adv. Phys.*, **48(2)**, 167-293 (1999)
- [25] E. J. Verwey, *Nature*, **144**, 327 (1939)
- [26] C. N. R. Rao, B. Raveau, Eds. “*Colossal magnetoresistance and other related properties in 3d oxides*”, World Scientific, Singapore (1998)
- [27] J. -C. Grenier, S. Ghodbane, G. Demazeau, *Mater. Res. Bull.*, **14**, 831 (1979)
- [28] Y. Takeda, R. Kanno, T. Takada, O. Yamamoto, M. Takano, Y. Bando, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **540-541**, 259 (1986)
- [29] J. A. Mydosh, “*Spin Glasses: an experimental introduction*”, Taylor and Francis, London (1993)
- [30] A. Maignan, B. Raveau, C. Martín M. Hervieu, *J. Solid State Chem.*, **157**, 76 (2001)
- [31] M. A. Señaris-Rodríguez, J. B. Goodenough, *J. Solid State Chem.*, **116**, 224 (1995)
- [32] J. B. Goodenough, J.-S. Zhou, *Chem. Mater.*, **10**, 2980 (1998)
- [33] K. Asai, A. Yoneda, O. Yokokura, J. M. Tranquada, G. Shirane, K. Hohn, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **67**, 290 (1998)
- [34] M. Itoh, M. Mori, S. Yamaguchi, Y. Tokura, *Phys. B*, **259-261**, 902 (1999)
- [35] K. Yoshii, *J. Solid State Chem.*, **151**, 294 (2000)
- [36] V. Primo-Martín, M. Jansen, *J. Solid State Chem.*, **157**, 76 (2001)
- [37] J. P. Doumerc, J. C. Grenier, P. Hagenmuller, M. Pouchard, A. Villesuzanne, *J. Solid State Chem.*, **147**, 211 (1999)
- [38] J. J. Randall, R. Ward, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 2629 (1959)
- [39] R. J. Bouchard, J. L. Gillson, *Mater. Res. Bull.*, **7**, 837 (1972)
- [40] R. D. Shannon, *J. Solid State Chem.*, **3**, 184 (1967)

- [41] G. Cao, S. McCall, J. Bolivar, M. Shepard, F. Freibert, P. Henning, H. E. Crow, *Phys. Rev. B*, **54(21)**, 15144 (1996)
- [42] I. Felner, I. Nowik, I. Bradaric, M. Gospodinov, *Phys. Rev. B*, **62**, 11332 (2000)
- [43] S. N. Ruddlesden, P. Popper, *Acta Crystallogr.*, **11**, 54 (1958)
- [44] Y. Maeno, H. Hashimoto, K. Yosida, S. Nishizaki, T. Fujita, J. G. Bednorz, F. Lichtenberg, *Nature*, **372**, 532 (1994)
- [45] I. M. Bradaric, I. Felner, M. Gospodinov, *Phys. Rev. B*, **65**, 024421 (2001)
- [46] J. B. Goodenough, *Czech. J. Phys. B.*, **17**, 304 (1967)
- [47] J. M. Longo, P. M. Raccah, J. B. Goodenough, *J. Appl. Phys.*, **39**, 1327 (1968)
- [48] A. Gulino, R. G. Egdell, P. D. Battle, H. Kim, *Phys. Rev.*, **51**, 6827 (1995)
- [49] P. A. Cox, R. G. Egdell, J. B. Goodenough, A. Hamnet, C. C. Naish, *J. Phys. C*, **16**, 6221 (1983)
- [50] S. Nakatsuji, S. Ikeda, Y. Maeno, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **66**, 1868 (1997)
- [51] G. Cao, S. McCall, M. Shepard, J. E. Crow, R. P. Guertin, *Phys. Rev. B*, **56**, R2916 (1997)
- [52] M. Braden, G. Andre, S. Nakatsuji, Y. Maeno, *Phys. Rev. B*, **58**, 847 (1999)
- [53] L. Bauernfeind, W. Widder, H. F. Braun, *Physica C*, **254**, 151 (1994)
- [54] C. Bernhard, J. L. Tallon, Ch. Niedermayer, Th. Blasius, A. Golnik, E. Brucher, R. K. Noakes, C. E., Stronach, E. J. Ansaldo, *Phys. Rev. B*, **59**, 14099 (1999)
- [55] H. F. Braun, T. P. Papageorgiu, T. Herrmannsdorfer, L. Bauernfeind, O. Korf, *Physica C*, **387**, 26 (2003)
- [56] A. Callaghan, C. W. Moeller, R. Ward, *Inorg. Chem.*, **5**, 1572 (1966)
- [57] N. Taira, M. Wakeshima, Y. Hinatsu, *J. Solid State Chem.*, **144**, 216 (1999)
- [58] Y. Doi, Y. Hinatsu, *J. Phys. Condensed Mater*, **11**, 4813 (1999)
- [59] D. Harada, M. Wakeshima, Y. Hinatsu, *J. Solid State Chem.*, **145**, 356 (1999)
- [60] K. Henmi, Y. Hinatsu, N. Masaki, *J. Solid State Chem.*, **148**, 353 (1999)
- [61] M. Wakeshima, D. Harada, Y. Hinatsu, *J. Mater. Chem.*, **10**, 7907 (2000)
- [62] D. Harada, M. Wakeshima, Y. Hinatsu, K. Ohoyama, Y. Yamaguchi, *J. Phys. Condes. Matter*, **12**, 3229 (2000)
- [63] Y. Doi, Y. Hinatsu, K. Oikawa, Y. Shimojo, Y. Morii, *J. Mater. Chem.*, **10**, 797 (2000)

- [64] Y. Izumiyama, Y. Doi, M. Wakeshima, Y. Hinatsu, K.Oikawa, Y. Shimojo, Y. Morii, *J. Mater. Chem.*, **10**, 2364 (2000)
- [65] Y. Izumiyama, Y. Doi, M. Wakeshima, Y. Hinatsu, K.Oikawa, Y. Shimojo, Y. Morii, *J. Phys. Condes. Matter*, **13**, 1303 (2001)
- [66] P. D. Battle, C. W. Jones, F. Studer, *J. Solid State Chem.*, **90**, 302 (1991)
- [67] Y. Izumiyama, Y. Doi, M. Wakeshima, Y. Hinatsu, A. Nakamura, Y. Ishii, *J. Solid State Chem.*, **169**, 125 (2002)
- [68] A. D. Lozano Gorrín, P. Núñez, M. A. López de la Torre, J. Romero de Paz, R. Sáez-Puche, *J. Solid State Chem.*, **165**, 254-260 (2002)



Aparato para la preparación de disolución saturada de cloro

Capítulo 2

CAPÍTULO 2

MÉTODOS PREPARATIVOS, INSTRUMENTACIÓN Y METODOLOGÍA

2.1.- LOS MÉTODOS PREPARATIVOS

El **método cerámico** consiste en la preparación de muestras policristalinas por mezcla, molienda y calentamiento de los reactantes en polvo en las cantidades estequiométricas. En definitiva se trata de reacciones en estado sólido. Ha sido durante muchas décadas el método más ampliamente utilizado en la preparación de óxidos mixtos metálicos. Sin embargo, en los últimos años se ha demostrado que no es el único y que no siempre es el mejor.

Los reactantes (sólidos) se mezclan en mortero de ágata y se muelen con insistencia hasta obtener un sólido homogéneo y fino. Dicho sólido se pasa a un crisol que puede ser de Pt, Au, Al_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2 , carbón grafitico (en nuestro caso: Pt y Al_2O_3), y se calienta en el horno a la temperatura adecuada. Normalmente se lleva a cabo una descomposición previa de los carbonatos a unos 800°C y posteriormente se realizan calentamientos a una temperatura, en general, superior a los 1000°C . El calentamiento debe ser especialmente lento si hay carbonatos o materia orgánica en los reactantes de partida, para evitar proyecciones. A partir de aquí hay que hacer un recocido de la muestra diariamente (sacar del horno, moler y volver a introducir en el mismo). El

análisis por difracción de rayos X, tras cada recocido de la muestra, nos va a permitir hacer un seguimiento de la evolución de la reacción química en estado sólido.

2.1.1.- Método cerámico *versus* métodos basados en precursores

El método cerámico [1-4] presenta una serie de dificultades típicas de las reacciones en estado sólido. Por un lado, la contradifusión entre los iones A^+ y B^+ , sumada también a la contradifusión a través de la interfase creada entre los dos sólidos de partida (ver figura 2.1). La interfase va aumentando a medida que transcurre la reacción, lo que conduce a que vaya disminuyendo la velocidad de reacción, pues los reactantes tienen que migrar, recorriendo mayores distancias, a medida que aumenta el grosor de la interfase. Por otro lado, para que haya reacción, es necesaria la difusión de iones, que supone la ruptura de enlaces con el consecuente gasto energético que conlleva.

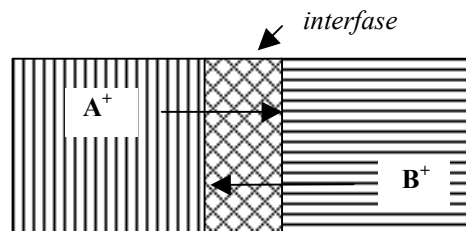


Fig. 2.1.- Reacción en estado sólido (*método cerámico*)

En la mayoría de las síntesis en estado sólido a alta temperatura, la reacción procede desde el exterior de las partículas reactantes al interior y es drásticamente limitada por la lenta velocidad de difusión presente en el estado sólido. Además, la formación del producto resultante actúa como interfase separadora entre los reactantes en el interior de la partícula y en el exterior.

Así, se han desarrollado métodos alternativos, tales como los métodos de la coprecipitación, sol-gel [5, 6], “chimie douce”, liofilización [7, 8], etc. Todos ellos tienen en común la presencia de un precursor, como producto intermedio, y el rebajar la temperatura de preparación de la fase deseada. Muchas veces se obtiene la fase deseada

sólo cuando se recurre a estos métodos alternativos, pues a la temperatura de preparación en el método cerámico la fase deseada podría no formarse o descomponer.

2.1.2.- Método del sol-gel

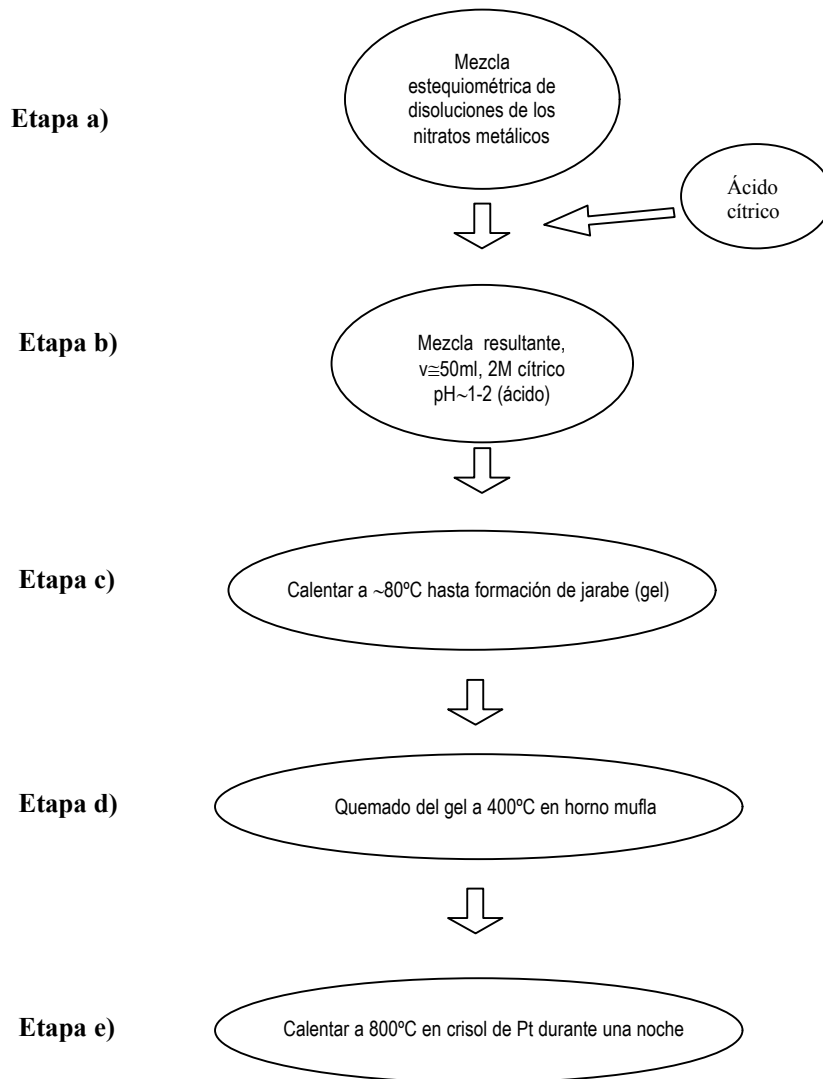
En el **método del sol-gel** se consigue, además de un tamaño de grano mucho más pequeño que por molienda manual, que haya una mezcla muy íntima de los reactantes (casi a nivel atómico) al estar presentes en cada grano todos los reactantes. Esto hace que aumente la velocidad de difusión y la velocidad de reacción de manera drástica.

Aunque hay muchas variantes en el método del sol-gel, vamos a describir aquel en el que hemos obtenido mejores resultados. Se parte de las disoluciones de los nitratos metálicos, que se mezclan en las cantidades estequiométricas. Esto se puede realizar bien por disolución “in situ” de los carbonatos metálicos u otra sal metálica en nítrico diluido, bien a partir de disoluciones “stock” previamente valoradas. Con un volumen de disolución entre 60-80 ml, se añade suficiente ácido cítrico ($\text{HOOCCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) para alcanzar una concentración 2 M. Esta mezcla se calienta en la estufa a unos 80°C hasta la formación de un gel. Entonces se quema el gel en un horno mufla a 400°C durante 4 horas. El producto negro resultante se muele en mortero de ágata y se calienta entre 600 y 800°C durante 6-12 horas en crisol de platino para eliminar cualquier residuo de carbono (ver esquema 2.1).

A partir de aquí se realiza el recocido de la muestra de manera análoga a como se hace en el método cerámico.

2.1.3.- Método del precursor liofilizado

La **liofilización** consiste en la eliminación del disolvente de una disolución congelada de los elementos necesarios para la formación del óxido por sublimación. La sublimación se encuentra favorecida térmicamente frente a la fusión y la evaporación en



Esquema 2.1.- Método del sol-gel (citrato)

condiciones de temperatura y presión parcial de vapor por debajo del punto triple del disolvente.

La liofilización es una técnica que fue introducida por primera vez para el tratamiento de cerámicas por Schnettler *et al* [8]. Se trata de una técnica que permite mantener la homogeneidad y estequiometría de una disolución multicomponente cuando

se obtiene el producto liofilizado [9]. El proceso presenta tres pasos principales: 1) disolución de los compuestos de partida que contienen los cationes que formarán parte del producto final; 2) atomización de la disolución, que se proyecta sobre un baño de nitrógeno líquido, y 3) liofilización de la disolución congelada.

La mezcla a escala molecular se consigue por solvatación de los componentes. Los parámetros que rigen la atomización permiten controlar el tamaño de partícula de polvo. Un proceso de congelación rápida permite eliminar el disolvente sin modificar la homogeneidad del polvo resultante. La liofilización de disoluciones está adquiriendo una gran importancia como técnica de procesamiento de muestras multicomponentes.

Con el método de liofilización se obtienen productos de muy elevada calidad en comparación con otros métodos comunes de secado. Por ello se ha venido utilizando desde hace muchos años para eliminar el disolvente y estabilizar muchos productos farmacéuticos y alimentarios.

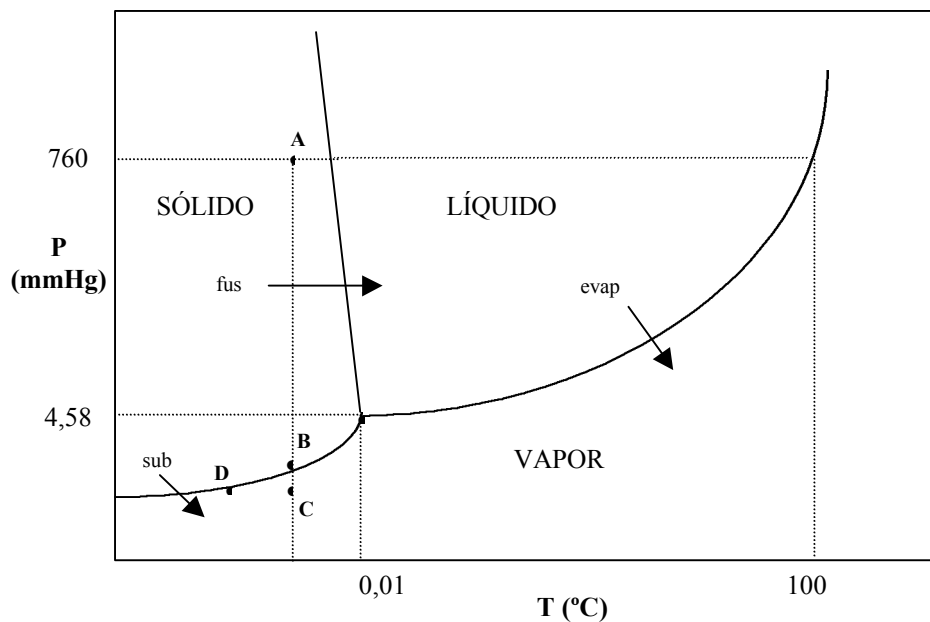


Fig. 2.2.- Diagrama de fase de una disolución acuosa que ilustra el método de liofilización

La muestra se congela a presión ambiente y a una temperatura (punto **A** de la figura 2.2), que es inferior al punto eutéctico o de colapso. Entonces, la muestra debería ser liofilizada a una temperatura sólo ligeramente inferior a la de su eutéctico, ya que cuanto más fría esté la muestra más tiempo se necesita para completar el secado primario, y más baja tendrá que ser la temperatura del condensador para que se logre una liofilización adecuada. El condensador se enfría a una temperatura aproximadamente 20°C inferior a la temperatura de la muestra, generalmente entre -30 y -60°C (punto **D**) [10].

Después de que el producto ha sido adecuadamente congelado y se ha alcanzado la temperatura mínima del condensador (punto **D**) se hace el vacío en el sistema usando una bomba de vacío. La muestra se encuentra a la temperatura de liofilización (punto **B**), en la línea de equilibrio sólido-líquido, por debajo del punto triple del agua. El vacío producido por la bomba hace que la superficie de la muestra se encuentre en la región de vapor (punto **C**). Al evaporarse las moléculas de agua, éstas son atrapadas por el condensador que está a una temperatura inferior (punto **D**).

La figura 2.3 muestra el equipo de liofilización que hemos empleado para la síntesis de nuestras muestras.



Fig. 2.3.- Equipo de liofilización

2.2.- INSTRUMENTACIÓN

2.2.1.- Difractómetro de rayos X para polvo cristalino

En el espectro electromagnético, los rayos X se encuentran entre los rayos ultravioleta y la radiación gamma y tienen un rango de longitudes de onda aproximado de 0,1-100 Å. En difracción, el rango utilizado es mucho más pequeño, siendo entre unos 0,5 y 2,5 Å, es decir, del orden de las distancias interatómicas. Un difractómetro de rayos X consta de un tubo de rayos X, un detector, óptica primaria y secundaria, dispuesta según una geometría de reflexión o de transmisión, y portamuestras, entre otros.

El tubo de rayos X es donde se genera la radiación X y está básicamente constituido por una ampolla de vidrio, en la que se ha hecho un vacío elevado, del orden de 10^{-7} mmHg, que contiene un filamento que hace de cátodo, y un ánodo metálico (Cu

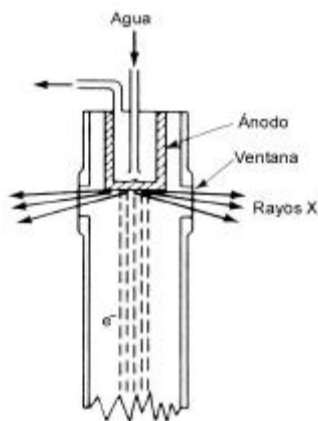


Fig. 2.4.- Sección a lo largo del eje de un tubo de rayos X

en nuestro caso) enfrentado al mismo (ver figura 2.4).

La mayor parte de la energía de los electrones, al llegar al ánodo, se transforma en calor y menos del 1 % de ella es transformada en radiación, por ello, el ánodo del tubo de rayos X debe estar refrigerado continuamente. Pero, para un determinado material de ánodo, cuando superamos dicha tensión (potencial crítico de excitación), aparecen superpuestos unos picos muy intensos cuyos valores de la longitud de onda dependen del material anódico (ver figura 2.5).

Ello es debido a que los electrones incidentes son capaces de expulsar electrones de los orbitales más profundos del átomo. Estas vacantes generadas son ocupadas por electrones procedentes de orbitales superiores, por lo que la diferencia de energía sobrante es emitida en forma de radiación, dando líneas prácticamente monocromáticas. Las principales transiciones que producen estas líneas son: $K_{\alpha 1}$ ($2p_{3/2} \rightarrow 1s$), $K_{\alpha 2}$ ($2p_{1/2} \rightarrow 1s$), $K_{\beta 1}$ ($3p_{3/2} \rightarrow 1s$), $K_{\beta 3}$

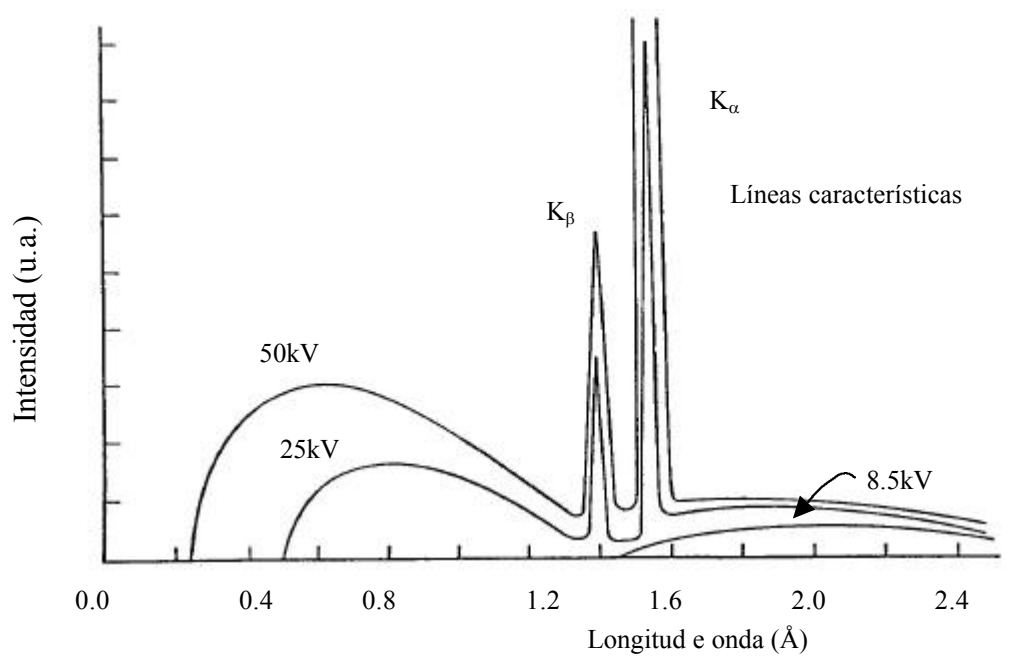


Fig. 2.5.- Radiación continua y característica del cobre

($3p_{1/2} \rightarrow 1s$). La tabla 2.1 muestra los diferentes materiales de ánodo normalmente usados en difracción de rayos X.

Tabla 2.1.- Materiales de ánodo usados en difracción de rayos X				
Ánodo	Cr	Fe	Cu	Mo
Ka1 (Å)	2,2896	1,9360	1,5405	0,7093
Ka2 (Å)	2,2935	1,9399	1,5443	0,7135
Kb (Å)	2,0848	1,7565	1,3922	0,6323
Filtro Kb	V	Mn	Ni	Nb
Filtro Ka	Ti	Cr	Co	Y
Potencial crítico (kV)	5,99	7,11	8,98	20,0
Condiciones operativas (kV)	30-40	35-45	35-45	50-55

La geometría del sistema óptico de ambos difractómetros es básicamente *de focalización (Bragg-Brentano)* o *de reflexión*, al objeto de obtener niveles de radiación reflejada lo suficientemente elevados como para poder ser acusados sensiblemente por el detector. Esta geometría se fundamenta en un principio similar al de la cámara de Seemann-Bohlin, pero con algunas modificaciones.

En la cámara de Seemann-Bohlin asimétrica, las diversas reflexiones producidas en la muestra inciden en distintos puntos de la película fotográfica, situada a lo largo del perímetro del círculo de focalización. Las distancias del centro de la muestra a cada punto son diferentes, en función del valor del ángulo 2θ correspondiente a cada reflexión. Un difractómetro cuyo modo de operación estuviese basado en esta geometría de focalización, sería un instrumento dotado de una gran complejidad mecánica, ya que además de la necesidad de mantener una distancia continuamente variable entre la muestra estática y el detector móvil, habría que someter a éste a otro tipo de movimiento que también lo mantuviese continuamente dirigido hacia el centro de la muestra, durante su desplazamiento por el círculo de focalización. Por esta y otras razones de menor trascendencia, la geometría del difractómetro ha sido ingeniosamente modificada,

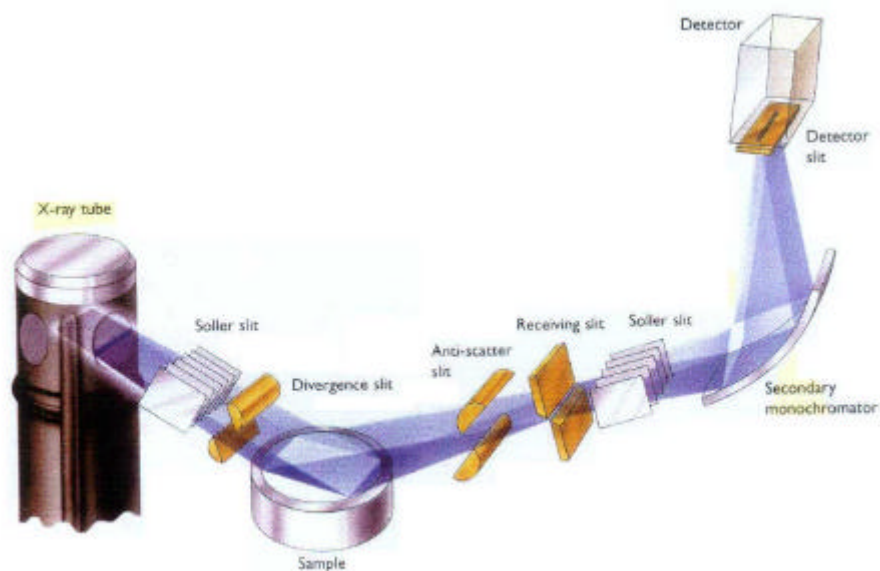


Fig. 2.6.- Diagrama de la óptica de parafofocalización del difractómetro

incorporando a su diseño el llamado sistema óptico *de parafofocalización* o de *Bragg-Brentano*. En este sistema, la muestra está centrada en el punto de un eje que es también el centro del llamado *círculo del difractómetro* o goniómetro. Este círculo es el lugar geométrico del movimiento descrito por el detector durante su giro alrededor de la muestra. La muestra, por razones de índole práctica, es plana en vez de curva, por lo que no se satisfacen estrictamente las condiciones de focalización, excepto para los rayos difractados en el centro de la misma. La aberración inherente a este sistema óptico del difractómetro puede ser subsanada en gran medida estableciendo adecuadamente ciertos parámetros instrumentales.

En la figura 2.6 se muestra el diagrama óptico completo del difractómetro en estudio. La muestra está situada en el centro del eje del goniómetro de precisión, cuya velocidad angular está exactamente sincronizada en la relación 2/1 con la del detector (Bragg-Brentano $2\theta/\theta$). El haz divergente de radiación primaria procedente del foco lineal se difracta en la muestra y converge en la rendija receptora, situada en el círculo de focalización. La divergencia angular del haz primario en el plano de focalización (vertical al eje del goniómetro) está determinada por la apertura de la rendija de divergencia, mientras que el conjunto de las múltiples rendijas paralelas (Soller slit) limita la divergencia axial de los rayos en el plano normal al de focalización. La rendija anti-dispersión limita convenientemente la sección del haz de radiación reflejada que incide sobre el detector.

Finalmente, debemos comentar el sistema óptico *de transmisión* o de *Debye-Scherrer*, dado que se ha llevado a cabo en algún caso medidas de difracción de rayos X por este sistema, que nos permite registrar todo el espectro a lo largo de los 360° alrededor de la muestra, y una mayor resolución a la hora de estudiar detalladamente la estructura. En este sistema, la muestra se coloca en un capilar de vidrio que rota a lo largo de su eje longitudinal y sobre el que incide la radiación X. Por la propia construcción, y por el método de preparación de la muestra, se evitan al máximo las orientaciones preferenciales, lo cual es importante, especialmente, en la resolución de estructuras desconocidas.

Hemos utilizado el monocromador primario para la mayor parte de nuestras medidas de difracción, siendo muy útil por su capacidad para eliminar la componente $K\alpha_2$ de la radiación. Este monocromador de haz incidente (primario) es del tipo Johansson, que consiste en un cristal de Ge (111) con un corte simétrico curvado.

2.2.1.1.- Detector X'Celebrator

Los beneficios que nos proporciona el detector X'Celebrator son muchos. Gracias a la tecnología de detección RTMS (Real Time Multiple Strip), el tiempo requerido para obtener un difractograma puede reducirse a menos de un minuto, sin comprometer la calidad de los datos. La gran reducción en el tiempo de toma de los datos puede ser usada para incrementar la resolución del difractograma.

El X'Celebrator sigue la misma filosofía que el resto de módulos que componen los difractómetros PHILIPS X'Pert, es decir, se presenta como un módulo PreFIX compacto; resulta muy fácil cambiarlo por otro módulo óptico sin necesidad de alineación posterior. Se trata además de un sistema de detección libre de mantenimiento, pues se trata de un módulo realmente "plug and play". Al contrario que los detectores sensibles a la posición (PSD), el X'Celebrator no necesita ni agua de refrigeración, ni flujo de nitrógeno, etc.

Las principales áreas de uso del detector X'Celebrator son:

- identificación rápida de mezclas de fases desconocidas;
- cuantificación de mezclas de fases;
- refinamiento de estructuras cristalinas;
- transiciones de fases en condiciones no ambientales;
- observaciones in situ de transiciones de fase rápidas;
- medidas del stress residual;

- medidas de muestras en capilares de vidrio (geometría de Debye-Scherrer), y
- micro-difracción.

2.2.1.2.- Preparación de la muestra para difracción de rayos X

La muestra en la técnica del polvo policristalino debe estar integrada por un considerable número de pequeños fragmentos cristalinos estadísticamente desorientados al azar unos respecto de otros (cristalitos). Esta desorientación se logra normalmente sometiendo la sustancia a una enérgica pulverización previa y se favorece en la práctica variando la posición relativa de los cristalitos respecto a la dirección del haz de rayos X.

Si el tamaño de las partículas cristalinas es demasiado grande, o si el número de las mismas por unidad de volumen de muestra es pequeño, la dispersión espacial de los vectores recíprocos no es ideal, con lo que las superficies de las esferas de los vectores no están uniformemente cubiertas de puntos recíprocos y las líneas del diagrama aparecen muy agudas. Si, por el contrario, los cristalitos son demasiado pequeños, las líneas manifiestan una anchura excesiva, la cual, dentro de ciertos límites, es función del tamaño de los mismos.

El tamaño ideal de los cristalitos depende, entre otros factores, de la perfección cristalina de la sustancia. La experiencia demuestra que, en términos generales, el tamaño medio de las partículas cristalinas del polvo a medir debe estar comprendido entre 5×10^{-3} y 5×10^{-5} cm. Si el tamaño de las partículas difiere de estos valores, no se satisfacen las condiciones ideales y los efectos de difracción que se registran en el diagrama no aparecen como los teóricamente previstos.

Deberá tenerse en cuenta un variado conjunto de factores implícitos a la técnica, los cuales, de forma más o menos directa, tienden a desvirtuar el esencial carácter policristalino que debe poseer la muestra. Entre estos factores, podemos destacar los

siguientes: 1) la muestra, en geometría de reflexión, permanece prácticamente estacionaria bajo la acción de los rayos X; 2) la longitud, o el área de la muestra irradiada en el plano de focalización, disminuye muy rápidamente conforme aumenta el ángulo de Bragg; 3) las reflexiones producidas sólo son representativas de un pequeño espesor de sustancia muy próximo a la superficie; 4) el tiempo invertido en el registro individual de las reflexiones es muy corto; 5) la superficie de la muestra debe haber sido sometida previamente a un cuidadoso proceso mecánico de alisamiento, al objeto de evitar al máximo la presencia de irregularidades superficiales que puedan alterar las condiciones de focalización. Este proceso mecánico de alisamiento debe realizarse con sumo cuidado para evitar que se den orientaciones preferenciales de los cristalitos en la superficie de la muestra.

Si la muestra contiene átomos que absorben fuertemente la radiación o es excesivamente gruesa, los rayos difractados se debilitan en mayor o menor extensión, pudiendo incluso desaparecer totalmente. Por eso, en geometría de transmisión el radio de los capilares debe ser muy pequeño.

El óptimo valor del espesor será el que produzca mayor proporción de intensidad difractada. Este valor puede ser calculado teóricamente y sin un gran error, para las reflexiones que se producen a pequeños valores de 2θ , encontrándose ser igual a $1/\mu$, donde μ es el coeficiente de absorción lineal de la muestra.

La difracción de rayos X constituye una técnica muy versátil que ha sido aplicada a diferentes problemas y, por tanto, se han desarrollado diferentes métodos de preparación de la muestra. En análisis cualitativo y cuantitativo de materiales desconocidos, el analista debe evitar las orientaciones preferenciales con objeto de que los difractogramas puedan ser refinados y comparados con los standards para la identificación. Dado que la técnica requiere una superficie plana de la muestra con un grano de tamaño relativamente pequeño, se requiere aplanar la muestra por presión con una superficie plana. Esto hace que los cristales se acomoden dando lugar a una

disposición no aleatoria de estos, principio en el que se basa la técnica. Por ejemplo, si el hábitat de los cristales es de tipo laminar, éstos tenderán a colocarse paralelamente a la superficie y las intensidades de las reflexiones que se producen en estas direcciones serán amplificadas, mientras que en otras direcciones cristalográficas las intensidades se verán mermadas. El resultado es un difractograma distorsionado. Si se observan varios picos agudos intensos que no se adaptan a los ficheros standards de la base de datos JCPDS-ICDD (Joint Committee on Powder Diffraction Standards – International Centre for Diffraction Data), entonces la muestra podría estar orientada y el analista debe prepararla de manera diferente.

El análisis de difracción de rayos X de polvo de las muestras estudiadas en esta memoria se realizó usando radiación CuK α en dos difractómetros: PHILIPS X'Pert con cargador automático de muestras, spinner y detector de centelleo para medidas de rutina, y PHILIPS X'Pert PRO con monocromador primario y detector de tipo X'Celerator, para una mejor resolución estructural. Ambos difractómetros se encuentran en el Servicio Integrado de Difracción de Rayos X (SIDIX) que pertenece a los Servicios Generales de Apoyo a la Investigación (SEGAI) de la Universidad de La Laguna (<http://www.ull.es/servicios/apoyoinvestigacion/rayosx.htm>).

Este último, además, tiene un accesorio para el estudio de la muestra en transmisión en capilares; cámara de alta temperatura para trabajar entre temperatura ambiente y 1000°C (Anton Paar TTK 450 a vacío de $5,5 \times 10^{-2}$ Pa) y de baja temperatura para trabajar desde el ambiente hasta -150°C (Anton Paar TTK 450 a vacío de $5,5 \times 10^{-2}$ Pa).

En cada capítulo describiremos las condiciones de medida dada la existencia de dos difractómetros y la variedad de geometrías antes descritas.

2.2.2.- Calorímetro de Barrido Diferencial (DSC/TGA)

Las medidas de análisis térmico se han llevado a acabo en un calorímetro de barrido diferencial (DSC) de la marca Perkin Elmer modelo Pyris-Diamond, perteneciente al Servicio de Análisis Térmico de los Servicios Generales de Apoyo a la Investigación (SEGAI) de la Universidad de La Laguna. Este equipo utiliza la técnica de la potencia compensada, que presenta una gran ventaja sobre los equipos de flujo de calor, pues permite obtener directamente de la medida los cambios entálpicos que tienen lugar en nuestra muestra. El DSC Pyris Diamond permite trabajar en un rango de temperatura entre -170°C y 730°C y con velocidades de calentamiento que van desde 0,1°/min hasta 100°/min. El equipo se calibró con muestras standards tal como ciclohexano, In y Zn, en orden creciente de temperatura. Las cápsulas normalmente empleadas son de platino (para las temperaturas más altas) o de aluminio (hasta los 600°C aprox.).

2.2.3.- Magnetómetro SQUID

El magnetómetro SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) se basa en la cuantificación del flujo magnético en el interior de un anillo superconductor, de manera que éste sólo puede adoptar valores que sean múltiplos enteros de un valor denominado fluxón. El flujo que equivale a un fluxón viene dado por la expresión:

$$\frac{hc}{2p} = 2 \cdot 10^{-7} \text{ Oe} \cdot \text{cm}^2$$

El magnetómetro SQUID consta de cuatro espiras superconductoras, agrupadas formando una bobina de 3 cm. de longitud, en cuyo interior el flujo magnético se mantiene constante. Cuando se introduce la muestra, se produce una variación en dicho flujo que se traduce en una corriente; ésta es transmitida al dispositivo SQUID, consistente en un anillo superconductor con una unión de Josephson. A través de esta unión, mediante una bobina acoplada, se suministra la corriente suficiente para restablecer el flujo magnético existente en el interior de la bobina antes de introducir la

muestra. El voltaje necesario es directamente proporcional a la magnetización de la sustancia objeto de estudio. Para realizar las medidas se promedian las señales obtenidas al introducir y sacar la muestra dos veces consecutivas del interior de la bobina.

El SQUID empleado es de la casa Quantum Design, modelo MPMS-XL, con una sensibilidad de 10^{-10} e.m.u., operativo en el margen de temperaturas de 1,7 a 300 K. Dada su elevada sensibilidad, para evitar que el campo magnético terrestre afecte a las medidas realizadas, el magnetómetro debe encontrarse debidamente aislado del entorno. Se trata de un equipo versátil, que incorpora la posibilidad de realizar medidas de susceptibilidad magnéticas *dc* y *ac*.

El calibrado del SQUID empleado para la realización de las medidas, se ha efectuado utilizando sustancias patrón estables con valores de susceptibilidad conocidos y reproducibles. Estas sustancias han sido el $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, cuya susceptibilidad magnética sigue una ley de Curie $\chi^{-1} = T/15,86$ en todo el intervalo de temperatura, y el $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CNS})_4]$, que posee un valor de la susceptibilidad a 20°C de $16,44 \times 10^{-6} \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$. Se usó además paladio metálico.

También se calibraron los portamuestras en las condiciones de medida para conocer su comportamiento y poder descontar sus señales a las registradas para las muestras. Es imprescindible que el compartimento sea cuidadosamente limpiado de una medida a otra, pues al emplearse cantidades de muestra muy pequeñas, la presencia de trazas de una sustancia puede afectar de forma notable a la siguiente medida. Las curvas de calibrado del portamuestras de Kel-F, empleado en la zona de bajas temperaturas, corresponden a sustancias diamagnéticas en todo el intervalo de trabajo. También, se han usado cápsulas de gelatina transparentes como portamuestras, cuyo diamagnetismo está dentro del error experimental.

2.2.4.- Difractómetro de neutrones

Al contrario que en el caso de los rayos X, el neutrón es una partícula que resulta más difícil de producir. Para disponer y poder hacer uso de un haz de neutrones hace falta una gran instalación, tal es el caso de un reactor nuclear. En él podemos producir neutrones como producto intermedio de la reacción de fisión nuclear, bajo las medidas de seguridad que esta radiación obliga a tener.

En particular, las medidas en este trabajo que necesitaron de esta técnica fueron realizadas en el difractómetro D1B del Institut Laue-Langevin en Francia (<http://www.ill.fr>). La figura 2.7 nos muestra un esquema de dicho equipo. Se trata de un espectrómetro de dos ejes dedicado a experimentos de difracción que requieren un elevado flujo de neutrones. Un gran número de experiencias realizadas con el D1B tienen que ver con la determinación de estructuras magnéticas. A pequeños ángulos donde se esperan picos magnéticos, se alcanza una alta resolución espacial ($\lambda=2,52 \text{ \AA}$). Tres monocromadores de grafito pirolítico enfocados sobre la posición de la muestra proporcionan un flujo de $6,5 \times 10^6 \text{ n cm}^{-2}\text{s}^{-1}$. Se dispone de una segunda longitud de onda con $\lambda=1,28 \text{ \AA}$ usando un monocromador de germanio. El D1B está equipado con un detector sensible a la posición de $^3\text{He/Xe}$, compuesto de un sistema de multielectrodos (“banana”) con 400 celdas, que barre un rango de 80° en 2θ . Este multidetector (curvado con un radio 1,5 m.) puede moverse en un rango angular de $2^\circ < 2\theta < 160^\circ$. La dispersión de la eficiencia de celdas está en torno al 5%, pero la estabilidad de cada celda es mejor que el 0,5% después de un período de dos meses. El detector se calibra con una muestra de vanadio al comienzo de cada ciclo del reactor, no es sensible a los rayos γ y su ruido de fondo es de unas 5 cuentas/celda-hora. El criostato está especialmente designado por su bajo “background” crucial para algunos experimentos con pequeños cambios de intensidad. Debido a su alto flujo a $\lambda=2,52 \text{ \AA}$ junto a su gran multidetector, es posible estudiar superficies tales como las fases absorbidas, experimentos de difracción en tiempo real. La obtención de difractogramas con suficiente estadística en minutos (1-5 min.), incluso segundos, permite estudios *in situ* de cinéticas de reacción. Se puede detectar una

transición de fase rápida haciendo un barrido en temperatura; y obtener una variación térmica completa (1,5 - 300 K) de los difractogramas en pocas horas (3-5 h.). La textura de los policristales se puede investigar usando la cuna Euleriana para el D1B.

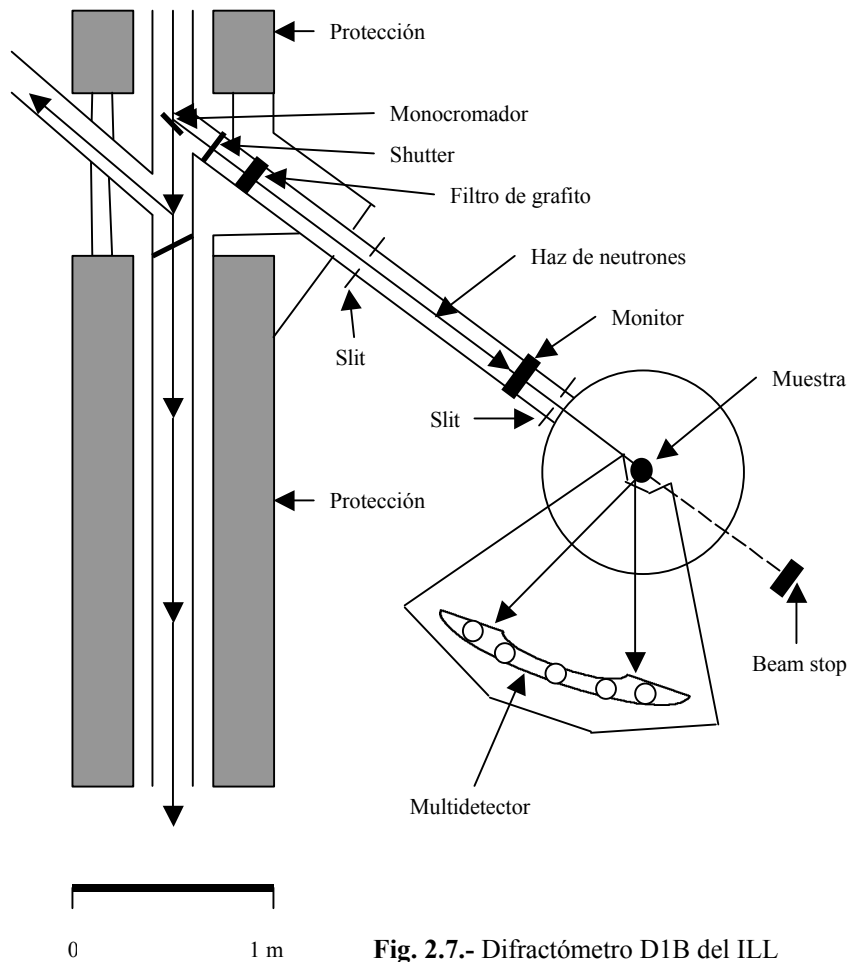


Fig. 2.7.- Difractómetro D1B del ILL

Los problemas más comunes estudiados con el D1B incluyen:

- determinación estructural magnética;
- transiciones de fase (en particular si sólo se dispone de muestras pequeñas o si se esperan cambios pequeños de intensidad);
- estudios de adsorción;

- estudios cinéticos (reacciones químicas, cristalización, procesos de intercalación), y
- texturas.

Los diferentes programas de adquisición de datos del D1B (con monitor o preselección de tiempo) disponibles son: standard, scan , scan , scan / , scan / , traslación. La opción adicional de neutrones polarizados ($\lambda=2,52 \text{ \AA}$) está disponible ahora con el uso de un polarizador de superespejo y un λ -flipper. Para experimentos cinéticos, el tiempo muerto entre dos medidas puede reducirse a unos 350 ms. Se obtuvo un incremento en el flujo por un factor de 4 a $\lambda=2,52 \text{ \AA}$ instalando dos monocromadores adicionales de grafito, reduciendo el tiempo típico para obtener un buen difractograma ($2\theta = 80^\circ$) en menos de una hora (muestra: $h=50 \text{ mm.}$, $\phi=8-10 \text{ mm.}$). Se usa un juego de programas sencillos para reducción de datos (GRAFIC display, intensidades integradas, posiciones de los picos) o el ordenador VAX.

2.3.- LA DIFRACCIÓN EN MUESTRAS POLICRISTALINAS

Los métodos de difracción de polvo usando las fuentes convencionales de rayos X fueron diseñados independientemente por Debye y Scherrer (1916) en Alemania y por Hull (1917) en Estados Unidos. Durante la primera mitad del siglo quedaron bien establecidas aplicaciones tradicionales como la identificación de muestras, la determinación los parámetros de celda y el análisis de imperfecciones estructurales. A partir de 1970 hay un drástico crecimiento del interés por este tipo de técnica, debido a la introducción por Rietveld (1967) de su poderoso método para el refinamiento de estructuras cristalinas a partir de difractogramas de muestras en polvo. Este método ha sido usado extensamente hasta nuestros días, inicialmente utilizando neutrones y más tarde con fuentes convencionales de rayos X. Su importancia radica en poder extraer información estructural tridimensional a partir de información unidimensional [11-21].

2.3.1.- Ventajas de la difracción de muestras policristalinas

Los métodos de difracción de muestras en polvo no involucran meramente datos estructurales, tal como ocurre en la difracción de monocristales, sino que están basados en la modelización de los patrones de difracción, pudiendo extraerse parámetros como la posición, la anchura, forma, etc., de los picos de Bragg que definen en las reflexiones individuales. Estos parámetros son habituales en muchas de las aplicaciones de difracción de polvo y son la base de los nuevos procedimientos para caracterizar propiedades microestructurales de los materiales. Posteriores avances se han basado en estas modelizaciones y la difracción de polvo es ahora una de las técnicas más ampliamente utilizadas por científicos que trabajan con materiales cristalinos, estudiando tanto su estructura como la microestructura. Un importante avance, en este sentido, ha sido la reconstrucción tridimensional de propiedades anisotrópicas de los policristales. Estas incluyen la forma de los dominios de difracción y distribución de tamaños, errores estructurales durante su formación o el subsiguiente tratamiento de la muestra, dislocaciones u otras formas de distorsión de la red cristalina.

Pero el principal avance en los últimos años se refiere a la determinación de estructuras cristalinas *ab initio* a partir de los datos de difracción de polvo, en el caso donde no se consiguen monocristales. Esto es una consecuencia del progreso hecho en sucesivas etapas que involucran desde la utilización de una instrumentación de más alta resolución, pasando por la resolución estructural hasta el desarrollo de métodos más sofisticados de cálculo para la determinación del sistema cristalino, las dimensiones de la celda unidad y simetría (indexado), extracción de las intensidades de las reflexiones Bragg, etc. Sin embargo, las intensidades obtenidas, y de aquí el módulo observado de los factores de estructura, están afectados por problemas de solapamiento, problema que suele hacer frustrante la determinación de la estructura cristalina cuando se trabaja con este tipo de muestras. Aunque numerosas estructuras han sido resueltas a partir de datos de difracción de polvo por Patterson o métodos directos, el solapamiento sigue siendo un foco de atención para los cristalógrafos. Nuevas aproximaciones para el tratamiento de los datos de polvo han sido diseñadas basadas en principios de mínima entropía, "Simulated Annealing", algoritmos genéticos, etc., para generar los modelos estructurales. A su vez, otros métodos complementarios como el modelo de valencia de enlace [22], permiten convalidar las posibilidades de cualquier modelo estructural y algunos autores ya lo integran en los algoritmos de predicción y en nuestro caso lo incluiremos en el proceso de refinamiento estructural.

Por supuesto, el método de Rietveld sigue vigente y mejorando para la completa resolución estructural a partir de un modelo dado tanto por técnicas *ab initio* o por ligeras modificaciones de estructuras similares. Particularmente, este método es de actual interés en el estudio de materiales sujetos a transiciones de fase, durante las que a menudo el material se desintegra cuando es sometido a tratamiento térmico o se producen multidominios, y no son adecuados para estudiarlos con las técnicas de monocristal.

En definitiva, se trata de una técnica muy potente en el estudio de muy diversos materiales de importancia tecnológica. Los métodos de difracción de polvo forman parte de una más amplia investigación de las propiedades físicas, químicas o mecánicas de los materiales. Es, también, de naturaleza interdisciplinar, una técnica igualmente aplicable al

comportamiento de los semiconductores o superconductores, como a aleaciones, materiales catalíticos, minerales, sustancias farmacéuticas, polímeros, etc. Además, debido a la posibilidad de utilizar técnicas de difracción para caracterizar materiales que surgen de eventos dependientes de la temperatura y el tiempo, se ha desarrollado la difracción de temperatura y de resolución temporal, la cual ofrece varias ventajas sobre las técnicas convencionales de análisis térmico. También existen ventajas de la difracción en polvo respecto de la difracción en monocristal, aprovechando el hecho de que las intensidades de Bragg están relacionadas con el volumen de muestra que difracta, en los casos en los que los tiempos de adquisición de datos sean bastante menores comparados con los requeridos para completar la reacción o transformación. En este sentido se han desarrollado experimentos de difracción con variación de tiempo y temperatura [23].

2.3.2.- ¿Qué información puede obtenerse a partir de un difractograma?

Al realizar un experimento de difracción en polvo, los datos que vamos a obtener como resultado consistirán en una serie de intensidades (cuentas de fotones de rayos X o neutrones por unidad de tiempo) y los ángulos de difracción correspondientes a dichas intensidades. Una vez obtenidos dichos datos, el problema al que nos enfrentamos es el de transformar estas series de números en un conjunto de observables que nos puedan dar información de interés, por medio de las ecuaciones de la teoría de la difracción (las constantes de red, las distancias de los enlaces, el tamaño de las partículas,...). Normalmente, el número de conjuntos de observables que podremos obtener de un difractograma será, a lo sumo, cuatro. Cada uno nos ofrecerá una información diferente sobre la muestra a estudiar, estando asociados tres de ellos a los picos del difractograma y un cuarto al fondo (background) del mismo. La principal dificultad con la que nos encontramos en este proceso es buscar una solución tridimensional, partiendo de unos datos que son monodimensionales.

2.3.2.1.- Posiciones de los picos

Es la primera y más obvia información que obtenemos del difractograma. Conocida la longitud de onda del difractómetro, obtenemos las distancias interplanares d , correspondientes a cada reflexión situada en una posición angular θ , haciendo uso de la ley de Bragg:

$$\lambda = 2d \cdot \sin\theta$$

Esta relación es la base para la determinación de los parámetros de la red cristalina, siendo esencial la precisión del difractómetro a la hora de realizar indexados automáticos para identificar la sustancia, estudiar cambios de fase, detectar defectos estructurales en la red o determinar los coeficientes de dilatación térmica, por ejemplo.

Aunque en principio puede parecer trivial, la determinación precisa de los espaciados interplanares lleva consigo un ajuste cuidadoso del difractómetro para eliminar en todo lo posible los errores sistemáticos, así como el empleo de métodos de análisis de datos adecuados (posición del cero y centrado de la muestra). Además, será necesario garantizar que trabajamos con sustancias puras o bien con fases conocidas. A diferencia de la obtención de la celda cristalina de un monocristal (obtenida directamente de la celda recíproca conocidas las características geométricas del difractómetro), en muestras policristalinas se requiere, como veremos, un proceso de indexado más o menos largo, dependiendo de la simetría y del conocimiento de estructuras análogas que nos llevará al cálculo de la celda.

De la Ley de Bragg, la resolución de un difractograma está relacionada con la mínima distancia interplanar posible, aproximadamente $\lambda/2$. Para los neutrones esto es más claro, ya que, como sabemos, la amplitud de dispersión es independiente del ángulo de dispersión. Esto no significa que trabajemos siempre con longitudes de onda muy pequeñas, ya que parámetros de celda relativamente grandes producirán picos de difracción a muy bajo ángulo, muy cerca de la dirección de incidencia del haz, los cuales son difíciles de resolver.

Los cambios sistemáticos que se puedan presentar en las posiciones de las líneas pueden ser debidos a la propia muestra o al mal centrado de esta en el difractor. De cualquier forma, no se detectó ningún efecto de este tipo durante los refinamientos, si bien, los programas utilizados permiten corregirlos, especialmente para la geometría de Debye Scherrer.

2.3.2.2.- Perfil de los picos

Idealmente, los picos de difracción tendrían forma de deltas de Dirac, pero en la práctica nos encontramos con que varios efectos físicos producen un cierto ensanchamiento en dicha forma (caracterizado por la anchura a media altura, FWHM o H). Por esto, un conjunto de parámetros describirá cómo es la función del perfil de difracción, la cual nos dice de qué forma se distribuye la intensidad alrededor de la posición 2θ , correspondiente a un pico de difracción.

El perfil experimental de los picos responde a la convolución de tres componentes distintas: la distribución de longitudes de onda del haz primario (no es totalmente monocromático), las características intrínsecas del difractor (filtros, rendijas, monocromador,...) y el perfil de difracción de la propia muestra. Las dos primeras componentes nos definen la función de resolución instrumental, la cual es característica de cada difractor.

En el caso de los difractores de neutrones, son sólo los efectos de la instrumentación utilizada los que prácticamente determinan el perfil instrumental, resultando que se puede considerar que este tiene forma gaussiana, descrita por la posición del pico 2θ y su anchura a media altura, FWHM (Full Width Half Maximum) o H. Esta viene dada, a su vez, por la función de Cagliotti [24]:

$$H^2 = U \cdot \tan^2 \theta + V \cdot \tan \theta + W ,$$

donde U, V y W son parámetros ajustables que dependen del difractor, pudiendo ser escritos en términos de la divergencia angular de los neutrones incidentes en el

monocromador, α_1 , la apertura angular del colimador entre el monocromador y la muestra, α_2 , la colimación entre la muestra y el detector, α_3 , el ángulo de salida del monocromador, $2\theta_m$, y su tamaño de mosaico, β (ver figura 2.8). Las ecuaciones de Cagliotti-Paoletti-Ricci relacionan esos parámetros:

$$U = 4 \cdot (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_1^2 \beta^2 + \alpha_2^2 \beta^2) / [\tan^2 \theta_m (\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + 4\beta^2)]$$

$$V = -4\alpha_2^2 \cdot (\alpha_1^2 + 2\beta^2) / [\tan \theta_m (\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + 4\beta^2)]$$

$$W = [\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_1^2 \alpha_3^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + 4\beta^2 (\alpha_2^2 + \alpha_3^2)] / [\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + 4\beta^2]$$

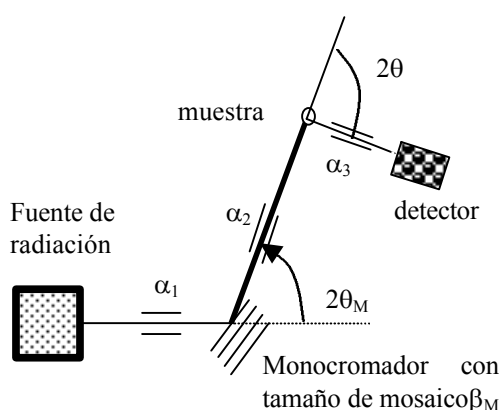


Fig. 2.8.- Representación de las componentes que definen los parámetros de la función de Cagliotti

Las mejores condiciones de resolución se obtienen con los valores: $\alpha_2 = 2\beta \gg \alpha_1 \approx \alpha_3$; la resolución máxima se alcanza para $\theta \approx \theta_m$. Para el difractómetro de neutrones utilizado en nuestro caso, $\alpha_1 = 10'$, $\alpha_3 = 10'$ y $2\theta_m \sim 90^\circ$; los parámetros, por tanto, son: $U = 0,306$, $V = -0,468$ y $W = 0,236$.

Hemos determinado la función de resolución instrumental para nuestro difractómetro de rayos X, usando varios compuestos (LaB_6 , NACALF) que son estándares certificados ampliamente utilizados como tales. Este proceso consistió en un afinamiento de sus difractogramas completos por el método de Rietveld. Los valores obtenidos dependen de la geometría (reflexión o transmisión) y, por supuesto, del difractómetro. El motivo de usar estos compuestos es que son sustancias bien conocidas estructuralmente, cuyos difractogramas son bastante sencillos y carecen prácticamente de solapamiento de picos, los cuales no presentan ensanchamiento debido a la propia muestra. El LaB_6 (SRM660) se adquirió de US National Institute of Standards and Technology (NIST).

Por otro lado, si el difractómetro que hemos usado es de rayos X, la resolución del difractograma que obtenemos será mayor (debido, principalmente, al ancho de las rendijas a través de las que tiene que pasar el haz de rayos X, consiguiendo un haz con una sección mucho más pequeña que la que se necesita en el caso de neutrones), por lo que la forma que tendrán los picos dependerá más de la muestra que en el caso de difractómetros de neutrones. La parte positiva es que, experimentalmente, podremos observar mejor el efecto de las imperfecciones de la muestra, pero la parte negativa es que el propio perfil de los picos es más difícil de ajustar, ya que deja de ser aceptable la aproximación a un comportamiento gaussiano. De las diferentes funciones de forma de perfil propuestas para este caso, la que mejores resultados ofrece es la función de Voigt, la cual es un producto de convolución de una función lorentziana con una función gaussiana, pero desafortunadamente resulta difícil de manejar computacionalmente. Debido a lo anterior, lo usual es aproximarla por la función pseudo-Voigt:

$$\Omega(2\theta, H) = \eta \cdot L(2\theta, H_L) + (1 - \eta) \cdot G(2\theta, H_G)$$

donde L y G son las componentes lorentziana y gaussiana, respectivamente, y H_L y H_G sus anchuras a media altura; el parámetro η puede ser función del ángulo de difracción 2θ y es el que define la forma del pico entre los límites gaussiano ($\eta=0$) y lorentziano ($\eta=1$).

Para la componente gaussiana se usa actualmente con mayor frecuencia la función de Cagliotti modificada [25]:

$$H_G = \left[U \cdot \tan^2 \theta + V \cdot \tan \theta + W + \frac{P}{\cos^2 \theta} \right]^{1/2},$$

mientras que para la componente lorentziana se usa la expresión:

$$H_L = X \cdot \tan \theta + \frac{Y}{\cos \theta},$$

siendo también X e Y parámetros ajustables.

La anchura de la función pseudo-Voigt, así como el parámetro de mezcla, η , serán funciones de las anchuras gaussiana y lorentziana, y son calculados a través de la aproximación polinomial:

$$H = \left[H_G^5 + 2,69269 \cdot H_G^4 H_L + 2,42843 \cdot H_G^3 H_L^2 + 4,47163 \cdot H_G^2 H_L^3 + 0,070842 \cdot H_G H_L^4 + H_L^5 \right]^{1/5}$$

$$h = 1,36603 \frac{H_G}{H} - 0,47719 \cdot \left(\frac{H_L}{H} \right)^2 + 0,11116 \cdot \left(\frac{H_L}{H} \right)^3$$

Con respecto a la contribución debida a la muestra en la función de forma de perfil, tenemos dos efectos principales: ensanchamiento de los picos debido al tamaño de las partículas y ensanchamiento debido a las microtensiones. El primero se modela a través de la ecuación de Scherrer:

$$\Delta(2\theta) = \frac{K\lambda}{T \cdot \cos \theta},$$

donde T es el tamaño de los dominios de difracción coherente de las partículas y K es la constante de Scherrer (~ 1). Este efecto es el resultado de que los dominios de difracción coherente tengan una extensión T finita, ya que la suposición de una red infinita ya no es válida para partículas muy pequeñas. El segundo efecto responde a la ecuación:

$$\Delta(2\theta) = -2\varepsilon \cdot \tan \theta,$$

siendo ε la microtensión resultante de posibles variaciones locales Δd del espaciado interplanar medio, generadas por fuerzas externas, defectos de la red cristalina o por fluctuaciones locales en la composición de determinadas soluciones sólidas. Estos dos efectos los podemos encontrar a la vez en la misma muestra de material. De hecho, al realizar un refinamiento, estamos teniendo en cuenta estos efectos a través de la función pseudo-Voigt modificada, ya que ambas componentes, gaussiana y lorentziana, contienen un término con la misma dependencia angular que los efectos de tamaño de grano y microtensión, respectivamente. Además, una expresión más compleja de esta función permite la posibilidad de considerar anisotropía tanto para tamaño de grano como para microdeformaciones en el material; aunque en nuestro caso lo hemos descartado por no observarse a simple vista en los difractogramas ensanchamientos en los picos que dependieran de los índices de Bragg.

Otro efecto que podemos observar y que modifica la forma del perfil de los picos es la asimetría. Esta puede ocurrir debido al hecho de que lo que medimos en un

experimento no es un punto, sino un segmento (definido por la anchura de la ventana del detector) del cono de difracción. Este segmento será una superficie curva excepto para $2\theta=90^\circ$, lo que introduce cierta distorsión en la posición y en el perfil de los picos, que será apreciable a bajos ángulos. Para tener en cuenta este y otros efectos que impliquen asimetría, en el refinamiento del perfil, debemos multiplicar la intensidad en cada punto $2\theta_i$ por un factor semiempírico que puede constar hasta de cuatro parámetros ajustables [26]. Si consideramos que la asimetría se debe más bien a causas instrumentales, debemos esperar valores similares de los parámetros ajustables en todos los refinamientos con datos de un mismo instrumento.

2.3.2.3.- Intensidad de los picos

Una vez que sabemos cómo es el perfil de los picos de difracción podemos obtener la intensidad integrada $I(\vec{h})$ de cada una de estas reflexiones. Estas intensidades se pueden escribir en forma de la siguiente ecuación:

$$I(\vec{h}) = C \cdot j(\vec{h}) \cdot L_p(\vec{h}) \cdot |F(\vec{h})|^2$$

En C se agrupan una serie de parámetros constantes que dependen tanto del difractómetro como de la muestra (intensidad y longitud de onda del haz incidente, anchos de las rendijas del detector, distancia entre la muestra y el detector, volumen de la muestra irradiada por el haz,...); $j(\vec{h})$ es la multiplicidad de esa reflexión que dependerá del grupo espacial; $L_p(\vec{h})$ es, para rayos X, una combinación de los factores de Lorentz y de polarización para la geometría del difractómetro, mientras que para neutrones se reduce solamente al factor de Lorentz [27]; por último, $|F(\vec{h})|^2$ es el factor de estructura, el cual relaciona la disposición de los átomos en la celda unidad con la intensidad de cada reflexión \vec{h} :

$$F(\vec{h}) = \sum_{i=1}^{\text{celda}} f_i \exp\left[-B_i \frac{\sin^2 \theta_h}{\lambda^2}\right] \cdot \exp[2\pi i \cdot \vec{h} \cdot \vec{r}_i]$$

siendo $\vec{r} = (x_i, y_i, z_i)$ las coordenadas fraccionales del átomo i en la celda; $\vec{h} = h, k, l$ son los índices de Miller de la reflexión; f_i es el factor de dispersión atómico en el caso de rayos X y la longitud de dispersión en el caso de neutrones; B_i es el factor de desplazamiento de Debye-Waller (factor térmico) para el átomo i , y el sumatorio se extiende sobre todos los átomos i presentes en la celda unidad. De estos parámetros que dan lugar al factor de estructura, son refinables las coordenadas atómicas y los factores térmicos.

Debido a esto último, las intensidades de las reflexiones contienen información suficiente para determinar la estructura de la muestra, así como los desplazamientos térmicos, anisotrópicos en el caso de los neutrones, completando la información que nos habían aportado las posiciones de éstas. A esto podemos añadir que la intensidad de los picos es proporcional a la cantidad de sustancia difractante presente en la muestra, hecho que nos permite realizar análisis cuantitativos de fases.

Pero también nos podemos encontrar con algún problema (que nos obligará a hacer uso de un método de refinamiento, como el método de Rietveld) a la hora de determinar las intensidades. Uno de estos problemas es el posible solapamiento de los picos en el difractograma, que resulta de utilizar un difractómetro que no tiene la suficiente resolución o porque la estructura de la muestra no es muy simple. Otro problema reside en que la muestra puede presentar orientación preferente (por lo que determinados picos aparecerán más intensos que si todas las partículas de la muestra estuvieran orientadas al azar), absorción o microabsorción. La orientación preferente está relacionada con la geometría elegida y es más probable en la geometría de reflexión, que en la de transmisión (rayos X y neutrones). Esto es debido a que en la geometría de reflexión la muestra tiene que estar totalmente plana en el portamuestras. Para ello debemos aplanar ejerciendo cierta presión con una superficie muy plana. Esta presión es la responsable de que los cristales se orienten más en una dirección que en otra, por ejemplo si el hábitat del material es de tipo “laminillas”, entonces éstas tenderán a colocarse paralelas a la superficie, aumentando las intensidades relativas en las

direcciones cristalográficas relacionadas con esta superficie. Una alternativa al portamuestras clásico para muestras planas es el denominado de retrocarga, donde se reducen al mínimo las orientaciones preferenciales. Por el contrario, al usar un capilar rotatorio para los cristales en la geometría Debye-Scherrer, es mucho menos probable encontrar este efecto, ya que los cristales se distribuyen en todas las direcciones al azar, como requiere la propia técnica. Por otro lado, la absorción y la microabsorción sólo se presentan en el caso de rayos X, lo cual se debe a que los neutrones tienen muy poca interacción con la materia, al contrario que los rayos X.

2.3.3.- Procedimiento de determinación y afinamiento de la estructura cristalina y la microestructura

El principal problema con el que nos encontramos una vez hemos obtenido el difractograma correspondiente al compuesto que estamos estudiando, es que todos los picos que corresponden a un ángulo de Bragg 2θ determinado están solapados entre sí. Por lo tanto, uno de los pasos clave que debemos dar a la hora de intentar extraer información cristalográfica del difractograma es el de intentar separar las contribuciones de los diferentes planos de difracción. Dependiendo de cual sea la información inicial que se tenga sobre las propiedades cristalinas de la sustancia (en el peor de los casos no tendremos ningún dato como los parámetros de la celda unidad o el grupo espacial al que pertenece) y de hasta dónde queremos llegar en el análisis (tan sólo identificar la sustancia u obtener todos los parámetros estructurales de ésta), deberemos llevar a cabo distintas etapas, que se resumen en la tabla 2.2.

2.3.3.1.- Búsqueda de picos, indexado y determinación de la celda unidad

En esta primera etapa se extrae información importante del patrón de difracción en polvo por determinación de la posición angular de los picos manualmente o de manera automática; eso sí, teniendo en cuenta los posibles picos debidos, por ejemplo, en el caso de usar rayos X, a contaminación por la componente $K\alpha_2$ de la radiación. Las posiciones

$(2\theta_k)$ determinadas las tendremos que usar para indexar, bien manualmente, en el caso de alta simetría o de estructuras análogas, bien de manera automática, en el caso de sistemas más complejos, por introducción de éstas como datos de partida en algún programa de indexación, como pueden ser DICVOL [28] o TREOR [29]. El programa nos dará como resultado los parámetros de la celda unidad correspondientes y los índices de Miller de cada reflexión, a través de la resolución de ecuaciones del tipo:

$$d_{hkl} = f(h,k,l,a,b,c,\alpha,\beta,\gamma)$$

donde h , k y l son los índices de Miller y los espaciados d_{hkl} son calculados mediante la ley de Bragg, a partir de datos experimentales. Las ausencias sistemáticas que podamos detectar nos permitirán distinguir entre los diferentes grupos espaciales compatibles con la celda resultante. Además, un patrón de difracción es como la “huella dactilar” del compuesto, por lo que a partir de las posiciones de los picos podemos comparar con una base de datos e identificar de esta forma las fases presentes en la muestra.

Para determinar la fiabilidad del indexado que se ha llevado a cabo usamos básicamente las mal denominadas “figuras de mérito” M_{20} [30] y F_N [31]. Estas vienen definidas por las siguientes expresiones:

$$M_{20} = \frac{Q_{20}}{2N_{20}\Delta Q} \quad \text{y} \quad F_N = \frac{N}{|\Delta(2\theta) \cdot N_{\text{pos}}|},$$

siendo N_{20} el número de líneas observadas, Q_{20} el valor de Q de la veinteava línea indexada y ΔQ la discrepancia en Q promediada para las veinte líneas observadas ($Q_{hkl} = \frac{1}{d_{hkl}^2}$); N es el número de líneas observadas, $|\Delta(2\theta)|$ la discrepancia en 2θ promediada y N_{pos} es el número de posibles líneas de difracción, además de las observadas.

Tabla. 2.2.- Diferentes etapas de las que consta el procedimiento

	Búsqueda de picos	Ajuste del perfil de un solo pico	Ajuste del perfil completo	Métodos directos, Patterson, métodos de Montecarlo ó "simulated annealing"	Método de Rietveld
Hipótesis de partida	Existen picos	Función de forma del perfil	Función de forma del perfil y dependencia angular de su anchura	Existencia de átomos ligeros y pesados y posible fórmula química del material	Función de forma del perfil y dependencia angular de su anchura
Datos necesarios a priori	Parte del difractograma	Parte del difractograma, intensidad y anchura inicial de los picos que serán afinados así como los parámetros que definan la forma del perfil	Difractograma completo. Parámetros aproximados de la celda unidad, intensidad y parámetros de anchura y forma del perfil iniciales	Celda unidad, grupo espacial e intensidades integradas	Difractograma completo. Parámetros aproximados del celda unidad y posiciones atómicas en dicha celda, además del grupo espacial
Resultado	Posiciones de los picos de Bragg	Posiciones, forma, anchura e intensidad de los picos	Parámetros de la celda unidad e intensidades, así como forma, anchura del perfil completo	Posiciones atómicas en la celda unidad	Parámetros de la celda unidad, posiciones atómicas y su desplazamiento térmico, así como forma, anchura del perfil completo
A continuación	Se pueden indexar los picos y obtener la celda	Indexado con más garantías de obtención de la celda	Obtención <i>ab initio</i> de la estructura o mejor refinado	Refinamiento de la estructura	FIN

Una diferencia que hemos encontrado entre ambos programas es que en el caso de tener una sustancia de la cual no sepamos nada en lo referente a su grupo espacial y parámetros de red, el programa más adecuado es TREOR; mientras que si, por otro lado, sabemos que determinados grupos espaciales son posibles candidatos para ser solución o sabemos los parámetros de red de forma aproximada, DICVOL es el programa idóneo.

2.3.3.2.- *Ajuste del perfil de un solo pico*

En esta segunda etapa lo que buscamos es ajustar, numéricamente, el perfil de uno o varios picos del difractograma a una determinada función de forma de perfil. Esto lo hacemos, por ejemplo, cuando la información que queremos obtener está contenida, principalmente, en un conjunto de picos del difractograma. Al igual que en la etapa anterior, no necesitamos ningún dato *a priori* sobre los parámetros cristalinos de la muestra y tendremos que realizar la búsqueda de los picos que nos interesan para determinar su posición angular. Lo siguiente será ajustar los perfiles de los picos seleccionados a la función de forma de perfil que hayamos escogido (Gaussiana, Lorentziana, pseudo-Voigt...) mediante el método de mínimos cuadrados, siendo la anchura H de los picos un factor ajustable.

Como resultado, lo que obtendremos serán las posiciones angulares, intensidades, anchura y forma de los picos que hayamos incluido en el cálculo (que seguirán siendo afinados en las siguientes etapas). Si aún no hemos determinado los parámetros de red ni el grupo espacial de la muestra, podemos llevar las posiciones 2θ de las reflexiones al programa de indexación y obtener dichos valores.

La limitación del método llega cuando los picos seleccionados presentan solapamiento debido a su proximidad angular. Por esto normalmente se escogen los primeros picos del difractograma (los de ángulos menores), que presentan menor solapamiento y que serán los que nos ayudarán más a la hora de realizar el indexado. Para este tipo de análisis se usó el programa WinPLOTR [32]. El interés que presenta dicho análisis es que obtenemos una primera aproximación a los parámetros nombrados anteriormente, los cuales facilitarán un poco el siguiente paso que debemos dar (ajustar todo el difractograma). Normalmente este análisis no se realiza y se va directamente al siguiente paso.

2.3.3.3.- Ajuste del perfil completo

El siguiente paso que debemos dar en nuestro análisis será el ajustar no sólo parte del difractograma, sino todo en su conjunto. Para ello necesitaremos haber calculado los parámetros de celda, que serán los datos necesarios para usar en esta etapa, además de los parámetros que definen la forma y la anchura del perfil (todavía no se hace referencia a las posiciones de los átomos en la celda unidad).

Mediante este método lo que se hace es modelizar la intensidad (y_i) que observamos en cada paso i del difractograma, mediante una intensidad calculada de la siguiente forma:

$$y_{ci} = y_{bi} + \sum_k I_k \cdot \Omega_{ik}$$

donde el sumatorio se extiende sobre todas las reflexiones que contribuyen a la intensidad en el punto i ; y_{bi} es la intensidad del background en dicho punto, $\Omega_{ik} = \Omega(2\theta_i - 2\theta_k)$ es la función de forma del perfil (normalizada a la unidad) que tiene el pico k correspondiente a un ángulo de Bragg θ_k y, por último, I_k es la intensidad integrada de cada uno de esos picos. Al contrario que las posiciones de los picos, las cuales están ligadas a los parámetros de red, las intensidades I_k son variables que se deben ajustar mediante el siguiente algoritmo [33]:

$$I_k(n) = \sum_i I_k(n-1) \cdot \Omega_{ik} \cdot \frac{y_i - y_{bi}}{y_{ci} - y_{bi}}$$

Los otros parámetros son refinados mediante mínimos cuadrados. Este método nos conduce a unos parámetros de celda más precisos y, principalmente, a tener una lista de las intensidades integradas de los picos, por lo que se convierte en un procedimiento indispensable, de cara a determinar la estructura cristalina de la celda unidad.

Para llevar a cabo los refinamientos se usó el programa FullProf [32] a través del programa WinPLOTR, que actúa como interfaz gráfica del primero y con el que podemos visualizar en cada momento los difractogramas experimental y calculado, así como su diferencia, lo cual resulta útil para saber fácilmente si el ajuste está siendo correcto.

Una condición fija que debemos introducir en el proceso de refinamiento es el ancho de la base del pico (en múltiplos de la anchura a media altura), mediante el cual indicamos al programa el rango, en 2θ , sobre el cual se extienden las colas del pico. Si escogemos un valor demasiado pequeño, corremos el riesgo de no estar teniendo en cuenta todo el pico, con lo que las colas quedarán truncadas, obteniendo un peor refinamiento. Por ejemplo, a modo ilustrativo, en el caso de un pico totalmente lorentziano, necesitaremos una anchura de pico igual a 40 veces su anchura a media altura para tener en cuenta el 99,22% del área del pico, mientras que en el caso de un pico puramente gaussiano, con una base igual a tan sólo 3,2 veces su anchura, estaremos contemplando un 99,98% del área del pico.

Por otra parte, el criterio de convergencia en el procedimiento de mínimos cuadrados fue del 10%, de tal forma que el cambio de un parámetro de un ciclo a otro debe ser menor que 0,1 por su desviación estándar. Aunque con este método de trabajo nunca se alcanza la convergencia, consideramos que la hay en el momento en el que los valores de los factores de acuerdo (ver apéndice) no variaban apreciablemente u oscilaban en torno a un valor determinado.

En el primer paso del ajuste, las intensidades iniciales son calculadas a partir del grupo espacial, aunque en algunos casos había que recurrir a este primer paso para obtener unas nuevas intensidades más acordes con los parámetros de red ajustados (si el cambio con respecto a los iniciales era notable). Con respecto al background, primero se escribió como una interpolación por splines cúbicos de puntos que se eligieron a mano en el difractograma; más tarde, cuando el ajuste estuvo más avanzado, se sustituyó esta aproximación por la de un polinomio de seis coeficientes.

El refinamiento se llevó a cabo según el siguiente esquema y por este orden: cero del detector, parámetros de celda unidad, parámetros de la forma del perfil de los picos, parámetros de asimetría de pico y polinomio del background (nótese que no se afina el factor de escala). La función de forma de pico usada fue la Thompson-Cox-Hasting

pseudoVoigt (5 parámetros: contribución gaussiana (U, V, W) y contribución lorentziana (X, Y)) [25]; para la asimetría de picos se usó la expresión dada por Berar y Baldinozzi [26] (2 parámetros)). Como valores iniciales de estos parámetros se introdujeron los parámetros de celda obtenidos en el indexado; los parámetros del perfil fueron los correspondientes al difractómetro utilizado (indicados anteriormente); los de asimetría se hicieron iguales a cero; y para el polinomio del background se inició con sólo el término independiente, que fue seleccionado directamente "a mano" en el perfil, escogiendo un valor en la base del difractograma.

El resultado de este refinamiento nos permitió obtener las intensidades de los picos, necesarias para determinar la estructura cristalina, y, también, obtener unos mejores valores de todos los parámetros, que servirán de punto de partida a la hora de realizar el refinamiento Rietveld. El hecho de haber realizado este ajuste no implica que se haya obtenido necesariamente un buen resultado. Podemos afirmar que lo hemos obtenido, siempre y cuando los valores de los factores de acuerdo sean correctos y, además, que una visualización de los difractogramas experimental y calculado nos permita observar una gran similitud entre ellos. Es interesante, también, observar cómo se comporta el difractograma diferencia.

2.3.3.4.- Determinación de la estructura cristalina

Una vez que hemos obtenido las intensidades correspondientes a cada pico, podemos proceder a calcular la estructura cristalina. Para ello podemos usar dos de los métodos utilizados en la técnica de monocristal [14]. El primero es el Método de Patterson, que se basa, principalmente, en la resolución de la ecuación de autocorrelación:

$$P(X, Y, Z) = \frac{1}{V^2} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}|^2 \cdot \cos[h \cdot X + k \cdot Y + l \cdot Z]$$

donde X, Y y Z son las coordenadas atómicas expresadas como fracciones de los parámetros de la celda unidad y los factores de estructura se obtienen a partir de las intensidades integradas. Aunque las funciones de Patterson son fáciles de resolver, el resultado directo al que nos llevan no es a un mapa de las posiciones atómicas. Por el

contrario, este mapa representa vectores interatómicos, por lo que resulta difícil de interpretar incluso para estructura sencillas ya que si tenemos, por ejemplo, N átomos en la celda unidad, en el mapa de Patterson aparecerán N máximos solapados en el origen y $N^2 - N$ máximos en el resto de la celda, correspondientes a todas las distancias interatómicas. Esto hace que el cálculo de las posiciones atómicas a partir de este mapa no sea trivial. La existencia de átomos pesados frente a átomos ligeros favorece la aplicación de este método.

Los programas basados en los Métodos Directos escogen, para generar las fases, un conjunto óptimo de reflexiones con las intensidades más fuertes y se basan en relaciones probabilísticas entre dichas intensidades y las fases. La principal limitación que encontramos a la hora de usar estos métodos es el bajo número de factores de estructura que habremos podido extraer del difractograma en las etapas precedentes.

También, existen métodos alternativos o complementarios que trabajan en el espacio directo (Simulated Annealing, Algoritmos Genéticos...). Pero nuestro problema no es la determinación estructural ab initio, así que no nos detendremos en la descripción de ninguno de estos métodos.

2.3.3.5.- Refinamiento de Rietveld

El método de Rietveld (la última etapa que utilizaremos para completar el análisis del difractograma) nos permite realizar, mediante mínimos cuadrados, un refinamiento de la estructura cristalina, ajustando todo el perfil del difractograma a un perfil calculado a partir de un modelo estructural dado [34, 35]. Este es un método de afinamiento de la estructura y no un método para determinarla, por lo tanto los parámetros que se refieren a ella los tendremos que haber calculado a través de los métodos señalados anteriormente. Es decir, debemos partir de un conjunto de parámetros iniciales que conviene sean lo suficientemente aproximados. Cabe decir que sólo se utilizó el método de Rietveld en neutrones. Básicamente, lo que lleva a cabo el método para realizar el ajuste es una minimización de la siguiente función:

$$M = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2$$

donde el sumatorio se extiende sobre todas las posiciones $2\theta_i$ que forman el difractograma; y_i es la intensidad observada en el ángulo $2\theta_i$ del difractograma; y_{ci} es la intensidad calculada en el mismo ángulo $2\theta_i$ del difractograma; y $w_i = 1/\sigma_i^2$ es el peso estadístico que se asigna a cada paso de intensidad y_i , siendo σ_i la varianza de y_i , que a su vez se considera directamente proporcional a la propia intensidad (esta es una de las formas de peso que están implementadas y disponibles en el programa FullProf).

La intensidad calculada, a su vez, se determina sumando las contribuciones de los picos que se solapan y del background:

$$y_i = \sum_{\alpha}^{fases} S_{\alpha} \sum_k L_{\alpha k} \cdot P_{\alpha k} \cdot M \cdot |F_{\alpha k}|^2 \cdot \Omega_{i\alpha k} + y_{bi}$$

donde S_{α} es un factor de escala que es proporcional al volumen de una determinada fase α presente en la muestra; $L_{\alpha k}$ agrupa los factores de Lorentz, polarización y multiplicidad correspondientes a la reflexión k (lo calcula el programa a partir del grupo espacial y la geometría del difractómetro); $P_{\alpha k}$ es el factor de orientación preferente (si la distribución de la orientación de las partículas no es al azar), para el cual hay varias posibilidades con distintos parámetros de ajuste para afinar, pero no detectamos esta posibilidad y no se utilizó; M es una función y/o un factor para la corrección de la microabsorción y/o absorción, que nunca se utiliza en difracción de neutrones, ya que como se ha dicho, la radiación de neutrones no es normalmente absorbida; $F_{\alpha k}$ es el factor de estructura de la reflexión k ; $\Omega_{i\alpha k}$ es la función de perfil del pico, que da cuenta de los efectos del equipo instrumental y de la muestra sobre la forma de éste, nosotros escogimos lógicamente la función utilizada en el refinamiento del perfil completo porque nos permite separar los parámetros que caracterizan el tamaño de grano respecto de las microdeformaciones; y_{bi} es la intensidad del background en la posición $2\theta_i$.

El llevar a cabo la minimización conlleva el ajuste de diferentes parámetros, tanto estructurales como de perfil, de los cuales destacamos los siguientes:

Parámetros de perfil:

- ⇒ Factor de escala: Inicialmente es 1, conviene afinarlo desde el principio dejando el resto de parámetros sin afinar hasta conseguir la convergencia predeterminada.
- ⇒ Los parámetros que determinan la anchura a media altura con respecto a la posición angular (función de forma de perfil). Son cinco parámetros: U, V, W para la anchura gaussiana y X, Y para la anchura lorentziana.
- ⇒ La posición del cero del detector. Puede empezar siendo cero o el valor resultante del refinamiento del perfil completo. No es un parámetro problemático si la celda está bien definida.
- ⇒ Los parámetros de la celda unidad, que se definen según cada grupo espacial.
- ⇒ Los parámetros de asimetría; para el afinamiento de ellos sólo se tienen en cuenta los picos de más bajo ángulo (el ángulo límite se puede modificar), siendo el valor de los parámetros prácticamente cero.
- ⇒ Los parámetros que describen el background, el cual se puede describir de varias formas, como por ejemplo por puntos fijos o refinables, por un polinomio, por esplines cúbicos.

Parámetros estructurales:

- ⇒ Coordenadas atómicas: utilizamos, como punto de partida, las posiciones que ocupan los átomos en la estructura de la perovskita cúbica en el grupo espacial $Pm\bar{3}m$ y las diferentes distorsiones posibles.
- ⇒ Factores de ocupación atómicos, que vienen definidos por el grupo espacial.
- ⇒ Coeficientes de agitación térmica, ya sean isotrópicos o anisotrópicos.

Aunque la base del método de Rietveld puede parecer simple, su uso no resulta algo trivial, ya que, al ser una técnica basada en los mínimos cuadrados, podemos alcanzar un mínimo local (no global) que no coincida con la solución "exacta" del problema. Esto se puede evitar usando el mejor modelo estructural de partida que podamos (el cual obtendremos gracias a las etapas anteriores a este método) y afinando no todos los parámetros de una sola vez, sino siguiendo una secuencia en la que aquellos que afecten más al proceso sean los primeros en afinarse. Así, se podrían distinguir, de forma general, la siguiente secuencia para refinar: factor de escala, posición del cero del detector, parámetros de la celda unidad, background, posiciones atómicas, factores de ocupación, parámetros de la función de forma de perfil, parámetros de asimetría, factores de temperatura (cada parámetro se va añadiendo al conjunto de los anteriores).

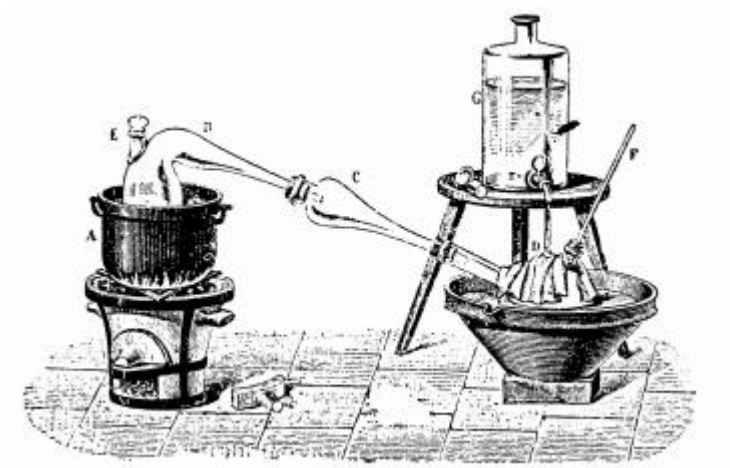
En los capítulos 4, 5 y 6 describimos los detalles concretos de las estrategias seguidas en los refinamientos.

2.4.- REFERENCIAS

- [1] C. N. R. Rao, J. Gopalakrishnan, *New directions in Solids State Chemistry*, Cambridge University Press, Cambridge (1986)
- [2] D. Segal, “*Chemical Synthesis of Advances Ceramic Materials*”, Cambridge University Press, Cambridge (1991)
- [3] A. J. Moulson, J. M. Herbert, *Electroceramics: Materials, properties and applications*, London (1989)
- [4] V. S. Nagarajan, K. J. Rao, *J. Solid State Chem.*, **94**, 149 (1991)
- [5] (a) R. Roy, *Science*, **238**, 1664 (1987); (b) L. C. Klein ed., “*Sol-Gel Technology*”, Noyes Pub., New Jersey (1988); (c) J. Fricke ed., “*Aerogel route to Transition Metal Oxides*”, C. J. Brinker, D. R. Tallant, K. J. Ward, *J. Chim. Phys.*, **83**, 851 (1986)
- [6] (a) Th. F. Tadros ed., “*Solid/Liquid Dispersions*”, Academic Press, London (1987); (b) C. J. Brinker, G. W. Scherer ed. “*Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*”. Academic Press Inc., San Diego (1990)
- [7] S. M. Johnson, M. I. Gusmam, D. J. Rowcliffe, T. H. Gebalte, J. Z. Sun, *Advanced Ceramic Mat.*, Pub, **2**, 337 (1987)
- [8] F. J. Schmetter, F. R. Monforte, Y. W. W. Rhodes, *Sci. Ceram.*, **4**, 49 (1968)
- [9] (a) M. Paulus, *Fine Part. Process., Proc. Int. Symp.*, **1**, 27 (1980); (b) A. Tseung, H. Bevan, *J. Mater. Sci.*, **5**, 604 (1970)
- [10] “*A Guide to Freeze Drying for the Laboratory*”, Labconco Corporation
- [11] G. H. Stout, L. H. Jensen, “*X-ray Structure Determination: A practical Guide*”, 2º Ed., John Willey, Chechester (1989)
- [12] M. Van Meersche, J. Feneau-Dupont, “*Introduction a la cristallographie et a la Chimie Structurale*”, Oyez (1984)
- [13] J. P. Glusker, K. N. Trueblood, *Crystal Structure Analysis*, Oxford University Press, Oxford (1985)
- [14] C. Giaccovazzo, H. L. Monaco, D. Viterbo, F. Scordari, G. Gilli, G. Zanotti, M. Catti, “*Fundamentals of Crystallography*”, 2nd edition, Oxford University Press (1992)

- [15] R. L. Snyder, R. Jenkins; “*Introduction to X-ray Powder Diffractometry*”; John Wiley & sons, Chichester (1996)
- [16] R. A. Young; “*The Rietveld Method*”; IUCr, Oxford University Press (1995)
- [17] W. Massa, “*Crystal Structure Determination*”, Springer-Verlag, N.Y.(2000)
- [18] Ladd, R. A. Palmer, “*Structure Determination by X-ray Crystallography*”, Plenum Press, New York and London (1994)
- [19] Th. Hahn, “*International Tables for Crystallography, Vol. A - Space Group Symmetry*”, 4th edition, Kluwer Academic Publishers (1995)
- [20] G. E. Bacon, “*Neutron Diffraction*”, Oxford University press (1962)
- [21] A. K. Cheetham, “*Solid State Chemistry:Techniques*”, P. Day (Editor), Oxford University press (1987)
- [22] I. D. Brown, “*Chemical and steric constrains in inorganic solids*”, *Acta Cryst.*, **B48**, 553-572 (1992)
- [23] I. I. Langford, D. Louer, “*Powder Diffraction*”, *Rep. Prog. Phys.*, **59**, 131-234 (1996)
- [24] G. Caglioti, A. Paoletti, F. P. Ricci, *Nucl. Instrum.Methods*, **35**, 223-228 (1958)
- [25] P. Thompson, D. E. Cox, I. B. Hastings, *J. Appl. Cryst.*, **20**, 79-83 (1987)
- [26] J. F. Berar, G. Baldinozzi, *J. Appl. Cryst.*, **26**, 128-129 (1993)
- [27] Bermúdez-Polonio, “*Métodos de difracción de rayos X*”, Ediciones Pirámide S. A., Madrid (1981)
- [28] A. Boultif, D. Louer, “*Indexing of powder diffraction patterns for low- symmetry lattices by the successive dichotomy method*”, *J Appl. Crystallogr.*, **24**, 987-993 (1991)
- [29] P. E. Werner, L. Eriksson, M. Westdahl, “*TREOR, a semi-exhaustive trial and error powder indexing program for all symmetries*”, *J. Appl. Crystallogr.*, **18**, 108-113 (1985)
- [30] P. M. de Wolff, “*A simplified criterion for the reliability of a powder pattern indexing*”, *J. Appl. Crystallogr.*, **1**, 108-113 (1968)
- [31] G. S. Smith, R. L. Snyder, “ *F_N : A criterion for rating powder diffraction patterns and evaluating the reliability of powder-pattern indexing*”, *J. Appl. Crystallogr.*, **12**, 60-65 (1979)

-
- [32] T. Roisnel, J. Rodríguez-Carvajal, J. González-Plata (2003), *Fullprof suit (2003)* incluyendo el WINPLOTR
- [33] A. Le Bail, "Extracting structure factors from powder diffraction data by iterating full pattern profile fitting", *Accuracy in Powder Diffraction II*, NIST Special Publication, 846 (1992)
- [34] H. Rietveld, *Acta Crystallogr.*, **22**, 151 (1967)
- [35] H. Rietveld, *J. Appl. Cryst.*, **2**, 65-71 (1969)



Aparato empleado para la obtención de bromo

Capítulo 3

CAPÍTULO 3

ANÁLISIS ESTRUCTURAL DE LA PEROVSKITA Y PROPIEDADES MAGNÉTICAS

3.1.- ESTRUCTURA DE LA PEROVSKITA IDEAL

La estructura ideal de la perovskita [1] ABX_3 tiene simetría cúbica $Pm\bar{3}m$ (no. 221) y todos los átomos ocupan posiciones cristalográficas específicas: el átomo A (el más voluminoso) en la posición de Wyckoff $1b$ (1/2, 1/2, 1/2) (posición central); el átomo B en el sitio $1a$ (0, 0, 0) (vértices del cubo) y el átomo X en el sitio de Wyckoff $3d$ (1/2,0,0) (centro de las aristas). De este modo, los iones metálicos B están en el centro de un octaedro $[BX_6]$, que comparte los seis vértices con otros octaedros formando una red tridimensional (ver figura 3.1), mientras que los iones A se alojan en huecos cubo-octaédricos, que están formados por los doce oxígenos que se encuentran en el centro de las aristas de la celda unidad cúbica.

La estructura de la perovskita es muy versátil y da lugar a numerosas modificaciones estructurales debidas tanto a la incompatibilidad electrónica (p.e. electroneutralidad) como al tamaño de los radios iónicos de los átomos constituyentes. Tales modificaciones incluyen las diferentes formas de giros octaédricos (tilts), desplazamientos catiónicos, distorsión de los propios octaedros y variaciones debidas a la reordenación de vacantes aniónicas (estructura de la brownmillerita). Además, se

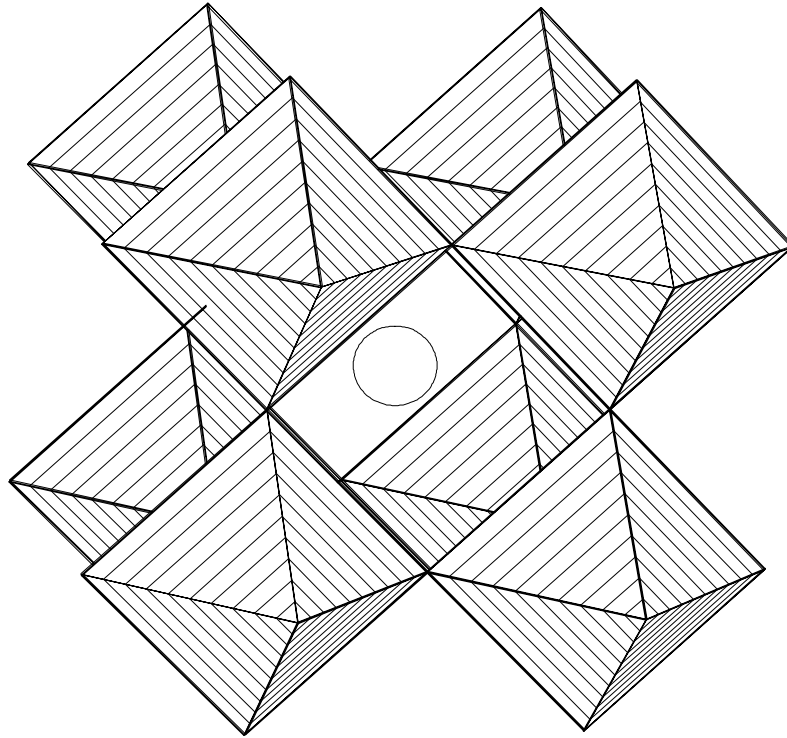


Fig. 3.1.- Estructura de la perovskita, ABX_3

incluyen en estas variaciones de la perovskita toda la serie de las denominadas perovskitas hexagonales, que consisten en diferentes ordenamientos del empaquetamiento de capas AX_3 , permitiendo diferentes estructuras que contienen cadenas infinitas con octaedros que comparten vértices o caras; y las perovskitas dobles o complejas de fórmula general $A_{(1-x)}A'_x B_{(1-y)}B'_y X_3$.

Toda esta variedad de estructuras generan un gran número de compuestos de gran utilidad en muy diversas aplicaciones tecnológicas. Esto es una consecuencia directa de su amplio espectro de interesantes propiedades físicas, tales como las eléctricas, magnéticas, ópticas, comportamientos catalíticos, etc.

En la estructura de la perovskita cúbica ideal (donde los átomos se están tocando unos a otros), el único parámetro variable es el parámetro de celda unidad a_p y existe una

simple relación entre las distancias interatómicas $l_A=A-X$ y $l_B=B-X$: $l_A/l_B=\sqrt{2}$. Goldschmidt estableció que la estructura de la perovskita es retenida en compuestos ABO_3 incluso cuando esta relación no se cumple exactamente y define un *factor de tolerancia*, t , de la forma:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)},$$

donde r_A y r_B son los radios de los cationes A y B , respectivamente, y r_O (equivalente a r_X) es el radio del anión; $l_A=r_A + r_X$, y $l_B=r_B + r_X$. Así, pues, vemos que el factor de tolerancia queda definido según esta relación de radios iónicos. El tipo estructural perovskita puede encontrarse para valores de factor de tolerancia t en el intervalo, $0,75 < t < 1,0$. Para los óxidos esta condición implica que $r_A > 0,90 \text{ \AA}$ y $r_B > 0,51 \text{ \AA}$. Para la estructura de la perovskita ideal, $t = 1$, la simetría es cúbica. Con $t \neq 1$ aparecerán diversas distorsiones.

Para valores de $t < 0,75$ (especialmente cuando $r_A < 0,9 \text{ \AA}$) se forman otras estructuras, como por ejemplo la estructura del corindón Al_2O_3 ($R\bar{3}c$) o la estructura de la ilmenita $FeTiO_3$ que deriva de esta última por un ordenamiento catiónico.

Cuando $0,75 < t < 0,9$ son frecuentes los giros cooperativos de los octaedros que cambian su orientación espacial para optimizar las distancias $A-X$, haciendo que la celda unidad sea mayor que la celda cúbica inicial y produciendo así un cambio en la simetría.

Para $0,9 < t < 1,0$ no hay giro de los octaedros, pero suelen aparecer pequeñas distorsiones cuyo resultado es un cambio en la simetría, que pasa de ser cúbica a romboédrica.

Para $t > 1,0$ ($r_A > 0,9 \text{ \AA}$) las capas compactas BX_3 observadas a lo largo de la dirección $[111]$ de la estructura, tienden a cambiar su secuencia de apilamiento, pasando éste de ser cúbico (e.c.c.) a parcialmente hexagonal (e.h.c.).

3.2.- ANÁLISIS DE LA ESTRUCTURA DE LOS POLITIPOS HEXAGONALES

3.2.1.- Otra descripción de la estructura de la perovskita

La estructura de la perovskita puede ser descrita siguiendo dos caminos diferentes, teniendo cada uno de ellos sus ventajas al destacar diferentes aspectos de la estructura [1]. En primer lugar, tenemos la descripción dada previamente en la sección 3.1, donde se mostraba como una red tridimensional $[BX_3]$ resultante de los octaedros BX_6 en las esquinas (similar a lo encontrado en la estructura ReO_3) y los átomos A ocupando las grandes cavidades cubo-octaédricas de coordinación doce (ver figura 3.1).

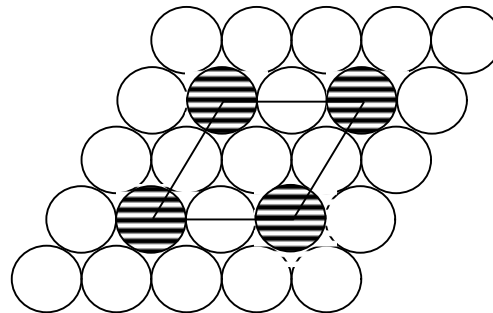


Fig. 3.2.- Representación capas AX_3

La segunda descripción de la estructura de la perovskita está basada en el empaquetamiento compacto de capas $[AX_3]$ del tipo $AuCu_3$ (ver figura 3.2). Estas capas $[AX_3]$ resultan de capas aniónicas $[X_4]$ en las cuales un cuarto de los aniones X han sido sustituidos por los cationes A de tamaño similar, generalmente metales alcalinos o alcalinotérreos [2]. El empaquetamiento de estas capas es del tipo cúbico (secuencia: $ABCA$) con los cationes B ocupando las cavidades octaédricas formadas por los aniones X , dando lugar a la formulación ABX_3 . Esta descripción es muy útil para entender los politipos hexagonales, los cuales corresponden a distintos porcentajes de empaquetamiento cúbico y empaquetamiento hexagonal.

Los compuestos cuyas estructuras se construyen por apilamiento de capas derivadas de perovskitas ABO_3 han sido estudiados con profundidad y sus relaciones estructurales se han publicado recientemente [1]. Una de las series de esta gran familia de compuestos es la que resulta del apilamiento de capas mezcladas $[A_3O_9]$ y $[A_3A'O_6]$, genéricamente formuladas como $A_{3n+3}A'_nB_{n+3}O_{6n+9}$. Un buen número de óxidos que contienen elementos $4d$ y $5d$ cristalizan en estructuras incluidas en esta serie.

3.2.2.- Politipos hexagonales

Como ya se mencionó anteriormente, la estructura de la perovskita puede considerarse como un pseudoempaquetamiento cúbico simple de capas hexagonales compactas $[AX_3]$. La relación estructural existente entre la celda unidad cúbica y la hexagonal está representada en la figura 3.3. Los parámetros de red a y c de estructura hexagonal pueden relacionarse con los parámetros de la celda unidad cúbica: $a_{\text{hex}} \approx a_p \sqrt{2}$ y $c_{\text{hex}} \approx a_p \sqrt{3}$. El volumen de la celda unidad hexagonal es aproximadamente tres veces el de la celda unidad cúbica e incluye tres capas $[AX_3]$ (secuencia ABC). Como se muestra en la figura 3.4, las capas $[AX_3]$ son perpendiculares a la dirección $[001]_{\text{hex}}$ ó $[111]_{\text{cub}}$, siguiendo una secuencia ABC , en la que $\frac{1}{4}$ de los sitios octaédricos están ocupados por cationes B .

Para obtener la celda unidad cúbica, son necesarias tres capas $[AX_3]$ apiladas en la secuencia ABC . A este apilamiento se le denomina 3C (“C”= cúbico; “3”= número de capas). Si el apilamiento de capas $[AX_3]$ fuese únicamente hexagonal, la secuencia sería $ABAB\dots$, y sólo se necesitarían dos capas para describir la celda unidad hexagonal. Esto se denota 2H y el $BaCoO_3$ es un ejemplo de este tipo [3], con los siguientes datos cristalográficos: $a = 5,645 \text{ \AA}$ y $c = 4,752 \text{ \AA}$, el grupo espacial es el $P6_3/mmc$ (no. 194). El bario ocupa las posiciones de Wyckoff $2d$ ($1/3, 2/3, 3/4$), el cobalto las $2a$ ($0, 0, 0$) y el oxígeno las $6h$ ($0.1482(10), -0.1482(10), 1/4$).

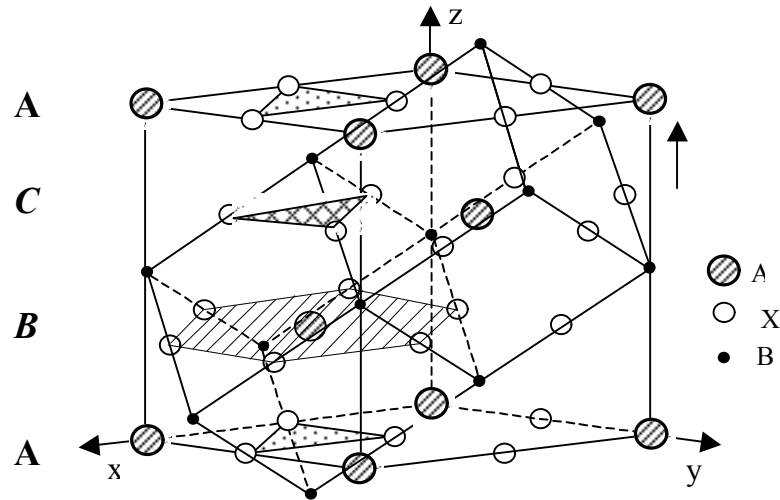


Fig. 3.3.- Relación entre las celdas unidad cúbica y hexagonal de la estructura de la perovskita. El eje c hexagonal, $[001]_h$, es perpendicular a las capas $[AX_3]$ y paralelo a la dirección $[111]_c$ de la red cúbica. Los ejes cristalográficos se refieren a la celda hexagonal. Están representadas dos celdas unidad cúbicas con una de las diagonales paralela al eje z de la celda hexagonal

En el caso del apilamiento 3C, los octaedros comparten vértices y el plano común se denota plano “ c ”. Por otra parte, si el apilamiento es hexagonal, los octaedros comparten caras y el plano común se denota plano “ h ”. En la figura 3.4 se muestra esquemáticamente la disposición de capas $[AO_3]$ en la perovskita cúbica (tipo 3C) y en la perovskita hexagonal (tipo 2H).

El número de posibles secuencias diferentes de capas $[AO_3]$ en apilamiento cúbico o hexagonal es teóricamente grande. Sin embargo, se observa que el apilamiento hexagonal entraña una pérdida importante de la energía de Madelung debido a la mayor repulsión entre los cationes M alojados en los octaedros compartiendo caras. De hecho, otros factores como el enlace $M-M$ o la covalencia del enlace $M-O$, deben compensar esta pérdida para estabilizar este apilamiento más que el apilamiento cúbico. Esta es la razón por la que el número de secuencias conocidas es relativamente limitado. Vamos a describir las secuencias más clásicas, que se muestran esquemáticamente en la figura 3.5.

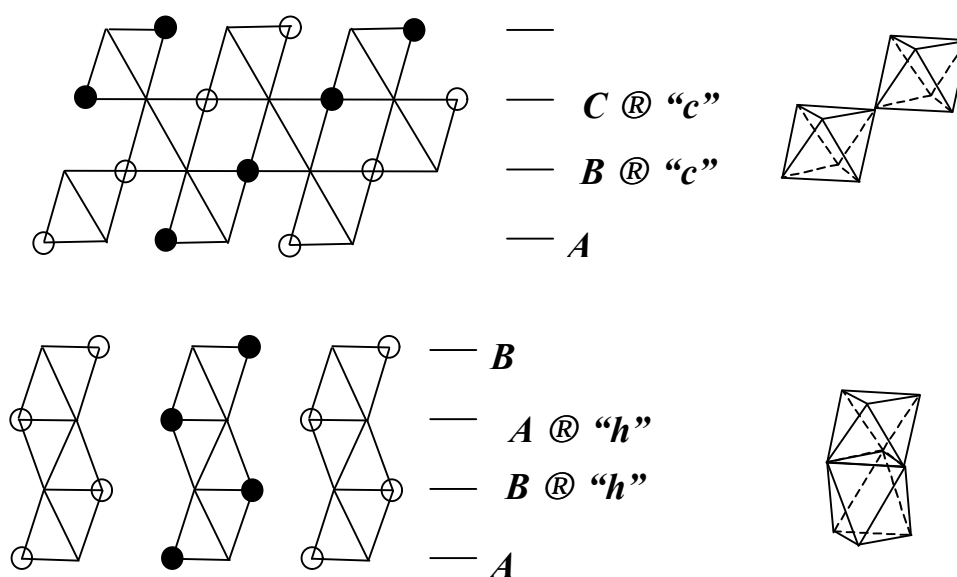


Fig. 3.4.- Esquema de la formación de planos "c" y "h" a partir de apilamientos *ABCA* y *ABABA* de capas $[AO_3]$

En uno de los politipos que presenta el $BaMnO_3$, la secuencia es ***ABCBA***. La celda unidad contiene cuatro capas $[AO_3]$ y este tipo estructural se denomina 4H. $BaRuO_3$ (4H) cristaliza en el grupo espacial $P6_3/mmc$ (no. 194), con los parámetros de celda hexagonales $a = 5,729 \text{ \AA}$ y $c = 9,500 \text{ \AA}$; ocupando las posiciones de Wyckoff $2d$ (Ba), $2a$ (Ru) y $6h$ (O) [4].

El tipo 6H, una de las formas de $BaTiO_3$, está caracterizado por la sucesión de capas ***ABCACBA***. Seis capas son necesarias para describir la celda unidad. El $BaCrO_3$ (6H) tienen la simetría hexagonal $P6_3/mmc$ (no. 194), con los parámetros celda $a = 5,629 \text{ \AA}$ y $c = 13,698 \text{ \AA}$; ocupando las posiciones de Wyckoff $2d$ (Ba), $2a$ (Ru) y $6h$ (O) [5].

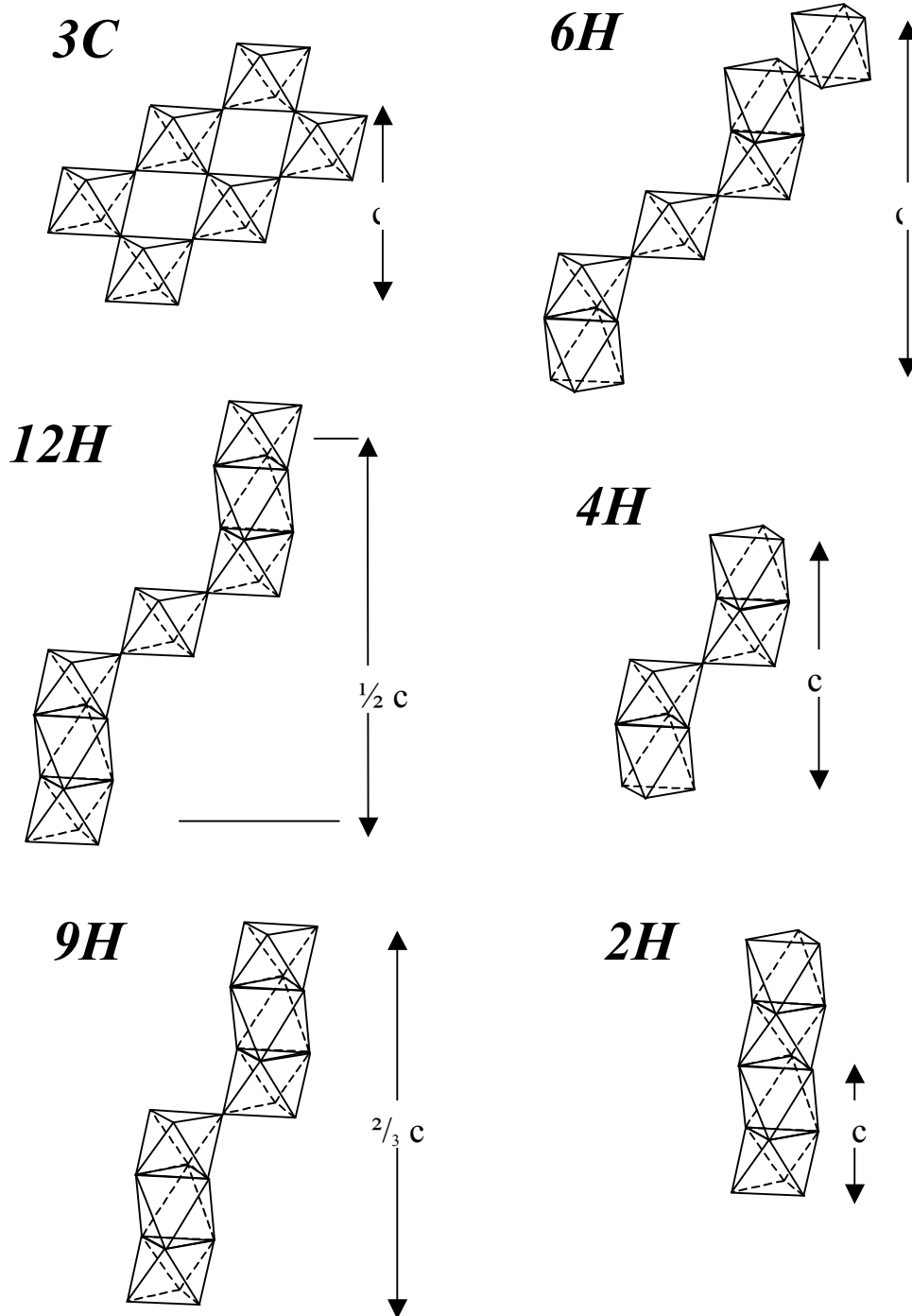


Fig. 3.5.- Representación de varios politipos estructurales de la perovskita. Se indica el parámetro c y su relación con la perovskita simple

Si la secuencia de capas es **ABCBCACABA**, los cationes *B* se encuentran en las cadenas de tres octaedros que comparten las caras según el eje *c*. Esta estructura corresponde al BaRuO₃, la celda unitaria contiene nueve capas [AO₃]. Se trata del tipo estructural 9R, grupo espacial $R\bar{3}m$ (no. 166), con $a = 5,75 \text{ \AA}$ y $c = 21,60 \text{ \AA}$, bario en las posiciones de Wyckoff $3a$ y $6c$ ($z=2/9$); rutenio en $3b$ y $6c$ ($z=7/18$); y oxígeno en $9e$ y $18h$ ($x=1/6$ y $z=1/9$) [6].

El tipo 12H, característico del cromato de bario BaCrO₃, corresponde a una sucesión **ABCACABCACABA**.

La figura 3.5 representa los tipos estructurales antes mencionados, incluyendo la estructura de la perovskita cúbica ideal (3C). Al pasar del tipo 2H al tipo 12H el número de capas [AO₃] con apilamiento hexagonal va aumentando [7].

Recientemente, se ha publicado un nuevo tipo estructural no descrito hasta ahora, el 15R, en la fase SrMn_{1-x}F₃O_{3-δ} ($x \sim 0,1$) [8].

La estructura es capaz de acomodar vacantes, así, los tipos de defectos más comunes descritos en la bibliografía son:

⇒ Vacantes en la subred catiónica: Como los octaedros BO₆ constituyen la base de la estructura, y los enlaces B-O poseen una fuerte covalencia, la existencia de vacantes en la subred *B* es relativamente rara. En cambio, no resulta extraña la presencia de vacantes en la subred *A* (A_{1-x}BO₃). Un ejemplo clásico son los denominados bronce de wolframio en los que, según la naturaleza de *A*, se observan dominios más o menos grandes de composición en los cuales se mantiene la estructura perovskita.

⇒ Vacantes en la subred aniónica: La pérdida de oxígeno en los óxidos con tipo estructural perovskita es frecuente. Para compensar el desequilibrio de cargas que conlleva es preciso, bien que el catión B pueda adoptar diferentes estados de oxidación, bien que se introduzcan otros cationes con menor estado de oxidación en una o ambas subredes catiónicas. Si el grado de deficiencia es pequeño ($ABO_{3-\delta}$, $\delta \approx 0$), los defectos se colocan aleatoriamente en la estructura, pero, para valores mayores de δ , pueden ordenarse de muy diversas formas dependiendo del sistema. Por citar algún ejemplo [7], en las perovskitas de Fe^{3+} con vacantes aniónicas, éstas se “agrupan” por pares, convirtiendo parte de los octaedros BO_6 en tetraedros.

Es precisamente esta capacidad para asimilar defectos y variar su composición, la que permite una gran variedad de propiedades físico-químicas dentro de esta familia de compuestos; de ello se deriva su enorme potencial en el campo de las aplicaciones tecnológicas.

3.2.3.- Estructuras basadas en capas AX_3 y derivadas

Las estructuras cristalinas de varias fases derivadas de la perovskita con mezcla de capas $[AX_3]$ y $[A_nX_m]$ donde n y m son números enteros ($n+m \leq 4$), A es un ion metálico alcalinotérreo (Ca, Sr, Ba) y X es oxígeno, cloro o bromo, poseen simetría hexagonal o romboédrica con parámetro de red a del orden de $a_p\sqrt{2}$ (a_p = parámetro de celda unidad de la perovskita cúbica simple). El valor del parámetro c de red está directamente relacionado con la secuencia de empaquetamiento de estas capas mezcladas (ver figura 3.5).

En la figura 3.6 se muestran los diferentes tipos de capas $[A_nX_m]$. La transformación entre dos tipos de capa es efectuada de acuerdo a relaciones cristalográficas simples. Por ejemplo, comenzando con la capa $[AX_3]$, es suficiente sustituir tres átomos X por dos en posiciones $(1/3, 2/3)$ y $(2/3, 1/3)$ para obtener la capa

$[AX_2]$ que es, obviamente, menos compacta. Un caso ligeramente más complejo es el de las capas $[A_3A'X_6]$ en las cuales es necesario considerar una red de capas triples ya que sólo un tercio de los átomos X son sistemáticamente sustituidos por los átomos A' . Puesto

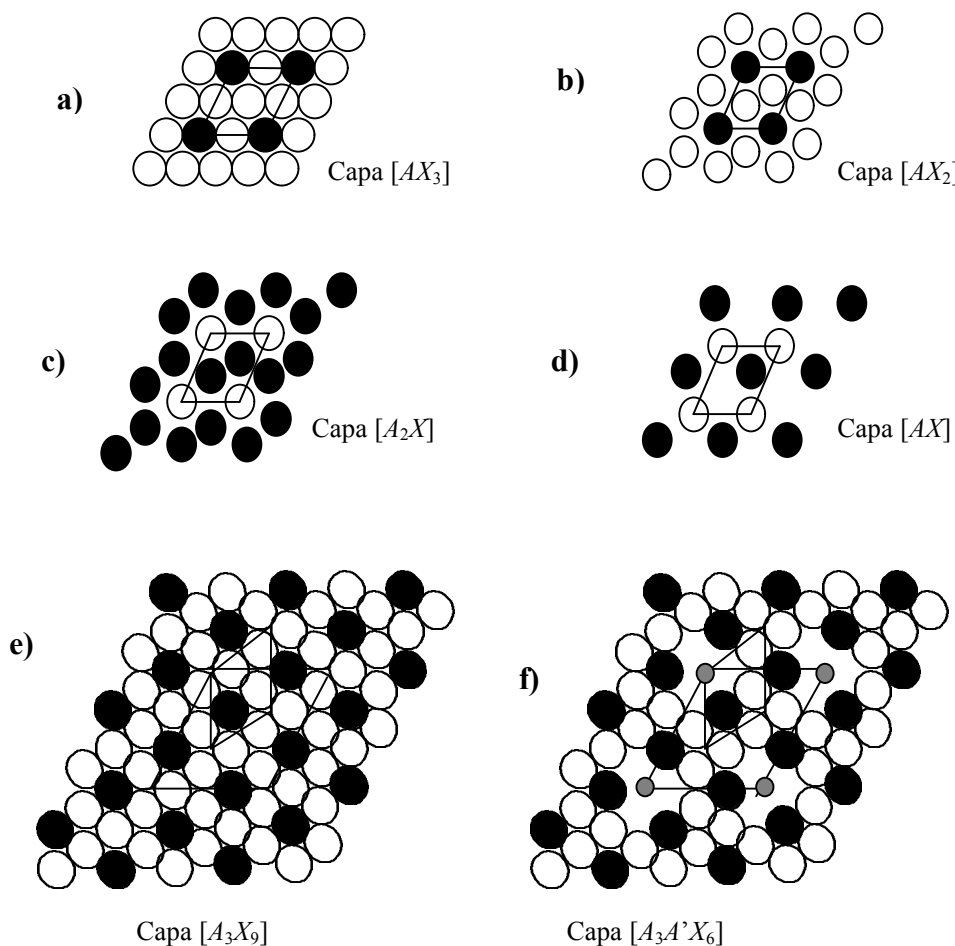


Fig. 3.6.- Representación de las diferentes capas

que la sustitución en la capa se realiza a lo largo de los tres ejes ternarios, la capa básica elemental será el triple de la de las capas $[AX_3]$, como se muestra en la citada figura 3.6.

Así, todas las fases pertenecientes a esta serie están caracterizadas por un parámetro de red a de valor próximo a $a \approx a_h \sqrt{3} \approx 10 \text{ \AA}$. El apilamiento hexagonal de estas capas en todos los ejemplos conocidos conduce a alojar los iones A' en coordinación

de prisma trigonal. Esto resulta en estructuras en cadena relacionadas al politipo hexagonal 2H. El número de sitios octaédricos creado entre las capas puede relacionarse a la secuencia de apilamiento y se esquematiza así:

- ⇒ entre dos capas $[A_3A'O_6]$ ⇒ 1 hueco octaédrico,
- ⇒ entre una capa $[A_3A'O_6]$ y otra $[A_3O_9]$ ⇒ 2 huecos octaédricos,
- ⇒ entre dos capas $[A_3O_9]$ ⇒ 3 huecos octaédricos.

La combinación de las diferentes capas mostradas en la figura 3.6 genera diferentes tipos de secuencias que nos permiten explicar y correlacionar numerosos tipos estructurales, que parecían aparentemente no correlacionados [1].

El tipo de composición $A_3BB'O_6$, que puede describirse por el tipo estructural Sr_4PtO_6 , ($R\bar{3}c$, $a = 9,74 \text{ \AA}$ y $c = 11,90 \text{ \AA}$) [9], consiste en una estructura 1D en la que alternan octaedros $[BO_6]$ y prismas trigonales $[B'O_6]$. El tipo estructural Sr_4PtO_6 deriva del prototipo K_4CdCl_6 [10], y puede describirse, también, como formada por capas $[Sr_3SrO_6]$ (ver figura 3.6f) que se apilan perpendicularmente al eje c . El comportamiento magnético de estos materiales presenta un amplio rango de variación desde un comportamiento antiferromagnético (Sr_3PtCuO_6) hasta un comportamiento ferromagnético (Sr_3IrCuO_6), pasando por un comportamiento magnético intermedio, que puede describirse como una cadena de spin cuántico aleatorio ($Sr_3Pt_{0.5}Ir_{0.5}CuO_6$) [11].

Existen numerosas publicaciones de compuestos que presentan este interesante tipo de estructura, entre los que podríamos citar: Sr_4PtO_6 [9], Sr_4IrO_6 [12], Sr_4RhO_6 [13], $NiSr_3PtO_6$ [14], $NaBa_3NbO_6$ [15], $NaBa_3TaO_6$ [15], $NaSr_3BiO_6$ [16], $NaSr_3RuO_6$ [17], $ZnSr_3PtO_6$ [18], $ZnSr_3IrO_6$ [19], $CuSr_3IrO_6$ [20], $CuCa_3IrO_6$ [21], $YbSr_3NiO_6$ [22], $CaSr_3RhO_6$ [13] y $CoSr_3PtO_6$ [23]. Los miembros de esta familia de óxidos 1-D exhiben una serie de propiedades magnéticas que incluyen antiferromagnetismo 1-D, ferromagnetismo y otros comportamientos magnéticos complejos.

Dentro de este tipo estructural se han estudiado en nuestro grupo de investigación varias fases desde el punto de vista de la preparación y caracterización estructural y magnética: Sr_3MgMO_6 ($M=\text{Pt}$, Ir , Rh) [24, 25], $\text{Sr}_3\text{GdRhO}_6$ [26], Sr_3MRhO_6 ($M=\text{Y}$, Sc , In) [27].

3.2.4.- Estructura de la brownmillerita

La estructura brownmillerita surge cuando sustituimos la mitad de los octaedros BX_6 de la perovskita por tetraedros BX_4 . Se trata de una superestructura ortorrómbica de la estructura perovskita cúbica con $a_{\text{brownm}} \sim \sqrt{2}a_{\text{perov}}$, $b_{\text{brownm}} \sim 4a_{\text{perov}}$, y $c_{\text{brownm}} \sim \sqrt{2}a_{\text{perov}}$. Como se muestra en la figura 3.7, en la dirección b hay una secuencia de octaedros (O) y tetraedros (T) en la forma OTOT'O... (donde T y T' son tetraedros con diferentes

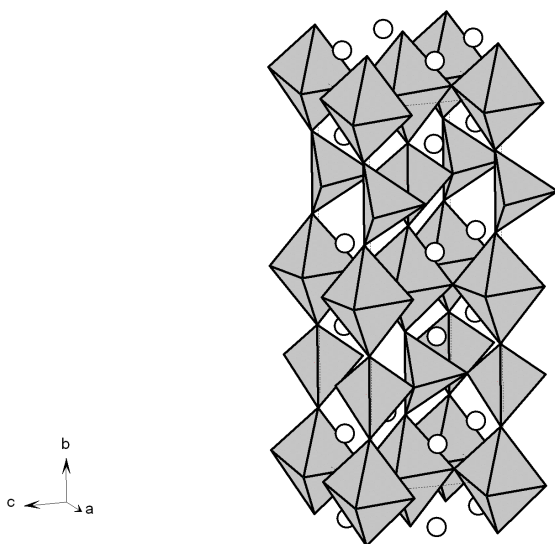


Fig. 3.7.- Estructura de la brownmillerita, $A_2B_2O_5$

orientaciones) [28]. Sin embargo, son posibles ligeros desplazamientos de los iones a lo largo de sus posiciones ideales, por lo que la correcta simetría de los compuestos con estructura brownmillerita ha sido objeto de debate en varias ocasiones, siendo propuestos

los grupos espaciales $Ibm2$, $Icmm$, y $Pcmm$ [29]. Estos difieren principalmente en la localización de los átomos B tetraédricamente coordinados y la distorsión de los cuatro iones oxígeno vecinos.

La conductividad eléctrica del $Ba_2In_2O_5$, que tiene estructura de brownmillerita, fue estudiada por Goodenough [30], si bien es cierto que se ha estudiado posteriormente de manera profunda desde el punto de vista de la alta conducción del ion óxido [31-38]. La estructura está basada en los óxidos tipo perovskita con alta deficiencia aniónica, en los que un sexto de los iones óxido han sido eliminados. Las vacantes de oxígeno están ordenadas a lo largo de la dirección $[1\ 0\ 1]$, dando lugar a una celda unidad ortorrómbica con capas alternadas de octaedros y tetraedros a lo largo del eje c [39].

3.3.- ANÁLISIS ESTRUCTURAL DE LA PEROVSKITA Y DE SUS VARIANTES DISTORSIONADAS

Dado que a parte del parámetro de red no hay más parámetros variables en la estructura de perovskita ideal (ver sección 3.1), la mayoría de las perovskitas son de hecho perovskitas distorsionadas. Se han identificado tres tipos diferentes de distorsión [40, 41]: i) distorsiones de las unidades de octaedros BX_6 ; ii) desplazamientos del catión B dentro del octaedro; y iii) giros relativos de los octaedros BX_6 entre ellos como unidades prácticamente rígidas unidas por los vértices. El tercer tipo de distorsión, el “tilting” octaédrico, es el más común.

3.3.1.- Distorsión por giros de los octaedros

La mayoría de las perovskitas distorsionadas se derivan del aristotipo cúbico por el giro de las unidades octaédricas rígidas. Por ello definimos el giro de los octaedros como el movimiento de estos alrededor de uno o más de sus ejes de simetría, manteniendo la regularidad de los octaedros y la conectividad de sus vértices. Así se consigue mayor flexibilidad en la coordinación del catión A , mientras se deja el entorno del catión B esencialmente intocable.

La presencia y magnitud de una distorsión por giro octaédrico afecta no sólo a la estructura cristalina, sino también influye profundamente en sus propiedades físicas, tales como la conductividad eléctrica, interacciones magnéticas y ciertas propiedades eléctricas. Por ejemplo, en la familia de las manganitas $R_{1-x}A_xMnO_3$ (R =tierra rara y A =metal alcalinotérreo) aparecen estructuras romboédricas, ortorrómbicas, tetragonales y cúbicas, asociadas a los diferentes giros octaédricos. Algunas de ellas presentan transiciones desde un estado paramagnético aislante a un estado ferromagnético metálico al enfriarse. Este efecto magnético-eléctrico acoplado es de gran interés en las denominadas magnetorresistencias colosales (GMR) [42].

Glazer [40] encontró conveniente describir los giros octaédricos en términos de componentes de giros alrededor de ejes “pseudos-cúbicos”, o sea, los ejes cúbicos del aristotipo. Resulta obvio que un giro alrededor de uno de estos ejes determina (vía conexiones de vértices) los giros en direcciones perpendiculares a los ejes, pero también, los octaedros sucesivos a lo largo de este eje pueden girar en el mismo sentido o en el opuesto. Glazer describe los giros (tilting) usando símbolos del tipo $a^{\#}b^{\#}c^{\#}$, que se refieren literalmente a giros a lo largo de las direcciones $[100]$, $[010]$ y $[001]$ del aristotipo, y el superíndice # toma el valor 0 (cero), + (más) ó – (menos) para indicar ausencia de giro a lo largo de un eje o bien giros de octaedros sucesivos en el mismo sentido o en el opuesto a lo largo de un eje. Se repiten las letras para indicar igual tilts a lo largo de diferentes ejes pseudo-cúbicos.

Un giro octaédrico reduce la simetría del entorno de coordinación del sitio A provocando cambios en las distancias de enlace $A-X$. Hay múltiples formas en las que el octaedro puede girar. El número de coordinación y la geometría de la primera esfera de coordinación han sido previamente descritas para los giros más comunes [43].

Si suponemos que los períodos de repetición consisten en uno o dos octaedros, tenemos diez posibilidades diferentes:

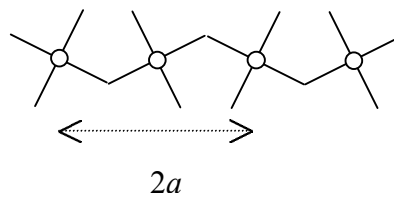
$a^+b^+c^+$	$a^+b^+c^-$	$a^+b^-c^-$	$a^-b^-c^-$	3 tilts
$a^0b^+c^+$	$a^0b^+c^-$	$a^0b^-c^-$		2 tilts
$a^0a^0c^+$	$a^0a^0c^-$			1 tilt
$a^0a^0a^0$				no tilts

donde la repetición del símbolo a^0 se usa cuando no hay giro a lo largo de más de un eje. Pero también podemos tener el mismo giro para dos o tres ejes y aparecen muchas más posibilidades, de las cuales, las siguientes derivan en cinco grupos espaciales diferentes:

$a^+a^+a^+$	$a^-a^-a^-$
$a^-a^-c^-$	$a^-a^-a^+$
$a^+a^+c^-$	

3.3.1.1.- Generación de sistemas cristalinos y grupos espaciales

Debemos ahora discutir la relación entre los giros y los sistemas cristalinos, donde la magnitud y sentido de los giros llega a ser importante. Algunos giros resultan de la reducción de los parámetros cristalinos o, dicho de otro modo, del acortamiento de las distancias entre centros octaédricos *perpendiculares* al eje de giro. La correspondiente distancia a lo largo del eje de giro permanece inalterada por la operación de tilt. La consecuencia más importante en este sistema cúbico es que los parámetros se doblan:



Denotando los ángulos de giro a lo largo de las direcciones cristalográficas $[100]$, $[010]$ y $[001]$ por \mathbf{a} , \mathbf{b} y \mathbf{g} , respectivamente (menos de 15°), las nuevas longitudes axiales pseudocúbicas vienen dadas por:

$$a_p = a_0 \cos \mathbf{b} \cos \mathbf{g}$$

$$b_p = a_0 \cos \mathbf{a} \cos \mathbf{g}$$

$$c_p = a_0 \cos \mathbf{a} \cos \mathbf{b}$$

donde a_0 es la distancia anión-anión a través del centro del octaedro. Ordenando estas ecuaciones obtenemos:

$$\frac{a_p}{b_p} = \frac{\cos \mathbf{b}}{\cos \mathbf{a}}; \quad \frac{b_p}{c_p} = \frac{\cos \mathbf{g}}{\cos \mathbf{b}}; \quad \frac{c_p}{a_p} = \frac{\cos \mathbf{a}}{\cos \mathbf{g}}$$

Así, podemos ver inmediatamente que la igualdad de dos ángulos de giro supone la igualdad de dos parámetros de celda.

Es posible formular algunas reglas generales que ayudan a correlacionar los sistemas de giros con los parámetros de celda relativos.

- i) La igualdad de giros a lo largo de dos o más ejes pseudo-cúbicos conduce a igualdad en las longitudes axiales pseudocúbicas respectivas, por ejemplo $a^+a^+a^+$ tiene $a_p=b_p=c_p$.
- ii) Si, en la notación simbólica usada aquí, dos o más superíndices son tipo + ó tipo 0, los ejes pseudocúbicos son ortogonales.
- iii) Si dos, y sólo dos, superíndices son tipo -, entonces los dos ejes pseudocúbicos respectivos están inclinados entre sí, mientras el tercero es perpendicular a los otros (sistema monoclinico).
- iv) Si los tres superíndices son tipo -, entonces los tres ejes pseudocúbicos están inclinados entre sí (sistema romboédrico).

La forma de determinar las simetrías del grupo espacial consistirá en dibujar planos de la estructura y encontrar los elementos de simetría. De esta manera, Glazer [40] dedujo 23 estructuras que corresponden a 15 sistemas cristalinos diferentes. En la tabla 3.1 se presentan 15 sistemas diferentes, con los grupos espaciales correspondientes, los grados de libertad y las posiciones de Wyckoff independientes [43].

Los grupos espaciales, tamaño de la celda unidad, posiciones aproximadas para los cationes de cada sistema, han sido derivadas por Woodward [44]. Las ecuaciones para la determinación de las posiciones atómicas y los parámetros de red basados en los ángulos de giro de los sistemas $a^+a^+a^+$, $a^-a^-a^-$, $a^0b^+b^+$, y $a^-b^+a^-$, fueron obtenidos por O'Keeffe y Hyde [45]. Las ecuaciones de los restantes sistemas de giro y su relación con los parámetros de celda se presentan en la tabla 3.2 [46]. Nosotros hemos deducido las posiciones atómicas de algunos de los grupos espaciales que trabajamos en función de los tilts.

Tabla 3.1.- Los quince sistemas de giro de Glazer con los grupos espaciales, entre paréntesis el número del grupo espacial, los grados de libertad, el número de sitios de Wyckoff independientes y el número de estructuras publicadas para perovskitas simples con la restricción de un máximo de dos capas [46]

Sistemas de giro de Glazer	Grupos espaciales	Grados de libertad	Sitios de Wyckoff			Frecuencia
			A	B	X	
<i>Grupo A: Sistemas de giro de alta simetría</i>						
$a^0 a^0 a^0$ (23)	Pm $\bar{3}$ m (#221)	1	1	1	1	21
$a^- a^- a^-$ (14)	R $\bar{3}$ c (#167)	3	1	1	1	24
$a^0 a^0 c^-$ (22)	I4/mcm (#140)	3	1	1	2	9
$a^0 a^0 c^+$ (21)	P4/mbm (#127)	3	1	1	2	5
$a^0 b^- b^-$ (20)	Imma (#74)	6	1	1	2	6
$a^- b^+ a^-$ (10)	Pnma (#62)	10	1	1	2	119
<i>Grupo B: Sistemas de giro con sitios-A múltiples</i>						
$a^+ a^+ a^+$ (3)	Im $\bar{3}$ (#204)	3	2	1	1	22
$a^0 b^- c^+$ (17)	Cmcm (#63)	10	2	1	3	6
$a^0 b^+ b^+$ (16)	I4/mmm (#139)	5	3	1	2	0
$a^+ a^+ c^-$ (5)	P4 ₂ /nmc (#137)	8	3	1	3	1
<i>Grupo C: Sistemas de giro traslacional/baja simetría</i>						
$a^- a^- c^-$ (13)	C2/c (#15)	9	1	1	2	0
$a^0 b^- c^-$ (19)	C2/m (#12)	10	1	1	3	2
$a^- b^- c^-$ (12)	P $\bar{1}$ (#2)	18	1	2	3	1
$a^+ b^- c^-$ (8)	P2 ₁ /m (#11)	18	2	2	4	3
$a^+ b^+ c^+$ (1)	Immm (#71)	9	4	1	3	0

Tabla 3.2.- Ecuaciones de los parámetros de celda en función de las distancias de enlace ($d=B-X$) y de los ángulos de giro. El ángulo j es el giro octaédrico sobre el eje cúbico $[001]$; q es el giro sobre la dirección cúbica $[110]$; f es el ángulo octaédrico sobre la dirección cúbica $[111]$ y w es el ángulo de giro sobre la dirección $[0\bar{1}1]$

Sistemas de giro de Glazer	Grupos espaciales	Parámetros de red ($d = B-X$, distancia de enlace)
$a^0 a^0 a^0$ (23)	$Pm\bar{3}m$ (#221)	$a=2d$
$a^0 a^0 c^-$ (22)	$I4/mcm$ (#140)(*)	$a=8^{1/2}d\cos j$ $c=4d$
$a^0 a^0 c^+$ (21)	$P4/mbm$ (#127)	$a=8^{1/2}d\cos j$ $c=4d$
$a^0 b^- b^-$ (20)	$Imma$ (#74)(*)	$a=8^{1/2}d$ $b=4d\cos q$ $c=8^{1/2}d\cos q$
$a^0 b^- c^+$ (17)	$Cmcm$ (#63)	$a=4d\cos q$ $b=2d(\cos q+1)$ $c=2d(\cos q+1)$
$a^0 b^+ b^+$ (16)	$I4/mmm$ (#139)	$a=2d(\cos q+1)$ $c=4d\cos q$
$a^- a^- a^-$ (14)	$R\bar{3}c$ (#167)	$a=8^{1/2}d\cos f$ $c=(48)^{1/2}d$
$a^- b^+ a^-$ (10)	$Pnma$ (#62)	$a=d[8(2+\cos^2(w/3))]^{1/2}$ $b=d[48(1+\sec^2 w)]^{1/2}$ $c=8^{1/2}d\cos w$
$a^+ a^+ c^-$ (5)	$P4_2/nmc$ (#137)	$a=2d\{\cos j + \text{sen} j - \cos q[\text{sen} j - \cos j]\}$ $c=4d\cos q$
$a^+ a^+ a^+$ (3)	$Im\bar{3}$ (#204)	$a=d(8\cos f+4)/3$

(*) Los grupos marcados se han estudiado y desarrollado en esta memoria (ver capítulo 5)

3.3.2.- Distorsión de los octaedros

Este tipo de distorsión suele producirse por inestabilidades electrónicas del ion metálico en el interior de los octaedros. Un ejemplo de este tipo se encuentra en la distorsión Jahn-Teller en el $KCuF_3$ (ver como ejemplo la referencia [47]).

En algunos casos, la estabilidad de algunas estructuras perovskitas requiere la existencia de vacantes aniónicas, p.e. $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ [48]. Hemos comprobado durante el desarrollo de este trabajo y comparando con otros estudios de las bases de datos, p.e. ICSD [49], que tales vacantes afectan en promedio a la estructura produciéndose una deformación tetragonal u ortorrómbica de la simetría cúbica de la perovskita. Por otra parte, es bien conocido que el número de vacantes también afecta enormemente a las propiedades físicas, tal como la conductividad en manganitas [42].

Woodward [44] encontró que en sistemas de giro $a^+a^+a^-$, $a^+b^+b^-$, $a^+a^+c^-$, $a^+b^+c^-$, $a^0b^-b^-$, $a^0b^+c^-$, no es compatible una red tridimensional con un octaedro rígido perfecto. En estos sistemas de giros deben ocurrir pequeñas distorsiones de los octaedros para que estos sigan conectados por los vértices.

3.3.3.- Desplazamiento de los cationes en el interior de los octaedros

Este otro tipo muy común de distorsión en las perovskitas permite tanto una estructura ferroeléctrica como antiferroeléctrica. Tales distorsiones han sido durante muchos años bastante bien estudiadas y el compuesto más conocido que responde a este tipo es el BaTiO_3 [50]. La situación resulta más compleja si a los sistemas de giro se le añaden los desplazamientos del catión B .

Dado que los patrones de difracción de polvo son centrosimétricos resulta bastante complicado determinar este tipo de estructuras no centrosimétricas. Pero como el interés de este material requiere el crecimiento de cristales de tamaño relativamente grande se dispone de otras técnicas alternativas (p.e. ópticas) que permiten discernir si el material es centrosimétrico o no.

En este trabajo no discutiremos este tipo de distorsión porque es muy difícil de distinguir a partir de diagramas de polvo. Tampoco nos interesan las propiedades ferroeléctricas, sin embargo, debemos recordar que resulta de interés en el contexto de los

denominados materiales “inteligentes”, donde se acoplan diferentes propiedades físicas (elásticas, magnéticas, dieléctricas, etc).

3.3.4.- Análisis dentro de la teoría de grupos

Las distorsiones en las estructuras cristalinas se pueden relacionar con las representaciones de la simetría del grupo espacial “padre”. Howard y Stokes [51] encontraron que los sistemas de giros positivos en perovskitas están relacionados con la representación irreducible (IR) M_3^+ del grupo espacial $Pm\bar{3}m$ y que los giros negativos se asocian a la IR R_4^+ . Además, las distorsiones causadas por desplazamientos ferroeléctricos del catión B están asociadas a la IR Γ_4^- [52].

En la teoría de Landau de las transiciones de fase, la magnitud de las distorsiones presentes viene dada por un parámetro η , que es un vector en el “espacio de las representaciones”. Como las IR Γ_4^- , M_3^+ y R_4^+ son todas tridimensionales, los parámetros de orden asociados con cada una de estas IR son también tridimensionales. Entonces habrán tres parámetros de orden asociados a cada una de las IR (η_1 , η_2 , η_3). Las tres componentes a , b , c de η_1 son las amplitudes de los desplazamientos del catión B en las direcciones x , y , z , es decir, $a_+^0 b_0^0 b_0^0$, $a_0^0 b_+^0 a_0^0$, $a_0^0 a_0^0 c_+^0$, respectivamente. Las tres componentes del parámetro η_2 son $a_0^+ b_0^0 b_0^0$, $a_0^0 b_0^+ a_0^0$, $a_0^0 a_0^0 c_0^+$, para los giros positivos. Para los giros negativos η_3 tendrá las componentes $a_0^- b_0^0 b_0^0$, $a_0^0 b_0^- a_0^0$, $a_0^0 a_0^0 c_0^-$, respectivamente. Nótese que se han añadido subíndices a la notación de Glazer para indicar los desplazamientos.

El efecto del operador g de un grupo espacial sobre el parámetro de orden $\bar{\mathbf{h}}$ será una simple multiplicación ($g\bar{\mathbf{h}} = D(g)\bar{\mathbf{h}}$) siendo $D(g)$ la matriz que representa a cada

operador elemento g perteneciente a un grupo espacial y el conjunto de matrices forma una representación no irreducible de dicho grupo. La colección completa de grupos isotrópicos asociados con Γ_4^- , M_3^+ y R_4^+ incluyen todas las posibles simetrías que se pueden realizar combinando los desplazamientos de los cationes B con giros octaédricos.

Con este análisis se obtienen 40 estructuras diferentes con simetrías asociadas a un único grupo espacial y se determinan todas las relaciones grupo-subgrupo entre estructuras, indicándose cuáles deben ser permitidas por la teoría de Landau, es decir, aquéllas que impliquen transiciones de segundo orden.

De todas ellas nosotros estamos interesados en las 15 estructuras que se derivan exclusivamente de los giros octaédricos y de las relaciones grupo-subgrupo (ver figura 3.8). Debemos destacar que de las 23 posibilidades descritas por Glazer hay 8 que se pueden eludir por tener mayor simetría que la que le corresponde al grupo espacial, de modo que las correcciones propuestas por Glazer [41] y Leinnenweber y Parise [53] se confirman.

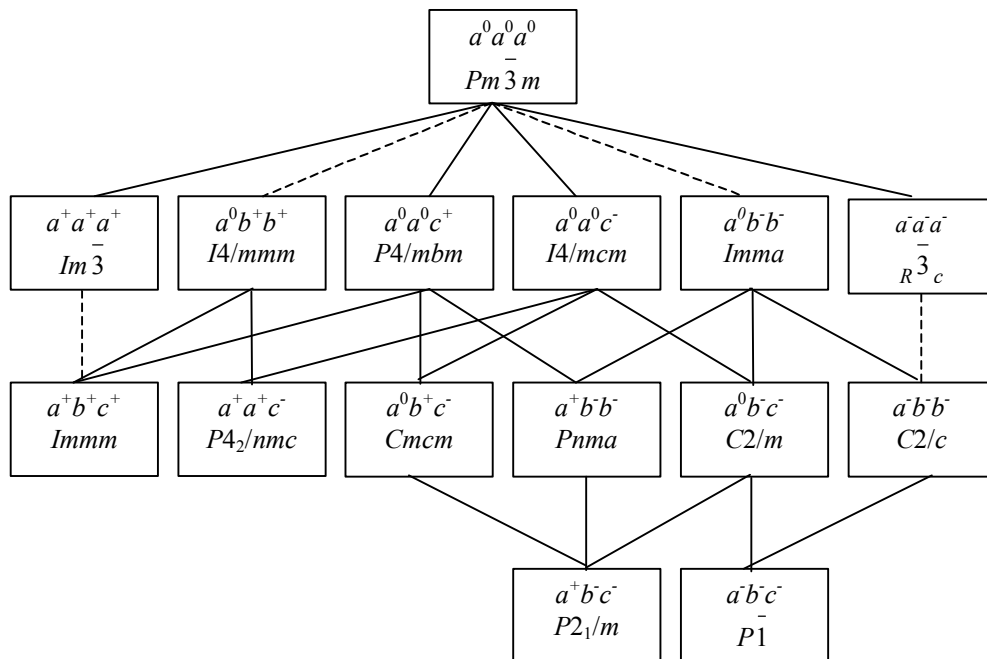


Fig. 3.8.- Relaciones entre grupos espaciales y los sistemas de giros de Glazer. Las líneas discontinuas indican transiciones de primer orden

3.4.- ANALISIS DE LA VALENCIA DE ENLACE EN PEROVSKITAS Y ESTRUCTURAS RELACIONADAS

3.4.1.- Método de valencia de enlace (bond valence)

3.4.1.1.- Bases del método de valencia de enlace

En redes iónicas, cuando el poliedro de coordinación es muy regular, se puede calcular el estado de oxidación del ion central de relaciones estequiométricas y de su posición en la tabla periódica, según las conocidas *reglas de Pauling* [54]. Pauling fue el primero que introdujo la noción de *fuerza de enlace (bond strength)* electrostática, $v_{ij} = V_i / n_{ij}$, donde V_i es la valencia del átomo i y n_{ij} es el número de coordinación del átomo i , es decir, n_{ij} es el número de átomos j que forman el poliedro de coordinación del átomo i .

El concepto de *valencia de enlace (bond valence)* ha encontrado más recientemente una gran aplicabilidad en la química del estado sólido. Ha sido desarrollado históricamente del mencionado concepto de *fuerza de enlace* aplicado a metales y compuestos intermetálicos por Pauling, siendo empleado y modificado posteriormente por Zachariasen [55, 56]. El progresivo aumento del número de estructuras cristalinas resueltas y, como consecuencia, la disponibilidad de una gran cantidad de distancias de enlace muy precisas han hecho posible que se mejorara la segunda regla de Pauling, al cuantificarla por introducción del concepto de valencia de enlace. Para ello Brown y Altermat (1985) [57] y Bresse y O'Keefe (1991) [58], definen la valencia de enlace como una propiedad correlacionada inversamente con la longitud de enlace, según cualquiera de las dos ecuaciones siguientes:

$$v_{ij} = \exp\left[\frac{(R_{ij} - d_{ij})}{b}\right] \quad \text{y} \quad v_{ij} = \left(\frac{d_{ij}}{R_{ij}}\right)^{-N}$$

A partir del conocimiento de muchas distancias d_{ij} y por ajuste por mínimos cuadrados de estas curvas, se obtiene que b es prácticamente una “constante universal” de valor $b=0,37\pm 0,05$ Å. Los valores de R_{ij} y N están tabulados para la mayoría de las

especies químicas, teniendo en cuenta el tipo de átomos que forman el enlace. La universalidad de b proporciona ventajas a la primera de las ecuaciones anteriores, produciendo desviaciones inferiores a $0,01 \text{ \AA}$ en los valores de R_{ij} .

Brown (1992) [59] marcó las bases del método de la valencia de enlace (MVE) a partir de las siguientes suposiciones:

- ⇒ Cualquier estructura se considera como una red en la que los nodos son átomos y las aristas enlaces.
- ⇒ Los átomos están caracterizados por tres propiedades: el número atómico, la valencia V y la electronegatividad χ .
- ⇒ Los enlaces sólo ocurren entre los iones vecinos con signo opuesto. Una red con esta propiedad se denomina grafo bipartito en el cual todos los caminos cerrados tienen un número par de enlaces (aristas). Así, definimos un cristal como un conjunto de átomos unidos por los enlaces de tal manera que habrá algún camino de la red (loop) que contiene aniones y cationes alternados.
- ⇒ Los enlaces se caracterizan por sus longitudes de enlace, R_{ij} , y sus valencias, v_{ij} . La valencia de enlace s_{ij} entre dos átomos está relacionada con la valencia de enlace del átomo i según las siguientes expresiones:

Regla de la suma de valencias: $\sum_j^n v_{ij} = V_i$, (n = número de coordinación)

Regla de valencia igual: $\sum_{\text{loop}} v_{ij} = 0$

Esta última regla es la condición matemática que tiene como consecuencia la tendencia a la distribución más simétrica de los enlaces alrededor de un átomo. Pero estas reglas se pueden violar por efectos estéricos y electrónicos.

En muchos casos, comparando las valencias atómicas teóricas y las sumas de las valencias de enlace calculadas a partir de las distancias de enlace observadas nos permite:

- 1) Comprobar la certeza de una estructura, es decir, si una estructura es correcta o no. Esta comprobación está incorporada en la mayoría de los programas informáticos para cálculos geométricos en cristalografía.

- 2) Localizar átomos que son difíciles de identificar por difracción de rayos X o neutrones, tales como O y F, por ejemplo. En nuestro caso se usará para constatar dónde son más probables las vacantes de oxígeno.
- 3) Para distinguir entre los estados de oxidación de metales de transición. En nuestro caso, que tenemos soluciones sólidas Ru/Co, es una herramienta muy útil.

3.4.1.2.- Teorema de la distorsión

La suma de las valencias de enlace, calculadas a partir de las longitudes de enlace observadas, de todos los iones que coordinan a un ion central, en general, no es igual a la valencia del propio ion. El origen de esta discrepancia puede deberse a efectos estéricos, ya que la estructura es un compromiso entre los requerimientos del enlace químico y la geometría tridimensional. Estos efectos estéricos producen en muchos casos tensiones, que se manifiestan por un alargamiento o acortamiento de los enlaces que a su vez dan lugar a pérdidas de simetría.

La presencia de una tensión asociada a esta violación de la regla de la suma de las valencias de enlace puede permitir distorsiones en torno al catión, tal como muestran los corolarios del teorema de la distorsión, cuyo enunciado [59] es: *“Cualquier desviación de las valencias de los enlaces formados por un átomo de su valencia promedio incrementará la valencia promedio de tal manera que la longitud de enlace promedio permanezca constante”*.

De este teorema de la distorsión se derivan varios corolarios:

1. Si un átomo se sitúa en una cavidad demasiado grande tal que la longitud promedio de sus enlaces sea demasiado grande para satisfacer la regla de la suma de valencia de enlace, dicha suma puede aumentarse haciendo que algunos enlaces se alarguen a expensas de

- que otros se acorten, al permitir que el átomo central se desplace del centro de la cavidad.
2. Ya que la aplicación de la presión hidrostática reduce la longitud de enlace promedio, la presión tenderá a hacer los entornos atómicos distorsionados más simétricos. La presión tiene el efecto de reducir el espacio disponible a un átomo, de manera que, para un átomo dado, se reduzcan las distorsiones.
 3. Puesto que el entorno de coordinación simétrico puede ser considerado como una forma muy distorsionada de un entorno con un número de coordinación superior, la presión estabilizará los números de coordinación más altos.

Un ejemplo de esto es la transición de fase inducida por presión en cristales de haluros alcalinos de una estructura tipo NaCl a la tipo CsCl.

3.4.1.3.- Modelización y factor de confianza de una estructura

Cuando se viola la regla de la suma de valencias es necesario que algunos enlaces se alarguen o acorten, con lo que se introducen tensiones en el sistema y la relajación tiene que llevarse a cabo con el mínimo de tensiones. Los criterios a seguir en el procedimiento de relajación se pueden resumir estableciendo los dos principios: i) la violación de la regla de la suma de valencias debe mantenerse lo más pequeña posible; y ii) las valencias de enlace para los enlaces de un átomo central a otros de la misma clase química deben ser lo más iguales posibles [60].

Las discrepancias entre las valencias calculadas y las esperadas pueden ser analizadas con el factor de confianza, R, que fue definido por Brown [59] como la media cuadrática de las diferencias entre las sumas de las valencias de cada átomo y las valencias teóricas:

$$R = \left[\frac{\sum_i (\sum_j v_{ij} - V_i)^2}{n} \right]^{1/2}, \quad 1 \leq i \leq n.$$

donde v_{ij} son las valencias de enlace “aparentes” que se obtienen forzando a las distancias de enlace a ser commensurables, por alargamiento o acortamiento de éstas; n es el número de átomos en la celda unidad, $i = 1, \dots, n$. Este factor de confianza es una medida del incumplimiento de la regla de la suma de las valencias. Para valores de $R = 0,0$ unidades de valencia (u.v.) se satisface la regla de la suma de las valencias. Para valores de $R \leq 0,1$ u.v. se ha encontrado que la estructura se “comporta adecuadamente”. En aquellos casos en que $R \geq 0,2$ las tensiones internas podrían ser demasiado grandes y causar una inestabilidad de la estructura a temperatura ambiente.

3.4.1.4.- Aplicación del MVE al factor de tolerancia

El método de valencia de enlace (MEV) se puede aplicar al cálculo del factor de tolerancia de las perovskitas definido por Goldschmidt (1926) y descrito en la sección 3.1. Pero en este caso, en lugar de utilizar los radios iónicos tradicionales de Shannon y Prewitt [61, 62], se usan los valores de distancias de enlace deducidos a partir de las valencias de enlace:

$$d_{ij} = R_{ij} - 0,37 \ln v_{ij}$$

donde los valores de v_{ij} han sido calculados distribuyendo la valencia del catión entre el número de aniones alrededor: $v_{ij} = V_i / n_{ij}$. Puesto que en la forma cúbica los átomos A tienen coordinación 12, sus enlaces deben tener una valencia de enlace de $V_A/12$. Los átomos B tienen coordinación 6 y su valencia de enlace será $V_B/6$. La ventaja de uso de este método es que no requiere ninguna suposición del entorno de coordinación.

En la siguiente gráfica (ver figura 3.9) se muestra la relación existente entre el factor de tolerancia calculado a partir del modelo de valencia de enlace (eje de abscisa), y el factor de tolerancia utilizando los radios iónicos tradicionales de Shannon y Prewitt (eje de ordenada), para una serie de compuestos estudiados en este trabajo y otros

relacionados. Se observa claramente que ambos factores son bastante coincidentes. En líneas discontinuas se señalan las soluciones sólidas estudiadas en este trabajo, y por un círculo la posición de la perovskita cúbica ideal.

Debemos resaltar que sistemas bastante alejados desde el punto de vista estructural, como es el caso de los sistemas Sr/Co (perovskita hexagonal) y Sr/In (brownmillerita), dan lugar a una solución sólida intermedia con estructura de perovskita cúbica (ver capítulo 4). Es de destacar que la línea de puntos que une ambos sistemas pasa por el círculo que indica la geometría de la perovskita cúbica ideal.

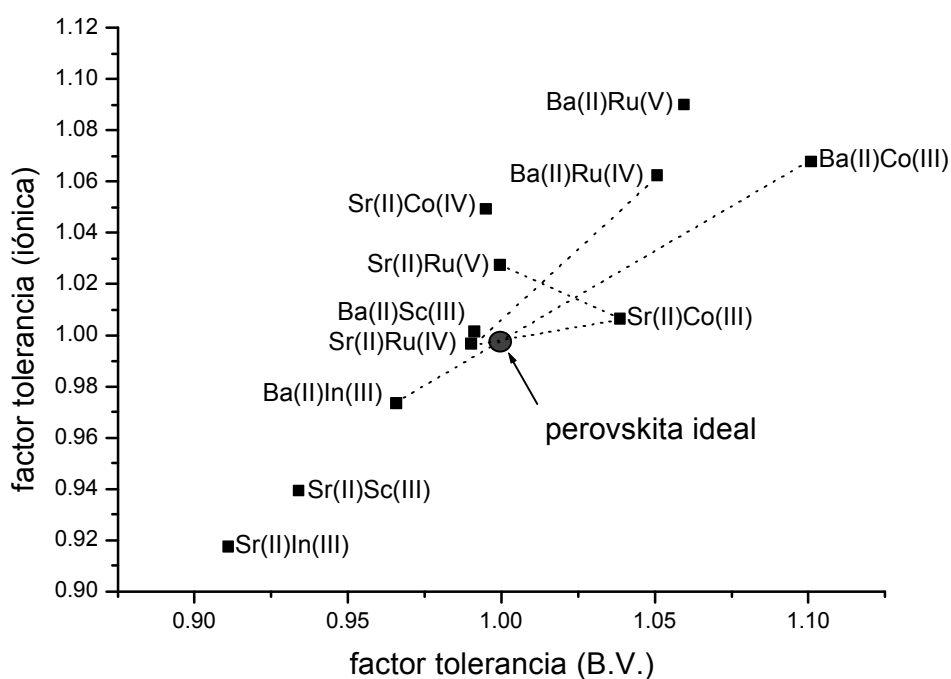


Fig. 3.9.- Relación entre los factores de tolerancia usando radios de Shannon y usando la teoría del bond-valence para parejas de átomos A y B con los que hemos trabajado. El círculo central representa a la perovskita ideal

3.4.2.- Modelización de la estructura de la perovskita y sus posibles distorsiones y estructuras relacionadas

La distorsión de las perovskitas es un claro ejemplo de los efectos estéricos no locales descritos por Brown [59], asociados con la simetría, más particularmente con la simetría traslacional. Sabemos que en las perovskitas hay dos tipos de enlace: $d_A=A-X$ y $d_B=B-X$. Dado que el único grado de libertad es el parámetro de red, a_p , y éste se relaciona con los enlaces:

$$a = d_A \sqrt{2} = 2d_B$$

Es muy difícil que se cumplan las leyes del modelo, pues el átomo A se encuentra en una cavidad demasiado grande mientras que para el B es demasiado pequeña. Según el primer corolario del teorema de la distorsión, los enlaces $A-O$ deberían acortarse y los enlaces $B-O$ deberían alargarse. En la figura 3.10 se pueden observar las dos formas por las que la estructura puede encontrar una disposición más relajada.

- i) Cuando el átomo A es demasiado grande y B demasiado pequeño en relación al hueco que ocupan en la estructura, los enlaces $A-X$ tienden a acortarse. Esto sucede en el $BaTiO_3$, donde el Ti se encuentra en un hueco demasiado grande y tiende a moverse del centro de la cavidad de acuerdo con el primer corolario del teorema de la distorsión (ver figura 3.10a). Esta distorsión involucra la pérdida de simetría y la aplicación tecnológica del $BaTiO_3$ [63] como material ferroeléctrico.
- ii) Cuando el átomo A es demasiado pequeño y B demasiado grande en relación al hueco que ocupan las distancias $A-X$, tienden a alargarse, mientras que los enlaces $B-X$ tienden a comprimirse. Esto ocurre para el $PrFeO_3$ [64], en el que el átomo de Fe (B) es demasiado grande para el hueco que ocupa, mientras que sucede lo contrario para el Pr (A). Los octaedros FeO_6 rotan alargando algunos enlaces $Pr-O$ y acortando otros de tal manera que la distancia promedio $Pr-O$ se mantiene constante (ver figura 3.10b).

El entorno del átomo que está en el hueco más largo es el que se distorsiona siempre, aumentando las sumas de las valencias de enlace de acuerdo con el teorema de la distorsión.

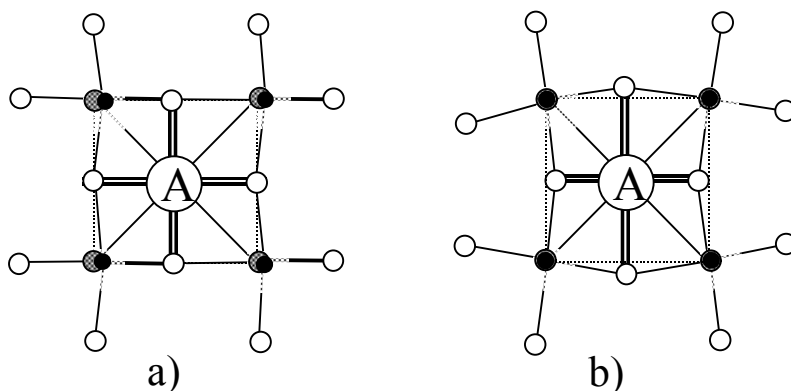


Fig. 3.10. - Esquema de distorsiones en la estructura de la perovskita. Los círculos abiertos representan los O de las capas BO_2 en el plano, mientras que los círculos sombreados representan los O de las capas AO delante y detrás del plano. Los círculos negros son los átomos B en el plano y el círculo grande representa los átomos A , por encima y por debajo del plano. Las capas AO y BO_2 se alternan en la dirección normal del plano. La línea de puntos muestra la celda de la perovskita ideal (no distorsionada). a) El catión B es demasiado pequeño para el hueco produciendo algunos enlaces más largos y otros más cortos, pero manteniendo la distancia promedio constante; y b) el catión A es demasiado pequeño para el hueco y los octaedros BO_6 rotan en el plano ecuatorial produciendo algunos enlaces $A-O$ más largos y otros más cortos, pero manteniendo la distancia promedio constante

Para predecir una estructura de forma óptima se requiere determinar tanto las dimensiones de la celda unidad como el número de parámetros de posiciones atómicas libres. Consideramos que los octaedros se mantienen rígidos (seis distancias equivalentes $B-X$ y todos los ángulos $X-B-X$ iguales a 90°). Esta aproximación es muy válida en nuestros compuestos ya que los enlaces $Ru-O$ son muy covalentes y como veremos varían muy poco. De este modo, la estructura cristalina completa se genera con dos variables, el tamaño del octaedro (d_B) y el de sus giros. La relación de los parámetros de celda y posiciones atómicas con estos valores están descritos para los grupos espaciales. Tanto las magnitudes óptimas de d_B como los ángulos de giro se calculan utilizando el modelo de valencias de enlace [6, 65].

Teniendo en cuenta que tenemos seis aniones en torno al catión B y doce aniones en torno al catión A , la valencia de B permanece fija dado que consideramos los octaedros BX_6 rígidos. La estructura óptima será aquella para la cual la diferencia entre la suma de valencias de enlace y la valencia formal (o estado de oxidación) sea mínima. Durante el proceso de optimización, los ángulos de giro se incrementan por pasos y se calculan en cada caso. Existen grupos espaciales para los que la posición del catión posee más de un parámetro libre, así que las distancias $A-X$ no se determinan unívocamente.

Hemos hecho uso del programa SPuDS de Michael Lufaso [46], que permite predecir estructuras, obteniendo factores de tolerancia y la suma de valencias de enlace, además del ángulo de tilt sufrido por los octaedros, para llevar a cabo una corroboración de nuestros resultados calculados previamente, obteniendo unos valores muy acordes con los ya tenidos. Sin embargo no es posible trabajar con este programa cuando tenemos soluciones sólidas $AB_{1-x}B'_xO_3$ con $x \neq 0,1$. Por tanto, para la discusión de las estructuras en donde consideramos giros, hemos realizado los cálculos convenientes para conocer el motivo de cambio de un grupo espacial a otro, por tanto, de formas de giro.

Dado que los modelos iniciales se pueden derivar fácilmente desde una secuencia de empaquetamiento asumida, las estructuras basadas en una geometría de empaquetamiento de esferas, como en este caso, proporciona un sistema ideal para comprobar la potencia del método de valencias de enlace en la predicción de estructuras. En el caso de los politipos hexagonales hay un gran número de estructuras basadas en el empaquetamiento hexagonal compacto de capas AX_3 apiladas una sobre otra con una variedad de secuencias en las que se comparten vértices (c) o aristas (h) (ver sección 3.2).

En el capítulo 6 revisaremos las estructuras hexagonales obtenidas teniendo en cuenta este modelo.

3. 5.- PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE LA MATERIA

La relación entre propiedades y la estructura de una sustancia ha sido y es uno de los principales objetivos de la Química de Estado Sólido. Dentro de las propiedades podemos destacar las electrónicas, magnéticas, superconductoras, dieléctricas y ópticas. Y como clases de materiales debemos señalar entre otros a los sólidos cristalinos, los sólidos amorfos, compuestos de valencia-mixta, sólidos de baja dimensionalidad, cristales líquidos, etc.

En los apartados anteriores hemos revisado la estructura cristalina de la perovskita y otros materiales relacionados; en este apartado describiremos las propiedades magnéticas haciendo en muchos casos referencia a familias conocidas de perovskitas dando cuenta de la importancia de la correlación entre la estructura y el magnetismo. Aunque no trataremos las propiedades eléctricas, las tendremos en cuenta al final, dado que muchas veces las transiciones metal-no metal están relacionadas con el orden magnético.

3.5.1.- Electrones de valencia [66, 67]

Para correlacionar la estructura y las propiedades de los sólidos, es esencial tener una descripción de los electrones de valencia que enlazan los átomos en el estado sólido. Hay dos descripciones límite de los electrones externos del átomo en sólidos: la teoría de bandas y la teoría de electrones localizados o teoría del campo del ligando.

Cuando hay apreciable solapamiento entre orbitales de átomos vecinos se aplica la teoría de bandas de Bloch y Wilson. La teoría asume que los electrones de valencia son compartidos igualmente por todos los átomos en el sólido. En este modelo la energía, U , requerida para transferir un electrón de valencia de un orbital a otro equivalente es relativamente pequeña si se compara con el ancho de la banda, W ($U \ll W$); en el caso extremo $U=0$.

La teoría de electrones localizados es aplicable cuando las interacciones son débiles y los electrones están fuertemente enlazados al “core” atómico. Los electrones se caracterizan por una gran energía U (del orden de la diferencia entre la energía de ionización y afinidad electrónica del átomo) y un ancho de banda W muy estrecho. Cuando $U \approx W$, tenemos una tercera posibilidad, los electrones fuertemente correlacionados. Mientras que los electrones s y p , que están débilmente enlazados y dan lugar a fuertes interacciones con los vecinos, se describen bien por el modelo de bandas; los electrones $4f$, que están fuertemente apantallados por los electrones externos y por tanto, tienen una menor interacción con los átomos vecinos, están siempre localizados en los sólidos y se describen mejor por la teoría de campo del ligando. Los electrones d de los metales de transición son intermedios.

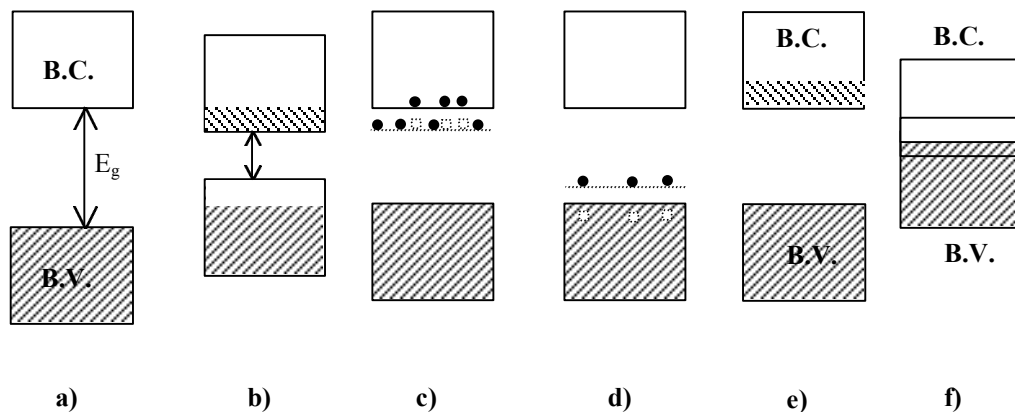


Fig. 3.11.- Estructura de bandas de sólidos: a) aislante ($kT \ll E_g$); b) semiconductor intrínseco; c) semiconductor extrínseco tipo n; d) semiconductor extrínseco tipo p; e) conductor; f) semimetal, $E(BV)_{\max.} > E(BC)_{\min.}$ [B.C.= banda de conducción, B.V.= banda de valencia; E_g = Diferencia de energía entre las bandas de valencia y conducción (band gap)]

La teoría de bandas asume que los electrones se distribuyen en un conjunto de estados estacionarios siguiendo la estadística de Fermi-Dirac y estos estados vienen dados por la ecuación de Schrödinger. La aplicación de la distribución de Fermi-Dirac muestra que en el cero absoluto (0 K) todos los estados por debajo de la energía de Fermi, E_F , están ocupados, mientras que aquellos que están por encima están desocupados. En un

aislante o semiconductor, la E_F está entre la banda de valencia (banda más alta llena) y la banda de conducción (banda más baja vacía). Un esquema de las bandas de valencia se muestra en la figura 3.11, según los tipos de comportamientos de los sólidos.

Hay una clase de sólidos que no se ajustan al modelo de bandas y que se denominan *aislantes de Mott*. Ejemplos de éstos son: MnO, CoO y NiO, que tienen estructura de NaCl. En estos compuestos el nivel de E_F debería ser próximo a la energía de los estados $3d$. Para los monóxidos de los metales de transición, TiO-NiO (d^3-d^8), los niveles d deberían estar parcialmente llenos y por tanto, la teoría de bandas predice que deben ser metálicos. Sin embargo, esto es verdad sólo para TiO y parcialmente para VO. Pero los compuestos estequiométricos MnO, CoO y NiO son buenos aislantes, con un ordenamiento antiferromagnético. El carácter aislante del FeO se puede explicar en términos de una configuración d^6 de spin bajo, pero no los demás. El concepto de ondas de densidad de spin (spin-density waves) se emplea para explicar los aislantes magnéticamente ordenados. La teoría elemental de bandas no puede explicar el comportamiento de los aislantes de Mott.

La característica más importante de los aislantes magnéticos es que, siendo no metálicos, tienen una separación o “gap” de energía y poseen electrones desapareados. En los aislantes de Mott (a veces llamados de Mott-Hubbard), la separación de las bandas (band gap) involucra el desdoblamiento de los estados de Hubbard (ver figura 3.12). El hecho de que la banda más alta ocupada en muchos aislantes de óxidos de metales de transición tenga más carácter p del oxígeno que carácter d del metal ha dado lugar al concepto de aislantes de transferencia de carga. Finalmente debemos comentar que la transición entre un estado de aislante metálico a un estado metálico, que puede ocurrir al aumentar la relación W/U , se denomina transición de Mott.

En el modelo de electrones localizados o del campo del ligando el desarrollo es esencialmente el mismo que en la teoría de Heitler y London para la molécula de hidrógeno. El modelo asume que un cristal está compuesto de un conjunto de iones independientes fijos en sus sitios del retículo y que el solapamiento de sus orbitales

atómicos es pequeño. Cuando las interacciones interatómicas son débiles, las interacciones de canje intraatómicas (dadas por las reglas de Hund) y las electrón-fonón favorecen el comportamiento localizado.

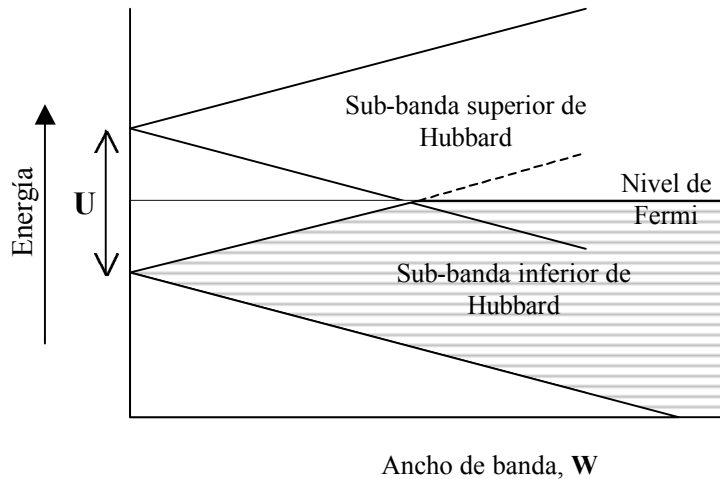


Fig. 3.12.- Variación de la energía, U , de Hubbard con el ancho de la banda

Entre el modelo de electrón localizado y el modelo de bandas, tenemos los modelos de *clusters* que en sus formas más simples tienen en cuenta la interacción del átomo metálico con los átomos de los ligandos alrededor (oxígenos en el caso de óxidos). Básicamente, los cálculos de *clusters* son cálculos de orbitales moleculares llevados a cabo sobre un *cluster*. En la figura 3.13 se muestra el diagrama de orbitales moleculares de un ion metálico de transición octaédricamente coordinado por seis oxígenos (grupo puntual O_h).

3.5.2.- Introducción a las propiedades magnéticas

Las propiedades magnéticas [68-72] de la materia han fascinado la mente humana desde la antigüedad. Este interés particular ha llevado al hombre a crear una de las más

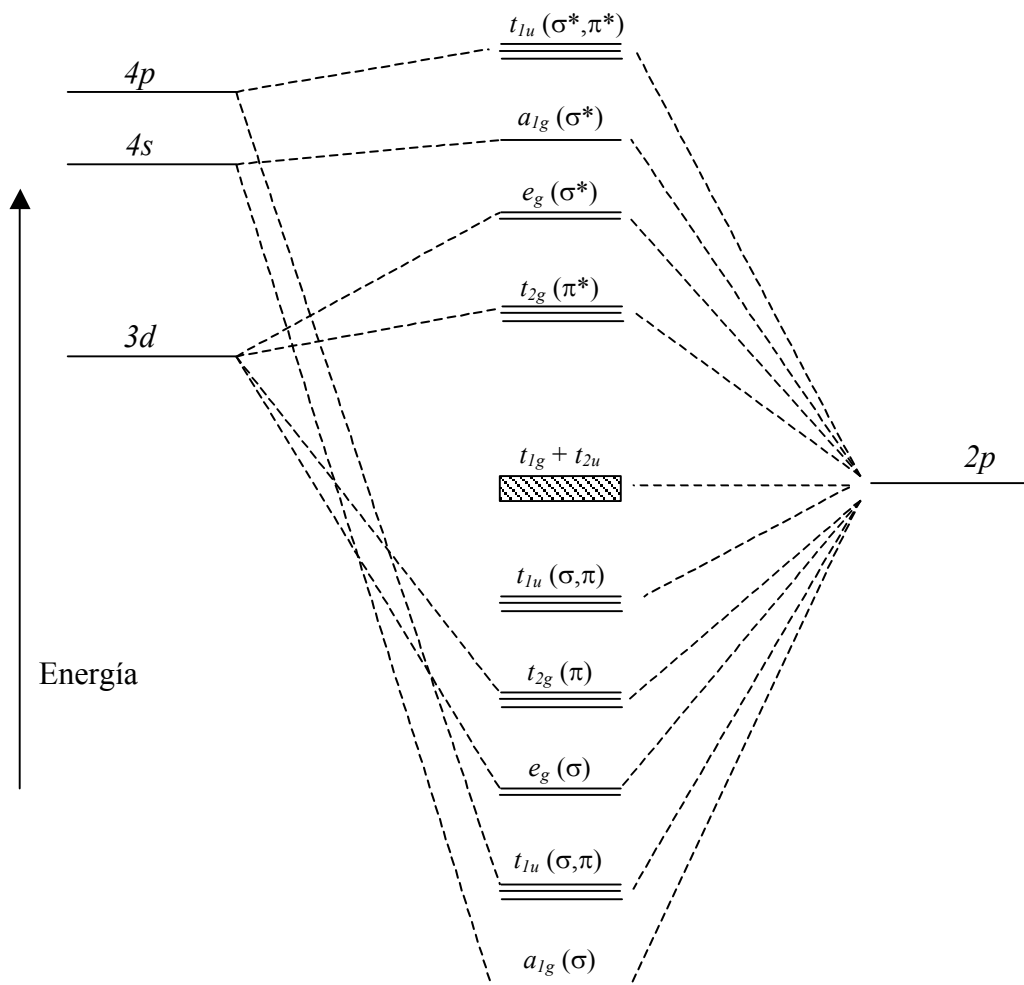


Fig. 3.13.- Diagrama de orbital molecular de un *cluster* MO_6 formado por un metal de transición con oxígeno

sólidas y coherentes teorías de la materia, que ha involucrado desde las “fuerzas divinas” de Platón a la magnetodinámica cuántica moderna. Al mismo tiempo las aplicaciones del magnetismo se han multiplicado desde la antigua brújula náutica, que permitió explorar el mundo, a los gigantes ordenadores en paralelo, que permiten la predicción meteorológica del mundo.

Cuando situamos una sustancia en presencia de un campo magnético H , ésta desarrolla una cierta cantidad de imanación (momento magnético por unidad de volumen) M , dado por $M=\chi H$, donde χ es la susceptibilidad magnética. La inducción magnética B se define como:

$$B=H+4\pi M=\mu H$$

donde μ es la permeabilidad, $\mu=1+4\pi\chi$. Las sustancias con susceptibilidad magnética negativa débil se llaman *diamagnéticas*, mientras que las que tienen susceptibilidad positiva son conocidas como *paramagnéticas*. Las formaciones ordenadas de momentos magnéticos atómicos en sólidos dan lugar a otros tipos de comportamientos magnéticos.

El momento magnético total se puede determinar por una sumatoria extendida a todo el sólido si se conoce el valor del momento magnético individual y la población de cada subnivel. Asumiendo que el espaciado de los niveles multipletes es grande comparado con el desdoblamiento de los niveles de un J dado, la imanación principal se expresa como

$$M = Ng\mu_{\beta}JB_J(Y)$$

donde N es el número de Avogadro, g es el factor de Landé, μ_{β} es el magnetón de Bohr y $B_J(Y)$ es conocida como la *función de Brillouin*, siendo $Y=g\mu_{\beta}H/(kT)$.

$$B_J(Y)=\frac{2J+1}{J}\coth\left[\left(J+\frac{1}{2}\right)Y\right]-\frac{1}{2J}\coth(Y/2)$$

Cuando $H/(kT)$ es muy grande, entonces $B_J(Y)$ tiende a la unidad y la imanación M tiende al valor de saturación $M_{\text{sat}}=Ng\mu_{\beta}M_J$. Alternativamente, M puede expresarse en términos de unidades $N\mu_{\beta}$, siendo N el número de Avogadro y μ_{β} el magnetón de Bohr

electrónico. La correspondencia entre las dos unidades viene dada por $1 \text{ N}\mu_{\beta} = 5585 \text{ cm}^3 \text{ G mol}^{-1}$.

Para sustancias paramagnéticas se aplica la condición $Y \ll 1$, en cuyo caso

$$B_j(Y) = (J+1)Y/3$$

La susceptibilidad molar sería entonces

$$\chi_M = M/H \approx Ng^2\mu_{\beta}^2 \mathbf{J}(\mathbf{J}+1)/3kT = C/T$$

Esta es la ley de Curie en la cual la constante de Curie C es

$$C = Ng^2\mu_{\beta}^2 \mathbf{J}(\mathbf{J}+1)/3k = \mu_{\text{eff}}^2 N\mu_{\beta}^2/3kT$$

donde $\mu_{\text{eff}} = g[\mathbf{J}(\mathbf{J}+1)]^{1/2}$. La ecuación de susceptibilidad se obtiene asumiendo que cada átomo paramagnético es independiente. En sólidos, fundamentalmente descritos por electrones localizados, se consideran interacciones entre los momentos atómicos generados en un campo interno. Esto llevó a Weiss a postular la existencia de un campo molecular, H_M , proporcional a la imanación, cuyo origen no se precisaba, pero cuya intensidad era la que requería la ordenación de los momentos. Con la ayuda de este campo molecular, también llamado campo medio, se puede desarrollar un modelo semiclásico, que además de explicar ordenamientos ferromagnéticos y antiferromagnéticos de los que hablamos más adelante, permite explicar el comportamiento en el estado paramagnético. La susceptibilidad paramagnética se describe con frecuencia por la ley de Curie-Weiss:

$$c_M = \frac{C}{T - q}$$

donde q es la constante de Weiss.

Los metales de tierras raras y sus sales son típicos paramagnetos a temperaturas ordinarias, siguiendo la ley de Curie-Weiss. Los valores de μ_{eff} generalmente están de acuerdo con los calculados de los valores de \mathbf{J} , y el comportamiento está en concordancia con la naturaleza localizada de los electrones $4f$.

El paramagnetismo de los metales de transición y sus sales es diferente del de las tierras raras. En los compuestos con metales de transición de la primera fila, en los que se asigna a los cationes configuraciones electrónicas definidas, la concordancia entre μ_{eff} calculado y experimental es pobre. Si, por el contrario, asumimos que el momento orbital no contribuye al magnetismo y que sólo contribuye el momento de spin, entonces se tiene una buena concordancia entre el valor experimental y el teórico en muchos casos. La razón de esta pérdida de momento orbital se encuentra en el campo cristalino inhomogéneo de los vecinos, que interaccionan fuertemente con los orbitales d del catión.

Los electrones itinerantes de los metales simples (Li, Na, etc.) muestran un paramagnetismo débil independiente de la temperatura (*paramagnetismo de Pauli*), que puede ser explicado en términos de la teoría del electrón libre.

El magnetismo en sólidos es más complejo que en átomos aislados debido a la posibilidad de interacciones (acoplamiento) entre momentos atómicos. Este acoplamiento entre momentos, el cual es responsable del magnetismo cooperativo de sólidos, tiene su origen en el principio de exclusión de Pauli: electrones de spin paralelo tienden a permanecer alejados uno del otro. Un par de electrones de igual spin localizado en un átomo es más bajo en energía que un par con spin opuesto, siendo esta cantidad de energía la llamada energía de canje intra-atómica. Consecuentemente, existe una correlación estadística para electrones de spin. Esto se conoce como acoplamiento de canje, del cual se pueden distinguir dos clases. El *canje directo* ocurre entre momentos de átomos que están lo suficientemente cerca como para tener un notable solapamiento de sus funciones de onda. El acoplamiento de canje es fuerte, pero decrece rápidamente con el incremento de la distancia interatómica y puede darse entre momentos localizados o

entre momentos en una banda, El *canje indirecto*, por otro lado, acopla momentos sobre distancias relativamente grandes. Esto puede ocurrir a través de un ion intermediario no magnético (supercanje o superexchange) o través de electrones itinerantes (RKKY, Ruderman, Kittel, Kasuya y Yosida). El supercanje ocurre en aislantes, mientras que el acoplamiento RKKY se da en metales.

Hubo que esperar al desarrollo de la mecánica cuántica para poder explicar el origen del campo molecular, que resultó una consecuencia inmediata del Hamiltoniano de Heisenberg-Dirac-Van Vleck, donde se introduce el concepto mencionado de interacción de canje [73]. Heisenberg y Dirac demostraron que la energía de interacción entre dos orbitales puede ser descrita con los términos clásicos a los que se añade un término relacionado con el Principio de exclusión de Pauli y otro de la indistinguibilidad de los electrones. Dirac transformó la fórmula de la energía de Heisenberg en un hamiltoniano de spin y lo generalizó a un conjunto de N espines (\mathbf{S}_i y \mathbf{S}_j) interaccionando entre sí, y pertenecientes a los átomos i y j . El hamiltoniano se denomina de Heisenberg-Dirac-Van Vleck [73]:

$$\mathcal{H} = -2 \sum_{i \leq j} \sum_{j=1}^{j=N} J_{ij}(R_{ij}) S_i S_j$$

donde J_{ij} es el parámetro de canje, que puede ser evaluado sólo experimentalmente.

En el caso del canje directo intra-atómico, J_{ij} es, en general, positivo y conduce a la regla de Hund. Esto resulta en un alineamiento paralelo de los momentos magnéticos y la interacción es ferromagnética. Para canje directo inter-atómico, J_{ij} puede ser positivo o negativo dependiendo del balance entre la energía de Coulomb y la cinética. Valores negativos de J_{ij} favorecen el alineamiento antiparalelo de los momentos en los sistemas antiferromagnéticos. En el canje indirecto, J_{ij} puede ser positivo o negativo, como en el caso del supercanje (superexchange), u oscilatorio, como en el caso de la interacción denominada RKKY, donde electrones itinerantes actúan como intermediarios de la interacción.

En definitiva, cualquier par de electrones condicionados a tener funciones de onda orbitales que solapan, al introducirse la interacción entre ambos estados, sus energías se corrigen apareciendo una diferencia $2J$, siendo J la integral de canje. Además, los valores del momento angular y del spin total de un orbital parcialmente lleno se pueden calcular a partir de las reglas de Hund. Dichas reglas establecen que los electrones se distribuyen en el orbital alcanzando la máxima multiplicidad compatible con el principio de exclusión de Pauli y, posteriormente, con el máximo momento orbital también compatible con el mismo principio. Así, puede demostrarse que la energía de canje puede dividirse en dos términos, uno referente a la diferencia de energía entre la configuración de spin cero y la de spin mínimo, δE ; y otro referente a la diferencia entre las energías de interacción coulombianas, δV , de los electrones de un mismo orbital, también, de las dos configuraciones extremas.

En un sistema complejo, si definimos la densidad de estados, $D(E)$, que es inversamente proporcional a δE , podemos escribir la condición para el ferromagnetismo o criterio de Stoner:

$$\delta V \cdot D(E) > 1$$

compatible con el hecho de que J sea positivo. El ordenamiento antiparalelo se dará cuando no se cumpla dicha condición.

3.5.3.- Interacciones magnéticas en aislantes: el supercanje (superexchange)

La discrepancia entre la teoría y los resultados experimentales ha llevado a Kramers, Van Vleck y Anderson a considerar acoplamientos magnéticos indirectos entre cationes paramagnéticos vía iones no magnéticos [74]. Esto se denomina acoplamiento de superexchange. En la figura 3.14 se muestran los orbitales típicos participando en interacciones de superexchange a 180° entre dos iones metálicos $M1$ y $M2$ vía un ligando X por acoplamiento σ y π .

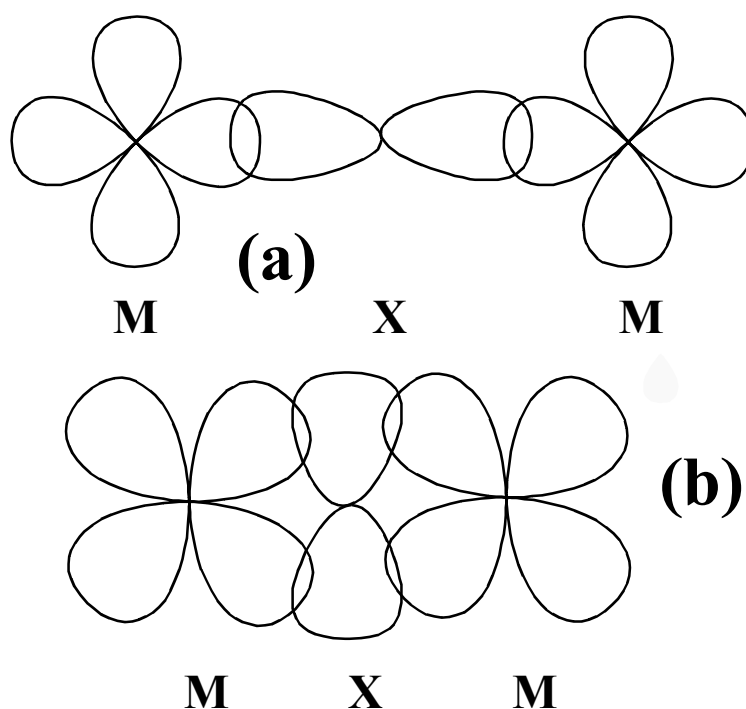
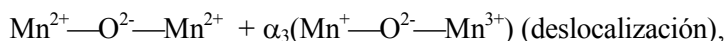
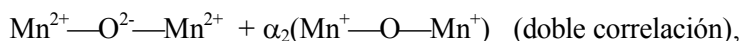
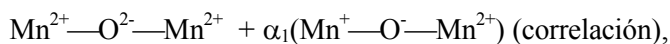


Fig. 3.14.- Enlaces de tipo σ (a) y π (b)

La mayoría de los mecanismos de canje involucran la transferencia de spin a través de un estado excitado en el que un electrón ha saltado de un ion a otro. Por ejemplo, en un enlace lineal $\text{Mn}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{2+}$ se pueden proponer varios mecanismos con configuraciones excitadas mezcladas:



donde α_1 , α_2 y α_3 son coeficientes de mezcla. A pesar del desacuerdo entre varios autores, Anderson concluyó que el tercer mecanismo propuesto por Kondo es la fuente de contribución antiferromagnética al canje. Usando la teoría de perturbaciones de segundo orden, demostró que la configuración antiparalela es estabilizada en relación a un spin

paralelo en una energía de $\Delta E = \frac{4b^2}{E_{EE}}$, donde E_{EE} es la energía necesaria para formar el

estado excitado $Mn^{+}-O^{2-}-Mn^{3+}$, para el que un electrón se ha transferido de un manganeso al otro. De acuerdo con el Principio de Pauli, el spin de un electrón transferido debe ser antiparalelo al del electrón ya alojado en el orbital del manganeso. El desarrollo [74, 75] de la teoría del superexchange conduce a que la integral de cambio de enlaces p_{σ} viene dada por:

$$J = f_s^2 \left[\frac{4(E_d - E_p)^2}{E_{EE}} \right],$$

donde f_s es el coeficiente de transferencia de spin y $(E_d - E_p)$ es la diferencia de energía entre los orbitales d (metal) y p (ligando).

Este resultado puede extenderse a enlaces π_p y σ_s y describirse por las siguientes reglas:

- i) Si dos iones magnéticos transfieren el spin desapareado al mismo orbital del ligando, entonces, de acuerdo con el Principio de Pauli, los espines se acoplarán antiparalelamente (contribución de canje antiferromagnético).
- ii) Si dos iones magnéticos transfieren espines desapareados a diferentes orbitales de un mismo ligando, de acuerdo con las reglas de Hund, los espines se acoplarán paralelamente (contribución de exchange ferromagnético).

Ambas reglas asumen que la magnitud de la interacción es proporcional a la probabilidad de encontrar los espines simultáneamente en los ligandos considerados (p.e., proporcional a los coeficientes de transferencia de spin involucrados). Otra consecuencia de esta teoría es que las interacciones de superexchange vendrán influenciadas por el ángulo $M-X-M$ y alcanzarán un máximo para un ángulo de 180° .

Aunque los resultados teóricos de la teoría del superexchange están en buena concordancia con los datos experimentales, uno de los más útiles desarrollos ha sido la formulación de las teorías semiempíricas de Goodenough [68, 76] y Kanamori [77], basándose en la teoría desarrollada por Anderson. Esta permite la predicción – en casos simples - de la naturaleza y el signo de las interacciones magnéticas entre iones diferentes

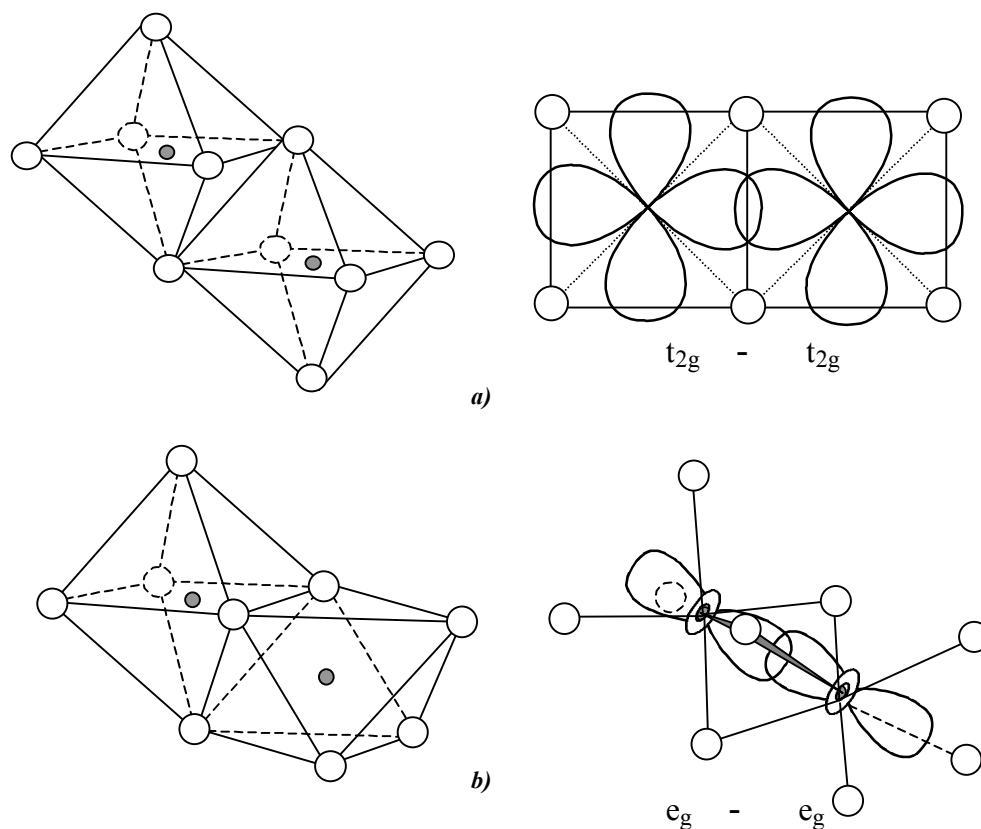


Fig. 3.15.- Interacciones directas en octaedros compartiendo *a)* una arista y *b)* una cara

y para diferentes estructuras, a partir de un conjunto de reglas en las que nos hemos basado para interpretar los resultados del ajuste de las curvas de susceptibilidad magnética.

3.5.3.1.- Interacciones directas catión-catión

En la mayoría de las estructuras consideradas, los elementos de transición están rodeados de aniones que no favorecen el acoplamiento directo, pero las interacciones catión-catión pueden ocurrir si los elementos de transición tienen orbitales extendidos o están en estructuras donde los poliedros aniónicos comparten caras o aristas (ver figura 3.15). Se pueden considerar tres casos dependiendo del llenado respectivo de los orbitales solapados.

a) Solapamiento de orbital semilleno - orbital semilleno:

La integral de cambio es $J = \frac{-2b^2}{E_{EE}}$, donde b es la integral de transferencia

proporcional a los orbitales solapados y E_{EE} es la diferencia de energía entre el estado fundamental y los estados excitados correspondientes a la transferencia de un electrón de un catión a otro. La transferencia es siempre sin cambiar el signo del spin y en este caso proporciona un acoplamiento antiferromagnético (ver figura 3.16a).

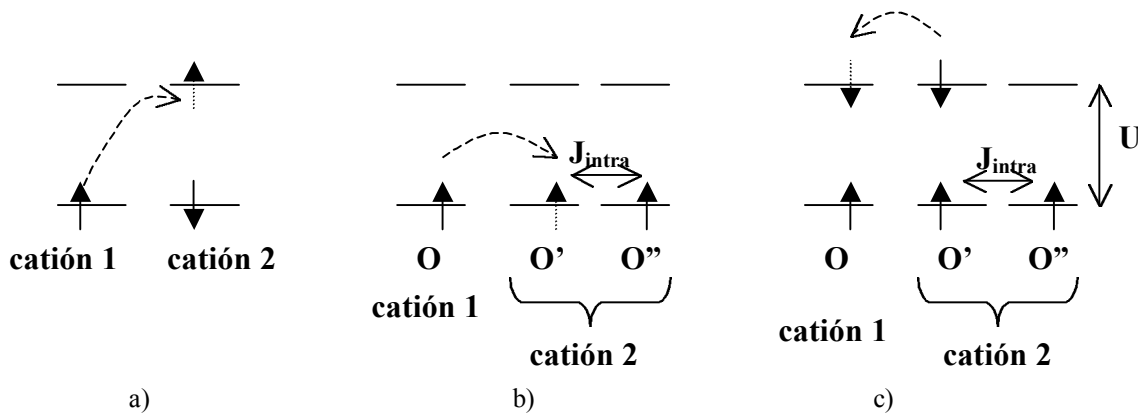


Fig. 3.16.- Diagrama de mecanismos de interacción directos

b) Solapamiento de orbital semilleno - orbital vacío:

El electrón que se transfiere es de spin independiente a menos que haya un orbital semilleno O'' ortogonal a O' en el catión receptor. La integral resultante es más grande si el spin del electrón transferido es paralelo al spin del orbital ortogonal O'', porque el acoplamiento dentro del catión receptor es proporcional a la integral de exchange intra-atómica, J_{intra} (ver figura 3.16b). La interacción es ferromagnética y la correspondiente

integral de cambio, que es positiva, viene dada por : $J = \frac{+2b^2 J_{intra}}{E_{EE}^2}$.

c) Solapamiento de orbital semilleno - orbital lleno:

El único electrón transferible posible es desde O' a O, y el spin del electrón transferido debe ser antiparalelo al spin de O. La presencia de un orbital semilleno O''

ortogonal a O' favorece la transferencia a O del electrón de O' antiparalelo al de O'' (ver figura 3.16c). Los momentos atómicos están acoplados ferromagnéticamente, y la integral de cambio es $J = \frac{+2b^2 J_{intra}}{E_{EE}^2}$.

3.5.3.2.- Interacciones indirectas catión-anión-catión

a) Reglas de simetría del supercanje:

Hemos visto previamente los diferentes tipos de acoplamiento de supercanje:

- i) Supercanje por deslocalización, que viene caracterizado por la transferencia de un electrón de un catión a otro catión vía un anión. Tiene el mismo signo que el correspondiente acoplamiento directo.
- ii) Supercanje por correlación, que resulta de una transferencia simultánea de dos electrones de un orbital aniónico a dos orbitales catiónicos.

Sin embargo, los electrones transferidos pueden provenir de dos orbitales aniónicos (supercanje por doble correlación). En el primer caso de la figura 3.17, los espines de los electrones transferidos son antiparalelos; en el segundo caso, son paralelos

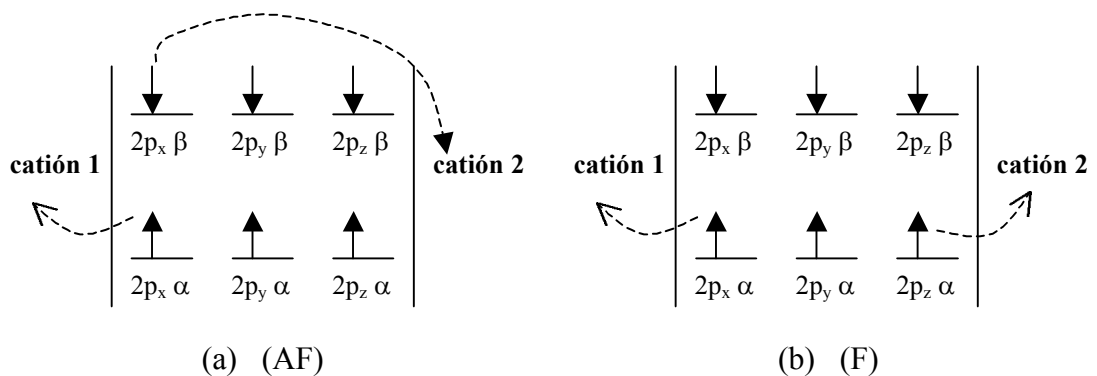


Fig. 3.17.- Acoplamientos por correlación a) simple (antiferromagnética) y b) doble (ferromagnética)

debido a la regla de Hund. Cualquiera que sea el mecanismo de acoplamiento, la integral de transferencia caracterizando el solapamiento de los orbitales catiónicos

y aniónicos no debe ser nula. Una interacción evidente ocurrirá si los orbitales no son ortogonales. Para los cationes de los elementos de transición en coordinación seis, sólo hay transferencia electrónica entre los orbitales $p\sigma$ aniónicos y e_g catiónicos (transferencia σ) y entre los $p\pi$ aniónicos y los t_{2g} catiónicos (transferencia π). La transferencia σ es más importante que la transferencia π debido al mayor solapamiento orbital (ver figura 3.14).

b) Interacciones a 180°:

Tales interacciones ocurren para octaedros compartiendo vértices. La figura 3.18 proporciona un esquema de las diferentes interacciones a 180°, que podrían aparecer en dos casos significativos: d^5-d^5 (orbitales t_{2g} y e_g semillenos) y d^5-d^3 (orbitales t_{2g} y e_g semillenos para un catión y orbitales t_{2g} semillenos y e_g vacíos para el otro catión).

c) Interacciones a 90°:

Estas interacciones ocurren cuando los octaedros comparten aristas y caras. Por esta razón las interacciones a 90° coexisten con las interacciones directas (ver figura 3.19). La interacción a 90° podría ocurrir tanto por doble correlación entre dos orbitales t_{2g} ($t_{2g} - p\pi - p\pi' - t_{2g}$) o dos orbitales e_g ($e_g - p\sigma - p\sigma' - e_g$), o un orbital t_{2g} y un orbital e_g ($t_{2g} - p - e_g$) vía un solo orbital aniónico. El primer caso nunca se tiene en cuenta porque está dominado por el acoplamiento directo $t_{2g} - t_{2g}$. El acoplamiento a 90° por doble correlación entre iones idénticos es ferromagnético debido a la regla de Hund.

d) Ángulos intermedios:

Las interacciones con ángulos catión-anión-catión entre 90° y 180° se observan con frecuencia en estructuras tipo espinela, rutilo, etc. Las consideraciones previas no son válidas y los orbitales participantes son más difíciles de determinar. Se podría considerar que para ángulos entre 150° y 180°, reglas para las interacciones de 180° son las adecuadas. Similarmente, para ángulos de 70° a 120° las reglas de interacciones a 90° son las más convenientes.

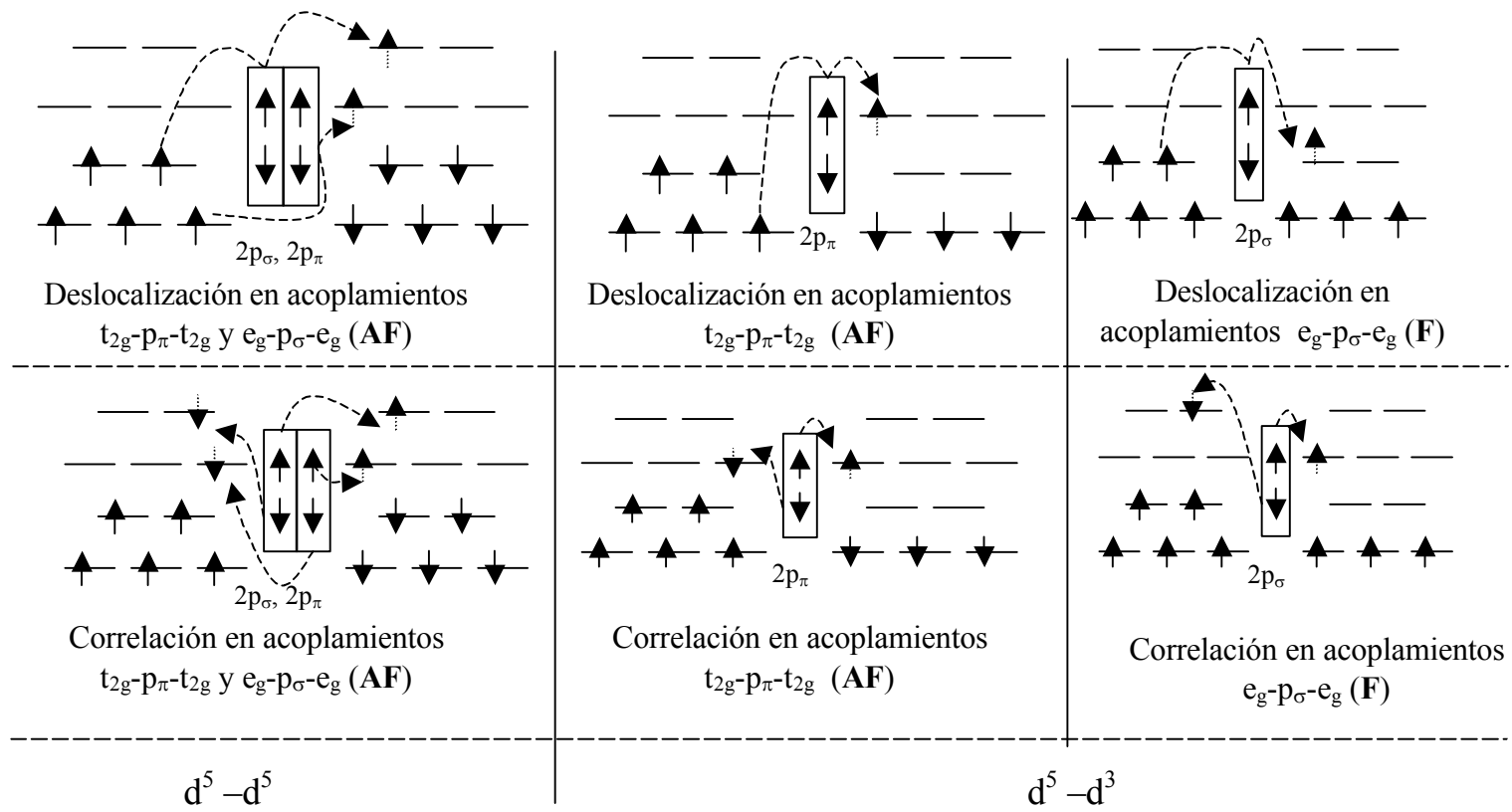
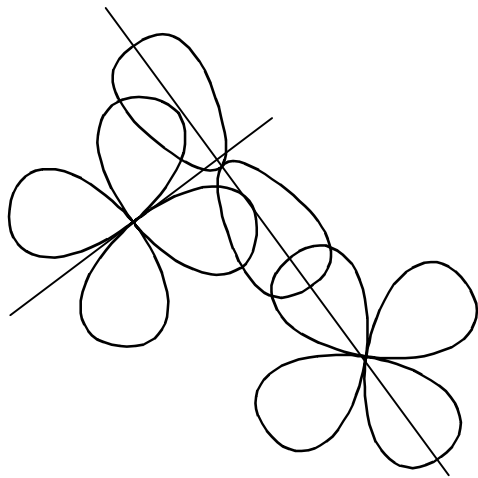
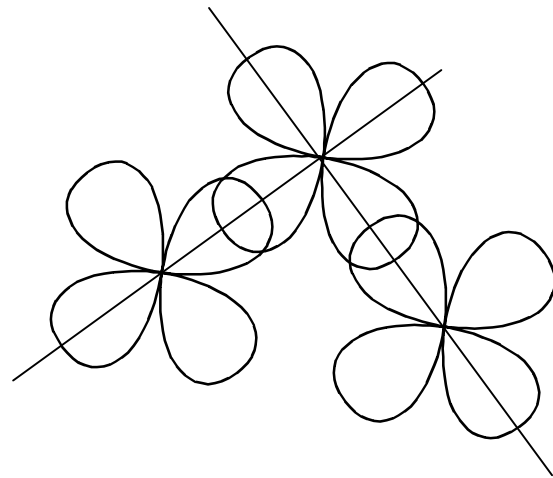


Fig. 3.18.- Mecanismos de interacción a 180°

Acoplamiento e_g - p_π - t_{2g} Acoplamiento e_g - p_σ - e_g **Fig. 3.19.-** Interacciones de supercanje a 90°

3.5.4.- Magnetismo itinerante

El paramagnetismo de Pauli de un metal proporciona una vía muy útil para estimar la densidad de los estados en el nivel de Fermi a partir de la susceptibilidad magnética experimental, y se ha visto que en algunos casos los resultados están de acuerdo con valores encontrados en otras técnicas. Sin embargo, la interacción de intercambio (canje directo) entre electrones en una banda incrementa la susceptibilidad magnética en un factor dependiente del valor de $2JD(E_F)$, donde $D(E_F)$ es la densidad de estados en el nivel de Fermi [78]. Muchos óxidos muestran un significativo aumento en la susceptibilidad de Pauli de este tipo (Stoner enhancements) [79]. Algunos ejemplos son el LaNiO_3 y el LaCuO_3 , donde las susceptibilidades magnéticas son al menos 10 veces la esperada para un valor razonable de $D(E_F)$ [80]. En el LaNiO_3 el espectro fotoelectrónico muestra un *bajo* valor anómalo para $D(E_F)$, que también parece ser un signo típico de correlación electrónica, porque el número de electrones de conducción es bajo [81]. En estos compuestos la banda de conducción está formada por orbitales metálicos $3d$ de tipo e_g , con una fuerte aportación de los orbitales $2p$ de los átomos de oxígeno, que debe proporcionar un ancho de banda suficiente para vencer la U de Hubbard. Un modelo alternativo consiste en que el gap entre la sub-banda Hubbard superior y la *banda de oxígeno $2p$* , llegue a ser cero en el caso de los estados de oxidación anormalmente altos del Ni^{3+} y del Cu^{3+} . En cualquier caso, parece claro a partir de las propiedades magnéticas que las bandas son lo suficientemente estrechas como para que la interacción electrón-electrón sea importante.

También es válido el criterio de Stoner que para un metal será $2JD(E_F) > 1$. Este criterio predice cuando el estado paramagnético de un metal será inestable. La consecuencia más simple es el *ferromagnetismo* donde el estado fundamental tiene un exceso de electrones de un spin; sin embargo, la simple teoría no demuestra que este estado sea necesariamente más estable que el *antiferromagnetismo* con cierta densidad de ondas de spin, donde la dirección de spin dominante cambia periódicamente. Se conoce un buen número de óxidos metálicos ferromagnéticos y antiferromagnéticos, aunque no

está claro en todos los casos que las propiedades magnéticas hayan sido bien interpretadas y caracterizadas; por ejemplo, el acoplamiento spin-órbita puede también dar lugar a susceptibilidades magnéticas dependientes de la temperatura que deberían muchas veces inducir a error por efectos de ordenamiento magnético [82].

Los factores complejos implicados en el ordenamiento magnético de un metal de banda estrecha han sido discutidos por varios autores, particularmente por Goodenough [79]. Se espera que las temperaturas de ordenamiento magnético se incrementen cuando los anchos de banda decrecen, alcanzando un máximo en torno al ancho crítico donde el comportamiento metálico itinerante se pierde, y tiene lugar una transición a un aislante magnético. La naturaleza del ordenamiento depende de forma sensible del grado de llenado de banda y de su ancho. Con una banda medio llena, se espera generalmente un comportamiento antiferromagnético; es más probable el ordenamiento ferromagnético en bandas más anchas. Los compuestos metálicos CaRuO_3 y SrRuO_3 ilustran este problema, el SrRuO_3 es ferromagnético con temperatura de Curie de 160 K, mientras el compuesto de calcio no está ordenado magnéticamente a 4,2 K [83]. La estructura electrónica de estos metales $4d^4$ de bajo spin debe ser muy similar, y análogo a RuO_2 que muestra anomalías no magnéticas. En el capítulo 6, haremos una importante revisión bibliográfica con la que queremos destacar que, tanto el magnetismo como las propiedades de transporte en estos compuestos, no están bien entendidas.

Uno de los metales ferromagnéticos mejor conocidos es CrO_2 , que se usa en las cintas de grabación magnética. Tiene estructura de rutilo, y se espera que el nivel de Fermi en el compuesto caiga en la parte t_{2g} de la banda $3d$ del $\text{Cr}(d^2)$. Cualitativamente, uno puede entender el ferromagnetismo en base a muchos orbitales $3d$, que proporcionan ambos una banda limpia y estrecha e interacciones de intercambio fuerte entre electrones. Tanto los cálculos de estructuras de banda como estudios espectroscópicos muestran que el desdoblamiento entre electrones de spin alto y spin bajo es realmente comparable al ancho de banda t_{2g} [84]. Esto quiere decir que hay un 100% de polarización de spin de electrones d , que está de acuerdo con la observación magnética de un momento de

saturación de $2 \mu_B$ por cromo [85]. Esto también tiene como consecuencia que el nivel de Fermi cae en un *gap* para los electrones de menor spin, una situación tal se describe en términos de un comportamiento ferromagnético semi-metálico (*half-metallic ferromagnet*). En un modelo de banda la desaparición de un momento estático estaría causada por una excitación térmica de los electrones en una banda de menor spin, causando una eventual desaparición del desdoblamiento de los niveles de spin alto y bajo.

3.5.5.- Ordenamiento magnético

El magnetismo en los sólidos puede ser cooperativo o no-cooperativo. En el tipo cooperativo, las interacciones mutuas entre momentos es importante, mientras que en el tipo no-cooperativo, los momentos individuales son independientes unos de otros. El *diamagnetismo* es un magnetismo no-cooperativo, caracterizado por una susceptibilidad magnética, independiente de la temperatura, negativa y débil.; que proviene de las subcapas completas de electrones. El *paramagnetismo ideal* es otro magnetismo no-cooperativo que deriva de momentos magnéticos que son idénticos y localizados en entornos isotrópicos, suficientemente separados unos de otros. Este comportamiento proviene de la existencia de electrones desapareados La susceptibilidad paramagnética es dependiente de la temperatura y sigue la ley de Curie.

3.5.5.1.- Ferromagnetismo

El *ferromagnetismo* es cooperativo, y en él existe un orden colineal de rango largo de todos los momentos magnéticos en el sólido ($J > 0$). Un sólido ferromagnético puede ser imanado espontáneamente incluso en ausencia de campo. Para maximizar la energía magnetoestática, un imán cristalino se divide en dominios que se magnetizan espontáneamente cerca de la saturación, pero el momento de cada dominio se orienta de tal manera que produce un momento neto nulo. Un campo magnético externo cambia el tamaño de los dominios, aumentando los de orientación favorable a expensas de los otros. Así, en el ferromagnetismo el campo magnético externo es un agente que hace evidente a

escala macroscópica el ordenamiento que tiene lugar a escala microscópica. Por tanto, en presencia de un campo magnético externo los materiales ferromagnéticos presentan el conocido ciclo de histéresis. Si a un ferromagnético inicialmente desimado se le aplica un campo magnético H progresivamente creciente, el material va aumentando su imanación hasta alcanzar la saturación M_{sat} . Si ahora vamos disminuyendo H hasta anularlo, $H=0$, la imanación no es nula sino que presenta un valor M_r , o remanencia. Si queremos anular la imanación deberemos invertir el campo H hasta un valor $H=H_c$ que recibe el nombre de campo coercitivo.

Dos tipos de fenómenos subyacen en este ciclo de histéresis: (i) la fuerte tendencia de los momentos atómicos de los átomos a ordenarse paralelamente que hace que, a diferencia de los materiales paramagnéticos, con campos externos modestos podamos saturar el material. De esta tendencia es responsable la interacción de canje; (ii) por otra parte, la existencia de dominios magnéticos, a su vez debida a la presencia de otros factores como la energía magnetostática, anisotropía, que hace que aunque localmente los momentos magnéticos estén orientados, el material puede presentar macroscópicamente una imanación relativamente pequeña.

El efecto macroscópico más importante del orden ferromagnético es el de producir un aumento de varios órdenes de magnitud en la susceptibilidad magnética. Por encima de la temperatura crítica la susceptibilidad de los materiales magnéticos es del orden de 10^{-3} ó 10^{-4} (emu/mol), mientras que en la fase ferromagnética puede alcanzar valores de 10^4 (emu/mol). La razón de este aumento en tantos órdenes de magnitud es que un material ferromagnético ya se encuentra imanado antes de aplicar el campo, si no existieran dominios la susceptibilidad magnética sería infinita en la dirección de la imanación espontánea. Aumentando la temperatura, la energía térmica aumenta, llegando a ser comparable a la energía de intercambio. La imanación espontánea decrece de esta forma con la temperatura hasta desaparecer a la temperatura de Curie T_c . Por encima de la

temperatura T_c un imán ideal se convierte en un paramagneto obedeciendo la ley de

Curie-Weiss, que en este caso vendría dada por: $\mathbf{c} = \lim_{B \rightarrow 0} \frac{\mathbf{m}_0 M}{B} = \frac{C}{T - T_c} \Rightarrow \mathbf{q} = T_c$.

La difracción de neutrones resulta una técnica esencial para la caracterización de los diferentes tipos de ordenamiento magnético. En particular un ordenamiento ferromagnético se distingue porque por debajo de T_c las intensidades de los picos de Bragg aumentan considerablemente. Tal diferencia de amplitudes se puede utilizar para medir la magnitud del orden magnético y su dependencia con la temperatura.

3.5.5.2.- Antiferromagnetismo

El *antiferromagnetismo*, al igual que el ferromagnetismo, está caracterizado por un ordenamiento de largo rango de los momentos idénticos. Pero debido a que el parámetro de intercambio J es negativo, los momentos de los átomos vecinos son exactamente opuestos; no hay imanación espontánea. Por debajo de la temperatura de Néel (ordenamiento), T_N , un antiferromagneto consiste en dos subredes interpenetradas idénticas en las que los spines de una de las subredes es opuesto al de la otra. El antiferromagnetismo simple sólo se puede dar en sólidos cristalinos, dado que es imposible dividir un sistema amorfo en dos subredes idénticas. En este caso la susceptibilidad magnética resulta, según la ley de Curie-Weiss,

$$\mathbf{c} = \lim_{B \rightarrow 0} \frac{\mathbf{m}_0 M}{B} = \frac{C}{T + T_N} \Rightarrow \mathbf{q} = -T_N.$$

Las temperaturas de Weiss obtenidas experimentalmente en materiales antiferromagnéticos suele ser bastante diferente de la temperatura en que realmente se realiza este ordenamiento. Esta discrepancia suele ser debida a que hemos supuesto que el campo molecular debido a una subred depende sólo de la imanación de la otra subred. Una forma de conseguir una temperatura de transición más exacta es utilizando difracción de neutrones.

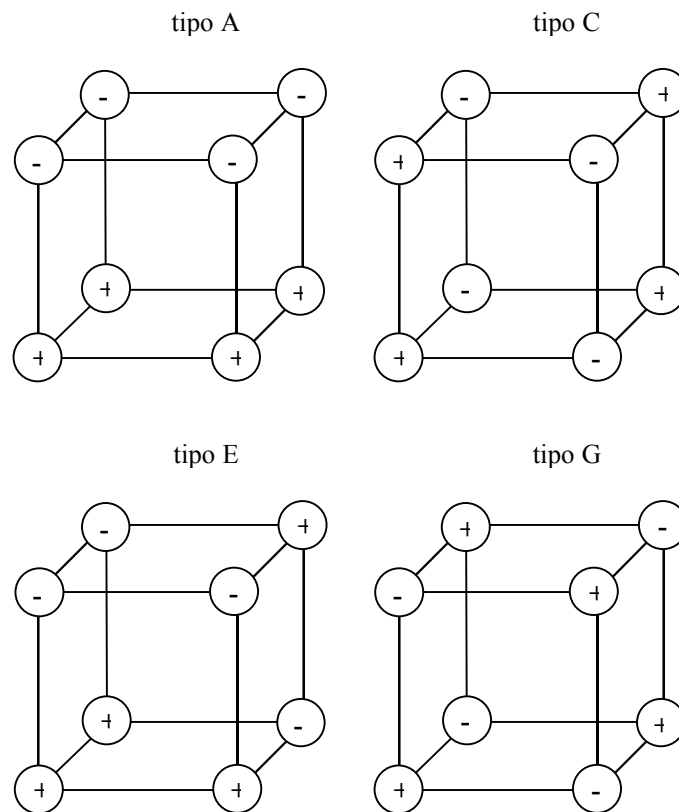


Fig. 3.20.- Cuatro tipos de ordenamiento antiferromagnético que pueden ocurrir en redes cúbicas simples. Los dos posibles estados de spin vienen marcados con + y -

Otra importante complicación del antiferromagnetismo es que existen muchas formas de ordenar un número igual de espines hacia arriba y hacia abajo en una red cristalina. En el caso de las perovskitas cúbicas cuyos momentos se colocan en una red cúbica simple el ordenamiento tipo G es el más común (ver figura 3.20) porque las interacciones de supercanje a través de los oxígenos fuerza a los vecinos más próximos a alinearse antiferromagnéticamente. Ordenamientos tipo A con planos $1\ 0\ 0$ ferromagnéticos alternativamente alineados pueden ser debidos a la existencia de enlaces metal-oxígenos más cortos o más largos alternados (por ejemplo, por efecto Jahn-Teller). Los orbitales de los metales adyacentes están diferentemente orientados y el supercanje permite la interacción entre un orbital ocupado y otro no ocupado de su vecino.

Por debajo de la temperatura T_N pueden aparecer nuevos picos de difracción que implica una nueva “celda magnética” con tamaño múltiplo de la celda unidad. Alternativamente se puede hablar de un vector de propagación que permite indexar a los nuevos picos aparecidos. Además, dado que la amplitud del scattering del momento magnético depende de la dirección de alineamiento de dicho momento, esta técnica se puede utilizar para determinar tanto la magnitud de los momentos atómicos así como su orientación en las posiciones que determinan un cristal ordenado.

3.5.5.3.- Otros tipos de ordenamiento magnético

El *ferrimagnetismo* requiere dos o más especies magnéticas que sean diferentes química y/o cristalográficamente. Estas ocuparían dos clases de sitios de red, dando lugar a dos subredes A y B, como en las espinelas. Los momentos de los iones en cada subred están acoplados ferromagnéticamente, pero el acoplamiento entre los momentos de A y de B es antiferromagnético. Al darse una diferencia neta entre los momentos de A y B, se tiene una imanación espontánea resultante. La dependencia con la temperatura del ferrimagnetismo es similar a la del ferromagnetismo, excepto en el hecho de que la imanación espontánea decrece más rápidamente al aumentar la temperatura. Como el campo molecular asociado a cada subred es diferente, las imanaciones espontáneas de cada subred tendrán una dependencia con la temperatura diferente. Así la imanación tendrá un comportamiento complicado con la temperatura. Algunas veces, una subred puede dominar la imanación a bajas temperaturas pero la otra domina a altas temperaturas, en este caso la imanación neta puede reducirse a cero y cambiar de signo a una temperatura conocida como temperatura de compensación. La susceptibilidad magnética de los materiales ferrimagnéticos no sigue, en general, la ley de Curie-Weiss.

Los ordenamientos de tipo ferro-, antiferro- y ferrimagnético implican una disposición lineal simple de momentos atómicos, de forma paralela o antiparalela. Los sólidos que incluyen dos (o más) redes antiferromagnéticas que están “canted” (inclinadas) en un cierto ángulo dan lugar a una componente, que en algunos casos no se

cancela. Éstos se llaman comportamientos *ferromagnéticos débiles* o “*canting*”. Una característica de este tipo de materiales es que suele ser mucho más complicado conseguir la saturación que en los ferromagnéticos ordinarios. También puede ser interesante observar la variación con la temperatura del ángulo de “*canting*”. El ferromagnetismo débil puede ser debido a la anisotropía de un sólo ion o la interacción Dzyaloshinskii-Moriya debida a un fuerte acoplamiento spin-órbita del anión que desarregla la interacción de supercanje. Esto ocurre normalmente en compuestos antiferromagnéticos en los que resulta una débil componente ferromagnética perpendicular al eje de spin del par antiferromagnético.

En el *metamagnetismo*, hay una transición magnética inducida por el campo magnético aplicado de un estado de baja imanación a uno de imanación relativamente mayor. Un metamagnético típico es un antiferromagnético por debajo de la temperatura de Néel, pero cuando se le aplica un campo magnético las fuerzas debidas a la anisotropía cristalina consiguen que la estructura magnética cambie abruptamente.

Un *superparamagneto* es un ferromagneto cuyo tamaño es muy pequeño para mantener la estructura de multidominios. Tal partícula puede tener momentos magnéticos que fluctúan como si fuera paramagnética por fluctuaciones térmicas porque no existen restricciones por anisotropía para que el momento magnético tenga una dirección determinada. Por tanto no existe ciclo de histéresis. Un superparamagnético se encuentra cuando los pequeños monodominios ferromagnéticos se distribuyen en una matriz no magnética. Presentan similitudes respecto a los vidrios de spin, pero como veremos pueden diferenciarse con las técnicas experimentales adecuadas.

3.5.6.- Los vidrios de spin [95]

Un vidrio de spin se define como un sistema magnético con mezcla de interacciones de forma aleatoria caracterizada por una congelación de espines no ordenada, pero a la vez cooperativa a una cierta temperatura T_g (o T_f) bien definida, por

debajo de la cual aparece un nuevo estado “congelado” metaestable y altamente irreversible sin el ordenamiento a largo alcance usual. Consideremos las diferentes partes de esta definición con mucho más detalle.

3.5.6.1.- Características generales

La mezcla de interacciones de forma aleatoria proporciona un sistema magnético desordenado por debajo de T_g . Este desorden magnético se debe a la aleatoriedad, bien en la colocación de los átomos magnéticos en las posiciones de una red cristalina o en un material amorfo, bien en el signo de las interacciones magnéticas entre los espines vecinos que se acoplan de forma paralela ($J>0$) o antiparalela ($J<0$) sin seguir regla aparente.

Son muchos los ejemplos que presentan este comportamiento, como las aleaciones formadas por impurezas metálicas (0,1-10%) ocupando posiciones al azar en un material no magnético ($\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x$, $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x$). Los primeros estudios sobre vidrios de spin se desarrollan en este tipo de aleaciones, que se denominan habitualmente vidrios de spin canónicos. En estos materiales se permite la distribución de distancias entre los momentos magnéticos apareciendo una competición de interacciones RKKY cuyo signo (ferro-antiferro) depende de tales distancias.

En compuestos del tipo $\text{Rb}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x\text{F}_4$, el tamaño y el signo de la interacción entre iones magnéticos depende de si el acoplamiento es del tipo Co-Co, Co-Cu, o bien, Cu-Cu. El resultado neto es que los enlaces entre estos iones tienen diferentes valores de J y están distribuidos aleatoriamente a través de la muestra.

Recientemente, el estudio de las propiedades magnéticas de los compuestos LaCoO_3 y $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ha revelado que estos sistemas se comportan como vidrios de spin [86, 87]. Este comportamiento se explica por la presencia de Co^{3+} en alto y bajo spin en el caso del primero, acompañado de Co^{4+} al dopar con Sr^{2+} ; la mezcla de interacciones

ferro- y anti-ferromagnéticas que se producen entre iones de cobalto en distinto estado de oxidación y de spin, colocados aleatoriamente en la red, provoca la aparición del fenómeno magnético descrito.

En los tres casos vemos como la aleatoriedad inherente al vidrio de spin (spin glass) es importante, pero es tan importante la competición de interacciones magnéticas. Esta competición de interacciones permite frustración, así que, como ocurre en las redes de Kagomé, en los vidrios de spin existe un estado fundamental multidegenerado.

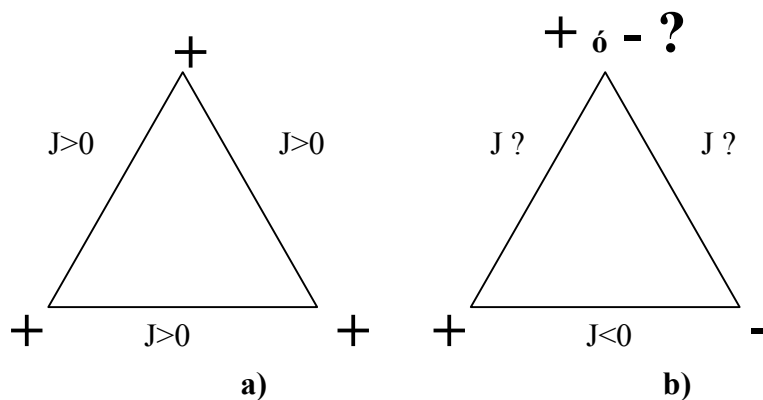


Fig. 3.21.- Red triangular con interacciones ferromagnéticas ($J > 0$) y antiferromagnéticas ($J < 0$): **a)** sin frustración, y **b)** con frustración magnética. ((Los símbolos (+) y (-) indican momentos magnéticos de spin arriba y abajo, respectivamente))

Para ilustrar lo que se entiende por frustración magnética, valga el ejemplo de tres átomos enlazados de la forma representada en la figura 3.21, que pueden interactuar ferro ($J > 0$) o antiferromagnéticamente ($J < 0$). En el caso a), con tres interacciones ferromagnéticas, todas las condiciones se pueden cumplir simultáneamente. Todos los espines son positivos (arriba), es decir, dispuestos paralelamente. En cambio, si consideramos que los dos primeros iones tienen momentos magnéticos de spin: el primero positivo y segundo negativo, la interacción entre ellos será de tipo antiferromagnética. El tercer ion puede tener momento magnético de spin tanto positivo (+), como negativo (-). Si el spin es (+), entonces tendrá una interacción ferromagnética con el primer ion y antiferromagnética con el segundo, lo que conduce a un

comportamiento ferro- y antiferromagnético, condición que no se puede cumplir simultáneamente para un mismo ion. Por razones evidentes se puede deducir una situación similar si el tercer ion adopta un spin (-). Un sistema tal como este, en el que no pueden satisfacerse ambos comportamientos magnéticos a la vez de un mismo ion, se dice de él que está frustrado magnéticamente o que es un sistema magnético frustrado [88, 89].

La frustración, no obstante, es condición necesaria, pero no suficiente, para que aparezca este fenómeno en un material. Una red triangular regular en la que todas las interacciones sean antiferromagnéticas, formará un sistema totalmente frustrado y, sin embargo, no se comportará como un vidrio de spin. Los vidrios de spin comparten este estado multidegenerado, pero muestran un efecto nuevo: una transición cooperativa hacia un estado congelado.

Existen direcciones preferentes a lo largo de las cuales los espines se orientan en el proceso de congelación, es decir, estos materiales exhiben anisotropía magnética. Este fenómeno se debe, principalmente, a la presencia de campos cristalinos locales creados por los iones que rodean a los átomos magnéticos en la red, y es importante a la hora de explicar las propiedades de los vidrios de spin por debajo de la temperatura de congelación.

Los denominados imanes amorfos son sólidos no cristalinos que contienen elevadas concentraciones de metales de transición o tierras raras ($a\text{Fe}_{80}\text{P}_{20}$, $a\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$, $a\text{La}_{80}\text{Au}_{20}$ - $a\approx$ amorfo), siendo frecuente entre ellos el orden ferromagnético. Cuando se reduce la concentración del metal de transición, sustituyéndolo por metales no magnéticos (Pd o Ni) pierden sus propiedades ferromagnéticas y aparece un comportamiento de vidrio de spin. Tales materiales poseen una anisotropía aleatoria pudiendo variar localmente el eje fácil de la imanación.

A altas temperaturas, el comportamiento de cualquier sistema magnético está dominado por fluctuaciones térmicas, así que, en un vidrio de spin, todos los espines son independientes. Al enfriarse el sistema los espines independientes se van ordenando localmente en unidades correlacionadas denominadas *clusters*. Los espines que no forman parte del *clúster* van desapareciendo y a T_G , el sistema encuentra uno de sus muchos estados fundamentales y congela. Este proceso no está perfectamente bien entendido pero aparece como una transición de fase cooperativa.

3.5.6.2.- Fenomenología de los vidrios de spin

La mayor parte de los estudios realizados sobre el comportamiento de los vidrios de spin han sido desarrollados en el campo de las aleaciones y los compuestos intermetálicos, aunque son extrapolables, al menos conceptualmente, a los demás sistemas [90]. La concentración de la impureza magnética resultó ser el parámetro más importante a la hora de determinar el estado y comportamiento magnético de una aleación, como se observa en la figura 3.22. En ella se recogen de manera esquemática los regímenes de concentración que se comentarán a continuación:

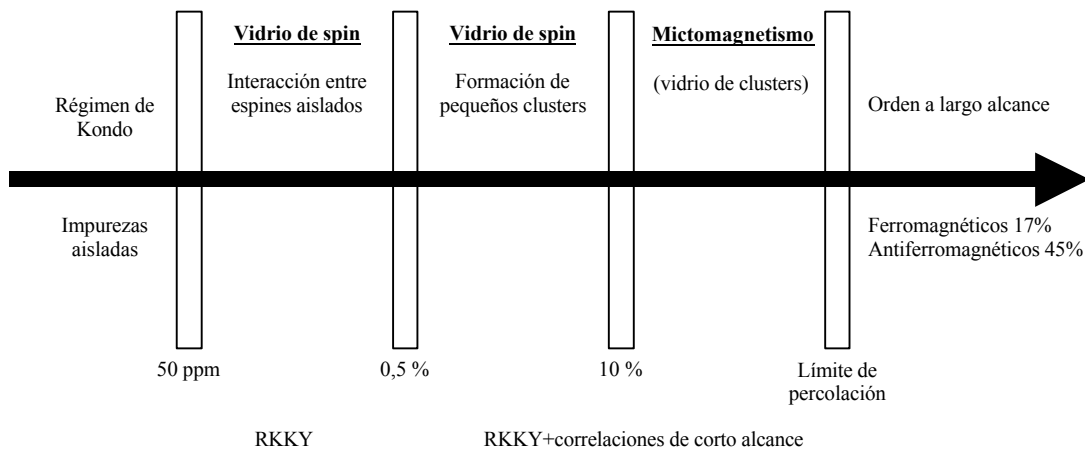


Fig. 3.22.- Regímenes de concentración para un vidrio de spin

Cuando la concentración de impurezas magnéticas en la red metálica es muy baja (≤ 50 ppm), la distancia entre ellas es grande: esto reduce la probabilidad de que interactúen entre sí, por lo que los momentos magnéticos pueden considerarse aislados. A temperaturas altas, estos momentos giran libremente como en un material paramagnético. Por debajo de una determinada temperatura, característica de cada aleación, hay una pérdida gradual de momento local a medida que los electrones de conducción comienzan a formar alrededor de la impureza una nube de spin opuesto (interacción antiferromagnética). Esta situación se podría considerar como un “cuasi-enlace”. Las entidades integradas por el “cuasi-enlace” impureza-electrones no permanecen con una orientación fija, sino que rotan como un todo.

El fenómeno de formación de estos “cuasi-enlaces” se conoce como Efecto Kondo [91], y la temperatura crítica a la cual se produce el cambio, se denomina Temperatura de Kondo (T_K). Experimentalmente el efecto Kondo para $T < T_K$ se detecta como una caída en la imanación y una disminución de la constante de Curie obtenida en la zona paramagnética. Se encuentran, asimismo, anomalías en los valores de conductividad y calores específicos en torno a T_K .

Al aumentar la concentración de impurezas (de 100 ppm al 10% aproximadamente), las interacciones entre ellas se producen de forma indirecta, a través de la interacción de cada una de ellas por separado con los electrones de conducción del metal no magnético en el que se introducen; son las denominadas interacciones RKKY (Ruderman y Kittel [92], Kasuya [93] y Yosida [94]). La combinación entre el desorden ocupacional y las interacciones RKKY (+) y (-), da lugar a la existencia de una mezcla de interacciones ferro- y antiferro que compiten, provocando la frustración de algunos enlaces. Si en el sistema existen además direcciones preferentes para la orientación de los espines, el material se comportará como un vidrio de spin.

A medida que aumenta la concentración de impurezas, también se incrementa la probabilidad de que dos de ellas se encuentren en posiciones vecinas. Se darán por tanto

interacciones de corto alcance que pueden acoplar los momentos ferro- o antiferromagnéticamente, dependiendo de los elementos implicados y de la distancia entre ellos, formándose así *clusters* magnéticos (ver figura 3.22). Además, a estas concentraciones (10-15 %), es posible la existencia de problemas de solubilidad que provoquen la formación de *clusters* químicos. La aparición de *clusters* tiene una gran influencia en el comportamiento magnético del material, hasta el punto de haberse acuñado los términos mictomagnetismo y “*cluster-glass*” para estos fenómenos [95]. A temperaturas suficientemente bajas, los *clusters* se congelan orientados al azar de manera análoga a los vidrios de spin: interactúan entre sí pero, en este caso, la presencia de entidades magnéticas tan grandes da lugar a elevados valores de la imanación y la susceptibilidad magnética que hacen más sencilla la detección del fenómeno de congelación.

Para completar el estudio de los regímenes de concentración en estos sistemas, se considerará un último incremento del número de impurezas de manera que, a una cierta concentración ($>15\%$), cada momento magnético tenga al menos otro momento vecino. Cuando se dé una cadena ininterrumpida de un extremo del cristal al otro, se habrá alcanzado el límite de percolación [96]. La concentración necesaria para que se produzca percolación magnética en un material depende de su estructura cristalina y del tipo de orden magnético predominante. Por ejemplo, en una red cúbica centrada en las caras, donde se den interacciones ferromagnéticas únicamente entre posiciones vecinas, se formará un *cluster* ferromagnético infinito al ocuparse un 17 % de las posiciones por átomos magnéticos de forma aleatoria. En cambio, si las interacciones son antiferromagnéticas, será necesaria una ocupación del 45 % para la formación de un clúster infinito que muestre carácter predominantemente antiferromagnético, ya que, en este caso, se producirán frecuentes frustraciones. Por encima del límite de percolación existirá, por tanto, orden a largo alcance en el sistema.

Así pues, como puede observarse en la figura 3.22, el régimen de concentración correspondiente a los vidrios de spin se extiende desde la percolación hasta la frontera con la zona de predominio del efecto Kondo. Aunque en dicha figura se distinguen tres regiones en las que se da el fenómeno de vidrio de spin, no existe en realidad separación nítida entre ellas, sino una evolución gradual de una a otra al variar la concentración.

Para concentraciones próximas al límite de percolación, cuando el material presenta un orden a largo alcance ferromagnético, se detectan comportamientos anómalos al variar la temperatura. En la bibliografía estos sistemas se denominan vidrios de spin reentrantes. Las anomalías están relacionadas con el desarrollo de un estado desordenado a partir del ferromagnético, ordenado, al reducir la temperatura. Experimentalmente se detecta que la fase de baja temperatura es un “*cluster-glass*” creado por la ruptura del *cluster* ferromagnético infinito. Esta ruptura provoca la aparición de *clusters* menores, pero aún así de elevado tamaño, que se congelan siguiendo direcciones al azar. El término “reentrante” en este caso se refiere al desorden: a elevadas temperaturas el sistema exhibirá un comportamiento paramagnético (desorden de espines), que se transformará en ferromagnético al disminuir la temperatura (orden de espines), para, con un nuevo descenso de ésta, comportarse como un vidrio de spin (de nuevo asociado a desorden). Actualmente se discuten varios modelos para describir esta fenomenología, aunque no parece haberse hallado aún una explicación definitiva.

3.5.6.3.- Evidencias experimentales: vidrios de spin

La mayoría de las técnicas experimentales que se utilizan para detectar los vidrios de spin se centran en el estudio de la dependencia de varias propiedades de estos compuestos con la temperatura, con el campo magnético aplicado, con el tiempo y con la concentración.

En lo referente a la dependencia con la temperatura, algunos ensayos como la espectroscopía Mossbauer o las medidas de la susceptibilidad magnética, exhiben una anomalía acusada a T_G , mientras que en otras experiencias, como la medida del calor específico, se observa una variación gradual en el mismo rango de temperatura. Generalmente, una anomalía acusada es indicativa de una transición de fase, pero la variación suave de otras propiedades no parece estar de acuerdo con esta hipótesis. No hay aún consenso al respecto, pero todas las evidencias sugieren que, si realmente nos encontramos ante una transición de fase a T_G , ésta debe ser de naturaleza poco convencional.

A continuación se recogen las características principales que permiten identificar a un material como vidrio de spin:

- a) Como hemos dicho, no aparecen anomalías en el calor específico a T_G . Esto significa que las técnicas de análisis térmico no son adecuadas para caracterizar este tipo de transición de fase tan anómala (o inconvencional).
- b) En las experiencias de difracción de neutrones no se observan picos de difracción, característicos del orden a largo alcance, a temperaturas inferiores a T_G . Nosotros hemos utilizado esta técnica para desechar ordenamientos con componente ferromagnética en nuestras muestras.
- c) Una característica interesante de estos sistemas es que, al disminuir la temperatura desde el estado paramagnético, la configuración congelada depende del valor del campo aplicado externamente. Esto es debido a que existe un elevadísimo número de configuraciones de spin con energía semejante. A diferencia del orden ferromagnético o antiferromagnético, caracterizados por un estado fundamental de spin único, los vidrios de spin presentan una elevada degeneración. Si tras disminuir la temperatura se mide la imanación a campo constante para temperaturas crecientes se obtienen curvas que dependen del campo aplicado durante el enfriamiento. La curva correspondiente al enfriamiento sin campo se conoce como ZFC, del inglés *zero field cooling* o enfriamiento sin campo. Las curvas correspondientes a

enfriamiento con campo se conocen como FC, de *field cooling* o enfriamiento con campo. Para la misma temperatura y el mismo campo aplicado durante la medida la imanación correspondiente a la curva ZFC es inferior a la correspondiente a la curva FC, siempre que la temperatura de medida sea inferior a la temperatura de congelamiento. Por encima de esta temperatura ambas curvas coinciden ya que el comportamiento es paramagnético. La curva ZFC presenta un máximo a T_G . La presencia de dominios ferromagnéticos o inhomogeneidades tales como mezcla de fases también hacen que se produzca divergencia entre las curvas ZFC y FC. Sin embargo se trata de una técnica “primordial” en la detección de vidrios de spin, de la que también se obtiene información sobre la fase paramagnética cuando ambas curvas se ajustan a la ley de Curie-Weiss por encima de la temperatura de transición, aunque se encuentran ciertas desviaciones a temperaturas próximas a T_G . Cuando se miden curvas ZFC y FC con campos magnéticos diferentes la irreversibilidad de las curvas es dependiente del campo y T_G crece con el aumento del campo; esto también puede observarse en materiales superparamagnéticos.

- d) Las medidas en **ac** de la susceptibilidad, realizadas con campos débiles (del orden de 5 G) y a baja frecuencia (150 Hz aproximadamente), muestran un máximo a T_G . Este máximo es muy sensible a las variaciones del campo magnético aplicado, y tiende a disminuir al aumentar dicho campo. Asimismo, se observa una disminución del máximo al aumentar la frecuencia de medida, incluso se puede observar que la posición del pico se desplaza ligeramente hacia temperaturas más altas.
- e) Pueden presentar un débil ciclo de histéresis magnético por debajo de T_G muy difícil de saturar. De hecho, la imanación remanente decae muy lentamente con el tiempo. Puede confundirse con un ferromagnético muy débil, salvo que las curvas de histéresis aparecen desplazadas lateralmente del origen.
- f) La dinámica de las fluctuaciones asociadas con el proceso de congelación se puede estudiar utilizando susceptibilidad **ac**, neutrones *spin echo* y μ SR (muon Spin Relaxation).

Existen materiales que comparten alguna de las características anteriores con los vidrios de spin y, sin embargo, no son uno de ellos. Es importante pues, combinar las medidas de distintas propiedades, para asegurar el carácter de vidrio de spin del sistema objeto de estudio. También es importante que las características dinámicas observadas con las técnicas descritas en los apartados d) y f) se puedan explicar con modelos teóricos. Muchas veces es suficiente con analizar la dependencia térmica de la susceptibilidad no lineal de acuerdo con un desarrollo fenomenológico de la imanación en función del campo aplicado H para detectar un comportamiento crítico de la susceptibilidad en torno a T_G .

3.5.7.- Transiciones metal-no metal

Aunque en este trabajo en particular no se han realizado medidas de conductividad metálica para completar la caracterización magnética en relación con la estructura electrónica de los compuestos estudiados, queremos revisar el comportamiento esperado en soluciones sólidas dependiente de la composición de forma general. En cada capítulo trataremos cada caso particular.

3.5.7.1.- Clasificación general

Las transiciones metal-no metal pueden ser ampliamente clasificadas en tres categorías: (i) transiciones en sólidos cristalinos que ocurren entre estados extendidos con un cambio en la estructura; (ii) la *transición de Mott* que ocurre entre estados extendidos y localizados y (iii) la *transición de Anderson* que ocurre entre estados extendidos y localizados, de particular relevancia en sólidos no cristalinos. La primera clase de transiciones se describe en el marco de la teoría de bandas de electrones en sólidos. La estructura de banda de un sólido cristalino hecha de átomos con un número de electrones puede cambiar a una situación donde las bandas vacías y llenas se cruzan o superponen debido al cambio en la presión o la temperatura o por un dopaje conveniente. Tal superposición de bandas o cruzamiento de bandas de las transiciones M-NM se

encuentra en varios materiales (p.e. Yb, óxidos de Ti y V) y están generalmente acompañadas por un cambio en la estructura cristalina y en algunos casos también por un cambio en el ordenamiento magnético. La transición de Mott de un estado metálico a uno no metálico ocurre cuando el ancho de banda decrece suficientemente hasta llegar a ser más pequeño que la energía electrón-electrón, debido a la localización inducida por la correlación electrónica. En la transición de Anderson, la localización ocurre debida al desorden (como en los materiales amorfos); esto es, una transición M-NM ocurre cuando el ancho de banda electrónica llega a ser menor que el ancho de distribución de los sitios de energías aleatorios [66, 67].

3.5.7.2.- Transiciones controladas por la variación de la composición

Hay muchos sistemas, sobre todo entre los óxidos que pasan de un comportamiento metálico a aislante por cambios en la composición. Por ejemplo, el sistema $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$, cuando $x = 0,9$ y $0,1$ es metálico a cualquier temperatura. También, pueden dar lugar a fenómenos de localización en las denominadas transiciones de Anderson por cambio en la composición, de modo que las fases extremas, más cristalinas que las intermedias tengan un comportamiento metálico frente a un comportamiento no metálico al producirse la aleatoriedad en la sustitución. Mott propuso la denominada “variable-range-hopping” para la conducción eléctrica en este tipo de materiales que ajusta muy bien el comportamiento de la conductividad en el régimen no metálico en muchas soluciones sólidas de óxidos con estructura perovskita, algunos ejemplos se citan en el capítulo 5.

Otro grupo interesante difícil de clasificar en ninguna de las categorías anteriores son sistemas basados en óxidos que contienen cobalto en diferentes estados de spin. Hablaremos más detenidamente de estos compuestos en el capítulo 4 porque muchos de ellos son vidrios de spin. En este caso, las transiciones metal-no metal se deben a que en el estado no metálico existe una distribución ordenada de las configuraciones de alto spin y bajo spin en sitios diferentes de la red cristalina. Por ejemplo, en la solución sólida

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ se puede comprobar cómo para grandes sustituciones de Sr la resistividad cambia de signo obteniéndose un comportamiento metálico a temperatura ambiente.

Uno de los fenómenos más espectaculares presentados por las perovskitas tipo $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}$) es una transición desde un estado paramagnético y aislante a un estado ferromagnético y conductor que puede inducirse bien bajando la temperatura o bien aplicando un campo magnético a temperatura constante. Cuando la transición se induce por campo, se produce una variación de varios órdenes de magnitud que se conoce en la actualidad como efecto de magnetorresistencia colosal. Los compuestos extremos no presentan tal transición, son antiferromagnéticos y aislantes a baja temperatura como resultado de la interacción de supercanje. El origen de la transición se encuentra en la posibilidad de ferromagnetismo asociado a la presencia de enlaces $\text{Mn}^{3+}\text{-O}^{2-}\text{Mn}^{4+}$ tal como Zener describió en 1951 [97] donde introdujo el concepto de doble canje. Sólo cuando los espines de los electrones que saltan entre ambos cationes son paralelos es posible la transición según las reglas de Hund. Además, el doble canje deslocaliza a los electrones, lo que lleva a un comportamiento metálico. Vemos que no tiene nada que ver con ninguna de las categorías de transiciones M-NM citadas. La referencia a esta familia de manganitas es habitual cuando se describe el comportamiento de los rutenatos, como veremos en el capítulo 6.

3.6.- REFERENCIAS

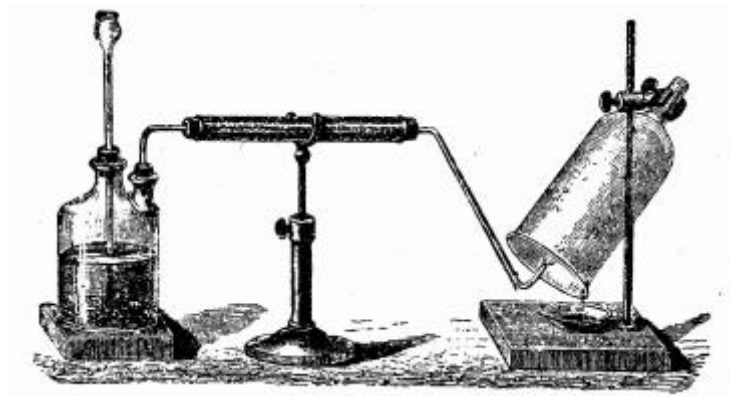
- [1] J. Darriet, M. A. Subramanian, *J. Mater. Chem.*, **5(4)**, 543-552 (1995)
- [2] L. Katz, R. Ward, *Inorg. Chem.*, **3**, 205 (1964)
- [3] H. Taguchi, Y. Takeda, F. Kanamaru, M. Shimada and M. Koizumi, *Acta Crystall.*, **B33**, 1298 (1977)
- [4] S.-T. Hong, A.W. Sleight, *J. Solid State Chemistry*, **128**, 251 (1997)
- [5] B. L. Chamberland, *J. Solid State Chemistry*, **48**, 318 (1983)
- [6] A. Santoro, I. Natali Sora, Q. Huang, *J. Solid State Chem.*, **151**, 245-252 (2000)
- [7] M. Parras-Vázquez, Tesis Doctoral “Phénomènes de non-stoechiométrie dans les systèmes $BaFeO_{3-y}$ et $BaxLa_{1-x}FeO_{3-y}$ ”, Université de Bordeaux (1989)
- [8] E. J. Cussen, J. Sloan, J. F. Vente, P. D. Battle, T. C. Gibb, *Inorg. Chem.*, **37**, 6071-7 (1998)
- [9] J. J. Randall, L. Katz, *Acta Crystallogr.*, **2**, 519 (1959)
- [10] G. Bergerhoff, O. Schmitz-Dumont, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **284**, 10 (1956)
- [11] T. N. Nguyen, P. A. Lee, H. -C. zur Loye, *Science*, **127**, 25 (1996)
- [12] A. V. Powell, P. D. Battle, J. G. Gore, *Acta Crystallogr.*, **C49**, 189 (1993)
- [13] J. F. Vente, J. K. Lear, P. D. Battle, *J. Mater. Chem.*, **5**, 1785 (1995)
- [14] T. N. Nguyen, D. M. Giaquinta, H.-C. zur Loye, *Chem. Mater.*, **6**, 1642 (1994)
- [15] G. Wehrum, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **617**, 45 (1992)
- [16] V. A. Carlson, A. M. Stacy, *J. Solid State Chem.*, **96**, 332 (1992)
- [17] S. Frenzen, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Naturforsch.*, **50b**, 581 (1995)
- [18] C. Lampe-Önnerud, H.-C. zur Loye, *Inorg. Chem.*, **35**, 2155 (1996)
- [19] C. Lampe-Önnerud, M. Sigrist, H.-C. zur Loye, *J. Solid State Chem.*, **127**, 25 (1996)
- [20] M. Neubacher, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **607**, 124 (1992)
- [21] A. Tomaszewska, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **619**, 534 (1993)
- [22] M. James, J. P. Attfield, *J. Mater. Chem.*, **4**, 575 (1994)

- [23] T. N. Nguyen, H.-C. zur Loye, *Neutron Scattering and Materials Science: MRS Symposium Proceedings*, Vol. 376, (D. A. Neumann, T. P. Russel, B. J. Wuensch, Eds.), Materials Research Society; Pittsburgh, pp. 603 (1995)
- [24] H.-C. zur Loye, P. Núñez, M. A. Rzeznik, *Mat. Research Bulletin* (Boston), 379-385 (1997)
- [25] P. Núñez, S. Trail, H.-C. zur Loye, *J. Solid State Chem.*, **130**, 35-41 (1997)
- [26] P. Núñez, M. A. Rzeznik, H.-C. zur Loye, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **623**, 1269-73 (1997)
- [27] R. C. Layland, S. L. Kirkland, P. Núñez, H.-C. zur Loye, *J. Solid State Chem.*, **139**, 416 (1998)
- [28] P. Berastegui, S. Hull, F. J. García-García, S. -G. Eriksson, *J. Solid State Chem.*, **164**, 119-130 (2002)
- [29] C. Greaves, A. J. Jacobson, B. C. Tofield, B. E. F. Fender, *Acta Crystallogr.*, **B31**, 641-646 (1975)
- [30] J. B. Goodenough, J. E. Ruiz-Díaz, Y. S. Zhen, *Solid State Ionics*, **44**, 21 (1990)
- [31] C. A. J. Fisher, B. Derby, R. J. Brook, *Br. Ceram. Proc.*, **56**, 25 (1996)
- [32] T. R. S. Prasanna, A. Navrotsky, *J. Mater. Res.*, **8**, 1484 (1993)
- [33] G. B. Zhang, D. M. Smyth, *Solid State Ionics*, **82**, 161 (1995)
- [34] C. A. J. Fisher, M. S. Islam, R. J. Brook, *J. Solid State Chem.*, **128**, 137 (1997)
- [35] H. Kobayashi, K. Nakamura, T. Mori, H. Yamamura, T. Mitamura, *Denki Kagaku*, **54**, 683 (1996)
- [36] H. Yamamura, H. Hamazaki, K. Kakinuma, *J. Korean Phys. Soc.*, **35**, S200 (1999)
- [37] H. Kuramochi, T. Mori, H. Yamamura, H. Kobayashi, T. Mitamura, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **102**, 1159 (1994)
- [38] W. Fisher, G. Reck, T. Schober, *Solid State Ionics*, **116**, 211 (1999)
- [39] K. Kakinuma, H. Yamamura, H. Haneda, T. Atake, *Solid State Ionics*, **140**, 301-306 (2001)
- [40] A. M. Glazer, *Acta Crystallogr.*, **B28**, 3384 (1972)
- [41] A. M. Glazer, *Acta Crystallogr.*, **A31**, 3384-3392 (1975)

- [42] J. M. Coey, M. Viret, S. Von Molnar, *Adv. Phys.*, **48(2)**, 167-293 (1999)
- [43] P. M. Woodward, *Acta Crystallogr.*, **B53**, 44-66 (1997)
- [44] P. M. Woodward, *Acta Crystallogr.*, **B53**, 32-43 (1997)
- [45] M. O. O'Keeffe, B. G. Hyde, *Acta Crystallogr.*, **B33**, 3802-13 (1977)
- [46] M. M. Lufaso, P. M. Woodward, *Acta Crystallogr.*, **B57**, 725-738 (2001)
- [47] M.-H. Whangbo, H.-J. Koo, *Solid State Sciences*, **4**, 335-346 (2002)
- [48] Landolt-Borstein, Group III, vol.27F1 (part α), pp. 274 y siguientes, Springer Verlag (1996)
- [49] Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) del Fachinformationszentrum (Karlsruhe) y National Institute of Standards and Technology (NIST) (2002)
- [50] G. Shirane, H. Danner, R. Pepinski, *Phys.Rev.*, **105**, 856-860 (1957)
- [51] C. J. Howard, H. T. Stokes, *Acta Crystallogr.*, **B54**, 782-789 (1998)
- [52] H. T. Stokes, E. H. Kisi, D. M. Hatch, C. J. Howard, *Acta Crystallogr.*, **B58**, 934-8 (2002)
- [53] K. Leinnenweber, J. Parise, *J. Solid State Chem.*, **114**, 277-281(1995)
- [54] L. Pauling, "The nature of the chemical bond", 3rd Ed. Cornell University Press, Ithaca (NY, USA) (1960)
- [55] W. H. Zachariasen, *J. Less-Common Metals*, **62**, 1 (1980)
- [56] W. H. Zachariasen, R. P. Penneman, *J. Less-Common Metals*, **69**, 369 (1980)
- [57] D. Altermat, I. D. Brown, *Acta Crystallogr.*, **B41**, 240 (1985); I. D. Brown, D. Altermat, *Acta Crystallogr.*, **B41**, 244 (1985)
- [58] N. E. Bresse, M. O'Keeffe, *Acta Crystallogr.*, **B47**, 192 (1991)
- [59] I. D. Brown, *Z. Kristall.* **199**, 255 (1992)
- [60] M. O'Keeffe, *Structure and Bonding*, **71**, 161 (1989)
- [61] R. D. Shannon, C. T. Prewitt, *Acta Crystallogr.*, **B25**, 925-945 (1969)
- [62] R. D. Shannon, C. T. Prewitt, *Acta Crystallogr.*, **B26**, 1046 (1970)
- [63] A. R. West, "Solid State Chemistry and its applications", J.Wiley, Chichester (1984)
- [64] M. Marezio, J. P. Remeika, P. D. Dernier, *Acta Crystallogr.*, **B26**, 2008-22 (1970)

- [65] A. Santoro, I. Natali Sora, Q. Huang, *J. Solid State Chem.*, **143**, 69-73 (1999)
- [66] C. N. R. Rao, J. Gopalakrishnan, “*New Directions in Solid State Chemistry*”, Cambridge University Press (1997)
- [67] P. A. Cox, “*Transition metal oxides*”, Clarendon Press, Oxford, (1992)
- [68] J. B Goodenough, “*Magnetism and the Chemical Bond*”, J. Wiley, N.Y. (1963)
- [69] A. Tressaud, J. M. Dance, *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, vol. 20, pp. 133-188 (1977)
- [70] a) F. E. Mabbs, D. J. Machin, “*Magnetism and Transition Metal Complexes*”, Chapman and Hall, London (1973); b) R. L. Carlin, “*Magnetochemistry*”, Springer-Verlag, Heidelberg (1986)
- [71] E. A. Boudreaux, L. N. Mulay, “*Theory and Applications of Molecular Magnetism*”, J. Wiley, N.Y. (1976)
- [72] a) O. Khan, “*Molecular Magnetismo*”, VCH, NY (1993); b) F. Palacio, “*Molecular Magnetism: From Molecular Assemblies to the Devices*”, Eds. E. Coronado, P. Delhaès, D. Gatteschi and J. S. Miller (1996)
- [73] J. H. Van Vleck, *Rev. Mod. Phys.*, **17**, 27 (1945); **25**, 220 (1953)
- [74] P. W. Anderson, *Phys. Rev.*, **79**, 350 (1950); **79**, 705 (1950); **115**, 350 (1959)
- [75] P. W. Anderson, “*Magnetism*”, G. T. Rado and H. Suhl, eds. Vol. 1, p.1, Academic press, N.Y. (1964)
- [76] J. B. Goodenough, *Phys. Rev.* **100**, 564 (1955)
- [77] J. Kanamori, *J. Phys. Chem. Solids*, **10**, 87 (1959)
- [78] J. M. Ziman, “*Principles of the theory of solids*”, Cambridge University Press, 2nd edn (1972)
- [79] J. B. Goodenough, *Prog. Solid State Chem.*, **5**, 145 (1971)
- [80] J. B. Goodenough, N. F. Mott, M. Pouchard, G. Demazeau, P. Hagenmuller, *Mater. Res. Bull.*, **8**, 547 (1973)
- [81] J. P. Kemp, P. A. Cox, *Solid State Commun.*, **75**, 731 (1990)
- [82] B. N. Figgis, “*Introduction to ligand fields*”, Wiley, New York (1966)
- [83] P. A. Cox, R. G. Egdell, J. B. Goodenough, A. Hamnett, C. C. Naish, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **16**, 6221 (1983)

- [84] K. H. Schwarz, *J. Phys. F: Met. Phys.*, **16**, L221 (1986)
- [85] B. Kuhota, *J. Phys. Soc. Japan*, **15**, 1706 (1960)
- [86] M. Itoh, I. Natori, S. Kubota, K. Motoya, *J. of the Phys. Soc. of Japan*, **Vol. 63**, n°4, 1486-1493 (1994)
- [87] M. A. Señarís-Rodríguez, J. B. Goodenough, *J. Solid State Chem.*, **118**, 323-336 (1995)
- [88] G. Toulouse, *Commun. Phys.*, **2**, 115 (1977)
- [89] G. Ferey, M. Leblanc, R. De Pape y J. Pannetier, “*Inorganic Solid Fluorides*”, (P. Hagenmuller, Ed.), Chap. 10, Academic Press, Orlando (1985)
- [90] D. C. Mattis, “*The Theory of Magnetism I and II*”, Springer Verlag (1981-1985)
- [91] J. Kondo, *Solid State Physics*, **23**, 183 (1969)
- [92] M. A. Ruderman, C. Kittel, *Phys. Rev.*, **96**, 99 (1954)
- [93] T. Kasuya, *Prog. Th. Phys.*, **16**, 45-58 (1956)
- [94] K. Koshida, *Phys. Rev.*, **106**, 893 (1957)
- [95] a) K. Moorjani, J. M. D. Coey, “*Magnetic Glasses*”, Elsevier (1984); b) J. A. Mydosh, “*Spin Glasses: An Experimental Introduction*”, Taylor and Francis, London (1993)
- [96] D. Stauffer, A. Aharony, “*Introduction to Percolation Theory*”, Taylor and Francis (1992)
- [97] C. Zener, *Phys. Rev.*, **82**, 403 (1951)



Producción artificial del agua

Capítulo 4

CAPÍTULO 4

$Ba_2In_{2-x}Co_xO_5$

4.1.- INTRODUCCIÓN

Muchos óxidos de metales de transición presentan la estructura de la perovskita debido a su versatilidad y a la adaptabilidad de la estructura a las variaciones de radios iónicos y estados de oxidación, así como a la introducción de un porcentaje importante de vacantes tanto aniónicas como catiónicas. La gran variedad de propiedades físicas tales como la superconductividad a alta temperatura, la magnetorresistencia gigante, y el comportamiento de vidrios de spin observadas en estos materiales con estructura de perovskita los hace muy atractivos para propuestas tanto académicas como tecnológicas.

Los compuestos pertenecientes al sistema ternario BaO-In₂O₃ han sido tema de diferentes estudios, incluyendo análisis de difracción de rayos X de monocristal, que muestra que la mayoría de ellos derivan de la estructura cúbica de la perovskita [1-5]. Los compuestos Ba₃In₂O₆ [6] y Ba₄In₂O₇ [7] pueden ser descritos como capas de pirámides cuadrangulares de [InO₅]. También se ha demostrado la existencia de Ba₂In₂O₅ que cristaliza en una subcelda perovskita ortorrómbica con parámetros $a_0 = 6,111(1) \text{ \AA}$, $b_0 = 5,992(1) \text{ \AA}$, $c_0 = 4,204(2) \text{ \AA}$ [4]. Incluso se ha propuesto la fase BaInO_{2.5}, que se ha descrito como una perovskita cúbica ($a = 4,219(2) \text{ \AA}$), que fue preparada a 1400°C [6], aunque tal estructura no se observó a temperaturas por debajo de 1300°C [1]. Varios autores [1, 2] han encontrado que el Ba₂In₂O₅, al igual que el Sr₂In₂O₅ [8], es isotrópico

con Ca₂FeAlO₅ (brownmillerita) [9], donde los iones In(III) están localizados en coordinación tetraédrica y octaédrica, de manera alterna.

Por otro lado, las soluciones sólidas Ba₂M_{2-x}Cu_xO_{4+δ}, M=In, Sc, Lu, también se han sintetizado y caracterizado, siguiendo una estructura de doble perovskita [2, 10]. Más recientemente, se ha preparado el compuesto Ba₂ScCoO₅, que ha sido descrito como una perovskita simple cúbica deficiente en oxígeno con las posiciones *B* ocupadas aleatoriamente por átomos de Sc y Co [11].

Los materiales magnéticos con redes basadas en triángulos con interacciones de frustración magnética han sido objeto de muchos estudios en los últimos 20 años [12-14]. Los diferentes tipos estructurales han servido de modelos para investigar su frustración magnética. Más recientemente, la frustración magnética debida al comportamiento de vidrio de spin ha sido publicada como óxidos perovskitas de fórmula general A₂BB'O₆, donde los iones *B* y *B'* están dispuestos de manera aleatoria u ordenada [15].

Recientemente, se han publicado perovskitas de diferentes óxidos de cobalto con estructura cúbica, donde la posición *B* acomoda de manera aleatoria al Co y diferentes cationes diamagnéticos. Esto da lugar a un tipo de dilución magnética del cobalto en la subred *B* que da lugar a un comportamiento de vidrio de spin a baja temperatura [16, 17].

El cobalto es bien conocido por presentar tres diferentes configuraciones de spin para el ion Co(III) en un entorno octaédrico, siendo éstas: la de spin-alto (HS; *S*=2), spin-intermedio (IS; *S*=1), y spin-bajo (LS; *S*=0). Estos estados de spin son función de la temperatura y se han publicado algunos estudios relacionados con la transición de spin en el LaCoO₃, pero recientes publicaciones [18, 19] establecen un consenso de estas transiciones que tienen lugar en el LaCoO₃ siguiendo la secuencia LS→IS→HS con el incremento de temperatura. La coexistencia de estos estados IS y HS del Co(III) en el caso de la perovskita Ba₂CoNbO₆ son el origen de la frustración magnética que da lugar al comportamiento de vidrio de spin a lo largo del material [16].

En este capítulo se preparan los materiales con estructura de perovskita del tipo $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_5$ para valores de x comprendidos entre 0,5 y 1,7. Estos materiales han sido caracterizados estructuralmente y se estudia la influencia del contenido en cobalto en toda la solución sólida en las propiedades magnéticas.

4.1.1.- Sobre la controversia bajo spin, alto spin y spin intermedio en iones Co^{3+}

Los iones Co^{3+} tienen seis electrones en la capa d . En el ion libre los cinco orbitales $3d$ son degenerados. De acuerdo con la regla de Hund el estado fundamental del ion libre tiene un spin $S = 2$ correspondiente a una configuración de spin alto. Si los seis átomos de oxígeno están localizados en los vértices de un octaedro regular (simetría O_h), los orbitales orientados hacia los ligandos son menos estables. Esto hace que la energía de estabilización resultante del parámetro de campo cristalino, $10D_q$, permanezca más pequeña que la variación de energía de cambio y como consecuencia la configuración electrónica es $t_{2g}^4 e_g^2$ y se conserva el estado de spin alto. Para valores de $10D_q$ lo suficientemente grandes puede transformarse el estado basal en una configuración electrónica $t_{2g}^6 e_g^0$ y se observa un estado de spin bajo (LS) ($S = 0$) (ver figura 4.1).

Cuando el octaedro es alargado, p.e. a lo largo del eje z , una configuración de spin intermedio (IS) ($S = 1$) puede ser estabilizada, en la que la configuración electrónica es $t_{2g}^5 e_g^1$.

La existencia de Co^{3+} en diferentes estados de spin es conocido desde 1950 en el LaCoO_3 [20, 21], que se transforma con el aumento de la temperatura de un aislante no magnético a un aislante paramagnético alrededor de 100 K y muestra una transición aislante-metal alrededor de 500 K. Aunque su estructura es una perovskita más bien simple, la naturaleza de esta transición está aún oscura. El estado fundamental se atribuye generalmente a una configuración de spin bajo (LS: $t_{2g}^6 e_g^0$; $S = 0$) y el comportamiento

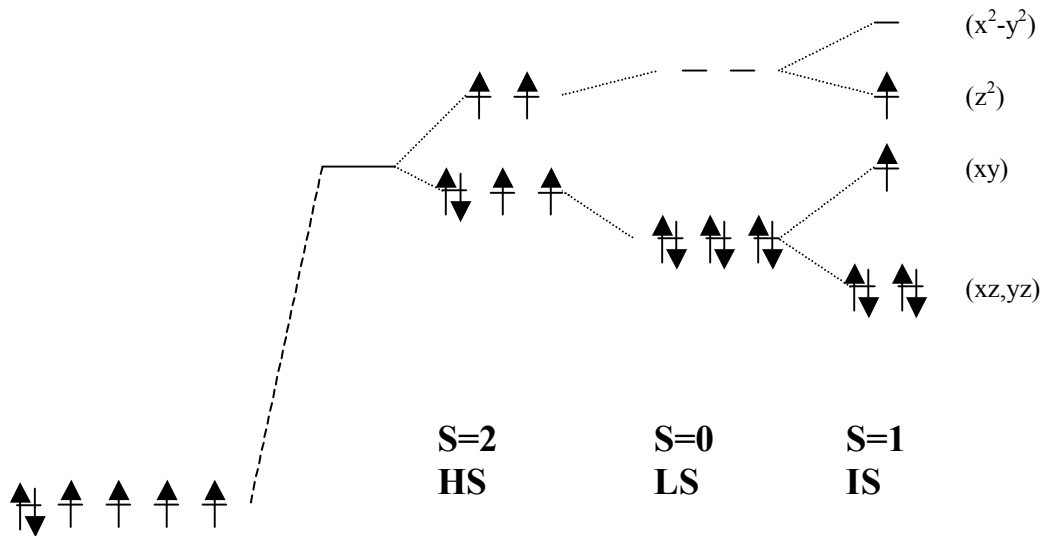


Fig. 4.1.- Configuraciones electrónicas posibles para iones Co^{3+} (HS = spin alto, LS = spin bajo, IS = spin intermedio)

paramagnético por encima de 100 K a la población térmica de un estado excitado. Sin embargo, la cuestión de si el estado excitado tiene que identificarse con el estado de spin alto (HS) o de spin intermedio (IS) está sujeto a controversia. Los primeros trabajos asumen con frecuencia la dicotomía LS/HS [22-24], y para explicar la naturaleza aislante del material hasta 500 K se ha propuesto un ordenamiento de LS y HS de los iones Co^{3+} que desvanece en la transición aislante-a-metal [25, 26]. Descripciones alternativas de LaCoO_3 favoreciendo el marco hipotético LS/IS se basan en resultados de cálculos de LDA+U (Local Density Aproximation), que proponen que debido a una hibridación fuerte entre los niveles $\text{Co-}e_g$ y los niveles $\text{O-}2p$ el estado IS es de menor energía que el estado HS.

El $\text{TlSr}_2\text{CoO}_5$ experimenta una transición de primer orden cerca de la temperatura ambiente caracterizada por cambios escalonados en la dependencia térmica de la susceptibilidad magnética y de la resistividad eléctrica [27]. La forma de alta temperatura (HT) tiene una celda unidad tetragonal con el grupo especial $P4/mmm$. Los octaedros $[\text{CoO}_6]$ están distorsionados con cuatro distancias ecuatoriales cortas y dos axiales más largas. La forma de baja temperatura (LT), aunque fue descrita inicialmente con un celda

similar a la de alta temperatura, se ha demostrado que tiene una celda ortorrómbica significativamente mayor. Pertenece al grupo espacial *Cmcm*, en el que los iones Co³⁺ tienen dos sitios diferentes. El sitio 1 está ocupado por 1/3 de los átomos de cobalto en geometría de octaedro alargado, con cuatro distancias de 1,79 Å y dos de 2,17 Å. El sitio 2 tiene seis oxígenos alrededor, aunque uno de ellos está a 2,47 Å, por lo que el número de coordinación es más bien cinco y se pierde la simetría D_{4h}.

En la fase de alta temperatura TlSr₂CoO₅ la configuración electrónica de los iones Co³⁺ puede ser considerada como intermedia entre estados de spin alto e intermedio.

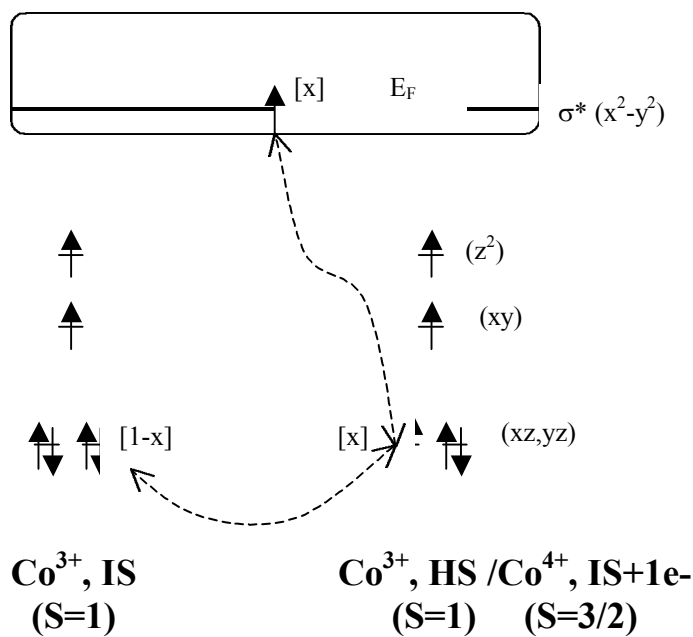


Fig. 4.2.- Esquema de la deslocalización electrónica y los estados de spin en la fase metálica (HT). Los electrones en los orbitales d_{xz} , d_{yz} refuerzan el acoplamiento ferromagnético, mientras que los orbitales $d_{x^2-y^2}$ contribuyen al estado metálico (HS = spin alto, LS = spin bajo; IS = spin intermedio)

Mientras que en la fase de baja temperatura hay desproporción en dos estados de spin, uno de alto spin ($t_{2g}^4 e_g^2$) para los iones Co³⁺ en los sitios 2 y otro de spin intermedio ($t_{2g}^5 e_g^1$) para los iones Co³⁺ en los sitios 1.

La transición comentada es una transición metal-a-aislante, con la fase de alta temperatura como la fase metálica. La fase HT está ilustrada en la figura 4.2. En ella dos tercios de los iones Co^{3+} están en el estado de IS y el tercio restante en el estado de HS. El carácter metálico de la fase de alta temperatura se atribuye a la deslocalización de los electrones en la banda $\sigma^*(x^2-y^2)$ de los iones Co^{3+} . Alternativamente, este carácter metálico se puede describir como iones Co^{4+} en un estado IS más un electrón en la banda de conducción (ver figura 4.2).

4.2.- EXPERIMENTAL

Las muestras $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_5$ ($0,5 \leq x \leq 1,7$) fueron preparadas a partir de precursores liofilizados. Cantidades estequiométricas de In_2O_3 (99,9%), $\text{Co}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99%), y BaCO_3 , fueron disueltas por este orden en una disolución de ácido nítrico. Estas disoluciones fueron congeladas por adición lenta gota a gota en nitrógeno líquido. El sólido congelado fue liofilizado durante 2-3 días. Los precursores liofilizados se calentaron al aire toda una noche para la descomposición del carbonato y el acetato a 850°C y luego durante 5 días a 1050°C con varias moliendas intermitentes para obtener los óxidos en forma de materiales policristalinos. Las muestras se dejaron enfriar en el horno desde la temperatura de reacción hasta la temperatura ambiente.

La difracción de rayos X para polvo a temperatura ambiente se llevó a cabo con los difractómetros PHILIPS X'Pert usando radiación $\text{CuK}\alpha$, en el rango angular $5^\circ < 2\theta < 80^\circ$ con un barrido por pasos de incrementos de $0,02^\circ$ y un tiempo de conteo de 1 segundo por paso para los difractogramas de rutina que nos permitieron hacer un seguimiento de la reacción en estado sólido, mientras que se midieron entre $10^\circ < 2\theta < 120^\circ$, con un barrido por pasos de incrementos de $0,02^\circ$ y un tiempo de conteo de 5 segundos por paso, para obtener los difractogramas usados en los refinamientos. Los datos fueron analizados usando el método de Rietveld [28] y usando el programa FULLPROF [29]. Se usó una función pseudo-Voigt para describir la forma del pico y una función polinómica con cinco coeficientes refinables para el fondo.

Las medidas de susceptibilidad magnética χ_{ac} y χ_{dc} fueron llevadas a cabo usando un magnetómetro SQUID XL de Quantum Design (ver capítulo 2) en los rangos de temperatura de 2 a 200 K y de 2 a 300 K, según los casos. Las medidas de susceptibilidad como una función del campo magnético externo se hicieron a 1 kOe. La susceptibilidad fue medida usando procesos de enfriamiento con campo (FC) y sin campo (ZFC).

También, se llevaron a cabo medidas de difracción de neutrones para las muestras en el difractor de alto flujo y resolución media D1B del Institut Laue-Langevin en Francia ($\lambda = 2,52 \text{ \AA}$, $Q = 6,6 \text{ \AA}$), equipado con un detector de 400 celdas (banana) de un rango angular de $80^\circ(2\theta)$. Todas las muestras pertenecientes a esta solución sólida se midieron en el rango de 30 y $110^\circ 2\theta$. Se midió entre los 2 K y la temperatura ambiente, con una pendiente térmica de 1 K/min.

4.3- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.3.1.- Caracterización Estructural

Los difractogramas de rayos X de polvo revelan que todas las muestras han sido obtenidas como fases puras. Los difractogramas han sido indexados usando el aristotipo perovskita como modelo, en el grupo espacial $Pm\bar{3}m$ (nº 221). Las figuras 4.3, 4.4 y 4.5 muestran los difractogramas refinados por el método de Rietveld para las muestras $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_5$ con $x = 0,7$; $1,2$ y $1,7$ respectivamente. Los parámetros de celda y los factores de acuerdo se resumen en la tabla 4.1.

Debemos hacer hincapié en que mientras las fases $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_5$ estudiadas muestran estructura de perovskita cúbica, no es este el caso de los compuestos límites. Por un extremo, para $x = 0$ se encuentra la estructura de la brownmillerita ($\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$: $a = 6,095(1) \text{ \AA}$, $b = 16,7112(1) \text{ \AA}$, $c = 5,09601 \text{ \AA}$, $Ibm2$ [2]), y por el otro extremo, para $x = 1$ se encuentra la perovskita hexagonal (BaCoO_3 : $a = 5,645(3) \text{ \AA}$, $c = 4,752 \text{ \AA}$, $\gamma = 120^\circ$, $P6_3/mmc$ [30, 31]).

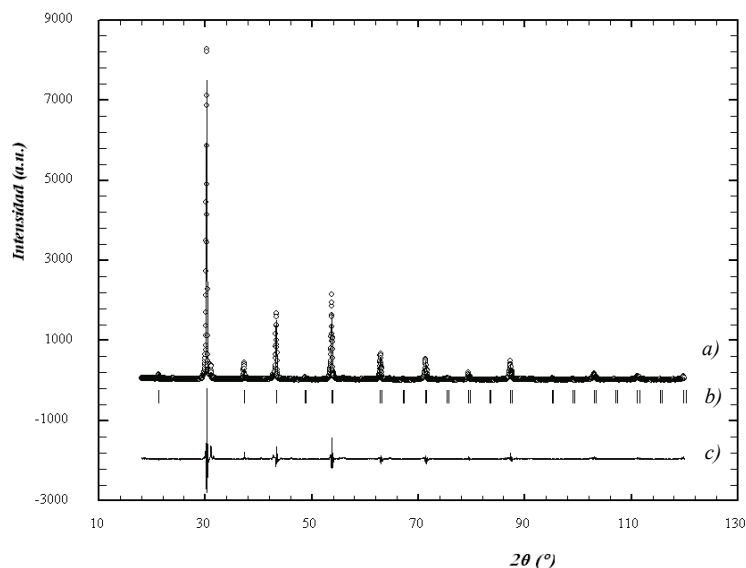


Fig. 4.3.- Diffractograma de $\text{Ba}_2\text{In}_{1.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_5$, mostrando *a)* las intensidades observadas (círculos) y calculadas (línea continua); *b)* las posiciones de las reflexiones de Bragg permitidas por el grupo espacial; y *c)* el difractograma diferencia entre el observado y el calculado

En la estructura brownmillerita, $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, que deriva de la estructura perovskita, hay capas de In(III) alternando en los sitios de coordinación octaédrica y tetraédrica. La simetría cúbica es indicativa de la existencia de una distribución desordenada de los cationes en la posición *B* de la perovskita y una localización aleatoria de vacantes de oxígeno en la estructura. Considerando el cobalto en el estado de oxidación trivalente para los compuestos titulados, el número de coordinación medio tanto para los iones indio y cobalto debería ser 5. En el caso de la estructura brownmillerita el número de coordinación se promedió también a 5, como resultado de las geometrías tetraédrica y octaédrica para los átomos de indio. En nuestro caso, este número de coordinación medio de 5 da lugar a un gran número de vacantes aniónicas (una sobre seis, es decir, un 20%) que introduce una fuerte distorsión en los octaedros. Aunque los átomos de indio muestran cierta preferencia por estar localizados en los sitios tetraédricos, estos deben

estar en una distribución desordenada, observándose globalmente una simetría cúbica en los difractogramas de rayos X.

Tabla 4.1.- Parámetros de celda y factores de acuerdo obtenidos del refinamiento Rietveld para Ba ₂ In _{2-x} Co _x O ₅							
Compuesto	<i>a</i> (Å)	<i>V</i> (Å ³)	<i>c</i> ²	<i>R_p</i>	<i>R_{wp}</i>	<i>R_{exp}</i>	<i>R_{Bragg}</i>
x=0,5	4,2064(1)	74,429	2,90	9,00	11,9	6,72	5,63
x=0,7	4,1771(2)	72,884	4,24	18,1	23,4	11,36	9,32
x=0,8	4,1475(1)	71,343	2,60	11,6	15,7	9,74	8,25
x=0,9	4,1751(2)	72,780	3,57	16,4	21,0	11,1	8,12
x=1,0	4,1558(1)	71,774	5,54	9,74	14,7	4,82	8,20
x=1,2	4,1491(2)	71,425	5,96	12,2	16,1	6,59	3,51
x=1,5	4,1422(2)	71,070	3,27	12,9	16,5	9,15	13,1
x=1,7	4,1191(2)	69,890	2,28	9,93	13,1	8,65	5,91
Número de parámetros refinados: 17; número de reflexiones: 44.							

La disminución del valor de los parámetros de celda observado (ver tabla 4.1) a medida que el contenido en cobalto aumenta puede explicarse por la sustitución de Co(III) ($r_{HS}^6 = 0,75 \text{ \AA}$, $r_{LS}^6 = 0,68 \text{ \AA}$) por el ion de mayor tamaño In(III) ($r^6 = 0,94 \text{ \AA}$) [15, 32]. La figura 4.6 muestra dicha variación del parámetro *a* con el contenido en cobalto de la fase, que en cierto modo sigue un comportamiento lineal decreciente al aumentar el contenido en cobalto.

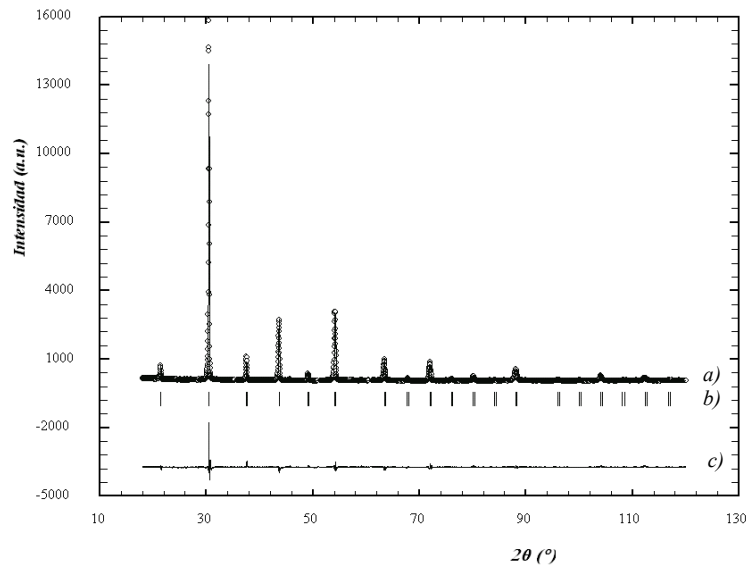


Fig. 4.4.- Difractograma de $\text{Ba}_2\text{In}_{0.8}\text{Co}_{1.2}\text{O}_5$, mostrando *a)* las intensidades observadas (círculos) y calculadas (línea continua); *b)* las posiciones de las reflexiones de Bragg permitidas por el grupo espacial; y *c)* el difractograma diferencia entre el observado y el calculado

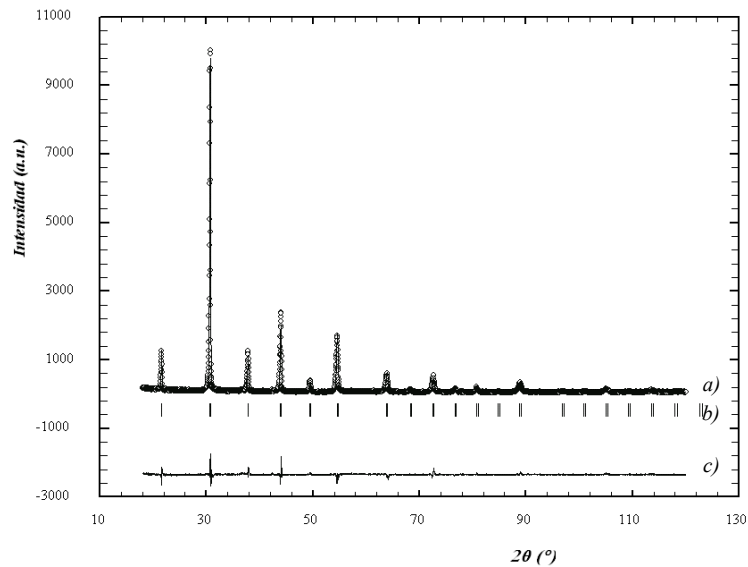


Fig. 4.5.- Difractograma de $\text{Ba}_2\text{In}_{0.3}\text{Co}_{1.7}\text{O}_5$, mostrando *a)* las intensidades observadas (círculos) y calculadas (línea continua); *b)* las posiciones de las reflexiones de Bragg permitidas por el grupo espacial; y *c)* el difractograma diferencia entre el observado y el calculado

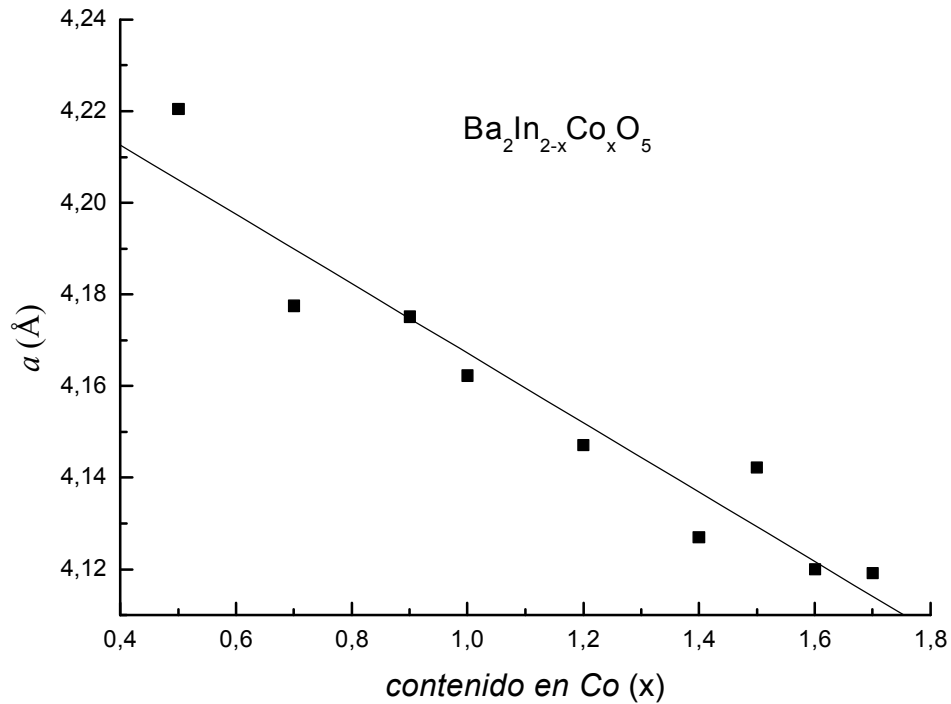


Fig. 4.6.- Variación del parámetro a con el contenido en cobalto de la fase

En la tabla 4.2 se tabulan las posiciones atómicas y los parámetros térmicos isotrópicos de las fases de nuestra solución sólida, $Ba_2In_{2-x}Co_xO_5$. La tabla 4.3 muestra las distancias interatómicas seleccionadas de las fases.

Tabla 4.2.- Posiciones atómicas de las fases de la solución sólida				
$Ba_2In_{2-x}Co_xO_5$				
<i>Elemento</i>	<i>Sitio de Wyckoff</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
<i>Ba</i>	1a	0	0	0
<i>In</i>	1b	0,5	0,5	0,5
<i>Co</i>	1b	0,5	0,5	0,5
<i>O</i>	3c	0	0,5	0,5

Tabla 4.3.- Distancias interatómicas seleccionadas (Å)		
Compuesto	Ba-O	In-O (o Co-O)
Ba₂In_{1.5}Co_{0.5}O₅	2,9894(1)	2,1138(1)
Ba₂In_{1.3}Co_{0.7}O₅	2,9537(1)	2,0886(1)
Ba₂In_{1.2}Co_{0.8}O₅	2,9316(1)	2,0730(1)
Ba₂In_{1.1}Co_{0.9}O₅	2,9523(1)	2,0876(1)
Ba₂InCoO₅	2,9432(1)	2,0811(1)
Ba₂In_{0.8}Co_{1.2}O₅	2,9338(1)	2,0745(1)
Ba₂In_{0.5}Co_{1.5}O₅	2,9290(1)	2,0711(1)
Ba₂In_{0.3}Co_{1.7}O₅	2,9125(1)	2,0594(1)

Los datos cristalográficos y detalles adicionales de los refinamientos de Rietveld se suministran en la tabla 4.1. En las figuras 4.3, 4.4 y 4.5 se muestran *a*) las intensidades observadas (círculos) y calculadas (línea continua); *b*) las posiciones de las reflexiones de Bragg permitidas por el grupo espacial; y *c*) el difractograma diferencia entre el observado y el calculado.

En el refinamiento se han tenido en cuenta que estos óxidos son deficientes en oxígeno y derivados del tipo estructural perovskita [2, 33]. Sin embargo, pudiera pensarse que se trata de estructuras constituidas por el apilamiento a lo largo de la dirección *c* de dos celdas cúbicas tipo perovskita, resultando sistemas con simetría tetragonal, pero lo cierto es que la simetría que exhiben estos óxidos es cúbica: sus difractogramas se asignan y refinan sin dificultad considerando el grupo espacial del aristotipo perovskita $Pm\bar{3}m$. Todo parece indicar que no se produce ningún ordenamiento de los cationes In y Co, que ocupan indistintamente las posiciones *B* de la estructura perovskita, mientras que las vacantes oxígeno se encuentran situadas al azar. Esta diferencia estructural se debe a

las diferentes configuraciones electrónicas de los iones, que, en última instancia, son las responsables del enlace metal-oxígeno.

La ausencia de un ordenamiento In-Co viene confirmado por la variación de la magnitud del parámetro de celda con el contenido en indio. Ya que el radio iónico en coordinación seis de In(III) (0,94 Å) es mayor que el de Co(III) en configuración de spin alto (0,75 Å) [34], al ir sustituyendo en la estructura indio por cobalto la celda va aumentando de tamaño.

Teniendo en cuenta los radios iónicos efectivos de los iones en juego: Ba^{2+} (N.C.=12)=1,61 Å, Co^{3+} (N.C.=6)=0,61 Å (alto spin), In^{3+} (N.C.=6)=0,80 Å y O^{2-} (N.C.=2)=1,35 Å, se han determinado los factores de tolerancia para la estructura de la perovskita:

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}$$

Así, para el caso en que $B=Co$, el factor de tolerancia toma el valor $t = 1,10$; y cuando $B=In$, toma el valor $t = 0,97$. Como podemos apreciar, estamos ante valores de factores de tolerancia que quedan uno por encima (Co) y otro por debajo (In) del valor ideal $t = 1,0$. Esto se aprecia claramente en la gráfica 4.7, donde se representan los valores del factor de tolerancia a partir de los radios iónicos y de datos de valencia de enlace (bond valence) [35]. Esto explica el hecho de que los compuestos límites $BaCoO_3$ y $Ba_2In_2O_5$ sean, el primero una perovskita hexagonal, y el segundo posea una estructura de perovskita cúbica ($t = 1,02$).

Se realizaron cálculos de las valencias de enlace (bond valence) para comprobar en cierta medida la fiabilidad de la estructura de estas fases. Usando los parámetros tabulados se calcularon las valencias estimadas para cada catión (ver tabla 4.4).

Los valores de valencia de enlace total obtenidos para el bario en las fases estudiadas está en torno a 2+, que es la valencia esperada para dicho elemento. Los valores de valencia de enlace total obtenidas para el indio son algo mayores que el valor esperado (3+), lo que indica que el indio está en un hueco de menor tamaño al que le correspondería.

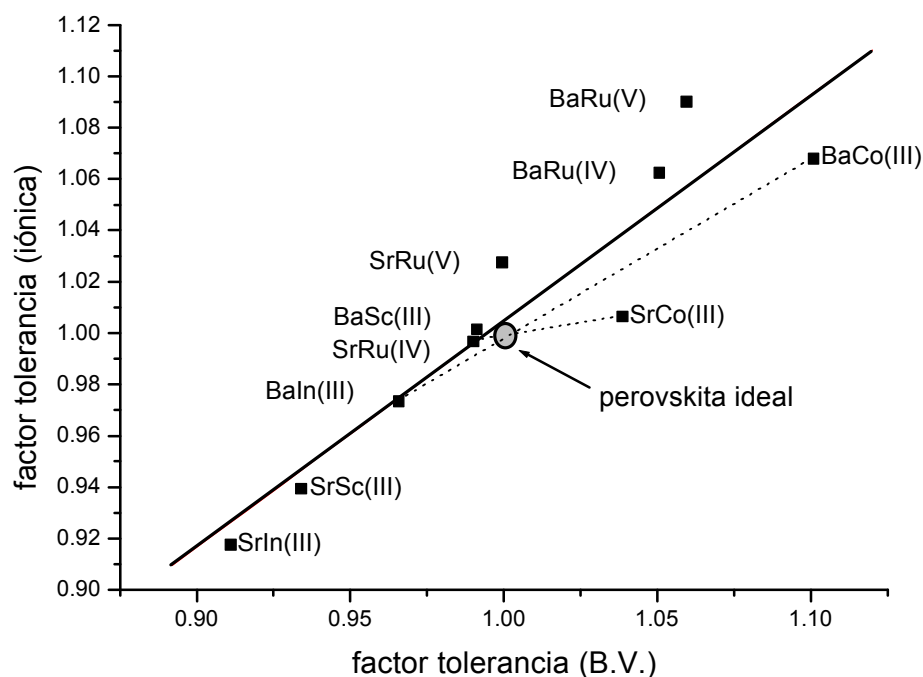


Fig. 4.7.- Factor de tolerancia a partir de los radios iónicos frente a factor de tolerancia a partir de las valencias de enlace

Finalmente, el cálculo de la valencia de enlace total (V_j) para el cobalto en las fases estudiadas proporciona valores menores que los esperados (3+). Este hecho indica que el Co(III) no se sitúa “cómodamente”, ya que el hueco es demasiado largo para su tamaño.

Tabla 4.4.- Valencias de enlace						
Enlace	d_{ij} (Å)	N.C.	R_{ij} [27]	v_{ij}	V_j	V
Ba₂In_{0,3}Co_{1,7}O₅						
Ba-O	2,9125(1)	12	2,290	0,186	2,232	2,0
In-O	2,0594(1)	6	1,872	0,603	3,618	3,0
Co-O	2,0594(1)	6	1,872	0,603	3,618	3,0
Ba₂In_{0,5}Co_{1,5}O₅						
Ba-O	2,9290(1)	12	2,290	0,178	2,136	2,0
In-O	2,0711(1)	6	1,852	0,553	3,318	3,0
Co-O	2,0711(1)	6	1,852	0,553	3,318	3,0
Ba₂In_{0,8}Co_{1,2}O₅						
Ba-O	2,9338(1)	12	2,290	0,176	2,112	2,0
In-O	2,0745(1)	6	1,821	0,504	3,024	3,0
Co-O	2,0745(1)	6	1,821	0,504	3,024	3,0
Ba₂InCoO₅						
Ba-O	2,9432(1)	12	2,290	0,171	2,052	2,0
In-O	2,0811(1)	6	1,801	0,469	2,814	3,0
Co-O	2,0811(1)	6	1,801	0,469	2,814	3,0
Ba₂In_{1,1}Co_{0,9}O₅						
Ba-O	2,9523(1)	12	2,290	0,167	2,004	2,0
In-O	2,0876(1)	6	1,791	0,449	2,694	3,0
Co-O	2,0876(1)	6	1,791	0,449	2,694	3,0
Ba₂In_{1,2}Co_{0,8}O₅						
Ba-O	2,9316(1)	12	2,290	0,177	2,124	2,0
In-O	2,0730(1)	6	1,781	0,454	2,724	3,0
Co-O	2,0730(1)	6	1,781	0,454	2,724	3,0
Ba₂In_{1,3}Co_{0,7}O₅						
Ba-O	2,9537(1)	12	2,290	0,166	1,992	2,0
In-O	2,0886(1)	6	1,771	0,424	2,544	3,0
Co-O	2,0886(1)	6	1,771	0,424	2,544	3,0
Ba₂In_{1,5}Co_{0,5}O₅						
Ba-O	2,9894(1)	12	2,290	0,151	1,812	2,0
In-O	2,1138(1)	6	1,751	0,375	2,250	3,0
Co-O	2,1138(1)	6	1,751	0,375	2,250	3,0
$v_{ij} = e^{\frac{R_{ij} - d_{ij}}{0,371}}$; $V_j = \sum_j v_{ij}$; d_{ij} : distancia de enlace; R_{ij} : parámetro tabulado tomado de la referencia [27]; V : valencia del catión; N.C.: número de coordinación.						

La estructura se estabiliza al distribuir uniformemente en el cristal los iones In(III) y Co(III), que son de mayor y de menor tamaño, respectivamente, que el hueco octaédrico en el que se alojan.

De hecho, las distancias In-O y Ba-O van aumentando a medida que aumenta el contenido en indio en la fases estudiadas (ver tabla 4.3). Es decir, las distancias de enlace

In-O y Ba-O aumentan al pasar de la fase $Ba_2In_{0.3}Co_{1.7}O_5$ a la fase de mayor contenido en indio, $Ba_2In_{1.5}Co_{0.5}O_5$.

Aunque no se ha determinado ni el contenido en oxígeno ni el estado de oxidación del cobalto (trabajo que hemos pospuesto debido a las dificultades que presenta), se ha supuesto que estas perovskitas son deficitarias en oxígeno, en una cantidad equivalente a 1/6 del contenido total de la perovskita estequiométrica. Este valor ajusta bien en el refinamiento Rietveld del contenido en oxígeno de sus estructuras.

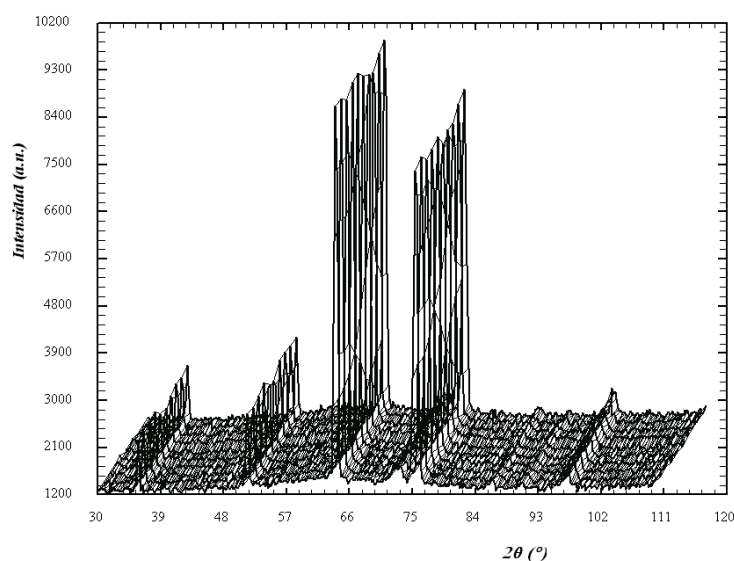


Fig. 4.8.- Difractograma de difracción de neutrones correspondiente a la muestra Ba_2InCoO_5

Se llevaron a cabo medidas de difracción de neutrones que corroboraron el hecho de que nuestras fases se comporten como vidrios de spin, pues no se observa en éstos ningún ordenamiento magnético. Los difractogramas de neutrones fueron medidos entre los 2 K y la temperatura ambiente. La figura 4.8 nos muestra un conjunto de difractogramas de difracción de neutrones a distintas temperaturas correspondientes a la muestra Ba_2InCoO_5 .

4.3.2.- Caracterización Magnética

Las susceptibilidades magnéticas de las fases estudiadas en este capítulo se han determinado, como se ha comentado en el apartado 4.2, en un magnetómetro SQUID (Quantum Design MPMS-XL) usando campos magnéticos de 100 G y 1000 G y en los intervalos de temperatura de 2-200 K y 2-300 K, según los casos. En el caso de la fase que presenta menor contenido en Co(III), $Ba_2In_{1.5}Co_{0.5}O_5$, sólo se estudió a 100 G y con un enfriamiento de la muestra en ausencia de campo (ver figura 4.9), dado que como veremos presenta un comportamiento paramagnético simple. En esta fase, el cobalto, que es el único ion paramagnético, se encuentra muy diluido en la estructura, de tal manera que no da lugar a interacciones magnéticas entre iones cobalto vecinos, y presenta un comportamiento lineal de un material magnéticamente diluido. Por otra, las fases restantes de este sistema, $Ba_2In_{2-x}Co_xO_5$, que tienen un mayor contenido en cobalto, se midieron, además de a dos campos magnéticos diferentes (100 y 1000 G), también enfriando las muestras con y sin el campo magnético aplicado (ver como ejemplos las figuras 4.10, 4.11, 4.12 y 4.13). Este diferente tipo de enfriamiento proporciona valores diferentes en la susceptibilidad a bajas temperaturas, debido al singular comportamiento magnético que presentan estas fases.

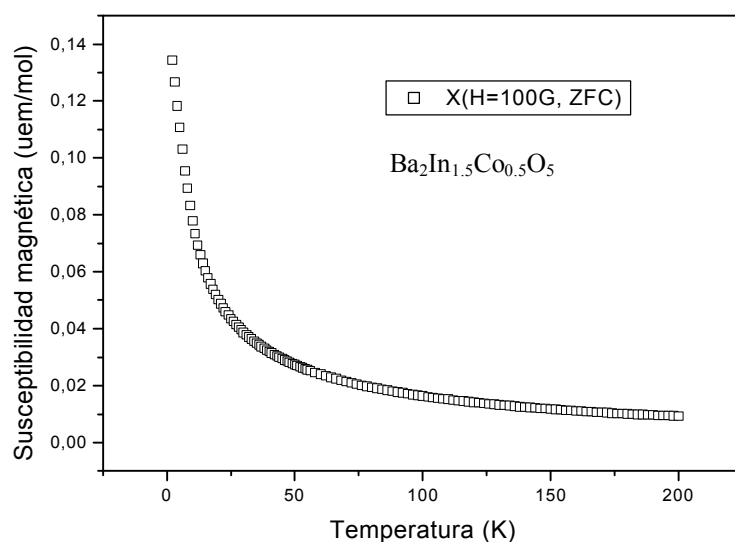


Fig. 4.9.- Variación de la susceptibilidad magnética con la temperatura para el $Ba_2In_{1.5}Co_{0.5}O_5$

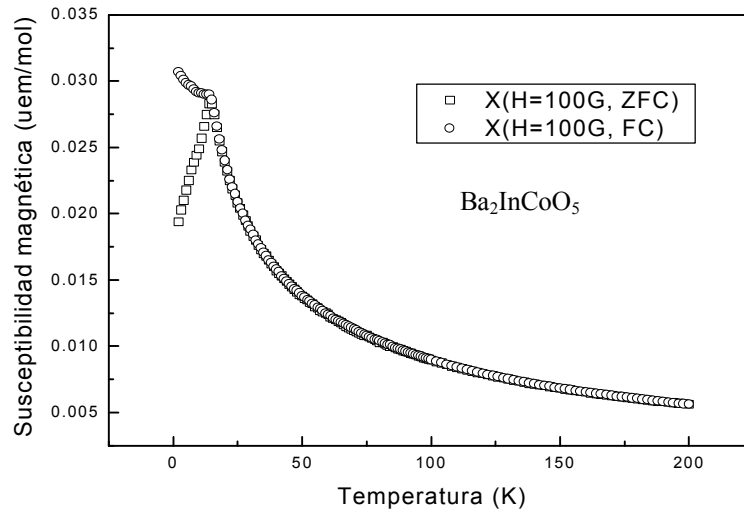


Fig. 4.10.- Variación de la susceptibilidad magnética con la temperatura para el Ba_2InCoO_5

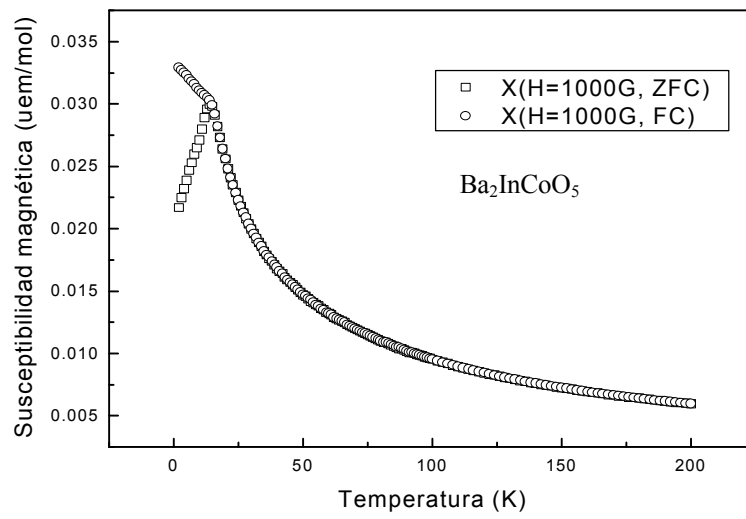


Fig. 4.11.- Variación de la susceptibilidad magnética con la temperatura para el Ba_2InCoO_5

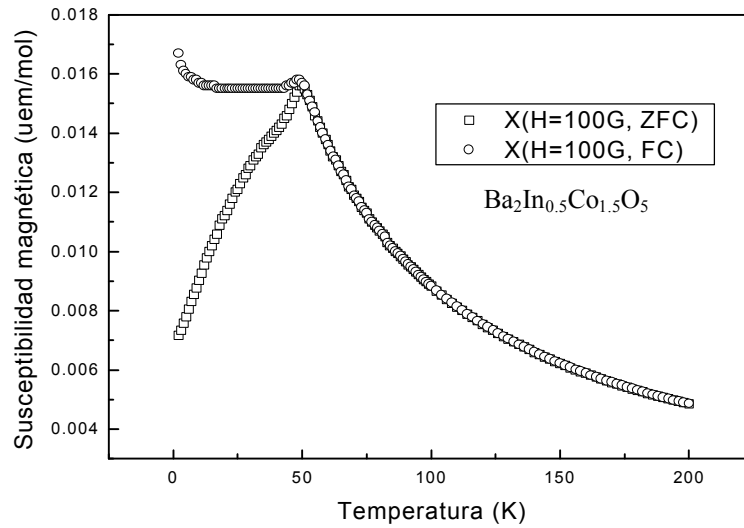


Fig. 4.12.- Variación de la susceptibilidad magnética con la temperatura para el $Ba_2In_{0.5}Co_{1.5}O_5$

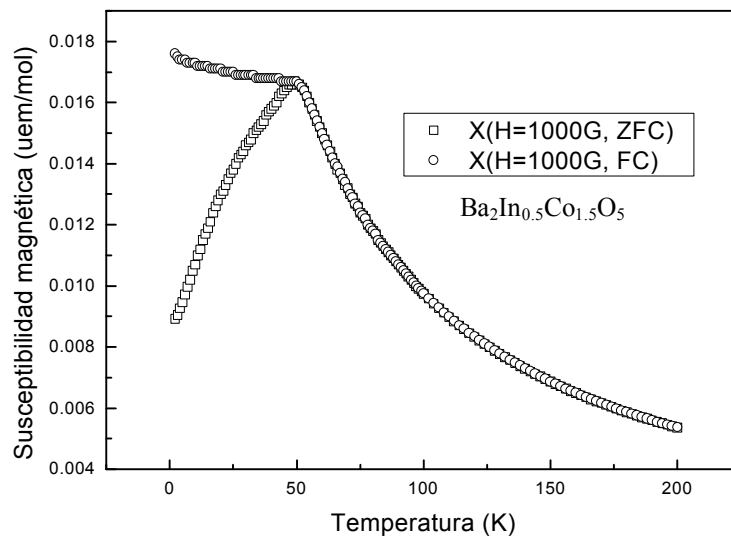


Fig. 4.13.- Variación de la susceptibilidad magnética con la temperatura para el $Ba_2In_{0.5}Co_{1.5}O_5$

Las figuras 4.14, 4.15, 4.16, 4.17 y 4.18 muestran la variación de las inversas de la susceptibilidad con respecto a la temperatura para las muestras enfriadas en ausencia del campo magnético. Para todas las muestras en el intervalo de altas temperaturas se observa un claro cumplimiento de la ley de Curie-Weiss [36, 37],

$$c = \frac{C}{T-q}$$

Para los datos de susceptibilidades magnéticas usados no se han hecho las correcciones correspondientes al diamagnetismo inherente a los iones, dado que éstos son del orden del error experimental (<2,5%). Tampoco se corrigió el paramagnetismo independiente de la temperatura (TIP), ya que no se observa una clara desviación de la ley de Curie-Weiss a alta temperatura. Sin embargo, a bajas temperaturas no se sigue esta ley, incluso en el caso de la fase con menor contenido en cobalto, Ba₂In_{1,5}Co_{0,5}O₅. Los momentos magnéticos calculados son indicativos de la coexistencia de Co(III) en los diferentes estados de spin mencionados arriba. De acuerdo a las reglas de Hund, el nivel del ion libre Co(III) (3d⁶) tiene un valor de spin S=2 correspondiente a la configuración de alto spin. Pero en la coordinación octaédrica puede adoptar ambas configuraciones de spin: spin alto o HS-(t_{2g}⁴e_g², S=2) y spin bajo o LS-(t_{2g}⁶e_g⁰, S=0) [36, 37]. El estado de spin alto (HS), que da lugar al término fundamental ⁵T_{2g}, ocurre en campos de ligando octaédricos débiles, como se muestra en los fluoruros, y da lugar a una importante contribución orbital al momento magnético [38], consiguiéndose materiales paramagnéticos. El estado de spin bajo (LS) se encuentra para campos del ligando fuertes, y da lugar al término fundamental ¹A_{1g}, consiguiéndose así valores de susceptibilidad diamagnéticos (S=0). El oxígeno está en la mitad de la serie espectroquímica y muestra un valor intermedio del campo cristalino Dq. De hecho, en los óxidos con octaedros [CoO₆], el *gap* de energía entre estos dos estados es de sólo 0,08 eV y consecuentemente la transición desde un bajo spin menos energético (LS) Co³⁺ (A₁) a un spin alto (HS) Co³⁺ (⁵T₂) es relativamente fácil [39]. Adicionalmente se ha propuesto un estado de spin

intermedio o IS-($t^5_{2g}e^l_g$) que da lugar a un $^3T_{1g}$ (3H) como estado fundamental en las simetrías más bajas tal como los octaedros axialmente distorsionados [40], que en nuestro caso podría ser inducido por las vacantes aniónicas.

Tabla 4.5.- Parámetros magnéticos obtenidos para las diferentes fases					
Compuesto	C	q	Intervalo de temperatura*	Temperatura (C _{máx})	m _{ef} (M.B.)**
Ba ₂ In _{1.50} Co _{0.50} O ₅	2,1054	-28,611	2-200 K (80-180 K)	---	4,10
Ba ₂ In _{1.30} Co _{0.70} O ₅	3,0123	-49,344	2-300 K (80-180 K)	6 K	4,55
Ba ₂ In _{1.10} Co _{0.90} O ₅	1,6363	-49,685	2-300 K (80-200 K)	6 K	3,62
Ba ₂ InCoO ₅	1,5064	-69,931	2-200 K (100-200 K)	14 K	3,12
Ba ₂ In _{0.50} Co _{1.50} O ₅	0,7180	-22,774	2-200 K (100-200 K)	50 K	2,31
Ba ₂ In _{0.30} Co _{1.70} O ₅	0,8466	-49,768	2-300 K (125-200 K)	25 K	2,60
*Los valores entre paréntesis corresponden al intervalo de temperatura usado en la regresión lineal.					
**Momentos magnéticos efectivos a temperatura ambiente.					

La tabla 4.5 resume los valores de los parámetros magnéticos obtenidos para las diferentes fases. Puesto que algunas de las medidas de susceptibilidad magnética se han realizado por debajo de 200 K, para la determinación de los momentos magnéticos efectivos a temperatura ambiente, m_{ef} , hemos extrapolado estos valores usando la ley de Curie-Weiss, haciendo uso de la relación entre la susceptibilidad magnética y la constante de C: $m_{ef} = \sqrt{8C}$. Como podemos ver en la tabla 4.5, para el Ba₂In_{1.5}Co_{0.5}O₅, el momento magnético obtenido de 4,10 M.B., es intermedio entre el valor teórico para el estado HS,

con una contribución de spin único de 4,90 M.B. ($m_f = 2\sqrt{S(S+1)} = 4,90$ M.B.), y el estado IS, con una contribución de 2,83 M.B. [36, 37]. El Co^{3+} estimado en el estado HS es de un 34% de la cantidad total de Co^{3+} . Este particular comportamiento paramagnético puede ser explicado teniendo en cuenta la distribución aleatoria del Co^{3+} paramagnético

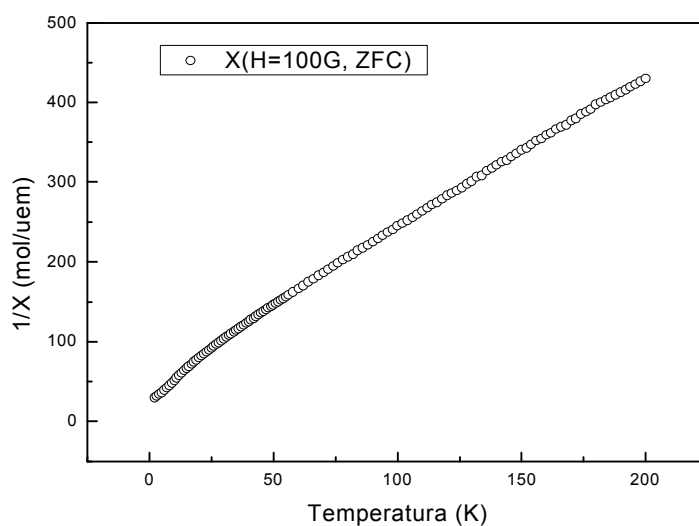


Fig. 4.14.- Dependencia térmica de la inversa de la susceptibilidad magnética para el $\text{Ba}_2\text{In}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_5$

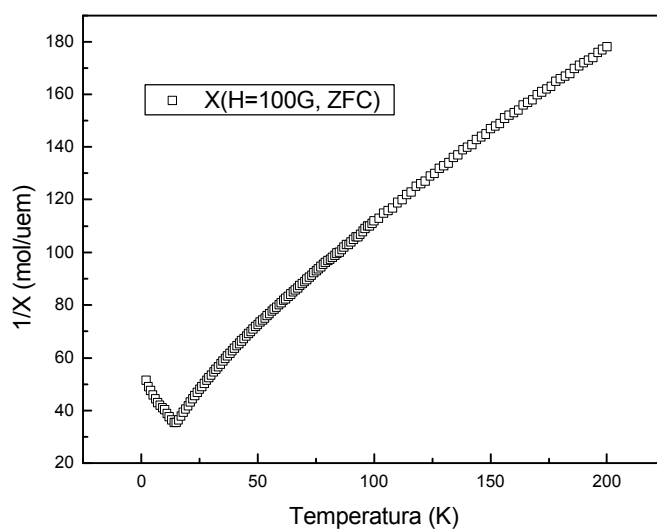


Fig. 4.15.- Dependencia térmica de la inversa de la susceptibilidad magnética para el $\text{Ba}_2\text{InCoO}_5$

en la matriz In^{3+} diamagnética. También se puede considerar que el estado LS no se consigue por debajo de los 2 K como en el caso del $\text{Sr}_2\text{CoSbO}_6$ [17] muy recientemente publicado y contrario al clásico LaCoO_3 [41].

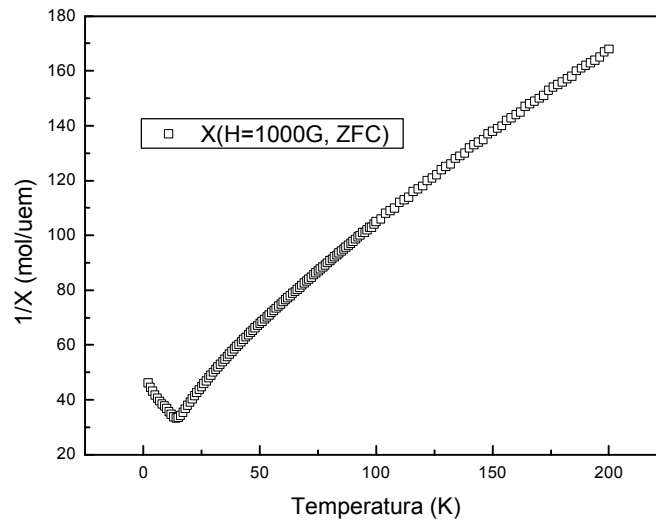


Fig. 4.16.- Dependencia térmica de la inversa de la susceptibilidad magnética para el $\text{Ba}_2\text{InCoO}_5$

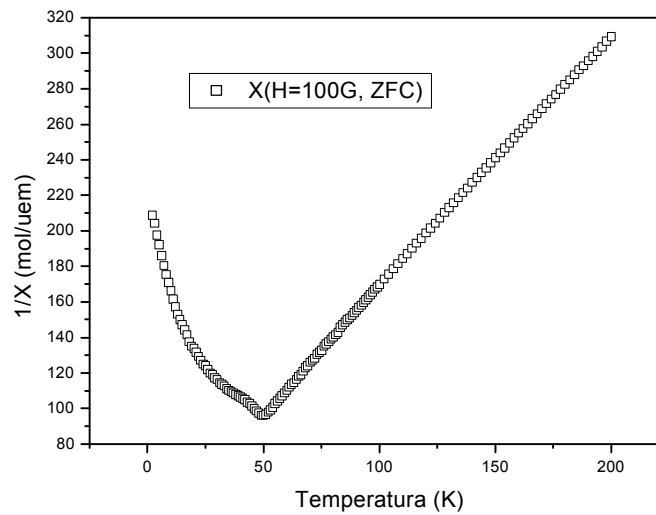


Fig. 4.17.- Dependencia térmica de la inversa de la susceptibilidad magnética para el $\text{Ba}_2\text{In}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_5$

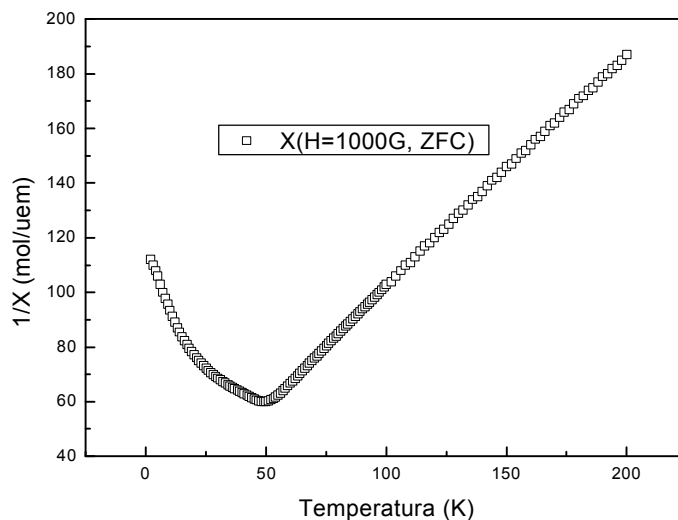


Fig. 4.18.- Dependencia térmica de la inversa de la susceptibilidad magnética para el $\text{Ba}_2\text{In}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_5$

Considerando sólo las configuraciones de LS y HS, es decir, si no tenemos en cuenta la configuración de spin intermedio IS, entonces la concentración de Co(III) en bajo spin con respecto al cobalto total se podría estimar con un simple cálculo, en 66%, 67%, 26%, 36%, 53% y 47% para $\text{Ba}_2\text{In}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_5$, $\text{Ba}_2\text{In}_{1.30}\text{Co}_{0.70}\text{O}_5$, $\text{Ba}_2\text{In}_{1.10}\text{Co}_{0.90}\text{O}_5$, $\text{Ba}_2\text{InCoO}_5$, $\text{Ba}_2\text{In}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_5$ y $\text{Ba}_2\text{In}_{0.30}\text{Co}_{1.70}\text{O}_5$, respectivamente. La configuración electrónica del Co(III) de spin bajo es la situación de menor energía, pero la separación entre ambas configuraciones, como ya se dijo, es de tan solo 0,08 eV [39]. Esto justificaría que la configuración de bajo spin estuviese favorecida a bajas temperaturas y existiera una transición gradual a la situación de spin alto al aumentar la temperatura [44].

El aumento del contenido de cobalto lleva a importantes cambios en las propiedades magnéticas. Se puede observar que la susceptibilidad magnética para los compuestos de la solución sólida sigue un comportamiento de Curie-Weiss en el rango de temperatura entre 200-100 K, aproximadamente. Los momentos magnéticos toman valores de 4,10 a 2,60 M.B., mientras que las constantes de Weiss son negativas en todos los casos, lo que podría indicar la existencia de correlaciones antiferromagnéticas de los

momentos magnéticos de Co^{3+} por debajo de la temperatura del máximo que aparece en todos estas muestras. Los momentos magnéticos obtenidos para la mayor parte de las fases (ver tabla 4.5) son indicativos de la coexistencia de Co^{3+} en los estados HS y IS de spin. Las interacciones magnéticas entre iones Co^{3+} IS ($t^5_{2g}e^l_g$) se esperan ferromagnéticas, como predice la regla de Goodenough, mientras que las interacciones entre iones Co^{3+} HS ($t^4_{2g}e^2_g$) son antiferromagnéticas [42]. Así, la competición entre interacciones ferro y antiferromagnéticas llevan a un comportamiento de vidrio de spin como resultado de la frustración magnética.

Las diferencias entre la magnetización en condiciones de FC y ZFC observada por debajo del máximo encontrado en las gráficas podría asignarse al comportamiento de vidrio de spin a estas bajas temperaturas. Como en el caso de los vidrios de spin canónicos, la temperatura de transición T_g aumenta con el contenido de iones paramagnéticos, tomando el valor de 6 K para el $\text{Ba}_2\text{In}_{1.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_5$ y de 50 K para la muestra $\text{Ba}_2\text{In}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_5$. Para el caso de $\text{Ba}_2\text{InCoO}_5$, con composición intermedia, T_g toma el valor de 14 K.

Cuando se realizan las curvas a ZFC y FC medidas a campos magnéticos muy diferentes, se observa que la irreversibilidad entre las curvas FC y ZFC es dependiente del campo y que el valor de T_g decrece gradualmente con el incremento del campo magnético (ver figura 4.19), incluso a 5 T no se suprime completamente la transición. Este comportamiento se encuentra usualmente en los sistemas de vidrio de spin [43]. Sin embargo, estas características por sí solas resultan ambiguas y podrían también ser explicadas dentro de la teoría del superparamagnetismo, donde el máximo encontrado en la susceptibilidad indicaría una distribución estrecha de los clusters magnéticos.

Con objeto de profundizar un poco más en el comportamiento de vidrio de spin de estos óxidos, se han realizado medidas de c_{ac} en función de la temperatura a diferentes frecuencias y campos magnéticos.

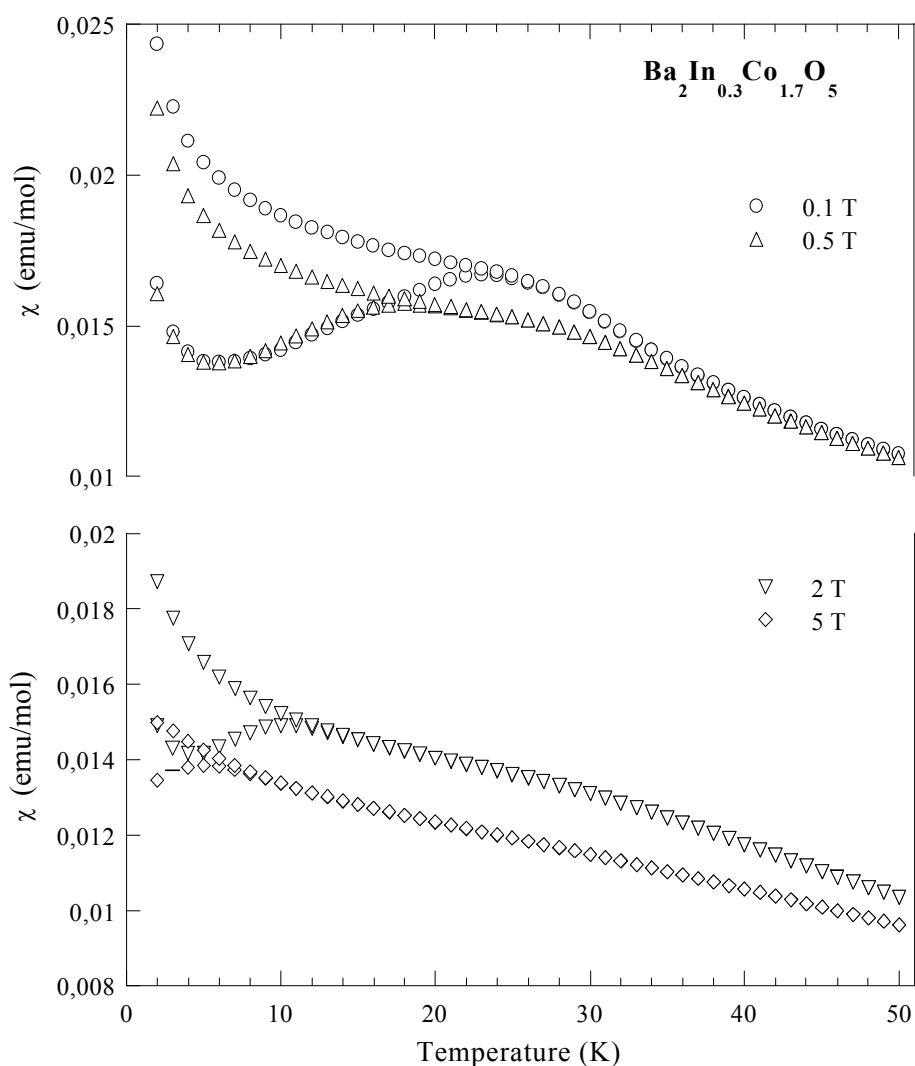


Fig. 4.19.- Variación de la susceptibilidad magnética a diferentes campos en medidas a ZFC y FC para el $\text{Ba}_2\text{In}_{0.3}\text{Co}_{1.7}\text{O}_5$

En la figura 4.20 se muestra cómo varía la temperatura del máximo de susceptibilidad con el contenido en cobalto. En esta figura se observa claramente un aumento lineal de la temperatura del máximo desde la fase de contenido en cobalto $x = 0,9$ hasta la de $x = 1,5$; a partir de este valor se observa una fuerte disminución de la temperatura del máximo.

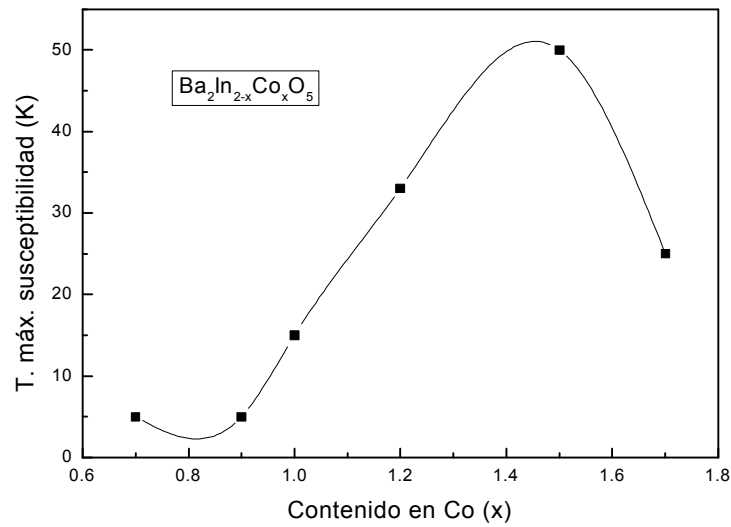


Fig. 4.20.- Variación de la temperatura máxima de susceptibilidad con el contenido en cobalto en cada fase

Se ha observado también que la parte real de la susceptibilidad χ' exhibe un máximo que depende muy estrechamente de la frecuencia del campo ac , como se ha

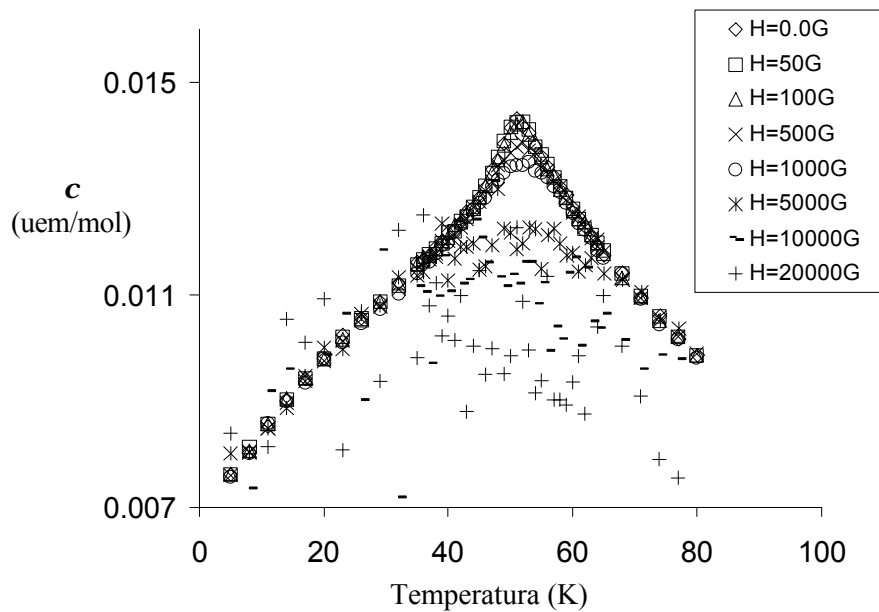


Fig. 4.21.- Variación del máximo de susceptibilidad magnética con el campo magnético aplicado

descrito en la literatura para los vidrios de spin canónicos [43]. Este máximo está también afectado por la aplicación de campos dc relativamente bajos (ver figura 4.21), como en el caso de Ba₂ScCoO₅ isoestructural [11, 44]. La dependencia de T_g del campo magnético sigue la denominada ley de Almeida-Thouless (AT) ($^2H_{2/3}$), y se ha demostrado que este efecto es una característica que se encuentra en los vidrios de spin [45]. La observación de estos fenómenos se ha considerado a menudo en la literatura como suficiente para confirmar la presencia de un sistema de vidrio de spin. Sin embargo, es importante que las características dinámicas comentadas puedan ser explicadas en términos de un modelo fenomenológico [46] derivado de la Teoría de Néel del superparamagnetismo [47].

Para confirmar el comportamiento de vidrio de spin en estos óxidos Ba₂In_{2-x}Co_xO₅, hemos analizado la dependencia térmica de la susceptibilidad no lineal (c_{nl}) de acuerdo al modelo de campo de Sherrington-Kirkpatrick [48]. Los coeficientes no lineales de la magnetización fueron obtenidos como sigue. M fue desarrollado en términos de c_0H , para evitar una sobreestimación de la contribución no lineal para la susceptibilidad debida a desviaciones de la ley de Curie-Weiss a temperaturas ligeramente superiores a T_f (normalmente hasta $T \approx 1,5T_f$). La magnetización se expresa como

$$M \approx m_0 + c_0H - b_3(c_0H)^3 + b_5(c_0H)^5 + \dots$$

El término constante tiene en cuenta la posible magnetización remanente en el imán superconductor y/o en la muestra. Ajustando por mínimos cuadrados las curvas de magnetización isotérmicas, construidas a partir de nuestros datos de enfriamiento con campo, a la expresión anterior se obtiene los valores para c_0 , b_3 y b_5 .

Las figuras 4.22, 4.23 y 4.24 muestran la dependencia con la temperatura de b_3 y b_5 obtenida de estos ajustes, para las muestras $x = 0,7$; 1 y 1,7, respectivamente. Un análisis más detallado de la posibilidad de un comportamiento crítico para valores próximos a T_f está fuera de los objetivos de este trabajo, pero una inspección ocular de

estos gráficos confirma la relevancia de las contribuciones no lineales a la magnetización desarrollada en torno a la temperatura de enfriamiento, y pone de manifiesto el comportamiento de vidrio de spin esperado en el marco de las teorías de campo. Centrándonos en b_3 , más representativo que b_5 debido a que fue determinado más cuidadosamente, este muestra un incremento de un factor de aproximadamente 30 cuando se pasa de b_3 ($T=T_f$) a b_3 ($T=2T_f$) para las muestras $x = 0,7$ y $1,0$. Entendemos los máximos en los coeficientes no lineales como las temperaturas de enfriamiento reales, en total acuerdo con los determinados a partir de la irreversibilidad observada entre las

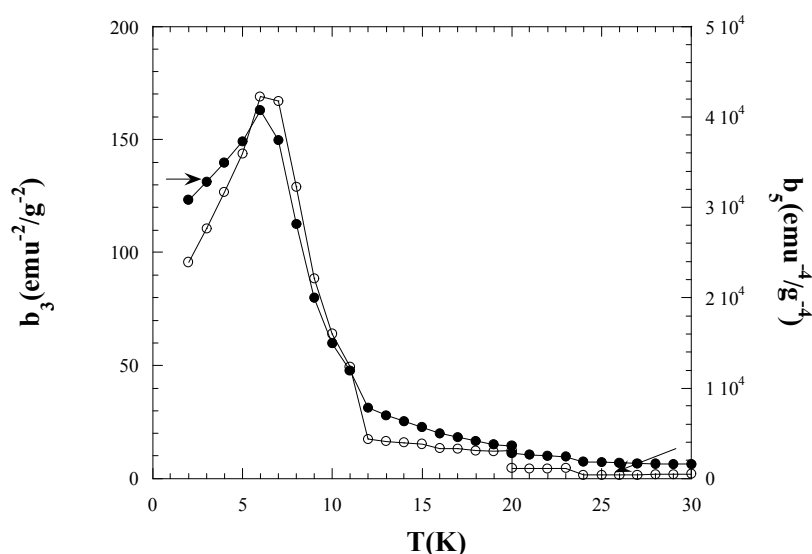


Fig. 4.22.- Variación térmica del primer (b_3 , círculos llenos) y segundo (b_5 , círculos vacíos) coeficientes de susceptibilidad no-lineal para el $Ba_2In_{1.3}Co_{0.7}O_5$

curvas de ZFC y FC (ver figuras de susceptibilidad magnética *versus* temperatura anteriores). Para la muestra $x = 1,7$, se observa un incremento mucho menos marcado en b_3 , que se evalúa en un factor de sólo 4. Debemos resaltar que al compararla con las otras muestras, esta presenta picos anchos y suavizados en las curvas de magnetización FC y ZFC, de acuerdo con la definición más pobre de la temperatura de congelación presentada por un aumento menor en los coeficientes no-lineales. Cierta inhomogeneidad en la muestra y/o la formación de clusters de cobalto puede esperarse para las muestras de alto

contenido en cobalto, que están próximas al límite de estabilidad de la estructura cristalográfica, como se ha discutido previamente.

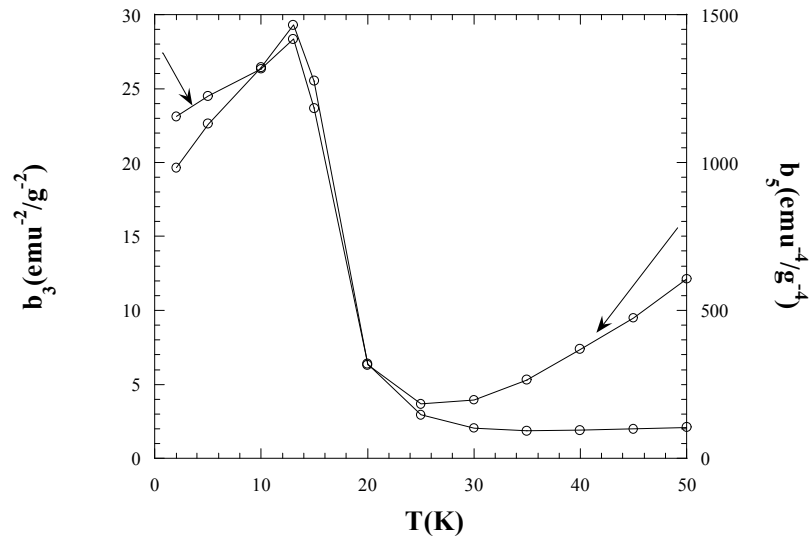


Fig. 4.23.- Variación térmica del primer (b_3 , círculos llenos) y segundo (b_5 , círculos vacíos) coeficientes de susceptibilidad no-lineal para el Ba₂InCoO₅

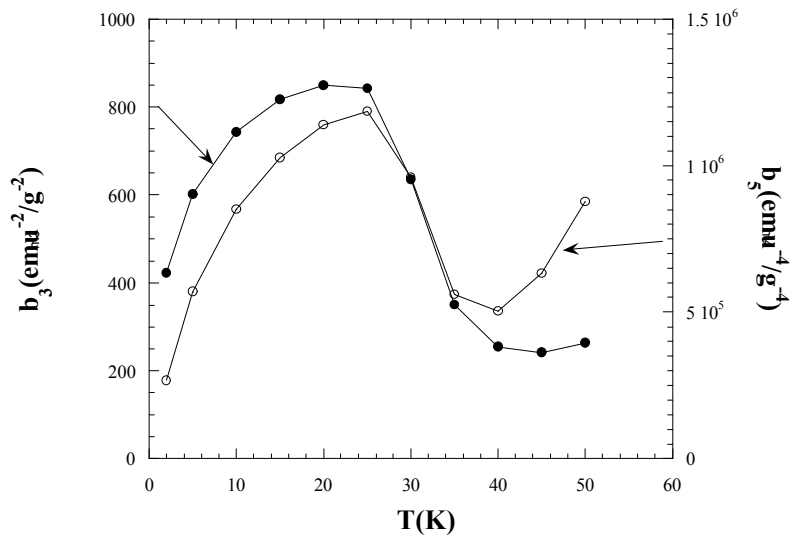


Fig. 4.24.- Variación térmica del primer (b_3 , círculos llenos) y segundo (b_5 , círculos vacíos) coeficientes de susceptibilidad no-lineal para el Ba₂In_{0.3}Co_{1.7}O₅

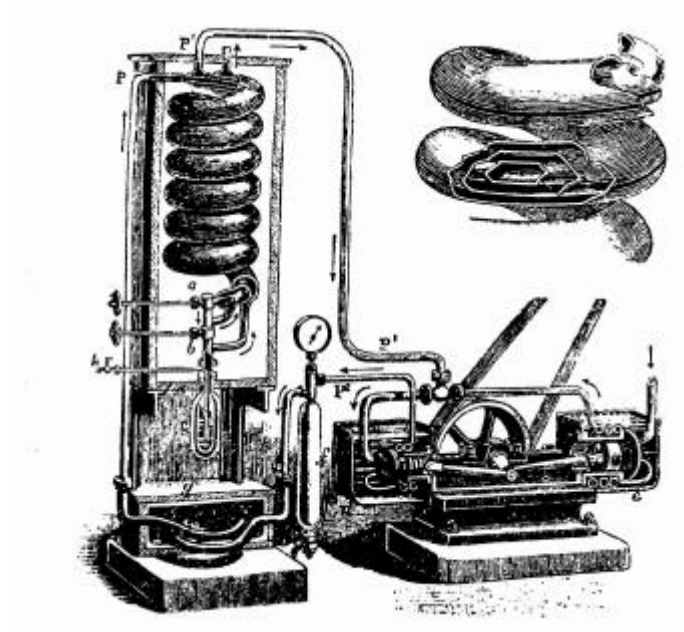
Estos resultados, junto con los de las medidas de susceptibilidad ac , soportan la existencia en estos óxidos de un estado magnético colectivo bajo T_f , muy parecido al estado de vidrio de spin, al menos para las muestras $x = 0,7$ y $1,0$. El incremento sustancial en los coeficientes no lineales que tiene lugar a T_f , aunque más pequeños que los 2-3 órdenes de magnitud de los vidrios de spin canónicos típicos [49], está completamente de acuerdo con los coeficientes independientes de la temperatura para granos o clusters superparamagnéticos independientes o moderadamente interactivantes [50, 51], la alternativa más obvia al comportamiento de vidrio de spin. Debemos señalar que la determinación de los coeficientes no lineales de las curvas M versus H es muy a menudo problemática, debido a la dificultad de asegurar las medidas de $M(H)$ a bajo campo cuando el momento magnético es bajo y/o hay algo de magnetización remanente debida a pequeñas cantidades de contaminantes ferromagnéticos. Si el estado de vidrio de spin presentado por este óxido es similar al observado en los sistemas canónicos o – ya que el incremento moderado de b_3 podría llevar a uno a especular – está relacionado a aquel observado en otros sistemas de óxidos frustrados, tal como el sistema $SrCr_8Ga_9O_{19}$ [52], es una cuestión que queda abierta a futuros estudios.

4.4.- REFERENCIAS

- [1] J. B. Goodenough, J. E. Ruiz Díaz, Y. S. Zhen, *Solid State Ionics*, **44**, 21 (1990)
- [2] D. H. Gregory, M. T. Weller, *J. Solid State Chem.*, **107**, 134 (1993)
- [3] F. R. Cruickshank, D. Mck. Taylor, F. P. Glasser, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 937 (1964)
- [4] L. M. Kovba, L. N. Lykova, T. A. Kalinina, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **25**, 397 (1980)
- [5] T. A. Kalinina, L. N. Lykova, M. G. Melnikova, N. V. Porotnikov, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **28**, 259 (1983)
- [6] K. Mader, H. K. Muller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **559**, 89 (1988)
- [7] K. Mader, H. K. Muller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **573**, 12 (1989)
- [8] R. V. Schenck, H. K. Muller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **395**, 280 (1973)
- [9] A. A. Colville, S. Geller, *Acta Crystallogr. Sect. B*, **27**, 2311 (1971)
- [10] A. L. Kharlanov, N. R. Khasanova, M. V. Paromova, E. V. Antipov, L. N. Lykova, I. M. Coba, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **35**, 1741 (1990)
- [11] I. Julián Ortega, R. Sáez Puche, J. Romero de Paz, J. L. Martínez, *J. Mater. Chem.*, **9**, 525 (1999)
- [12] X. Obradors, A. Labarta, A. Isalgué, J. Tejada, J. Rodríguez Carvajal, M. Pernet, *Solid State Commun.*, **65**, 189 (1988)
- [13] A. P. Ramírez, R. Pagar-Waldan, T. Siegrist, *Phys. Rev. B*, **43**, 10461, (1991)
- [14] R. J. Cava, A. P. Ramírez, Q. Huang, J. J. Krajewski, *J. Solid State Chem.*, **140**, 337 (1998)
- [15] A. Maignan, B. Raveau, C. Martin, M. Hervieu, *J. Solid State Chem.*, **144**, 224 (1999)
- [16] K. Yoshii, *J. Solid State Chem.*, **151**, 294 (2000)
- [17] V. Primo-Martin, M. Jansen, *J. Solid State Chem.*, **157**, 76 (2001)
- [18] M. Itoh, M. Mori, S. Yamaguchi, Y. Tokura, *Physica B*, **259-261**, 902 (1999)
- [19] K. Asai, A. Yoneda, O. Yokokura, J. M. Tranquada, G. Shirane, K. Hohn, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **67**, 290 (1998)
- [20] G. H. Jonker, J. H. Van Santen, *Physica (Amsterdam)*, **19**, 120 (1953)
- [21] V. G. Bhide, G. R. Rao, C. N. R. Rao, D. S. Rajoria, *Phys. Rev. B*, **6**, 1021 (1972)

- [22] K. Asai, O. Yokokura, N. Nishimori, H. Chou, J. M. Tranquada, G. Shirane, S. Higuchi, Y. Okajima, K. Kohn, *Phys.Rev. B*, **50**, 3025 (1994)
- [23] S. Yamaguchi, Y. Okimoto, H. Taniguchi, Y. Tokura, *Phys.Rev. B*, **53**, 2926 (1996)
- [24] M. Itoh, I. Natori, S. Kubota, K. Motoya, *J. Phys. Soc. Japan*, **63**, 1486 (1994)
- [25] M. A. Señaris-Rodríguez, J. B. Goodenough, *J. Solid State Chem.*, **116**, 224 (1995)
- [26] P. M. Raccah, J. B. Goodenough, *Phys. Rev.*, **155**, 932 (1967)
- [27] J. P. Doumerc, J. C. Grenier, P. Hagenmuller, M. Pouchard, A. Villesuzanne, *J. Solid State Chem.*, **147**, 211 (1999)
- [28] H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.*, **2**, 65 (1969)
- [29] J. Rodríguez-Carvajal, “*Guide of Fullprof*”, Laboratoire Léon Brillouin, Saclay (1998)
- [30] H. Taguchi, Y. Takeda, F. Kanamaru, M. Shimada, M. Koizumi, *Acta Crystallogr. Sect. B*, **33**, 1298 (1977)
- [31] B. E. Gushee, L. Katz, R. Ward, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 5601 (1957)
- [32] a) R. D. Shannon, *Acta Cryst.*, **A32**, 751 (1976); b) R. D. Shannon, C. T. Prewitt, *Acta Cryst.*, **B25**, 925 (1969); c) R. D. Shannon, C. T. Prewitt, *Acta Cryst.*, **B26**, 1046 (1970)
- [33] J. F. Berar, G. Baldinozzi, *J. Appl. Crystallogr.*, **26**, 128 (1993)
- [34] D. H. Gregory, M. T. Weller, *J. Mater. Chem.*, **4** (6), 921 (1994)
- [35] N. E. Bresse, M. O’Keeffe, *Acta Cryst.*, **B47**, 192 (1991)
- [36] F. E. Mabbs, D. J. Machin, “*Magnetism and Transition Metal Complexes*”, Chapman and Hall, London (1973)
- [37] R. L. Carlin, “*Magnetochemistry*”, Springer-Verlag, Berlín (1986)
- [38] B. N. Figgis, M. A. Hitchman, “*Ligand Field Theory and its Applications*”, Wiley VCH, New York (2000)
- [39] P. Raccah, J. B. Goodenough, *J. Solid State Chem.*, **118**, 323 (1995)
- [40] B. Buffat, G. Demazeau, M. Pouchard, P. Hagenmuller, *Proc. Indian Acad. Sci.*, **93**, 313 (1984)
- [41] M. A. Señaris Rodríguez, J. B. Goodenough, *J. Solid State Chem.*, **116**, 224 (1995)
- [42] M. Itoh, I. Natori, S. Kubota, K. Motoya, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **63**, 1486 (1994)

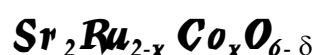
- [43] J. A. Mydosh, “*Spin Glasses: An Experimental Introduction*”, Taylor & Francis, London (1993)
- [44] I. Julián Ortega, “*Caracterización estructural y propiedades magnéticas de los óxidos $\text{Ba}_2\text{Sc}_{2-y}\text{MyO}_5-x$ ($M=\text{Cu}, \text{Co}$) – ($y=0.5, 1.0, 1.5$)*”, Universidad Complutense de Madrid (Facultad de Ciencias Químicas), Madrid (1998)
- [45] J. R. Almeida, D. J. Thouless, *J. Phys. A*, **11**, 983 (1978)
- [46] J. J. Prejean, J. Souletie, *J. Phys. (Paris)*, **41**, 1335 (1980)
- [47] L. Neel, C. R., *Hebd. Seances Acad. Sci.*, **252**, 4075 (1961)
- [48] S. Kirkpatrick, D. Sherrington, *Phys. Rev. Lett.*, **35**, 1972 (1975); *Phys. Rev. B*, **17**, 4384 (1978)
- [49] R. Omari, J. J. Prejean, J. Souletie, *J. Phys. (Paris)*, **44**, 1069 (1983)
- [50] D. Fiorani, J. Tholence, J. L. Dormann, *J. Phys. C*, **19**, 5495 (1986)
- [51] J. A. De Toro, M. A. López de la Torre, J. M. Riveiro, R. Sáez-Puche, A. Gómez-Herrero, L. C. Otero-Díaz, *Phys. Rev. B*, **60**, 12918 (1999)
- [52] B. Martínez, A. Labarta, R. Rodríguez-Solá, X. Obradors, *Phys. Rev. B*, **50**, 15779 (1994)



Máquina de Linde para obtención de aire líquido

Capítulo 5

CAPÍTULO 5



5.1.- INTRODUCCIÓN

Las propiedades estructurales y electrónicas de los materiales catalogados como perovskitas de fórmula general $A_2BRu^{5+}O_6$ y $AA'BRu^{5+}O_6$ (donde A y A' son metales alcalinotérreos o lantánidos ligeros; y B es un metal de transición o un lantánido de los más pequeños) han sido extensamente investigados [1]. Los compuestos que pertenecen a esta familia tienen una gran variedad de propiedades magnéticas interesantes. Si los cationes B y Ru^{5+} se ordenan en las posiciones de coordinación seis en la estructura perovskita, se observa a bajas temperaturas un ordenamiento magnético de rango largo, cuya estructura magnética depende de la naturaleza de las interacciones de supercanje.

Por ejemplo, el Sr_2ErRuO_6 tiene una disposición ordenada 1:1 de Er^{3+} y Ru^{5+} en los sitios de coordinación seis y se ordena como un material ferromagnético débil a ~ 40 K [2], mientras que el Sr_2YRuO_6 , con un ordenamiento similar de Y^{3+} (diamagnético) y Ru^{5+} , exhibe antiferromagnetismo por debajo de ~ 26 K [3]. También, se observan propiedades magnéticas inusuales cuando B es magnético, pero la distribución de B y Ru^{5+} en los sitios de coordinación seis es más aleatoria que ordenada. Por otra parte, se ha estudiado el compuesto Ba_2ErRuO_6 que tiene estructura de perovskita ordenada ($a =$

8,323 Å, grupo espacial $Fm\bar{3}m$), donde los iones Er^{3+} y Ru^{5+} están ordenados 1:1 en los sitios hexacoordinados B , presentado dos anomalías magnéticas de datos de susceptibilidad magnética y de datos de calor específico a 40 y a 10 K. La primera se debe al ordenamiento antiferromagnético de los iones Ru^{5+} y el segundo es debido al ordenamiento ferromagnético de alcance largo de los iones Er^{3+} y Ru^{5+} , que se ha confirmado por difracción de neutrones [4]. Un estudio de la serie $\text{Sr}_2\text{LnRuO}_6$ (donde $\text{Ln} = \text{Eu} - \text{Lu}$) muestra un comportamiento magnético complejo atribuible al acoplamiento entre electrones $4d$ y $4f$ [5, 6]. Sin embargo, son necesarios estudios de difracción de neutrones para entender mejor este comportamiento.

A pesar de tener una alta concentración de cationes magnéticos en una estructura cristalina no frustrada, el BaLaNiRuO_6 y el $\text{Sr}_2\text{FeRuO}_6$ no pasan a un estado magnéticamente ordenado, pero muestran una transición de vidrio de spin [7]. Este sorprendente comportamiento se ha explicado en términos de la frustración causada por competición de interacciones de supercanje entre la distribución aleatoria de cationes Ni/Ru y Fe/Ru . Se han observado propiedades similares en las series de compuestos $\text{Sr}_n\text{LaCuRuO}_{n+5}$ ($n = 1, 2, 3$) y $\text{Sr}_n\text{FeRuO}_{n+4}$ ($n = 3, 4$) [8, 9], donde hay más posibilidades para que el vidrio de spin sea el comportamiento magnético predominante.

También existen soluciones sólidas en las cuales el Ru se sustituye parcialmente por un lantánido o un metal de transición. En la discusión de las propiedades magnéticas de la solución sólida trabajada en este capítulo haremos referencia a varias de estas familias. En particular, se han estudiado sistemas con estructura de perovskita que contienen Ru^{5+} y Co^{3+} [1] con diferentes resultados. El compuesto $\text{Ba}_2\text{CoRuO}_6$ es una perovskita 6H que presenta un cierto ordenamiento de los átomos de cobalto y rutenio, sin embargo el comportamiento de la susceptibilidad magnética no es antiferromagnético, aunque no se tienen datos de difracción de neutrones para comprobarlo [1]. Se encuentra que el $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{RuO}_9$, que posee una estructura de perovskita 6H a temperatura ambiente y el grupo espacial $Cmcm$ a baja temperatura, se ordena antiferromagnéticamente alrededor de los 40 K, mientras que el BaLaCoRuO_6 no muestra evidencia de orden a

corto alcance tras estudios de difracción de neutrones, y, sin embargo el cobalto se coloca mayoritariamente en una posición tipo $2a$, mientras que el rutenio se coloca en una posición tipo $2b$. Las estructuras de los compuestos $\text{Sr}_2\text{CoRuO}_6$ y SrLaCoRuO_6 han sido determinadas en los grupos espaciales $I2/c$ y $P2_1/n$, respectivamente. De ellos, el segundo permite un ordenamiento parcial de los átomos de Ru y Co, presentando un comportamiento magnético complejo, que hasta la fecha no ha sido estudiado por difracción de neutrones.

Entre los motivos que nos han llevado a abordar el estudio de los materiales que se presentan en este capítulo se encuentra el hecho de que no se había descrito la solución sólida de $\text{Sr}_2\text{Ru}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_6$, la falta de estudios por difracción de neutrones de estos sistemas y la investigación del comportamiento variado y complejo de las perovskitas de rutenio en estado de oxidación +4 y +5.

Antes de empezar con nuestro estudio sobre la solución sólida $\text{Sr}_2\text{Ru}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_6$ debemos comentar las fases extremas. El caso del SrRuO_3 está bien desarrollado en el capítulo 6.

5.1.1.- $\text{SrCoO}_{3-\delta}$

El compuesto SrCoO_3 es una perovskita ferromagnética, donde el cobalto se encuentra en estado de oxidación +4 y en configuración de spin bajo [10]. El $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ es una de las perovskitas más interesantes $\text{ABO}_{3-\delta}$, ya que se pueden controlar los diferentes estados de oxidación de cobalto y, por tanto, cambiar la concentración de vacantes aniónicas. A medida que aumenta la deficiencia de oxígeno, los iones Co^{3+} van aumentando y se asume que estos iones también tienen estado de spin bajo [11].

Las muestras policristalinas de $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ con $0,05 \leq \delta \leq 0,26$, preparadas bajo presión de oxígeno, exhiben también ferromagnetismo. Las temperaturas de Curie, T_C , aumentan linealmente con el incremento del contenido en Co^{4+} . Por extrapolación, el

valor de T_C de una muestra con $\delta = 0$ se estimó en torno a los 222 K, similar al obtenido para el SrCoO_3 . Por encima de la temperatura de Curie, las susceptibilidades recíprocas siguen un comportamiento tipo Curie-Weiss.

Las muestras de $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ con $0 < \delta < 0,5$ muestran un comportamiento metálico. El logaritmo de la resistividad eléctrica a 80 K y 300 K decrece de manera monótona cuando aumenta la deficiencia de oxígeno. Este comportamiento se explica por el modelo del electrón itinerante. Aumentando la deficiencia de oxígeno, los electrones se añaden a los orbitales π^* más rápidamente que a los orbitales σ^* más anchos y los orbitales π^* se desplazan hacia abajo en relación a los orbitales σ^* [12, 13].

5.2.- EXPERIMENTAL

Las muestras $\text{Sr}_2\text{Ru}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($0,5 \leq x \leq 1,5$) fueron preparadas por reacción en estado sólido de cantidades estequiométricas de Ru (99,9%), $\text{Co}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99%), y SrCO_3 (>98%). Las muestras se calentaron al aire toda una noche para la descomposición del carbonato y el acetato a 850°C y luego durante 5 días a 1050°C con varias moliendas intermitentes para obtener los óxidos en forma de materiales policristalinos. Las muestras se dejaron enfriar en el horno desde la temperatura de reacción hasta la temperatura ambiente. Debido a la imposibilidad de disolver rutenio metálico en ácidos inorgánicos no se pudieron abordar los métodos de los precursores en la síntesis de esta familia de óxidos mixtos de rutenio.

La difracción de rayos X para polvo a temperatura ambiente se llevó a cabo con un difractómetro PHILIPS X'Pert, usando radiación $\text{CuK}\alpha$, en el rango angular $5^\circ < 2\theta < 80^\circ$ con un barrido por pasos de incrementos de $0,02^\circ$ y un tiempo de contaje de 1 segundo por paso para los difractogramas de rutina que nos permitieron hacer un seguimiento de la reacción en estado sólido. Mientras que los difractogramas usados en los refinamientos se realizaron, también, en un difractómetro PHILIPS X'Pert, pero equipado con el detector X'Celerator (PHILIPS) y monocromador primario, siendo en

este caso el intervalo angular de $10^\circ < 2\mathbf{q} < 120^\circ$, con un barrido con incrementos equivalentes de $0,02^\circ$. Hemos utilizado la geometría de reflexión o Bragg-Brentano, ya que no teníamos bien caracterizado el sistema de transmisión, además de los problemas derivados de la fluorescencia del cobalto con radiación de cobre. Los datos fueron analizados usando el método de Rietveld [14] y usando el programa FULLPROF [15] para los refinamientos. Se usó una función pseudo-Voigt modificada para describir la forma del pico y una función polinómica con seis coeficientes refinables para el fondo, tal y como hemos explicado en el capítulo 3. Se obtuvieron las distancias de enlace a partir de los cálculos efectuados por dicho programa y de ellas se determinaron las valencias de enlace por el modelo de *bond valence*.

Las medidas de susceptibilidad magnética \mathbf{c}_{ac} y \mathbf{c}_{dc} fueron llevadas a cabo usando un magnetómetro SQUID XL de Quantum Design (ver capítulo 2) en el rango de temperatura de 2 a 300 K. Las medidas de susceptibilidad como una función del campo magnético externo se hicieron a 1 kOe. La susceptibilidad fue medida usando procesos de enfriamiento con campo (FC) y sin campo (ZFC).

También, se llevaron a cabo medidas de difracción de neutrones para las muestras en el difractómetro de alto flujo y resolución media D1B del Institut Laue-Langevin en Francia ($\mathbf{I} = 2,52 \text{ \AA}$, $\mathbf{Q} = 6,6 \text{ \AA}$), equipado con un detector de 400 celdas (banana) de un rango angular de $80^\circ(2\mathbf{q})$. Todas las muestras pertenecientes a esta solución sólida se midieron en el rango de 30 y $110^\circ(2\mathbf{q})$. Se midió entre los 2 K y la temperatura ambiente, con una pendiente térmica de 1 K/min.

5.3- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.3.1.- Caracterización Estructural

5.3.1.1.- Estrategias de refinamiento

La utilización del detector de alta resolución, X'Ceerator (PHILIPS), ha permitido la adquisición de difractogramas muy precisos de nuestras muestras, de donde se deduce como se verá más adelante que todas las muestras estudiadas en este capítulo están constituidas por mezcla de fases. Incluso alguna fase publicada en la literatura científica que se habían propuesto como monofásicas, se ha encontrado que no eran tales. Por esta razón hemos tenido en cuenta la co-existencia de dos o tres fases, según los casos, con distintos grupos espaciales. La tabla 5.1 nos muestra los distintos grupos espaciales que se emplearon en cada fase para cada uno de los compuestos estudiados.

Tabla 5.1.- Distintas fases que componen cada uno de los compuestos de la solución sólida $\text{Sr}_2\text{Ru}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{6-\delta}$						
<i>Compuesto</i>	<i>Fase 1</i>	<i>Fase 2</i>	<i>Fase 3</i>	<i>% fase 1</i>	<i>% fase 2</i>	<i>% fase 3</i>
$\text{Sr}_2\text{Ru}_{0,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_6$	P 4/m m m	I 4/m c m	---	81,44	18,56	---
$\text{Sr}_2\text{Ru}_{0,67}\text{Co}_{1,33}\text{O}_6$	P 4/m m m	I 4/m c m	---	93,94	6,06	---
$\text{Sr}_2\text{RuCoO}_6$	P m 3 m	I 4/m c m	I b m m	47,88	34,59	17,53
$\text{Sr}_2\text{Ru}_{1,33}\text{Co}_{0,67}\text{O}_6$	I b m m	I 4/m c m	P m 3 m	81,83	11,20	6,96
$\text{Sr}_2\text{Ru}_{1,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_6$	I b m m	I 4/m c m	---	97,12	2,88	---

Compuestos ricos en cobalto:

Al intentar resolver la estructura de la fase $\text{Sr}_2\text{Ru}_{0,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_6$ en un sistema cúbico $Pm\bar{3}m$, los resultados no fueron inicialmente satisfactorios, debido a la aparición de mezcla de fases (ver figura 5.1). Se observó, por un lado, un ensanchamiento de los picos

con parámetros de perfil U, V, W poco realistas, y por otro, un mal ajuste en el flanco izquierdo de los picos de manera sistemática. Estos problemas se resolvieron de la siguiente manera:

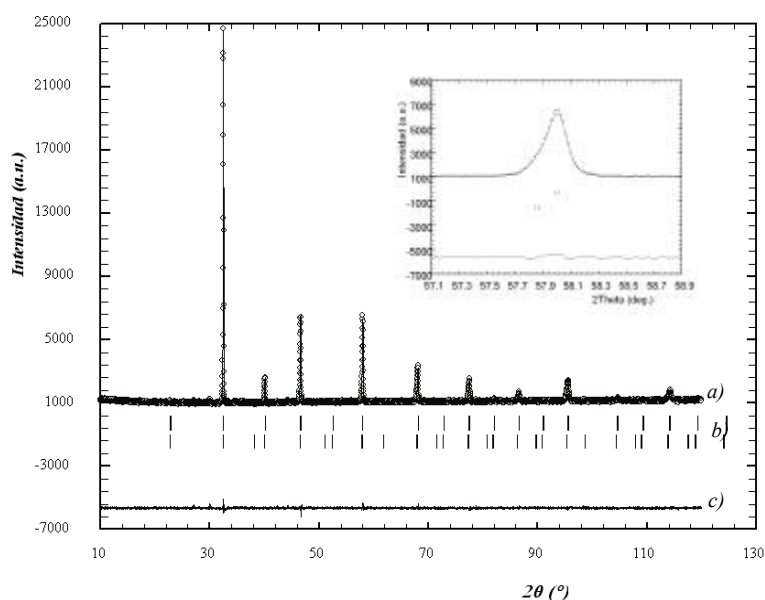


Fig. 5.1.- Diffractograma de $\text{Sr}_2\text{Ru}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_6$, mostrando *a)* las intensidades observadas (círculos) y calculadas (línea continua); *b)* las posiciones de las reflexiones de Bragg permitidas por el grupo espacial; y *c)* el difractograma diferencia entre el observado y el calculado

1) En lugar de usar el grupo espacial $Pm\bar{3}m$ se trabajó con el grupo $P4/mmm$, con $a = b \neq c$, siendo $a = 2d$ (d es la distancia B-O) y el valor de c muy próximo al de a . Esto implica una distorsión (como se menciona en el capítulo 3) de los octaedros que componen la estructura y no un giro de los mismos. Esta distorsión es debida a la existencia de vacantes de oxígeno, aunque nosotros no hemos refinado la ocupación de los oxígenos. Se observó que el factor térmico isotrópico de los átomos de oxígeno aumentaba al aumentar la sustitución de cobalto.

2) Consideramos la existencia de otra fase, como ya se ha dicho al principio, más rica en rutenio con grupo espacial $I4/mcm$. Esta fase es minoritaria (18,56%)

(ver tabla 5.1), y no se pudieron refinar todos los parámetros, especialmente, algunos que tienen que ver con la intensidad. El factor de ocupación del rutenio y cobalto, y las posiciones x e y del O_2 se refinaron independientemente en los primeros ciclos para obtener valores aproximados, pero se fijaron en los ciclos finales.

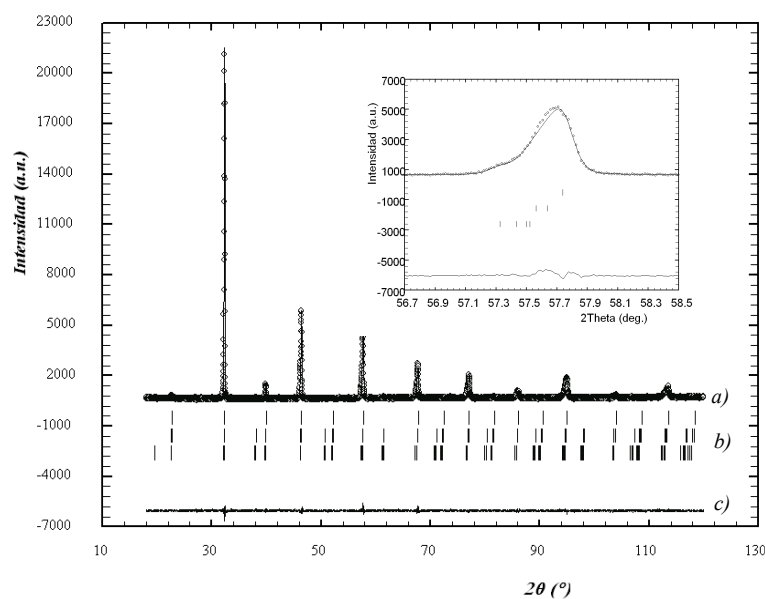


Fig. 5.2.- Difractograma $\text{Sr}_2\text{RuCoO}_6$. En él se muestran *a)* las intensidades observadas (círculos) y calculadas (línea continua); *b)* las posiciones de las reflexiones de Bragg permitidas por el grupo espacial; y *c)* el difractograma diferencia entre el observado y el calculado

Se refinaron los parámetros térmicos isotrópicos con un mismo valor para cada especie química en todas las fases involucradas. Las coordenadas atómicas y el grado de ocupación del rutenio y del cobalto se refinaron con un mismo valor para ambos, ya que ocupan la misma posición en el cristal. No se refinó la ocupación de los oxígenos, quedando con un valor de B_{iso} relativamente muy alto ($\sim 2,3$) comparándolo con los valores correspondientes al estroncio y al rutenio, pero que son normales si tenemos en cuenta que los valores son similares a los de las otras fases estudiadas. Para la segunda

fase (fase minoritaria) no se refinaron ni las coordenadas x e y del O2, ni la ocupación del cobalto/rutenio (ver figura 5.1).

Para el caso del $\text{Sr}_2\text{Ru}_{0.67}\text{Co}_{1.33}\text{O}_6$, se intentó resolver su estructura en un sistema cúbico $Pm\bar{3}m$, sin resultados completamente satisfactorios. Al igual que para el caso del $\text{Sr}_2\text{Ru}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_6$, se consideró la presencia de otra fase para llevar a cabo un buen refinamiento de la estructura (ver tabla 5.1). La diferencia está en que esta vez sí se refinaron, por un lado, la ocupación cobalto/rutenio, y por otro, las posiciones x e y del O2. Esto fue posible porque el de mayor contenido en rutenio, $x = 1,4$, frente a $x = 0,780$ (ver tabla 5.2), debía tener menor solapamiento de picos relativos a la mezcla y , por tanto, se conseguía un mejor ajuste.

Fases intermedias:

Para el $\text{Sr}_2\text{RuCoO}_6$, se tuvo en cuenta la presencia de tres fases, $Pm\bar{3}m$, $I4/mcm$ e $Ibmm$, siendo el porcentaje de las fases con los dos primeros grupos mayor que el de la fase ortorrómbica (ver figura 5.2 y tabla 5.1). Hemos comprobado que el difractor PHILIPS X'Pert con un detector puntual no permite detectar con tanto detalle la existencia de mezcla de fases. Para ello se requiere la utilización de un difractor tal como el usado en nuestras muestras (PHILIPS X'Pert con detector X'Celerator y monocromador primario). Kim y Battle [1], que trabajaron con un difractor equivalente al nuestro más convencional (PHILIPS PW1710 sin monocromador primario), han propuesto para el $\text{Sr}_2\text{RuCoO}_6$ una estructura de perovskita distorsionada en el grupo monoclinico $I2/c$ con parámetros de celda unidad aproximados $\sqrt{2}a_p \times \sqrt{2}a_p \times 2a_p$, donde a_p es el parámetro de celda unidad de una perovskita cúbica simple. Nosotros hemos diferido con estos resultados al no encontrar que el compuesto $\text{Sr}_2\text{RuCoO}_6$ sea una fase pura. Además, revisando con detalle los difractogramas correspondientes de la bibliografía pudimos observar que no presentaban un buen ajuste del perfil, así, en el artículo de Kim y Battle [1] interpretamos que el ajuste del

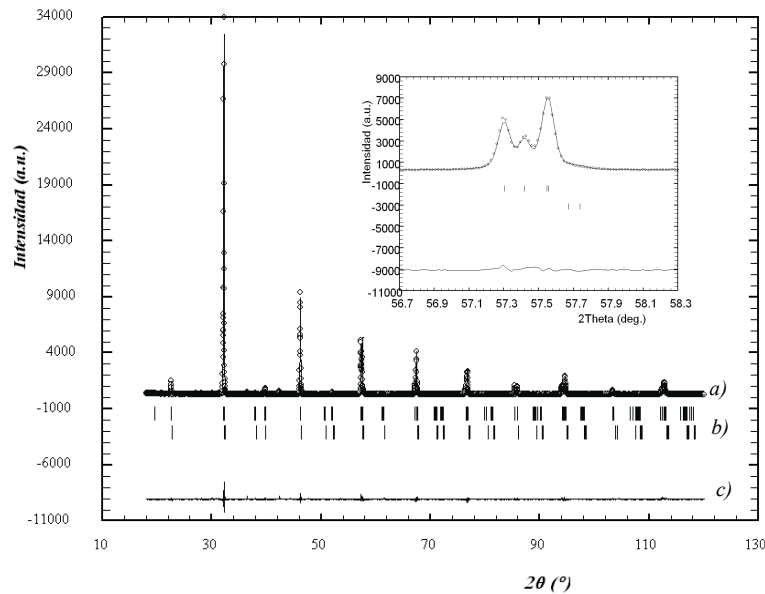


Fig. 5.3.- Difractograma de $\text{Sr}_2\text{Ru}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_6$. mostrando *a)* las intensidades observadas (círculos) y calculadas (línea continua); *b)* las posiciones de las reflexiones de Bragg permitidas por el grupo espacial; y *c)* el difractograma diferencia entre el observado y el calculado

difractograma correspondiente a la fase $\text{Sr}_2\text{RuCoO}_6$ no era lo suficientemente bueno. Además, se ha observado que precisamente las simetrías equivalentes en el grupo $I2/c$ corresponden al conjunto intersección de las simetrías equivalentes de los grupos $I4/mcm$ e $Ibmm$, lo que nos hace pensar que tienen una mezcla de fases que les permite hacer un refinamiento en un grupo espacial con las simetrías que son comunes a los grupos espaciales que nosotros trabajamos. Por tanto, encuentran un menor número de ausencias sistemáticas en unos picos más anchos (porque seguramente tienen mezcla de fases), y las que encuentran también son propias de los grupos tetragonal y ortorrómbico que hemos señalado.

Compuestos ricos en rutenio:

Un resultado análogo al caso anterior se ha encontrado para el $\text{Sr}_2\text{Ru}_{1.33}\text{Co}_{0.67}\text{O}_6$, con la salvedad de que en esta ocasión la fase minoritaria es la del grupo espacial cúbico $Pm\bar{3}m$ (ver tabla 5.1).

Para el compuesto $\text{Sr}_2\text{Ru}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_6$ se tuvieron en cuenta dos fases, una ortorrómbica $Ibmm$ y otra tetragonal $I4/mcm$, siendo esta última muy minoritaria (2,88%) frente a la ortorrómbica (ver figura 5.3 y tabla 5.1). Se observa en los difractogramas la presencia de algunos pequeños picos (no significativos) pertenecientes a una impureza. Hemos determinado de qué impureza se trata, según los casos. Así, para los compuestos $\text{Sr}_2\text{Ru}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_6$, $\text{Sr}_2\text{RuCoO}_6$ y $\text{Sr}_2\text{Ru}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_6$ se identificó el Co_3O_4 , mientras que para los compuestos $\text{Sr}_2\text{Ru}_{1.33}\text{Co}_{0.67}\text{O}_6$ y $\text{Sr}_2\text{Ru}_{0.67}\text{Co}_{1.33}\text{O}_6$ se identificó el CoO .

Tabla 5.2.- Resultados estructurales				
Grupo espacial	Composición Ru (2-x)	Parámetro a	Parámetro b	Parámetro c
$\text{Sr}_2\text{Ru}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_6$				
P 4/m m m	0,536(7)	3,89004(6)	3,89004(6)	3,89431(10)
I 4/m c m	0,780(7)	5,51413(27)	5,51413(27)	7,80554(50)
$\text{Sr}_2\text{Ru}_{0.67}\text{Co}_{1.33}\text{O}_6$				
P 4/m m m	0,612(8)	3,89635(6)	3,89635(6)	3,90027(9)
I 4/m c m	1,452(57)	5,52750(44)	5,52750(44)	7,83507(63)
$\text{Sr}_2\text{RuCoO}_6$				
P m 3 m	0,756(8)	3,90793(6)	3,90793(6)	3,90793(6)
I 4/m c m	0,940(11)	5,53355(15)	5,53355(15)	7,84358(21)
I b m m	1,412(15)	5,54573(22)	5,56882(15)	7,84285(32)
$\text{Sr}_2\text{Ru}_{1.33}\text{Co}_{0.67}\text{O}_6$				
I b m m	1,464(4)	5,53918(5)	5,57184(5)	7,84238(6)
I 4/m c m	1,236(4)	5,52754(11)	5,52754(11)	7,82773(27)
P m 3 m	0,712(4)	3,90251(5)	3,90251(5)	3,90251(5)
$\text{Sr}_2\text{Ru}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_6$				
I b m m	1,500(4)	5,53859(4)	5,57243(4)	7,84326(5)
I 4/m c m	0,824(4)	5,52484(13)	5,52484(13)	7,82971(52)

Tabla 5.3.- Factores de acuerdo obtenidos del refinamiento Rietveld para $\text{Sr}_2\text{Ru}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{6-\delta}$							
Compuesto	χ^2	R_p	R_{wp}	R_{exp}	R_{Bragg} fase 1	R_{Bragg} fase 2	R_{Bragg} fase 3
$\text{Sr}_2\text{Ru}_{0,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_6$	1,84	2,66	3,37	2,89	3,80	4,60	---
$\text{Sr}_2\text{Ru}_{0,67}\text{Co}_{1,33}\text{O}_6$	1,40	2,89	3,67	3,09	2,33	6,95	---
$\text{Sr}_2\text{RuCoO}_6$	1,38	3,30	4,20	3,57	2,18	2,30	4,79
$\text{Sr}_2\text{Ru}_{1,33}\text{Co}_{0,67}\text{O}_6$	2,09	4,55	5,84	4,05	4,30	5,13	5,14
$\text{Sr}_2\text{Ru}_{1,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_6$	1,77	5,13	6,46	4,86	2,48	6,96	---

Se calcularon los coeficientes estequiométricos de cada compuesto de nuestra solución sólida a partir de los valores de la ocupación cobalto/rutenio de cada una de las fases y teniendo en cuenta el porcentaje de cada una de ellas (ver tablas 5.1 y 5.2). Este proporcionó resultados relativamente buenos si los comparamos con los coeficientes estequiométricos asignados en principio a cada uno de los compuestos obtenidos. Así, podemos ver que para el $\text{Sr}_2\text{Ru}_{0,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_6$ se obtienen unos coeficientes estequiométricos de 0,58(5) para rutenio y 1,42(5) para cobalto; para el $\text{Sr}_2\text{Ru}_{0,67}\text{Co}_{1,33}\text{O}_6$, 0,66(5) y 1,34(5) para rutenio y cobalto, respectivamente; para el $\text{Sr}_2\text{RuCoO}_6$, 0,93(5) (Ru) y 1,07(5) (Co); para el $\text{Sr}_2\text{Ru}_{1,33}\text{Co}_{0,67}\text{O}_6$, 1,39(5) (Ru) y 0,61(5) (Co); y, por último, para el $\text{Sr}_2\text{Ru}_{0,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_6$, 1,48(5) (Ru) y 0,52(5) (Co).

5.3.1.2.- *Análisis del perfil y factores de acuerdo*

Los datos cristalográficos se suministran en la tabla 5.2, mientras que los detalles derivados de los refinamientos de Rietveld se dan en la tabla 5.3. La bondad del ajuste es bastante aceptable, como se puede ver en la tabla 5.3. Los valores de dichos factores de acuerdo en los refinamientos llevados a cabo por Kim y Battle ($R_{wp} = 10,0\%$; $R_p = 7,4\%$) son superiores a los obtenidos en nuestro trabajo, lo cual vuelve a demostrar en cierto modo la falta de precisión en el refinamiento efectuado por estos autores con respecto a nuestros resultados.

Respecto a los parámetros R_{Bragg} , se observa claramente en la tabla 5.3 que los peores resultados corresponden siempre a las fases minoritarias. Además, se puede deducir de la tabla 5.2, que por norma general las mayores desviaciones estándares son las correspondientes a las fases minoritarias, hecho que es lógico si tenemos en cuenta el porcentaje de la fase frente al total.

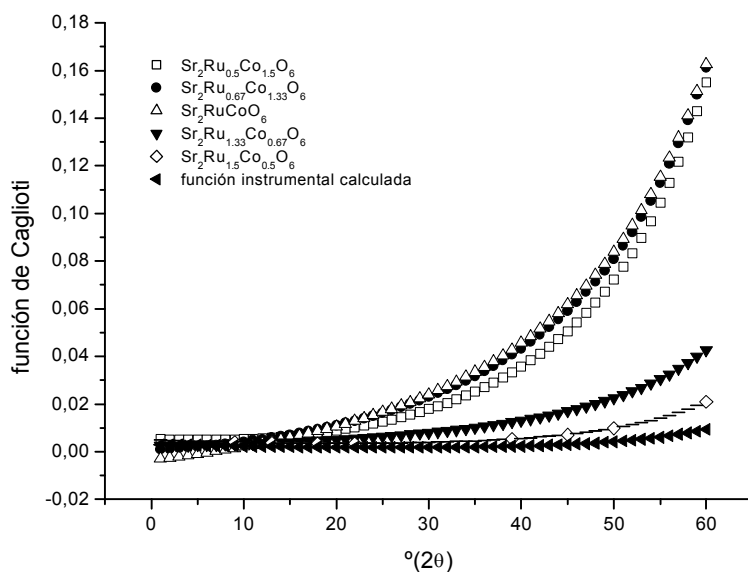


Fig. 5.4.- Función de Caglioti para cada una de las composiciones de la solución sólida $\text{Sr}_2\text{Ru}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_6$ con respecto al ángulo de Bragg (2θ)

En la figura 5.4 se muestra la función de Caglioti para los distintos difractogramas, donde siempre se ha usado la misma función de perfil en las distintas fases de cada uno de estos difractogramas. En general, la anchura a media altura del pico, FWHM, crece con el contenido en cobalto, que está relacionado con un aumento de U . Por ejemplo cuando U pasa de un valor de 0,0097(10) a 0,0564(56), entonces el contenido en cobalto pasa de $x = 0,5$ a $x = 1,5$. El parámetro U tiene en cuenta la existencia de microdeformaciones y esto a su vez puede ser debido a la presencia de vacantes de oxígeno, tal como hemos visto. Lo que demuestra la importancia que hemos dado al cuidado del refinamiento del perfil, algo que no se tiene en cuenta en otras publicaciones de compuestos similares. Los valores de los restantes parámetros, incluido

el de la asimetría, son muy similares en las fases extremas, porque en el ajuste del perfil se han impuesto los parámetros de las fases mayoritarias. Así, cuando tenemos varias fases, especialmente en los compuestos intermedios, los valores de V, W, X y la asimetría toman valores ligeramente diferentes. Consideramos que las muestras estaban muy bien cristalizadas con un tamaño de grano adecuado que no nos permitió refinar el parámetro Y.

5.3.1.3.- *Análisis estructural*

Por otra parte, podemos ver que los parámetros de celda tienen valores en intervalos acotados según los grupos espaciales en juego. Así, los parámetros más pequeños corresponden a los del grupo espacial $P4/mmm$, y comienzan a aumentar para los grupos $Pm\bar{3}m$ e $I4/mcm$. Los parámetros de celda más grandes corresponden al grupo $Ibmm$ (ver tabla 5.2).

Como ya se indicó, gran parte de los octaedros que componen la estructura de cada uno de los compuestos de la solución sólida $\text{Sr}_2\text{Ru}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{6-\delta}$ sufren distorsión, bien por giro (tilt) de los octaedros, bien por distorsión del propio octaedro que contiene el metal. Los giros de dichos octaedros, si bien es cierto que no llegan a comprometer la estabilidad de la estructura, si resultan notablemente importantes en algunos casos. La aparición de los giros está unida al hecho de que la celda tenga tamaños adecuados para cada grupo espacial. Como ya se ha indicado con anterioridad, la estructura de la perovskita ABO_3 consiste en un apilamiento tridimensional de octaedros BO_6 compartiendo vértices, entre los que se colocan los cationes más voluminosos, A. Así, por ejemplo, cuando tenemos un catión A lo suficientemente grande, se obtiene para el $\text{Ba}_2\text{FeMoO}_6$ una perovskita con los sitios B ordenados, que puede ser descrita en el grupo espacial cúbico $Fm\bar{3}m$ [16]. Cuando A decrece en tamaño, tiene lugar un determinado giro de los octaedros BO_6 para optimizar las distancias A-O.

En particular, nuestros compuestos poseen cationes A ligeramente más pequeños. Por ejemplo, un giro de los octaedros sólo a lo largo del eje c supone una reducción de la simetría de cúbica a tetragonal. Dependiendo del signo del giro, en fase ($a^0a^0c^+$) o anti-fase ($a^0a^0c^-$), dos grupos espaciales describen los cambios en la simetría: $P4/mnc$ en el primer caso o $I4/mcm$ en el segundo [17-19]. Para la determinación de dichos giros se siguieron dos caminos diferentes, uno partiendo de los valores de los parámetros de celda, y otro partiendo de las posiciones atómicas de los átomos en la estructura.

Así, para el grupo espacial $I4/mcm$, si tenemos en cuenta que $a \approx b \approx \sqrt{8} \cdot d \cdot \cos \mathbf{j}$, y que $c = 4 \cdot d$ (ver tabla 3.2), entonces podemos determinar el valor de la distancia de enlace $B-O$, d , y el valor del ángulo de giro \mathbf{j} . En la figura 5.5 se puede ver que los octaedros están girados un ángulo \mathbf{j} a izquierda y derecha alternativamente a lo largo de la dirección c . En la figura 5.6 se define esquemáticamente el ángulo \mathbf{j} y se muestra su relación trigonométrica con el parámetro u de las posiciones atómicas, donde u es igual a un cuarto de la tangente de ángulo de giro, \mathbf{j} , $u = (1/4)\text{tg}\mathbf{j}$. Por tanto, teniendo en cuenta esta relación, los valores de las posiciones atómicas obtenidos en nuestros refinamientos y la tabla 5.4, se puede determinar el valor de \mathbf{j} .

Para los giros en el grupo espacial $Ibmm$, se procedió de una manera similar al caso anterior. Teniendo en cuenta los parámetros de celda, $a \approx \sqrt{8} \cdot d \cdot \cos \mathbf{q}$, $b = \sqrt{8} \cdot d$ y $c \approx 4d \cos \mathbf{q}$ (ver tabla 3.2), se puede determinar tanto la distancia d , como el valor del ángulo de giro \mathbf{q} . En la figura 5.7 se define gráficamente el ángulo \mathbf{q} de giro de los octaedros en la dirección del eje cristalográfico b . También, se esquematiza la relación entre la tangente de \mathbf{q} y las posiciones atómicas de los oxígenos O1 y O2 en la dirección x e y , respectivamente. La relación viene dada por la ecuación: $\text{tg}\mathbf{q} = \frac{4xa}{c} = \frac{4zc}{a}$.

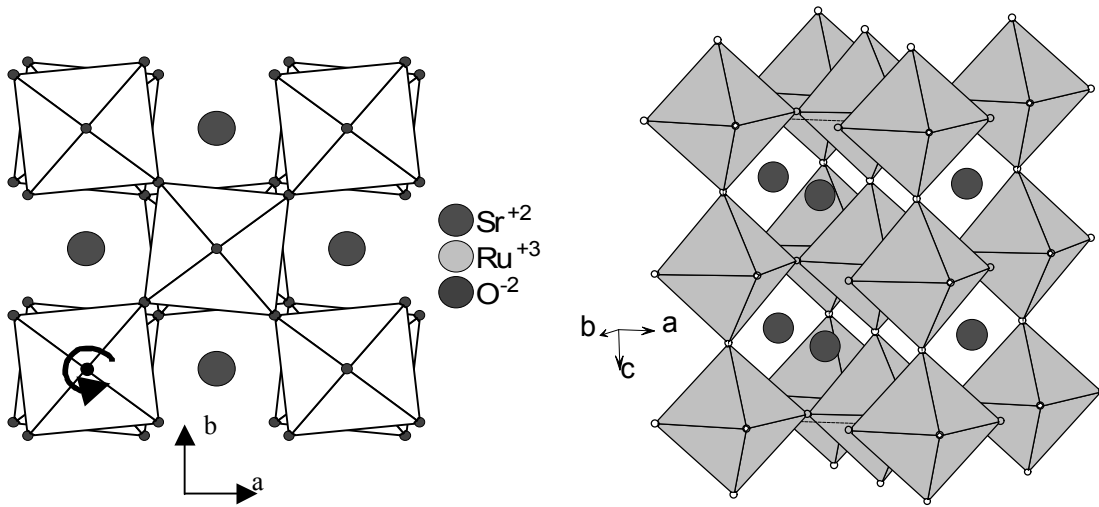


Fig. 5.5.- Estructura con grupo espacial $I4/mcm$. Izquierda: vista a través del eje c de la celda; derecha: vista en perspectiva

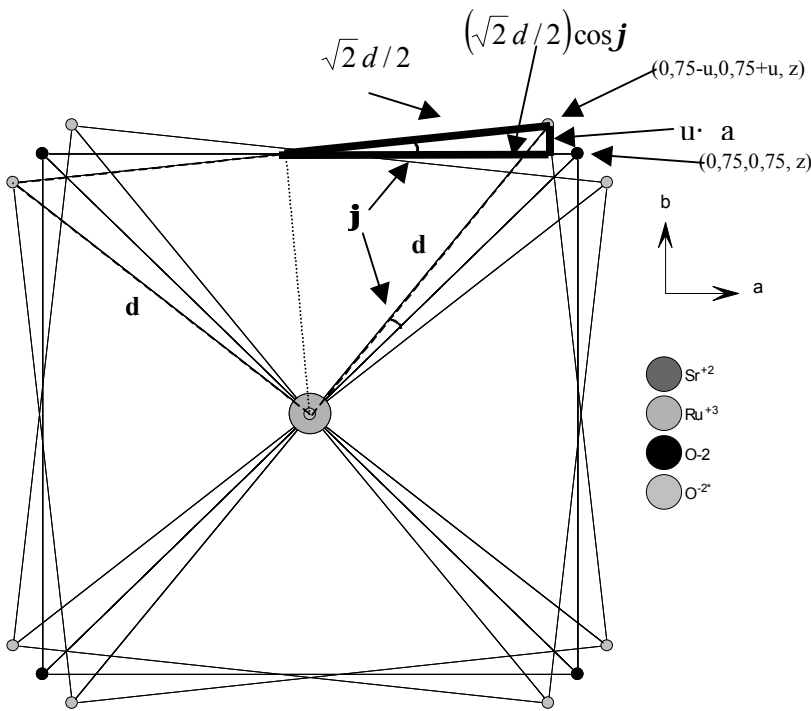


Fig. 5.6.- Esquema del giro octaédrico en una proyección sobre el eje c en el grupo espacial $I4/mcm$, mostrando el ángulo de giro de los octaedros
 arista $O_h = \sqrt{2} d$; arista cubo = $a = 2\sqrt{2} d \cos j$; $u a = (\sqrt{2} d / 2) \text{sen } j$,
 sustituyendo a por su valor tenemos que $u = (\text{tg } j) / 4$

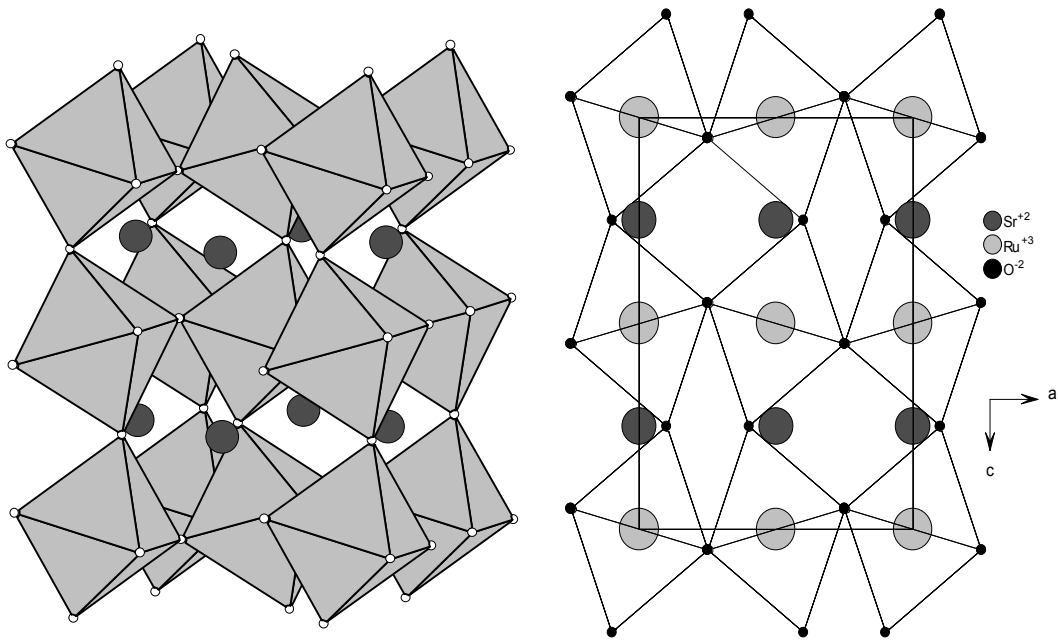


Fig. 5.7.- Estructura con el grupo espacial *Ibmm* donde se puede apreciar claramente el giro (tilt) que sufre cada uno de los octaedros. Izquierda: representación tridimensional; derecha: proyección en el plano *ac*

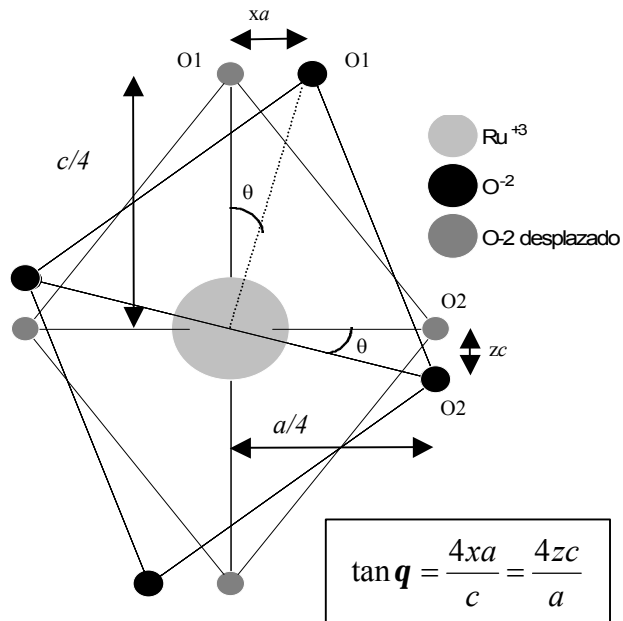


Fig. 5.8.- Esquema de los giros (tilting) de los octaedros en una proyección respecto al eje *b* en el grupo espacial *Ibmm*, definiendo el ángulo de giro de los octaedros, θ , y la relación entre las posiciones atómicas y la tangente del ángulo θ

En la figura 5.8 se muestran los giros de los octaedros en la celda unidad del grupo espacial $Ibmm$ a lo largo de la dirección de b . Atendiendo por otro lado a las posiciones atómicas, y si observamos la tabla 5.4 y los valores obtenidos en nuestros refinamientos, se puede también obtener el valor de q , en cuyo caso debemos aplicar la relación $\text{tg}q = 8xc/a$. Hay que tener en cuenta que para este caso, los valores de z y de x que aparecen en la tabla 5.4 siguen la relación: $x = -2z$.

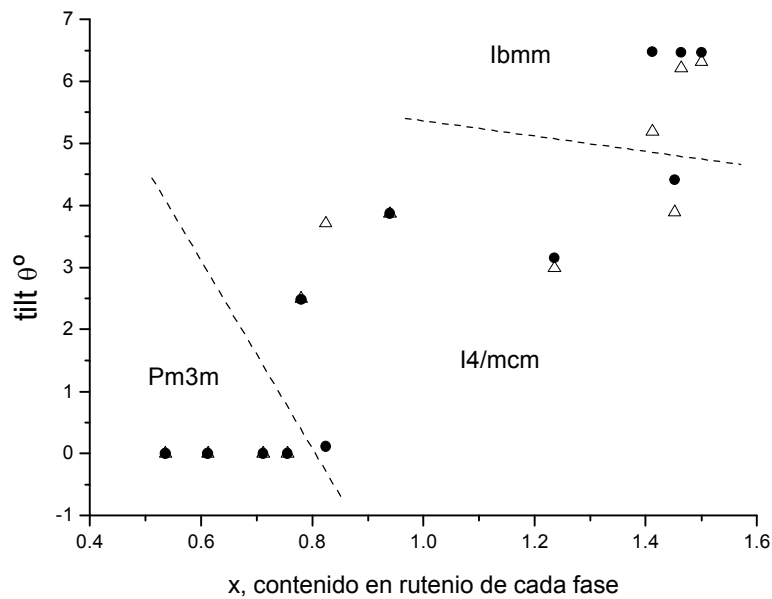


Fig. 5.9.- Variación del ángulo de tilt con el contenido en rutenio de cada fase, calculado a partir de los parámetros de la celda (triángulos) y de las posiciones atómicas (círculos)

La figura 5.9 nos muestra la variación del ángulo de giro con el contenido en rutenio de cada fase, y compara el giro calculado a partir de los parámetros de celda con el giro obtenido a partir de las posiciones atómicas. En ella puede distinguirse tres zonas, la primera corresponde a unos ángulos de giro nulos y a ella pertenece el grupo espacial $Pm\bar{3}m$. La segunda corresponde a unos ángulos de giro no muy grandes, y en ella situamos el grupo espacial $I4/mcm$. Por último hay una tercera zona que se corresponde con el grupo espacial $Ibmm$, y en la que podemos ver ángulos de giro relativamente

mayores. Cabe destacar la similitud existente entre los ángulos calculados a partir de los parámetros atómicos y los calculados a partir de la celda unidad, salvo para el caso de la fase más minoritaria (2,88%) que corresponde al grupo espacial $I4/mcm$ y en cuyo caso se ajusta mucho mejor el valor del ángulo de giro calculado a partir de la celda.

Tabla 5.4.- Posiciones atómicas de los distintos grupos espaciales empleados en la solución sólida $\text{Sr}_2\text{Ru}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{6-\delta}$				
<i>Átomo</i>	<i>Sitio de Wyckoff</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
<i>I4/mcm</i>				
A	<i>4b</i>	0	0,5	0,25
B	<i>4c</i>	0	0	0
O1	<i>4a</i>	0	0	0,25
O2	<i>8h</i>	$0,25+u$	$0,75+u$	0
<i>Ibmm</i>				
A	<i>4b</i>	0	0,25	0,25
B	<i>4c</i>	0	0	0
O1	<i>4a</i>	<i>x</i>	0	0,25
O2	<i>8h</i>	0,25	0,75	<i>z</i>
<i>P4/mmm</i>				
A	<i>1a</i>	0	0	0
B	<i>1d</i>	0,5	0,5	0,5
O1	<i>1c</i>	0,5	0,5	0
O2	<i>2e</i>	0	0,5	0,5
<i>Pm3m</i>				
A	<i>1a</i>	0	0	0
B	<i>1b</i>	0,5	0,5	0,5
O	<i>3c</i>	0	0,5	0,5

Sobre el entorno de los sitios B:

En la tabla 5.5 se determinaron las distancias Ru-O en cada una de las fases que conforman cada muestra. Se tabularon los valores de la distancia máxima, la mínima y la distancia promedio, así como la distancia predicha para los enlaces Ru-O/Co-O, que se hallaron como una media ponderada teniendo en cuenta los valores de composición calculados para el Ru y el Co en cada fase (segunda columna de la tabla 5.5). Puede observarse cómo los octaedros son muy regulares por lo que tiene sentido hacer esta

discusión en términos de giros octaédricos. También, en relación con esta rigidez, los ángulos de enlace $B\text{-O}\text{-}B$ varían desde 166° a 161° cuando el contenido en rutenio pasa de $x = 0,1$ a $x = 0,2$. Mientras que en nuestro sistema los ángulos de enlace $B\text{-O}\text{-}B$ se desvían un máximo de 10° del ángulo ideal (180°) de la perovskita, excepto en dos casos que son fases muy minoritarias y en las que hay una gran imprecisión en las distancias de enlace (ver tabla 5.5). Para la fase $\text{Ln}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_6$ [34], los ángulos de enlace $B\text{-O}\text{-}B$ varían desde 166° a 161° cuando el contenido en rutenio pasa de $x = 0,1$ a $x = 0,2$.

Tabla 5.5.- Distancias Ru-O según Enlace de Valencia								
Grupo espacial	Contenido en Ru (2-x)	Distancia Ru-O máxima	Distancia Ru-O mínima	Distancia Ru-O media	Distancia B-O predicha (B=Ru, Co)	Distorsión del octaedro	Ángulo B-O-B ($^\circ$)	
							O1	O2
$\text{Sr}_2\text{Ru}_{0,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_6$								
P 4/m m m	0,536(7)	1,9472	1,9450	1,9457	1,9639	$0,28 \cdot 10^{-6}$	180	180
I 4/m c m	0,780(7)	1,9568	1,9514	1,9550	1,9672	$1,70 \cdot 10^{-6}$	178	185
$\text{Sr}_2\text{Ru}_{0,67}\text{Co}_{1,33}\text{O}_6$								
P 4/m m m	0,612(8)	1,9501	1,9482	1,9488	1,9649	$0,21 \cdot 10^{-6}$	180	180
I 4/m c m	1,452(57)	1,9774	1,9588	1,9712	1,9765	$19,8 \cdot 10^{-6}$	175	198
$\text{Sr}_2\text{RuCoO}_6$								
P m 3 m	0,756(8)	1,9540	1,9540	1,9540	1,9669	$0,00 \cdot 10^{-6}$	180	180
I 4/m c m	0,940(11)	1,9609	1,9564	1,9579	1,9694	$1,17 \cdot 10^{-6}$	175	175
I b m m	1,412(15)	1,9710	1,9615	1,9679	1,9759	$5,18 \cdot 10^{-6}$	169	176
$\text{Sr}_2\text{Ru}_{1,33}\text{Co}_{0,67}\text{O}_6$								
I b m m	1,464(4)	1,9704	1,9614	1,9674	1,9766	$4,65 \cdot 10^{-6}$	170	173
I 4/m c m	1,236(4)	1,9661	1,9569	1,9630	1,9735	$4,88 \cdot 10^{-6}$	175	187
P m 3 m	0,712(4)	1,9513	1,9513	1,9513	1,9663	$0,00 \cdot 10^{-6}$	180	180
$\text{Sr}_2\text{Ru}_{1,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_6$								
I b m m	1,500(4)	1,9704	1,9616	1,9675	1,9771	$4,45 \cdot 10^{-6}$	170	174
I 4/m c m	0,824(4)	1,9574	1,9533	1,9547	1,9678	$0,98 \cdot 10^{-6}$	175	174

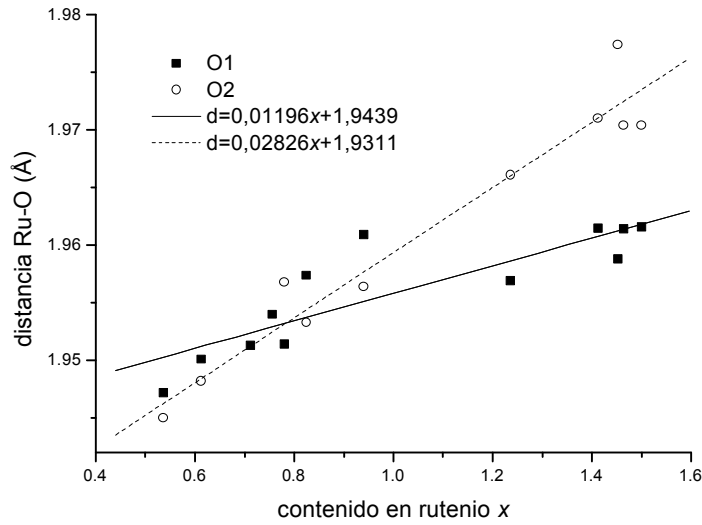


Fig. 5.10.- Gráfica de la distancia de enlace Ru-O frente al contenido de rutenio para las diferentes fases preparadas

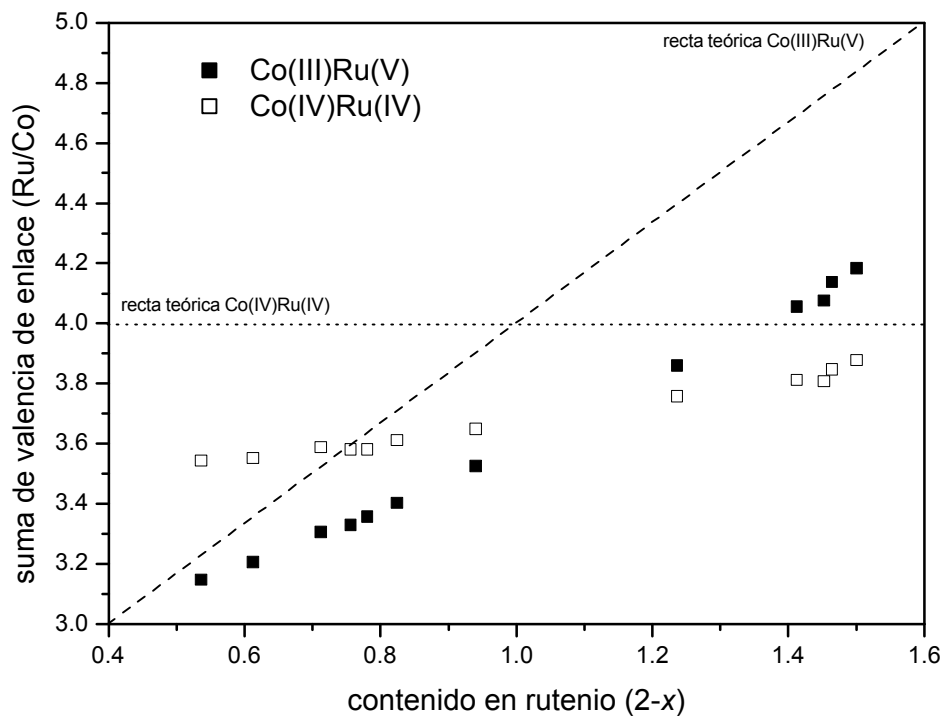


Fig. 5.11.- Representación gráfica de la valencia de enlace de los pares Co(III)/Ru(V) y Co(IV)/Ru(IV) frente al contenido en rutenio

Tabla 5.6.- Valencias de enlace ($\text{Co}^{3+}/\text{Ru}^{5+}$)/($\text{Co}^{4+}/\text{Ru}^{4+}$)								
Enlace	d_{ij} (Å) (O1)	d_{ij} (Å) (O2)	$R_{ij}(\text{B}^{3+/5+})$	$V_i(\text{B}^{3+/5+})$	$R_{ij}(\text{B}^{4+/4+})$	$V_i(\text{B}^{4+/4+})$	V	$\varphi^\circ(\text{tilt})^*$
$\text{Sr}_2\text{Ru}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_6$								
<i>P 4/m m m</i>								
Sr-O	2,7507	2,7522	2,118	2,164	2,118	2,164	2,0	0 (0)
Ru-O	1,9472	1,9450	1,707	3,148	1,751	3,544	3,5/4,0	
Co-O	1,9472	1,9450	1,707	3,148	1,751	3,544	3,5/4,0	
<i>I 4/m c m</i>								
Sr-O	2,7571	2,8802-2,6417	2,118	2,192	2,118	2,192	2,0	2,50 (2,48)
Ru-O	1,9514	1,9568	1,740	3,358	1,764	3,582	3,8/4,0	
Co-O	1,9514	1,9568	1,740	3,358	1,764	3,582	3,8/4,0	
$\text{Sr}_2\text{Ru}_{0.67}\text{Co}_{1.33}\text{O}_6$								
<i>P 4/m m m</i>								
Sr-O	2,7551	2,7565	2,118	2,140	2,118	2,140	2,0	0 (0)
Ru-O	1,9501	1,9482	1,717	3,206	1,755	3,552	3,6/4,0	
Co-O	1,9501	1,9482	1,717	3,206	1,755	3,552	3,6/4,0	
<i>I 4/m c m</i>								
Sr-O	2,7638	2,9875-2,5629	2,118	2,280	2,118	2,280	2,0	3,88 (4,41)
Ru-O	1,9588	1,9774	1,828	4,076	1,803	3,808	4,5/4,0	
Co-O	1,9588	1,9774	1,828	4,076	1,803	3,808	4,5/4,0	
$\text{Sr}_2\text{RuCoO}_6$								
<i>P m 3 m</i>								
Sr-O	2,7633	---	2,118	2,100	2,118	2,100	2,0	0 (0)
Ru-O	1,9540	---	1,736	3,330	1,763	3,582	3,8/4,0	
Co-O	1,9540	---	1,736	3,330	1,763	3,582	3,8/4,0	
<i>I 4/m c m</i>								
Sr-O	2,7668	2,7702-2,7697	2,118	2,068	2,118	2,068	2,0	3,86 (3,87)
Ru-O	1,9609	1,9564	1,761	3,526	1,774	3,650	3,9/4,0	
Co-O	1,9609	1,9564	1,761	3,526	1,774	3,650	3,9/4,0	
<i>I b m m</i>								
Sr-O	2,7850- 2,7172- 2,8285	2,6674-2,8885	2,118	2,083	2,118	2,083	2,0	5,19 (5,19)
Ru-O	1,9615	1,9710	1,823	4,056	1,800	3,812	4,4/4,0	
Co-O	1,9615	1,9710	1,823	4,056	1,800	3,812	4,4/4,0	
$\text{Sr}_2\text{Ru}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_6$								
<i>I b m m</i>								
Sr-O	2,7864- 2,6890- 2,8496	2,6799-2,8765	2,118	2,072	2,118	2,072	2,0	6,32 (6,46)
Ru-O	1,9616	1,9704	1,834	4,184	1,806	3,878	4,5/4,0	
Co-O	1,9616	1,9704	1,834	4,184	1,806	3,878	4,5/4,0	
<i>I 4/m c m</i>								
Sr-O	2,7624	2,7600-2,7707	2,118	2,088	2,118	2,088	2,0	3,71 (3,11)
Ru-O	1,9574	1,9533	1,745	3,403	1,767	3,612	3,8/4,0	
Co-O	1,9574	1,9533	1,745	3,403	1,767	3,612	3,8/4,0	

Tabla 5.6.- Valencias de enlace (Co ³⁺ /Ru ⁵⁺)/(Co ⁴⁺ /Ru ⁴⁺) (continuación)								
Enlace	d_{ij} (Å) (O1)	d_{ij} (Å) (O2)	$R_{ij}(B^{3+/5+})$	$V_i(B^{3+/5+})$	$R_{ij}(B^{4+/4+})$	$V_i(B^{4+/4+})$	V	$\varphi(\text{tilt})^*$
Sr₂Ru_{1,33}Co_{0,67}O₆								
<i>I b m m</i>								
Sr-O	2,7860- 2,6841- 2,8551	2,6825-2,8739	2,118	2,069	2,118	2,069	2,0	6,21 (6,46)
Ru-O	1,9614	1,9704	1,830	4,138	1,803	3,848	4,5/4,0	
Co-O	1,9614	1,9704	1,830	4,138	1,803	3,848	4,5/4,0	
<i>I 4/m c m</i>								
Sr-O	2,7638	2,9215-2,6182	2,118	2,192	2,118	2,192	2,0	2,98 (3,15)
Ru-O	1,9569	1,9661	1,800	3,860	1,790	3,758	4,2/4,0	
Co-O	1,9569	1,9661	1,800	3,860	1,790	3,758	4,2/4,0	
<i>P m 3 m</i>								
Sr-O	2,7595	---	2,118	2,124	2,118	2,124	2,0	0 (0)
Ru-O	1,9513	---	1,731	3,306	1,761	3,588	3,7/4,0	
Co-O	1,9513	---	1,731	3,306	1,761	3,588	3,7/4,0	
d_{ij} : distancia de enlace experimental; R_{ij} : parámetros tabulados; $V_i = \sum_j v_j$ donde $v_j = e^{[(R_j - d_j)/0,37]}$; V : valencia formal del catión; $\Delta = \frac{1}{N} \sum_i^N \left(\frac{d_i - \langle di \rangle}{\langle di \rangle} \right)^2$. *Ángulos de giro de los octaedros (tilt) para cada grupo espacial a partir de los parámetros de celda y entre paréntesis a partir de las posiciones atómicas.								

La figura 5.10 muestra la variación de la distancia de enlace Ru-O con el contenido en rutenio, mientras que en la figura 5.11 se representa la suma de valencias de enlace frente al contenido en rutenio para nuestra solución sólida. En la figura 5.10 puede verse que a medida que aumenta la ocupación de rutenio, la distancia se va haciendo mayor. De los ajustes a las rectas en la figura 5.10 se detecta que no hay mucha diferencia entre las distancias de enlace al O1 y al O2. En el grupo tetragonal “siempre” la distancia B-O2 es menor que la distancia B-O1. En el caso del grupo *P4/mmm* puede ser debido a la presencia de vacantes en el sitio O2. Sin embargo, para el grupo ortorrómbico, la distancia B-O2 es menor que la distancia B-O1.

Este crecimiento de la distancia con el contenido en rutenio nos lleva a pensar en la presencia de Ru(IV) y Co(IV), pues debemos tener en cuenta que el radio iónico del catión Ru(IV) (0,76 Å) es mayor que el del Co(IV) (0,67 Å), y al ir aumentando la ocupación de rutenio, la celda va creciendo. Sin embargo, los radios iónicos del Co³⁺ (III)

y Ru^{5+} (V) son 0,75 Å y 0,71 Å, respectivamente, con lo que con el aumento de contenido en rutenio, tales distancias deberían disminuir. Sin embargo, si hacemos el cálculo de dichas distancias en el modelo de valencias de enlace, ambas distancias aumentan con el contenido en rutenio. Además, los valores predichos para las distintas concentraciones se ajustan mejor que en el caso de tener Ru(IV) y Co(IV). Por tanto, aunque también pueden haber modificaciones por las diferentes configuraciones de spin, consideramos más fiable la comparativa dentro del modelo de valencias de enlace.

Por tanto, se realizaron cálculos de las valencias de enlace (bond valence) para comprobar en cierta medida la fiabilidad de las estructuras de estas fases y revisando los grados de oxidación. Usando los parámetros tabulados se calcularon las valencias estimadas para el rutenio, primero teniendo en cuenta Ru(V) y Co(III), y posteriormente considerando Ru(IV) y Co(IV) (ver tabla 5.6). En la tabla 5.6 también aparecen tabulados los valores del ángulo de tilt de los octaedros. Para el cálculo de la valencia de enlace del rutenio y del cobalto, hubo que tener en cuenta un valor promedio calculado teniendo en cuenta el contenido en rutenio en cada fase e interpolando entre los valores del parámetro R_{ij} para el rutenio y para el cobalto. En figura 5.11 se representa la suma de valencias de enlace calculada y la línea de puntos y la discontinua representan la suma de las valencias formales de los sistemas Co(IV)/Ru(V) y Co(III)/Ru(V), respectivamente. Ninguna de las dos suposiciones hechas respecto a la valencia del metal da resultados excelentes, pero son cualitativamente aceptables. Para altos contenidos de Co, parece que predomina la existencia de Co(III), aunque no haya compensación de cargas, las vacantes de oxígeno podrían ayudar a que dé lugar a este estado. Para los compuestos ricos en rutenio, parece importante la presencia de Ru(IV).

Sobre el entorno del Sr:

Los valores de valencia de enlace total obtenidos para el estroncio en todas las fases estudiadas están en torno a 2, que es la valencia esperada para dicho elemento. Como podemos ver en la tabla 5.6, las sumas de valencias de enlace correspondientes al estroncio son mayores para los casos de las fases minoritarias. El estroncio en los sitios A

de la perovskita puede encontrarse en diferentes grados de ocupación, así como se ha descrito en el capítulo 3. Si observamos los factores de tolerancia de las fases extremas $\text{SrRu(V)O}_3 - \text{SrCo(III)O}_3$ y $\text{SrRu(IV)O}_3 - \text{SrCo(IV)O}_3$, siempre son menores que la unidad en los compuestos más ricos en rutenio, lo que supone cavidades grandes para el estroncio que van disminuyendo al introducir cobalto hasta que resulta sobreenlazado en los casos extremos, con factores de tolerancia mayores que 1. Cuando las cavidades son demasiado largas, teniendo en cuenta el teorema de la distorsión, la tendencia en este tipo de estructura es el giro de los octaedros BO_6 , para acortar enlaces O-Sr e incrementar la valencia de enlace del estroncio. Entonces, la primera esfera de coordinación en torno al sitio A cambia dependiendo del tipo de giro, mientras el octaedro BO_6 permanece invariable.

Para el giro $a^0a^0c^-$ ($I4/mcm$) resulta un acortamiento de cuatro oxígenos O2 mientras los otros cuatro O2 se alargan de tal forma que el estroncio aumenta su valencia de enlace (ver figura 5.12). Los oxígenos O1 quedan invariantes (recordemos que en este grupo espacial están en el eje de rotación c). Podemos considerar una coordinación 8.

En el caso del giro $a^0b^-b^-$ ($Ibmm$), el catión A tiene una coordenada libre z , y esto le da la posibilidad de ajustarse a la mejor posición, además de que ocurran los giros. Esto sólo afecta a los átomos O1 que se enlazan al estroncio en esta dirección. En nuestro caso nos encontramos con un excesivo acortamiento de enlace de uno de los oxígenos a costa del otro en la misma dirección. Los dos O1 restantes se mantienen prácticamente a la misma distancia. Los cuatro oxígenos O2 se acercan al estroncio y los otros cuatro se alejan, quedando fuera de la esfera de coordinación. El estroncio queda heptacoordinado. En la figura 5.13 se observa la compensación existente en los oxígenos que se alejan o acercan, en perfecto acuerdo con la segunda regla de igual valencia del modelo de enlace de valencia (bond valence).

Nótese que a medida que aumenta el contenido en rutenio, los ángulos de giro crecen hasta el punto en que debe ocurrir un cambio en el grupo espacial. Nos preguntamos dónde se encuentra este ángulo límite para el cual está permitido el grupo

espacial $I4/mcm$. Para ello calculamos lo que debía ser la disminución de cierto enlace Δ para que su valencia de enlace s' correspondiera a un número de coordinación menor que 8 (el esperado para este grupo) [18a]. En función de la valencia de enlace para coordinación 12 del estroncio, $s=1/6$, tenemos que $s'=s \cdot \exp(\Delta/0,37)$.

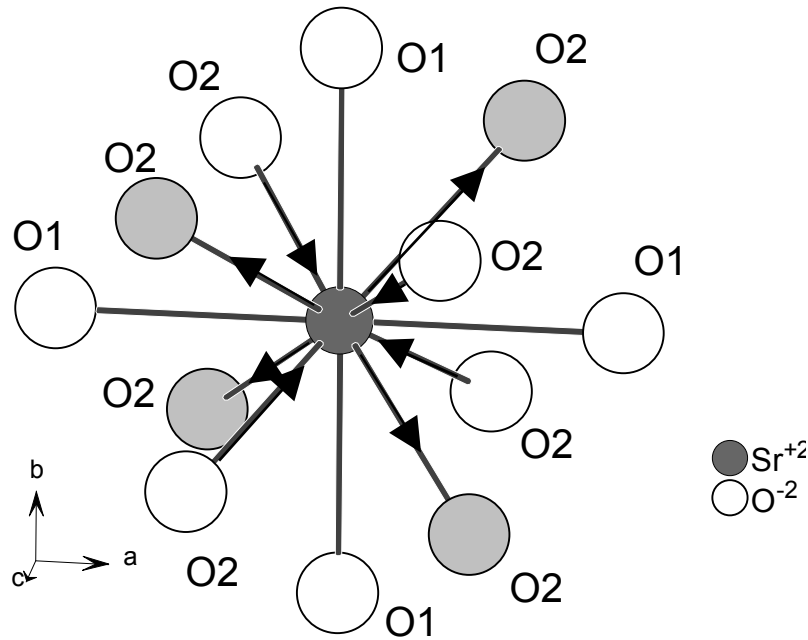


Fig. 5.12.- Entorno del estroncio para el grupo espacial $I4/mcm$. Los círculos en gris representan los oxígenos que se alejan, mientras que los círculos vacíos representan los oxígenos más próximos al átomo de estroncio central. Las flechas indican el acercamiento/alejamiento de los átomos de oxígeno

En el grupo espacial $I4/mcm$, si calculamos las distancias Sr-O2 conocidas las posiciones atómicas con y sin giro, resulta que $\Delta = \sqrt{2}au$, siendo a aproximadamente 4 \AA y $4u = \text{tg}j$. Si sustituimos j por diferentes valores de ángulos, tal como $j = 1^\circ$ y $j = 5^\circ$, obtenemos que $s' = 0,19$ y $0,26$, respectivamente; y como s' toma el valor de $s' = 2/8 = 0,25$ para coordinación 8, entonces, podemos deducir que valores de j mayores de 5° implicarían valencias de enlace demasiado altas y el estroncio aumentaría demasiado su valencia.

En el grupo $Ibmm$, ángulos mayores permiten valencias de enlace más bajas, ya que por ejemplo la disminución del enlace Sr-O2 es $\Delta=0,25atg\alpha$, y un aumento de las distancias Sr-O1 quedan afectadas por el desplazamiento del estroncio en el eje z (ver figura 5.13).

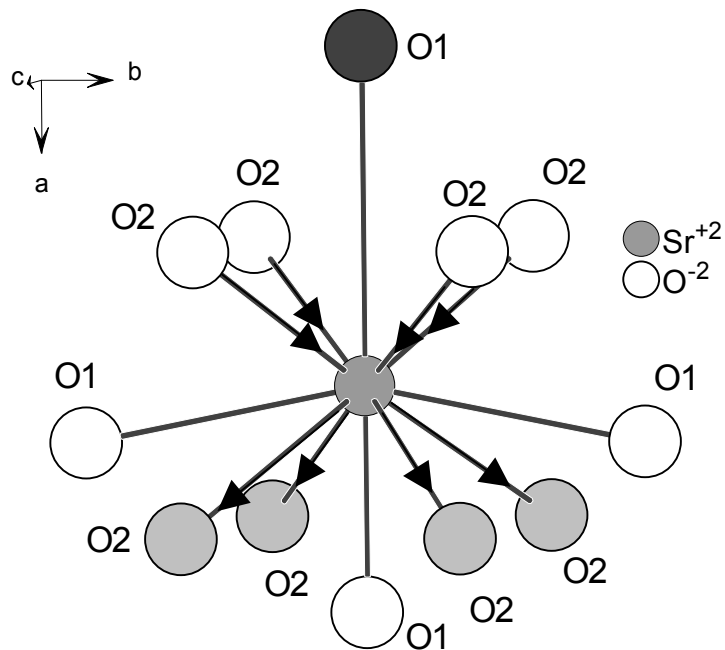


Fig. 5.13.- Entorno del estroncio para el grupo espacial $Ibmm$. Los círculos en gris y negro representan los oxígenos que se alejan, mientras que los círculos vacíos representan los oxígenos más próximos al átomo de estroncio central. Las flechas indican el acortamiento/alargamiento de los átomos de oxígeno

En definitiva, la sustitución del rutenio por cobalto introduce un desorden que permite variar desde redes ortorrómbicas centradas a tetragonales, y hasta obtener la perovskita cúbica ideal con distorsión tetragonal por las vacantes de oxígeno. Una secuencia similar de fases con los mismos grupos espaciales se da en el $\text{SrTi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ [20].

5.3.2.- Caracterización Magnética

5.3.2.1.- Análisis de las curvas de susceptibilidad y de los patrones de difracción de neutrones

Curvas de susceptibilidad magnética:

Las susceptibilidades magnéticas de las fases estudiadas se llevaron a cabo aumentando la temperatura desde la temperatura mínima (2K) y aplicando un campo magnético de 1000 Oe en todos los casos, pero el enfriamiento previo para alcanzar la temperatura mínima se realizó de dos maneras diferentes, aplicando campo magnético (FC) y en ausencia de campo magnético aplicado (ZFC) (ver figuras 5.14, 5.15 y 5.16).

A altas temperaturas las curvas de susceptibilidad FC y ZFC se superponen y siguen una ley de Curie-Weiss. La figura 5.17 muestra la variación de las inversas de la susceptibilidad con respecto a la temperatura para las muestras enfriadas en ausencia del campo magnético. Para todas las muestras, se observa un buen cumplimiento de la ley de Curie-Weiss [25, 26], $\chi = \frac{C}{T-\theta}$, en el intervalo de altas temperaturas. La tabla 5.7 resume los valores de los parámetros magnéticos obtenidos para las diferentes fases. Debemos mencionar que para los sistemas de menor contenido en rutenio se encuentra que tienen un valor de la constante de Weiss (θ) negativo y se debería esperar un comportamiento antiferromagnético, mientras que para los sistemas más ricos en rutenio se sigue una ley de Curie-Weiss con θ positiva, de donde se espera un comportamiento de tipo ferromagnético. No fue necesario introducir un término de susceptibilidad independiente de la temperatura en el ajuste de la susceptibilidad magnética, término que sí se contempló en el capítulo 6, donde sí fue necesario esta corrección debido al comportamiento metálico de las fases allí estudiadas. Por tanto, en la discusión de este capítulo nos basaremos en que estas fases tienen comportamiento no metálico, que está de acuerdo con la bibliografía en sistemas similares de Ba-Sr-La-Ru-Co [1].

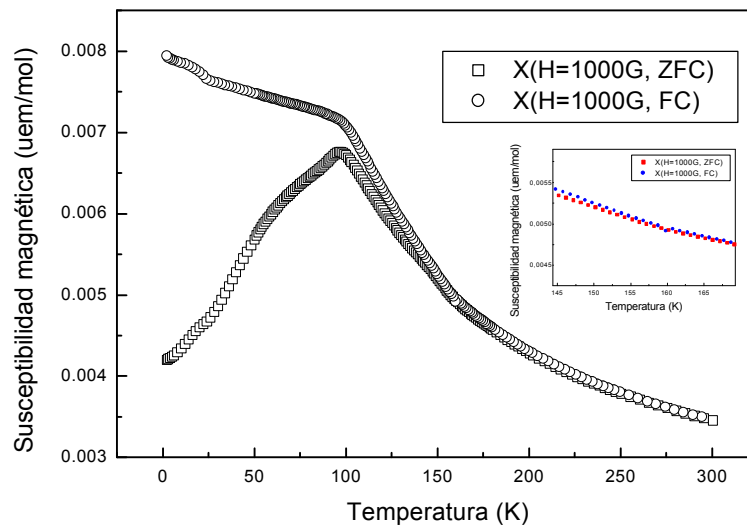


Fig. 5.14.- Variación de la susceptibilidad magnética con la temperatura para el $\text{Sr}_2\text{Ru}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_6$

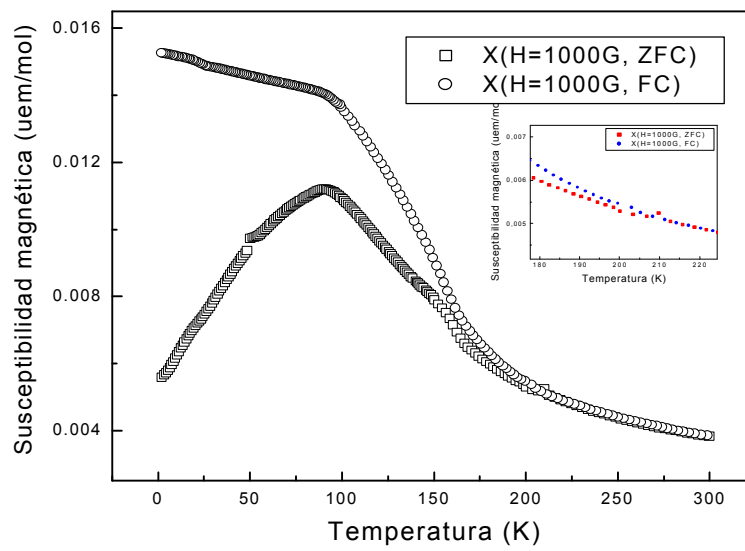


Fig. 5.15.- Variación de la susceptibilidad magnética con la temperatura para el $\text{Sr}_2\text{RuCoO}_6$

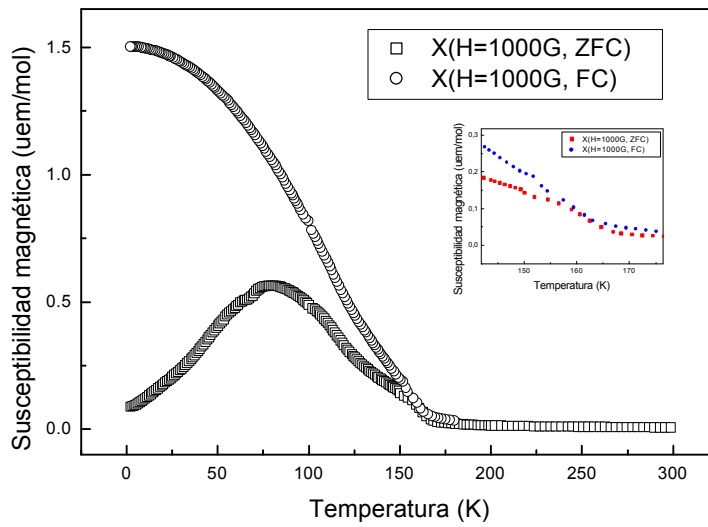


Fig. 5.16.- Variación de la susceptibilidad magnética con la temperatura para el $\text{Sr}_2\text{Ru}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_6$

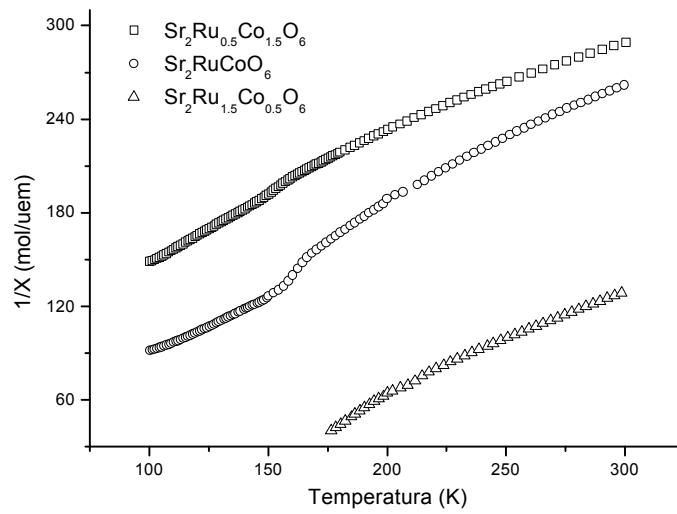


Fig. 5.17.- Dependencia térmica de la inversa de la susceptibilidad magnética para el $\text{Sr}_2\text{Ru}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_6$ (cuadrados), $\text{Sr}_2\text{RuCoO}_6$ (círculos) y $\text{Sr}_2\text{Ru}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_6$ (triángulos)

Tabla 5.7.- Parámetros magnéticos obtenidos para las diferentes fases							
Compuesto	C	q (K)	Intervalo de T (K) ^a	T (C _{máx}) ^b	m _{ef} ^c (M.B.)	m _{ef} ^d (IS) (M.B.)	m _{ef} ^e (HS) (M.B.)
$\text{Sr}_2\text{Ru}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_6$	1,79	-222	2-300 (200-300)	98 K (0,5)	2,88	3,09	4,64
$\text{Sr}_2\text{Ru}_{0.67}\text{Co}_{1.33}\text{O}_6$	1,64	-175	2-300 (220-300)	94 K (0,4)	2,89	3,18	4,56
$\text{Sr}_2\text{RuCoO}_6$	1,40	-70	2-300 (220-300)	91 K (0,01)	3,03	3,35	4,38
$\text{Sr}_2\text{Ru}_{1.33}\text{Co}_{0.67}\text{O}_6$	1,29	96	2-300 (200-300)	85 K (0,01)	4,22	3,52	4,21
$\text{Sr}_2\text{Ru}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_6$	1,62	89	2-300 (220-300)	81 K (0,007)	4,50	3,61	4,13

^{a)} Los valores entre paréntesis corresponden al intervalo de temperatura usado en la regresión lineal. ^{b)} Temperatura (K) del máximo de susceptibilidad ZFC y entre paréntesis valor de este máximo (uem). ^{c)} Momentos magnéticos efectivos a temperatura ambiente. ^{d)} Momentos magnéticos de spin solo calculados para rutenio(V) y cobalto(III) en spin intermedio (S=1). ^{e)} Ídem spin alto (S=2) (ver texto para la ecuación usada).

Por otra parte, a bajas temperaturas se observa claramente una fuerte irreversibilidad magnética, y las curvas de susceptibilidad ZFC y FC divergen netamente por debajo de aproximadamente 200 K. En los recuadros de las figuras 5.14, 5.15 y 5.16 podemos apreciar una ampliación de la zona en la que las curvas FC y ZFC divergen. Así, para el caso del compuesto $\text{Sr}_2\text{Ru}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_6$ (figura 5.14), la temperatura de separación de las curvas está en torno a los 160 K; para el caso del $\text{Sr}_2\text{RuCoO}_6$ (figura 5.15), ~200 K; para el $\text{Sr}_2\text{Ru}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_6$ (figura 5.16), ~160 K. Para los compuestos $\text{Sr}_2\text{Ru}_{0.67}\text{Co}_{1.33}\text{O}_6$ y $\text{Sr}_2\text{Ru}_{1.33}\text{Co}_{0.67}\text{O}_6$, las temperaturas de irreversibilidad son ~160K y ~170 K, respectivamente.

Todas las curvas de susceptibilidad magnéticas de estas fases presentan, en torno a 150K, una inflexión de la curva de ZFC, que puede deberse a la conocida transición de

la perovskita SrRuO_3 o a cualquier otra fase muy rica en rutenio. Además, se observa en estas curvas de susceptibilidad magnética de ZFC un máximo, cuya temperatura disminuye desde 98 a 81 K a medida que aumenta el contenido en rutenio (tabla 5.7). Una variación similar se presenta para la intensidad del máximo, que va disminuyendo desde 0,5 uem a 0,007 uem con el aumento del contenido en rutenio y disminución del contenido en cobalto.

Un comportamiento similar ha sido observado y descrito en el capítulo 4 para el sistema $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{5-\delta}$, donde la temperatura del máximo de susceptibilidad ZFC varía unos 20 K con el aumento del contenido en cobalto, además los máximos son mucho más agudos en el sistema Ba-In-Co. Una diferencia importante entre el sistema rutenio/cobalto de este capítulo y el sistema indio/cobalto del capítulo anterior en lo que respecta a la temperatura de irreversibilidad o de divergencia entre las curvas de ZFC y FC, es que en el segundo la irreversibilidad comienza en torno a la posición del máximo, mientras que para las muestras estudiadas en este capítulo la irreversibilidad comienza a temperaturas mucho mayores que la del propio máximo. Un comportamiento tal como este último también se ha observado para el compuesto $\text{CaRu}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ [21].

Se han llevado a cabo medidas de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura a distintos campos magnéticos aplicados, observándose un ligero desplazamiento del máximo de susceptibilidad hacia temperaturas más bajas, a la vez que una ligera disminución de la intensidad del máximo, a medida que aumenta el campo magnético (ver figuras 5.18 y 5.19). Este desplazamiento en temperatura e intensidad es mucho menor que en el caso del sistema $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{5-\delta}$, en el que el máximo llega a desaparecer con un campo magnético de 50 T.

La divergencia entre las curvas de susceptibilidad magnética en ZFC y FC se puede atribuir bien a una componente ferromagnética, bien a un comportamiento de vidrio de spin. Por otra parte, dada la complejidad de las curvas de susceptibilidad y que no aparece un claro comportamiento de vidrio de spin en estos sistemas como sucedía con

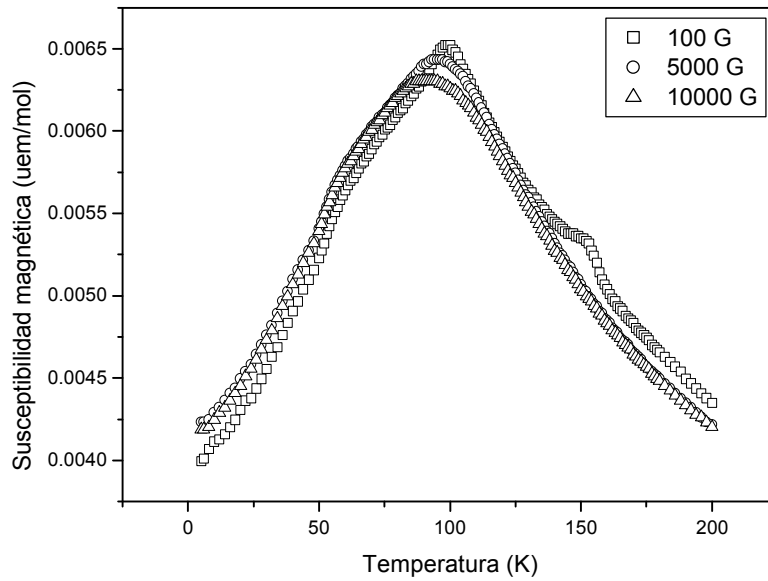


Fig. 5.18.- Variación del máximo de susceptibilidad magnética con el campo magnético aplicado para el $\text{Sr}_2\text{Ru}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_6$

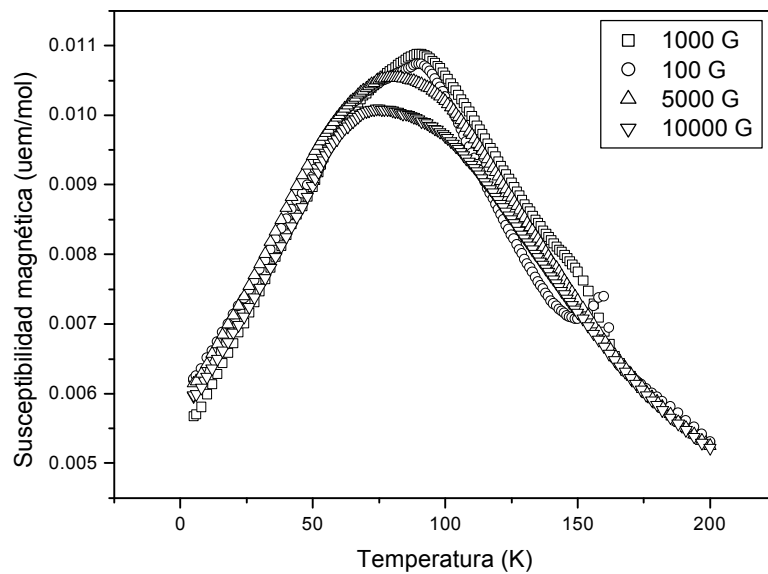


Fig. 5.19.- Variación del máximo de susceptibilidad magnética con el campo magnético aplicado para el $\text{Sr}_2\text{RuCoO}_6$

el sistema $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{5-\delta}$, hemos optado por realizar medidas de difracción de neutrones para detectar si hay ordenamiento de largo alcance.

Difractogramas de neutrones:

Se hicieron medidas de difracción de neutrones de todas las muestras pertenecientes a esta solución sólida entre los 2 K y la temperatura ambiente, observándose en todas ellas la aparición de un pequeño pico en los difractogramas realizados a temperaturas inferiores a los 280 K aproximadamente, excepto en la fase $\text{Sr}_2\text{Ru}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_6$, donde este pico aparece aproximadamente por debajo de los 250 K y a un ángulo de $\sim 29^\circ(2\theta)$. El pico va creciendo hasta que la temperatura desciende hasta aproximadamente 230 K, por debajo de la cual su intensidad se mantiene constante. Hemos intentado establecer alguna relación entre la temperatura de aparición de este pico y la que corresponde a la separación de las curvas de susceptibilidad magnética. Las figuras 5.20, 5.21 y 5.22 son ejemplos de los difractogramas de difracción de neutrones obtenidos, y corresponden, respectivamente, a las muestras $\text{Sr}_2\text{Ru}_{0.67}\text{Co}_{1.33}\text{O}_6$, $\text{Sr}_2\text{RuCoO}_6$ y $\text{Sr}_2\text{Ru}_{1.33}\text{Co}_{0.67}\text{O}_6$. Con una flecha hemos señalado el pico comentado.

Esta débil reflexión no se indexa con las celdas de la perovskita cúbica, ni tetragonal, ni ortorrómbica, en principio, y no parece que sea debido a una impureza. Para comparar las reflexiones a bajo ángulo, tuvimos que generar un difractograma experimental con la celda cúbica duplicada en las tres direcciones, observándose con la nueva celda dos reflexiones: la $[1, 0, 0]$ y la $[1, 1, 0]$, entre las que estaba la magnética. Propusimos varios vectores de propagación y el que más se aproximó fue con $\mathbf{k} = [0, 14; 0, 14; 0]$. Como este vector \mathbf{k} no es compatible con una celda aparentemente conmensurable, decidimos buscar vectores de propagación a partir de una celda tetragonal u ortorrómbica.

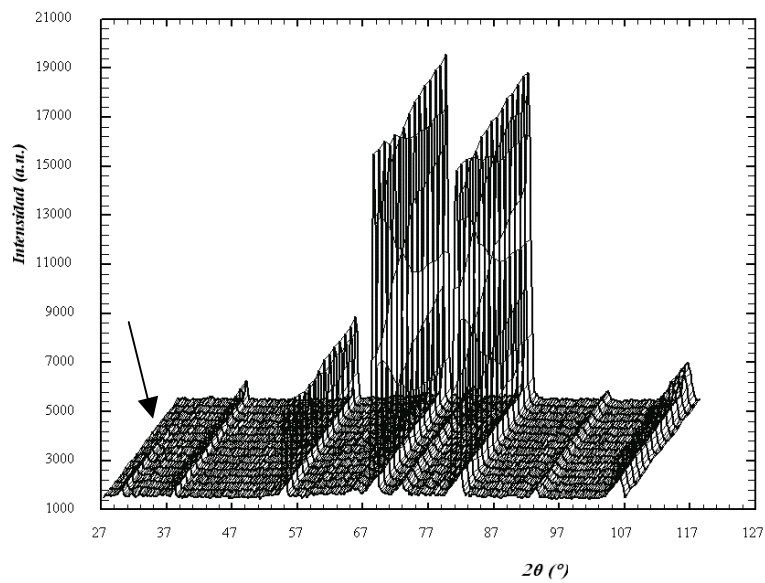


Fig. 5.20.- Difractogramas de difracción de neutrones correspondientes a la muestra $\text{Sr}_2\text{Ru}_{0.67}\text{Co}_{1.33}\text{O}_6$

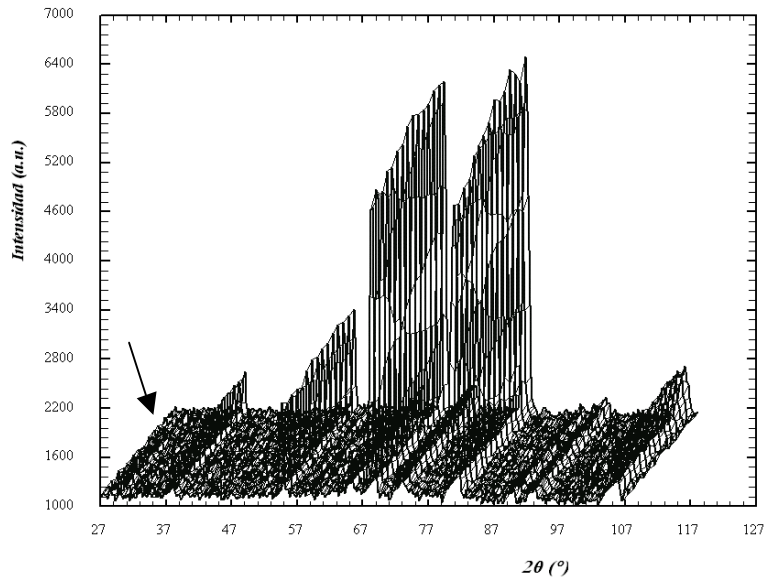


Fig. 5.21.- Difractogramas de difracción de neutrones correspondientes a la muestra $\text{Sr}_2\text{RuCoO}_6$

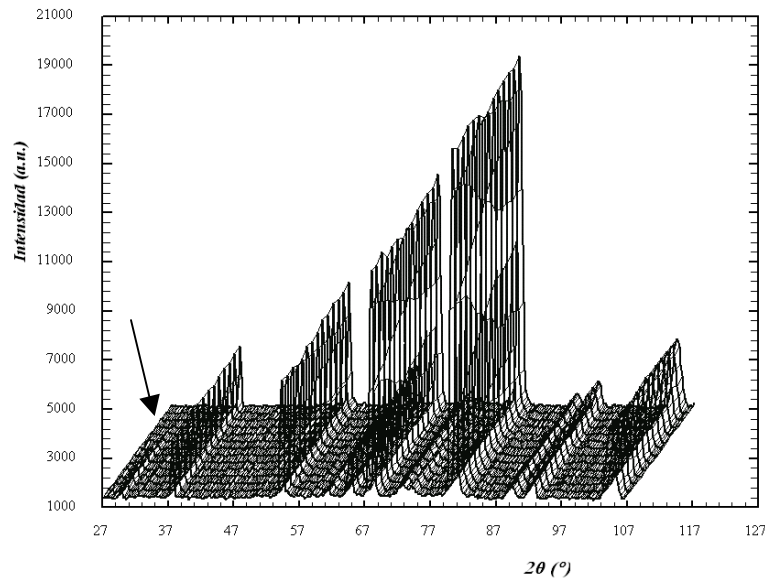


Fig. 5.22.- Difractogramas de difracción de neutrones correspondientes a la muestra $\text{Sr}_2\text{Ru}_{1.33}\text{Co}_{0.67}\text{O}_6$

La búsqueda de vectores de propagación se llevó a cabo siguiendo la estrategia siguiente: 1) Se buscó un vector de propagación compatible con todas las celdas (cúbica, tetragonal, ortorrómbica) existentes en todas las fases. 2) Se hizo un ajuste del perfil del difractograma a 2 K, ya que el difractograma es de mayor resolución. 3) Se observó que con el vector de propagación $\mathbf{k} = [1/2, 0, 0]$ se genera la reflexión magnética. 4) Se realizaron los *profile matching's* teniendo en cuenta el vector de propagación $\mathbf{k} = [1/2, 0, 0]$, de donde se deduce que el ajuste del pico mejora a medida que aumenta el contenido en cobalto (la red se hace más cúbica), y se aleja hacia valores de \mathbf{k} menores a medida que disminuye el contenido en cobalto. Esto significa que aparece una celda magnética con el parámetro a doblado, lo que implicaría un ordenamiento antiferromagnético, al menos en esta dirección.

De todas formas, no quisimos descartar la posibilidad de una impureza de monóxido de cobalto, que sabemos que se ordena antiferromagnéticamente a 290 K con un vector de propagación $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Esto implica que para una celda de $a = 4,2 \text{ \AA}$, aparece un pico de Bragg magnético muy cercano a la posición del pico observado en nuestros difractogramas. Pero no se detecta CoO sistemáticamente en los difractogramas de rayos X de estas mismas fases; además, parece extraño que se tenga la misma cantidad de impureza en todas las fases, pues el tamaño del pico es de intensidad y posición equivalentes en todas las fases. Por otra parte en los difractogramas no se observan siempre los picos de la componente nuclear de CoO correspondientes. Haciendo una simulación de la fase nuclear y magnética de CoO se encuentra que hay un pico nuclear tan intenso como el magnético en la región de bajos ángulos. Sin embargo, este pico nuclear que debería aparecer conjuntamente con el pico magnético por debajo de la temperatura de transición, no siempre se observa experimentalmente para todas las fases, mientras que el pico magnético sí.

A continuación discutiremos cuáles son las interacciones magnéticas que explican el comportamiento de la susceptibilidad magnética para compuestos ricos en rutenio, en cobalto o fases de composición intermedia. A partir de un análisis cualitativo de las correlaciones magnetoestructurales propondremos un posible modelo de fase magnética compatible con todas las fases nucleares.

5.3.2.2.- *Discusión sobre las interacciones y orden magnético*

A partir de los refinamientos de Rietveld de las estructuras de los materiales estudiados en este capítulo hemos deducido que los átomos de rutenio y cobalto se encuentran distribuidos aleatoriamente en las mismas posiciones cristalográficas, es decir, no hemos encontrado ordenamiento de los átomos de rutenio y cobalto en las posiciones *B* de la perovskita. Pero no está claro si tenemos un sistema Ru(IV)/Co(IV) o Ru(V)/Co(III), o ambos.

De razonamientos puramente químicos podemos decir que el Co(IV) no es muy realista, especialmente de las condiciones de preparación en aire. Por lo que debemos tener Co(III), de acuerdo con la literatura de sistemas similares, tales como $\text{Sr}_2\text{RuCoO}_6$ [1], $\text{Sr}_2\text{CoSbO}_{6-\delta}$ [22]; $\text{Sr}_2\text{InCoO}_6$ [23]; $\text{Sr}_2\text{ScCoO}_6$ [24]. El Co(III), que tiene una configuración electrónica de $[\text{Ar}]3d^6$, dependiendo de la fuerza del campo cristalino puede presentar un estado fundamental de spin bajo (LS), spin alto (HS) e incluso spin intermedio (IS) (ver capítulo 3). El estado de spin alto ($t_{2g}^4 e_g^2$, $S=2$) se alcanza en campos del ligando octaédricos débiles y tiene un término ${}^5T_{2g}$ (5D) que da lugar a una importante contribución orbital al momento magnético; considerando el momento magnético de spin solo se obtiene $\mathbf{m}_f = 4,90$ M.B. El estado de spin bajo ($t_{2g}^6 e_g^0$, $S=0$) ocurre en campos del ligando fuertes y tiene un término ${}^1A_{1g}$ (1I), que da lugar a un momento magnético diamagnético, $\mathbf{m}_f = 0$ M.B. Además, el estado de spin intermedio ($t_{2g}^5 e_g^1$, $S=1$), tiene un término fundamental ${}^3T_{1g}$ (3H), que es un estado excitado bajo cercano al punto de cruce de spin (spin crossover). El momento magnético del Co(III) en el estado de spin intermedio es $\mathbf{m}_f = 2,83$ M.B. Por otra parte, tenemos los iones Ru(V), que en configuración electrónica d^3 , (t_{2g}^3 , $S=3/2$), tienen un término fundamental ${}^4A_{2g}$ (4F). El momento magnético solo de spin del rutenio(V) es $\mathbf{m}_f = 3,87$ M.B. A fin de poder comparar estos momentos magnéticos con los experimentales y dado que en todos los sistemas estudiados en este capítulo hay simultáneamente rutenio y cobalto, hemos aplicado, para un compuesto de fórmula general $\text{Sr}_2\text{Ru}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_6$, las siguientes relaciones:

$$\mathbf{m}_{ef}(HS) = \frac{(3,87)*(2-x) + (4,899)*(x)}{2}; \text{ y } \mathbf{m}_{ef}(IS) = \frac{(3,87)*(2-x) + (2,828)*(x)}{2}$$

En las dos últimas columnas de la tabla 5.7 se recogen los valores de \mathbf{m}_{ef} para Ru(V) y Co(III) en spin alto y spin intermedio.

Para los compuestos de menor contenido en rutenio se obtienen valores experimentales ligeramente superiores a los correspondientes a \mathbf{m}_{ef} (IS) (ver tabla 5.7); este aumento se puede atribuir bien a una contribución parcial del momento angular orbital, que en este caso no se cancele (quenched orbital moment), bien a que también existe Co en estado HS. Como en la solución sólida del capítulo anterior parece que el estado diamagnético LS no contribuye a la susceptibilidad magnética, al menos hasta por encima de 2 K.

Para los compuestos con alto contenido en rutenio se observa una inversión con respecto a aquellos con menor contenido, en el sentido de que los valores experimentales de los momentos magnéticos son mucho mayores que los esperados considerando el Co(III) en un estado de spin intermedio, e incluso en un estado de spin alto menos verosímil (ver tabla 5.7). En este caso cabe la posibilidad de tener Ru(IV) en estado HS.

Tal como hemos avanzado en el capítulo 3, en materiales amorfos (o no cristalinos), la estructura electrónica no puede ser descrita en términos de estructura de banda (E versus k). En estos materiales los estados electrónicos están localizados. Anderson (1958) mostró cómo la localización aparece como consecuencia de desorden debido a cambios en la composición, la temperatura o alguna otra variable. Como consecuencia, a medida que introducimos cobalto en el SrRuO_3 y rutenio en el SrCoO_3 perdemos enseguida el carácter metálico de ambas fases extremas, ya que, en ambos casos, estas bandas son muy estrechas (bad metal), y con la incorporación de la más mínima impureza dejan de ser ferroeléctricos itinerantes [27].

Hemos tenido en cuenta, observando los valores obtenidos de los momentos magnéticos efectivos y los radios iónicos, las posibles interacciones que tienen lugar entre los distintos elementos que constituyen los sitios *B* de la estructura, considerando los diferentes estados de oxidación posibles en dicha estructura. Algunas de estas interacciones no han sido tenidas en cuenta por darse el caso de que el contenido en alguno de los elementos es muy bajo. Así, pues, hemos considerado las diferentes interacciones entre estos elementos teniendo en cuenta *compuestos más ricos en rutenio*, *más ricos en cobalto*, y *compuestos de composición intermedia*. De la tabla XII del libro *Magnetism and the Chemical Bond*, de Goodenough sobre el signo de la interacción y fuerza relativa de integrales de transferencia para supercanje catión-anión-catión de 180° entre los cationes de sitios octaédricos [28], hemos deducido el tipo de comportamiento magnético que tiene lugar en esas interacciones.

Compuestos ricos en rutenio

En el caso de los compuestos ricos en cobalto del capítulo 4, veíamos que la sustitución por indio puede inducir estados de alto spin que coexisten con los de spin intermedio. De igual manera se puede explicar la presencia del estado de alto spin de cobalto por la introducción de rutenio. Esta conversión de niveles de spin se debe a la fuerte covalencia de los Ru $4d$, que es mayor que la de los Co $3d$. El contenido en rutenio ensancha los niveles de energía t_{2g} y e_g y consecuentemente se estrecha el *gap* y es más fácil la transferencia de electrones de t_{2g} a e_g , dando lugar a Co^{3+} (HS). Para explicar la posible existencia del estado Ru^{4+} (HS), podríamos hacer la descripción al revés que en el caso anterior, es decir, el ensanchamiento de los niveles t_{2g}^4 y e_g^0 , por la introducción de dopantes de Co^{3+} que permitan estados t_{2g}^3 y e_g^1 .

En la figura 5.11 se observa que en compuestos ricos en rutenio deben coexistir Ru^{4+} con Ru^{5+} , que garantizarían la valencia 4 del sitio *B*, que a su vez garantiza la compensación de cargas. Además, si sólo introducimos Co^{3+} (HS) y Ru^{5+} (HS) no se explica el valor del momento efectivo experimental de los compuestos más ricos en rutenio (tabla 5.7). Debemos, pues, considerar la posibilidad de tener Ru^{4+} (HS).

Precisamente este comportamiento se observa también en otros compuestos con rutenio, como por ejemplo, el $\text{La}_2\text{NiRuO}_6$ [7], en el que existe una diferencia de 0,45 M.B. entre el momento magnético efectivo y el calculado considerando Ru^{4+} (LS). Los autores de esta fase proponen la existencia de Ru^{4+} (HS). Esta diferencia también se observa para el $\text{CaRu}_{0.94}\text{Ti}_{0.06}\text{O}_3$ [29], en el que el momento efectivo es de 3,2 M.B. y el calculado es de 2,8 M.B., siendo por tanto la diferencia de 0,4 M.B. Nosotros tenemos en nuestro caso una diferencia de 0,37 M.B. para el $\text{Sr}_2\text{Ru}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_6$.

Teniendo en cuenta la cantidad de rutenio (mayor que la de cobalto) y los momentos magnéticos efectivos obtenidos, se tienen en consideración las siguientes interacciones:

- Ru^{4+} (HS) – Ru^{5+} : comportamiento ferromagnético débil
- Ru^{5+} – Ru^{5+} : comportamiento antiferromagnético débil
- Ru^{5+} - Co^{3+} (HS) : comportamiento ferromagnético moderado

Encontramos comportamientos similares en sistemas como el $\text{CaRu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ [29]. Con $x \geq 2,5$ se observan temperaturas de irreversibilidad (T_{irr}) aproximadamente iguales a 250 K y apareciendo de igual manera un máximo entre los 80 y los 90 K, con unas curvas de susceptibilidad magnética FC y ZFC muy parecidas a las de nuestros compuestos. La temperatura de Weiss q varía de valores negativos a positivos, a medida que aumenta el contenido en hierro. Así, por ejemplo, el $\text{CaRu}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_3$ tiene un valor de $T_{\text{irr}} = 24\text{K}$. Sin embargo, nosotros, con mayores contenidos en cobalto, alcanzamos valores mayores de q . Esto se debe a que tenemos más interacciones Ru-Co que en el caso de Ru-Fe. La sustitución de Ru^{4+} por Fe^{3+} da lugar a interacciones de supercanje Fe^{3+} - $\text{Ru}^{4+}/\text{Ru}^{5+}$ ferromagnéticas. Nótese que en este compuesto partimos de una situación diferente, en el que las interacciones entre los Ru^{4+} (LS) es antiferromagnética. En nuestro caso partimos de un comportamiento ferromagnético itinerante, aún así, como dijimos, desde que añadimos una pequeña cantidad de cobalto se pierde el carácter metálico y las

interacciones Ru - Ru son antiferromagnéticas o ferromagnéticas débiles. En este compuesto se observa una clara irreversibilidad de las curvas por encima de la temperatura del máximo, lo cual demuestra que tras añadir pequeñas cantidades de hierro, el compuesto pierde su comportamiento ferromagnético para convertirse en un material ferromagnético inhomogéneo (se constituyen clusters ferromagnéticos).

Otro ejemplo de temperaturas irreversibles independientes de la temperatura del máximo de la curva ZFC es el caso del $\text{SrRu}_{1-x}\text{Pb}_x\text{O}_3$ y $\text{SrTi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$. [30, 31]. En esta serie encontramos temperaturas T_{irr} entre 190 y 210 K, donde los máximos de las curvas de ZFC están en torno a 50 K. Sin embargo, ahora las interacciones de supercanje son de diferente origen, pues tenemos Ru^{4+} (LS) - Ru^{4+} (LS), de tal manera que la introducción de Pb y Ti hace que prevalezcan las interacciones Ru - Ru antiferromagnéticas. Aunque aparezca una temperatura de irreversibilidad superior a los 150 K de la temperatura de transición magnética de la fase pura SrRuO_3 , ello no garantiza que se haya conseguido un ordenamiento ferromagnético a más alta temperatura, sino que se hayan formado clusters ferromagnéticos frustrados por las interacciones antiferromagnéticas Ru - Ru, debido a inhomogeneidades.

Otro ejemplo de compuesto inhomogéneo es el $\text{CaMn}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ [32]. De la difracción de neutrones no se observa un ordenamiento a largo alcance para las fases mayoritarias de rutenio, pero evidencian una separación de fases a baja temperatura.

A partir de lo anterior podemos plantear el siguiente escenario:

La sustitución de Ru^{4+} por Co^{3+} produce frustración de la carga en el sistema e induce la oxidación parcial, de manera que aparecen estados de valencia de Ru^{5+} ($4d^3$) con spin $S=3/2$. Este mecanismo de compensación de carga permite el aumento del momento magnético efectivo del rutenio, incluso la aparición de Ru^{4+} (HS). Las interacciones de supercanje más probables deberían predecir un comportamiento ferromagnético con $q > 0$ que decrece al aumentar el contenido en cobalto. Para bajas concentraciones de cobalto, se forman clusters ferromagnéticos fundamentalmente por

interacciones $\text{Ru}^{5+} - \text{Co}^{3+}$. Pero estos clusters interaccionan antiferromagnéticamente al bajar la temperatura debido a interacciones $\text{Ru}^{5+} - \text{Ru}^{5+}$ (Ru^{4+} (HS)). Esto significa que es difícil predecir un ordenamiento ferromagnético de largo alcance. Hemos de considerar que en nuestras fases ricas en rutenio, aún teniendo en cuenta que la cantidad de cobalto no es muy grande, las interacciones entre este elemento y el rutenio tienen una componente ferromagnética importante con respecto al antiferromagnetismo presentado por las interacciones entre los rutenios.

Compuestos ricos en cobalto

Como ya se comentó en el apartado anterior, para los compuestos ricos en rutenio, al introducir algo de cobalto, pueden inducirse estados de alto spin de cobalto. Así, pues, aunque el contenido esta vez en cobalto es mayor que en rutenio, el cobalto de spin alto (HS) sigue coexistiendo con los de estado intermedio (IS).

Podemos decir que aunque los momentos magnéticos para bajo contenido en rutenio son factibles, la existencia del estado de espín intermedio (IS), si bien es cierto decimos que funciona con la solución sólida $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_5$, en el presente caso tendríamos demasiadas interacciones ferromagnéticas que no están de acuerdo con el comportamiento magnético de los compuestos ricos en cobalto. En este caso coexisten bajo spin y alto spin, teniéndose fuertes interacciones antiferromagnéticas Co^{3+} (HS) – Co^{3+} (HS).

Teniendo en cuenta la cantidad de cobalto (mayor que la de rutenio) y los momentos magnéticos efectivos obtenidos, se tienen en consideración las siguientes interacciones:

Co^{3+} (HS/IS) – Co^{3+} (IS):	comportamiento ferromagnético débil
Co^{3+} (HS) - Co^{3+} (HS) :	comportamiento antiferromagnético fuerte
Co^{3+} (HS/IS) – Ru^{5+} :	comportamiento ferromagnético moderado

Debemos hacer notar que la perovskita $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ presenta ferromagnetismo itinerante. A medida que se añade rutenio se va perdiendo ese ferromagnetismo itinerante debido a la transición de Anderson (se pierde metalicidad) y entran en juego las interacciones $\text{Ru}^{5+} - \text{Co}^{3+}$ y $\text{Co}^{3+} - \text{Co}^{3+}$. En definitiva, se da la competición entre los dos tipos de comportamientos magnéticos que presentan estas interacciones. No obstante, en la fase $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ se tiene que la configuración electrónica de los iones Co^{4+} de este compuesto es de bajo spin. Incluso al ser mayor la deficiencia en oxígeno, aparecen más iones Co^{3+} de los que se necesita para la compensación de cargas, por lo que en definitiva el hecho de que exista Co^{4+} es prácticamente despreciable. Aunque por los valores de m_f no parece que existan grandes cantidades de Co^{3+} (HS) al coexistir con Co^{3+} (IS), la existencia de Co^{4+} (LS) y Co^{3+} (LS) permitiría mayores cantidades de Co^{3+} (HS), pues el momento efectivo de la configuración d^5 (LS) del Co^{4+} es $m_f = 0,5$ M.B. y la configuración d^6 (LS) del Co^{3+} da lugar a $m_f = 0$ M.B. Aunque esta última opción no la vemos muy factible.

Por otro lado, en nuestra solución sólida se da que el valor de la temperatura de Weiss q varía al aumentar el contenido en rutenio, pasando de valores negativos a positivos, dado que cada vez es mayor el número de interacciones Co^{3+} (HS) – Co^{3+} (HS).

El sistema $\text{CaMn}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ ha sido estudiado por otros autores [33] para pequeñas sustituciones de rutenio. La divergencia entre las curvas FC y ZFC son indicativas de una estructura magnética compleja. Con pocas cantidades de rutenio se induce ferromagnetismo en la matriz antiferromagnética $\text{Mn}^{4+} - \text{O} - \text{Mn}^{4+}$, lo que experimentalmente se puede ver observando cómo se incrementa el valor de q (de negativo a positivo), como ocurre con nuestros compuestos. Por encima de la temperatura de transición, las curvas de susceptibilidad se ajustan bien a la ley de Curie-Weiss, al igual que nuestra solución sólida. Para el $\text{CaMn}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$, como ya hemos indicado, la temperatura de Weiss q varía desde valores negativos a positivos al añadir más rutenio, lo que quiere decir que las interacciones magnéticas cambian de antiferromagnéticas a ferromagnéticas. Este paso antiferro \rightarrow ferro viene explicado por la interacción $(\text{Ru}^{5+} e_g^0 -$

$\text{O}-\text{Mn}^{3+}e_g^1$), y se sabe por los estudios realizados que el CaMnO_3 es antiferromagnético. Lo mismo ocurre con nuestra solución sólida, y justifica también el hecho de que prevalezca el comportamiento ferromagnético, que también viene explicado como resultado de que a medida que se añade rutenio las interacciones $\text{Ru}^{5+} - \text{Co}^{3+}$ son más importantes.

Para justificar las temperaturas de Weiss negativas en nuestra solución sólida con la mayor presencia de cobalto podemos citar el caso de la serie $L_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_6$ ($L=\text{Eu}, \text{Sm}, \dots$) [34]. También partimos de un comportamiento metálico, pero aquí la coexistencia Co^{3+} y Co^{4+} es más probable que en nuestro caso considerando que este compuesto carece prácticamente de vacantes de oxígeno, así se mantiene el comportamiento ferromagnético con baja sustitución de rutenio; pero al ir aumentando el porcentaje de rutenio (todavía poco contenido, $x = 0,2$), las interacciones fuertes antiferromagnéticas se hacen más patentes. La interacción $\text{Co}^{3+} - \text{Co}^{3+}$ es compatible con Ru^{5+} , más probable que Ru^{4+} , obteniéndose valores de $q = -95$ K para $x = 0,2$. Al introducir rutenio crece el contenido en Co^{3+} y Co^{4+} porque pueden coexistir también el Ru^{5+} y Ru^{4+} , debido a la introducción del lantánido (valencia 3+).

Como en el caso de compuestos con mayor contenido en rutenio, por debajo de la temperatura de irreversibilidad el comportamiento magnético es complejo y parece ser de nuevo debido a que se trata de un sistema muy inhomogéneo. Ahora el máximo que aparece por debajo de la temperatura de irreversibilidad a temperatura más alta que los compuestos ricos en rutenio se debe al ordenamiento antiferromagnético de los Co^{3+} , porque la interacción es más fuerte que la interacción ferromagnética $\text{Ru}^{5+} - \text{Co}^{3+}$ que aparece a más baja temperatura y que impide el crecimiento de los clústers antiferromagnéticos sin conseguirse un ordenamiento a largo alcance.

Compuestos intermedios

En este tipo de fases, Sr_2MRuO_6 , cuando el elemento M es magnético (especialmente metal de transición), se tienen propiedades magnéticas inusuales, siendo la distribución de M y Ru^{5+} sobre los sitios de coordinación 6 más aleatoria que ordenada.

El $\text{Sr}_2\text{MnRuO}_6$ es ferrimagnético, y la estructura no parece estar bien descrita, aunque parece ser que se trata de una estructura $Fm\bar{3}m$, con lo cual se puede ordenar, además las curvas de susceptibilidad muestran el típico comportamiento ferrimagnético con una temperatura próxima a 150 K [35]. Estos autores sugieren que la interacción de supercanje $\text{Mn}^{4+} - \text{Ru}^{4+}$ es la fuente de este acoplamiento ferromagnético. Nosotros hemos comprobado que incluso la interacción $\text{Ru}^{5+} - \text{Mn}^{3+}$ es también antiferromagnética débil, por tanto puede contribuir al ferrimagnetismo. En nuestro caso, la interacción $\text{Ru}^{5+} - \text{Co}^{3+}$ (HS) es ferromagnética y, además, los átomos de cobalto y rutenio no se ordenan. En el caso de tener estructuras ordenadas tendremos compuestos ferrimagnéticos cuando las interacciones M y Ru sean predominantemente antiferromagnéticos. En el caso de que las interacciones sean ferromagnéticas, la magnitud de la interacción dependerá del tipo de metal de transición que intervenga. En los compuestos desordenados es más difícil predecir el comportamiento como veremos a continuación.

Para el $\text{La}_2\text{NiRuO}_6$ [7] se han propuesto dos estructuras: ortorrómbica y monoclinica, siendo esta última interesante por permitir el ordenamiento de los cationes B (Ni y Ru). Sin embargo, aparece una temperatura de irreversibilidad $T_{irr} = 200$ K y un máximo en la curva ZFC próximo a 25 K. Dado que $q = -90$ K, se prevé interacciones antiferromagnéticas, los autores describen el comportamiento magnético como antiferromagnético o como vidrio de spin. El vidrio de spin proviene de la competición entre las interacciones ferromagnéticas $\text{Ni}^{2+} (3d^8, t_{2g}^6 e_g^2) - \text{Ru}^{4+} (\text{LS}) (t_{2g}^4 e_g^0)$ y la antiferromagnética $\text{Ru}^{4+} (\text{HS}) (t_{2g}^3 e_g^1) - \text{Ni}^{2+}$. La posibilidad de existir dos fases y la aparición de T_{irr} nos hace pensar en la existencia de mezcla de fases como en nuestro caso.

Otro de los compuestos afines estudiados es el $\text{Sr}_2\text{FeRuO}_6$ [8], que, a pesar de tener una alta concentración de cationes magnéticos en una estructura cristalina no frustrada, no pasa a un estado magnéticamente ordenado, sino muestra una transición de vidrio de spin. El $\text{Sr}_2\text{FeRuO}_6$ tiene estructura $I2/c$, con $T_g \approx 50$ K y $q = -100$ K. En nuestro caso, $q \approx -70$ K. Se hicieron medidas de difracción de neutrones y no se observan picos magnéticos. El comportamiento de vidrio de spin sería debido en este caso a la existencia de supercanje ferromagnético $4d^3$: Ru^{5+} y $3d^5$: Fe^{3+} , pero las interacciones entre pares $\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{3+}$ y $\text{Ru}^{5+} - \text{Ru}^{5+}$ dan lugar a interacciones antiferromagnéticas. Este comportamiento lo evidenciamos en nuestra perovskita $\text{Sr}_2\text{RuCoO}_6$. Las interacciones entre Fe^{3+} son fuertes (como las de Co^{3+}). Aunque las temperaturas de irreversibilidad son semejantes, este compuesto presenta un máximo a 50 K, sin embargo, en nuestro compuesto intermedio está a 91 K. Esto puede ser debido a que las interacciones $\text{Co}^{3+} - \text{Co}^{3+}$ son más fuertes que las interacciones $\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{3+}$ por la diferencia en las configuraciones electrónicas d^6 y d^5 , respectivamente.

En definitiva, teniendo en cuenta que ahora tenemos cantidades iguales de rutenio y de cobalto, y considerando los momentos magnéticos efectivos obtenidos, se tienen en consideración las siguientes interacciones:

$\text{Ru}^{5+} - \text{Ru}^{5+}$:	comportamiento antiferromagnético débil
$\text{Ru}^{5+} - \text{Co}^{3+}$ (HS) :	comportamiento ferromagnético moderado
Co^{3+} (HS) - Co^{3+} (HS) :	comportamiento antiferromagnético fuerte

Podríamos tener el siguiente escenario: al disminuir la temperatura van creciendo los pares de interacciones $\text{Co}^{3+} - \text{Co}^{3+}$, las más fuertes, pero, al seguir bajando la temperatura también se van ordenando los restantes pares, $\text{Ru}^{5+} - \text{Ru}^{5+}$. Pero también las interacciones ferromagnéticas σ son importantes, especialmente cuando tenemos enlaces, $\text{Ru} - \text{Co} - \text{Ru}$, a 180° , algo que nos consta al resolver las estructuras. El nacimiento de clusters antiferromagnéticos será contrarrestado por esta interacción, así que por debajo

del máximo a 91 K se forma un clúster infinito con todos los espines estáticos y con un ordenamiento topológicamente no frustrado combinando ambas interacciones.

Kim y Battle [1] describieron el comportamiento del $\text{Sr}_2\text{RuCoO}_6$ y SrLaRuCoO_6 y como muy complejo, observándose efectos de histéresis a temperaturas relativamente más altas que en otros compuestos análogos de bario. Ambos compuestos presentan estructuras cristalina $I2/c$ y $P2_1/n$ con los cationes de rutenio y cobalto ordenados. El primer compuesto presenta histéresis térmica alrededor de 200 K y un máximo alrededor de 90 K y, del ajuste de la susceptibilidad a la ley de Curie-Weiss se obtienen valores de $q = 70$ K y $m_f = 2,99$ M.B., observándose que son valores muy parecidos a los nuestros. El otro compuesto presenta un pequeño pico en 150 K y a partir de esta temperatura divergen las curvas FC y ZFC y aparece un máximo alrededor de 80 K. En el ajuste a la ley de Curie-Weiss se obtiene $q = -22$ K y $m_f = 3,67$ M.B. Aunque los autores no lo consideran, el aumento del momento efectivo del segundo compuesto puede ser debido a la presencia de Ru^{4+} de alto spin para compensar las cargas del Ru^{5+} y Co^{3+} por la presencia del lantano. Entonces las interacciones antiferromagnéticas $\text{Co}^{3+}(\text{HS})-\text{Co}^{3+}(\text{HS})$ disminuirían, lo que afecta a la temperatura q , que es menor que en nuestro caso. La complejidad del comportamiento del compuesto con lantano puede ser debida a la presencia de un mayor número de interacciones magnéticas que en el $\text{Sr}_2\text{RuCoO}_6$, y debido a la competición de interacciones, aunque el rutenio y el cobalto se ordenan no presentan ordenamiento a largo alcance (aunque no se han hecho medidas de difracción de neutrones para comprobarlo).

5.4.- CORRELACIONES MAGNETOESTRUCTURALES. RECAPITULACIÓN FINAL

El primer resultado importante en esta serie de compuestos es que para cada composición de partida encontramos de dos a tres fases de composición variada cuya composición mayoritaria se acerca a la de partida. En esta situación es muy difícil cualquier estudio posterior. Sin embargo, encontramos que todas las fases tenían estructura perovskita más o menos distorsionada y que las distorsiones eran mayoritariamente debidas a giros de los octaedros y distorsiones octaédricas por vacantes de oxígenos. Al no haber demasiadas diferencias estructurales entre las doce fases en juego y, comprobando que los ángulos de enlace de las interacciones más importantes O–B–O no se alejan de los 180° , motivo que avanzábamos en la interacción de las propiedades magnéticas, pudimos hacer buenas correlaciones entre longitudes de enlace y concentración. Incluso haciendo cálculos en el contexto del bond valence, pudimos proponer los estados de oxidación más probables, en concordancia con los valores de momentos magnéticos efectivos. Así, al hacer la discusión sobre el comportamiento de la susceptibilidad magnética no tuvimos en cuenta esta mezcla de fases. Aparece aquí una importante conclusión más bien magneto-microestructural. A medida que tenemos compuestos de composición inicial más intermedia, existen más fases. También, se ven perfiles de difracción más anchos asociados a este desorden. Precisamente la temperatura de irreversibilidad está relacionada con este efecto, $T_{irr} = 200$ K para $x = 1$ y va disminuyendo con muestras más homogéneas. Hemos estado relacionando esta temperatura de divergencia entre las curvas ZFC y FC con la existencia de fases, fenómeno también observando en la bibliografía. Sin embargo, en la bibliografía no se menciona específicamente que pueda tratarse de una mezcla de fases, se habla de inhomogeneidades sin profundizar más. Nosotros creemos que muchos de esos trabajos deberían revisarse teniendo en cuenta la posible existencia de mezcla de fases.

Por último, aunque básicamente consideramos difícil un ordenamiento a largo alcance, no queremos descartar esta posibilidad, intentando interpretar, sobre la base de

un modelo magnético, la aparición del pico magnético en los difractogramas de neutrones.

Haremos una interpretación con la estructura perovskita considerando lo que le ocurre al $\text{Ba}_2\text{ZnRuO}_6$ [8] y considerando las diferencias entre el Zn^{2+} diamagnético y el Co^{3+} (HS). En el escenario que nos habíamos planteado era difícil que prevaleciera una interacción sobre las demás dirigiendo un ordenamiento a largo alcance al disminuir la temperatura. En el caso del compuesto citado, sólo son posibles interacciones antiferromagnéticas $\text{Ru}^{5+} - \text{Ru}^{5+}$, que se debilitan por la introducción del cinc. Dado que la sustitución de cinc es 1:1 (Zn:Ru), estamos por encima del límite de percolación de modo que podemos considerar un orden a corto alcance Zn – Ru que puede extenderse. Si se considera un ordenamiento Zn – Ru – Zn en la dirección de los ejes de los octaedros, en la dirección de las aristas, habrá más interacciones $\text{Ru}^{5+} - \text{Ru}^{5+}$, esto explicaría que aparezca un ordenamiento antiferromagnético con una red tipo *A*. Aunque esto se evidencia con difracción de neutrones, no está tan claro de las medidas de susceptibilidad magnética.

En nuestro caso podemos tener un efecto parecido y aparecería una interacción $\text{Co}^{3+} - \text{Co}^{3+}$ con más probabilidad en una de las direcciones $\sqrt{2}a_p$. A diferencia del compuesto anterior, no ocurre en las dos direcciones por igual, en la otra dirección $\sqrt{2}a_p$ serán más probables las interacciones Ru-Ru. Así, en una de las direcciones se dará el ordenamiento antiferromagnético entre los átomos de Co. En la otra dirección, con mayor cantidad de átomos de Ru, no está tan clara la interacción predominante. Esta interpretación es compatible con la aparición del pico magnético observado en los difractogramas de neutrones.

En la figura 5.23 hemos hecho una simulación partiendo de una celda cúbica ($a=5,54 \text{ \AA}$ y $c=7,8 \text{ \AA}$, con $c=2/\sqrt{2} a$) para la fase nuclear, con lo que algunos picos experimentales no se ajustan. Para la fase magnética hemos considerado una celda en la que *a* se duplica ($a=11,08 \text{ \AA}$, $b=5,54 \text{ \AA}$ y $c=7,8 \text{ \AA}$). Consideramos que el factor de forma

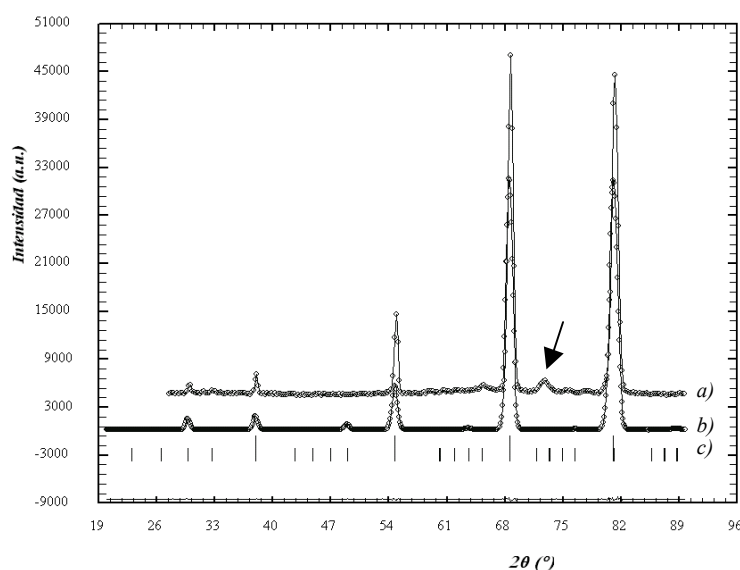


Fig. 5.23.- Comparativa entre difractogramas de difracción de neutrones, donde se muestra: *a)* difractograma experimental obtenido para la muestra $\text{Sr}_2\text{RuCoO}_6$, *b)* difractograma simulado, y *c)* posiciones de Bragg. La flecha indica la posición de un pico debido al portamuestras.

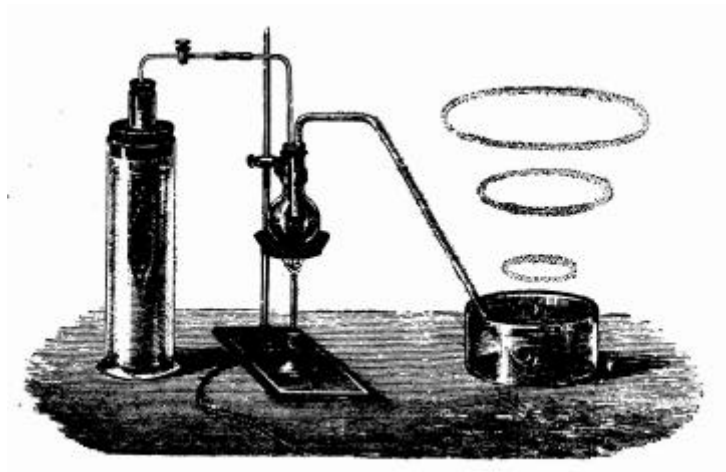
magnético del Ru^{5+} era el mismo que el del Co^{3+} , por tanto, no tuvimos en cuenta las discrepancias para altos ángulos ($\sin(\theta/\lambda) \gg 0,06$), por la incertidumbre del factor de forma. Impusimos un valor de 1,5 M.B. por átomo paramagnético, de acuerdo con valores encontrados previamente en otros óxidos que se ordena magnéticamente. En cuanto a la dirección de tales momentos, consideramos la dirección z , con cambio de sentido según una red tipo E (ver capítulo 3). También podríamos considerar una ligera componente ferromagnética en la dirección y , obteniéndose un ordenamiento de tipo *spin canting*. En la figura se distinguen las reflexiones correspondientes a la fase magnética (debajo) respecto de la fase nuclear (encima).

Es muy difícil confirmar con toda seguridad este modelo haciendo refinamientos por la presencia de mezcla de fases, además, como en el ejemplo considerado, las medidas magnéticas no respaldan totalmente esta hipótesis.

5.5.- REFERENCIAS

- [1] S. H. Kim, P. D. Battle, *J. Solid State Chem.*, **114**, 174-183 (1995)
- [2] P. D. Battle, C. W. Jones, F. Studer, *J. Solid State Chem.*, **90**, 302 (1991)
- [3] P. D. Battle, W. J. Macklin, *J. Solid State Chem.*, **52**, 138 (1984)
- [4] Y. Izumiyama, Y. Doi, M. Wakeshima, Y. Hinatsu, A. Nakamura, Y. Ishii, *J. Solid State Chem.*, **169**, 125 (2002)
- [5] P. D. Battle; C. W. Jones, *J. Solid State Chem.*, **78(1)**, 108-16 (1989)
- [6] Y. Doi, Y. Hinatsu, *J. Phys.: Condensed Matter.*, **11(25)**, 4813-4820 (1999)
- [7] P. D. Battle, T. C. Gibb, C. W. Jones, F. Studer, *J. Solid State Chem.*, **78**, 281 (1989)
- [8] S. H. Kim, P. D. Battle, *J. Magn. Magn. Mater.*, **123**, 273 (1993)
- [9] P. D. Battle, S. K. Bollen, A. V. Powell, *J. Solid State Chem.*, **99**, 267 (1992)
- [10] H. Taguchi, M. Shimada, M. Koizumi, *J. Solid State Chem.* **29**, 221 (1979)
- [11] Landolt-Borstein, Group III, vol.27F1 (part α), pp. 274 y siguientes, Springer Verlag (1996)
- [12] P. M. Raccah, J. B. Goodenough, *J. Appl. Phys.*, **39**, 1209 (1968)
- [13] H. Taguchi, M. Shimada, M. Koizumi, *Res. Bull.*, **15**, 165 (1980)
- [14] H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.*, **2**, 65 (1969)
- [15] J. Rodríguez-Carvajal, "Guide of Fullprof", Laboratoire Léon Brillouin, Saclay (1998)
- [16] *Ver por ejemplo:* K. I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Tekura, Y. Tokura, *Nature(London)*, **395**, 677 (1998); T. Muro, Y. Saitoh, C. Hwang; C. G. Olson, B. Park, B. I. Min, *Phys. Rev. B.*, **66(11)**, 113105 (2002); F.K. Patterson, C.W. Moeller, R.Ward, *Inorg. Chem.*, **2**, 196 (1963)
- [17] A. M. Glazer, *Acta Crystallogr.*, **B28**, 3384 (1972); A. M. Glazer, *Acta Crystallogr.*, **A31**, 3384-3392 (1975)
- [18] P. M. Woodward, *Acta Crystallogr.*, **B53**, 44-66 (1997); P. M. Woodward, *Acta Crystallogr.*, **B53**, 32-43 (1997)
- [19] M. M. Lufaso, P. M. Woodward, *Acta Crystallogr.*, **B57**, 725-738 (2001)

- [20] R. F. Bianchi, J. A. G. Carrio, S. L. Cuffini, Y. P. Mascarenhas, R. M. Faria, *Phys. Rev. B*, **62**, 10785 (2000)
- [21] I. M. Bradaric, I. Felner, M. Gospodinov, *Phys. Rev. B*, **65**, 024421 (2001)
- [22] V. Primo-Martín, M. Jansen, *J. Solid State Chem.*, **157**, 76 (2001)
- [23] A. D. Lozano Gorrín, P. Núñez, M. A. López de la Torre, J. Romero de Paz, R. Sáez-Puche, *J. Solid State Chem.*, **165**, 254-260 (2002)
- [24] I. Julián Ortega, R. Sáez Puche, J. Romero de Paz, J. L. Martínez, *J. Mater. Chem.*, **9**, 525 (1999)
- [25] F. E. Mabbs, D. J. Machin, “*Magnetism and Transition Metal Complexes*”, Chapman and Hall, London (1973)
- [26] R. L. Carlin, “*Magnetochemistry*”, Springer-Verlag, Berlín (1986)
- [27] L. Capogna, A. P. Mackenzie, R. S. Perry, S. A. Grigera, L. M. Galvin, P. Raychaudhuri, A. J. Schofield, *Phys. Rev. Lett.*, **88**, 076602-1 a 076602-4 (2002)
- [28] J. B. Goodenough, “*Magnetism and the Chemical Bond*”, Interscience Publishers, New York (1966)
- [29] I. Felner, U. Asaf, I. Nowik, *Phys. Rev. B*, **66**, 054418 (2002)
- [30] G. Cao, S. McCall, J. Bolivar, M. Shepard, F. Freibert, P. Henning, J. E. Crow, T. Yuen, *Phys. Rev. B*, **54**, 15144 (1996)
- [31] R. F. Bianchi, J. A. G. Carrio, S. L. Cuffini, Y. P. Mascarenhas, R. M. Faria, *Phys. Rev. B*, **62**, 10785 (2000)
- [32] A. Maignan, C. Martin, M. Hervieu, B. Raveau, *Solid State Communications*, **117**, 377-382 (2001)
- [33] L. Pi, S. Hebert, C. Martin, A. Maignan, B. Raveau, *Phys. Rev. B*, **67**, 024430 (2003)
- [34] K. Yoshii, H. Abe, *Phys. Rev. B*, **67**, 094408-1-8 (2003)
- [35] M. Fang, M. Kato, K. Yoshimura, K. Kosuge, *Journal of Alloys and Compounds*, **317-318**, 136-140 (2001)



Preparación de la fosfamina

Capítulo 6

CAPÍTULO 6

SrRuO₃ y Sr_{0.25}Ba_{0.75}RuO₃

6.1.- INTRODUCCIÓN

Los rutenatos, en particular aquellos que contienen metales alcalinotérreos, han sido de gran interés debido especialmente a sus propiedades electrónicas excepcionales. Aunque la temperatura de transición en el Sr₂RuO₄ [1] es sólo de 1 K, el compuesto es interesante debido a su simetría no convencional del estado fundamental superconductor. El compuesto tridimensional SrRuO₃ es ferromagnético con una temperatura de Curie relativamente alta para un compuesto de metal de transición *4d*, T_C = 140-170 K [2], con un momento magnético relativamente pequeño ($m \approx 0,85 - 1,5$ M.B./Ru) [3] por átomo de rutenio, si se compara con las estimaciones teóricas. La estructura del Sr₃Ru₂O₇, de dimensionalidad intermedia [4] y comportamiento magnético también intermedio [5] entre los dos compuestos anteriores no está bien estudiado, a pesar de que se ha conseguido detectar un ordenamiento magnético de corto alcance.

Los compuestos CaRuO₃ y BaRuO₃ están relacionados químicamente con el SrRuO₃. El primero, aunque posee la misma estructura cristalina, tiene un comportamiento magnético diferente, mientras que el compuesto con bario difiere tanto magnética como estructuralmente. Estudios de estos compuestos de rutenio han demostrado que pequeñas variaciones en las distancias Ru-O/Ru-Ru, y en los ángulos Ru-O-Ru pueden influir significativamente en las propiedades eléctricas y magnéticas [5].

A continuación hacemos una revisión bibliográfica exhaustiva de los tres rutenatos alcalinos con el propósito de mostrar el interés de nuestro estudio y los motivos que nos llevaron a revisar la estructura cristalina del SrRuO₃ y de la solución sólida que presentamos en este capítulo.

6.1.1.- SrRuO₃

La perovskita SrRuO₃ ha sido estudiada durante más de 30 años y es el único ejemplo de óxido ferromagnético de metales de la segunda serie de transición *4d* con un momento magnético importante [3]. La combinación de una buena estabilidad química, conductividad metálica y fácil crecimiento epitaxial en varios sustratos tipo perovskita lo hicieron muy atractivo para aplicaciones multicapa durante la década de los sesenta [6]. Sin embargo, estudios de propiedades de transporte, termodinámicas y magnéticas muestran que SrRuO₃ es un “mal metal” [8] por sus extraordinarias anomalías en tales propiedades. Hasta el momento no hay una explicación unánime y definitiva sobre la estructura electrónica y magnética de este compuesto. Durante la última década se han publicado más de cincuenta artículos en revistas de gran prestigio haciendo diferentes aportaciones para su mejor conocimiento.

Resulta complicado explicar los resultados experimentales obtenidos del momento magnético relativamente pequeño ($m \approx 0,85 - 1,5$ M.B./Ru), si se comparan las estimaciones teóricas. Por una parte, si se asume una valencia nominal Ru⁴⁺ y una configuración $4d(t_{2g})^4$, las reglas de Hund predicen un alineamiento de espines, tal que un spin tiene sentido opuesto al de los otros tres, quedando dos electrones desapareados ($S=1$) de tal forma que el momento magnético atómico será $m_{ef} = 2\sqrt{S(S+1)} = 2,83m_B$, al considerar el bloqueo del momento orbital L , habitual en los metales de transición. Tal valor es muy cercano al momento efectivo obtenido de la ley de Curie-Weiss para la susceptibilidad paramagnética [2].

Sin embargo, la imanación de saturación posee un momento magnético teórico por átomo $M_{sat} = NgS\mathbf{m}_B = 2(N\mathbf{m}_B)$, que equivale a dos electrones desapareados, valor bastante superior al que se determina experimentalmente. Además, de acuerdo con la interacción de supercanje en aislantes $t_{2g}^4(d^4)$ -O_{2p}- $t_{2g}^4(d^4)$ de las perovskitas, se predice una interacción antiferromagnética.

Son varias las explicaciones que se han dado para explicar esta disminución del momento:

- (1) La mayoría de los trabajos consideran al SrRuO₃ un ferromagnético itinerante o de bandas.
- (2) Aparece un alineamiento aleatorio de la imanación en los diferentes dominios debido a la gran anisotropía magnetocristalina, explicación que muchas veces se combina con la anterior.
- (3) Existe un posible ordenamiento de espines no colineal o *spin canting*. Esta posibilidad está mucho menos estudiada.

Con respecto a la primera opción, se espera que los electrones en los imanes $4d$ tengan mayor capacidad itinerante, es decir, menos localización atómica respecto a los $3d$ y $4f$, puesto que las funciones de onda de los electrones $4d$ están más extendidas que las de los $3d$ y $4f$ y las bandas Ru(d) – O(p) estarán fuertemente hibridizadas con una estructura compleja [7]. Además, las repulsiones coulombianas intraatómicas deberían ser menores debido al radio efectivo mayor de los electrones $4d$ respecto a los $3d$ de los átomos de transición. Dado que el SrRuO₃ es un metal, en el modelo Mott-Hubbard $W/U \gg 1$ (ver capítulo 3) (siendo W la anchura de la banda y U la repulsión coulombiana). Sin embargo, en un mal metal esto implicaría una banda más estrecha que reflejaría fuertes correlaciones interatómicas electrón-electrón [8].

En el estado paramagnético habrá un gran número de electrones en el nivel de Fermi, lo cual favorece el mecanismo itinerante de Stoner que da lugar al

ferromagnetismo, tal como describimos en el capítulo 3. Si el nivel de Fermi estuviese en el gap del spin mayoritario el momento magnético resultante sería exactamente 2 M.B. por átomo de Ru y se presentaría el comportamiento “semimetálico” de las manganitas. Sin embargo, el ferromagnetismo de estos últimos responde a un mecanismo de doble canje [9]. En el caso del magnetismo itinerante, si cada electrón tiene un momento magnético de spin igual a un magnetón de Bohr, el momento resultante por átomo sería:

$$\mathbf{m}_{at} = 2\mathbf{m}_b f$$

siendo f la fracción de los electrones transferidos de la banda minoritaria a la mayoritaria. Así se explica la disminución del momento magnético por átomo en el magnetismo itinerante.

Cálculos *ab initio* de la estructura de bandas pueden reproducir el comportamiento magnético del SrRuO₃, donde el momento calculado es bastante próximo al de saturación y su valor es muy sensible a la distorsión del cristal, obteniéndose momentos mayores para la simetría ortorrómbica que para la cúbica [3, 10]. También, en estos cálculos se puede observar cómo, alrededor del 10% del momento magnético total reside en el Sr o en el O. Con este tipo de cálculos es más fácil predecir el comportamiento magnético que el termodinámico y sobre todo las anomalías en las propiedades de transporte. Recientemente se han conseguido valores muy aceptables del aumento de la masa electrónica comparable a los resultados obtenidos en medidas del calor específico, al tener en cuenta los efectos de correlación electrónica [11].

Precisamente, es en las propiedades eléctricas donde el SrRuO₃ presenta más efectos inusuales respecto a otros ferromagnetismos itinerantes. Por una parte, no existe saturación de la resistividad eléctrica, incluso alcanzando temperaturas hasta de 1000 K, muy al contrario, el comportamiento continúa siendo lineal, más propio de los superconductores de alta temperatura y materiales como el VO₂ (no líquido de Fermi) [12]. Debería existir una saturación de la resistividad con un comportamiento parabólico

respecto a la temperatura, de acuerdo con el aumento de la masa electrónica calculada a partir del calor específico [3]. Por otra parte, existe una resistividad residual que no es propia de los imanes $3d$ más conocidos [14]. Tal efecto sí aparece en algunas aleaciones de metales, de modo que algunos autores explican este comportamiento como debido a una gran sensibilidad al desorden en este compuesto [13]. También, el efecto de la imanación sobre las propiedades de transporte es mucho más fuerte que en el Fe o en el Ni metálico, pero mucho menos drástico, al menos en torno a T_C , que en las manganitas [12]. Tal diferenciación se hace en términos de dos formas de conductividad, la primera es metálica y la segunda polarónica.

Por último, no queremos dejar de mencionar un grupo de trabajos [14, 15] sobre el SrRuO_3 dirigido a resolver la controversia entre un comportamiento tipo líquido de Fermi (FL) frente a evidencias experimentales que lo alejan de este comportamiento (NFL).

El aumento de la masa de los electrones calculadas a partir de medidas del calor específico, es suficientemente importante como para considerar correlaciones fuertes en los electrones de conducción y así explicar las propiedades eléctricas en términos de cuasipartículas tipo “fermiones pesados” que implican una saturación de la resistividad eléctrica a alta temperatura, algo que no sucede con el SrRuO_3 [8]. Además, el comportamiento de la resistividad en las proximidades del punto crítico implica la posibilidad de un scattering magnético crítico, indicativo del alejamiento de un comportamiento tipo líquido de Fermi [14]. También se observa una dependencia anómala con la temperatura del espectro óptico al realizar medidas de conductividad óptica en el infrarrojo lejano por debajo de 400 K [15]. En contraste con lo anterior y en un trabajo relativamente reciente, se midieron oscilaciones cuánticas en la resistividad con un tiempo de vida suficientemente largo, a baja temperatura, que sugiere que el SrRuO_3 presente un estado fundamental tipo líquido de Fermi [16].

De todo lo visto respecto al posible ferromagnetismo itinerante del SrRuO_3 , puede deducirse que no hay teorías que unifiquen todas las anomalías observadas,

principalmente en las propiedades de transporte. Todo este conjunto de efectos inusuales hace que se clasifique a este compuesto como un “bad metal”. Tal controversia muchas veces proviene de intentar explicar los fenómenos observados a partir de dos situaciones extremas: el magnetismo asociado con momentos localizados sobre los átomos o completamente deslocalizados. Muchos materiales se encontrarán entre ambas situaciones con un magnetismo asociado a fluctuaciones de spin intermedio entre los momentos localizados y el régimen del ferromagnetismo itinerante o de bandas.

Con respecto a la anisotropía magnetocristalina, promovida por el acoplamiento spin-órbita de los electrones $4d$, también se han realizado muchos trabajos experimentales. Medidas de la imanación a diferentes campos aplicados muestran que el eje fácil rota en el plano $[0\ 0\ 1]$ con un ángulo que depende de la temperatura, desde el plano del film $[1\ \bar{1}\ 0]$ a 45° cerca de T_C hasta 60° a 5 K [12]. En este tipo de experimentos es fundamental conocer la dirección en la que se aplican los campos magnéticos y las corrientes eléctricas.

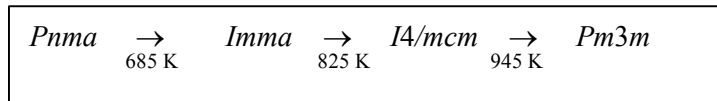
Por analogía con metales magnéticos y aislantes magnéticos conocidos con vacantes electrónicas en los orbitales de simetría t_{2g} , cualquier contribución orbital al momento atómico debería ser aditiva y, sin embargo, el momento de saturación aparece reducido. Por otra parte, en óxidos con electrones localizados $3d$, la gran anisotropía presente está asociada con una distorsión de la simetría cúbica como resultado del ordenamiento de los electrones en orbitales localizados. Por debajo de la temperatura de orden magnético hay una distorsión cooperativa detectable por rayos X en las manganitas [9]. Esta distorsión no es comparable en el SrRuO₃ [17]. No parece que la anisotropía cristalina por sí misma sea responsable de la disminución del momento magnético.

Por último, son muy pocos los trabajos dedicados a investigar el no alineamiento de los momentos magnéticos o “spin canting” [18]. De hecho, estudios estructurales exhaustivos desde medidas de difracción con resolución muy aceptable no han recibido la misma atención que otro tipo de estudios, ya sean experimentales o teóricos. Revisando la

base de datos ICSD encontramos sólo seis estructuras cristalinas de SrRuO₃, algunas de ellas a temperaturas diferentes, que coinciden en el grupo espacial *Pbnm* (*Pnma*). El artículo más ampliamente citado, cuando se hace referencia a la estructura cristalina del SrRuO₃, es un trabajo realizado a partir de medidas de difracción de neutrones TOF (time-of-flight) [19]. Incluso los propios autores encuentran ciertas anomalías en el refinamiento que no consiguen explicar. Además, el único cálculo de momento magnético a partir de medidas de difracción de neutrones es bastante antiguo, aunque el valor calculado, dentro de un gran error experimental ($m = 1,4 \pm 0,4$ M.B.), está muy de acuerdo con el momento de saturación determinado en otros estudios y las más recientes predicciones teóricas [17].

Con respecto a las medidas de difracción a distintas temperaturas, sólo existe un trabajo en el que se refina la estructura por debajo de la temperatura crítica (100 K) sin cambio de grupo espacial [20]. Sin embargo, hay trabajos muy actuales sobre medidas a altas temperaturas. Calentando por encima de los 950 K aproximadamente tiene lugar una transición a la estructura perovskita cúbica en la que desaparecen los giros (tilts) de los octaedros RuO₆, siendo $a^0a^0a^0$, y el grupo espacial $Pm\bar{3}m$ [21, 22, 23]. Medidas de difracción de neutrones para polvo han mostrado la presencia de una fase tetragonal intermedia que contiene sólo tilts fuera de fase, y la estructura fue descrita en el grupo $I4/mcm$ con $a^0a^0c^-$ [19, 22]. Usando medidas de difracción de rayos X para polvo, algunos autores proponen la presencia de una estructura ortorrómbica intermedia en el grupo espacial $Imma$, $a^-a^-c^0$ [23]. La sugerencia de que el SrRuO₃ es cúbico a temperatura ambiente es claramente incorrecta [24]. De igual modo, la propuesta de que el SrRuO₃ se transforma en una fase tetragonal tras un enfriamiento es muy sorprendente [25], y posiblemente se trate de un error. Según Kennedy *et al.* [26], tras calentar SrRuO₃ tiene lugar una disminución en la ortorrómbicidad muy marcada, hasta los 825 K, donde pasa a ser tetragonal. Los parámetros de red entre los 685 y los 825 K son cercanamente tetragonales. A aproximadamente 950 K la muestra sufre una transición a cúbica.

Howard y Stokes [27] han propuesto la siguiente secuencia de transiciones,



es decir, se pasa de una fase ortorrómbica a una tetragonal, y finalmente a una cúbica.

6.1.2.- CaRuO₃ y Sr_{1-x}Ca_xRuO₃

El CaRuO₃, compuesto relacionado químicamente con el SrRuO₃, presenta la misma estructura cristalina ortorrómbica *Pbnm* (*Pnma*). Sin embargo, no se detecta ninguna transición magnética hasta los 2,4 K. El interés en los años 60 por este compuesto era debido a su utilización en láminas delgadas de heteroestructuras con altas temperaturas de transición [28]. Sin embargo, debido a sus extraordinarias diferencias respecto al SrRuO₃, el enfoque de su estudio ha cambiado en los últimos años, formando parte de una atractiva investigación en la familia de los rutenatos. Podemos decir que el estado fundamental del CaRuO₃ presenta incluso mayor controversia que el del compuesto con Sr. La susceptibilidad magnética se ajusta bien a la ley de Curie Weiss con una temperatura de Néel $T_N=110\text{ K}$ (Longo *et al.* [17]). Además, el comportamiento de su resistividad, aunque también es metálica, no posee una dependencia parabólica característica de estados metálicos con fuertes interacciones electrónicas (líquido de Fermi) [29].

Ambos compuestos poseen capas cerradas de orbitales *s* del Sr y el Ca que no contribuyen a la densidad de estados en la superficie de Fermi, así que no deberían originar estados fundamentales magnéticos muy diferentes. Generalmente se asume que las diferencias están en las ligeras distorsiones estructurales. Algunos autores sugieren que el CaRuO₃ tiene una banda *4d* más estrecha que el SrRuO₃, demasiado estrecha para producir orden magnético, pero no lo suficiente para causar la metalicidad en el modelo de Hubbard ($W/U \ll 1$) [8]. Por otra parte, se da un menor solapamiento de bandas, el Sr puede estar más involucrado que el Ca en la formación de las bandas *4d* ya que Ru y Sr pertenecen al mismo período y las energías de sus orbitales son comparables [30].

Estudios magnéticos realizados en monocristales de CaRuO₃ demuestran que aparece irreversibilidad en las curvas ZFC y FC cuando se mide con campos magnéticos aplicados muy bajos. También aparece un pequeño ciclo de histéresis magnético a bajas temperaturas. Ambos comportamientos se asignan a los vidrios de spin [31].

El comportamiento del sistema Sr_{1-x}Ca_xRuO₃ está íntimamente relacionado con el de las dos fases extremas. Un estudio con muestras monocristalinas para todo el rango de concentraciones muestra una suave evolución del comportamiento magnético (por ejemplo, disminución de la temperatura de Curie) cuando x aumenta. Aparece una cierta evidencia de ordenamiento a corto alcance con posible comportamiento vidrio de spin cuando el contenido de Sr es muy pequeño ($x \approx 0,95$). Por otra parte, la resistividad aumenta hasta tres órdenes de magnitud respecto de las fases extremas para el compuesto intermedio Sr_{0.47}Ca_{0.53}RuO₃, probablemente debido al desorden introducido en la sustitución del sitio A [8].

En estudios anteriores en muestras policristalinas en los que se sustituía pequeñas cantidades de Ca ($x < 0,1$), también se observaba la disminución de la temperatura de Curie y, cuando $x > 0,04$, el comportamiento llega a ser no metálico por debajo de la T_C y no depende de x por encima de T_C . Este comportamiento no ocurre cuando se somete el compuesto de estroncio puro a diferentes presiones, por lo que se interpreta, al igual que en el caso anterior, atribuido al desorden estadístico introducido en el sitio A por el Ca, de radio iónico menor [32].

Más recientemente se ha considerado a este sistema muy cercano a los aislantes tipo Mott-Hubbard, donde la correlación electrónica es grande, incluso al tratarse de bandas $4d$, cuyos electrones poseen funciones de onda menos localizadas que las de tipo $3d$ [33].

También se considera muy interesante este sistema porque las curvas de susceptibilidad, que siguen el comportamiento de la ley de Curie-Weiss, experimentan un

cambio de signo en la temperatura θ cuando $x = 0,7$. La presencia de una transición de estado paramagnético a ferromagnético a $T=0$ K, hace a esta familia buena candidata para el estudio de los puntos críticos cuánticos [34].

6.1.3.- BaRuO_3

Las diferentes formas estructurales de BaRuO_3 pertenecen a la familia denominada perovskitas hexagonales que contienen empaquetamiento cúbico (**ABC**) y empaquetamiento hexagonal compacto **ABA** apilando capas AO_3 . Existen dos formas cristalográficas diferentes, la 9R y la 4H para el BaRuO_3 , descritas en el capítulo 3 [35]. Ambas estructuras difieren en el número de vértices o caras compartidas de los octaedros RuO_6 . El hecho de compartir caras les permite la posibilidad de enlaces metal-metal debido a que estas distancias son más cortas. Las dos formas del BaRuO_3 tienen diferentes proporciones de interacciones Ru-Ru y Ru-O-Ru, permitiendo diferentes contribuciones a la estructura electrónica. En las perovskitas puras “normales”, las interacciones Ru-Ru son prácticamente despreciables, así que se esperan propiedades diferentes.

A diferencia del comportamiento en el SrRuO_3 y CaRuO_3 , la susceptibilidad en ambas fases 4H y 9R es paramagnética débil y muy poco dependiente de la temperatura con una pérdida casi completa del momento local de los iones de Ru. Esta susceptibilidad se puede interpretar como debida al paramagnetismo de Pauli de los electrones de conducción ($\sim 7 \times 10^{-4}$ uem/mol) [36].

La presencia de contactos más cortos Ru-Ru que en las perovskitas hace más importante la presencia de interacciones metálicas, y por tanto, son buenos metales. Sin embargo, aunque las dos formas, 9R y 4H, de BaRuO_3 son de idéntica composición, las pequeñas diferencias estructurales dan lugar a que sus propiedades de transporte sean cualitativamente diferentes. La fase 9R muestra una resistividad metálica a alta temperatura caracterizada por una dependencia lineal. Pero existe una transición a un

estado más resistivo observada a bajas temperaturas, acompañada del desarrollo de un “débil momento magnético” [36]. El origen de este comportamiento no es claro, unido al hecho de que también existen ligeras diferencias en el comportamiento de la susceptibilidad magnética. La estructura 9R presenta un crecimiento de la susceptibilidad magnética a partir de 100 K cuando se mide a lo largo del eje *c*. En cambio, para la fase 4H la resistividad metálica se mantiene a baja temperatura. También se explica la diferencia entre las propiedades electrónicas haciendo cálculos de la estructura electrónica para ambas fases. Las diferencias de simetría hexagonal a la romboédrica permite la formación de un gap en esta última que explicaría este comportamiento [37].

Durante toda la introducción de este capítulo 6 hemos observado la complejidad y variedad de las propiedades electrónicas en los compuestos ARuO₃ (*A*=Ca, Sr, Ba) a pesar de su similitud en composición química y estructura en el caso del CaRuO₃ y SrRuO₃. El hecho de que se puedan controlar sus propiedades electrónicas, sustituyendo el metal alcalino, por tanto introduciendo “desorden controlado”, es casi una propiedad única de los rutenatos [13]. Se obtienen fases policristalinas sin impurezas químicas ni defectos estructurales, estos últimos aumentan cuando se realizan crecimientos de láminas delgadas y monocristales por flujo en crisoles. Además, las vacantes de oxígeno tampoco parecen jugar un papel determinante, pues los rutenatos son “marcadamente insensibles” a diferentes tratamientos térmicos (annealing, quenching) en varias atmósferas.

Con la idea de profundizar un poco más en la relación entre la estructura cristalina y las propiedades electrónicas en los rutenatos y dando continuidad al capítulo anterior en el que trabajamos en la sustitución de Ru por Co en el SrRuO₃, nos interesa en este capítulo la sustitución del Sr por Ba. Hemos detectado que se encuentran en la bibliografía muchas menos estructuras y de baja resolución, que para la familia de cristales mixtos Sr_{1-x}Ca_xRuO₃, aunque partimos con la desventaja de que las fases extremas poseen tipos estructurales diferentes. Finalmente, con los resultados obtenidos de la revisión de la estructura de la fase pura SrRuO₃ nos planteamos la necesidad de revisar otros rutenatos y soluciones sólidas también, de modo exhaustivo, y aprovechando la mejora de la resolución de los equipos de rayos X. Así como plantear propuestas para

grandes instalaciones, para el estudio de difracción de neutrones de este tipo de materiales.

6.2.- EXPERIMENTAL

Las muestras SrRuO₃ y Sr_{0.25}Ba_{0.75}RuO₃ fueron preparadas por reacción en estado sólido de cantidades estequiométricas, usando Ru (99,9%, Aldrich), SrCO₃ (>98%, Aldrich) y BaCO₃ (99,9%, Aldrich). Una preparación típica contenía para SrRuO₃: 0,005 mol (505,4mg) de rutenio y 0,005mol (738,1 mg) de SrCO₃; y para Sr_{0.25}Ba_{0.75}RuO₃: 0,005 mol (505,4mg) de rutenio, 0,00125mol (295,0 mg) de SrCO₃, y 0,00375mol (740,0 mg) de BaCO₃. Las muestras se calentaron, inicialmente, a 850°C al aire toda una noche para la descomposición del carbonato y oxidación del metal. Para la muestra SrRuO₃ se hicieron calentamientos posteriores durante 3 días a 1050°C con varias moliendas intermitentes para obtener el óxido en forma de material policristalino. Para el caso de la muestra Sr_{0.25}Ba_{0.75}RuO₃, la misma se calentó durante 5 días a 1100°C para obtener el óxido. En todos los casos, las muestras se dejaron enfriar en el horno desde la temperatura de reacción hasta la temperatura ambiente. De nuevo, la imposibilidad de obtener disoluciones acuosas de rutenio, sin impurezas de metales alcalinos, no nos ha permitido el uso de métodos alternativos, tal como sol-gel, precursores liofilizados, etc., en la preparación de las muestras estudiadas en este capítulo 6.

Se intentó la solución sólida Sr_{1-x}Ba_xRuO₃ también para las muestras con x = 0,50 y 0,25, pero no se obtuvo el producto que se pretendía.

La difracción de rayos X para polvo a temperatura ambiente se llevó a cabo con un difractómetro PHILIPS X'Pert usando radiación CuK α , en el rango angular $5^\circ < 2\theta < 80^\circ$ con un barrido por pasos de incrementos de $0,02^\circ$ y un tiempo de contaje de 1 segundo por paso para los difractogramas de rutina que nos permitieron hacer un seguimiento de la reacción en estado sólido. Mientras que los difractogramas usados en los refinamientos se realizaron, también, en un difractómetro PHILIPS X'Pert, pero

equipado con el detector X'Celerator (PHILIPS) que es de tipo RTMS y posee una alta resolución, siendo en este caso el intervalo angular de $10^\circ < 2\mathbf{q} < 120^\circ$, con un barrido continuo con incrementos equivalentes de $0,02^\circ$ y un tiempo de conteo de 5 segundos equivalente a cada incremento. Hemos utilizado la geometría de reflexión o Bragg-Brentano. También se hicieron medidas de transmisión de SrRuO₃ en el equipo PHILIPS X'Pert equipado con el X'Celerator, por los motivos que se comentan más adelante. Los datos fueron analizados usando el método de Rietveld [38] incorporado al programa FULLPROF [39] para los refinamientos. Se usó una función pseudo-Voigt modificada para describir la forma del pico y una función polinómica con seis coeficientes refinables para el fondo, tal y como hemos explicado en el capítulo 3.

También se han realizado medidas de difracción de rayos X para ambas muestras a baja temperatura, usando de igual modo la geometría de reflexión. Se hicieron medidas a temperatura ambiente, a 198 K y a 150 K para la muestra Sr_{0.25}Ba_{0.75}RuO₃, y a temperatura ambiente, a 178 K y a 138 K para la muestra SrRuO₃.

Las medidas de susceptibilidad magnética c_{ac} y c_{dc} fueron llevadas a cabo para la fase SrRuO₃ usando un magnetómetro SQUID XL de Quantum Design (ver capítulo 2) en el rango de temperatura de 2 a 300 K. Las medidas de susceptibilidad como una función del campo magnético externo se hicieron a 1 kOe. La susceptibilidad fue medida usando procesos de enfriamiento con campo (FC) y sin campo (ZFC). También se llevaron a cabo medidas de imanación frente al campo magnético para la muestra SrRuO₃ a 2 K de temperatura.

Por último, se hicieron medidas de DSC (análisis térmico) a baja temperatura con una rampa de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. para ambas muestras, en un equipo Perkin Elmer, modelo Pyris, que usa la técnica de potencia compensada.

6.3- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.3.1.- SrRuO_3

6.3.1.1.- Estrategias de refinamiento y comparación de difractogramas

Los difractogramas de rayos X de polvo se realizaron en geometría de reflexión y fueron analizados usando inicialmente el modelo de la estructura ortorrómbica de temperatura ambiente que se propone en la mayoría de las publicaciones referentes a este compuesto [6, 21, 27], derivada ésta de las distorsiones sufridas por la estructura ideal, tipo perovskita cúbica. Desde el principio detectamos la posibilidad de que no estuviéramos trabajando con el grupo espacial correcto. Aprovechando la posibilidad de que el difractómetro trabaja, también, con geometría de transmisión, volvimos a hacer medidas en dicha geometría con mayor resolución. El refinamiento se llevo a cabo

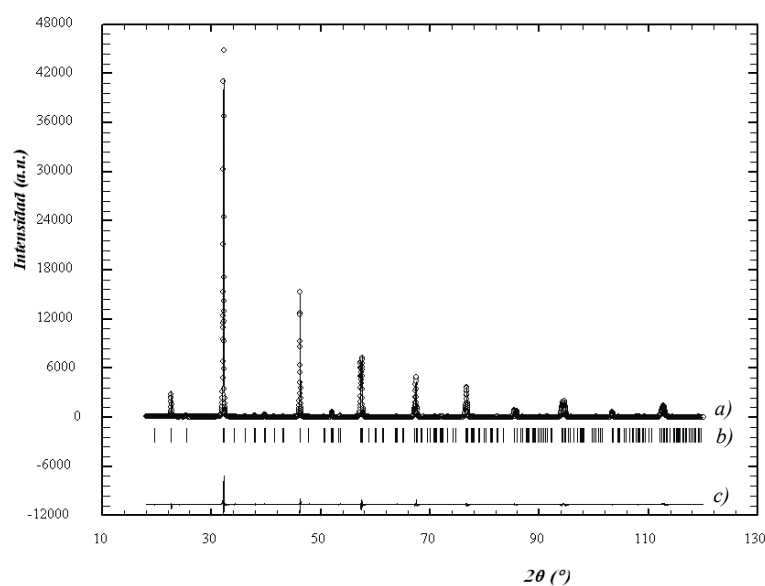


Fig. 6.1.- Difractograma SrRuO_3 ortorrómbico. En él se muestran *a)* las intensidades observadas (círculos) y calculadas (línea continua); *b)* las posiciones de las reflexiones de Bragg permitidas por el grupo espacial; y *c)* el difractograma diferencia entre el observado y el calculado

usando el grupo espacial ortorrómbico $Pbnm$, de acuerdo con la literatura. En la figura 6.1 se observa el difractograma obtenido haciendo uso de nuestro difractómetro de rayos X para polvo X'Pert PRO con geometría de transmisión.

El refinamiento de un difractograma tomado en geometría de transmisión requiere algunas particularidades que deben tenerse en cuenta. En primer lugar debe calcularse el coeficiente de absorción, teniendo en cuenta el radio del capilar utilizado. Para el ajuste del background se consiguen mejores resultados haciendo una interpolación por splines cúbicos, porque es difícil ajustar ángulos bajos, que vienen afectados por la componente amorfa que introduce el capilar. Tenemos la ventaja de que este tipo de difractogramas no suele verse afectado por el problema de las orientaciones preferentes y otras desventajas asociadas a la geometría de Bragg-Brentano o de reflexión. Las ventajas del refinamiento con datos de geometría de transmisión son obvios para nuestro compuesto, basta mencionar que incluso obtuvimos los parámetros térmicos anisotrópicos del Ru y el Sr.

Sin embargo, un análisis detallado del difractograma nos lleva a concluir que la muestra SrRuO₃ está constituida como una fase pura monoclinica, en controversia con la literatura. Así, hemos llevado a cabo el refinamiento usando el grupo espacial $P112_1/m$, obteniendo de éste unos valores de los factores de acuerdo muy aceptables que nos ayudan a confirmar la estructura monoclinica. En la figura 6.2 se observa el mismo difractograma experimental de la figura 6.1, pero en este caso indexado y refinado en el grupo espacial monoclinico $P112_1/m$. Se puede comprobar con claridad que el ajuste conseguido en este refinamiento es muy bueno (ver el detalle de la figura 6.2). Todos los picos del difractograma encajan perfectamente con las posiciones de Bragg obtenidas usando el grupo espacial monoclinico.

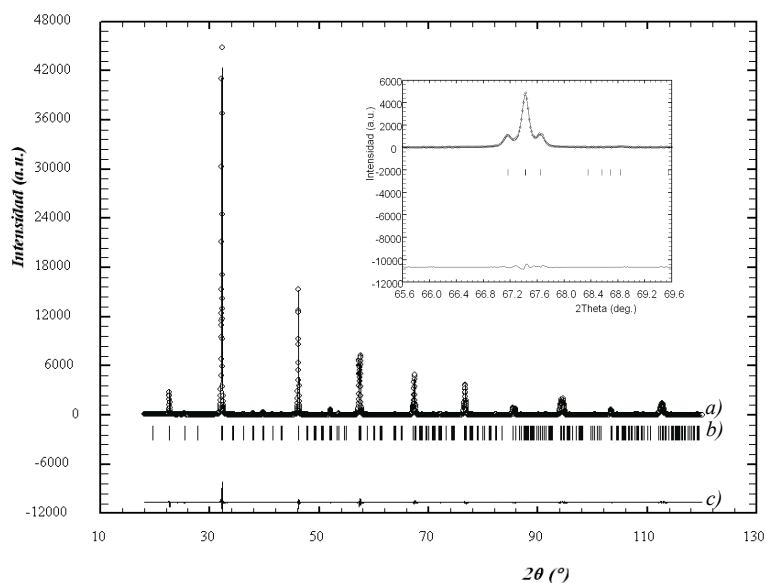


Fig. 6.2.- Difractograma SrRuO_3 monoclinico. En él se muestran *a)* las intensidades observadas (círculos) y calculadas (línea continua); *b)* las posiciones de las reflexiones de Bragg permitidas por el grupo espacial; y *c)* el difractograma diferencia entre el observado y el calculado

La tabla 6.1 compara los factores de acuerdo del refinamiento para SrRuO_3 en ambos grupos espaciales: ortorrómbico y monoclinico. Como puede verse, los valores de los factores de acuerdo para el grupo espacial monoclinico son mucho mejores que para el grupo espacial ortorrómbico, lo cual nos confirma en cierto modo que tenemos un refinamiento muy fiable.

Tabla 6.1.- Parámetros de celda y factores de acuerdo obtenidos del refinamiento Rietveld									
Compuesto	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	c^2	R_p	R_{wp}	R_{exp}	R_{Bragg}
$Pbnm$ (no. 62)	5,53519 (4)	5,57001 (4)	7,84905 (7)	242,00	3,56	9,99	14,5	7,68	3,55
$P112_1/m$ (no. 11)	5,53507 (3)	5,57052 (4)	7,84921 (4)	242,02	2,15	6,70	10,2	6,98	1,95
Número de parámetros refinados: 28 ($Pbnm$) y 38 ($P112_1/m$).									
Número de reflexiones: 205 ($Pbnm$) y 405 ($P112_1/m$).									

Aunque tanto los índices de acuerdo como los resultados estructurales que veremos en el próximo apartado son mejores para el grupo espacial monoclinico, queremos explicar con más detalle las diferencias que observábamos al comparar los difractogramas observados y calculados en ambos grupos espaciales y por qué elegimos el grupo espacial monoclinico $P112_1/m$ y no otro grupo espacial subgrupo del ortorrómbico.

En la figura 6.3 se muestra con mayor detalle picos muy poco intensos de dicho difractograma refinado, por un lado como fase ortorrómbica, y por otro como monoclinica. Puede verse claramente en dicha figura 6.3 cómo el grupo monoclinico consigue ajustarse a todos los picos con mucha exactitud. Entre los picos ortorrómbicos y monoclinicos más intensos no se detectan las diferencias observadas en algunos de los menos intensos, esto significa, como veremos, que la métrica se conserva. Debido al buen ajuste, tales picos menos intensos no parecen ser impurezas. No obstante, al mismo tiempo hemos llevado a cabo la identificación de estos picos con posibles óxidos simples de los elementos en juego, no observándose coincidencia de picos que así lo justificaran.

Teniendo en cuenta las ausencias sistemáticas asociadas al grupo espacial $Pbnm$: reflexiones $0\ k\ l$ con k impar, $h\ 0\ l$ con $h+l$ impar, y $h\ 0\ 0$, $0\ k\ 0$, $0\ 0\ l$ con h , k y l impares respectivamente; y respecto al grupo espacial $P112_1/m$: $0\ 0\ l$ con l impar. Obsérvese en la figura 6.3 que es siempre el mismo tipo de reflexión ($h\ 0\ l$) con $h+l$ impar la que ayuda al mejor ajuste en el grupo monoclinico.

Otros posibles grupos espaciales monoclinicos con relación de subgrupo respecto al $Pbnm$ podrían haber sido el $P2_1/b11$ o el $P12_1/n1$, que en realidad son equivalentes haciendo la elección adecuada de la celda unidad y una traslación del origen. Sin embargo, no encontramos soluciones satisfactorias en estos grupos espaciales. Precisamente, dado que la métrica no cambia con la celda, todas las reflexiones caen aproximadamente en los mismos ángulos y las reflexiones $(2\ 0\ 1)$, $(2\ 0\ 3)$ y $(4\ 0\ 1)$ son

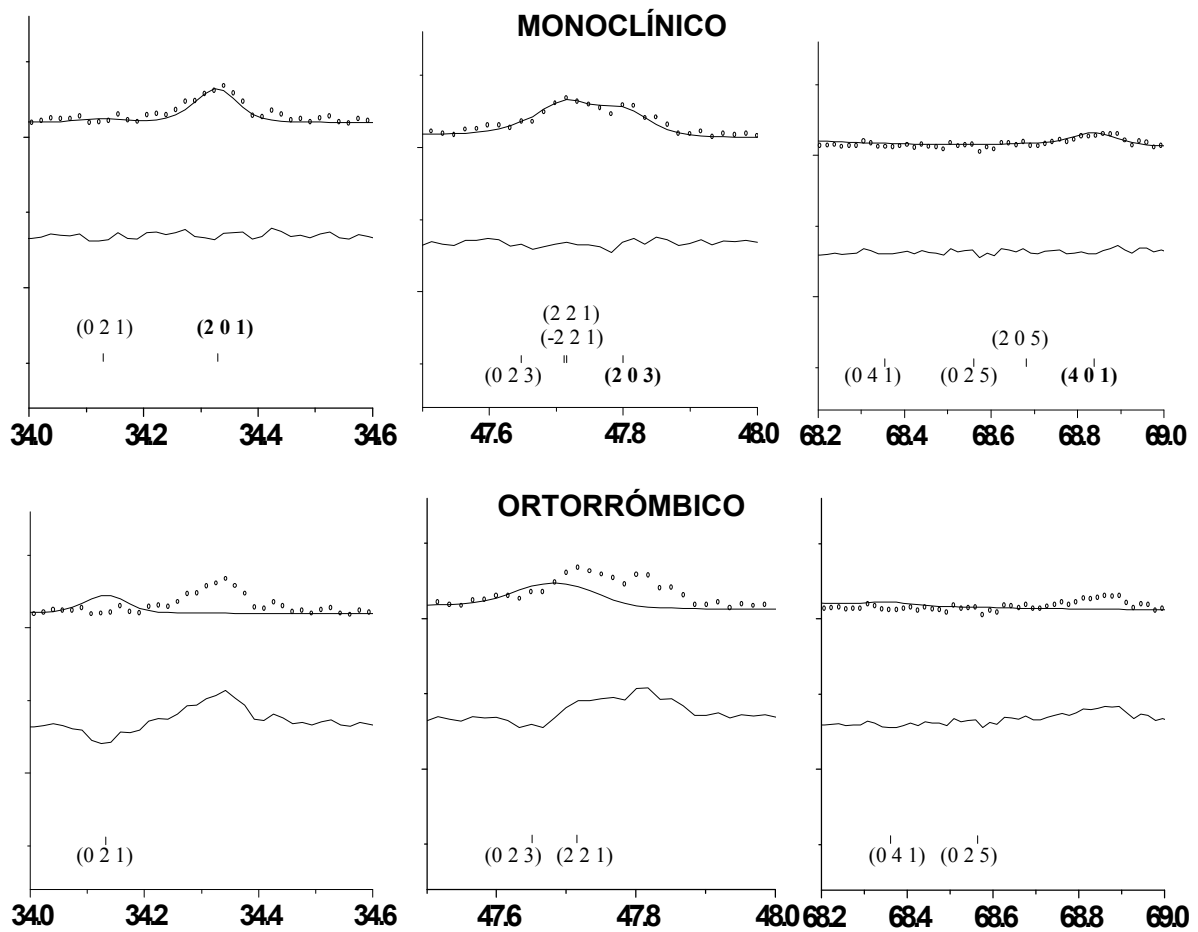


Fig. 6.3.- Comparativa de tres picos tomados del difractograma SrRuO_3 en los que se puede apreciar el buen ajuste usando el grupo espacial monoclinico ($P112_1/m$), y el ajuste no tan bueno usando el grupo espacial ortorrómbico ($Pbnm$).

ausencias sistemáticas también en dichos grupos monoclinicos. Hay algunos casos más de este tipo en todo el difractograma.

6.3.1.2.- Discusión de las estructuras en los grupos espaciales $Pbnm$ y $P112_1/m$

A temperatura ambiente, la estructura del SrRuO_3 (ver figura 6.4) exhibe simetría ortorrómbica $Pbnm$, siendo isoestructural con GdFeO_3 [6, 21, 40], en la que los octaedros RuO_6 sufren un tilt [6, 21]. Siguiendo la notación de Glazer, este tilting puede ser descrito

como $a^+b^-c^-$, correspondiendo al grupo espacial $Pnma$ [41, 42], y se ha calculado el ángulo de tilt [21], aunque se trate de una aproximación, pues realmente para este grupo espacial deben existir dos giros distintos: el mismo, pero alternado en dos de las direcciones de la perovskita cúbica (como en el grupo espacial $Ibmm$ con giros $a^0b^-b^-$) y el otro en la dirección perpendicular.

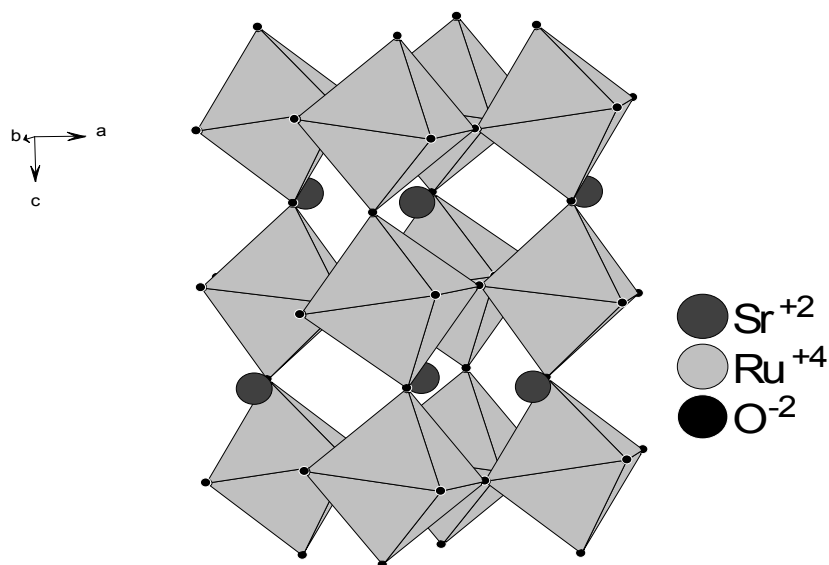


Fig. 6.4.- Estructura del SrRuO₃ ($P112_1/m$)

Si seguimos esta notación, podemos explicar cómo se origina el grupo espacial monoclinico $P112_1/m$ ($P12_1/m1$), que corresponde a la notación $a^+b^-c^-$. Ahora se presentan tres giros distintos en las tres direcciones de la perovskita cúbica, la diferencia con el grupo ortorrómbico es que ya no tenemos el mismo giro alternado en dos de los ejes. Precisamente, los otros dos grupos monoclinicos no se pueden describir en términos de este tipo de giros. Sin embargo, dado que, como veremos, las posiciones de los oxígenos no están muy bien determinadas, es difícil seguir investigando.

Si se comparan, para SrRuO₃, las posiciones atómicas de los átomos Sr1 de la fase monoclinica $P112_1/m$ y las de los átomos de estroncio en la fase ortorrómbica $Pbnm$,

se observa un desplazamiento del orden de 0,01 Å o incluso menor. Algo similar ocurre cuando se comparan las posiciones de los Sr₂ de la fase monoclinica con los estroncios de la fase ortorrómbica (desplazamiento del orden de 0,01 Å). Son desplazamientos muy pequeños si tenemos en cuenta los parámetros térmicos. La existencia de pseudosimetrías en una estructura cristalina es indicativa de una estructura ligeramente distorsionada respecto de otra de más alta simetría. Si la distorsión implica desplazamientos entre 0,1 Å y 1 Å se puede esperar que el cristal adquiriera esta configuración a más alta temperatura y se puede predecir la temperatura de transición a partir de dichos desplazamientos [43].

Dado que, como veremos, las posiciones de los oxígenos no están suficientemente bien determinadas, no hemos hecho este tipo de cálculos con ellas. A medida que avancemos en este estudio observaremos que considerar este grupo espacial monoclinico es más correcto.

Se realizaron cálculos de las valencias de enlace (bond valence) para comprobar el grado de estabilidad de las estructuras de estas fases. Usando los parámetros tabulados se calcularon las valencias estimadas para cada catión. Para nuestro caso, se tuvo en cuenta Ru(IV), y se llevaron a cabo teniendo en cuenta las distancias obtenidas a partir del refinamiento con el grupo monoclinico $P112_1/m$ propuesto (ver tabla 6.2), y, por otro lado, considerando el grupo propuesto en la literatura, el ortorrómbico $Pbnm$ (ver tabla 6.2).

Los valores de valencia de enlace total obtenidos para el estroncio, tanto para la fase monoclinica, como para la fase ortorrómbica, son bastante mayores que 2, que es la valencia esperada para dicho elemento, como se puede ver en la tabla 6.2. Para el rutenio se obtienen unos valores de valencia de enlace total mucho más cercanos a 4 (valor esperado) para la fase considerada monoclinica que para la fase considerada ortorrómbica (ver tabla 6.2). Esto vuelve a añadir un grado de confianza en nuestra propuesta como fase monoclinica para el SrRuO₃.

Sin embargo, si realizamos los mismos cálculos con la estructura ortorrómbica obtenida con la difracción neutrones [19], la más citada en la bibliografía, sobre este compuesto, se puede ver que el Sr está excesivamente sobreenlazado. Es obvio que la estructura monoclinica puede relajar las posiciones de los oxígenos para dejar menos sobreenlazados los átomos de Sr de modo que mejore, acercándose a la valencia formal 2, la suma de valencias de enlace.

Tabla 6.2.- Valencias de enlace (Ru ⁴⁺)						
Enlace	d_{ij} (Å)	N.C.	R_{ij}	v_{ij}	V_i	V
SrRuO₃						
<i>P 1 1 2 / m</i>						
Sr1-O11	3,1814(157)/ 2,3891(157)	12	2,118	0,056(x1)/ 0,481(x1)	2,572	2
Sr1-O12	2,5133(257)/ 2,7090(254)		2,118	0,344(x2)/ 0,202(x2)		
Sr1-O21	2,5682(150)/ 2,9812(150)		2,118	0,296(x1)/ 0,097(x1)		
Sr1-O22	2,6976(258)/ 3,1245(260)		2,118	0,209(x2)/ 0,066(x2)		
Sr2-O11	2,8016(165)/ 2,7940(165)	12	2,118	0,158(x1)/ 0,161(x1)	2,152	2
Sr2-O12	3,1260(259)/ 2,7927(257)		2,118	0,066(x2)/ 0,161(x2)		
Sr2-O21	2,9773(168)/ 2,6098(168)		2,118	0,098(x1)/ 0,265(x1)		
Sr2-O22	2,7928(258)/ 2,5256(260)		2,118	0,161(x2)/ 0,332(x2)		
Ru1-O12	2,0193(265)	6	1,834	0,606	3,964	4
Ru1-O21	1,9748(18)		1,834	0,683		
Ru1-O22	1,9697(250)		1,834	0,693		
Ru2-O11	2,0065(31)	6	1,834	0,627	3,966	4
Ru2-O12	1,9543(250)		1,834	0,722		
Ru2-O22	2,0025(260)		1,834	0,634		
<i>P b n m</i>						
Sr-O1	2,6330(71)/ 2,9459(69)/ 2,5907(72)/ 2,9864(69)	12	2,118	0,249(x2)/ 0,107(x2)/ 0,279(x2)/ 0,096(x2)	2,291	2
Sr-O2	3,1486(65)/ 2,4214(65)/ 2,8388(138)/ 2,7440(138)		2,118	0,062(x1)/ 0,440(x1)/ 0,143(x1)/ 0,184(x1)		
Ru-O1	1,8045(76)/ 2,1593(75)	6	1,834	1,083(x2)/ 0,415(x2)	3,643	4
Ru-O2	1,9950(12)		1,834	0,647		
$v_{ij} = e^{k(R_{ij} - d_{ij})/0,371}$; $V_i = \sum_j v_{ij}$; d_{ij} : distancia de enlace; R_{ij} : parámetro tabulado tomado de las tablas de Michael Lufaso en el programa SPuDS; V : valencia del catión; N.C.: número de coordinación.						

Tabla 6.3.- Posiciones atómicas y parámetros anisotrópicos para el grupo espacial monoclinico						
<i>Átomos</i>	<i>X</i>	<i>Y</i>	<i>Z</i>	<i>B</i>		
Sr1	-0,01296(51)	0,00085(74)	0,25	---		
Ru1	0,5	0	0	---		
O11	0,00240(333)	0,44119(282)	0,25	0,239(63)		
O12	0,23379(230)	0,76651(214)	0,50078(247)	0,188(63)		
Sr2	0,51761(45)	0,49696(79)	0,75	---		
Ru2	0	0,5	0	---		
O21	0,49645(310)	-0,02591(343)	0,75	0,535(63)		
O22	0,71139(186)	0,71071(182)	1,06129(118)	0,920(63)		
<i>Átomos</i>	<i>b₁₁ x10⁴</i>	<i>b₂₂ x10⁴</i>	<i>b₃₃ x10⁴</i>	<i>b₁₂ x10⁴</i>	<i>b₁₃ x10⁴</i>	<i>b₂₃ x10⁴</i>
Sr1	179,8(7,1)	82,1(6,9)	50,5(4,8)	-70,4(10,1)	0	0
Ru1	155,7(3,0)	128,6(3,3)	41,3(2,0)	-110,8(5,5)	0,4(2,0)	-32,2(5,2)
Sr2	89,2(0,0)	154,6(0,0)	52,8(0,0)	-57,8(0,0)	0	0
Ru2	104,2(3,0)	118,7(3,3)	37,0(2,0)	-104,2(5,5)	4,0(2,0)	8,3(5,2)

En definitiva, la localización de los oxígenos está limitada por la técnica empleada (difracción de rayos X, en muestras policristalinas), ya que cada átomo de oxígeno está completamente rodeado por átomos mucho más pesados (Ru y Sr), es decir que aportan mucha densidad electrónica. Por tanto, los átomos pesados se sitúan con gran precisión, incluso obteniéndose para ellos parámetros térmicos anisotrópicos (ver tabla 6.3). Sin embargo, las posiciones de los oxígenos son mucho más imprecisas de forma que aparece una dispersión fundamentalmente en torno a los átomos de Sr poco realista.

Se ha realizado una propuesta de medida de difracción de neutrones de alta resolución en el LLB (Laboratoire Leon Brillouin) de modo que realizando un refinamiento simultáneo con datos de rayos X y neutrones nos permita conocer si existe algún elemento estructural que explique esta pérdida de simetría ortorrómbica, además de

dar con mayor exactitud y precisión la estructura de este compuesto. Propuesta que nos ha sido concedida y que llevaremos acabo en otoño de 2003.

6.3.1.3.- Estabilidad térmica

Otro camino para intentar entender las causas de inestabilidad estructural consiste en analizar el comportamiento de este compuesto con la temperatura. Buscamos posibles cambios estructurales en torno a temperatura ambiente, en particular una posible transición de fase de segundo orden, $P112_1/m \rightarrow Pbnm$, al aumentar la temperatura.

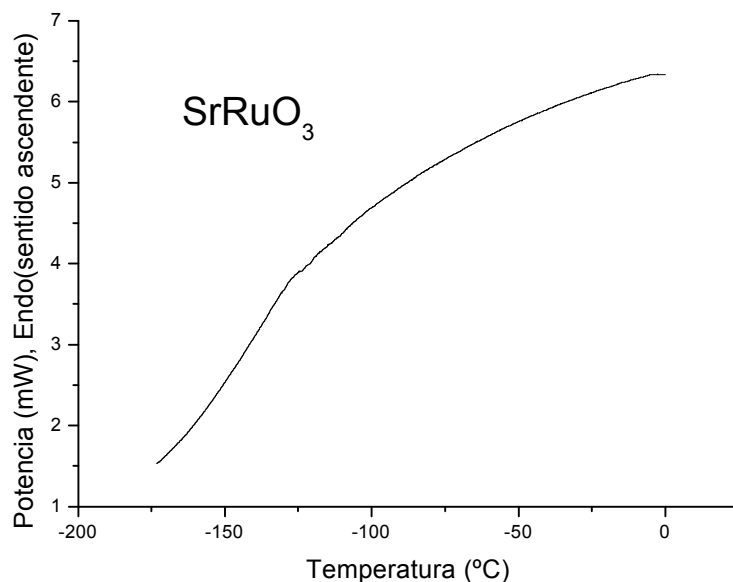


Fig. 6.5.- Curva de DSC (potencia compensada) de SrRuO₃

En la figura 6.5 se muestra la curva de DSC de SrRuO₃. La medida se realizó en un equipo Perkin Elmer modelo Pyris Diamond. No se apreció ningún cambio entálpico en todo el rango medido (-175°C a 50°C), por lo que podemos confirmar que no se han detectado transiciones de fase de primer orden en todo el intervalo de temperatura, pero

no podemos asegurar totalmente que no se dé lugar la transición que buscamos. Para ello necesitaríamos hacer medidas de difracción de neutrones dentro de la propuesta comentada, puesto que la difracción de rayos X no nos garantiza una precisión suficiente en las posiciones de los oxígenos.

También se llevaron a cabo medidas de difracción de rayos X de muestras en polvo a baja temperatura, no observándose cambios en los difractogramas obtenidos, salvo una ligera disminución de la intensidad de los picos al disminuir la temperatura, los picos más fuertes disminuyen, pero los más débiles se hacen más intensos. Se obtuvieron unos valores crecientes de los parámetros de celda con la temperatura de forma lineal (ver figura 6.6), como es lógico, debido al aumento de las vibraciones de los átomos en las posiciones de la celda.

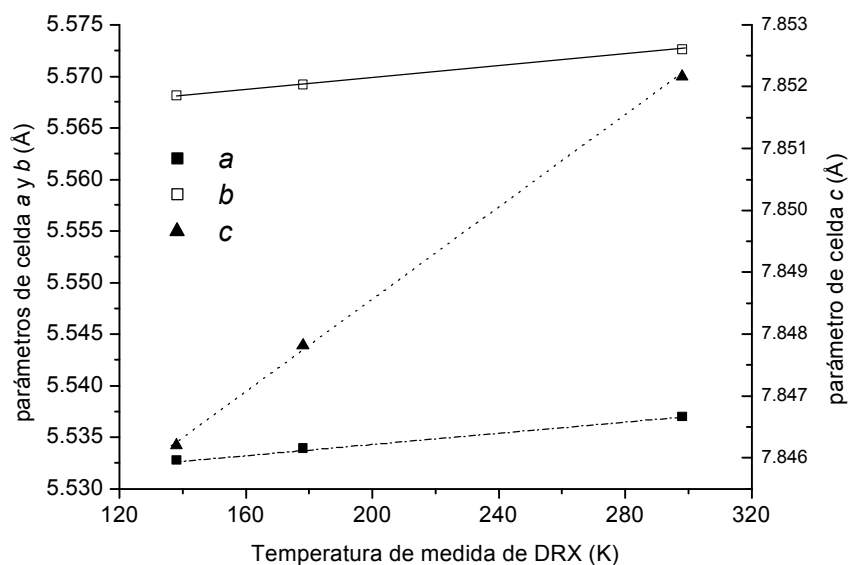


Fig. 6.6.- Relación lineal del parámetro *a* del SrRuO_3 con la temperatura

Tabla 6.4.- Variación de los parámetros de celda del SrRuO ₃ y ángulo monoclinico con la temperatura				
Temperatura (K)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	g(°)
138	5,53279(5)	5,56815(5)	7,84620(6)	90,017(3)
178	5,53394(5)	5,56923(5)	7,84781(6)	90,005(5)
298	5,53702(5)	5,57264(5)	7,85216(6)	89,991(4)

6.3.1.4.- *Propiedades magnéticas*

La obtención de un nuevo grupo espacial monoclinico para el SrRuO₃ nos hizo pensar en la posibilidad de que se tratara de una nueva fase, aunque el procedimiento de síntesis era el habitual en este tipo de compuesto. Por ejemplo, se han obtenido dos fases con diferentes temperaturas de ordenamiento magnético (160 K y 141 K) para dos tipos de *annealing* [44]. Los autores responsables de tal hallazgo concluyen que hay dos formas cristalográficas ortorrómbicas diferentes para ambas fases, aunque no hacen el estudio apropiado para comprobarlo.

Pero el motivo esencial que nos llevó a revisar las propiedades magnéticas del SrRuO₃ fue que se trataba de la fase extrema en la familia Sr₂Ru_xCo_{1-x}O₃ y queríamos determinar si existía similaridad entre ambos comportamientos.

En la figura 6.7 se muestran las curvas de susceptibilidad magnética para el SrRuO₃, donde puede apreciarse un cambio fuerte en la pendiente de la curva de susceptibilidad debida a algún tipo de ordenamiento. Además, se observa la aparición de un máximo en la curva a ZFC a 150 K, justo a partir de este máximo hay un claro desdoblamiento de las curvas FC y ZFC. La curva FC continúa creciendo por debajo del

máximo mencionado, mientras que la curva ZFC, una vez superado el máximo, se mantiene prácticamente constante en la región de más bajas temperaturas.

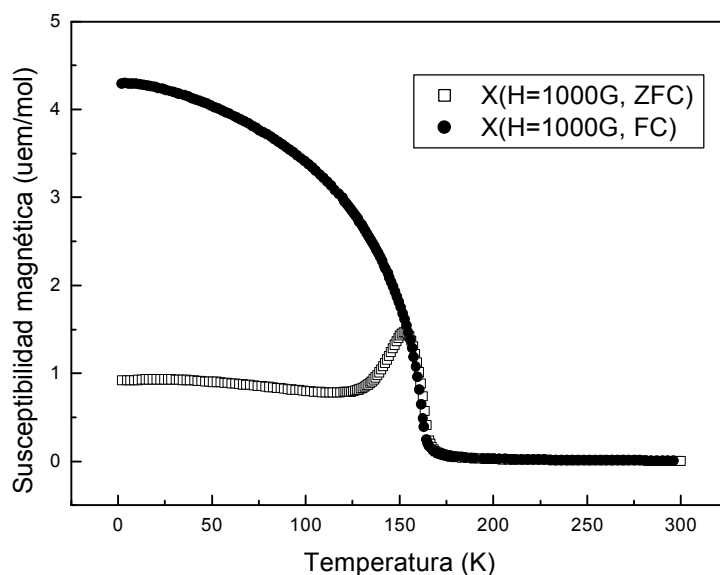


Fig. 6.7.- Variación de la susceptibilidad magnética con la temperatura para el SrRuO_3

Esta irreversibilidad de las curvas de susceptibilidad, que puede atribuirse tanto a un ordenamiento magnético como a un vidrio de spin, se observa también, para las muestras del capítulo 5, con la diferencia de que ésta comenzaba mucho antes del máximo de susceptibilidad en la curva de ZFC (típico de materiales inhomogéneos).

Además, para este caso tenemos que el máximo de susceptibilidad está por encima de 1,5 uem/mol, valor superior a los observados en las muestras más ricas en rutenio de la solución sólida del capítulo 5, que están por debajo de 1,0 uem/mol. Estos valores se atribuyen al ordenamiento ferromagnético del SrRuO_3 .

La figura 6.8 muestra la variación de la inversa de la susceptibilidad con respecto a la temperatura para la muestra SrRuO_3 enfiada en ausencia del campo magnético. En general, se observa un buen cumplimiento de la ley de Curie-Weiss en el intervalo de

altas temperaturas. Nosotros hemos hecho un ajuste de los valores de χ frente a T a altas temperaturas a la ley de Curie-Weiss modificada [45, 46],

$$c = c_0 + \frac{C}{T-q}$$

El ajuste por mínimos cuadrados de los datos experimentales a esta ecuación no lineal nos proporciona un valor de la constante de Curie, $C = 1,12$; una constante de Curie Weiss de $158,9^\circ\text{C}$ y un valor del paramagnetismo independiente de la temperatura, $\chi_0 = 0,00286$ uem-cgs. El momento magnético resultante determinado a partir de la constante de Curie es $m_f = \sqrt{8C} = 2,99$ M.B. Este valor del momento magnético resultante está de acuerdo con valores encontrados en la bibliografía ya citada (entre 2,60 y 3,00 M.B.), al igual que la constante de Curie Weiss, que también se mantiene entre valores encontrados en dicha bibliografía (entre 158 y 169 K).

Asumiendo una valencia nominal Ru⁴⁺ y una configuración $4d^4$ de spin bajo (t_{2g})⁴, la regla de Hund para el alineamiento de espines predice un momento magnético de spin solo de 2,83 M.B. Mientras que para una configuración de spin alto, (t_{2g})³(e_g)¹, se predice

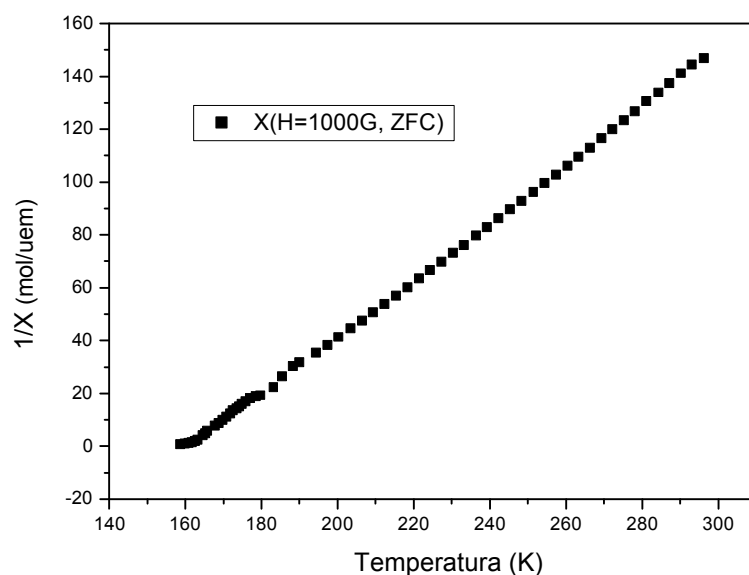


Fig. 6.8.- Dependencia térmica de la inversa de la susceptibilidad magnética para el SrRuO₃

un momento magnético de spin solo de 4,90 M.B. Por tanto, el valor experimental se encuentra entre ambos modelos, aunque mucho más cercano al valor de spin bajo, que es la configuración electrónica de esperar en un metal como el rutenio de la segunda serie de transición.

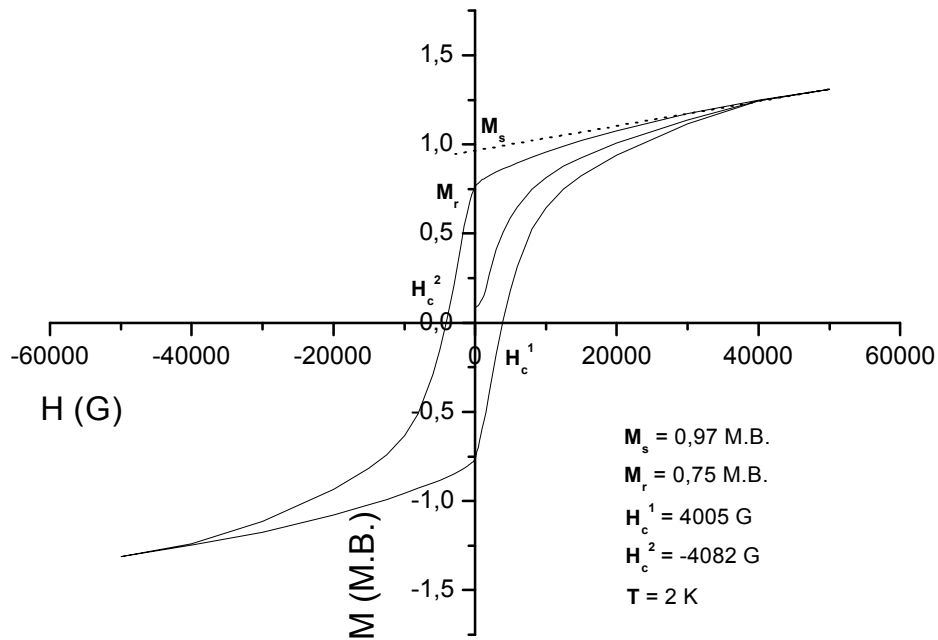


Fig. 6.9.- Ciclo de histéresis de la imanación frente al campo magnético para la muestra SrRuO_3 medido a 2 K de temperatura, donde M_s es la imanación de saturación, M_r es la imanación remanente, y H_c (1 y 2) son los campos coercitivos

El término correspondiente al paramagnetismo independiente de la temperatura, χ_0 , ha sido incluido en este caso debido a que este material tiene un claro comportamiento metálico y consecuentemente un magnetismo de Pauli típico de los metales. Este término en general tiene en cuenta el diamagnetismo del “core”, el diamagnetismo de Landau y el paramagnetismo de Pauli de los metales. El valor obtenido de χ_0 está de acuerdo con datos de la bibliografía ($\chi_0 = 0,00035 - 0,0090$ ume/mol [45, 46]).

Se llevaron a cabo medidas de la imanación frente al campo magnético aplicado con el propósito de corroborar y comparar resultados con los obtenidos de la solución sólida $\text{Sr}_2\text{Ru}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_6$ del capítulo 5, observándose la formación de un ciclo de histéresis. Los parámetros que determinan las características de este ciclo de histéresis son un valor de la magnetización o imanación de saturación de 0,97 M.B., la magnetización remanente, con un valor de 0,75 M.B. y el campo coercitivo, de 4005 Oe. Incluso, a un campo magnético de 50 teslas, no se ha alcanzado la saturación de los espines, como se puede deducir de la figura 6.9, pues no se ha alcanzado la horizontalidad en esta curva. Obsérvese que la imanación de saturación está entre 0,85 y 1,5 M.B., que aparecen en la bibliografía [3].

6.3.2.- Sr_{0.25}Ba_{0.75}RuO₃

6.3.2.1.- Estrategias y resultados del refinamiento

Para el análisis estructural, en primer lugar, se llevaron a cabo las simulaciones de los difractogramas con las estructuras hexagonales del tipo 4H, 6H y 9R, de donde se deduce que los picos de nuestro difractograma coincidían mejor con los de la estructura simulada 4H, salvo por unas impurezas aparecidas justo al lado de la reflexión $[1\ 1\ 0]$, concretamente en el intervalo de $31,6 - 31,9^\circ(2\theta)$. Tales impurezas fueron identificadas como óxido de bario y estroncio, pero no fueron introducidas en el refinamiento, pues el modelo estructural fue lo suficientemente complejo para seguir añadiendo parámetros que introducían más grados de libertad. Por otra parte, se encontró que en general, los picos del difractograma medido eran más anchos y asimétricos que los de la simulación y parecían desdoblarse, lo que es indicativo en nuestro caso de la presencia de varias fases isoestructurales. Se observó también que los picos de la simulación estaban desplazados ligeramente hacia ángulos mayores, pudiendo ser debido a que la fase usada en la simulación tenía más bario que la nuestra, lo cual hace que sus picos se desplacen hacia la izquierda (ángulos menores), porque tiene una celda mayor.

Hemos considerado que tenemos tres fases hexagonales del tipo 4H dada la forma de los picos en el difractograma obtenido. Hemos comenzado el refinamiento Rietveld sin un *profile matching* previo dada la existencia de varias fases y ello implica una elevada complejidad; además, si partiéramos de un *profile matching* con una sola fase, los parámetros de perfil (U, V, W) no serían valores buenos para el posterior refinamiento Rietveld. De hecho, intentamos realizar refinamientos con dos fases con resultados mucho menos óptimos. Debido al gran número de parámetros ajustables, decidimos que las tres fases tendrían los mismos parámetros de perfil, partiendo de los parámetros iniciales dados por una muestra estándar. Los valores obtenidos no se alejaban demasiado de los otros compuestos y fases trabajadas, así que los dimos por válidos, esto no se pudo conseguir con el afinamiento de una sola fase ni de dos.

Para llevar a cabo el refinamiento de la muestra Sr_{0.25}Ba_{0.75}RuO₃ hemos preferido ajustar el background en primer lugar para intentar conseguir una buena convergencia. Al tener tres fases muy similares con una presencia semejante resulta difícil ajustar el factor de escala y la composición si además dejamos libre el background inicialmente.

Tabla 6.5.- Parámetros estructurales de Sr _{0.25} Ba _{0.75} RuO ₃					
Grupo espacial hexagonal $P6_3/mmc$ (no. 194)					
	Posición de Wyckoff	Coordenadas	Fase A	Fase B	Fase C
A1	2a	(0, 0, 0)	97% Ba 3% Sr	100% Ba	100% Ba
A2	2c	(1/3, 2/3, 1/4)	73% Ba 27% Sr	79% Ba 21% Sr	100% Ba
Ru	4f	(2/3, 1/3, z)	z = 0,1170(2)	z = 0,1161(3)	z = 0,1174(3)
O1	6g	(1/2, 0, 0)			
O2	6h	(2x, x, 1/4)	x = 0,1817(15)	x = 0,1718(30)	x = 0,1772(32)
Contenido total de Ba (x)			0,850(15)	0,894(26)	1,000
Parámetro de celda a			5,70200(3)	5,71088(5)	5,71800(4)
Parámetro de celda c			9,47276(6)	9,48125(10)	9,49374(9)
Porcentaje de cada fase			47,70	30,64	21,67

Las tres fases consideradas son hexagonales y poseen el mismo grupo espacial $P6_3/mmc$, en el que el rutenio se aloja en las posiciones de Wyckoff 4f (1/3, 2/3, z); el oxígeno en las posiciones 6g (1/2, 0, 0) y 6h (2x, x, 1/4); y los átomos Sr/Ba en las posiciones 2a (0, 0, 0) y 2c (1/3, 2/3, 1/4) (ver tabla 6.5). Las tres fases implicadas las denominaremos A, B y C, y se distinguen en la distribución de los átomos de Ba y Sr en las posiciones 2a y 2c. La distribución de partida en el refinamiento es como sigue: en la fase A las posiciones atómicas 2a y 2c están ocupadas aleatoriamente por Sr y Ba; en la fase B la posición 2c está ocupada por Sr y Ba, mientras que la posición 2a está ocupada exclusivamente por Ba; y la fase C no contiene Sr, y, por tanto, el Ba ocupa ambas posiciones 2a y 2c.

Tabla 6.6.- Factores de acuerdo obtenidos del refinamiento Rietveld para $\text{Sr}_{0.25}\text{Ba}_{0.75}\text{RuO}_3$						
χ^2	R_p	R_{wp}	R_{exp}	R_{Bragg} fase A	R_{Bragg} fase B	R_{Bragg} fase C
2,72	5,78	9,48	5,75	2,81	2,71	2,94

En la figura 6.10 se observa el difractograma obtenido por reflexión haciendo uso de nuestro difractómetro de rayos X para polvo X'Pert PRO equipado con el detector X'Celerator, así como el difractograma calculado considerando las tres fases A, B y C, una vez refinados todos los parámetros. Las marcas verticales indican las posiciones de

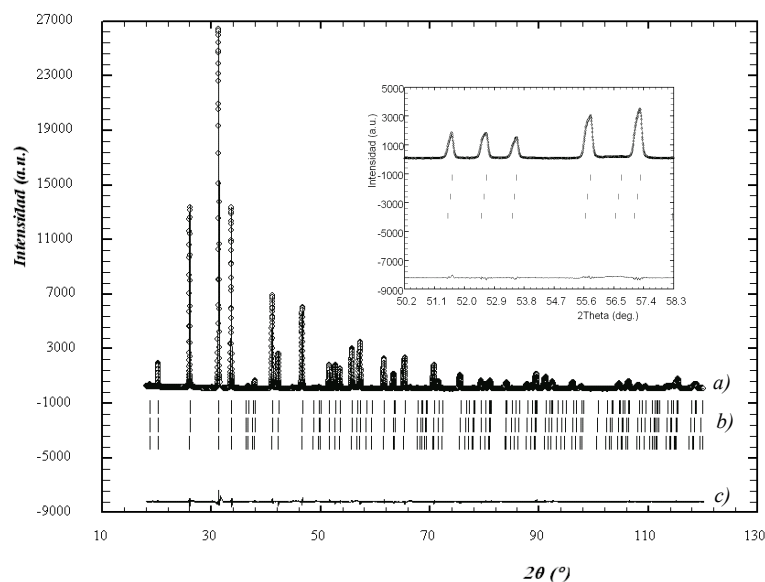


Fig. 6.10.- Difractograma $\text{Sr}_{0.25}\text{Ba}_{0.75}\text{RuO}_3$. En él se muestran *a)* las intensidades observadas (círculos) y calculadas (línea continua); *b)* las posiciones de las reflexiones de Bragg permitidas por el grupo espacial; y *c)* el difractograma diferencia entre el observado y el calculado

Bragg permitidas por el grupo espacial. En la parte inferior de la figura 6.10 se muestra el difractograma diferencia. Se puede comprobar con claridad que el ajuste conseguido en este refinamiento es muy bueno (ver el detalle incluido en dicha figura 6.10). Una observación minuciosa de los difractogramas nos permite apreciar los tres picos que

encajan mejor con el difractograma calculado de esta manera. Los valores de acuerdo son muy aceptables, como puede verse en la tabla 6.6.

Los índices relativos al perfil son muy similares al resto de refinamientos llevados a cabo en este trabajo y los índices de Bragg son especialmente bajos, muy similares en todas las fases dado que se trata de fases de composición muy parecida, algo que no ocurría en otros casos (ver capítulo 5), donde también teníamos mezcla de fases.

Teniendo en cuenta los porcentajes de cada fase, fase A = 47,74%, fase B = 30,64% y fase C = 21,62%, y la ocupación de los átomos en la celda unidad, se obtuvieron unos valores estequiométricos para el Ba y el Sr en el compuesto final como siguen: Ba (0,895) y Sr (0,105). Debemos tener en cuenta que el valor de x (solución sólida Ba_{1-x}Sr_xRuO₃) obtenido para nuestro compuesto está comprendido (teniendo en cuenta el valor teórico considerado y el valor obtenido como se acaba de explicar) entre los valores 0,1 < x < 0,3, lo que enmarca a nuestro compuesto en la estructura hexagonal de cuatro capas, 4H [47, 48].

6.3.2.2.- Descripción de la estructura

La figura 6.11 muestra la estructura tipo 4H correspondiente al Sr_{0.25}Ba_{0.75}RuO₃, en la que se observan grupos de dos octaedros (dímeros Ru₂O₉) que comparten caras a través de planos formados por los O2 y unidos entre sí por compartición de vértices a través de los O1 a lo largo del eje hexagonal *c*. En la tabla 6.7 y 6.8 se dan datos geométricos del entorno de los átomos de rutenio.

Esta disposición de octaedros permite dos sitios diferentes para los átomos de Ba o Sr situándose en planos consecutivos perpendiculares al eje *c*, de forma que el sitio A1 está en el plano en el que se unen los vértices de dos dímeros y el sitio A2 en el plano ecuatorial del dímero. Ambos sitios tienen un entorno de coordinación 12, pero la distribución de enlaces a O1 y O2 es diferente porque por cada oxígeno O1 hay dos oxígenos O2 (ver tabla 6.8).

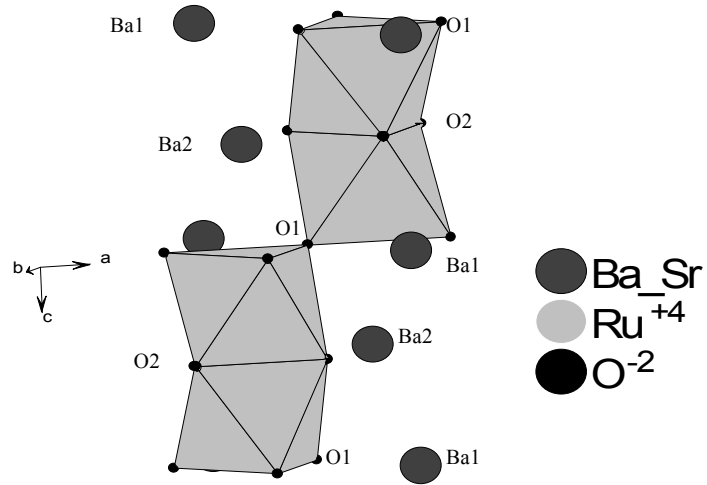


Fig. 6.11.- Estructura tipo 4H del $\text{Sr}_{0.25}\text{Ba}_{0.75}\text{RuO}_3$

Tabla 6.7.- Datos geométricos del entorno de los átomos de rutenio			
	<i>Fase A</i>	<i>Fase B</i>	<i>Fase C</i>
Distancias (Å)			
Ru-Ru	2,5190(21)	2,5387(38)	2,5170(38)
O1-O1	2,8510	2,8554	2,8590
O2-O2	2,5373(140)	2,5415(273)	2,5415(294)
O1-O2	2,8510(52)	2,8666(104)	2,8633(109)
Ángulos de enlace (°)			
Ru-O1-Ru	179,972(74)	179,972(136)	179,972(137)
Ru-O2-Ru	79,252(309)	78,342(204)	78,231(642)
En la tabla 6.8 se dan las distancias Ru-O1 y Ru-O2.			

6.3.2.3.- Estabilidad estructural en el BVM

Al igual que en el caso del SrRuO₃, se realizaron cálculos de las valencias de enlace (bond valence). Usando los parámetros tabulados se calcularon, como en los casos anteriores, las valencias estimadas para cada catión. Para el caso del Sr_{0.25}Ba_{0.75}RuO₃, se tuvo en cuenta el estado de oxidación +4 del rutenio, considerando como es lógico el grupo espacial propuesto para las tres fases (ver tabla 6.8).

En las tablas 6.7 y 6.8 se presentan las distancias y ángulos de enlace más relevantes para describir la regularidad de los dímeros de rutenio. Se trata, pues, de poliedros Ru₂O₉ menos distorsionados que los valores obtenidos en la fase 9R del BaRuO₃ [35] y comparando con compuestos hexagonales 6H del tipo Ba₃MRu₂O₉ [49].

Cálculos de suma de valencia de enlace en torno a los cationes de bario y rutenio en compuestos de este tipo, muestran que siempre el bario aparece sobreenlazado con una valencia de enlace mayor que 2 u.v. y el rutenio siempre tiene una valencia por debajo de los valores esperados 4 ó 5 u.v. Esto se deduce de una revisión de la base de datos ICSD. Como puede observarse en las tablas 6.2 y 6.6, también nosotros hemos obtenido valencias mayores de 2 u.v. para el sitio del bario y los valores de la valencia del rutenio son menores de 4 excepto en el caso de mayor contenido en estroncio (fase A), dándose en esta fase mejores resultados dentro del BVM para los entornos del sitio A compatible con el hecho de que la estructura del BaRuO₃ más estable es la denominada 9R.

Otros investigadores [48] han conseguido ambas fases coexistiendo 9R y 4H de monocristales de BaRuO₃ al intentar preparar el sistema Ba/Ru/W/O. Aunque análisis microscópicos no reflejaban la existencia de átomos de W, su presencia en la síntesis sirvió para catalizar o “nuclearizar” la estructura 4H fuera del rango de estabilidad normal. En nuestro caso, pensamos que ha sido la presencia de estroncio lo que ha permitido obtener esta fase, incluso sin ninguna traza de esta fase con estructura hexagonal 9R.

Tabla 6.8.- Valencias de enlace (Ru ⁴⁺)							
Enlace	d_{ij} (Å) (O1)	d_{ij} (Å) (O2)	N.C.	R_{ij}	v_{ij}	V_i	V
Sr_{0.25}Ba_{0.75}RuO₃							
<i>P 6₃/m m c (fase A)</i>							
Sr1-O	2,8510	2,9572(56)	12	2,280	0,214(x6)/ 0,160(x6)	2,244	2,0
Sr2-O	2,8840	2,8399(99)/ 2,8676(99)	12	2,240	0,175(x6)/ 0,198(x3)/ 0,183(x3)	2,193	2,0
Ba1-O	2,8510	2,9572(56)	12	2,280	0,214(x6)/ 0,160(x6)	2,244	2,0
Ba2-O	2,8840	2,8399(99)/ 2,8676(99)	12	2,240	0,175(x6)/ 0,198(x3)/ 0,183(x3)	2,193	2,0
Ru-O	1,9846(8)	1,9749(73)	6	1,834	0,666(x3)/ 0,683(x3)	4,047	4,0
<i>P 6₃/m m c (fase B)</i>							
Sr2-O	2,8873	2,871(16)/ 2,842(19)	12	2,250	0,179(x6)/ 0,187(x3)/ 0,202(x3)	2,241	2,0
Ba1-O	2,8554	2,931(11)	12	2,285	0,214(x6)/ 0,174(x6)	2,328	2,0
Ba2-O	2,8873	2,871(16)/ 2,842(19)	12	2,250	0,179(x6)/ 0,187(x3)/ 0,202(x3)	2,241	2,0
Ru-O	1,9824(15)	2,021(14)	6	1,834	0,670(x3)/ 0,603(x3)	3,819	4,0
<i>P 6₃/m m c (fase C)</i>							
Ba1-O	2,8590	2,951(12)	12	2,285	0,212(x6)/ 0,165(x6)	2,262	2,0
Ba2-O	2,8910	2,860(18)/ 2,862(21)	12	2,285	0,194(x6)/ 0,211(x3)/ 0,210(x3)	2,427	2,0
Ru-O	1,9919(15)	1,995(15)	6	1,834	0,653(x3)/ 0,648(x3)	3,903	4,0
$v_{ij} = e^{(R_{ij} - d_{ij})/0,371}$; $V_i = \sum_j v_{ij}$; d_{ij} : distancia de enlace; R_{ij} : parámetro tabulado tomado de las tablas de Michael Lufaso en el programa SPuDS; V : valencia del catión; N.C.: número de coordinación.							

Como consecuencia de este tipo de empaquetamiento hexagonal compacto en capas RX_3 de igual tamaño, aproximadamente, y apilamientos según las secuencias ...ABAC..., ...ABABCBCAC... y ...ABCACB..., que dan lugar a las estructuras hexagonales 4H, 9R y 6H, respectivamente (ver capítulo 3), donde los octaedros comparten vértices o caras según la secuencias respectivas ...chch..., ...chhchhchh... y ...chcchc...; este tipo de estructuras resulta ideal para modelizar dentro del BVM donde se acomoda la inconmesurabilidad de los enlaces $A-X$ y $B-X$, ajustando los parámetros de celda hasta alcanzar el mejor compromiso entre los requerimientos de la valencia de enlace de los sitios A y B . A continuación se relajarían también las posiciones atómicas

correspondientes a dichos dos sitios hasta alcanzar unas distancias de enlace compatible con unas valencias correctas para dichos átomos.

Se han conseguido modelos finales con estructuras 4H y 9R para los compuestos Sr_{0.875}Ba_{0.125}RuO₃ y BaRuO₃, respectivamente, [50] con valores estructurales muy próximos a los observados y que explican perfectamente los resultados experimentales.

En el caso de las estructuras 6H se ha trabajado con perovskitas dobles del tipo Ba₃MRu₂O₉ ($M = \text{Fe, Co, Ni, Zn, In}$) donde intervienen parámetros del BVM para el Ru³⁺-O y Ru⁵⁺-O de los que no se tienen valores exactos, por tanto, es más difícil hacer buenas predicciones.

Con el propósito de discutir nuestros resultados teniendo en cuenta estos modelos, explicaremos brevemente cómo se ha obtenido en particular la estructura “teórica” del Sr_{0.875}Ba_{0.125}RuO₃, teniendo en cuenta que nuestras proporciones de bario y estroncio son diferentes y que en dicho modelo no se distinguen los dos sitios A independientes que tiene la estructura 4H.

En la tabla 6.9 mostramos nuestro modelo 4H, donde se indican la fórmula unidad, las coordenadas atómicas, la matriz de conectividad, las ecuaciones del sistema $\sum_j v_{ij} = V_i$ y $\sum_{loop} v_{ij} = 0$, y los valores calculados de v_{ij} . En estas condiciones, las valencias de enlace de todos los enlaces T -O ($T = \text{Ba, Sr}$) son iguales a $1/6$ u.v., y la de los dos enlaces Ru-O son $2/3$ u.v. De estos valores de v_{ij} se calculan las correspondientes distancias de enlace d_{ij} usando los valores de los parámetros de valencia de enlace R_{ij} (Å): Ba-O=2,29; Sr-O=2,118; T-O=2,269; Ru⁴⁺-O=1,834. Con estos parámetros y con $a=2[T(1)-O(1)]=5,864$ Å, podemos obtener una primera estructura. El valor Ru-O = 2,073 Å evaluado para este modelo es mucho mayor que la distancia teórica de 1,984 Å predicha por las ecuaciones de suma de valencia de enlace, e indica que las distancias teóricas T -O y Ru-O que satisfacen las ecuaciones del sistema son inconmesurables bajo restricciones geométricas impuestas por la simetría del grupo espacial y por las

posiciones especiales de nuestro modelo. Bajo estas condiciones, las tensiones estructurales son inviables y deberíamos esperar contracciones y expansiones de los poliedros de coordinación del *T* y del Ru.

El mecanismo más obvio de relajación del modelo es reducir la distancia Ru-O por disminución de los parámetros de red *a* y *c*. El procedimiento usado ha sido la disminución de *a* y *c* por pasos guardando la relación $c/a = 2\sqrt{\frac{2}{3}}$ y manteniendo los parámetros atómicos *x*₀ y *z*_R con los valores fijados de $\frac{1}{8}$ y $\frac{1}{6}$, respectivamente. Bajo estas condiciones, la igualdad de distancias de enlace se mantiene, como requieren las ecuaciones de suma de valencia de enlace.

Un segundo paso en la relajación consiste en variar los parámetros de posición *z*_R y *x*₀ para que aumente la valencia total del rutenio, *V*(Ru), y disminuya la *V*(Ba, Sr). De las ecuaciones de bond valence se deduce que la distancia Ru-O(1) puede disminuirse al disminuir el valor de *z*_R. Un incremento de *x*₀, sin embargo, se corresponde con un decrecimiento de la distancia O(2)-O(2). Asumiendo una separación mínima entre O(2)-O(2) de 2,7 Å, e imponiendo la condición requerida por las ecuaciones de suma de valencia de enlace, tenemos que

$$x_0 = \frac{a - 2,7}{3a}$$

y

$$z_R = (6x_0^2 - 4x_0 + \frac{1}{2})\frac{a^2}{c^2} + \frac{1}{8}$$

Nosotros hemos llevado a cabo los cálculos correspondientes con los valores experimentales y hemos obtenido unos resultados que nos indican que nuestros valores se ajustan muy bien al modelo (ver tabla 6.10) con estructura 4H, en el que no se ha tenido en cuenta el porcentaje de ocupación del Ba por Sr.

Tabla 6.9.-

Ejemplo de estructura de perovskita hexagonal 4H. Modelo estructural derivado de la secuencia *ABCBA(chchc)*, grupo espacial P6₃/mmc, $a = 5,8 \text{ \AA}$ y $c = 9,5 \text{ \AA}$

Atom	Posición	X	y	x
A(1) (Ba1)	2a	0	0	0
A(2) (Ba2)	2c	1/3	2/3	1/4
B (Ru)	4f	2/3	1/3	$z_R = 1/8$
X(1) (O1)	6g	1/2	1/2	0
X(2) (O2)	6h	$2 x_0$	$x_0 = 1/6$	1/4

Matriz de conectividad

Fórmula unidad: A(1)A(2)B₂X(1)₃X(2)₃.

Coordinación de átomos:

}	O(1)	O(2)	{A(1)}O(1) ₆ O(2) ₆	{A(2)}O(1) ₆ O(2) ₆
	A(1) 6×v ₁₁	6×v ₁₂	{B}O(1) ₃ O(2) ₃	
	A(2) 6×v ₂₁	6×v ₂₂	{O(1)}A(1) ₂ A(2) ₂ B ₂	{O(2)}A(1) ₂ A(2) ₂ B ₂
	B 6×v ₃₁	6×v ₃₂		

donde A= Ba_{0.875}Sr_{0.125} y B= Ru.

Ecuaciones de la suma de las valencias de enlace: $\sum_j^n v_{ij} = V_i$

$$6 \times v_{11} + 6 \times v_{12} = V_{A(1)} = 2; \quad 6 \times v_{21} + 6 \times v_{22} = V_{A(2)} = 2 \quad (\text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+})$$

$$3 \times v_{31} + 3 \times v_{32} = V_B = 4 \quad (\text{Ru}^{4+})$$

$$2 \times v_{11} + 2 \times v_{21} + 2 \times v_{31} = V_O = 2 \quad (\text{O}^{2-})$$

Ecuaciones de valencia igual o del "loop", $\sum_{\text{loop}} v_{ij} = 0$

$$v_{11} - v_{12} + v_{22} - v_{21} = 0 \quad [\text{O}(1) - \text{A}(1) - \text{O}(2) - \text{A}(2) - \text{O}(1)]$$

$$v_{11} - v_{12} + v_{32} - v_{31} = 0 \quad [\text{O}(1) - \text{A}(1) - \text{O}(2) - \text{B} - \text{O}(1)]$$

Resolución

$$v_{11} = v_{12} = v_{21} = v_{22} = 1/6$$

$$v_{31} = v_{32} = 2/3$$

Ecuaciones de las distancias de enlace en la estructura 4H (Ba_{8/7}Sr_{1/8})RuO₃)

$$d_1 = \text{A}(1) - \text{O}(1) = a/2;$$

$$d_2 = \text{A}(1) - \text{O}(2) = [3x_0^2 a^2 + c^2/16]^{1/2};$$

$$d_3 = \text{A}(2) - \text{O}(1) = [a^2/12 + c^2/16]^{1/2};$$

$$d_4 = \text{A}(2) - \text{O}(2) = [1/3 + 3x_0^2 - x_0]^{1/2} a;$$

$$d_5 = \text{Ru} - \text{O}(1) = [a^2/12 + z_R^2 c^2]^{1/2};$$

$$d_6 = \text{O}(2) - \text{O}(2) = (1 - 3x_0) a;$$

$$d_7 = \text{Ru} - \text{O}(2) = [3x_0^2 - 2x_0 + 1/3] a^2 + (z_R^2 - z_R/2 + 1/16) c^2]^{1/2};$$

$$d_8 = \text{Ru} - \text{Ru} = (1/2 - 2z_R) c;$$

Tabla 6.10.- Valores calculados con el modelo de relajación			
	Valores calculados	Valores experimentales	D
Fase A	x ₀ =0,17549	x ₀ =0,18176	-0,00627
	z _R =0,11456	z _R =0,11704	-0,00248
Fase B	x ₀ =0,17574	x ₀ =0,17181	0,00393
	z _R =0,12133	z _R =0,11612	0,00521
Fase C	x ₀ =0,17594	x ₀ =0,17722	-0,00128
	z _R =0,11759	z _R =0,11744	0,00015

Incluso la fase C que corresponde al compuesto puro BaRuO₃ es la que presenta mejor acuerdo entre las coordenadas calculadas con el modelo y los valores experimentales. Esto puede ser debido a que el modelo no es del todo correcto al suponer que se tiene el mismo porcentaje de catión alcalino en ambos sitios *A*. El modelo cambiaría porque ahora: d₁=d₂≠d₃=d₄, en general distintos de T-O=2,269 Å, aunque mantengamos la misma valencia de enlace de 1/6, no podemos mantener la separación entre oxígenos fija. La fase C es la que mejor se ajusta a esta aproximación porque ambos sitios están ocupados por la misma cantidad de Ba, ya que no hay Sr. Al tener concentraciones distintas en ambos sitios, el modelo cambiaría. Esto afecta a la coordenada x₀, obsérvese que para las fases A y B la diferencia entre valores observados y calculados es mayor que en la fase C. Las distancias Ru-O están afectadas por ambas coordenadas x₀ y z_R de forma que también el modelo, que es peor para las fases A y B, se hace sensible en esta coordenada.

Por otra parte los mismos autores que proponen este modelo teórico para el compuesto Sr_{0.875}Ba_{0.125}RuO₃ también predicen una estructura para la fase 9R y comprueban que los factores de la solución sólida en este modelo presenta unos factores de acuerdo que no mejoran sensiblemente y que el compuesto puro BaRuO₃ en el modelo predicho para la fase 4H presenta un índice de acuerdo [50] R=0,21 en el límite de inestabilidad.

Como propuesta de trabajo futuro, sería interesante evaluar un modelo de estructura hexagonal tipo 6H para esta familia de compuestos. Esta vez con el mismo átomo de Ru en los dos posibles sitios *B* que presenta esta estructura de forma que no tendríamos el problema de encontrar buenos parámetros para el enlace Ru⁴⁺-O²⁻. Dado que la relación de los sitios *A1* y *A2* en esta estructura en seis capas es de dos del primero por cada uno del segundo deberíamos partir de la fórmula Ba_{1/3}Sr_{2/3}RuO₃.

6.3.2.4.- Evolución de las tres fases con la temperatura

Existe una tendencia muy conocida de los compuestos *ABO*₃ a pasar a estructuras con un empaquetamiento más cúbico a medida que se aumenta la presión durante la preparación [47]. Un ejemplo típico es el BaRuO₃, que muestra diferentes estructuras dependientes de la presión [47, 51]. A presión atmosférica, el BaRuO₃ tiene la estructura del polítipo 9R con una secuencia de empaquetamiento *hhchhchhch* [45]. Esta estructura se transforma en una 4H (*hchc*) a 15 kbar, pasando posteriormente a una 6H a 30 kbar. Un estudio del diagrama de fases del BaRuO₃-SrRuO₃ en función de la presión indica que el BaRuO₃ debería tener estructura de perovskita del SrRuO₃ a unos 120 kbar [47].

Algunos autores también han sugerido, como hemos mencionado, que el sistema Ba_{1-x}Sr_xRuO₃ adquiere este tipo de estructura de forma que para 0 < x < 0,1 se da lugar a la fase hexagonal 9R, cuando 0,1 < x < 0,3 tenemos la fase 4H, y cuando x > 0,3 tenemos la 6H. De ahí que pretendamos analizar las posibilidades de esta fase con la composición que propusimos en el apartado anterior.

En relación a posibles cambios estructurales y para completar la caracterización estructural de nuestro compuesto, especialmente en lo que se refiere a su estabilidad estructural, y posibles cambios de fase, estudiamos la evolución de los parámetros de celda con la temperatura.

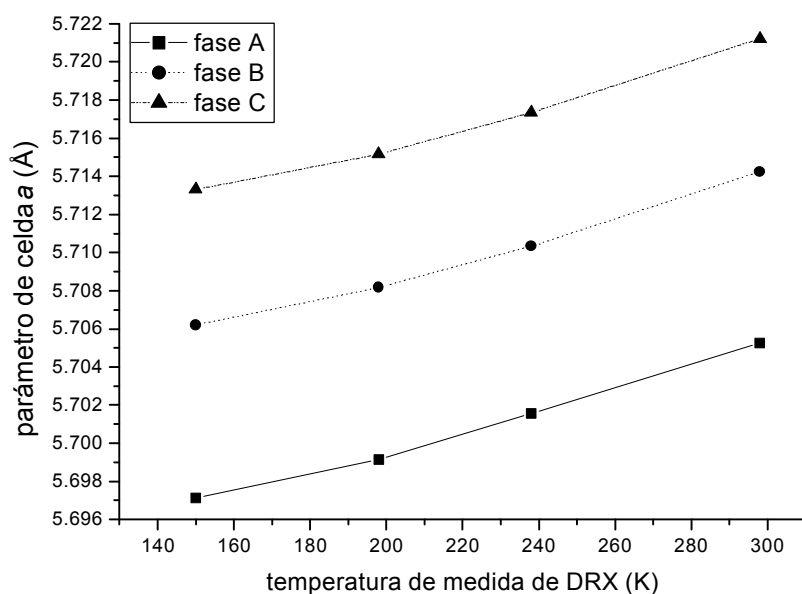


Fig. 6.12.- Variación térmica del parámetro de celda a para las tres fases A,B y C de $\text{Sr}_{0.25}\text{Ba}_{0.75}\text{RuO}_3$

Se llevaron a cabo medidas de difracción de rayos X de muestras en polvo a baja temperatura, no observándose cambios en los difractogramas, y obteniéndose unos valores de los parámetros de celda dependientes de la temperatura con un comportamiento monótono creciente. En las figuras 6.12 y 6.13 se muestra la variación de los parámetros a y c con la temperatura, respectivamente.

Este estudio, además de permitirnos descartar la posibilidad de transiciones estructurales, nos confirma que el modelo de tres fases elegido para poder refinar los picos del difractograma obtenido es muy bueno porque, a pesar del cambio en las condiciones de medida, los índices de acuerdo siguen siendo buenos para las tres fases y los factores de ocupación prácticamente se mantienen con los valores de partida a temperatura ambiente. Además, el comportamiento de los parámetros de las tres fases con la temperatura es muy uniforme, como puede deducirse de ambas gráficas.

Finalmente, en la figura 6.14 se muestra la curva de DSC de $\text{Sr}_{0.25}\text{Ba}_{0.75}\text{RuO}_3$, en el intervalo de -100°C a 20°C , donde no se observa ningún cambio entálpico, lo que confirma los resultados de difracción de rayos X, en el sentido de que no existe ninguna transición de fase en este intervalo de temperatura.

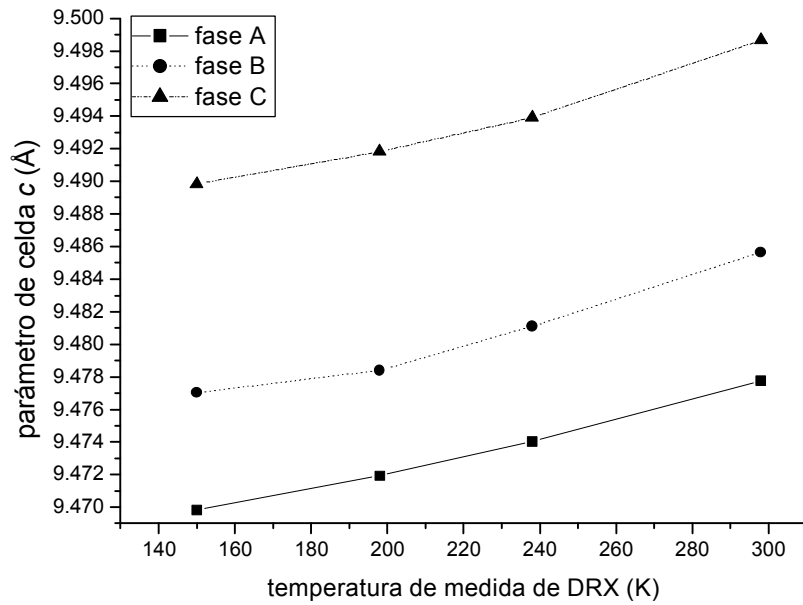


Fig. 6.13.- Variación térmica del parámetro de celda c para las tres fases A,B y C de $\text{Sr}_{0.25}\text{Ba}_{0.75}\text{RuO}_3$

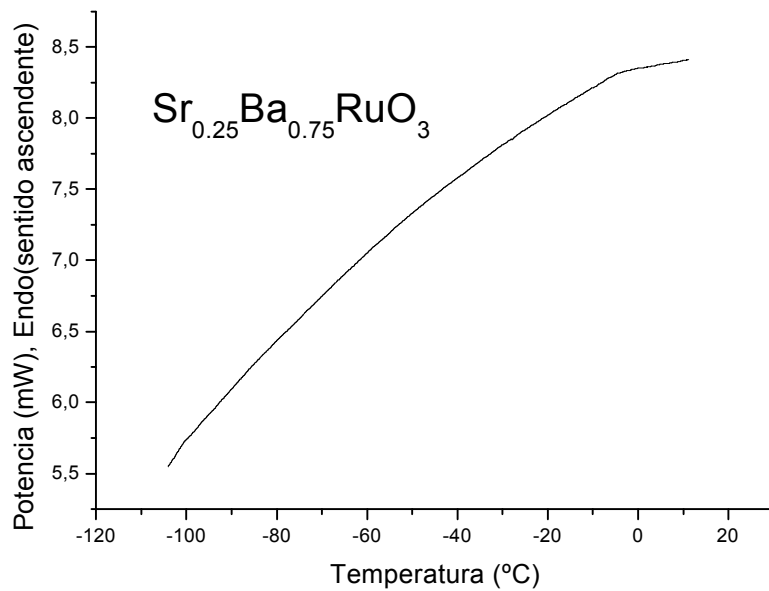


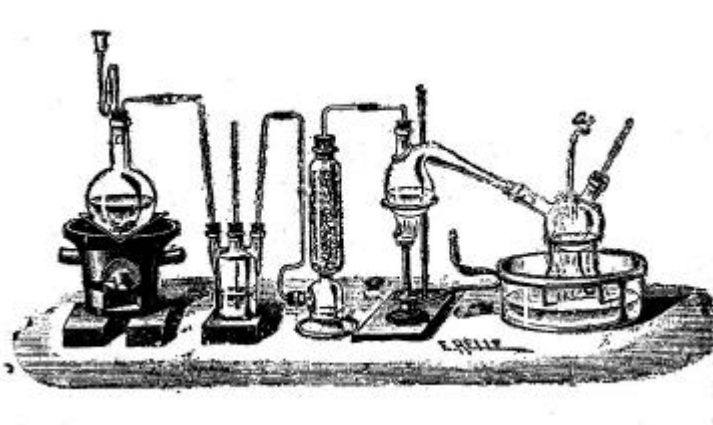
Fig. 6.14.- Curva de DSC (potencia compensada) de $\text{Sr}_{0.25}\text{Ba}_{0.75}\text{RuO}_3$

6.4.- REFERENCIAS

- [1] J. J. Randall, R. Ward, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 2629 (1959)
- [2] A. Callaghan, C. W. Moeller, R. Ward, *Inorg. Chem.*, **5**, 1572 (1966)
- [3] P. B. Allen, H. Berger, O. Chauvet, L. Forro, T. Jarlborg, B. Revaz, G. Santi, *Phys. Rev.*, **53**, 4393 (1996)
- [4] H. Shaked, J. D. Jorgensen, O. Chmaissem, S. Ikeda, Y. Maeno, *J. Solid State Chem.*, **154**, 361-367 (2000)
- [5] M. V. Rama Rao, V. G. Sathe, D. Sornadurai, B. Panigrahi, T. Shripathi, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **62**, 797-806 (2001)
- [6] S. Alexander, J. S. Helman, I. Balberg, *Phys. Rev. B*, **13**, 304 (1976)
- [7] S. Nagler (private communication)
- [8] G. Cao, S. McCall, M. Shepard, J. E. Crow, R. P. Guertin, *Phys. Rev. B*, **56**, 321 (1997)
- [9] J. M. D. Coey, M. Viret, S. von Molnar, *Advances in Physics*, **48**, 167 (1999)
- [10] I. I. Mazin, D. J. Singh, *Phys. Rev. B*, **56** 2556 (1997)
- [11] M. Tan, X. Tao, J. He, *Physica B*, **307**, 22-27 (2001)
- [12] L. Klein, J. S. Dodge, C. H. Ahn, J. W. Reiner, L. Mieville, T. H. Geballe, M. R. Beasley, A. Kapitulnik, *J. Phys.: Condens. Matter.*, **8**, 10111 (1996)
- [13] L. Capogna, A. P. Mackenzie, R. S. Perry, S. A. Grigera, L. M. Galvin, P. Raychaudhuri, A. J. Schofield, C. S. Alexander, G. Cao, S. R. Julian, Y. Maeno, *Physical Review Letters*, **88**, 076602 (2002)
- [14] L. Klein, J. S. Dodge, C. H. Ahn, G. J. Snyder, T. H. Geballe, M. R. Beasley, A. Kapitulnik, *Physical Review Letters*, **77**, 2774-2777 (1996)
- [15] P. Kostic, Y. Okada, N. C. Collins, Z. Schlesinger, J. W. Reiner, L. Klein, A. Kapitulnik, T. H. Geballe, M. R. Beasley, *Physical Review Letters*, **81**, 2498 (1998)
- [16] A. P. Mackenzie, J. W. Reiner, A. W. Tyler, L. M. Galvin, S. R. Julian, M. R. Beasley, T. H. Geballe, A. Kapitulnik, *Phys. Rev. B*, **58**, (1998)
- [17] J. M. Longo, P. M. Raccah, J. B. Goodenough, *J. Appl. Phys.*, **39**, 1327 (1968)
- [18] V. J. Emery, S. A. Kivelson, *Physical Review Letters*, **74**, 3253 (1995)

- [19] C. W. Jones, P. D. Battle, P. Lightfoot, W. T. A. Harrison, *Acta Crystallogr.*, **C45**, 365 (1989)
- [20] J. S. Gardner, G. Balakrishan, D. Mck. Paul, *Physica C*, **252**, 303-307 (1995)
- [21] B. J. Kennedy, B. A. Hunter, *Phys. Rev. B*, **58**, 653 (1998)
- [22] B. C. Chakoumakos, S. E. Nagler, S. T. Misture, H. M.Christen, *Physica B*, **241-243**, 358 (1998)
- [23] S. L. Cuffini, J. A. Guevara, Y. P. Mascarenhas, *Mater. Sci. Forum*, **228-231**, 789 (1996)
- [24] W. Bensch, H. W. Schmalte, A. Reller, *Solid State Ionics*, **43**, 171 (1990)
- [25] A. Kanbayasi, *J. Phys. Soc. Japan*, **41** 1876-1879 (1976)
- [26] B. J. Kennedy, B. A. Hunter, J. R. Hester, *Phys. Rev. B*, **65**, 224103 (2002)
- [27] C. J. Howard, H. T. Stokes, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, **B54**, 782 (1998)
- [28] J. J. Randall, R. Ward, *J. Amer.Chem. Soc.*, **81**, 262 (1959)
- [29] L. Klein, L. Antognazza, T. H. Geballe, M. R. Beasley, A. Kapitulnik, *Physica B*, **259-261**, 431-432 (1999)
- [30] M. Shepard, G. Cao, S. McCall, T. Freibert, J. E. Crow, *J. Appl. Phys.*, **79**, 4821 (1996)
- [31] I. Felner, J. Nowik, I. Bradaric, M. Gospodinov, *Phys. Rev. B*, **62**, 11332 (2000)
- [32] M. Shikano, T.-K. Huang, Y. Inaguma, M. Itoh, T. Nakamura, *Solid State Communications*, **90**, 115-119 (1994)
- [33] J. S. Ahn, J. Bak, H. S. Choi, T. W. Noh, J. E. Han, Y. Bang, J. H. Cho, Q. X. Jia, *Phys. Rev. Lett.*, **29**, 5321 (1999)
- [34] K. Yosihimura, T. Imai, T. Kuyama, K. R. Thurber, A. W. Hunt, K. Kosuge, *Phys. Rev. Lett.*, **21**, 4397 (1999)
- [35] S.-T. Hong, A. W. Sleight, *J. Solid State Chem.*, **128**, 251 (1997)
- [36] J. T. Rijssenbeck, R. Jin, Yu. Zadorozhny, Y. Liu, B. Batlogg, R. J. Cava, *Phys. Rev. B*, **59**, 4561 (1999)
- [37] C. Felser, R. J. Cava, *Phys. Rev. B*, **61**, 10005 (2000)
- [38] H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.*, **2**, 65 (1969)

- [39] J. Rodríguez-Carvajal, “*Guide of Fullprof*”, Laboratoire Léon Brillouin, Saclay (1998)
- [40] J. A. Kafalas, J. M. Longo, *J. Solid State Chem.*, **4**, 55 (1972)
- [41] A. M. Glazer, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, **B28**, 3384 (1972)
- [42] P. M. Woodward, *Acta Crystallogr.*, **B53**, 44-66 (1997)
- [43] S. C. Abrahams, S. K. Kurtz, P. B. Jamieson, *Phys. Rev.*, **172**, 551-555 (1968)
- [44] P. A. Joy, S. K. Date, P. S. Anil Kumar, *Phys. Rev. B*, **56**, 2324 (1997)
- [45] F. E. Mabbs, D. J. Machin, “*Magnetism and Transition Metal Complexes*”, Chapman and Hall, London (1973)
- [46] R. L. Carlin, “*Magnetochemistry*”, Springer-Verlag, Berlín (1986)
- [47] I. Felner, U. Asaf, I. Nowik, I. Bradaric, *Phys. Rev. B*, **66**, 054418 (2002)
- [48] Z. H. Han, J. I. Budnick, M. Daniel, W. A. Hines, D. M. Pease, P. W. Klamut, B. Dabrowski, S. M. Mini, M. Maxwell, C. W. Kimball, *Physica C*, **387**, 256 (2003)
- [49] Y. Doi, K. Matsuhira, Y. Hinatsu, *J. Solid State Chem.*, **165**, 317-323 (2002)
- [50] A. Santoro, I. Natali Sora, Q. Huang, *J. Solid State Chem.*, **151**, 245-252 (2000)
- [51] J. B. Goodenough, J. A. Kafalas, J. M. Honig, “*Preparative Methods in Solid State Chemistry*” (P. Hagenmuller, Ed.), pp. 1-69, Academic Press, New York (1972)



Preparación del protocloruro de azufre

Conclusiones

CAPÍTULO 7

CONCLUSIONES

1. Los nuevos óxidos de fórmula general $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_5$ ($0,5 \leq x \leq 1,70$) han sido sintetizados como materiales policristalinos y completamente caracterizados por difracción de rayos X. Estos óxidos mixtos son isoestructurales y cristalizan en la estructura tipo perovskita, mostrando simetría cúbica con grupo espacial $Pm\bar{3}m$, aunque los compuestos puros extremos de la solución sólida no tienen estructura de perovskita cúbica. Así, el compuesto BaCoO_3 posee estructura de perovskita hexagonal, mientras que el $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ posee estructura de brownmillerita, con la mitad de los iones In(III) en coordinación cuatro y la otra mitad en coordinación seis. Esto se puso de manifiesto en los diagramas donde se representaban factores de tolerancia calculados según radios iónicos frente a los calculados con el modelo de valencia de enlaces.
2. Las propiedades magnéticas de estos óxidos con bario, indio y cobalto han sido estudiadas por medidas de susceptibilidad c_{ac} y c_{dc} en función del campo magnético y la temperatura. Para el caso en que $x = 0,5$ ($\text{Ba}_2\text{In}_{1,50}\text{Co}_{0,50}\text{O}_5$) la muestra se comporta de manera paramagnética en todo el intervalo de temperatura estudiado, entre 200 y 2 K. Sin embargo, el comportamiento magnético de los óxidos $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_5$ ($0,70 \leq x \leq 1,70$) es muy diferente: la susceptibilidad magnética, c_{dc} , muestra un máximo ancho cuya intensidad aumenta con el contenido en cobalto. Por debajo de la temperatura de dicho máximo tiene lugar una fuerte irreversibilidad

entre las curvas de susceptibilidad de muestras enfriadas sin campo (ZFC) y con campo (FC), más pronunciada cuanto mayor es el contenido en cobalto. Las medidas de susceptibilidad magnética c_{ac} muestran también las características comunes de los vidrios de espín, tal comportamiento quedó confirmado fundamentalmente del análisis de la parte no lineal de c_{dc} que se desarrolla en función del campo y de la temperatura.

3. Del ajuste de las curvas de Curie-Weiss, las temperaturas de Weiss negativas indican que predominan las interacciones antiferromagnéticas. Además podemos ver que los valores del momento magnético se mantienen, en términos generales, entre los valores teóricos correspondientes al estado espín alto ($m_f = 4,90$ M.B.) y el estado de espín intermedio ($m_f = 2,83$ M.B.), observándose una disminución de los valores del momento magnético al crecer el contenido en cobalto.
4. El particular comportamiento paramagnético puede ser explicado teniendo en cuenta la distribución aleatoria del Co^{3+} paramagnético en la matriz In^{3+} diamagnética. En cuanto al comportamiento de vidrio de espín de los óxidos de fórmula general $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_5$ ($x = 0,70; 1; 1,70$) se ha atribuido a dos razones:
 - i) Desorden químico de los sitios, como se demostró de los estudios de difracción de rayos X, que contribuirían al estado de frustración magnética.
 - ii) La presencia simultánea de Co^{3+} de espín alto (HS) y espín intermedio (IS) que promueve la competición entre las interacciones ferro- y antiferromagnéticas de supercanje, originando frustración magnética.
5. A partir de la serie de muestras policristalinas mixtas $\text{Sr}_2\text{Ru}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{6-\delta}$ donde $x = 0,5; 0,67; 1,0; 1,33; 1,5$; preparadas por reacción en estado sólido de los óxidos correspondientes y rutenio metálico, en las proporciones estequiométricas, se ha determinado por difracción de rayos X que estos compuestos no son monofásicos; estableciéndose la composición de cada una de las fases al resolver sus estructuras por refinamiento Rietveld. Las fases encontradas tienen grupos espaciales diferentes

que se han relacionado con el grupo espacial de la perovskita cúbica ideal, $Pm\bar{3}m$, por giros (tilt) y/o distorsión de los octaedros. La sustitución parcial de rutenio por cobalto en el compuesto $SrRuO_3$, que posee una estructura de perovskita ortorrómbica $Pbnm$, da lugar a la solución sólida $Sr_2Ru_{2-x}Co_xO_{6-\delta}$; en la que se induce desorden estructural aumentando la simetría, que pasa al grupo espacial ortorrómbico $Ibmm$, posteriormente al grupo espacial tetragonal $I4/mcm$, hasta finalmente el grupo espacial cúbico $Pm\bar{3}m$. En algunas fases fue necesario corregir la simetría cúbica por una simetría tetragonal $P4/mmm$, debido a la presencia de vacantes de oxígeno.

6. Debemos destacar que hemos caracterizado los mecanismos que relacionan los diferentes grupos espaciales de cada compuesto con el de mayor simetría $Pm\bar{3}m$, considerando los ángulos de giro (tilting) que se calcularon a partir de los parámetros de celda, e incluso, de las posiciones atómicas. La aplicación del método de valencia de enlace (*bond valence*) nos ha permitido explicar, teniendo en cuenta el entorno de los átomos de Sr, posibles criterios de estabilidad para los diferentes grupos espaciales en función de los giros octaédricos.
7. El compuesto Sr_2RuCoO_6 se ha descrito en la bibliografía en el grupo espacial monoclinico $I2/c$. Sin embargo, hemos encontrado que consiste realmente en una mezcla de fases con los grupos espaciales $Pm\bar{3}m$, $I4/mcm$ e $Ibmm$ como fases mayoritarias. La intersección de las simetrías involucradas en estos grupos espaciales da lugar al grupo de simetría $I2/c$, lo que pudo inducir al error observado en la literatura. Tanto para este compuesto intermedio como para el resto de soluciones sólidas y demás compuestos estudiados en esta memoria, ha sido esencial la disponibilidad del detector X'Ceerator, que proporciona una resolución muy alta de los difractogramas.
8. Si bien los compuestos extremos de esta solución sólida $SrRuO_3$ y $SrCoO_3$, manifiestan un carácter metálico con ferromagnetismo itinerante, los compuestos

intermedios son, por el contrario, aislantes y su comportamiento varía, desde un paramagnetismo con interacciones de supercanje antiferromagnéticas (constante de Weiss negativa) en compuestos ricos en cobalto, hasta un comportamiento con interacciones de supercanje ferromagnéticas (constante de Weiss positiva) en compuestos ricos en rutenio, desde un punto de vista fenomenológico. Por otra parte se observa una clara divergencia de las curvas de FC y ZFC que comienza a una temperatura superior a la del máximo de la curva de ZFC. Esta temperatura de irreversibilidad está asociada al carácter inhomogéneo de las muestras, y la temperatura del máximo en las curvas de ZFC, que disminuye al reducirse el contenido en cobalto, está asociada con el ordenamiento de espines antiferro- o ferromagnético. Las interacciones Co^{3+} (espín alto) - Co^{3+} (espín alto) son antiferromagnéticas fuertes, produciendo el desplazamiento del máximo hacia temperaturas más altas.

9. Los momentos magnéticos efectivos no se ajustan totalmente a los teóricos teniendo en cuenta una mezcla de Ru(V) y Co(III). Este último está claramente en configuración de alto espín para fases ricas en rutenio; mientras que para fases ricas en cobalto, el Co(III) también se presenta en diferentes configuraciones de menor espín (o incluso Co(IV)) para disminuir el momento magnético efectivo experimental. Para los compuestos ricos en rutenio, hemos tenido que recurrir a la presencia de Ru(IV) incluso en la configuración HS, de acuerdo con los resultados estructurales y valores de los momentos efectivos, para explicar la competición de interacciones que explica el comportamiento de la susceptibilidad magnética.
10. La difracción de neutrones confirmó la ausencia de un ordenamiento de largo alcance en el sistema $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_5$, e indirectamente, el comportamiento de vidrio de espín. Sin embargo, en el sistema $\text{Sr}_2\text{Ru}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{6-\delta}$, la aparición de un pico magnético a bajo ángulo no nos permite discernir claramente entre un posible comportamiento antiferromagnético a largo alcance, compatible con todas las fases, y uno más cercano al de vidrio de espín, al considerar que el pico puede deberse a una impureza magnética. De todas formas, no nos decantamos por un vidrio de espín

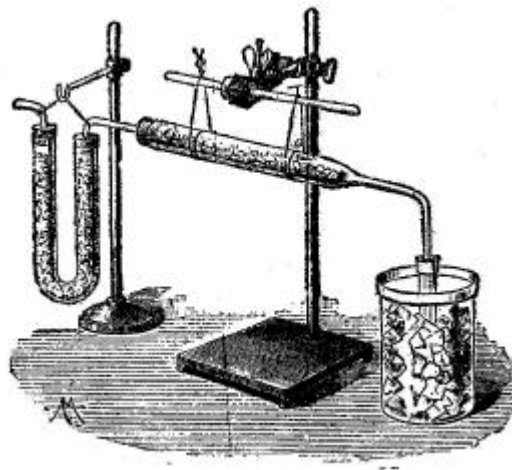
fundamentalmente por la presencia de inhomogeneidades atribuidas a la mezcla de fases.

11. Según la bibliografía, el compuesto SrRuO_3 tiene un comportamiento de ferromagnetismo itinerante, que cristaliza en el grupo espacial ortorrómbico $Pbnm$. Sin embargo, en nuestro estudio se demuestra que en realidad pertenece a un subgrupo de menor simetría, concretamente el grupo espacial monoclinico $P112_1/m$, compatible con el ajuste de picos del difractograma que se consideraron ausencias sistemáticas en el grupo ortorrómbico. Este último grupo espacial presenta dos sitios no equivalentes para los iones Ru(IV) , lo que sirve de base para un reestudio del comportamiento magnético un tanto anómalo de este compuesto y otros similares. Se hizo una comparativa exhaustiva, utilizando difracción de polvo en geometría de transmisión, entre las resoluciones de ambos grupos espaciales y, comparando también con datos obtenidos de la bibliografía, se concluyó que en el grupo más simétrico los átomos de estroncio debían estar sobreenlazados y que la distorsión monoclinica permite una relajación de los enlaces Sr-O.

12. Con el propósito de estudiar el efecto de la sustitución de los sitios A de la perovskita, hemos preparado y caracterizado estructuralmente la solución sólida $\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{RuO}_3$, que resultó ser una mezcla de tres fases con el mismo grupo espacial $P6_3/mmc$ 4H, pero que se diferenciaban sólo en la relación Ba/Sr y en la diferente ocupación de los dos sitios no equivalentes del metal alcalino-térreo. Aparecía una fase del compuesto BaRuO_3 pura que sorprendentemente no pertenecía al grupo espacial $R\bar{3}m$ denominado 9R, una segunda fase en donde sólo uno de los sitios se sustituía por estroncio y la tercera en la que ambos sitios eran sustituidos aunque en diferentes proporciones. Se comprobó que esta mezcla de tres fases era factible a partir de un análisis de perfil de los difractogramas de rayos X y de la revisión de la estabilidad estructural aprovechando un modelo estructural teórico realizado a partir del Modelo de Valencia de Enlace.

13. Los compuestos de Ru(IV) fueron medidos por difracción de rayos X a baja temperatura. En cuanto al SrRuO_3 se confirmó el grupo espacial monoclinico por la presencia de reflexiones, que eran ausencias sistemáticas del grupo ortorrómbico. Además, estas reflexiones aumentaban de intensidad al disminuir la temperatura. Con respecto a la solución sólida se confirmó la presencia de las tres fases con un comportamiento uniforme de sus parámetros de celda al disminuir la temperatura.

Finalmente, a modo de perspectiva de futuro, debemos comentar que este trabajo abre una puerta a una nueva línea de investigación a desarrollar entre los Departamentos de Química Inorgánica y de Física Fundamental II de la Universidad de La Laguna, y que combina el estudio de materiales de interés tecnológico y/o científico con propiedades magnéticas y eléctricas, entre otras, y la relación de éstas con la estructura interna del material. De hecho la concesión reciente de la financiación para la adquisición de un equipo de medidas magnéticas (SQUID) y la aceptación de una experiencia de neutrones de los materiales estudiados en esta memoria, a realizar en el LLB en otoño de 2003, hacen muy viable la continuidad de este tema de trabajo.



Preparación del tricloruro de boro

Apéndice

APÉNDICE

DIFRACCIÓN DE RAYOS X Y NEUTRONES [1-13]

En 1895, W. C. Röntgen descubre los rayos X, propiedad que inmediatamente tendrá una gran trascendencia. Los primeros trabajos de investigación pusieron de manifiesto que entre los rayos X y la luz ordinaria existían analogías muy marcadas. Ambos tipos de radiación se propagan en línea recta, excitan la fluorescencia o la fosforescencia de ciertas sustancias, impresionan las placas fotográficas, no experimentan alteración alguna bajo la acción de los campos eléctricos o magnéticos y presentan efectos de polarización.

Fueron M. von Laue y sus colaboradores, W. Friedrich y P. Knipping, quienes, en 1912, llegaron a establecer, con el descubrimiento de la difracción de rayos X, la inequívoca naturaleza de esta radiación e, implícitamente, la de la estructura interna de los cristales.

A.1.- Ecuaciones de Laue y ley de Bragg

La difracción se debe a la interacción y subsiguiente interferencia de la radiación por una disposición periódica de motivos, en nuestro caso una red cristalina de átomos. Si hacemos la abstracción de considerar los planos cristalinos como una numerosa sucesión de superficies paralelas y semitransparentes a los rayos X, la verificación de las leyes de la reflexión imponen la condición para que las ondas dispersas en todos los puntos de *un mismo* plano reticular (*hkl*) estén en fase unas con otras. Cuando sobre un cristal incide un haz de rayos X, cada átomo se comporta como un radiador puntual que dispersa de

manera coherente la radiación en todas las direcciones del espacio, con simetría esférica. Para ser más estrictos, una dirección de difracción es aquella en la que están completamente en fase las ondas dispersas por un conjunto de átomos del cristal; en otras direcciones, las ondas se interfieren destructivamente, cancelándose la resultante en mayor o menor proporción.

Consideremos una sucesión lineal de puntos con períodos de repetición t , sobre la que incide un haz paralelo de rayos X de longitud de onda λ , formando un ángulo de incidencia μ (ver figura A.1). Supongamos que las radiaciones dispersas por dos puntos cualesquiera de la sucesión, A y C, están en fase, originando un haz difractado en una determinada dirección que forma un ángulo ν con la dirección de t . En estas condiciones, deberá cumplirse que la diferencia de camino entre las ondas incidentes y difractadas, $AD-BC$, ha de ser un múltiplo entero de la longitud de onda:

$$AD-BC = t \cos \nu - t \cos \mu = t (\cos \nu - \cos \mu) = n\lambda \quad (\text{Ec. A.1})$$

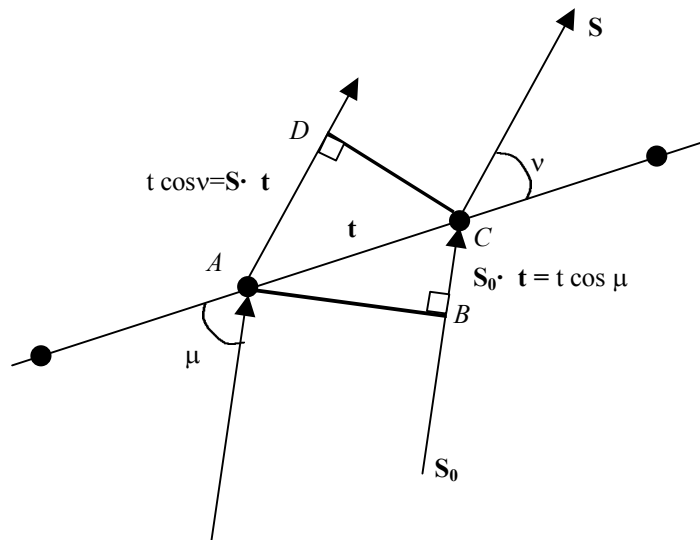


Fig. A.1.- Difracción por una sucesión lineal de átomos idénticos y regularmente espaciados. La diferencia de camino entre el rayo incidente y el difractado es $AD-BC = n\lambda$

donde n es un número entero cualquiera, positivo o negativo, representativo del *orden* de la difracción. Las difracciones serán de cero, primer, segundo, etc., orden, cuando las diferencias de camino sean $0\lambda, 1\lambda, 2\lambda, \dots$, respectivamente.

La ecuación anterior se puede expresar en la forma:

$$\cos v = \cos \mu + n\lambda/t$$

de donde se deduce que si el ángulo de incidencia μ permanece fijo (λ y t también son constantes), el haz difractado podrá discurrir por cualquier dirección del espacio que forme un ángulo de difracción compatible con los distintos valores de n .

De la anterior ecuación también se deduce que para $n=0$, es $\mu=v$, lo que quiere decir que el haz incidente y el haz difractado discurren por la superficie común del cono de orden cero.

Si S_0 y S representan sendos vectores unidad en las direcciones del haz incidente y del difractado, sus productos escalares con t serán

$$S_0 \cdot t = t \cos \mu \quad \text{y} \quad S \cdot t = t \cos v$$

con lo que la ecuación (ver ecuación A.1) adoptará la forma vectorial:

$$t \cdot (S-S_0) = n\lambda$$

De acuerdo con la ecuación anterior, al ser la diferencial de camino $t \cdot (S-S_0)$, la fase de la onda dispersa por el punto A en relación con la de la onda dispersa por C podrá obtenerse multiplicando por $2\pi/\lambda$ dicha diferencia de camino,

$$\Delta\phi = \frac{2\pi}{\lambda} t \cdot (S-S_0)$$

Si se supone que el haz de rayos X incide sobre tres sucesiones lineales de puntos no coplanares con períodos de repetición a, b y c y formando ángulos μ_1, μ_2 y μ_3 con las mismas, las condiciones de difracción respectivas vendrán dadas por sendas ecuaciones análogas a la ecuación A.1:

$$a(\cos v_1 - \cos \mu_1) = h\lambda$$

$$b(\cos v_2 - \cos \mu_2) = k\lambda$$

$$c(\cos \nu_3 - \cos \mu_3) = l\lambda$$

donde ν_1 , ν_2 y ν_3 tienen los mismos significados que los términos equivalentes de la ecuación A.1, es decir, son los ángulos de dispersión relativos a las direcciones de a , b y c , respectivamente. h , k y l son números enteros cualesquiera, sin restricción alguna.

La **ley de Bragg** sintetiza las tres ecuaciones de Laue, siendo equivalente físicamente a la simultánea solución de las mismas, como condición general de la difracción (ver figura A.2). Las posiciones definidas por la ley de Bragg,

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta,$$

dan lugar a los máximos de difracción. En esta ley, λ es la longitud de onda de la radiación usada, d_{hkl} es la distancia entre los planos (hkl) y θ es el ángulo entre el haz

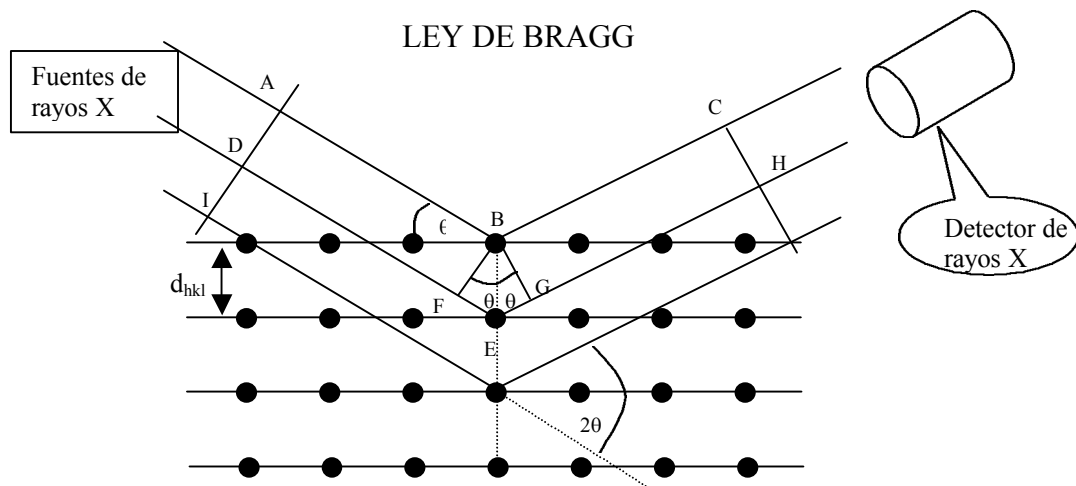


Fig. A.2.- Para que el haz de rayos X incidente y difractado estén en fase, se tiene que cumplir que la distancia $EF+EG$ sea igual a un múltiplo de la longitud de onda ($n\lambda$). Por geometría, se tiene que cumplir que $EF=EG=d_{hkl}\sin\theta$, de donde se deduce la ley de Bragg: $n\lambda=2d_{hkl}\sin\theta$

incidente y el plano de difracción. Los valores de d_{hkl} dependen de las dimensiones y simetría de la celdilla unidad de la red cristalina.

A.2.- Factor de dispersión atómico y factor de estructura

La teoría de la dispersión de la radiación por los electrones “libres”, aún con sus limitaciones, es de gran utilidad para la interpretación generalizada de la magnitud de la intensidad de los rayos difractados.

En un átomo habrán de considerarse las contribuciones que cada electrón del mismo aporta a la intensidad total de la radiación por un átomo. Una magnitud representativa de la eficiencia de la dispersión de la radiación por un átomo, es el denominado **factor de dispersión atómico** o factor de forma, el cual puede expresarse en términos de la eficiencia de la dispersión debida a un número equivalente de electrones supuestamente situados en la posición del núcleo atómico. Matemáticamente, el factor de dispersión atómico, f_n , queda definido por la relación entre la amplitud de la onda dispersa por un átomo, A_a , y la de la onda dispersa por un electrón, A_e :

$$f = \frac{A_a}{A_e}$$

Dado que las intensidades son proporcionales al cuadrado de las amplitudes, se tendrá:

$$f_n^2 = (A_a^2/A_e^2)/(I_a/I_e)$$

Las distancias finitas que existen en la distribución electrónica del átomo, son de suficiente magnitud como para originar diferencias de camino (diferencias de fase) entre las ondas dispersas en los distintos puntos del volumen atómico, en el supuesto de que el valor de la longitud de onda de la radiación sea de análoga magnitud que el de las distancias atómicas, como realmente ocurre. Estas diferencias de camino introducen determinados desfases entre las ondas dispersas en las distintas direcciones, con la consiguiente repercusión cuantitativa en el fenómeno de interferencia entre las mismas y, por consiguiente, en el valor de f .

La amplitud de la resultante de las ondas dispersas por un átomo, f_n , será la suma vectorial de las amplitudes de las ondas dispersas por todos los electrones del mismo, pudiendo hallarse construyendo el diagrama de Argand correspondiente.

Si el conjunto de electrones del átomo se supone que está concentrado en un punto (átomo "puntual"), todos dispersarían en fase la radiación y no existiría variación de f en función de $(\sin\theta)/\lambda$; las interferencias parcialmente destructivas son debidas, precisamente, a la distribución espacial finita de los electrones en el átomo.

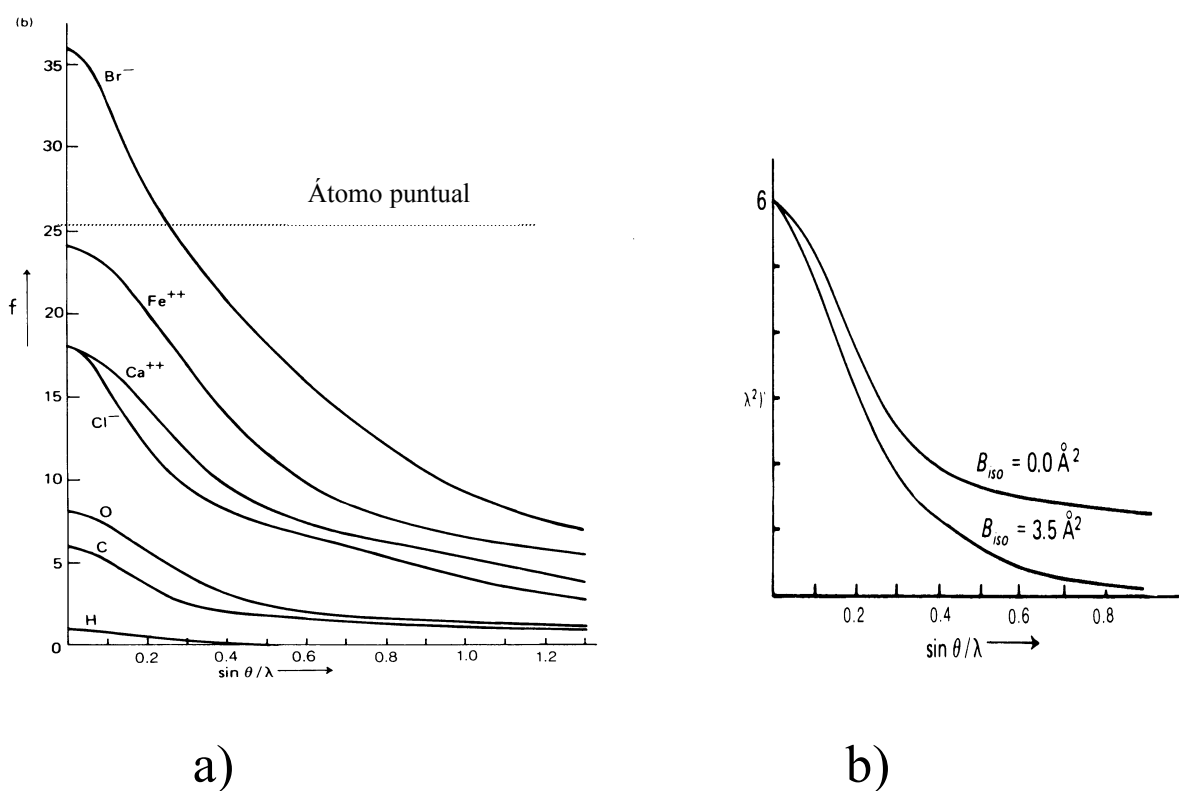


Fig. A.3.- Curvas representativas de la variación del factor de dispersión atómico en función de $(\sin\theta)/\lambda$. Para $\theta=0^\circ$, $f_n=Z$. El valor de f_n para cualquier hipotético átomo "puntual", no experimenta variación con θ , al igual que en el caso de difracción de neutrones

Para $\theta = 0^\circ$ ($\Delta\phi=0$), todos los electrones dispersan completamente en fase en la dirección del haz incidente, por lo que la intensidad será proporcional al número de electrones del átomo, dado que, en este caso, $f=Z$ (Z =número atómico). Al aumentar θ , también aumenta la diferencia de fases, y f_n disminuye.

En la figura A.3 se muestran algunas curvas típicas de la variación de f_n en función de $(\text{sen}\theta)/\lambda$ para distintos átomos. Como era de esperar, el valor de f_n para un mismo átomo disminuye al aumentar el estado de oxidación del mismo. Si se comparan los valores de f_n para iones con igual número de electrones, su caída es mayor para el ion con mayor volumen atómico, ya que al ser superiores las distancias atómicas aumentan las diferencias de fases, con el consiguiente incremento en la fracción de interferencias destructivas entre las ondas dispersas.

El factor de estructura es la resultante de los factores de dispersión específicos de cada átomo, proporcionales a la amplitud de la onda dispersa por un grupo de átomos. El factor de estructura especifica la amplitud de la onda difractada en la reflexión hkl , debida a la contribución de todos los átomos contenidos en la celdilla unidad. Se designa con el símbolo $F(hkl)$, queriendo indicar que tiene módulos independientes para cada plano o punto recíproco hkl (a partir de este punto, por cuestiones de brevedad, designaremos los tres índices hkl por H , simbología ampliamente utilizada en textos de cristalografía). Dicho factor depende, entre otros factores, de la capacidad de los n átomos de la celdilla unidad para dispersar la radiación y de las posiciones relativas que estos ocupan en la celda unidad:

$$F_H = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} e^{(-B_{iso}\text{sen}^2\theta)/\lambda^2}$$

donde x_n , y_n y z_n son las coordenadas fraccionarias del átomo n -ésimo dentro de la celdilla unidad, f^0 es el factor de dispersión, y B_{iso} se denomina factor de agitación térmica. El término $e^{-B(\text{sen}^2 q)/I^2}$ representa para cada átomo, por un lado, el decaimiento exponencial del factor de dispersión, f_n , conforme aumenta $(\text{sen} q)/I$ y, por otro, el decaimiento debido

a la vibración térmica de los átomos que reduce la densidad electrónica por “aumento” del volumen atómico. Este factor exponencial es el responsable de que los picos de los difractogramas de rayos X vayan perdiendo intensidad a medida que aumenta el ángulo 2θ , con lo que se pierde mucha información. En el caso de difracción de neutrones f_n no varía con $(\sin\theta)/\lambda$.

Si se conocen todos los factores de estructura, F_{hkl} , para un conjunto completo de reflexiones, podemos calcular la densidad electrónica, $\rho(xyz)$, en cualquier posición de la celda unidad y por tanto:

$$\rho(xyz) = T[F_{hkl}] = \frac{1}{V} \sum_{-h}^h \sum_{-k}^k \sum_{-l}^l F_{hkl} e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)}$$

donde V es el volumen de la celda unidad en el espacio real.

Esto es un ejemplo de una transformada de Fourier, la densidad electrónica es la transformada de Fourier del patrón de difracción de rayos X. Para calcular la densidad electrónica, ρ_{hkl} , sólo se requieren los valores de F_{hkl} , pero desafortunadamente podemos medir F_{hkl}^2 , de donde podemos obtener $|F_{hkl}|$, pero no la fase. Este dilema se conoce como el *problema de la fase*. Cuando la estructura es centrosimétrica, el exponencial de la ecuación se convierte en una función coseno, cuya fase se reduce al signo + ó -. Esto es, a una fase $\varphi = 0^\circ$ ó $\varphi = 180^\circ$. Para estructuras no-centrosimétricas la fase puede tomar cualquier valor entre 0° y 360° .

Supongamos una estructura centrosimétrica con un conjunto de m factores de estructura, cada de los cuales puede tomar el signo positivo (+) o negativo (-), entonces tendremos 2^m posibles combinaciones de las fases. Si por ejemplo tenemos sólo 300 reflexiones habrá 2×10^{90} posibilidades. Para resolver el *problema de la fase* se han usado históricamente dos métodos generales, conocidos como el método de Patterson y los métodos directos. Aunque en la actualidad se usan otros que se basan en métodos estadísticos como el método de Monte Carlo, de “annealing”, métodos genéticos, etc.

A.3.- La difracción de neutrones

La gran mayoría de las estructuras cristalinas se determinan usando difracción de rayos X, pero hay circunstancias en las que el uso de una radiación alternativa, particularmente neutrones o electrones, podría ser ventajoso. La difracción de neutrones se demostró por primera vez en 1936 usando una fuente de radio-berilio. En la actualidad la fuente más común de neutrones para difracción es el reactor nuclear, como en el Instituto Laue Langevin (ILL) de Grenoble o el Laboratorio León Brillouin (LLB) de Saclay. Pero, también se producen neutrones pulsados por “spallation” de dianas metálicas bombardeadas con protones de alta energía (alrededor de 800MeV), como en el Rutherford Appleton Laboratory (ISIS), cerca de Oxford.

Para neutrones producidos en un reactor y moderados con agua pesada (D₂O), tenemos la relación $\frac{1}{2} mv^2 = (3/2)kT$, donde k es la constante de Boltzman. Si tenemos en cuenta la relación de De Broglie ($\lambda=h/mv$), podemos determinar que la longitud de onda media de neutrones moderados a 273 K debería ser 1,55 Å y su energía igual a 40 meV. En la práctica hay una distribución espectral debido a las imperfecciones en la moderación. El haz es normalmente monocromatizado con un cristal (p.e. germanio, grafito).

Al contrario que los rayos X, que son dispersados por los electrones atómicos, los neutrones son dispersados por el núcleo. Consecuentemente, los efectos de interferencias que causan en la dispersión de los rayos X una reducción con $(\sin\theta)/I$ no se presentan en el caso de los neutrones y la dispersión (scattering) es isotrópica. El hecho de que los neutrones interactúen con el núcleo atómico hace que la dispersión varíe drásticamente de un elemento al siguiente, y sin duda difiere para isótopos diferentes, p.e. hidrógeno y deuterio. Por otra parte, como los neutrones tienen un momento magnético, la dispersión magnética se observa adicionalmente a la dispersión nuclear para iones paramagnéticos por debajo del orden tridimensional.

La amplitud de dispersión neutrónica, más conocida como longitud de dispersión neutrónica, varía de manera casi aleatoria con el número atómico. Mientras que para los rayos X muestran un lento aumento con el número atómico, Z . Esto da lugar a que los átomos ligeros se determinen con mayor precisión con difracción de neutrones que con difracción de rayos X.

Una aplicación importante es la localización de los átomos de hidrógeno en hidruros metálicos, en sistemas con enlaces de hidrógeno, macromoléculas biológicas, etc. Además, como la interacción de los rayos X se produce con la nube electrónica del hidrógeno, proporciona distancias de enlace con el hidrógeno menores, en general, a la distancia real A-H, debido a que la densidad electrónica tiende a desplazarse hacia la dirección del enlace A-H. Mientras que en la difracción de neutrones la interacción se produce con el propio núcleo.

Un segundo tipo de aplicación se basa en las importantes diferencias de las longitudes de dispersión entre átomos adyacentes en la tabla periódica, una característica que es particularmente importante para los elementos de la primera serie de transición. Por ejemplo, hierro y cobalto varía en tan solo un electrón, por lo que desde el punto de vista de los rayos X son indistinguibles, mientras que presentan una longitud de dispersión neutrónica de $0,96 \times 10^{-14} \text{ m}$ (Fe) y $0,22 \times 10^{-14} \text{ m}$ (Co). Un estudio por difracción de rayos X en la espinela NiCo_2O_4 ha demostrado que el cobalto se encuentra tanto en sitios tetraédricos como octaédricos, mientras que la DRX es insensible a este grado de inversión. Esta propiedad ha sido usada también para estudiar la transición orden-desorden de aleaciones, p.e. FeCo.

Otra área principal en la que el uso de la DN juega un papel importante es el estudio de materiales magnéticamente ordenados: ferromagnetismo, antiferromagnetismo y ferrimagnetismo. De la misma forma que la dispersión de neutrones de un arreglo regular de átomos produce un patrón de difracción, la dispersión magnética de un arreglo ordenado de espines produce picos de Bragg magnéticos. De los valores del espaciado- d y de las intensidades es posible determinar la disposición espacial de los espines y su

magnitud. El uso de un haz de neutrones polarizados proporciona ventajas adicionales, ya que aumenta la sensibilidad de la dispersión magnética.

Finalmente, debemos señalar dos propiedades más de los neutrones que presentan ventajas en ciertas áreas. La primera es que la energía de un haz de neutrones, 40 meV para $\lambda=1,5 \text{ \AA}$, es algunos órdenes de magnitud inferior a la de los rayos X y el daño por radiación es por tanto menor con neutrones que con rayos X. La segunda consiste en que las secciones de absorción de neutrones son mucho menores, lo que facilita la recogida de datos en entornos especiales, como hornos o criostatos.

A.4.- Funciones del perfil de los picos de difracción

Tabla A.1.- Funciones simétricas del perfil usadas más frecuentemente en el método de Rietveld.	
Nombre	Función
Gaussiana (“G”)	$\frac{C_o^{1/2}}{H_K \pi^{1/2}} \exp(-C_o (2\theta_i - 2\theta_K)^2 / H_K^2)$
Lorentziana (“L”)	$\frac{C_1^{1/2}}{\pi H_K} \left[1 + C_1 \frac{(2\theta_i - 2\theta_K)^2}{H_K^2} \right]$
Pseudo-Voigt (“pV”)	$\eta L + (1-\eta)G$
Pearson VII	$\frac{C_4}{H_K} \left[1 + 4 * (2^{1/m} - 1) \frac{(2\theta_i - 2\theta_K)^2}{H_K^2} \right]^{-m}$
<i>NOTA:</i> η (parámetro de mezcla) y m son parámetros a refinar en función del ángulo θ	

A.5.- Factores de acuerdo más usados en el ajuste del perfil de un difractograma

Los rangos en los que normalmente se encuentran estos factores dependen del tipo de experimento (neutrones o rayos X) y del tipo de ajuste (Rietveld o perfil sin información estructural). En los ajustes del perfil sin información estructural, R_B y R_F no tienen relación con un modelo estructural y normalmente se pueden conseguir índices menores que 2. Para rayos X y en un refinamiento Rietveld, R_B y R_F suelen diferir algo más. Al no estar relacionado con la forma que tienen los picos, sino con su área (a través de I_i), R_B es el factor que mejor refleja la calidad del modelo estructural que hemos introducido en el afinamiento. Los factores que se refieren al perfil son más similares según el tipo de ajuste, pero presentan claras diferencias cuando se trata de neutrones o rayos X. Para rayos X, podemos estimar unos índices de refinamiento Rietveld tales como:

$$12 < R_p < 20; \quad 13 < R_{wp} < 25, \quad 3 < R_B < 11$$

Para neutrones, estos índices disminuirían hasta la mitad. El factor R_{exp} indica si la elección del número de "pasos" y el tiempo en cada uno de esos pasos hacen que la medida del difractograma esté subestimada, para R_{exp} demasiado altos, y sobreestimada en caso contrario. El índice de bondad del ajuste normalmente está sujeto a errores sistemáticos, los cuales provienen principalmente de una mala representación de los datos experimentales mediante la función de perfil. Así, su valor (que idealmente sería muy próximo a la unidad) aumenta, con lo cual obtenemos que el valor de R_{wp} resulta ser mucho mayor que el de R_{exp} .

Para poder afirmar que el refinamiento de una estructura ha resultado correcto tenemos que obtener, como condición necesaria, unos factores de acuerdo cuyos valores sean adecuados (cuanto menores sean, mejor). No obstante, esto no es una condición suficiente, ya que a ello debemos añadir un examen visual del difractograma diferencia, en cada etapa del proceso, para detectar posibles errores sistemáticos. Dicho resultado correcto dependería, principalmente, de factores como pueden ser el tipo de radiación

utilizada por el difractómetro, la calidad de la muestra, el difractograma obtenido en el proceso experimental, la posible presencia de impurezas, etc.

Tabla A.2.- Factores de acuerdo	
Factor R	Ecuación
Factor de acuerdo del perfil	$R_p = 100 \times \frac{\sum_{i=1}^n y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc}) }{\sum_{i=1}^n y_i(\text{obs})}$
Factor de acuerdo del perfil ponderado	$R_{wp} = 100 \times \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n w_i y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc}) ^2}{\sum_{i=1}^n w_i y_i(\text{obs}) ^2}}$
Factor de acuerdo esperado	$R_{\text{exp}} = 100 \times \left[\frac{(N - P + C)}{\sum w_i y_i^2(\text{obs})} \right]^{1/2}$
Factor de acuerdo de Bragg	$R_B = \frac{\sum I_K(\text{"obs"}) - I_K(\text{calc}) }{\sum I_K(\text{"obs"})}$
Factor de acuerdo	$R_F = \frac{\sum (I_K(\text{"obs"}))^{1/2} - (I_K(\text{calc}))^{1/2} }{\sum (I_K(\text{"obs"}))^{1/2}}$
Bondad del ajuste (chi cuadrado)	$\chi^2 = \left[\frac{R_{wp}}{R_{\text{exp}}} \right]^2$
<i>NOTA:</i> En las expresiones de R_B y de R_F , el "obs" (observado) está puesto entre comillas debido a que la intensidad de Bragg raramente se observa de manera directa. En la expresión de R_{exp} , N representa el número de puntos del difractograma; P el número de puntos refinado; y C el número de ligaduras	

En resumen, los criterios más importantes para determinar la calidad del refinamiento son:

- ⇒ Ausencia de grandes diferencias entre el perfil calculado y el perfil observado.

- ⇒ La validez química del modelo estructural obtenido.
- ⇒ Las desviaciones estándar de los parámetros ajustables.

Hay que saber distinguir entre un ajuste preciso, en el que las desviaciones estándar son muy pequeñas y un modelo exacto para el que la bondad del ajuste sea muy cercana a la unidad. Si conseguimos ambas cosas, excelente; pero puede ocurrir que tengamos un modelo muy preciso (quizás asociado a la medida de un difractograma sobreestimado) pero poco exacto, es decir con muchos errores sistemáticos en el ajuste del perfil.

A.6.- REFERENCIAS

- [1] J. Bermúdez-Polonio, “*Métodos de Difracción de Rayos X. Principios y Aplicaciones*”, Ediciones Pirámide, Madrid (1981)
- [2] C. Giacovazzo; “*Fundamentals of Crystallography*”, IUCr, Oxford University Press (1992)
- [3] G. H. Stout, L. H. Jensen, “*X-ray Structure Determination: a practical guide*”; 2ª edición, John Wiley & sons, Chichester (1989)
- [4] M. Van Meersche, J. Feneau-Dupont, “*Introduction a la cristallographie et a la Chimie Structurale*”, Oyez (1984)
- [5] J. P. Glusker, K. N. Trueblood; “*Crystal Structure Analysis: a primer*”; 2ª edición, Oxford University Press (1985)
- [6] R. L. Snyder, R. Jenkins; “*Introduction to X-ray Powder Diffractometry*”, John Wiley & sons, Chichester (1996)
- [7] R. A. Young; “*The Rietveld Method*”; IUCr, Oxford University Press (1995)
- [8] W. Massa, “*Crystal Structure Determination*”, Springer-Verlag, N.Y. (2000)
- [9] M. F. C. Ladd, R. A. Palmer, “*Structure Determination by X-ray Crystallography*”, Plenum Press, New York and London (1994)
- [10] Th. Hahn, “*International Tables for Crystallography, Vol. A - Space Group Symmetry*”, 4th edition, Kluwer Academic Publishers (1995)
- [11] G. E. Bacon, “*Neutron Diffraction*”, Oxford University press (1962)
- [12] A. K. Cheetham, “*Solid State Chemistry: Techniques*”, P. Day (Editor), Oxford University Press (1987)
- [13] J. Rodríguez-Carvajal; “*Manual del Fullprof*”, LLB, Saclay-Paris y referencias