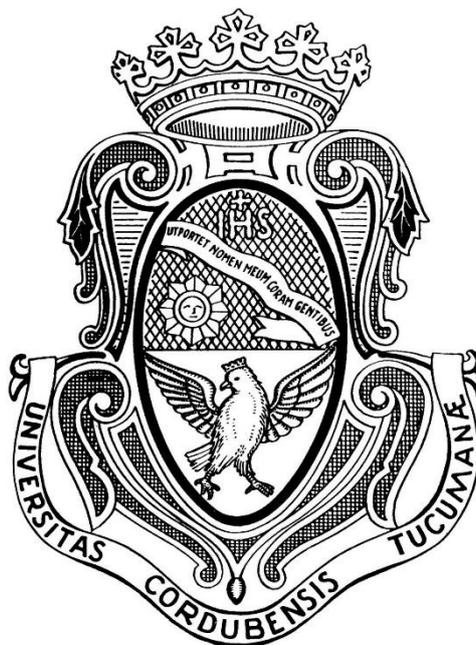


Estudio de nuevas Perovskitas $AA'BB'O_6$: Influencia de los cationes A y B sobre sus propiedades físicas y estructuras cristalinas y magnéticas



Tesis Carrera de Doctorado en Ciencias Químicas

Ing. Química Diana Marcela Arciniegas Jaimes

Director: Prof. Dr. Raúl E. Carbonio

INFIQC-Departamento de Fisicoquímica
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Nacional de Córdoba

2018

El presente trabajo de Tesis Doctoral fue realizado en el Instituto de Investigaciones en Fisicoquímica de Córdoba (INFIQC), Departamento de Fisicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, bajo la dirección del Prof. Dr. Raúl E. Carbonio y se presenta a consideración de dicha facultad para optar por el título de Doctora en Ciencias Químicas.

Comisión asesora:

Dr. Raúl E. Carbonio
Director de Tesis

Dra. Paula G. Bercoff

Dr. Sergio A. Dassie

Dr. Luis Reinaudi

Comisión evaluadora:

Dra. Gabriela Aurelio
Evaluadora externa

Dra. Paula G. Bercoff

Dr. Sergio A. Dassie

Dr. Luis Reinaudi

A quienes han estado presentes
en este largo camino y han creído en mí.

Agradecimientos

Hace cinco años no me pasaba por la cabeza todo lo que estaba por cambiar en mi vida. Todo lo que ha sucedido en el transcurso de este tiempo no es fácil de resumir en estas pocas páginas. Jamás pensé que iba a estar tan lejos de mi familia, en otro país, hasta que llegué un 10 de Julio (en pleno invierno) a este país, Argentina. He de mencionar que tuve la fortuna de llegar a un país amable, lleno de personas “copadas y piolas” que me han hecho sentir como en mi casa desde que llegué. Las ganas de salir adelante, en un lugar en donde la ciencia es importante para el gobierno y la sociedad, me dieron el empuje de salir a volar y creo que lo he conseguido. No habría podido llegar hasta el final de este camino sin el apoyo de mi familia, de mis amigos y de mi amor. Por este motivo en las siguientes líneas quiero agradecer a diferentes personas e instituciones las cuales sin ellas no hubiera sido posible culminar esta tesis doctoral y lo más importante, no hubiera podido crecer personal y académicamente.

En primer lugar, quiero agradecer a este bello país, Argentina, el cual me ha acogido como parte de él y me ha permitido hacer investigación científica de calidad y de forma pública y gratuita. Obviamente agradecer a mi país, Colombia, por haberme dado la educación y haberme forjado como una profesional con valores y principios éticos.

Quiero agradecer a la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Nacional de Córdoba y al Instituto de Fisicoquímica de Córdoba (INFIQC), ya que gracias a estas instituciones pude llevar a cabo mi tesis doctoral y realizar docencia (que nunca en mi vida me imaginé hacer y me enseñó mucho). Gracias por brindarme el acceso a sus instalaciones y por haberme otorgado la oportunidad de venir a la Argentina con una beca de CONICET para realizar el doctorado en esta bella universidad de la docta.

A mi director Raúl, porque sin haberme conocido me dio esta oportunidad y me brindó no sólo su apoyo académico sino también personal. Gracias por su calidez humana y por todo el conocimiento científico que me aportó. Además, quiero agradecer el hecho de haberme abierto las puertas del grupo de Nuevos Materiales, del cual estoy feliz de haber hecho parte. Gracias por introducirme en el mundo de la investigación científica en el área de materiales, por haberme orientado durante todo este trayecto y por confiar en mí para seguir adelante en la investigación.

A los Dres. Paula G. Bercoff, Sergio A. Dassie y Luis Reinaudi por ser integrantes de mi comisión de tesis, por escucharme atentamente hablar durante casi una hora en las charlas de avances, por los consejos otorgados y por siempre estar ahí dispuestos a ayudarme amablemente. Infinitas gracias por que se tomaron el tiempo para leer el manuscrito en todas sus etapas y por los aportes significativos que hicieron a esta tesis.

A la Dra. Gabriela Aurelio por haber aceptado cordialmente ser mi evaluadora externa y por sus importantes observaciones que le terminaron de dar una mayor rigurosidad científica a este trabajo.

A los investigadores que me brindaron su tiempo y sus conocimientos para llevar a cabo las diversas medidas que me permitieron caracterizar los materiales obtenidos: A Viví por su colaboración con las medidas de difracción de neutrones, por mostrarme el interesante mundo de esas partículas tan peculiares y por ayudarme también con el análisis de los datos obtenidos. También quiero agradecerle por haberme alojado en su casa sin conocerme, por guiarme en la

maravillosa ciudad de Grenoble, Francia, y por mostrarme un poco de la cultura francesa, al igual que su esposo Oliv, recordando con mucho agrado la cena en “A Confesse”, una maravilla culinaria. A Germán Tírao quien estuvo siempre, con mucha paciencia, ante mis pedidos e inquietudes, y también por escucharme y ser muy amable. Gracias por la colaboración académica y por la amistad. A los Dres. José Antonio y Gabriel Cuello por sus ayudas con las medidas magnéticas y de difracción de neutrones, respectivamente. Gracias a Gabriel por haber compartido almuerzos y charlas en el ILL y a José Antonio por las conversaciones y las salidas a cenar en el marco de los congresos de la AACr. A Alejandro Rodríguez, que si bien no lo conozco en persona, fue de gran ayuda en algunas medidas magnéticas. Al LAMARX quienes nos ayudaron con las medidas de difracción de rayos X cuando nuestro difractor estuvo dañado.

A la escuela J. A. Balseiro en la cual pude aprender mucho más sobre los neutrones y su interacción con la materia, por haberme dado la oportunidad de ir becada y compartir un mes con gente maravillosa. Un agradecimiento a todos los profesores, en especial a Flor Cantargi y Flor Malamud por brindarnos tanto conocimiento con esa pasión y buena onda.

A Euge y Paula, por no sólo colaborar en lo que respecta a las licencias y los trámites, sino también por ser tan humanas y cariñosas, siempre con una sonrisa y una mano dispuesta a ayudar. A Anita y Antonio, de la secretaría, porque siempre han estado prestos a ayudar y por la paciencia ante las infinitas dudas sobre los trámites y designaciones. A Susana y las chicas, por hacer de este lugar de trabajo, un lugar agradable y limpio, además por ser siempre tan cordiales y amables.

A los chicos de Nuevos Materiales un agradecimiento enorme por acogerme como parte del grupo, por el tiempo e infinita ayuda no sólo con los experimentos y el análisis de los datos sino también con las cosas personales. Siempre rodeados de mates, agradables charlas y días de lomitos. También les agradezco por permitirme mostrarles un poquitico (sí, el “ico”) de mi cultura y mis costumbres. Por otro lado, gracias por introducirme al maravilloso mundo del mate, bebida que me ha permitido conocer a grandes personas, como ustedes. Me voy contenta de lo aprendido gracias a ustedes y porque hice amigos valiosos para toda la vida.

A Ceci, por su apoyo incondicional, por siempre estar atenta a mis conflictos “perovskísticos” y magnéticos y por ayudarme a resolverlos después de largas charlas que ya rondaban hasta lo filosófico. Además, por haber compartido conmigo muchos momentos, incluyendo lo artístico (Feria del libro, orquesta sinfónica, cine, entre otros). Por creer en mí incluso cuando yo misma no lo hacía, por la fuerza que me ha brindado para seguir adelante y por todo el conocimiento aportado. Gracias por ser una amiga incondicional y por brindarme todo su cariño.

A Vale, por recibirme en mi primer día, en este país desconocido, con una buena sonrisa y disposición. Por su contagiosa energía para trabajar y por ayudarme no sólo con mis problemas académicos sino también personales. Porque me ha enseñado que en la vida hay que seguir adelante a pesar de las adversidades. Gracias por darme la oportunidad de compartir las Jornadas (Talleres), por los viajes y los días musicales en la oficina. Gracias por diseñar el exterior de esta tesis y plasmar al camaleón inorgánico (me encantó). Agradezco su amistad enormemente y extendiendo los agradecimientos a su tropa, Claudio, Alejo y Adri.

A Juan De Paoli, quien me adentró en el mundo del análisis Rietveld. Por los mates compartidos, las charlas y las discusiones sobre cuál era el grupo espacial correcto. Gracias también por haberme enseñado muchas cosas y por atender con agrado a todas mis inquietudes. Por ayudarme siempre en mis charlas tanto con el cañón como con mis nervios. Por darme una mano enorme con la difracción y la síntesis en estado sólido cuando recién llegué (y no tenía ni

la más mínima idea). Por ser mi papá científico (junto con Raúl). A su linda familia: Vicky y sus chicos.

A Juan Pablo, por ser mi “hermanito” científico, por ayudarme en el laboratorio y por su forma de ser sincera y espontánea. Por su refrán característico que me motivó a meterle más pilas a la tesis: “el año está perdido”. Gracias por darme siempre confianza respecto a mis conocimientos. A Flor, por su linda personalidad, su espontaneidad y su buen corazón. Por ser esa persona que alegra la oficina cada día con su risa y alegría. Gracias por la amistad brindada en tan poco tiempo de habernos conocido y por ser tan especial conmigo. A Ale, por los momentos compartidos llenos de buena onda, por el buen sentido del humor y por ayudarme con las mediciones y con los equipos. Gracias chicos por el tiempo que compartimos durante todos estos años.

Aunque ya no están en el grupo: a Fer Pomiro, por ser la primera persona con la que compartí mi primer almuerzo argentino (y una charla muy amena), por haberme recibido junto con Vale cuando llegué por primera vez y por la heladera que tanto necesitaba (gracias a tu familia también). Por las charlas sobre los comportamientos magnéticos y sobre las cuestiones personales. Por su gran ayuda no sólo en el laboratorio y en el análisis de los datos sino también por estar siempre presente ante cualquier situación (incluso estando en Santa Fe) con una buena disposición. A Eli porque también me ayudó en su momento con lo que respecta a la investigación, por las charlas, por las ricas tortas y por su amistad. También estos agradecimientos van para su hermosa familia a quienes también conocí y con los que compartí: Fer, Bruno y Mateo.

A mis amigos “extranjeros” con los que compartí desde fiestas y alegrías hasta tristezas: Diana Henao, Diana Pinilla, Cynthia, Meli, Jhon, Eli, Paty y Gil. A otros que no nombro y que no quiero dejar de lado. Gracias por dejar huella en mi vida y por haber estado conmigo todos estos años, en los que creamos una linda familia.

A mi amiga del alma, Andrea, que desde la distancia siempre me estuvo apoyando, alegrándose de mis dichas y ayudándome a salir de las desdichas. Porque que sé que, aunque no estamos cerca, siempre cuento con su apoyo incondicional. Por la sinceridad, la buena compañía, las cervezas, las charlas filosóficas, los abrazos cuando más los necesitaba, por la amistad tan maravillosa.

A mi Leo, quien ya no está conmigo, pero me acompañó en muchas noches largas y días tristes y fríos en donde su presencia fue valiosa para mí. Lo extraño mucho y le agradezco por haberme dado todo su peludo afecto.

A mi familia argentina: Sara, Julio, Caro, Martín y Nacha. Por haberme hecho un lugar en su linda familia y en sus corazones. Por todo lo compartido, por los juegos con las “pichichas”, por los azadazos de Julio y por los ricos mates compartidos. Gracias por estar siempre conmigo y por hacerme sentir parte de ese hogar tan hermoso.

A mi familia, quienes me han dado su apoyo siempre, quienes me han acompañado en todos mis triunfos y tristezas. En líneas generales, gracias a todos los miembros de mi familia (paterna y materna) por estar presentes en mi vida y por compartir tiempo de calidad y buenos momentos. También agradezco a quienes me han apoyado económicamente ya que gracias a ustedes he podido salir adelante.

A mis hermanos, Juanda, Migue y Niko, por enseñarme a ser una buena hermana mayor, por dejarme aconsejarlos y guiarlos. Gracias por esos abrazos, mimos, la “recocha” y por dejarme verlos crecer y convertirse en esos seres tan espectaculares que son. Qué sería de mi sin ustedes a mi lado.

A mi papá, Adolfo, por enseñarme que en la vida hay que ser arriesgados, que hay que luchar por lo que a uno lo hace feliz. Por enseñarme la buena música y por estar ahí apoyándome en todo lo que me propongo. Gracias por dejarme ser tu “corazón de melocotón” toda la vida.

A mi madre, Amelia, por su apoyo incondicional, sin el cual no podría levantarme cada vez que me caigo. Gracias por sus buenos consejos, por la “cantaleta” (aunque lo tenga que admitir, sirvió para hacerme la persona quien soy), por siempre recibirme con abrazos de oso y por lo más importante: darme la vida y estar ahí, siempre. Por confiar en mí y hacerme ver siempre el lado positivo de las cosas, por motivarme a seguir adelante y por todo el amor del mundo que siempre me has dado sin condiciones ni límites. Gracias por ser mi madre y mi amiga.

A mis abuelos, Giovanni y Nohelia, por ser tan especiales desde que yo era chiquita, por consentirme y por el amor que me han brindado. A mi abuelo quiero agradecerle todo el apoyo económico y moral que me ha dado para ser quien soy, por ayudarme a ser una profesional y una buena persona. Gracias por sentirte orgulloso de mí (no sabes la felicidad que me da el saberlo) y por permitirme ser tu “mimor” siempre. A mi abuela le agradezco por su enorme corazón, su carisma y alegría, sus abrazos y sus ricas comidas que siempre me hacen feliz. Gracias por estar acompañándome siempre en cada etapa por la que he pasado, por sus enseñanzas enriquecedoras y por darme siempre ánimo: “Pa’ lante que pa’ atrás asustan”.

Por último, aunque de forma muy especial, a mi Sebas, mi novio y mi compañero de vida. Gracias por amarme cada día, por la motivación, la confianza y el apoyo incondicional, sin los cuales no hubiera podido mantenerme firme ni continuar por este camino. Gracias por enseñarme a creer en mi misma y a valorarme. Por aguantarme cada día durante la escritura de la tesis ya que sé que fueron días en los que prácticamente me olvidaba de todos. Gracias porque cada vez que me desesperaba cuando las cosas no salían bien, siempre estaba ahí con unas palabras de aliento y cuando me sentía triste o desolada, pude continuar gracias a sus abrazos y a su soporte constante. Gracias por ser parte importante de mi vida y porque juntos hemos aprendido lo que es amar.

Estructura de la tesis doctoral

La estructura del trabajo de investigación que se presenta en esta tesis se compone de tres partes principales:

- Parte I: Introducción y técnicas experimentales.
- Parte II: Capítulos que contienen la síntesis y caracterización física y química de los compuestos $Ba_{1+x}La_{1-x}MnSbO_6$ con $0,1 \leq x \leq 0,7$; $CaLaBSbO_6$ con $B = Mn, Co$ y Ni y $La_2MnB'O_6$ con $B' = Zr, Ti$.
- Parte III: Conclusiones finales y trabajo futuro.

En la primera parte se indicarán cuáles fueron los objetivos que motivaron la investigación propuesta. Además, el capítulo de introducción brinda una revisión concisa de las principales características de las perovskitas simples y dobles como: orden/desorden catiónico, giro de los octaedros, vacancias, entre otras. También hay un capítulo dedicado a los métodos de síntesis usados comúnmente para la obtención de materiales inorgánicos con estructuras de tipo perovskita y de las diferentes técnicas de caracterización usadas a lo largo de la ejecución de la tesis.

La segunda parte de la tesis consta de los resultados y discusión de los materiales obtenidos y estudiados. Esta parte la constituyen diferentes familias de perovskitas, las cuales fueron caracterizadas estructuralmente a través de las técnicas de difracción de rayos X de polvos (DRXP) y/o difracción de neutrones de polvos (DNP). Por otro lado, en algunos casos se mostrará la caracterización magnética y/o espectroscópica de las muestras obtenidas.

La última parte de esta tesis está dedicada principalmente a las conclusiones de estos cinco años de trabajo y las perspectivas a futuro relativas a los temas de investigación aquí presentados.

Resumen

El objetivo general de esta tesis doctoral consiste en diseñar, sintetizar y caracterizar a través de diversas técnicas, nuevos materiales que posean potenciales aplicaciones en dispositivos tecnológicos, con propiedades ferroeléctricas, magnéticas, multiferroicas y/o magnetorresistentes.

Para obtener los materiales propuestos, se hizo uso de dos métodos de síntesis, siendo el más explorado el método cerámico tradicional. La síntesis fue lograda con éxito en la mayoría de los casos. Todos los materiales presentados en la tesis tienen estructura de tipo perovskita con fórmula ABO_3 , $AA'BB'O_6$ o $A_2BB'O_6$, en donde B suele ser un catión de los metales de transición $3d$; y B' generalmente es un catión de los metales de transición $4d$ o $5d$ o un ion diamagnético del bloque p . Este tipo de estructuras han sido ampliamente estudiadas debido a que exhiben múltiples propiedades interesantes en aplicaciones tecnológicas.

Los materiales obtenidos no han sido previamente informados en la literatura, generando un impacto positivo en la ciencia de materiales, lo cual es un aspecto fundamental del grupo de investigación al cual pertenezco. Estos nuevos compuestos obtenidos se describen en esta tesis de manera resumida de la siguiente forma:

- La serie de perovskitas $Ba_{1+x}La_{1-x}MnSbO_6$ con $0,1 \leq x \leq 0,7$, cuya síntesis fue realizada a través del método cerámico tradicional, fue caracterizada estructuralmente mediante las técnicas de difracción de rayos X de polvos y difracción de neutrones de polvos. Por medio de estas técnicas, se pudo determinar que las perovskitas dobles formadas poseen un grupo espacial $I 2/m$ para pequeños valores de x , generándose una transición de fase, que pasa a una estructura tetragonal con grupo espacial $I 4/m$ a partir de $x = 0,3$. A través de espectroscopía de emisión de rayos X, se determinó el estado de oxidación del Mn, observándose una mezcla de Mn^{2+} y Mn^{3+} . Los cationes $Mn^{2+/3+}$ y Sb^{5+} se distribuyen de manera altamente ordenada en los sitios octaédricos. Por otro lado, la caracterización magnética se realizó mediante medidas de magnetización *vs.* temperatura y *vs.* el campo magnético, lo que ha sido importante para poder entender y explicar el comportamiento magnético de cada una de las muestras, corroborando la existencia de nanoclusters magnéticos con supermomentos. Además, esta mezcla de estados de oxidación para el Mn le da ciertas características magnéticas notables al sistema. Es importante mencionar que al haber contado con estas técnicas para la caracterización de las perovskitas, se logró obtener una correlación más clara entre estructura y propiedades.
- La familia de perovskitas $CaLaBSbO_6$ con B = Mn, Co y Ni; obtenida a partir del método cerámico tradicional, fue caracterizada mediante DRXP, medidas magnéticas y espectroscopía de emisión de rayos X. Estos materiales cristalizan con el grupo espacial monoclinico $P2_1/n$ y poseen una alta distorsión de la estructura a través del giro de los octaedros, los cuales poseen ángulos de giro grandes. De las medidas magnéticas, se observa un comportamiento complejo que es más notable para el caso de B = Mn, observándose distintos fenómenos como

fase de Griffith y superparamagnetismo, entre otros. Por medio de la caracterización espectroscópica, se pudieron determinar los estados de oxidación para el Mn y Co en cada uno de los compuestos.

- La familia de perovskitas $\text{La}_2\text{MnB}'\text{O}_6$ con $\text{B}' = \text{Zr, Ti}$; se obtuvo por vía seca y fue caracterizada estructuralmente por DRXP y DNP. Con esta última técnica se pudo definir el grupo espacial con el que cristaliza cada perovskita, siendo $Pnma$ para $\text{B}' = \text{Zr}$ y $P2_1/n$ para $\text{B}' = \text{Ti}$. Además, a bajas temperaturas las estructuras magnéticas correspondientes son inconmensuradas, siendo el primer antecedente de este tipo de estructuras en el grupo de investigación de Nuevos Materiales del Departamento de Fisicoquímica de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Nacional de Córdoba, lo que permite incursionar en la formación y estudio de este tipo de estructuras, las cuales pueden inducir estados ferroeléctricos que consigan acoplarse más fuertemente al ordenamiento magnético en comparación con materiales multiferroicos convencionales. En el caso de la muestra con $\text{B}' = \text{Zr}$, se realizaron las medidas magnéticas, observándose un comportamiento superparamagnético.

Abstract

The general aim of this PhD thesis consists in the design, synthesis and characterization through various techniques, of new materials that have potential applications in technological devices, with ferroelectric, magnetic, multiferroic and/or magnetoresistant properties.

In order to obtain the proposed materials, different synthesis methods were used, the most explored was the traditional ceramic method. The synthesis was successfully achieved in most cases and all materials presented in the thesis have a perovskite type structure with formula ABO_3 , $AA'BB'O_6$ or $A_2BB'O_6$, where B is usually a cation of the transition metals $3d$ and B' is generally a cation of the transition metals $4d$ or $5d$ or a diamagnetic ion of the p block. This type of structures have been widely studied because they exhibit multiple interesting properties in technological applications.

The materials obtained have not been previously reported in literature, generating a positive impact in the production of novel materials, which is an important aspect of our research group. These new compounds obtained in this PhD thesis are shortly described as follows:

- The series of perovskites $Ba_{1+x}La_{1-x}MnSbO_6$ with $0.1 \leq x \leq 0.7$, whose synthesis was made through the traditional ceramic method, were structurally characterized by the techniques of X-ray powder diffraction and neutron powder diffraction. It was possible to determine that the new double perovskites belong to the $I 2/m$ space group for small values of x , generating a phase transition to a tetragonal structure with $I 4/m$ space group at $x = 0.3$. Through X-ray emission spectroscopy, it was possible to determine the oxidation state of Mn, which allow to observe a mixture of Mn^{2+} and Mn^{3+} . $Mn^{2+/3+}$ and Sb^{5+} cations are distributed in a highly ordered way in the octahedral sites. On the other hand, the magnetic characterization was performed by measurements of magnetization *vs.* temperature, and *vs.* magnetic field, which has been important for the understanding of the magnetic behavior, confirming the existence of magnetic nanoclusters with supermoments. Also, this mixture of oxidation states for Mn provides certain remarkable magnetic properties to the system. It is important to mention that using these techniques for the characterization of the perovskites, it was possible to obtain a clearer correlation between structure and properties.
- The perovskite family $CaLaBSbO_6$ with B = Mn, Co and Ni, obtained by means of the traditional ceramic method, was characterized by XRPD, magnetic measurements and X-ray emission spectroscopy. These materials crystallize in the $P2_1/n$ space group and have a large distortion of the structure because of the octahedra tilting. From the magnetic measurements, a complex behavior is observed which is more remarkable for the case of B = Mn, where different phenomena are observed as: Griffith's phase, superparamagnetism, among others. Through spectroscopic characterization, the oxidation states for Mn and Co in each of the corresponding compounds could be determined.

- The family of perovskites $\text{La}_2\text{MnB}'\text{O}_6$ with $\text{B}' = \text{Zr, Ti}$, was obtained by solid state synthesis and was structurally characterized by XRPD and NPD. With this last technique it was possible to define the space group in which each perovskite crystallizes, being $Pnma$ for $\text{B}' = \text{Zr}$ and $P2_1/n$ for $\text{B}' = \text{Ti}$. Moreover, at low temperatures the corresponding magnetic structures are incommensurate, which is the first antecedent of this type of structures in the New Materials research group of the UNC, this allows to enter into the formation and analysis of this type of structures, which can induce ferroelectric states that get more coupled strongly to the magnetic order compared to conventional multiferroic materials. In addition, for the simple perovskite with $\text{B}' = \text{Zr}$, magnetic measurements were made, which led to the observation of a superparamagnetic behavior.

Índice de contenidos

Agradecimientos.....	VII
Estructura de la tesis	XI
Resumen.....	XIII
Abstract.....	XV
Abreviaturas y símbolos	XXI
I. Características generales.....	1
Capítulo 1: Introducción.....	3
1.1 Objetivos	3
1.1.1 Objetivo general	3
1.1.2 Objetivos específicos	3
1.2 Marco teórico.....	4
1.2.1 Ciencia de los materiales.....	4
1.2.2 Óxidos de tipo perovskita	4
1.2.3 Perovskitas dobles	5
1.2.3.1 Factor de tolerancia.....	6
1.2.3.2 Distorsiones estructurales	7
1.2.3.3 Transiciones estructurales	9
1.2.3.4 Ordenamiento catiónico.....	11
1.2.3.5 Defectos estructurales	12
1.2.4 Principios de magnetismo y materiales magnéticos	14
1.2.4.1 Origen del magnetismo a nivel atómico	14
1.2.4.2 Acoplamiento espín-órbita	15
1.2.4.3 Propiedades magnéticas de los materiales	16
1.2.4.4 Susceptibilidad magnética independiente de la temperatura.....	27
1.2.4.5 Interacciones magnéticas en perovskitas	27
1.2.4.6 <i>Quenching</i> del momento angular orbital	32
1.2.4.7 Frustración magnética.....	33

1.2.5	Materiales multiferroicos y magnetoelectricos	35
1.2.6	Materiales magnetorresistentes	38
	Bibliografía	41
Capítulo 2: Técnicas experimentales		49
2.1	Métodos de síntesis	49
2.1.1	Método cerámico tradicional	49
2.1.2	Método sol-gel	52
2.2	Caracterización de las muestras.....	53
2.2.1	Técnicas de difracción de polvos	53
2.2.1.1	Difracción de rayos X de polvos.....	56
2.2.1.2	Difracción de neutrones de polvos.....	58
2.2.1.3	Método Rietveld	63
2.2.2	Espectroscopía de emisión de rayos X.....	68
2.2.3	Caracterización magnética.....	70
2.2.4	Microscopía electrónica de barrido.....	72
	Bibliografía	73
II. Resultados		75
Capítulo 3: Serie $Ba_{1+x}La_{1-x}MnSbO_6$ con $0,1 \leq x \leq 0,7$		77
3.1	Introducción.....	77
3.2	Síntesis	78
3.3	Identificación de las fases.....	80
3.4	Caracterización estructural.....	81
3.5	Caracterización espectroscópica.....	96
3.6	Caracterización magnética.....	98
3.7	Conclusiones.....	106
	Bibliografía	107
Capítulo 4: Familia de perovskitas $CaLaBSbO_6$ con $B = Mn, Co$ y Ni		111
4.1	Introducción.....	111
4.2	Síntesis	113

4.3	Identificación de las fases.....	113
4.4	Caracterización estructural.....	114
4.5	Caracterización espectroscópica.....	123
4.6	Caracterización magnética.....	126
4.7	Conclusiones.....	139
	Bibliografía	143
Capítulo 5: Familia de perovskitas $\text{La}_2\text{MnB}'\text{O}_6$ con $\text{B}' = \text{Zr, Ti}$.....		151
5.1	Introducción.....	151
5.2	Síntesis	152
5.3	Identificación de las fases.....	153
5.4	Caracterización estructural.....	154
5.5	Caracterización espectroscópica.....	171
5.6	Caracterización magnética.....	173
5.7	Caracterización por microscopía.....	176
5.8	Conclusiones.....	179
	Bibliografía	181
III. Conclusiones y trabajo futuro.....		185
	Observaciones y conclusiones finales	187
	Trabajo futuro	191
	Producción científica.....	193
	Experimentos en centros internacionales de investigación	197

Abreviaturas y Símbolos

L	Momento angular orbital
S	Momento angular de espín
J	Número cuántico de momento angular total
$\mu_{orbital}$	Momento magnético orbital
$\mu_{espín}$	Momento magnético de espín
μ_B	Magnetón de Bohr
B	Inducción magnética
M	Magnetización
H	Campo magnético aplicado
Φ	Flujo magnético
DM	Diamagnético
PM	Paramagnético
AFM	Antiferromagnético
FM	Ferromagnético
FiM	Ferrimagnético
WFM	Ferromagnético débil
SPM	Superparamagnético
SSG	Superespín-glass
SFM	Superferromagnético
SAF	Superantiferromagnético
χ	Susceptibilidad magnética
C	Constante de Curie
μ_{eff}	Momento magnético efectivo
$\mu_{eff,T}$	Momento magnético efectivo teórico
g	Factor de Landé
T	Temperatura
θ_W	Constante o temperatura de Weiss
T_C	Temperatura de Curie
T_N	Temperatura de Néel
χ_0	Susceptibilidad magnética independiente de la temperatura
χ_{TP}	Susceptibilidad paramagnética independiente de la temperatura
M_S	Magnetización de saturación

M_R	Magnetización remanente
H_C	Campo magnético coercitivo
ZFC	Zero field cooling
FC	Field cooling
W	Peso Molecular
TCC	Teoría de campo cristalino
Δ_0	Desdoblamiento octaédrico
Δd	Parámetro de distorsión
σ^2	varianza estadística
FE	Ferroeléctrico
P	Polarización eléctrica
E	Campo eléctrico
P_S	Polarización de saturación
P_R	Polarización remanente
E_C	Campo eléctrico coercitivo
DRXP	Difracción de rayos X de polvos
DNP	Difracción de neutrones de polvos
XES	Espectroscopía de emisión de rayos X
SEM	Microscopía electrónica de barrido
λ	Longitud de onda
d_{hkl}	Distancia interplanar
F_{hkl}	Factor de estructura
h, k, l	Índices de Miller
MR	Magnetorresistencia
ρ	Resistividad eléctrica
k_B	Constante de Boltzmann
LS	Bajo espín
HS	Alto espín

Parte I

Características generales

Capítulo 1

Introducción

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo general

El objetivo general de esta tesis doctoral es diseñar y sintetizar nuevos materiales sólidos inorgánicos con estructura de tipo perovskita que potencialmente puedan presentar magnetismo, ferroelectricidad, magnetorresistencia y/o multiferroísmo. Para los compuestos diseñados se realiza la síntesis por diversos métodos convencionales, usando particularmente condiciones de síntesis extremas, en los casos que sea necesario estabilizar estados de oxidación metaestables de los cationes. Por “condiciones de síntesis extremas” se entienden atmósferas altamente reductoras (como H₂ puro o diluido en Ar en distintas proporciones) o parcialmente reductoras (Ar con virutas de titanio). Luego del diseño y la síntesis de las muestras propuestas, se analizan detalladamente las estructuras cristalinas y magnéticas y otras propiedades físicas que permitan estudiar la relación estructura-propiedad y así evaluar las posibles aplicaciones tecnológicas de las mismas.

1.1.2 Objetivos específicos

- Diseñar y sintetizar nuevos materiales pertenecientes a la familia estructural de las perovskitas dobles con estequiometrías de tipo AA'BB'O₆, A₂BB'O₆ y A₃B₂B'O₉ que contengan iones magnéticos en el sitio B y iones no magnéticos en el sitio B'.
- Caracterizar estructuralmente los materiales obtenidos por medio de técnicas de difracción de rayos X de polvos (DRXP) de laboratorio y difracción de neutrones de polvos (DNP).
- Realizar medidas de magnetometría para caracterizar las propiedades magnéticas de las perovskitas dobles obtenidas y, de este modo, poder relacionar estas propiedades con las estructuras determinadas y demás caracterizaciones que sean efectuadas.

1.2 Marco teórico

1.2.1 Ciencia de los materiales

En los últimos años, la ciencia de materiales ha jugado un rol importante en la obtención de nuevos materiales debido a que ésta estudia la relación existente entre las estructuras de los materiales y sus propiedades. Sus bases están en la química y la física del estado sólido, lo cual permite un análisis riguroso sobre los materiales de estudio.

Muchas veces la obtención de un material novedoso es simplemente una cuestión casual (debido a que no todas las síntesis siguen una misma “receta”). Aunque esto sucede hasta cierto punto, no quiere decir que las síntesis sean procesos aleatorios, ya que desde principios de los años 90, se ha empezado a sistematizar el diseño inteligente de materiales.

Dentro de los materiales existentes, los sólidos cristalinos han sido de gran interés debido a una amplia gama de propiedades y estructuras que estos presentan. La estructura cristalina es una variable importante para encontrar una determinada propiedad en un material cristalino, debido a que ésta delimita el tipo de interacciones presentes entre los elementos que la conforman. Junto con la estructura, la selección de los elementos químicos y los estados de oxidación deseados, son otras de las variables importantes en el diseño y síntesis de un nuevo material.

En particular, los óxidos complejos de los metales de transición presentan una extensa variedad de estructuras cristalinas y propiedades físicas que los convierte en una de las ramas de estudio más atractivas en la ciencia de materiales. En consecuencia, es importante notar que, debido al amplio intervalo de posibles compuestos, la búsqueda de nuevos materiales debe realizarse haciendo uso de los conocimientos científicos para obtener materiales con las estructuras y propiedades deseadas.

1.2.2 Óxidos de tipo perovskita

Los compuestos que cristalizan con estructura de tipo perovskita se encuentran entre los materiales inorgánicos más estudiados en la química y física del estado sólido [1]. Las perovskitas presentan propiedades muy interesantes; ellas pueden tener estructuras electrónicas que van desde aislantes hasta metálicas [2-4]; mostrar superconductividad [5, 6]; poseer ordenamientos magnéticos que pasan de antiferromagnéticos a ferri o ferromagnéticos [7-9]. Además, pueden también mostrar frustraciones magnéticas [10, 11]; manifestar conductividad iónica [12] y propiedades catalíticas [13], entre otras.

Cabe destacar que las perovskitas pueden tener muchas de estas propiedades de manera simultánea, lo que puede generar diversas combinaciones para obtener propiedades nuevas como el multiferroísmo [14], del cual se va a hablar de forma detallada en la sección 1.2.5. Esta amplia variedad de propiedades hace que las perovskitas sean materiales de gran interés tecnológico, debido a sus posibles aplicaciones como por ejemplo en dispositivos electrónicos y sensores [1], componentes en memorias magnéticas [4], electrodo y electrolito en celdas de combustible [15, 16], etc.

Los óxidos con estructura de tipo perovskita tienen una estructura que es igual o está íntimamente relacionada con la del mineral CaTiO_3 (cuyo nombre es perovskita), descubierto por el geólogo Gustav Rose en 1939, quien decidió consagrar su descubrimiento al mineralogista ruso Lev Alekseevich Perovski.

La fórmula general de la perovskita es ABO_3 (en donde A suele ser un metal alcalino, alcalinotérreo o una tierra rara y B generalmente es un metal de transición). Como se observa en la Figura 1.1, su estructura cristalina puede ser pensada como un arreglo tridimensional de octaedros BO_6 que comparten vértices mientras que A, que corresponde al catión con mayor radio iónico, ocupa generalmente un sitio cuboctaédrico (se coordina con 12 iones O^{2-}) formado por 8 de los octaedros ya mencionados.

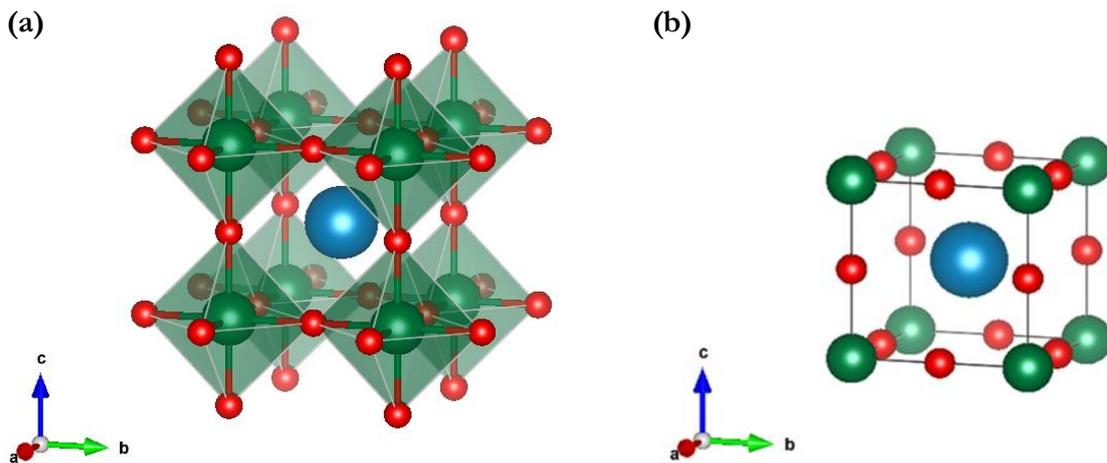


Figura 1.1: Estructura de una perovskita simple cúbica ABO_3 . **a)** Arreglo de octaedros BO_6 unidos por los vértices. **b)** Celda unidad. Esfera azul: catión A; esferas verdes: catión B; y esferas rojas: ion O^{2-} .

Una de las características que hacen de esta estructura una de las más usadas e importantes, es que ésta es compatible con un gran número de elementos de la tabla periódica, lo que hace que sea una estructura muy flexible y por eso se le conoce como el “camaleón inorgánico”.

Las perovskitas son consideradas compuestos iónicos, lo que hace que las especies que forman la estructura puedan ser tratados como esferas con un cierto radio iónico, r . Teniendo en cuenta esto, es posible estimar, por ejemplo, para la perovskita SrTiO_3 , un parámetro de celda $a = 4,01 \text{ \AA}$, utilizando los radios iónicos tabulados por R.D. Shannon [17], el cual tiene un valor muy similar al que se encontró experimentalmente $a = 3,91 \text{ \AA}$ [18, 19].

1.2.3 Perovskitas dobles

Cuando se desea incrementar el número de compuestos con estructura de tipo perovskita, ABO_3 , basta con hacer sustituciones catiónicas (del sitio A y B), generando así compuestos con estequiometrías como: $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$, $\text{AA}'\text{BB}'\text{O}_6$, $\text{AA}'\text{B}_2\text{O}_6$, $\text{A}_3\text{B}_2\text{B}'\text{O}_9$ y $\text{A}_2\text{A}'\text{B}_2\text{B}'\text{O}_9$. Los cationes B y B' pueden estar distribuidos en los sitios octaédricos de forma desordenada, ordenada o parcialmente ordenada y las propiedades físicas que pueden tener los compuestos dependen fuertemente del grado de ordenamiento entre estos cationes.

Las perovskitas dobles son aquellas en cuya estructura los cationes B y B', que ocupan los sitios octaédricos, se encuentran en un arreglo altamente ordenado, es decir, que dichos iones en estos sitios son distinguibles entre sí, haciendo que la celda unidad se duplique con respecto a la de una perovskita no ordenada.

En una perovskita doble, los cationes B y B' están sobre diferentes sitios de Wyckoff. Los sitios de Wyckoff son aquellas posiciones permitidas por las operaciones de simetría del grupo espacial correspondiente. Estos sitios pueden ser generales cuando se caracterizan por valores de x, y, z variables, o especiales cuando se ubican sobre uno o más elementos de simetría. Estos sitios de Wyckoff se especifican a través de un número que indica el número de sitios equivalentes que se generan al aplicarse las operaciones de simetría del grupo espacial dado (multiplicidad del sitio) y también se pone al lado una letra que permite indicar desde el sitio de más simetría al de menos simetría, iniciando con la letra *a*.

1.2.3.1 Factor de tolerancia

Hay que tener en cuenta que no todas las fases con fórmula general ABO_3 tienen estructura de tipo perovskita, ya que para adoptar esta estructura y que a su vez sea estable, también es necesario una cierta relación entre los tamaños de los cationes A y B.

Como la relación entre los radios iónicos de los cationes A y B no siempre es óptima, se pueden generar distorsiones en las cuales la estructura se desvía de la cúbica ideal.

Si se considera que la perovskita es un compuesto 100% iónico y se supone que los iones son esferas que están en contacto entre sí (es decir, que puede ser explicado con el modelo de empaquetamiento compacto de capas AO_3), por trigonometría, la relación entre los radios es:

$$r_A + r_{O^{2-}} = \sqrt{2}(r_B + r_{O^{2-}}) \quad (1.1)$$

donde r_A y r_B son los radios de los cationes A y B, mientras que $r_{O^{2-}}$ es el radio del anión óxido.

En el caso de las perovskitas simples, una estructura se considera distorsionada cuando la longitud del enlace A-O es diferente a $\sqrt{2}$ veces la longitud del enlace B-O. Una estimación cuantitativa de esto se puede obtener a partir de lo que se conoce como factor de tolerancia de Goldschmidt, τ , el cual se define como [1, 13, 20]:

$$\tau = \frac{r_A + r_{O^{2-}}}{\sqrt{2}(r_B + r_{O^{2-}})} \quad (1.2)$$

Para calcular el factor de tolerancia, se usan los radios iónicos que están ya tabulados como por ejemplo, los listados por R.D. Shannon [17].

Por otro lado, para las perovskitas dobles, los cationes A y A' juegan un papel muy importante debido a que éstos pueden regular los estados de oxidación de los cationes B y B'. Además, dependiendo del radio iónico de los cationes A y A', se pueden generar cambios en el ángulo de enlace B-O-B', como se mostrará más adelante. Estas distorsiones estructurales pueden verse evidenciadas en el factor de tolerancia.

Los factores de tolerancia para las perovskitas dobles con estequiometrías $AA'BB'O_6$ y $A_3B_2B'O_9$, τ_1 y τ_2 , se pueden calcular de la siguiente manera:

$$\tau_1 = \frac{\frac{(r_A+r_{A'})}{2} + r_{O^2}}{\sqrt{2}\left(\frac{(r_B+r_{B'})}{2} + r_{O^2}\right)} \quad (1.3)$$

$$\tau_2 = \frac{r_A+r_{O^2}}{\sqrt{2}\left[\frac{\left(\frac{4}{3}r_B+\frac{2}{3}r_{B'}\right)}{2} + r_{O^2}\right]} \quad (1.4)$$

Este factor sirve como un indicador de la estabilidad de las perovskitas. Para la perovskita cúbica perfecta (la relación de tamaños entre los iones es la ideal), $\tau = 1$ o muy cercano a este valor, mientras que, para valores diferentes a la unidad, se generan distorsiones estructurales que conllevan una disminución de simetría de la celda unidad. Cuando el catión del sitio A es muy grande, $\tau > 1$ y se suelen observar estructuras hexagonales, mientras que, cuando el catión A es más pequeño, $\tau < 1$ y se suelen observar estructuras de menor simetría, por ejemplo ortorrómbicas o monoclinicas.

Se ha encontrado que en el intervalo $0,8 < \tau < 1,07$, la estructura de tipo perovskita es estable [21]. Obviamente, este factor no debe usarse como el único parámetro a la hora de predecir la estabilidad de esta estructura, pero sí es importante tenerlo en cuenta en la etapa de diseño.

No solamente la naturaleza de los elementos va a afectar la estructura cristalina de la perovskita y por ende sus propiedades, sino que también hay que mencionar otros factores importantes tales como: i) vacancias iónicas, ii) ordenamiento y iii) carga y tamaño de los iones.

- i) Pueden generarse vacancias catiónicas o aniónicas de modo parcial o total. Esto puede variar los estados de oxidación de uno o más cationes presentes en la estructura.
- ii) La relación entre orden/desorden catiónico genera distorsiones estructurales y propiedades completamente diferentes. Por ejemplo, cuando $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ está ordenada es un material ferrimagnético semi-metálico con magnetorresistencia, mientras que estas propiedades son muy afectadas cuando el compuesto es desordenado [22, 23].
- iii) Cuando hay más de un catión en el sitio octaédrico, la repulsión electrostática se ve disminuida, favoreciendo el ordenamiento catiónico. El tamaño de los cationes también es muy importante porque si el catión A es pequeño, se genera lo que se conoce como *giro de los octaedros* y esto ocasiona una distorsión estructural [24], como se explicará a continuación.

1.2.3.2 Distorsiones estructurales

Con las investigaciones realizadas se ha establecido que la mayoría de las perovskitas son distorsionadas [25]. Para poder cuantificar la distorsión de los poliedros que se forman en estas estructuras, se define un parámetro de distorsión, Δd , con respecto a la distancia entre los cationes y los iones O^{2-} con la siguiente ecuación:

$$\Delta d = \frac{1}{n} \sum_1^n \left[\frac{d_i - \langle d \rangle}{\langle d \rangle} \right]^2 \quad (1.5)$$

donde d_i y $\langle d \rangle$ corresponden a las distancias de enlace individuales y promedio, respectivamente, y n es el número total de distancias de enlaces presentes.

Otro factor que es útil considerar es el efecto de la disparidad de tamaños que resulta cuando dos cationes diferentes (A y A', por ejemplo) comparten un mismo sitio cristalográfico. Para cuantificar dicho efecto, se usa la varianza estadística, σ^2 . Un valor alto de ésta, indica una gran diferencia entre los radios catiónicos que se están comparando [26-28]. Esta varianza puede cuantificarse a través de la siguiente ecuación:

$$\sigma^2 = \sum_i y_i r_i^2 - \left(\sum_i y_i r_i \right)^2 = \sum_i (\langle r_A^2 \rangle - \langle r_A \rangle^2) \quad (1.6)$$

donde r_i es el radio iónico del catión i (por ejemplo A y A'), y_i es la fracción de ocupación del ion i , $\langle r_A \rangle$ corresponde al radio iónico promedio de los cationes A y A', y $\langle r_A^2 \rangle$ es el promedio de los cuadrados de los radios de A y A'.

Las distorsiones estructurales en una perovskita se pueden generar por tres mecanismos distintos, los cuales son:

- i) Desplazamiento de los cationes A o B: Los cationes A o B pueden desplazarse de sus posiciones ideales generando, por ejemplo, polarización espontánea (que causa propiedades ferroeléctricas) como es el caso de BaTiO₃, en el que el catión B (en este caso Ti⁴⁺) se desplaza en el interior del octaedro [29]. Por otro lado, en el caso del catión del sitio A puede suceder también dicho desplazamiento, por ejemplo, cuando A es un catión Pb²⁺ o Bi³⁺ que posee un par de electrones no enlazantes ns^2 [30].
- ii) Distorsión de los octaedros: Es una distorsión de los octaedros mismos, debido a que la posición central está ocupada por un ion que puede generar efecto Jahn-Teller [25], el cual consiste en una deformación geométrica que remueve la degeneración de un estado electrónico fundamental.
- iii) Giro de los octaedros: Cuando el catión del sitio A es muy pequeño, las distancias de enlace A-O se reducen mientras que se mantienen casi constantes las distancias de enlace B-O. Para conservar la estructura, se genera un giro o torsión de los octaedros en una o más direcciones cristalográficas, manteniendo la conectividad entre los octaedros.

Estos tres mecanismos pueden darse de manera individual o simultánea, haciendo que no sólo sean interesantes desde el punto de vista cristalográfico sino también por su efecto principalmente sobre las propiedades magnéticas, eléctricas y ópticas [31, 32].

La distorsión de los octaedros y el desplazamiento catiónico debido a inestabilidades electrónicas tales como la distorsión de Jahn-Teller o el desplazamiento ferroeléctrico, son menos frecuentes, mientras que el giro de los octaedros es el más comúnmente observado de los tres mecanismos, por lo cual en esta tesis se va a hacer énfasis en este último.

La clasificación de los giros de los octaedros en las perovskitas fue realizada inicialmente por A. M. Glazer, quien estudió las combinaciones posibles de giros y desarrolló una notación para indicarlos [24]. La simetría de las perovskitas disminuye cuando se generan estos giros, lo que en un patrón de difracción de polvos puede observarse por la aparición de más reflexiones.

A partir de la clasificación de Glazer, se realizaron estudios posteriores [21, 33] que, sumados a herramientas informáticas como el programa llamado Spuds (el cual predice el tipo de distorsión más probable) [34, 35], han permitido un análisis más extenso con respecto a los giros de los octaedros.

Según la notación de A. M. Glazer, un sistema de giros de los octaedros queda definido por dos aspectos:

- i) Tres letras (comúnmente se usan a , b y c) que especifican sobre cuál eje cristalográfico de la celda pseudo-cúbica se produce el giro y la magnitud del mismo. Cuando se especifica una misma letra para los tres ejes, se está indicando que la rotación se da con el mismo ángulo para los tres ejes, mientras que si las tres letras son distintas significa que hay un ángulo diferente de rotación para cada uno de los ejes.
- ii) Un superíndice que se ubica sobre las letras mencionadas en el ítem i) y que indica el sentido de la rotación. Si el superíndice es +, se dice que los octaedros están en fase e indica que la rotación en capas adyacentes de octaedros ocurre en la misma dirección; mientras que si el superíndice es - se llama antifase o fuera de fase y se da en casos donde la rotación entre dos octaedros contiguos se da en sentido opuesto. Si el superíndice es 0, indica que no hay rotación sobre el eje que se marca.

En la Figura 1.2 se puede ver esquematizada una estructura sin giros (Figura 1.2a), con giros en antifase (Figura 1.2b) y en fase (Figura 1.2c). Se observa que, cuando los octaedros giran, lo hacen manteniendo una conectividad, aunque en algunos casos, éstos pueden sufrir ciertas distorsiones internas que, de presentarse, son muy pequeñas [36].

1.2.3.3 Transiciones estructurales

La mayoría de los óxidos con estructura de perovskita doble se encuentran distorsionados a temperatura ambiente. Los ligeros movimientos de los iones O^{2-} en la red cristalina inducen el giro de los octaedros y estos determinan la simetría final del compuesto.

Woodward y Howard [37, 38], entre otros autores, han realizado estudios relacionados con las distorsiones para el caso de las perovskitas dobles a partir de la clasificación de Glazer, mostrando así los posibles 11 grupos espaciales que describen las distorsiones para las perovskitas dobles, como se muestra en la Figura 1.3. Además, en esta figura se indican las posibles transiciones estructurales o de fase, debidas a las inclinaciones de los octaedros.

Las transiciones estructurales que se producen en las perovskitas condicionan, en muchas ocasiones, las propiedades magnéticas y ferroeléctricas de algunos compuestos. Por ejemplo, $BaTiO_3$ presenta una secuencia de transiciones $R3m \rightarrow Amm2 \rightarrow P4mm \rightarrow Pm\bar{3}m$, con el aumento de la temperatura. De estas fases, sólo las intermedias muestran propiedades ferroeléctricas [39].

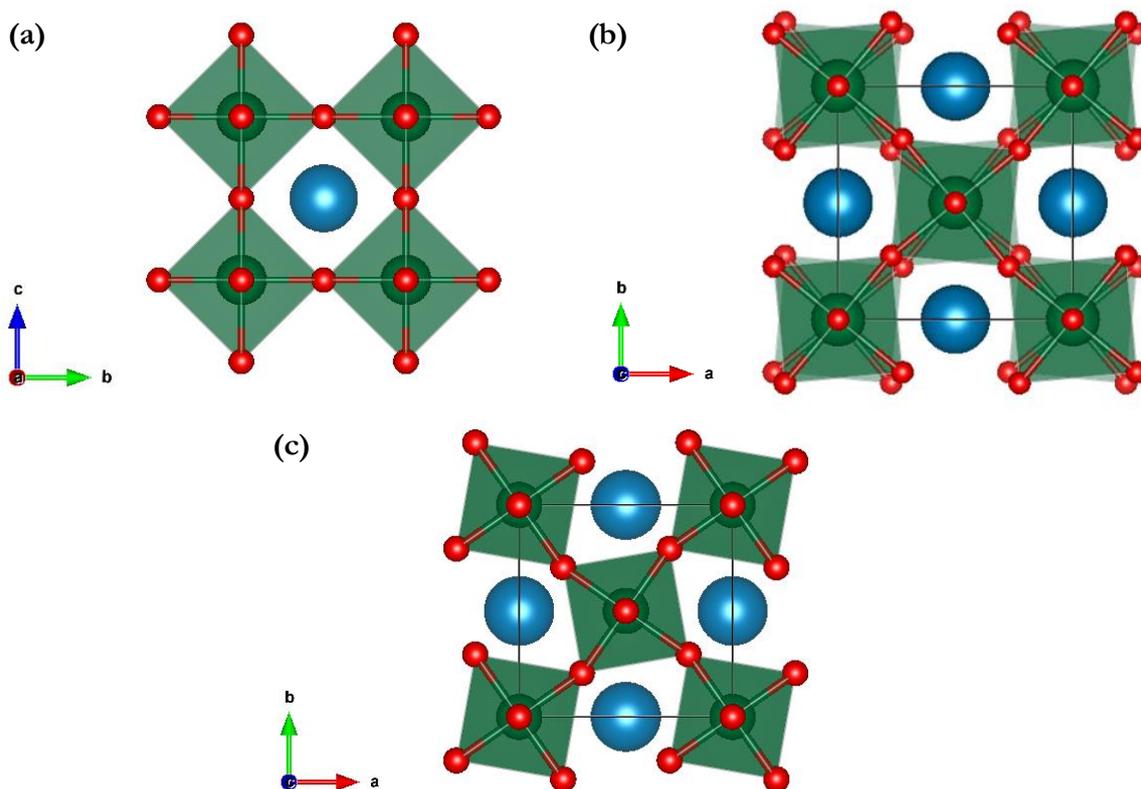


Figura 1.2: Giro de los octaedros adyacentes en perovskitas. **a)** Sin giro, **b)** en antifase (-) con sistema de giro $d^0 d^0 c$ y **c)** en fase (+) con sistema de giro $d^0 d^0 c^+$. Esferas azules: catión A; esferas verdes: catión B; y esferas rojas: ion O^{2-} .

En el caso de Sr_2FeMoO_6 , ésta posee una transición ferromagnética-paramagnética asociada a una transición estructural desde la fase tetragonal distorsionada, con grupo espacial $I4/m$, a la fase cúbica ideal con grupo espacial $Fm\bar{3}m$ [40].

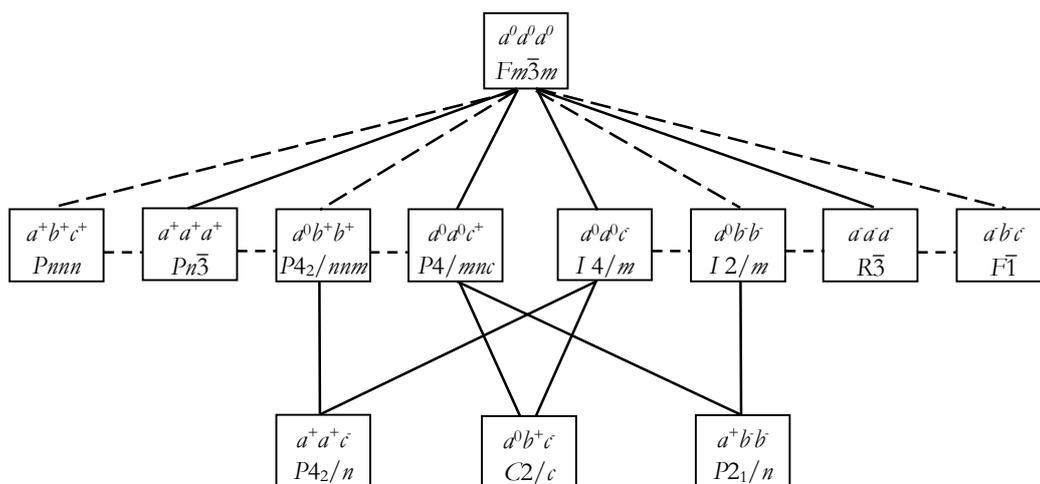


Figura 1.3: Posibles transiciones debidas a inclinaciones de los octaedros. Cada modificación muestra el grupo espacial correspondiente y el tipo de inclinación. Líneas discontinuas: conectan los grupos espaciales entre los que sólo es posible una transición de fase de primer orden. Líneas continuas: representan algunas de las relaciones para las que transiciones de segundo orden están permitidas.

Por otra parte, las transiciones también pueden darse al variar la composición de una perovskita y por ende, aumentar o disminuir su simetría, como es el caso de $A_{2-x}Sr_xNiWO_6$ ($A = Ca$ o Ba , $0 \leq x \leq 2$), para la que se demostró que la simetría incrementa con el tamaño promedio de los cationes del sitio A, con una transición de $P2_1/n \rightarrow I4/m$ para $r_A = 1,430 \text{ \AA}$, y de $I4/m \rightarrow Fm\bar{3}m$ para $r_A = 1,480 \text{ \AA}$ [41].

1.2.3.4 Ordenamiento catiónico

Es sabido que la diferencia significativa de los radios iónicos y la diferencia de carga entre los cationes B y B' facilitan el ordenamiento de los sitios octaédricos [42], además de las condiciones de síntesis y temperatura, que también pueden afectar este ordenamiento [43].

Si la diferencia entre las cargas, Δq , es menor a dos, dominan los arreglos altamente o parcialmente desordenados. Mientras que si esta diferencia es mayor que dos, generalmente se observan compuestos altamente ordenados como es el caso de $Sr_2Fe(II)W(VI)O_6$ [44]. En algunos casos, si la diferencia es igual a dos, algunos compuestos se ordenarán parcialmente como la perovskita $Sr_2Fe(III)Sb(V)O_6$ [45, 46] y en otros se darán arreglos totalmente desordenados como en la perovskita $Sr_2Fe(III)Ru(V)O_6$ [47].

Otro factor fundamental, como ya se mencionó, es la diferencia de radios, Δr [42]. En general, cuando hay grandes diferencias entre los radios iónicos, estas se correlacionan con un alto grado de ordenamiento catiónico. Por ejemplo, en la familia de perovskitas $Sr_2B'TaO_6$ con $B^{3+} = Sc, Cr, Fe$ [45, 48], la diferencia de cargas es la misma entre Ta^{5+} y B^{3+} pero Sr_2ScTaO_6 ($\Delta r = 0,105 \text{ \AA}$) es completamente ordenada, Sr_2CrTaO_6 ($\Delta r = 0,025 \text{ \AA}$) es parcialmente ordenada y Sr_2FeTaO_6 ($\Delta r = 0,005 \text{ \AA}$) es completamente desordenada.

Es importante mencionar que el ordenamiento catiónico tiene un efecto en los difractogramas. Las reflexiones correspondientes a una superestructura están ausentes cuando la perovskita es altamente desordenada, debido a la distribución aleatoria de los cationes B y B' sobre el mismo sitio cristalográfico, aunque las reflexiones correspondientes a la subcelda siguen presentes. En el caso contrario, cuando hay un alto ordenamiento de los cationes, aparte de las reflexiones de la subcelda, aparecen picos correspondientes a la superestructura ya que los cationes B y B' se encuentran distribuidos de forma ordenada. Por lo general los picos de superestructura aparecen entre 18° y 20° en 2θ en un difractograma de rayos X.

Como ya se vio, las perovskitas del tipo $A_2BB'O_6$ y $AA'BB'O_6$, pueden tener un ordenamiento catiónico total del sitio octaédrico, mientras que perovskitas dobles con estequiometría $A_3B_2B'O_9$ y $A_2A'B_2B'O_9$, incorporan cierto grado de desorden intrínseco debido a su estequiometría (ya que contiene cantidades desiguales de iones B y B') [49].

En una estructura de tipo perovskita, los cationes pueden ordenarse de 3 maneras distintas. En la mayoría de los casos, los cationes se alternan en las tres direcciones, creando un arreglo tipo sal de roca; a veces, los cationes B y B' pueden formar capas ordenadas que se alternan solamente en una dirección; y por último, raras veces se observa ordenamiento de tipo columnar en el que los dos cationes distintos de los sitios octaédricos se alternan en dos direcciones formando una columna a través de una tercera dirección [42, 50].

El ordenamiento para los sitios octaédricos más comúnmente observado es el de tipo sal de roca, lo cual tiene mucho sentido desde el punto de vista electrostático, ya que ambos cationes

B y B' poseen cargas diferentes en magnitud. En este tipo de arreglo, como se observa en la Figura 1.4a, los seis primeros vecinos de B (sin tener en cuenta a los cationes A y O²⁻) son todos cationes B'. Si el arreglo es en capas, como se observa en la Figura 1.4b, 4 de esos 6 vecinos serían B. El arreglo de tipo sal de roca es el que maximiza la distribución entre los iones de carga más grande, minimizando la energía electrostática, por lo tanto, es el más observado.

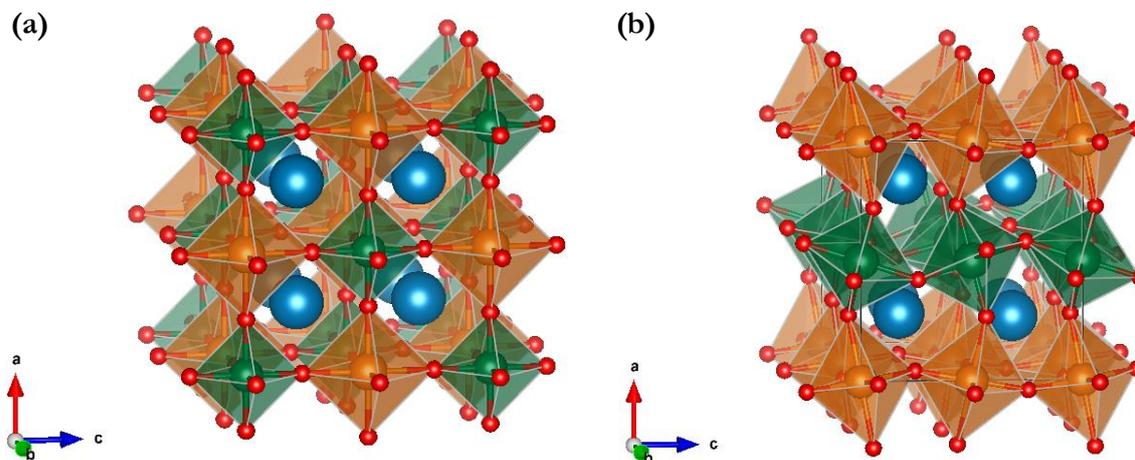


Figura 1.4: Algunos ordenamientos catiónicos encontrados para perovskitas dobles $A_2BB'O_6$: **a)** tipo sal de roca y **b)** en capas. Esferas azules: catión A; esferas anaranjadas: catión B; esferas verdes: catión B', y esferas rojas: ion O²⁻.

El tener dos cationes diferentes en los sitios octaédricos permite nuevas combinaciones de distintos elementos con un intervalo variado de estados de oxidación. Esta amplia posibilidad de combinaciones, junto con el ordenamiento catiónico permite generar propiedades tales como la conductividad eléctrica y ordenamiento magnético.

1.2.3.5 Defectos estructurales

Las perovskitas dobles con ordenamiento de tipo sal de roca, como se observa en la Figura 1.5a, pueden presentar defectos catiónicos en su estructura como se ve en la Figura 1.5b (los cationes dentro de los octaedros no están representados con un solo color, indicando que los sitios octaédricos no están completamente ocupados por un único catión). Generalmente, en las perovskitas dobles existen los siguientes tipos de defectos estructurales:

- Defectos o desorden antisitio: Los cationes de los sitios B y B' están ordenados de modo alternativo en toda la red, sin embargo, es común que un catión del sitio B (B') ocupe un sitio B' (B). Esto se conoce como antisitio (*AS* o *ASD*, del inglés *antisite disorder*) [51]. Si éste es alto, los sitios octaédricos no pueden diferenciarse y el material es una perovskita simple. Para ver este tipo de defecto de forma más clara, se compara el esquema del ordenamiento total de la Figura 1.5c con la Figura 1.5d en donde la presencia de este tipo de defecto se ve por medio de círculos negros que rodean algunos

cationes (se interrumpe el ordenamiento en esos sitios). Con una síntesis adecuada, es posible controlar estos defectos [52]. El porcentaje de ASD puede ser calculado como:

$$ASD (\%) = \frac{N^{\circ} \text{Cationes B en B}'}{N^{\circ} \text{Total de cationes B y B}'} \times 100 = \frac{N^{\circ} \text{Cationes B}' \text{ en B}}{N^{\circ} \text{Total de cationes B y B}'} \times 100 \quad (1.7)$$

donde el N° de cationes B y B' se pueden obtener de los factores de ocupación a partir del refinamiento con el método Rietveld, sobre el cual se comentará en el Capítulo 2.

- Defectos de límites de antifase: Los defectos de límites de antifase (APB , del inglés *antiphase boundaries*) para las perovskitas dobles, se muestran en la Figura 1.5e. Este concepto fue sugerido por Goodenough [53] y corresponde a los defectos en el ordenamiento de la estructura debido al desajuste de las regiones ordenadas de BO_6 y $B'O_6$ [51]. El APB puede ser detectado por microscopía de transmisión electrónica [54].

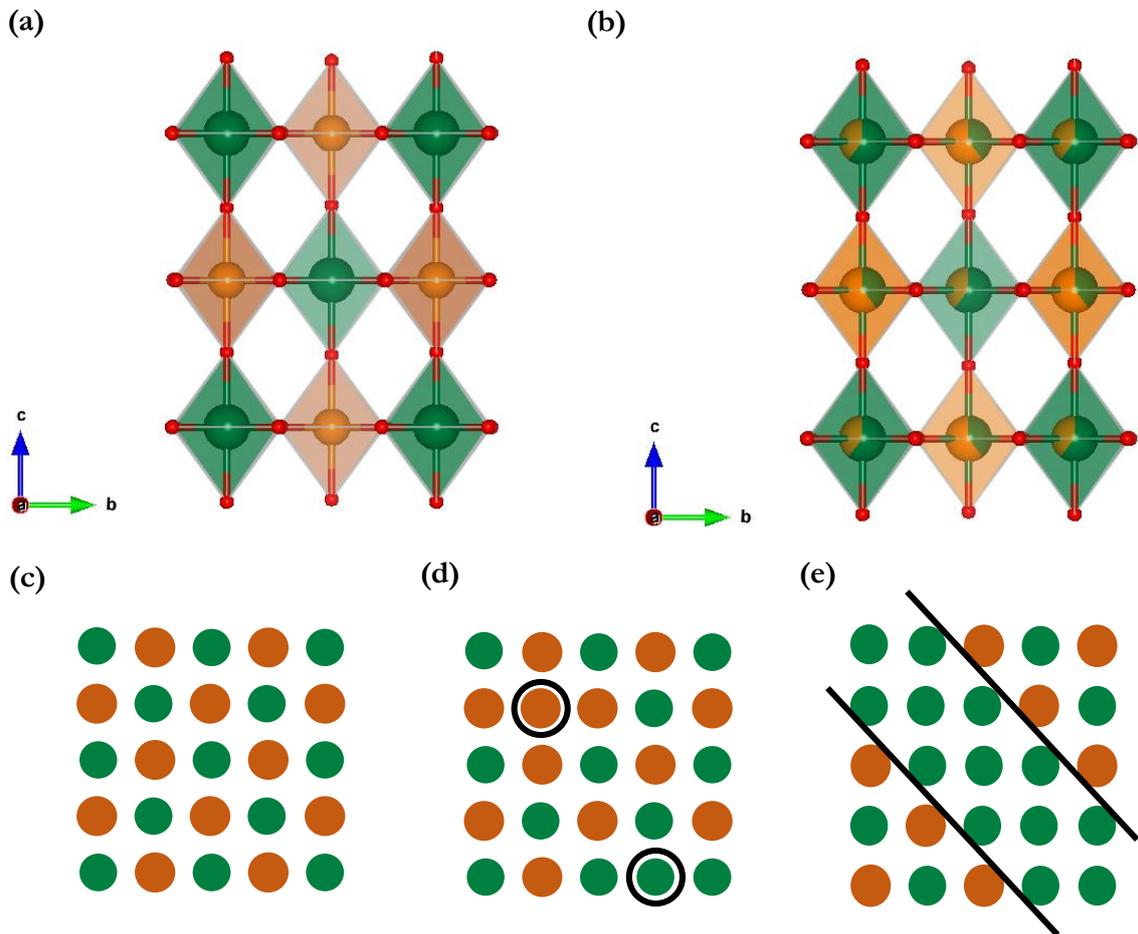


Figura 1.5: Estructura de tipo perovskita doble $A_2BB'O_6$: **a)** completamente ordenada, **b)** parcialmente ordenada. El catión del sitio A está omitido para una mejor visualización. Las esferas rojas corresponden a O^{2-} mientras que las esferas anaranjadas y verdes corresponden a los cationes B y B', respectivamente. Dibujos esquemáticos de una estructura **c)** idealmente ordenada, **d)** con desorden antisitio como defecto puntual de átomos que están fuera del lugar ordenado (círculo negro) y **e)** con límite de antifase (zona entre las líneas negras). Los círculos anaranjados y verdes, esquematizan dos cationes diferentes en los sitios octaédricos. Se omiten los cationes A y O^{2-} para una mejor apreciación.

1.2.4 Principios de magnetismo y materiales magnéticos

1.2.4.1 Origen del magnetismo a nivel atómico

Dentro de los sólidos inorgánicos, aquellos que poseen uno o más iones en su estructura cristalina con electrones desapareados en su capa más externa, exhiben comportamientos magnéticos tales como paramagnetismo y ferromagnetismo, entre otros. De estos se hablará más adelante.

Estos electrones desapareados que por lo general son de la capa “*d*” o “*f*” para metales de transición o lantánidos, respectivamente, poseen un momento magnético en virtud de su movimiento alrededor del núcleo atómico, llamado momento angular orbital, L , además del momento de espín, S , que surge del giro del electrón sobre su propio eje. Estas dos contribuciones se pueden acoplar para producir el momento magnético observado [55]. Por otro lado, es importante aclarar que el núcleo de los átomos también contribuye al momento magnético, pero es despreciable frente a la contribución de los electrones.

Los momentos angulares, L y S para un electrón individual, pueden ser calculados de la siguiente manera, según el SI:

$$|L| = \sqrt{l(l+1)} \hbar \quad (1.8)$$

$$|S| = \sqrt{s(s+1)} \hbar \quad (1.9)$$

donde l es el número cuántico orbital, s el número cuántico de espín y $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ (h es la constante de Planck).

Por otro lado, el movimiento orbital de un electrón alrededor del núcleo de un átomo, puede asociarse a una corriente en una espira sin resistencia, de modo que:

$$\mu_{orbital} = IA \quad (1.10)$$

en donde I es la corriente eléctrica generada por el electrón en movimiento y A es el área de la espira.

Por definición, la corriente I , es la carga que pasa por unidad de tiempo, entonces si se supone que la corriente es producida solamente por un electrón en movimiento orbitando el núcleo de un átomo a una distancia r , la magnitud de la corriente sería $I = \frac{ev}{2\pi r c}$, en donde e es la carga del electrón, $2\pi r$ es el perímetro de la órbita, c es la velocidad de la luz en el vacío y v es la velocidad con la que un electrón se mueve en una órbita. Además, sabiendo también que $A = \pi r^2$, la ecuación 1.10 puede reescribirse como:

$$\mu_{orbital} = \pi r^2 \frac{ev}{2\pi r c} = \frac{evr}{2c} \quad (1.11)$$

El momento angular de cualquier objeto, en este caso de un electrón, que esté moviéndose de forma circular es $L = m_e v r$ (en donde m_e es la masa del electrón). Como el momento angular está cuantizado, entonces $L = n\hbar$ (siendo n las órbitas de Bohr). Al igualar estas dos expresiones,

suponiendo $n = 1$ y reemplazando el resultado en la ecuación 1.11 se obtiene la expresión final del momento angular orbital:

$$\mu_{orbital} = \frac{eh}{2m_e c} \quad (1.12)$$

De la misma manera, se encuentra teóricamente que el momento magnético de espín, μ_s , para la primera órbita de Bohr es igual a la ecuación 1.12. Este valor se denomina magnetón de Bohr, μ_B , el cual es la unidad fundamental del momento magnético. Su valor es de $9,27 \times 10^{-24}$ J/T en el SI y de $9,27 \times 10^{-21}$ emu (la unidad emu también equivale a erg/Oe) en el sistema cgs [55].

1.2.4.2 Acoplamiento espín-órbita

El momento magnético de espín del electrón interactúa con el campo magnético provocado por su propio movimiento orbital. Esta interacción entre los dos momentos se conoce como acoplamiento espín-órbita. La magnitud de este acoplamiento es fuertemente dependiente del número atómico, Z , y esta interacción espín-órbita es proporcional a Z^4 [56].

Existen diferentes clases de acoplamientos, siendo el más usado el acoplamiento de Russell-Saunders (R-S), ya que éste se observa desde átomos livianos (la interacción espín-órbita es débil) hasta metales de la segunda serie de transición, los cuales son utilizados en esta tesis.

En átomos livianos el acoplamiento entre el momento orbital angular individual y el momento de espín individual es más fuerte que el acoplamiento espín-órbita. Por lo tanto, la mejor forma de calcular el momento angular total es primero combinar el momento angular orbital de todos los electrones individuales hasta obtener el momento orbital total y combinar luego su momento angular de espín hasta obtener el momento total de espín. Estas componentes totales de espín y orbital se combinan para generar el momento angular total.

Para ejemplificar lo anterior, supongamos dos números cuánticos orbitales l_1 y l_2 de dos electrones. Los valores permitidos para L están dados por la serie llamada Clebsch-Gordan:

$$L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \dots, |l_1 - l_2| \quad (1.13)$$

De forma análoga, los espines se combinan para generar el número cuántico de espín total:

$$S = s_1 + s_2, s_1 - s_2 \quad (1.14)$$

Bajo este régimen, se determina el número cuántico de momento angular total, J , como la suma vectorial de los momentos de espín y orbital, según la siguiente ecuación:

$$J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S| \quad (1.15)$$

El físico Friedrich Hund estableció tres reglas para identificar las configuraciones de más baja energía para los electrones en capas parcialmente llenas. La primera regla dice que los electrones maximizan su número cuántico de espín total, S , es decir, que cada electrón ocupa un orbital diferente, y electrones en orbitales distintos se alinean paralelos unos a otros,

disminuyendo así la energía de repulsión de Coulomb. La segunda regla dicta que, para un arreglo de espines, la configuración con el valor más grande de L es la que tiene menor energía, es decir, que la repulsión entre los electrones es menor. Por último, si la capa está menos que semillena, la configuración electrónica de más baja energía será aquella que tenga el valor más bajo de J (es decir: $J = |L-S|$). Cuando la capa está más que semillena, sucede lo contrario, es decir, el arreglo con el valor de J más alto tendrá menor energía (es decir: $J = |L+S|$). El origen de esta regla es el acoplamiento espín-órbita, debido a que momentos dipolares orientados de manera antiparalela tienen una energía más baja que aquellos que están alineados en forma paralela [57].

1.2.4.3 Propiedades magnéticas de los materiales

Cuando se aplica un campo magnético, H , sobre un material, la respuesta del mismo se denomina inducción magnética, B . La relación que existe entre B y H es característica del material [57]. La ecuación que relaciona estas dos magnitudes en el sistema cgs de unidades es:

$$B = H + 4\pi M \quad (1.16)$$

donde M es la magnetización del medio, la cual se define como momento magnético m por unidad de volumen V . La magnetización es una propiedad del material y depende en parte de los momentos magnéticos individuales de los iones, átomos o moléculas que conforman el material y de cómo estos momentos magnéticos interactúan entre sí.

La relación que tienen B , H y M en el SI se da a través de:

$$B = \mu_0 (H + M) \quad (1.17)$$

donde μ_0 es la permeabilidad magnética del vacío, cuyo valor es de $4\pi \times 10^{-7} \text{ NA}^{-2}$ (A: ampere; N: newton). Las unidades de M y H son A/m, mientras que B tiene unidades de Tesla (T), y la equivalencia de $1 \text{ G} = 10^{-4} \text{ T}$ [58].

La inducción magnética B es equivalente a la densidad de flujo magnético, Φ , dentro del medio. En general, la densidad de flujo magnético en el interior de un material es diferente a la del exterior del mismo, lo que lleva a la clasificación de los materiales magnéticos en diferentes categorías [57]. Si Φ en el interior del material es menor que el Φ del exterior, el material es llamado Diamagnético (DM), es decir, el material repele el campo magnético aplicado. Si Φ dentro del material es levemente mayor al Φ externo, se denomina Paramagnético (PM) o Antiferromagnético (AFM).

Los átomos o moléculas constituyentes de un material paramagnético poseen momentos dipolares magnéticos orientados al azar y no interactúan de forma cooperativa unos con otros, mientras que en los materiales AFM los momentos sí interactúan unos con otros y están orientados de forma antiparalela (ver Figura 1.6), es decir que su momento magnético tiende a cero a medida que la temperatura decrece. Finalmente, si Φ dentro del material es mucho mayor que Φ del exterior, el material puede ser Ferromagnético (FM) o Ferrimagnético (FiM). En los materiales FM, los momentos dipolares magnéticos tienden a alinearse de forma paralela, mientras que los FiM poseen momentos dipolares magnéticos alineados de manera anti paralela,

pero a diferencia de los AFM, estos sí poseen un momento magnético neto diferente de 0 (ver Figura 1.6). En los materiales AFM, FM y FiM, los momentos interactúan cooperativamente.

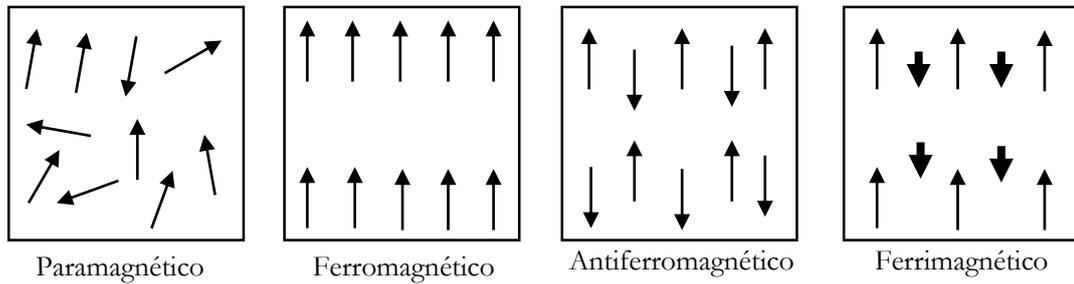


Figura 1.6: Ordenamiento de los dipolos magnéticos en materiales magnéticos.

Los gráficos de M vs. H se conocen como curvas de magnetización en función del campo magnético y son característicos del tipo de material. Esta dependencia con el campo de la magnetización de los materiales DM, PM y AFM muestran una linealidad en las curvas de magnetización como se puede ver en la Figura 1.7a; mientras que para los materiales de tipo ferri-ferromagnéticos, las curvas tienen un comportamiento diferente como se observa en la Figura 1.7b [57].

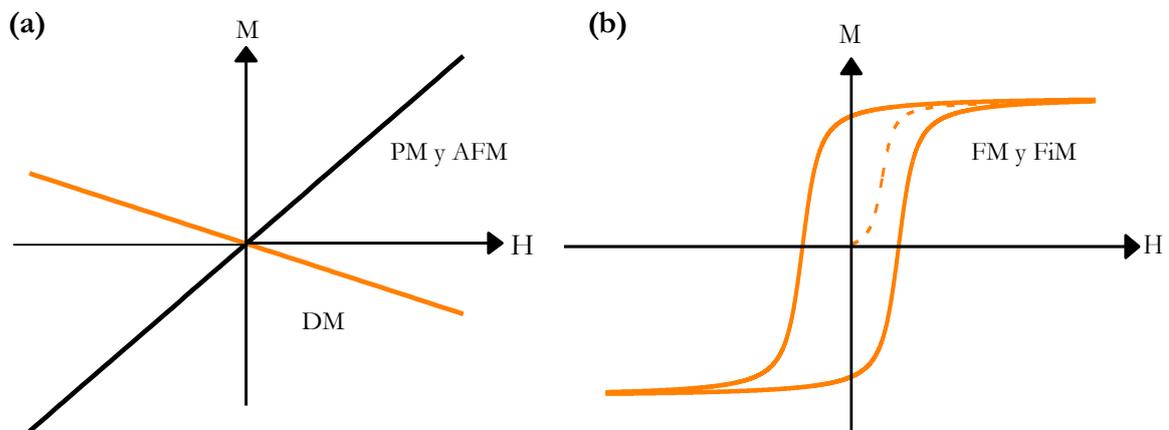


Figura 1.7: Curvas de magnetización en función del campo magnético aplicado para: **a)** materiales PM, AFM (línea negra) y DM (línea naranja), en donde la dependencia observada de M con respecto a H es muy pequeña y **b)** materiales FM y FiM en donde la dependencia de M con respecto a H no es lineal y además, sí es importante la historia magnética que posea el material. Línea punteada: Curva de magnetización inicial. El comportamiento lineal para los materiales AFM como se observa en la Figura a) es válido solamente a campos magnéticos suficientemente bajos.

Las magnitudes de la magnetización o de inducción magnética no son las únicas que se usan para definir las propiedades magnéticas de un material, debido a que éstas varían de acuerdo al campo magnético aplicado. La relación de M respecto a H , da lugar a lo que se conoce como susceptibilidad magnética, χ , la cual indica cuán sensible es un material al campo aplicado y está definido en unidades cgs como:

$$\chi = \frac{dM}{dH} \left[\frac{\text{emu}}{\text{cm}^3 \text{Oe}} \right] \quad (1.18)$$

La susceptibilidad magnética es una medida muy importante para poder caracterizar y categorizar los materiales. Es por esto que se explicará de manera detallada lo referente a esta magnitud para cada tipo de material, además de otras características importantes en ellos.

i) Materiales paramagnéticos y diamagnéticos:

Hay que tener en cuenta que, para muchos materiales PM, el comportamiento de los momentos magnéticos individuales con respecto a H es dependiente de la temperatura a la cual se encuentra el material al ser medido. Esta dependencia se explica en función del modelo desarrollado por Langevin, el cual es un modelo clásico; y el desarrollado por Brillouin, el cual es un modelo cuántico [55] y que más adelante se explicará con detalle (aunque hay que mencionar que ambos modelos coinciden en las conclusiones principales).

En condiciones experimentales normales de $T \approx 20$ °C y $H \approx 10$ kOe, las expresiones desarrolladas por Langevin y las desarrolladas por Brillouin se corresponden con la Ley de Curie, la cual fue desarrollada por Pierre Curie [55]. Este último fue quien primero observó que la susceptibilidad magnética de un material DM no depende de la temperatura, mientras que para un PM, esta susceptibilidad magnética varía en forma inversa con la temperatura. La susceptibilidad magnética según la ley de Curie se define como:

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (1.19)$$

donde C es la constante de Curie y es específica de cada material. Para un sistema de N momentos magnéticos no interactuantes, esta constante está dada por:

$$C = \frac{N\mu_{eff}^2}{3k_B} \quad (1.20)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann y el término μ_{eff} corresponde al momento magnético efectivo, el cual está definido como:

$$\mu_{eff} = g \sqrt{J(J+1)} \mu_B \quad (1.21)$$

donde J corresponde al número cuántico de momento angular total, μ_B es el magnetón de Bohr y g se denomina factor de desdoblamiento espectroscópico o de Landé, definido por la ecuación de Landé:

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (1.22)$$

Como se va a mencionar más adelante, para muchos de los cationes de metales de transición que se encuentran dentro de un cristal, no hay contribución orbital, por lo tanto $L = 0$ y $J = S$, lo que da un valor de $g = 2$ obtenido de la ecuación 1.22. En este caso, solamente los espines de los electrones contribuirían al momento magnético efectivo del material.

La ley de Curie solamente es aplicable cuando el material está ante un campo magnético externo bajo o temperaturas elevadas, ya que falla en describir el comportamiento de los materiales en los que la mayoría de los momentos magnéticos interactúan entre sí. En los compuestos en los que existen interacciones importantes entre los momentos magnéticos del material, una mejor descripción de su comportamiento está dada por la ley de Curie-Weiss (CW):

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_W} \quad (1.23)$$

donde θ_W es la temperatura (o constante) de Weiss, la cual da cuenta del tipo de interacciones predominantes en el material.

Para obtener esta ley, se debe suponer que los momentos magnéticos atómicos interactúan entre sí formando lo que se conoce como campo molecular [55, 59], el cual es un campo magnético interno ficticio. Cuando θ_W toma valores positivos (interacciones FM predominantes), el campo molecular actúa en la misma dirección que el campo externo y los momentos magnéticos tienden a orientarse de forma paralela entre sí y alineados a H . En cambio un valor de θ_W negativo (interacciones AFM o FiM predominantes) es indicio de que los momentos magnéticos individuales se ordenen de manera antiparalela entre sí.

La Ley de Curie-Weiss también se puede expresar en términos de la inversa de la susceptibilidad de la siguiente manera:

$$\chi^{-1} = \frac{1}{C} T - \frac{\theta_W}{C} \quad (1.24)$$

Utilizando esta expresión, se pueden realizar ajustes de los datos experimentales obtenidos en el intervalo de valores en los que hay un comportamiento linealmente, es decir, en la región paramagnética, y así poder conocer los valores de la constante de Curie y de la temperatura de Weiss. Además, con los ajustes realizados, se puede determinar el momento magnético efectivo, μ_{eff} , mediante la ley de Curie-Weiss en la región paramagnética, teniendo en cuenta el peso molecular (o peso fórmula) del material, W , y el número de iones magnéticos por molécula (o por fórmula), n , pudiendo ser calculado con la siguiente expresión:

$$\mu_{eff} = \sqrt{\frac{8WC}{n}} \quad (1.25)$$

La Figura 1.8a muestra el comportamiento de la susceptibilidad con la temperatura para una sustancia paramagnética según la ley de Curie y la de Curie-Weiss y en la Figura 1.8b se observa el comportamiento de la inversa de la susceptibilidad con la temperatura; además, se puede ver una comparación con el comportamiento de los materiales diamagnéticos, cuyas susceptibilidades no dependen de la temperatura.

Como ya se mencionó, las teorías desarrolladas por Langevin (modelo clásico) y por Brillouin (modelo cuántico) son las que han sido usadas para poder explicar y entender el comportamiento paramagnético de los materiales. Lo que propuso en un principio Langevin, fue que un paramagneto es una sustancia que contiene momentos magnéticos netos que en ausencia de campo magnético externo se cancelan entre sí, mientras que, con la presencia de un campo magnético aplicado, estos se empiezan a alinear en la misma dirección del campo.

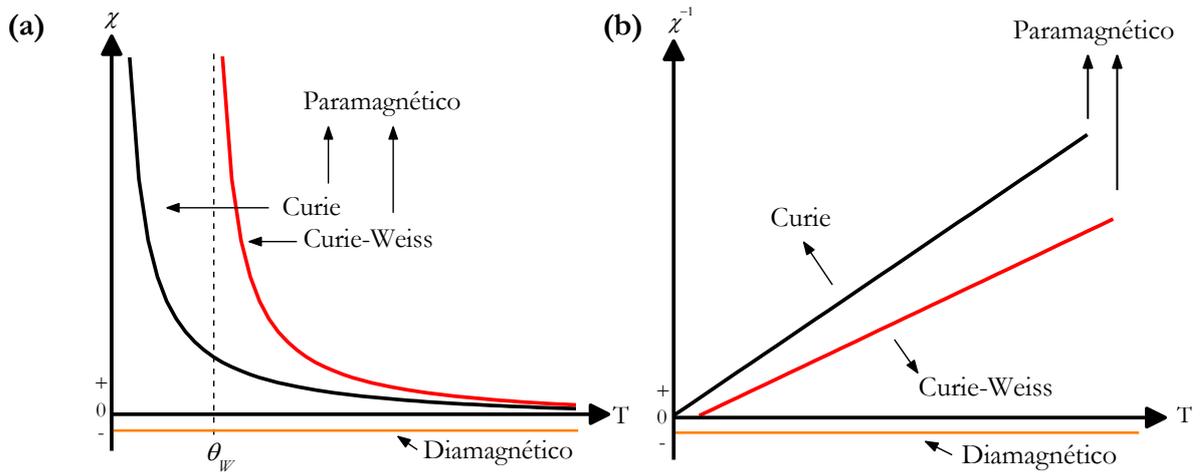


Figura 1.8: a) Dependencia térmica de la susceptibilidad magnética (χ) para materiales diamagnéticos y paramagnéticos; b) Dependencia térmica de la inversa de la susceptibilidad (χ^{-1}).

Aunque esto parezca trivial, hay que tener en cuenta también que la agitación térmica de los átomos o iones que componen este tipo de materiales se opone al alineamiento de los momentos magnéticos, haciendo que éstos tiendan a orientarse al azar, lo que genera que solamente se dé una alineación parcial de estos momentos. El efecto de un incremento en la temperatura es entonces el incremento del efecto azaroso de la agitación térmica y por ende la disminución de la susceptibilidad magnética del material paramagnético, aunque siempre se mantiene positiva.

Langevin realizó un desarrollo matemático para generar su teoría sobre el paramagnetismo, la cual se condensa en la siguiente ecuación:

$$\mathcal{L}(a) = \frac{M}{M_0} = \coth(a) - \frac{1}{a} \quad (1.26)$$

donde M es la magnetización, M_0 es la magnetización de saturación correspondiente a la alineación de todos los momentos magnéticos atómicos paralelos al campo, y $a = \frac{\mu H}{k_B T}$ (k_B : constante de Boltzmann y μ : momento magnético efectivo, μ_{eff}). Como $M_0 = n\mu$, se observa que este término y a no son independientes.

La expresión $\mathcal{L}(a)$ es lo que se conoce como función de Langevin y se puede expresar como una serie de Taylor (válida sólo para $a \leq 1$):

$$\mathcal{L}(a) = \frac{a}{3} - \frac{a^3}{45} + \frac{2a^5}{945} \dots \quad (1.27)$$

Si solamente tomamos el primer término de esta ecuación, es decir, para valores muy pequeños de a y reemplazamos la función de Langevin de la ecuación 1.26, esta quedaría como $\mathcal{L}(a) = \frac{M}{M_0} = \frac{a}{3}$. Despejando M y sustituyendo los términos a y M_0 por sus respectivas equivalencias, la magnetización queda como:

$$M = M_0 \frac{a}{3} = \frac{n\mu^2 H}{3k_B T} \quad (1.28)$$

Esta ecuación nos indica que la magnetización es directamente proporcional a H e inversamente proporcional a T , lo que da lugar a lo que ya se definió como la susceptibilidad magnética. A partir de la definición de la susceptibilidad y reemplazando M por la ecuación 1.28 se tiene lo siguiente:

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{n\mu^2}{3k_B T} = \frac{C}{T} \quad (1.29)$$

donde $C = \frac{n\mu^2}{3k_B}$ es lo que se definió como constante de Curie.

La teoría de Langevin concluye los siguientes aspectos importantes:

- i) La saturación solamente ocurre si a es suficientemente grande, lo cual tiene sentido físico ya que valores altos de H o valores bajos de T (o ambas situaciones), son necesarios para superar el efecto desordenador de la agitación térmica.
- ii) A valores pequeños de a , la magnetización M varía linealmente con el campo aplicado.
- iii) Se cumple la ley de Curie.

Asimismo, como ya se mencionó, se ha visto que muchos paramagnetos no cumplen la ley de Curie (el modelo no ajusta ciertos datos experimentales), por lo tanto, para explicar el comportamiento magnético en estos compuestos, como en todos en los que existen interacciones internas de espines, se considera el modelo de campo molecular desarrollado por Weiss. La interacción entre los momentos magnéticos se puede expresar en términos del campo molecular, H_m , que actúa en adición al campo aplicado [59]. Weiss asumió que la intensidad del campo molecular es directamente proporcional a la magnetización, es decir, $H_m = \gamma M$, y llamó a γ , coeficiente de campo molecular. Debido a esto, el campo total que actúa sobre el material es $H_m + H$.

Por otra parte, la ley de Curie puede escribirse en términos de la susceptibilidad volumétrica (como se ha venido expresando) o de la susceptibilidad másica como:

$$\chi_m = \frac{M}{\rho H} = \frac{C}{T} = \frac{M}{\rho(H + \gamma M)} \quad (1.30)$$

donde ρ es la densidad. Despejando M de esta ecuación, queda de la siguiente forma:

$$M = \frac{\rho C H}{T - \rho C \gamma} \quad (1.31)$$

Reemplazando la ecuación 1.31 en la ecuación 1.30, resulta:

$$\chi_m = \frac{M}{\rho H} = \frac{C}{T - \rho C \gamma} = \frac{C}{T - \theta_W} \quad (1.32)$$

La ecuación 1.32 es la ecuación correspondiente a la ley de Curie-Weiss como ya se vio. Por lo tanto, $\theta_W = \rho C \gamma$ y es la medida de la fuerza de interacción ya que es proporcional al coeficiente del campo molecular. Para sustancias que sólo satisfacen la ley de Curie, es $\theta_W = 0$. Dicho campo molecular no es realmente un campo magnético sino que es una fuerza que tiende

a alinear o no los momentos magnéticos de los átomos o iones que componen los materiales, y la magnitud de esta fuerza depende de la extensión de la alineación de los momentos magnéticos.

La teoría clásica de Langevin asume que todos los momentos dipolares magnéticos pueden tomar todas las orientaciones posibles respecto del campo externo, mientras que realmente estos sólo pueden tomar valores discretos de orientaciones debido a que el espacio está cuantizado. Es por eso que Brillouin incorporó la cuantización a la magnetización total y obtuvo:

$$\mathcal{B}(J, a') = \frac{M}{M_0} = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J} a'\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{a'}{2J}\right) \quad (1.33)$$

donde $a' = \frac{gJ\mu_B H}{k_B T} = \frac{\mu_H H}{k_B T}$. En este caso, la magnetización de saturación es $M_0 = \eta\mu_H$, es decir, que es el producto del número de átomos o iones por unidad de volumen y el momento máximo de cada átomo en la dirección del campo. Para la teoría clásica, μ es el momento magnético neto del átomo o ion. La cantidad que corresponde a esto en la teoría cuántica es μ_H , que depende de la dirección del campo y los términos a y a' se diferencian sólo en que la segunda tiene un carácter cuántico.

La teoría cuántica mejora el acuerdo entre resultados teóricos y experimentales, pero esto no implica una modificación en las principales conclusiones de la teoría clásica y es por eso que se pueden usar ambas teorías para explicar el comportamiento de un material paramagnético.

Se debe aclarar que tanto la ley de Curie como la de Curie-Weiss, son válidas para materiales en estado PM. Existen materiales con comportamiento PM a temperaturas altas mientras que sufren alguna transición magnética de tipo FM, AFM o FiM por debajo de alguna temperatura crítica. Es por esto que estas leyes son sólo certeras a temperaturas por encima de dichas temperaturas críticas.

ii) Materiales ferro, ferri y antiferromagnéticos:

Las interacciones en estos materiales son de tipo cooperativas, es decir, que las interacciones entre los momentos magnéticos son importantes.

Los momentos magnéticos de un material FM tienden a alinearse en la misma dirección entre sí [57], poseen una susceptibilidad muy grande (por debajo de la temperatura de orden magnético) y positiva y son considerablemente sensibles al campo aplicado. Los materiales FM tienen un descenso de la susceptibilidad magnética al aumentar la temperatura hasta que ésta llega a cierto valor crítico, el cual se llama temperatura de Curie, T_C , y por encima de este valor, los FM se comportan como sustancias PM.

En contraste, la interacción cooperativa AFM de los momentos magnéticos de una muestra es la que tiende a alinearlos de forma antiparalela entre sí, de tal forma que se cancelan totalmente unos con otros, si poseen el mismo valor, o parcialmente si sus módulos son diferentes, que es lo que ocurre con los materiales FiM. Estos dos tipos de materiales también se comportan de forma PM a altas temperaturas y, además, poseen también valores positivos χ .

Al igual que para los materiales FM o FiM, las interacciones de tipo AFM desaparecen a partir de una dada temperatura crítica. La temperatura por encima de la cual ya no se observa

comportamiento de tipo AFM se denomina temperatura de Néel, T_N , y por encima de ésta, los compuestos se comportan como PM.

En la Figura 1.9 se muestran las curvas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura para los materiales de tipo FM, FiM y AFM.

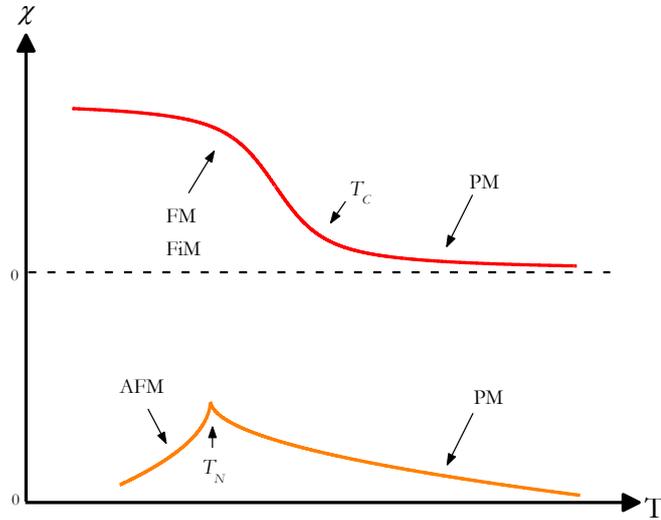


Figura 1.9: Dependencias térmicas de la susceptibilidad magnética (χ) para materiales Ferromagnéticos (FM), Ferrimagnéticos (FiM) y Antiferromagnéticos (AFM).

Por otro lado, en la Figura 1.7b se puede observar que para la curva M vs. H de un material FM y FiM, hay un rápido crecimiento de los valores de M a medida que aumenta H , hasta que se llega a un valor de saturación. Si se disminuye H hasta anularse, se observa que los valores de M decrecen, pero no llegan a tomar un valor nulo, sino que se llega a cierta magnetización remanente o residual, M_r .

Para lograr que M sea nula, se necesita aplicar un campo magnético en la dirección opuesta y aquel valor de campo en el que M vale cero, se conoce como campo coercitivo, H_C . Cuando se sigue aumentando el campo en sentido reverso, se alcanza una magnetización de saturación, $-M_s$. Todo este proceso es esquematizado en la Figura 1.10 y se conoce como ciclo de histéresis.

La histéresis puede ser explicada suponiendo la existencia de dominios magnéticos, dentro de los cuales los momentos magnéticos se encuentran alineados de forma paralela (FM) o antiparalela (FiM).

En ausencia de campo magnético, cada dominio está magnetizado de forma espontánea y entre ellos se orientan de tal forma que su momento magnético total sea igual a cero, como se observa en el punto 1 de la Figura 1.10. La curva nombrada como 2 es lo que se conoce como curva de magnetización inicial, la cual parte de un estado desmagnetizado (punto 1 de la curva).

Una vez se ha iniciado a aplicar un campo magnético, se empieza a generar un cambio en el tamaño de esos dominios, debido a que unos crecen a expensas de otros, por tener una orientación más favorable con respecto a H . Dentro de estos materiales, ya hay un ordenamiento intrínseco de los momentos magnéticos, pero sólo con el campo aplicado esto se puede observar. En el punto 3 se llega a la magnetización de saturación en donde se eliminan las microestructuras de los dominios que estaban magnetizados en diferentes direcciones y los momentos magnéticos de todo el material terminan alineándose con respecto al campo aplicado.

En el punto 4 se cuenta con cierto grado de magnetización en ausencia de un campo externo, y si bien la mayoría de los dominios se empiezan a desordenar, quedan en su mayoría algunos que aún siguen estando alineados. Cuando se aplica un campo en la dirección opuesta, se llega al punto 5 en donde la densidad de flujo se reduce a cero. En el punto 6 se observa de nuevo una magnetización de saturación como en el punto 3 pero en dirección opuesta.

Una vez que se ha magnetizado la muestra, la curva 2 no puede obtenerse en los ciclos siguientes después de haber quitado el campo magnético.

Hay que tener también en cuenta que la curva de la Figura 1.10 corresponde a una sola temperatura, entonces, cuando se llega a una temperatura superior a la T_C , un material FM o FiM se convierte en un PM y no se observa el ciclo de histéresis.

El uso en una aplicación particular de un material FM está principalmente determinado por las características de su ciclo de histéresis. Por ejemplo, un ciclo de histéresis con forma “cuadrada” con dos magnetizaciones estables es útil para almacenamiento de energía y de información, mientras que un pequeño ciclo de histéresis es conveniente para núcleos de transformadores con cambio rápido de la dirección del campo magnético.

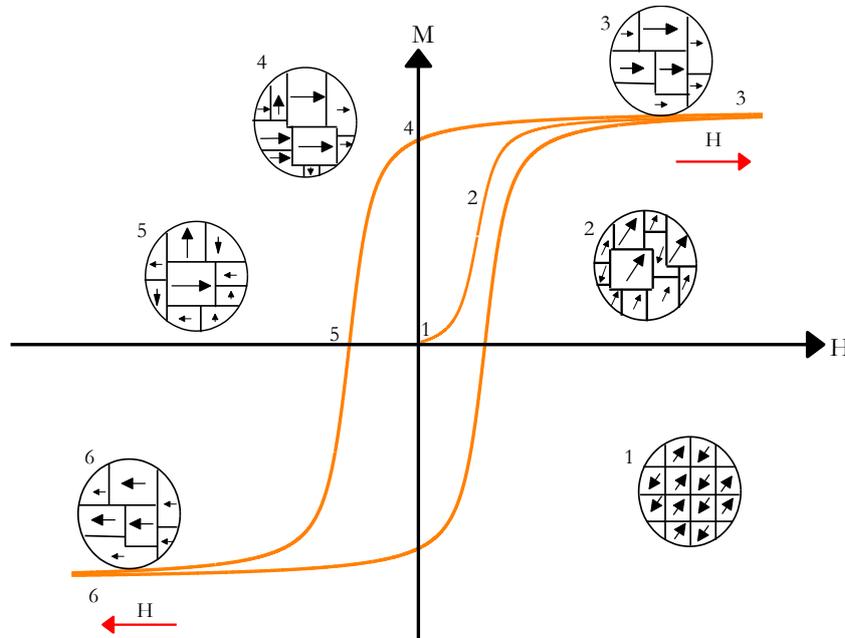


Figura 1.10: Ciclo de histéresis magnético para un material ferri-ferromagnético. Se encuentran enumerados los diferentes puntos en donde se esquematiza la situación de dichos dominios para algunos estados durante el experimento. Las flechas negras corresponden a los momentos magnéticos de los dominios del material y las rojas indican la dirección y magnitud del campo externo H .

Otro tipo de orden magnético que se puede presentar dentro de esta categoría, es lo que se conoce como ferromagnetismo débil (WFM). Esto sucede en aquellos materiales antiferromagnéticos que presentan una pequeña inclinación o “*canting*” en los momentos magnéticos de los átomos o iones, lo que hace que los momentos magnéticos no se alineen de forma antiparalela perfecta y, por lo tanto, se genere una pequeña magnetización neta.

iii) Materiales supermagnéticos

El prefijo “super” hace referencia a espines que actúan como un superespín macroscópico. Este tipo de materiales hace referencia a un comportamiento magnético colectivo de un conjunto de estructuras magnéticas o partículas que están en un estado llamado superparamagnético.

En un superparamagneto, aunque hay un gran número de espines que se acoplan magnéticamente para formar un superespín, aquellos superespines no están acoplados magnéticamente entre sí pero sí están orientados aleatoriamente como los espines en un material paramagnético [60, 61].

Por otro lado, el hecho de que cuando una partícula ferromagnética se vuelve lo suficientemente pequeña se comporte como un monodominio fue predicho en primera instancia por Frenkel y Dorfman [61] y después explorado de forma analítica por Kittel [62] y Brown [63]. Por debajo de cierto tamaño crítico, la partícula tiene un ordenamiento ferromagnético, comportándose como un superespín, el cual tiene momento magnético con órdenes de magnitud más grande que el de un solo espín. Se dice que la partícula está en estado superparamagnético, si la energía térmica es suficiente para cambiar la dirección de la magnetización, es decir, la dirección del superespín. Si la partícula tiene anisotropía magnética, la energía térmica debe ser lo suficientemente grande como para superar la barrera de energía asociada a un cambio en la magnetización.

Cuando dos partículas superparamagnéticas están muy próximas, ellas empiezan a experimentar las interacciones dipolo-dipolo entre sí. La energía potencial de los dos dipolos magnéticos con momentos, \vec{m}_1 y \vec{m}_2 , separadas por un vector de distancia \vec{r} , está dada en el sistema cgs por la siguiente ecuación [61]:

$$E_{dipolo} = \frac{\mu_0}{4\pi r^3} \left(\vec{m}_1 \cdot \vec{m}_2 - \frac{3}{r^2} (\vec{m}_1 \cdot \vec{r})(\vec{m}_2 \cdot \vec{r}) \right) \quad (1.34)$$

Se observa que esta interacción dipolar es de largo alcance y es la responsable del ordenamiento supermagnético, asumiendo que las partículas superparamagnéticas están separadas lo suficiente como para que el acoplamiento de intercambio pueda ser ignorado. Por otro lado, cuando esta interacción dipolo-dipolo empieza a ser más significativa, un conjunto de partículas superparamagnéticas pueden formar estados colectivos [64]. Los tres estados colectivos ordenados son llamados superferromagnéticos (SFM), superantiferromagnéticos (SAF) y superespín-glass (SSG) [61]. Los dos primeros son caracterizados por cierto ordenamiento magnético específico, mientras que el último está relacionado con el desorden y frustración.

El estado SSG, es caracterizado por un congelamiento colectivo de los superespines en el material a una temperatura de congelamiento, T_g . En la Figura 1.11a se ilustra una posible configuración para un estado SSG. Un prerrequisito para que se forme un estado SSG es el desorden frustrado en el sistema [61, 65], similar a los sistemas spin-glass canónicos.

Por otro lado, el estado SFM es un estado ordenado. El conjunto de superespines colectivamente forman uno o más dominios ordenados de forma FM. Un ordenamiento SFM requiere de fuertes interacciones entre las partículas a diferencia de los sistemas SSG [61].

En algunos casos, el ordenamiento SFM puede también existir como un estado metaestable en sistemas que deberían presentar un ordenamiento SAF y viceversa [66, 67]. El estado SAF es similar a un AFM ordinario en donde los espines de los átomos o iones son reemplazados por superespines. Los dominios SAF son definidos como regiones de superespines que exhiben un ordenamiento AFM. Los estados SFM y SAF son también esquematizados en la Figura 1.11b-c respectivamente.

Por último, varios protocolos o modos de la magnetización se pueden medir para obtener información sobre el tipo de “super” estado presente en los materiales, como por ejemplo, de la magnetización en modo *FC* (del inglés *Field Cooling*) y *ZFC* (del inglés *Zero Field Cooling*) [61], de los cuales se hablará en el Capítulo 2.

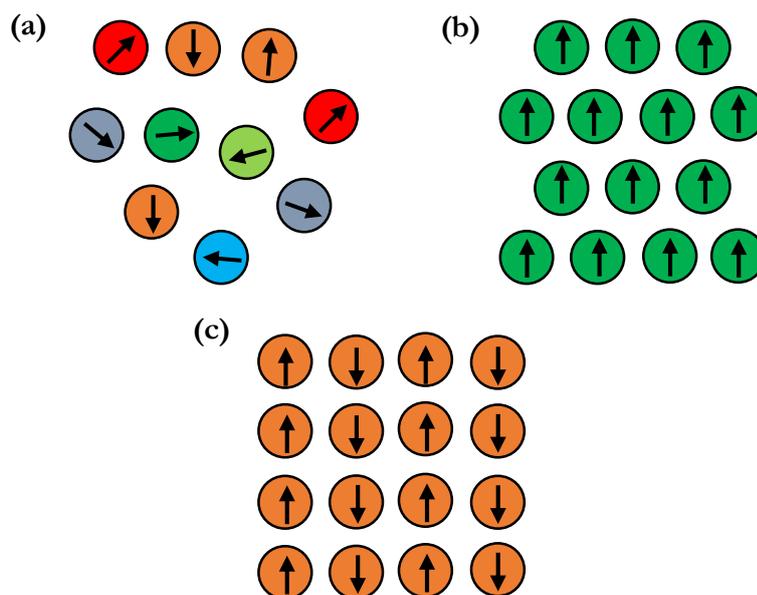


Figura 1.11: Ilustración de los estados supermagnéticos para **a)** un SSG, en donde la estructura de superespines es caótica y frustrada, **b)** un SFM y **c)** un SAF. Cada círculo representa una partícula SPM interactuante y actuando como un superespín.

Normalmente, la magnetización *ZFC* se desvanece a muy bajas temperaturas e incrementa gradualmente con el aumento de la temperatura hasta la temperatura de congelamiento por el alineamiento térmicamente activado de los superespines a través de la dirección del campo magnético. Por encima de dicha temperatura, la energía térmica destruye el alineamiento de los superespines favoreciendo la aleatoriedad del SPM. Esto conduce a un decrecimiento gradual en la magnetización *ZFC* con el incremento de la temperatura.

Existen diferentes formas de medir la respuesta magnética de un material, bien sea con corriente alterna *ac* (del inglés *alternating current*) o con corriente directa *dc* (del inglés *direct current*). La primera es muy útil para determinar las propiedades magnéticas dinámicas de los materiales ya que se genera una dependencia de los momentos magnéticos del material con el tiempo y con las frecuencias aplicadas, mientras que las medidas de la susceptibilidad *dc*, sirven para determinar el valor de equilibrio de la magnetización en la muestra.

Por lo tanto, para poder determinar los diferentes estados o comportamientos magnéticos en un material, muchas veces se deben hacer medidas de la susceptibilidad *ac*, ya que

comportamientos similares en las medidas d_c , pueden arrojar distintos tipos de posibles estados magnéticos en el sistema en una misma región de temperatura.

1.2.4.4 Susceptibilidad magnética independiente de la temperatura

En general, la susceptibilidad total medida es la suma de la susceptibilidad paramagnética expresada por Curie-Weiss y las contribuciones que son independientes de la temperatura que provienen del diamagnetismo orbital y de Landau, paramagnetismo de Pauli y Van Vleck, entre otros.

Es común encontrar materiales con una contribución de la susceptibilidad independiente de la temperatura de tipo “parásito”, el cual cambia el comportamiento lineal de la inversa de la susceptibilidad magnética y puede ser considerado como indeseado para el análisis del momento efectivo paramagnético.

Si en las mediciones se considera una contribución a la susceptibilidad independiente de la temperatura, entonces la susceptibilidad magnética de la ecuación 1.23, estaría dada por:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_W} + \alpha \quad (1.35)$$

donde α es el término correspondiente a la contribución independiente de la temperatura y su signo se relaciona con la pendiente positiva o negativa de las curvas χ^{-1} vs. T a alta temperatura.

Cuando la separación de los niveles interactuantes es mucho más grande que $k_B T$, la población térmica del nivel superior no se produce y la contribución es independiente de la temperatura. Esto es conocido como paramagnetismo independiente de la temperatura, por sus siglas en inglés o paramagnetismo de Van Vleck, el cual da valores positivos de esta susceptibilidad. Este tipo de comportamiento, es encontrado en iones de metales de transición donde los niveles que interactúan han sido desdoblados por el campo ligando. Debido a que el desdoblamiento es muy grande, la contribución es bastante pequeña y es usualmente observable a altas temperaturas. Este valor va a depender de la naturaleza del estado fundamental [68] y su origen se encuentra en los momentos angulares orbitales inducidos por el campo magnético en los que las circulaciones electrónicas se realizan a través de orbitales vacíos de mayor energía.

1.2.4.5 Interacciones magnéticas

Las diversas interacciones magnéticas entre los momentos magnéticos de los iones que componen un material son parte de un fenómeno complejo que permite entender y explicar el comportamiento observado en las mediciones no sólo de magnetometría sino de difracción de neutrones de polvos por debajo de la temperatura de orden magnético.

Las interacciones magnéticas de intercambio pueden ser del tipo directo o indirecto. El intercambio directo ocurre cuando los iones que se acoplan están muy cerca entre sí, generando solapamientos importantes entre sus orbitales. Este tipo de interacción es fuerte pero altamente dependiente de la distancia entre los átomos. Por otro lado, el intercambio indirecto genera el acoplamiento de los momentos magnéticos por intermedio de un ion no magnético (término

que se conoce como superintercambio) o a través de electrones itinerantes (acoplamiento RKKY, por Ruderman, Kittler, Kasuya y Yoshida), lo cual permite que el acoplamiento se dé a distancias mayores y por lo tanto sea más débil que en el primer caso.

Las interacciones magnéticas que operan a través de iones no magnéticos se dan cuando estos estados magnéticos localizados están estabilizados por una combinación de estados excitados que involucran transferencias electrónicas entre el anión y el catión. En óxidos con estructura de sal de roca, la interacción catión-anión-catión a 180° favorece el mezclado covalente de los orbitales p de los aniones con los orbitales d de los cationes vecinos.

Las interacciones de superintercambio actúan en diversas formas dependiendo de la estructura cristalina y de las configuraciones electrónicas de los cationes. Para el caso de las perovskitas con iones de transición en entornos octaédricos, este superintercambio se genera a través de un solapamiento de los orbitales e_g de los cationes magnéticos con el orbital p_x del ion diamagnético, que por lo general es O^{2-} . Esta interacción ocurre por medio de un enlace tipo σ , mientras que el solapamiento a través de los orbitales t_{2g} ocurre mediado por orbitales ortogonales p_y y p_z del anión y en este caso el solapamiento es tipo π . En la Figura 1.12 se esquematizan estas interacciones de superintercambio en donde se dan las dos posibilidades de solapamiento.

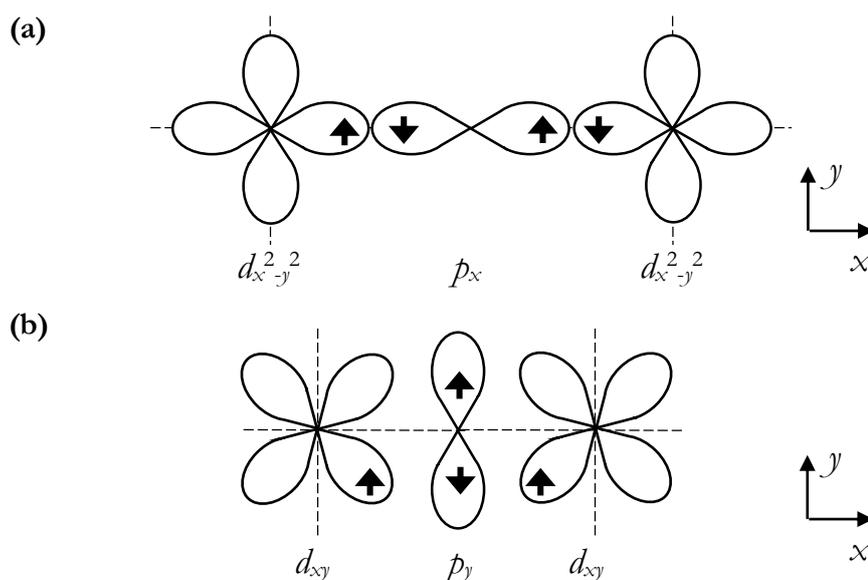


Figura 1.12: Mecanismo de superintercambio a 180° entre orbitales d vía ligandos con orbitales p . Se muestra un solapamiento **a)** tipo σ y **b)** tipo π .

Para las perovskitas simples ABO_3 , en donde B es un ion magnético de transición, los pasos de superintercambio son de tipo $B^{n+}-O^{2-}-B^{n+}$ (en donde n es la carga del catión). Mientras que, si la perovskita es doble con estequiometría $A_2BB'O_6$, con B siendo un catión magnético, los pasos de superintercambio, debido al ordenamiento catiónico de los octaedros, son del tipo $B^{n+}-O^{2-}-B^{n+}-O^{2-}-B^{n+}$, y se le conoce como superintercambio doble o super-superintercambio, siendo B' por lo general un catión diamagnético con configuración d^0 o d^{10} .

Es importante también mencionar que, en el comportamiento magnético, las distorsiones estructurales juegan un papel transcendental. Por ejemplo, si la estructura es cúbica, solamente se producen solapamientos efectivos a 90° y 180° , pero si la perovskita posee una simetría menor a la cúbica, estos ángulos pueden cambiar y modificar fuertemente el solapamiento de los orbitales y, por tanto, el signo y magnitud de las interacciones magnéticas.

El comportamiento magnético global de una muestra es una consecuencia de la competencia de interacciones como las de superintercambio y superintercambio doble y la intensidad depende del solapamiento de los orbitales de los iones presentes en el material.

Se debe mencionar que cuando están formando algún compuesto, los cationes de los metales de transición son muy dependientes del entorno cristalino, es decir del tipo de ligando que los está coordinando, el cual genera un campo eléctrico alrededor del catión central que rompe la degeneración de sus orbitales d .

Lo anterior es descrito por la teoría de campo cristalino (TCC) la cual postula que la interacción entre un metal de transición y un grupo de ligandos produce esta ruptura de la degeneración debido a la repulsión entre los electrones de los orbitales d del catión central y las nubes electrónicas de los ligandos. La separación en energía entre estos orbitales desdoblados depende de la naturaleza del ion metálico, el estado de oxidación del metal y la naturaleza de los ligandos, entre otros.

La coordinación más común en óxidos es la octaédrica, en la cual los orbitales que resultan más repelidos por el campo cristalino son el $d_{x^2-y^2}$ y el d_{z^2} , mientras que los orbitales d_{xy} , d_{xz} y d_{yz} tienen una menor interferencia energética. Debido a esto, los orbitales originales se separan en dos grupos con una diferencia energética, Δ_0 . Los orbitales de mayor energía ($d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2}) se llaman e_g y los de energías menores (d_{xy} , d_{xz} y d_{yz}), t_{2g} . Estos desdoblamientos se muestran en la Figura 1.13.

En algunos casos, los octaedros no son regulares debido a ciertas distorsiones locales como lo es la distorsión Jahn-Teller, la cual es una deformación geométrica que se genera cuando alguno de los orbitales degenerados t_{2g} o e_g , de los cationes de los metales de transición que están coordinados octaédricamente, presentan degeneración en su configuración. Por ejemplo, el catión Mn^{3+} en configuración de alto espín presenta distorsión Jahn-Teller, lo que produce una distorsión tetragonal. Estas distorsiones también son mostradas en la Figura 1.13.

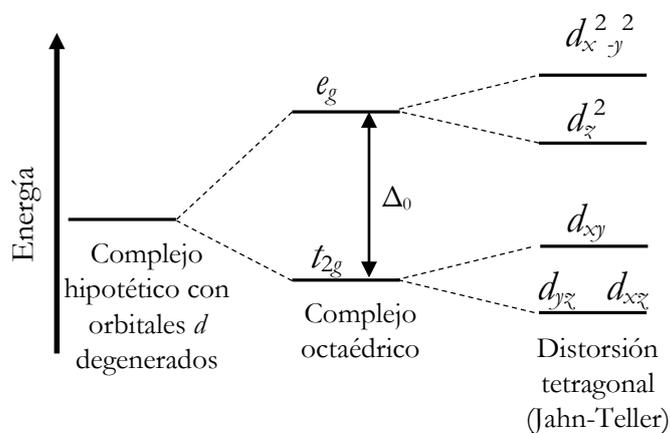


Figura 1.13: Desdoblamiento de los orbitales d de un catión que está coordinado con cierto ligando, en un campo octaédrico y frente a una distorsión de Jahn-Teller.

Como ya se mencionó, en los metales de transición, los niveles de energía de la capa de valencia d , debido al campo cristalino octaédrico, se desdoblán en t_{2g} y e_g . Por ejemplo para el caso de 3 electrones en la capa d , la configuración electrónica de menor energía se obtiene al ocupar los niveles t_{2g} , pero si se tienen 4 electrones en la capa d , los tres primeros se ubican como ya se mencionó, mientras que para el cuarto electrón, habrá dos posibilidades: la primera es aquella en la que el electrón faltante pueda aparearse con alguno de los electrones ocupando los niveles t_{2g} , lo que requiere cierta energía de apareamiento P y la segunda opción es ocupar un nivel e_g , para lo cual el sistema va a requerir una energía adicional Δ_0 , que corresponde a la separación energética entre los dos niveles t_{2g} y e_g .

En el caso que $P > \Delta_0$, la configuración electrónica es $t_{2g}^3 e_g^1$ y se denomina de alto espín (HS, por su sigla en inglés), por otro lado, si $P < \Delta_0$, la configuración es t_{2g}^4 y se denomina de bajo espín (LS, por su sigla en inglés).

Por otra parte, si el intermediario entre los metales de transición para el caso de superintercambio es un anión O^{2-} , éste cuenta con los niveles p_x , p_y y p_z . Las interacciones de ordenamiento magnético (FM, FiM o AFM) dependerán del solapamiento que se produce entre los niveles t_{2g} y e_g del metal con los p del oxígeno que dependiendo de las energías relativas y de la simetría de estos solapamientos, éstos pueden ser σ o π . Por otro lado, la fuerza de interacción también depende del número de electrones del estado de espín del catión magnético y de la distancia y ángulos entre los iones que forman el enlace [8, 69].

La naturaleza de las interacciones magnéticas entre los iones es gobernada por las reglas semi-empíricas de superintercambio de Goodenough-Kanamori-Anderson, que además permiten predecir el signo y la magnitud de dichas interacciones basadas en los orbitales en las que los electrones están presentes [8, 70-72]. En la Tabla 1.1 se resumen estas reglas para interacciones de superintercambio a 180° .

En la Figura 1.14 se esquematizan algunas posibles interacciones de superintercambio entre cationes vecinos de transición mediadas por O^{2-} . En la Figura 1.14a se observan interacciones $d^{\bar{p}}-d^{\bar{p}}$ y en la Figura 1.14b se muestran las interacciones $d^{\bar{p}}-d^{\bar{p}}$, resultando en acoplamientos FM y AFM, respectivamente.

El superintercambio puede ocurrir a través de orbitales t_{2g} , aunque tiende a ser más fuerte a través de los e_g debido a que hay un solapamiento más directo de los orbitales.

El FM, FiM y AFM, al ser fenómenos cooperativos implican un arreglo ordenado de largo alcance de sus momentos magnéticos dentro del sólido y puede ser caracterizado mediante la integral de intercambio, J , la cual forma parte del hamiltoniano para todos los pares de átomos ij que se define como:

$$H_{ex} = - \sum_{ij} J_{ij} S_i \cdot S_j \quad (1.36)$$

donde S_i y S_j representan los espines individuales localizados de forma adyacente.

Para el caso de interacciones de superintercambio, el signo de J_{ij} es determinado por el ángulo de enlace metal-oxígeno-metal y la configuración de electrones d de los metales de transición. Hay que tener en cuenta que al reducir el ángulo de enlace B-O-B' por debajo de 180° , se debilita esta interacción y eventualmente se puede llegar a cambiar el signo de la interacción.

	d^1	d^2	d^3	d^4 (LS)	d^4 (HS)	d^5	d^6 (HS)	d^7 (HS)	d^7 (LS)	d^8	d^9
d^1	-----	$\uparrow\downarrow$ D	$\uparrow\downarrow$ D	$\uparrow\uparrow$ \sim D	$\uparrow\downarrow$ D	$\uparrow\uparrow$ M	$\uparrow\uparrow$ M	$\uparrow\uparrow$ M	-----	$\uparrow\uparrow$ M	-----
d^2		$\uparrow\downarrow$ D	$\uparrow\downarrow$ D	$\uparrow\uparrow$ \sim D	$\uparrow\downarrow$ D	$\uparrow\uparrow$ M	$\uparrow\uparrow$ M	$\uparrow\uparrow$ M	$\uparrow\uparrow$ \sim M	$\uparrow\uparrow$ M	$\uparrow\uparrow$ \sim D
d^3			$\uparrow\downarrow$ D	$\uparrow\uparrow$ \sim D	$\uparrow\downarrow$ D	$\uparrow\uparrow$ M	$\uparrow\uparrow$ M	$\uparrow\uparrow$ M	$\uparrow\uparrow$ \sim M	$\uparrow\uparrow$ M	$\uparrow\uparrow$ \sim D
d^4 (HS)				$\uparrow\uparrow$ \sim M	$\uparrow\uparrow$ \sim D						
d^4 (LS)					$\uparrow\downarrow$ D	$\uparrow\uparrow$ M	$\uparrow\uparrow$ M	$\uparrow\uparrow$ M	$\uparrow\uparrow$ \sim M	$\uparrow\uparrow$ M	$\uparrow\uparrow$ \sim D
d^5						$\uparrow\downarrow$ F	$\uparrow\downarrow$ F	$\uparrow\downarrow$ F	$\uparrow\uparrow$ \sim M	$\uparrow\downarrow$ F	$\uparrow\uparrow$ \sim D
d^6 (HS)							$\uparrow\downarrow$ F	$\uparrow\uparrow$ M	$\uparrow\uparrow$ \sim M	$\uparrow\uparrow$ M	$\uparrow\uparrow$ \sim D
d^7 (HS)								$\uparrow\downarrow$ F		$\uparrow\downarrow$ F	$\uparrow\uparrow$ \sim D
d^7 (LS)										$\uparrow\uparrow$ \sim M	$\uparrow\uparrow$ \sim D
d^8										$\uparrow\downarrow$ F	$\uparrow\uparrow$ \sim D
d^9											$\uparrow\uparrow$ \sim D

Tabla 1.1: Acoplamientos resultantes entre los iones d^n de los metales de transición en ambientes octaédricos según las interacciones de superintercambio a 180° . Interacción ferromagnética: $\uparrow\uparrow$, interacción antiferromagnética $\uparrow\downarrow$. (HS): Configuración de alto espín, (LS): configuración de bajo espín. D, M y F significan interacciones débiles, moderadas y fuertes, respectivamente, y el símbolo \sim indica que pueden ser interacciones FM o AFM, aunque sólo se dibujen en la tabla de forma paralela los espines por simplicidad.

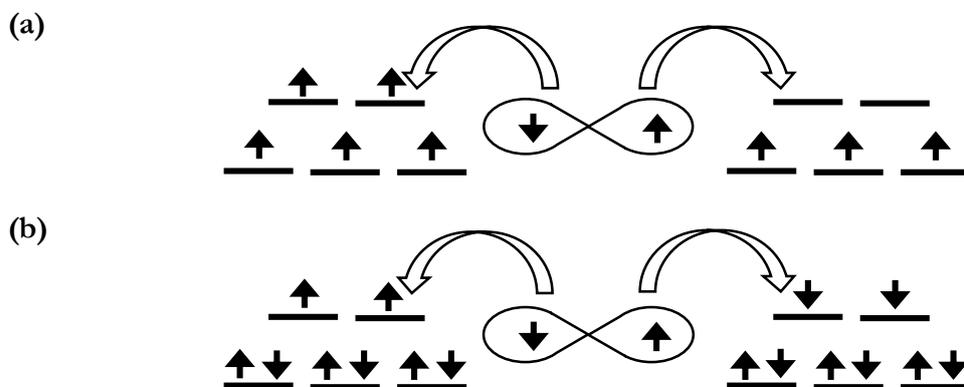


Figura 1.14: Representación esquemática de interacciones de superintercambio a 180° entre cationes de metales de transición mediados a través de O^{2-} con configuraciones electrónicas **a)** d^5-d^5 y **b)** d^6-d^6 .

Las interacciones entre los cationes que están más lejos que sus vecinos compartiendo un ligando pueden ser racionalizadas usando los mecanismos de superintercambio, ya descritos. Ejemplos de esto para el caso de materiales óxidos son los intercambios B-O-O-B' que ocurren vía t_{2g} a aproximadamente 90° a través del ligando adyacente de un octaedro interconectado, así como una interacción lineal extendida de tipo B-O-B'-O-B a través orbitales e_g . La primera posibilidad es ilustrada en la Figura 1.15 como J_2 y J_3 , mientras que la segunda posibilidad es mostrada en la misma figura como J_4 y J_5 .

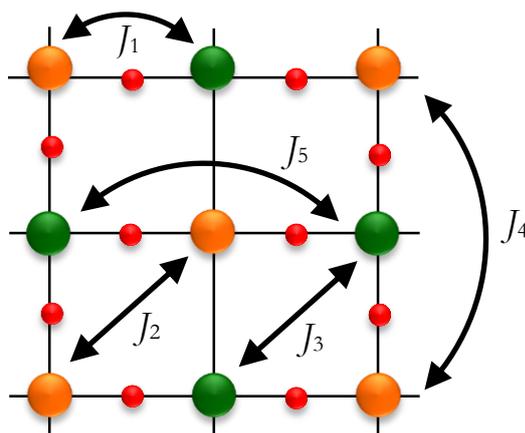


Figura 1.15: Esquema que representa los posibles mecanismos de intercambio en una estructura de perovskita doble. J_1 representa la interacción de superintercambio o de primeros vecinos a 180° , J_2 y J_3 representan las interacciones a segundos vecinos a 90° , mientras que J_4 y J_5 corresponden a las interacciones de terceros vecinos a 180° . Esferas anaranjadas: catión magnético, esferas verdes: catión diamagnético y esferas rojas: anión óxido. Se omitieron los cationes del sitio A para una mejor visualización.

Aparte de las interacciones de superintercambio y de superintercambio doble, la deslocalización de superintercambio es otro tipo de interacción importante. En esta última se involucra la transferencia electrónica de un catión a otro. Cuando ocurre a través de un anión intermediario, se conoce como doble intercambio. Estas deslocalizaciones electrónicas son siempre de tipo FM, aunque ocurran a través de pasos de superintercambio AFM, como se establece en las reglas de Goodenough-Kanamori-Anderson para electrones localizados.

1.2.4.6 *Quenching* del momento angular orbital

Para la mayoría de los metales de transición de la primera fila, el momento magnético medido es muy cercano al que se calcula si se ignora el momento angular orbital de los electrones, como se observa en la Tabla 1.2.

Los valores calculados de los momentos magnéticos solamente con la contribución de espín están en mejor acuerdo con los datos experimentales, que los valores calculados usando el momento angular total [57, 68].

Este fenómeno se conoce como *quenching* o congelamiento del momento angular orbital ($L = 0$ por tanto, $J = S$). Este *quenching* es el resultado de un campo eléctrico generado por los iones en el sólido cristalino. Este campo eléctrico hace que los orbitales se acoplen fuertemente a la red cristalina que los contiene y, por lo tanto, no estén disponibles para reorientarse con el campo magnético que se le aplique, lo que hace que no contribuyan al momento magnético observado.

Lo anterior no ocurre con los espines, ya que éstos están débilmente acoplados a la red cristalina y, por lo tanto, solamente la contribución del momento angular de espín va a ser la que aporte al momento magnético resultante del material en su totalidad, en la mayoría de los casos. El momento angular orbital es alto en el ion del metal libre y éste se ve reducido cuando los ligandos, que forman los compuestos de coordinación, se unen a él. Esto sucede normalmente en los compuestos de óxidos de metales de transición.

Debido a que el acoplamiento orbital o acoplamiento espín-órbita habitualmente no se presenta en los metales de transición, salvo que se muestre evidencia contraria, se considerará solamente la contribución del S para el cálculo de los momentos magnéticos.

Ion	Configuración	$g\sqrt{J(J+1)} \mu_B$	$g\sqrt{S(S+1)} \mu_B$	Experimental μ_B
Ti ³⁺ , V ⁴⁺	3d ¹	1,55	1,73	1,8
V ³⁺	3d ²	1,63	2,83	2,8
Cr ³⁺ , V ²⁺	3d ³	0,77	3,87	3,8
Mn ³⁺ , Cr ²⁺	3d ⁴	0,00	4,90	4,9
Fe ³⁺ , Mn ²⁺	3d ⁵	5,92	5,92	5,9
Fe ²⁺	3d ⁶	6,70	4,90	5,4
Co ²⁺	3d ⁷	6,63	3,87	4,8
Ni ²⁺	3d ⁸	5,59	2,83	3,2
Cu ²⁺	3d ⁹	3,55	1,73	1,9

Tabla 1.2: Momentos magnéticos calculados y observados para algunos iones de la primera serie de metales de transición. Se muestran los valores calculados usando el momento angular total (J) y sólo con la contribución de espín (S).

1.2.4.7 Frustración magnética

Aunque las reglas de Goodenough-Kanamori-Anderson detallan cómo es el alineamiento de los espines en un dado compuesto, en algunos materiales los comportamientos magnéticos pueden ser variados y complejos debido a la múltiple competencia de interacciones que son incapaces de satisfacerse simultáneamente. Este tipo de impedimento es generalmente clasificado como frustración magnética y surge cuando una gran fracción de los sitios magnéticos en una red están sujetos a restricciones competitivas o contradictorias. Cuando la frustración surge exclusivamente de la geometría o topología de la red, se denomina frustración geométrica.

Para demostrar el concepto de frustración magnética debido a la geometría, se toma como ejemplo un triángulo teórico formado por iones magnéticos en la Figura 1.16a, cuyos espines se

esperan estén acoplados antiferromagnéticamente ($J < 0$), y en el que se observa que no pueden usarse de manera simple las reglas de Goodenough-Kanamori-Anderson para las interacciones de superintercambio. Esto es debido al posicionamiento de los átomos en la red cristalina o a la competencia de interacciones de primeros, segundos y terceros vecinos. Por ejemplo, si tres iones, cada uno con un solo electrón desapareado, son colocados en las esquinas del triángulo, es imposible para ellos alinearse de forma AFM con respecto a los otros, por lo que siempre habrá una interacción de vecinos más cercanos que queda insatisfecha (ver Figura 1.16a). Esta interacción puede ocurrir en cualquiera de los tres lados del triángulo. Debido a que cada electrón puede ubicarse “*spin-up*” o “*spin-down*”, hay 8 posibles formas de acomodar los espines (2^3). Es decir, a medida que el número de átomos en la muestra aumenta, también lo hace el número de estados degenerados.

Además del caso del triángulo, también se conocen arreglos tridimensionales que incluyen poliedros con caras triangulares. El caso más simple es el del tetraedro que se menciona debido a que el arreglo espacial de relevancia en los sistemas de perovskitas dobles que genera frustración magnética es el ordenamiento cúbico centrado en las caras (*FCC*, del inglés *Face Centered Cubic*) de los cationes en los sitios B o B' (ver Figura 1.16b). En este caso, cada catión B tiene 12 vecinos más cercanos B, con los cuales puede interactuar antiferromagnéticamente. Esta geometría puede estar relacionada con los modelos geométricos más simples describiendo la disposición *FCC* como una red de tetraedros que comparten aristas.

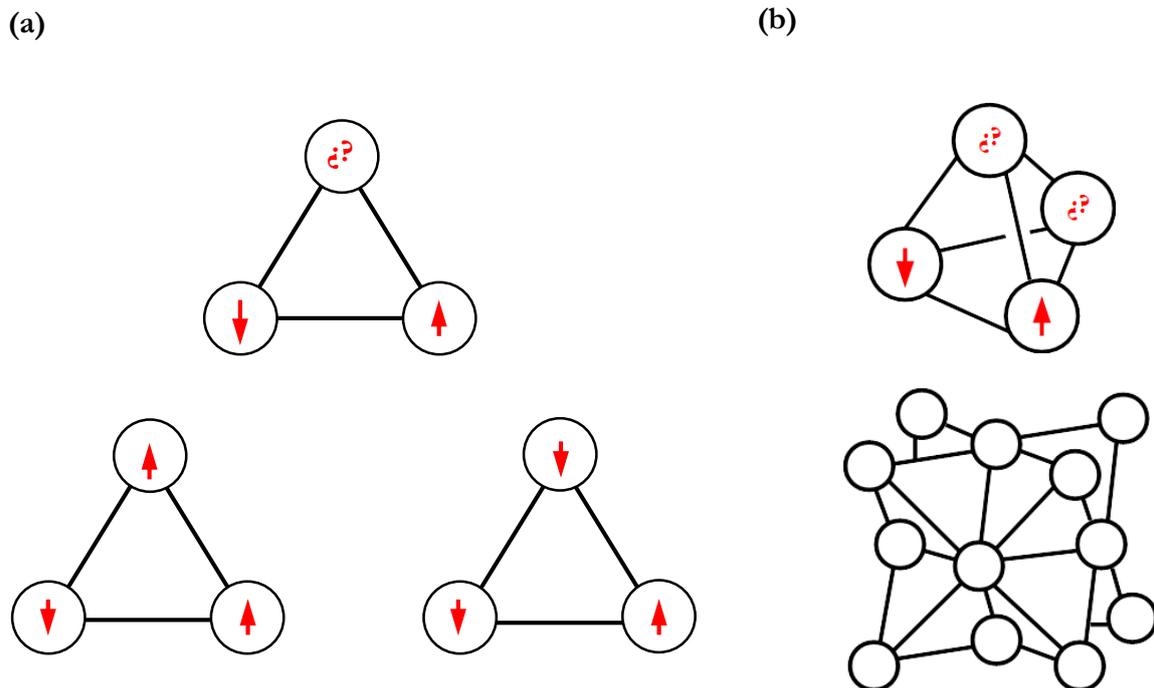


Figura 1.16: **a)** Demostración de la frustración magnética en un plano, específicamente en una disposición triangular.; **b)** Frustración en sistemas de perovskitas dobles. El diagrama de arriba muestra la frustración asociada a un tetraedro, mientras que el diagrama de abajo muestra una red de tetraedros que comparten aristas en un ordenamiento de tipo *FCC* y en donde los círculos corresponden a un catión magnético B. Las flechas rojas indican el estado de espín (“*spin-up*” y “*spin-down*”) correspondiente a los electrones de los arreglos (triangular en **a**) y tetraédrica en **b**) mientras que los signos de interrogación denotan la inhabilidad de preferir un estado de espín una vez que se establece un par AFM.

Una de las características experimentales más relevantes de los sistemas magnéticos frustrados es la diferencia entre la temperatura de Weiss θ_W y la temperatura de ordenamiento T_N . Además, a temperaturas entre T_N y θ_W pueden ocurrir algunos estados magnéticos inusuales. Por medio de la siguiente ecuación puede cuantificarse el factor de frustración, f [73-75]:

$$f = \frac{|\theta_W|}{T_N} \quad (1.37)$$

Materiales que poseen factores de frustración $f > 10$ son considerados altamente frustrados.

Por otro lado, la frustración magnética en las perovskitas también puede ser causada por el ASD del sitio B, que puede dar lugar a un intervalo de diferentes interacciones competitivas. Estas interacciones de intercambio cooperan para lograr un solo estado magnético fundamental con el potencial resultado, en muchos casos, del congelamiento de los espines. Esto es conocido como spin-glass y la temperatura a la cual los espines se congelan se denota como T_g [76], como ya fue mencionado. Los materiales que tienen este comportamiento suelen tener irreversibilidad magnética con la temperatura y el campo magnético aplicado. Cuando un material que posee estas características es enfriado sin campo, el momento total es nulo, ya que dicho campo externo produce una reacción idéntica a la que sufre un material PM o AFM, generándose una pequeña componente en la magnetización que va desapareciendo si se va quitando el campo externo.

1.2.5 Materiales multiferroicos y magnetoeléctricos

Un material multiferroico es aquel que exhibe de forma simultánea dos o más de las propiedades ferroicas siguientes: ferroelectricidad, ferroelasticidad o ferromagnetismo [77, 78]. En la Figura 1.17 se muestra la relación entre los materiales ferroeléctricos y ferromagnéticos con los materiales multiferroicos.

Como ya se ha visto, los materiales FM son aquellos que muestran ciclos de histéresis en la magnetización con respecto al campo magnético aplicado. Por otra parte, un material ferroeléctrico es análogo a un ferromagnético, pero en este caso el ciclo de histéresis es de polarización *vs.* campo eléctrico externo. Los materiales ferroeléctricos poseen en su estructura dipolos eléctricos permanentes, los cuales se corresponden con una ausencia de centro de simetría de la estructura cristalina, generados por un corrimiento de un catión fuera del centro de su poliedro de coordinación. Entonces el descentrado de algunos cationes, favorece el ordenamiento ferroeléctrico [79].

La presencia de ambas propiedades, ferromagnetismo y ferroelectricidad, es un fenómeno muy poco usual, sin embargo ocurre en algunas perovskitas simples [80-84]. El acoplamiento de estas propiedades tiende a ser débil debido a que el origen del magnetismo.

Un material posee momento magnético si contiene iones de metales de transición o de tierras raras con los orbitales d o f parcialmente llenos, respectivamente. Los iones con orbitales completamente llenos son no magnéticos. Por otro lado, muchas perovskitas ferroeléctricas contienen metales de transición con orbitales d vacíos.

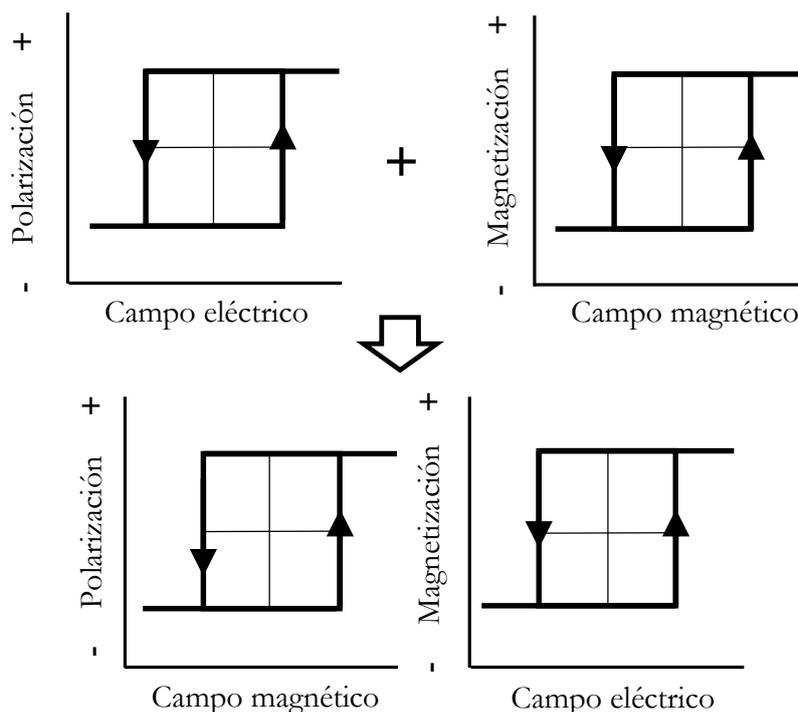


Figura 1.17: Representación esquemática de los materiales multiferroicos. Arriba de izquierda a derecha: ferroelectricidad y ferromagnetismo. Abajo: relación entre los parámetros de orden generando la multiferroicidad.

Khomskii clasifica a los multiferroicos en dos grandes grupos y subgrupos, de acuerdo al mecanismo detrás del origen de la ferroelectricidad, como se detalla a continuación [85]:

- i) Multiferroicos tipo I: Son aquellos en los que la ferroelectricidad y el magnetismo tienen diferentes orígenes; usualmente ellos muestran grandes valores en la polarización y la ferroelectricidad aparece a una temperatura más alta que la del orden magnético. Estos materiales se separan en los siguientes subgrupos:
 - a) Ferroelectricidad debido al par solitario de electrones: En estos materiales, uno de los cationes, por ejemplo, Bi^{3+} y Pb^{3+} , tiene dos electrones en un orbital híbrido p sin formar parte de ningún enlace químico. Estos electrones desplazan los cationes fuera del centro de su poliedro de coordinación generando un dipolo eléctrico, el cual origina la ferroelectricidad. Otros cationes como Fe^{3+} , Mn^{3+} y Ni^{2+} , son responsables de las propiedades magnéticas. El caso más conocido es el de la perovskita BiFeO_3 [86]. Estos materiales usualmente son AFM, pero la perovskita doble $\text{Bi}_2\text{NiMnO}_6$ [87] es FM debido al ordenamiento catiónico entre Ni^{2+} y Mn^{4+} .
 - b) Ferroelectricidad debido al ordenamiento de carga: El ordenamiento de carga puede ocurrir en compuestos con cationes similares en la misma estructura que

tienen diferentes valencias. Después de que estas se ordenan, ambos sitios y enlaces de los metales de transición se vuelven prácticamente equivalentes. Esto puede conducir a ferroelectricidad en algunos casos, como por ejemplo en el compuesto TbMn_2O_5 [88].

- c) Ferroelectricidad geométrica: Un ejemplo de este subgrupo es el de las manganitas hexagonales ABO_3 con $A = \text{Y, Lu, etc.}$ La ferroelectricidad ocurre por el giro de los poliedros, en este caso MnO_5 . Debido a esto, los iones O^{2-} se mueven cerca del ion A , generando la formación de un dipolo eléctrico [89].
- ii) Multiferroicos tipo II: Corresponden a materiales en los que el magnetismo causa la ferroelectricidad, implicando un fuerte acoplamiento entre ambos efectos. Estos materiales muestran valores pequeños en la polarización eléctrica y la ferroelectricidad aparece a temperaturas bajas en comparación al orden magnético, que por lo general es antiferromagnético. Los multiferroicos tipo II se subdividen en:
- a) Espirales: En este subgrupo los materiales presentan estructuras magnéticas cicloidales o espirales, las cuales suelen ser inconmensuradas e inducen a la ferroelectricidad. Un ejemplo de esto se da en TbMnO_3 [81], en donde el ordenamiento magnético aparece a $T_{N1} = 41 \text{ K}$ y su estructura magnética es de tipo sinusoidal. Como resultado de esto, no hay ningún momento magnético neto ni ferroelectricidad. Por debajo de $T_{N2} = 28 \text{ K}$, la estructura magnética cambia junto con el inicio de la ferroelectricidad. Los espines de Mn se ordenan cicloidalmente (genera una estructura magnética espiral), y los dipolos eléctricos giran, generando una polarización eléctrica neta, P .
 - b) Colineales: son aquellos en los que la ferroelectricidad aparece en estructuras magnéticas colineales (momentos magnéticos alineados a lo largo de un eje). Este tipo de multiferroicos se basa en la magnetostricción (efecto que hace que un material cambie sus dimensiones en presencia de un campo magnético). Se requiere la presencia de iones magnéticos inequivalentes, con cargas diferentes. El ejemplo más conocido es el de $\text{Ca}_3\text{CoMnO}_6$ [90], el cual consiste de una cadena unidimensional de iones Co^{2+} y Mn^{4+} alternados cuyos espines forman una estructura magnética tipo $\uparrow \uparrow \downarrow \downarrow$. El orden magnético cambia las distancias de enlace en ciertas direcciones, rompiendo así la simetría de inversión espacial y permitiendo que se desarrolle la polarización.

Por otro lado, el efecto magnetoléctrico es aquel que describe el acoplamiento entre campos eléctricos y magnéticos en un material y puede existir sin importar la naturaleza del ordenamiento magnético [91]. Por ejemplo, puede darse en un material ferroeléctrico-antiferromagnético.

Un grupo pequeño de perovskitas multiferroicas presenta el acoplamiento entre los ordenamientos magnéticos y eléctricos. El solapamiento entre los efectos magnetoeléctricos y la multiferroicidad no es muy grande debido a todas las exclusiones mencionadas en párrafos anteriores. En la Figura 1.18 se esquematiza el acoplamiento entre los grados de libertad

magnéticos y eléctricos y también se muestra la relación entre los materiales multiferróicos y magnetoeléctricos.

En el proceso de exploración de las perovskitas multiferroicas se han establecido los siguientes hechos: i) la ferroelectricidad y el ferromagnetismo son excluyentes debido a su origen [80, 84]; ii) la ocupación de cationes B y B' con radios iónicos variados brinda la posibilidad de generar estados polarizados [92] y iii) las distorsiones en la red cristalina inducidas por ejemplo por el par de electrones libres del Pb^{2+} o Bi^{3+} , juega un papel importante en las propiedades ferroeléctricas, como es el caso de la perovskita $PbTiO_3$ [81-84].

El interés por los materiales multiferroicos se debe a que tienen un gran potencial principalmente en dispositivos de almacenamiento de información. Los dispositivos basados en funciones multiferroicas pueden ofrecer un buen desempeño para la espintrónica, por ejemplo, “leyendo los estados de espín” y “escribiendo los estados de polarización” para invertir el estado del espín por un campo eléctrico, para así superar la alta energía de escritura en memorias magnéticas. Esto último hace referencia a la posibilidad de alterar la magnetización con un campo eléctrico y viceversa, lo que puede llegar a conducir a una revolución tecnológica en el diseño de las memorias o los dispositivos de almacenamiento de datos [93-95].

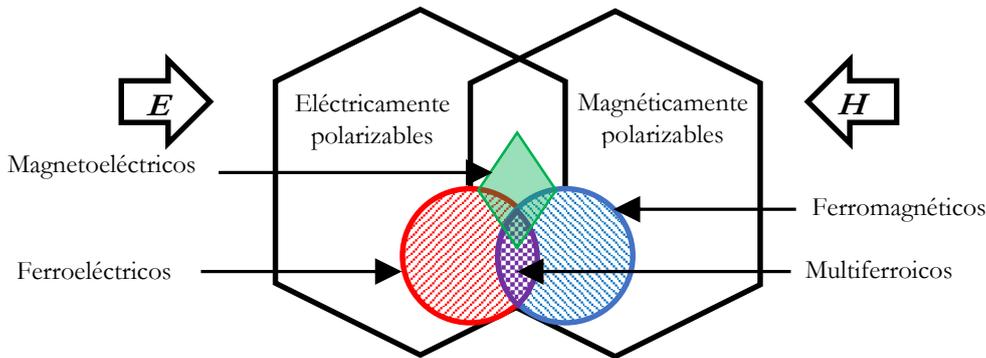


Figura 1.18: Representación del acoplamiento entre los grados de libertad eléctricos y magnéticos. También se muestra la relación entre los materiales multiferroicos y magnetoeléctricos.

1.2.6 Materiales magnetorresistentes

El fenómeno de la magnetorresistencia fue encontrado por primera vez por Thomson en 1856 [96].

La magnetorresistencia, MR, es una propiedad de los materiales en los que se produce una variación de la resistencia eléctrica en respuesta a un campo magnético aplicado. En general, la MR se define como:

$$MR (\%) = \frac{[\rho(H)-\rho(0)]}{\rho(0)} \times 100 = \left[\frac{\Delta\rho}{\rho(0)} \right] \times 100 \quad (1.38)$$

donde $\rho(H)$ y $\rho(0)$ corresponden a las resistividades en presencia y ausencia de campo magnético, respectivamente, a una dada temperatura.

En 1988, Gruenberg y Fert, descubrieron la magnetorresistencia gigante (GMR, del inglés *Giant Magnetoresistance*) para películas de Cr-Fe las cuales presentaron cambios en la resistencia

con el campo magnético de un 10% a 50%. [97, 98]. Sus descubrimientos mostraron que era posible generar cambios en las resistencias en una escala mayor de la que se había creído posible. Dicho descubrimiento les valió el premio nobel en física en 2007.

La GMR ha permitido la fabricación de instrumentos mucho más precisos a la hora de leer la información almacenada en los discos duros. Con esta propiedad ha sido posible reducir el tamaño del “bit” magnético y aumentar así la capacidad de almacenamiento de los discos duros. Los “bits” en un disco duro se guardan como un pequeño imán. La cabeza de lectura eléctrica tiene una resistencia eléctrica que varía cuando pasa por encima de dicho “pequeño imán” que es un bit. Por tanto, cuando un bit pasa por debajo de la cabeza lectora hay una variación de la resistencia la cual puede ser detectada fácilmente.

Con el paso de los años, se estimuló el estudio de la generación de un porcentaje de MR mucho más alto, por lo que se descubrieron otros efectos tales como TMR, del inglés *Tunnel magnetoresistance*, y CMR, del inglés *Colossal magnetoresistance*, entre otros. Un ejemplo típico de esta última propiedad en perovskitas simples es el de $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, en donde la CMR más alta se da para $x = 0,25$, cuyo valor a 250 K y 4 T es de 80% [99].

Bibliografía

- [1] A. S. Bhalla, R. Guo, R. Roy, The perovskite structure – a review of its role in ceramic science and technology, *Mat. Res. Innovat.*, 4 (2000) 3-26.
- [2] W. E. Pickett, D. J. Singh, Electronic structure and half-metallic transport in the $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ system, *Phys. Rev. B*, 53 (1996) 1146-1160.
- [3] M. C. Viola, M. J. Martínez-Lope, J. A. Alonso, J. L. Martínez, J. M. D. Paoli, S. Pagola, J. C. Pedregosa, M. T. Fernández-Díaz, R. E. Carbonio, Structure and Magnetic Properties of Sr_2CoWO_6 : An Ordered Double Perovskite Containing Co^{2+} (HS) with Unquenched Orbital Magnetic Moment, *Chem. Mater.*, 15 (2003) 1655-1663.
- [4] K. -I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura, Y. Tokura, Room-temperature magnetoresistance in an oxide material with an ordered double-perovskite structure, *Nature*, 395 (1998) 677-680.
- [5] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, C. W. Chu, Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure, *Phys. Rev. Lett.*, 58 (1987) 908-910.
- [6] R. J. Cava, B. Batlogg, J. J. Krajewski, R. Farrow, L. W. Rupp, A. E. White, K. Short, W. F. Peck, T. Kometani, Superconductivity near 30 K without copper: the $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{BiO}_3$ perovskite, *Nature*, 332 (1988) 814-816.
- [7] Q. Lin, M. Greenblatt, M. Croft, Evolution of structure and magnetic properties in electron-doped double perovskites, $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{MnWO}_6$ ($0 \leq x \leq 1$), *J. Solid State Chem.*, 178 (2005) 1356-1366.
- [8] J. B. Goodenough, *Magnetism and the chemical bond*, John Wiley & Sons, 1963.
- [9] Z. Fang, K. Terakura, J. Kanamori, Strong ferromagnetism and weak antiferromagnetism in double perovskites: Sr_2FeMO_6 , *Phys. Rev. B*, 63 (2001) 180407(R).
- [10] E. N. Caspi, J. D. Jorgensen, M. V. Lobanov, M. Greenblatt, Structural disorder and magnetic frustration in ALaMnMoO_6 (A=Ba, Sr) double perovskites, *Phys. Rev. B*, 67 (2003) 134431 (R).
- [11] D. G. Franco, V. C. Fuertes, M. C. Blanco, M. T. Fernández-Díaz, R. D. Sánchez, R. E. Carbonio, Synthesis, structure and magnetic properties of $\text{La}_3\text{Co}_2\text{SbO}_9$: A double perovskite with competing antiferromagnetic and ferromagnetic interactions, *J. Solid State Chem.*, 194 (2012) 385-391.
- [12] H. Hayashi, H. Inaba, M. Matsuyama, N. G. Lan, M. Dokiya, H. Tagawa, Structural consideration on the ionic conductivity of perovskite-type oxides, *Solid State Ionics*, 122 (1999) 1-15.
- [13] H. Tanakaa, M. Misono, Advances in designing perovskite catalysts, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 5 (2001) 381-387.

- [14] S. -W. Cheong, M. Mostovoy, Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity, *Nat. Mater.*, 6 (2007) 13-20.
- [15] Y. -H. Huang, R. I. Dass, Z. -L. Xing, J. B. Goodenough, Double Perovskites as Anode Materials for Solid-Oxide Fuel Cells, *Science*, 312 (2006) 254-257.
- [16] V. V. Kharton, F. M. B. Marques, A. Atkinson, Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review, *Solid State Ionics*, 174 (2004) 135-149.
- [17] R. D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallogr. Sect. A*, 32 (1976) 751-767.
- [18] B. Jannot, C. E. Filippini, J. Bouillot, Lattice dynamics of pure barium titanate and barium strontium titanate solid solutions, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 17 (1984) 1329-1337.
- [19] C. E. Ekuma, M. Jarrell, J. Moreno, D. Bagayoko, First principle electronic, structural, elastic, and optical properties of strontium titanate, *AIP Advances*, 2 (2012) 012189.
- [20] V. M. Goldschmidt, Die gesetze der krystallochemie, *Die Naturwissenschaften*, 21 (1926) 477-485.
- [21] P. M. Woodward, Octahedral Tilting in Perovskites .II. Structure Stabilizing Forces, *Acta Crystallogr. Sect. B*, 53 (1997) 44-66.
- [22] M. Karppinen, H. Yamauchi, *Chemistry of Halfmetallic and Related Cation-Ordered Double Perovskites*, in: A. V. Narlikar (Ed.) *Frontiers in Magnetic Materials*, Springer, 2005, pp. 153-184.
- [23] D. Serrate, J. M. D. Teresa, M. R. Ibarra, Double perovskites with ferromagnetism above room temperature, *J. Phys. Condens. Matter*, 19 (2006) 023201.
- [24] A. M. Glazer, The classification of tilted octahedra in perovskites, *Acta Crystallogr. Sect. B*, 28 (1972) 3384-3392.
- [25] M. Johansson, P. Lemmens, *Crystallography and Chemistry of Perovskites*, in: H. Kronmüller, S. Parkin (Eds.) *Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials*, John Wiley & Sons, 2007, pp. 1-9.
- [26] J. P. Attfield, Structure-property relations in doped perovskite oxides, *Int. J. Inorg. Mater.*, 3 (2001) 1147 -1152.
- [27] J. P. Attfield, 'A' cation control of perovskite properties, *Cryst. Eng.*, 5 (2002) 427-438.
- [28] L. M. Rodriguez-Martinez, J. P. Attfield, Cation disorder and size effects in magnetoresistive manganese oxide perovskites, *Phys. Rev. B*, 54 (1996) R15622-R15625.
- [29] B. D. Stojanovic, C. Jovalekic, V. Vukotic, A. Z. Simoes, J. A. Varela, Ferroelectric Properties of Mechanically Synthesized Nanosized Barium Titanate, *Ferroelectrics*, 319 (2005) 65-73.

- [30] T. T. Carvalho, P. B. Tavares, Synthesis and thermodynamic stability of multiferroic BiFeO₃, *Mater. Lett.*, 62 (2008) 3984-3986.
- [31] H. W. Eng, P. W. Barnes, B. M. Auer, P. M. Woodward, Investigations of the electronic structure of d0 transition metal oxides belonging to the perovskite family, *J. Solid State Chem.*, 175 (2003) 94-109.
- [32] J. -S. Zhou, J. B. Goodenough, Unusual Evolution of the Magnetic Interactions versus Structural Distortions in RMnO₃ Perovskites, *Phys. Rev. Lett.*, 96 (2006) 247202.
- [33] P. M. Woodward, Octahedral tilting in perovskites. I. Geometrical considerations, *Acta Crystallogr. Sect. B*, 53 (1997) 32-43.
- [34] M. W. Lufaso, P. W. Barnes, P. M. Woodward, Structure prediction of ordered and disordered multiple octahedral cation perovskites using SPuDS, *Acta Crystallogr. Sect. B*, 62 (2006) 397-410.
- [35] M. W. Lufaso, P. M. Woodward, Prediction of the crystal structures of perovskites using the software program SPuDS, *Acta Crystallogr. Sect. B*, 57 (2001) 725-738.
- [36] L. Ortega-SanMartin, J. P. Chapman, L. Lezama, J. Sánchez-Marcos, J. Rodríguez-Fernández, M. I. Arriortuab, T. Rojo, Factors determining the effect of Co (II) in the ordered double perovskite structure: Sr₂CoTeO₆, *J. Mater. Chem.*, 15 (2005) 183-193.
- [37] C. J. Howard, H. T. Stoke, Structures and phase transitions in perovskites -a group-theoretical approach, *Acta Crystallogr. Sect. A*, A61 (2005) 93-111.
- [38] C. J. Howard, B. J. Kennedy, P. M. Woodward, Ordered double perovskites - a group-theoretical analysis, *Acta Crystallogr. Sect. B*, B59 (2003) 463-471.
- [39] C. N. R. Rao, B. Raveau, *Transition metal oxides: Structure, properties, and synthesis of ceramic oxides*, John Wiley & Sons, 1998.
- [40] O. Chmaissem, R. Kruk, B. Dabrowski, D. E. Brown, X. Xiong, S. Kolesnik, J. D. Jorgensen, C.W. Kimball, Structural phase transition and the electronic and magnetic properties of Sr₂FeMoO₆, *Phys. Rev. B*, 62 (2000) 14197-14206.
- [41] Q. Zhou, B. J. Kennedy, C. J. Howard, M. M. Elcombe, A. J. Studer, Structural Phase Transitions in A_{2-x}Sr_xNiWO₆ (A = Ca or Ba, 0 ≤ x ≤ 2) Double Perovskites, *Chem. Mater.*, 17 (2005) 5357-5365.
- [42] M. T. Anderson, K. B. Greenwood, G. A. Taylor, K. R. Poeppelmeier, B-cation arrangements in double perovskites, *Prog. Sol. State Chem.*, 22 (1993) 197-233.
- [43] P. Woodward, R. -D. Hoffmann, A.W. Sleight, Order-disorder in A₂M³⁺M⁵⁺O₆ perovskites, *J. Mater. Res.*, 9 (1994) 2118-2127.
- [44] A. K. Azad, S. G. Eriksson, A. Mellergård, S. A. Ivanov, J. Eriksen, H. Rundlöf, A study on the nuclear and magnetic structure of the double perovskite A₂FeWO₆ (A = Sr, Ba) by neutron diffraction and reverse Monte Carlo modeling, *Mater. Res. Bull.*, 37 (2002) 1797-1813.

- [45] E. J. Cussen, J. F. Vente, P. D. Battle, T. C. Gibbb, Neutron diffraction study of the influence of structural disorder on the magnetic properties of Sr_2FeMO_6 ($M = \text{Ta, Sb}$), *J. Mater. Chem.*, 7 (1997) 459-463.
- [46] A. Faik, J. M. Igartua, E. Iturbe-Zabalo, G. J. Cuello, A study of the crystal structures and the phase transitions of $\text{Sr}_2\text{FeSbO}_6$, SrCaFeSbO_6 and $\text{Ca}_2\text{FeSbO}_6$ double perovskite oxides, *J. Mol. Struct.*, 963 (2010) 145-152.
- [47] P. D. Battle, T. C. Gibb, C. W. Jones, F. Studer, Spin-Glass Behavior in $\text{Sr}_2\text{FeRuO}_6$ and BaLaNiRuO_6 : A Comparison with Antiferromagnetic BaLaZnRuO_6 , *J. Solid State Chem.*, 78 (1989) 281-293.
- [48] P. W. Barnes, M. W. Lufaso, P. Woodward, Structure determination of $\text{A}_2\text{M}^{3+}\text{TaO}_6$ and $\text{A}_2\text{M}^{3+}\text{NbO}_6$ ordered perovskites: octahedral tilting and pseudosymmetry, *Acta Crystallogr. Sect. B*, B62 (2006) 384-396.
- [49] M. D. C. Viola, M. S. Augsburger, R. M. Pinacca, J. C. Pedregosa, R. E. Carbonio, R. C. Mercader, Order-disorder at Fe sites in $\text{SrFe}_{2/3}\text{B}''_{1/3}\text{O}_3$ ($\text{B}'' = \text{Mo, W, Te, U}$) tetragonal double perovskites, *J. Solid State Chem.*, 175 (2003) 252-257.
- [50] G. King, P. M. Woodward, Cation ordering in perovskites, *Journal of Materials Chemistry*, 20 (2010) 5785–5796.
- [51] S. Vasala, M. Karppinen, $\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_6$ perovskites: A review, *Prog. Solid State Chem.*, 43 (2015) 1-36.
- [52] A. Faik, M. Gateshki, J. M. Igartua, J. L. Pizarro, M. Insausti, R. Kaindl, A. Grzechnik, Crystal structures and cation ordering of $\text{Sr}_2\text{AlSbO}_6$ and $\text{Sr}_2\text{CoSbO}_6$, *J. Solid State Chem.*, 181 (2008) 1759-1766.
- [53] J. B. Goodenough, R. I. Dass, Comment on the magnetic properties of the system $\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{FeMoO}_6$ $0 \leq x \leq 2$, *Int. J. Inorg. Mater.*, 2 (2000) 3-9.
- [54] J. Lindén, M. Karppinen, T. Shimada, Y. Yasukawa, H. Yamauchi, Observation of antiphase boundaries in $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, *Phys. Rev. B*, 68 (2003) 174415.
- [55] B. D. Cullity, C. D. Graham, *Introduction to magnetic materials*, IEEE Press, 2009.
- [56] P. W. Atkins, *Molecular Quantum Mechanics*, Oxford University Press, 1999.
- [57] N. Spaldin, *Magnetic materials: Fundamentals and device applications*, Cambridge University Press, 2003.
- [58] W. F. Brown, Tutorial paper on dimensions and units, *IEEE Transactions on Magnetics*, 20 (1984) 112.
- [59] P. J. Weiss, L'Hypothese du champ Moléculaire et de la Propriété Ferromagnétique, *J. Phys. Theor. Appl.*, 6 (1907) 661-690.
- [60] C. Binns, *Nanomagnetism: Fundamentals and Applications*, Elsevier, 2014.

- [61] S. Bedanta, W. Kleemann, Supermagnetism, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 42 (2009) 013001.
- [62] C. Kittel, Theory of the Structure of Ferromagnetic Domains in Films and Small Particles, *Phys. Rev.*, 70 (1946) 965-971.
- [63] W. F. Brown, The Fundamental Theorem of Fine-Ferromagnetic-Particle Theory, *J. Appl. Phys.*, 39 (1968) 993.
- [64] J. L. Dormann, R. Cherkaoui, L. Spinu, M. Noguès, F. Lucari, F. D’Orazio, D. Fiorani, A. Garcia, E. Tronc, J. P. Jolivet, From pure superparamagnetic regime to glass collective state of magnetic moments in γ -Fe₂O₃ nanoparticle assemblies, *J. Magn. Magn. Mater.*, 187 (1998) L139–L144.
- [65] S. Mørup, M. F. Hansen, C. Frandsen, Magnetic interactions between nanoparticles, *Beilstein J. Nanotechnol.*, 1 (2010) 182-190.
- [66] A. A. Fraerman, M. V. Sapozhnikov, Metastable and nonuniform states in 2D orthorhombic dipole system, *J. Magn. Magn. Mater.*, 192 (1999) 191-200.
- [67] V. E. Klymenko, V. V. Kukhtin, V. M. Ogenko, V. M. Rosenbaum, Steady configurations of a square dipole lattice in an external field, *Phys. Lett. A*, 150 (1990) 213-215.
- [68] A. Earnshaw, *Introduction to magnetochemistry*, Academic Press Inc., 1968.
- [69] P. J. Hay, J. C. Thibeault, R. Hoffmann, Orbital interactions in metal dimer complexes, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 4884-4899.
- [70] J. Kanamori, Superexchange interaction and symmetry properties of electron orbitals, *J. Phys. Chem. Solids*, 10 (1959) 87-97.
- [71] J. B. Goodenough, An interpretation of the magnetic properties of the perovskite-type mixed crystals La_{1-x}Sr_xCoO_{3- λ} , *J. Phys. Chem. Solids*, 6 (1958) 287-297.
- [72] J. B. Goodenough, Theory of the Role of Covalence in the Perovskite-Type Manganites [La, M(II)]MnO₃, *Phys. Rev.*, 100 (1955) 564-573.
- [73] J. E. Greedan, Geometrically frustrated magnetic materials, *J. Mater. Chem.*, 11 (2001) 37-53.
- [74] A. P. Ramirez, Strongly geometrically frustrated magnets, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 24 (1994) 453-480.
- [75] J. -W.G. Bos, J. P. Attfield, Magnetic frustration in (LaA)CoNbO₆ (A = Ca, Sr and Ba) double perovskites, *Phys. Rev. B*, 70 (2004) 174434.
- [76] J.A. Mydosh, *Spin Glasses: An Experimental Introduction*, Taylor & Francis, 1996.
- [77] D. I. Khomskii, Multiferroics: Different ways to combine magnetism and ferroelectricity, *J. Magn. Magn. Mater.*, 306 (2006) 1-8.

- [78] H. Schmid, Magnetic ferroelectric materials, *Bull. Mater. Sci.*, 17 (1994) 1411.
- [79] N. S. P. Bhuvanesh, J. Gopalakrishnan, Solid-state chemistry of early transition-metal oxides containing d^0 and d^1 cations, *J. Mater. Chem.*, 7 (1997) 2297-2306.
- [80] N. A. Spaldin, M. Fiebig, The renaissance of magnetoelectric multiferroics, *Science*, 309 (2005) 391-392.
- [81] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, Y. Tokura, Magnetic control of ferroelectric polarization, *Nature*, 426 (2003) 55-58.
- [82] W. Prellier, M. P. Singh, P. Murugavel, The single-phase multiferroic oxides: from bulk to thin film, *J. Phys.: Condens. Matter*, 17 (2005) R803-R832.
- [83] N. Hur, S. Park, P. A. Sharma, S. Guha, S. -W. Cheong, Colossal Magnetodielectric Effects in DyMn_2O_5 , *Phys. Rev. Lett.*, 93 (2004) 107207.
- [84] N. A. Hill, Why Are There so Few Magnetic Ferroelectrics?, *J. Phys. Chem. B*, 104 (2000) 6694-6709.
- [85] D. Khomskii, Classifying multiferroics: Mechanisms and effects, *Physics*, 2 (2009) 20.
- [86] J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S. B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D. G. Schlom, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin, K. M. Rabe, M. Wuttig, R. Ramesh, Epitaxial BiFeO_3 multiferroic thin film heterostructures, *Science*, 299 (2003) 1719.
- [87] M. Sakai, A. Masuno, D. Kan, M. Hashisaka, K. Takata, M. Azuma, M. Takano, Y. Shimakawa, Multiferroic thin film of $\text{Bi}_2\text{NiMnO}_6$ with ordered double-perovskite structure, *Appl. Phys. Lett.*, 90 (2007) 072903.
- [88] N. Hur, S. Park, P. A. Sharma, J. S. Ahn, S. Guha, S. -W. Cheong, Electric polarization reversal and memory in a multiferroic material induced by magnetic fields, *Nature*, 429 (2004) 392.
- [89] B. B. V. Aken, T. Palstra, A. Filippetti, N. Spaldin, The origin of ferroelectricity in magnetoelectric YMnO_3 , *Nat. Mater.*, 3 (2004) 164.
- [90] Y. J. Choi, H. T. Yi, S. Lee, Q. Huang, V. Kiryukhin, S. -W.-. Cheong, Ferroelectricity in an Ising Chain Magnet, *Phys. Rev. Lett.*, 100 (2008) 047601.
- [91] W. Eerenstein, N. D. Mathur, J. F. Scott, Multiferroic and magnetoelectric materials, *Nature*, 442 (2006) 759.
- [92] D. J. Singh, C. H. Park, Polar behavior in a magnetic perovskite from a-site size disorder: a density functional study, *Phys. Rev. Lett.*, 100 (2008) 087601.
- [93] D. Liu, Q. Lin, Z. Zang, M. Wang, P. Wangyang, X. Tang, M. Zhou, W. Hu, Flexible All-Inorganic Perovskite CsPbBr_3 Nonvolatile Memory Device, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 9 (2017) 6171-6176.

- [94] W. Kleemann, Multiferroic and magnetoelectric nanocomposites for data processing, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 50 (2017) 223001.
- [95] L. Li, P. Boullay, P. Lu, X. Wang, J. Jian, J. Huang, X. Gao, S. Misra, W. Zhang, O. Perez, G. Steciuk, A. Chen, X. Zhang, H. Wang, Novel Layered Supercell Structure from $\text{Bi}_2\text{AlMnO}_6$ for Multifunctionalities, *Nano Lett.*, 17 (2017) 6575–6582.
- [96] W. Thomson, On the Electro-Dynamic Qualities of Metals: Effects of Magnetization on the Electric Conductivity of Nickel and of Iron, *Proc. R. Soc. Lond. A*, 8 (1856-1857) 546-550.
- [97] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. v. Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas, Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices, *Phys. Rev. Lett.*, 61 (1988) 2472.
- [98] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, W. Zinn, Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange, *Phys. Rev. B*, 39 (1989) 4828.
- [99] P. Schiffer, A. P. Ramirez, W. Bao, S. W. Cheong, Low Temperature Magnetoresistance and the Magnetic Phase Diagram of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, *Phys. Rev. Lett.*, 75 (1995) 3336.

Capítulo 2

Técnicas experimentales

2.1 Métodos de síntesis

El diseño de nuevos materiales en estado sólido se puede facilitar a través de dos etapas: la primera consiste en identificar el tipo de estructura cristalina que se desea, seguido de un estudio acerca de la composición más óptima, que permita generar las propiedades esperadas. La segunda etapa, la cual es mucho más compleja, radica en el hallazgo de un método apropiado de síntesis, es decir, conocer qué ruta química es la más idónea para su obtención [1].

El diseño de los sólidos inorgánicos continúa siendo un reto, debido a que predecir una estructura y sus propiedades con 100% de eficacia es complejo. Además, a menudo no se conoce el método correcto para sintetizar un sólido, incluso si se sabe la composición deseada y la estructura probable.

Dependiendo de la vía de reacción que se utilice para la preparación de los sólidos inorgánicos, las metodologías usadas pueden clasificarse en dos tipos. Cuando se realizan las reacciones en estado sólido, se denomina vía seca, como por ejemplo las reacciones usadas en el método cerámico tradicional y por microondas. Mientras que si la reacción se realiza en solución se denomina vía húmeda, como por ejemplo los métodos de co-precipitación, sol-gel, descomposición de compuestos de coordinación, etc. Ambas rutas tienen pros y contras. Por ejemplo, si se desea sintetizar compuestos disminuyendo las temperaturas de trabajo, lo que suele usarse son métodos por vía húmeda, si bien estos requieren de procesos de preparación del precursor que llevan más tiempo que los realizados por vía seca. También suelen emplearse los métodos por vía húmeda cuando se busca un tamaño de partícula más pequeño.

Para los materiales cerámicos con estructura perovskita, se conoce la estructura deseada, y en muchas ocasiones, se sabe qué elementos se deben usar para obtener las propiedades esperadas. Por ende, se pueden proponer diversos compuestos con base en ello. Una variable importante que influye en la obtención de una muestra deseada es la elección de una ruta de síntesis adecuada, sumada a parámetros tales como tiempo y temperatura, ya que ésta puede generar variaciones, por ejemplo, en el grado de ordenamiento catiónico, vacancias, etc. [2].

A continuación se exponen algunos de los métodos más usados en la síntesis de compuestos policristalinos.

2.1.1 Método cerámico tradicional

El método cerámico tradicional consiste en la mezcla estequiométrica de los reactivos en polvo que contienen los cationes que van a formar el compuesto deseado. Por lo general, estos reactivos suelen ser óxidos, carbonatos u otras sales, etc. Se mezclan los reactivos de forma

mecánica, usando un molino de bolas o un mortero de ágata y se realiza la moliendo durante cierto tiempo hasta obtener un polvo homogéneo. En algunas ocasiones se suelen agregar pequeñas cantidades de alcohol (o cualquier líquido inerte y volátil), para facilitar el proceso de molienda. Es importante realizar la mezcla mecánica de los reactantes, debido a que se genera una mayor difusión de los cationes la cual es activada a altas temperaturas de síntesis y también debido a la disminución de tamaño de grano. Posteriormente, el polvo obtenido se puede convertir en pastilla usando una matriz. El polvo o la pastilla formada, se deposita sobre un bote inerte el cual puede ser de Pt, Au y Al_2O_3 (alúmina), para luego realizar los respectivos tratamientos térmicos. Cabe mencionar que en las síntesis presentadas en este trabajo, se usaron botes de alúmina por su bajo costo y baja reactividad. En la Figura 2.1 se esquematiza todo el proceso durante el uso del método cerámico tradicional.

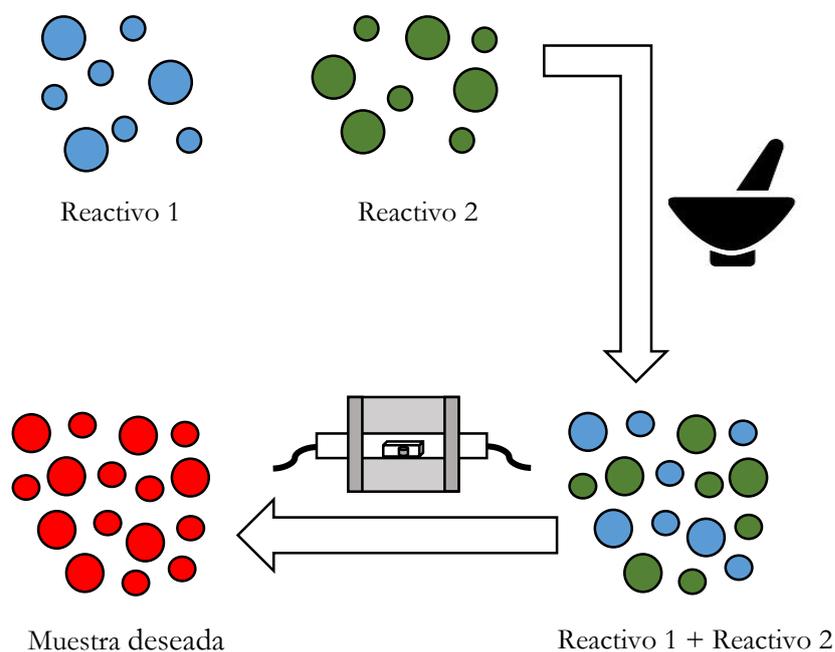


Figura 2.1: Esquema de cada etapa llevada a cabo durante una síntesis por el método cerámico tradicional. Las esferas azules y verdes representan algunas partículas de dos reactivos diferentes. En la primera etapa se representa el proceso de molienda de los reactivos, formando al final una mezcla de ambos con tamaño de grano más homogéneo y con una mejor distribución de partículas. La segunda etapa representa el respectivo tratamiento térmico, en este caso realizado a través de un horno tubular (el cual puede estar conectado a un tubo de gas en uno de sus extremos, dependiendo de la atmósfera de reacción) y dentro de él se encuentra el recipiente inerte con la muestra en forma de pastilla o polvo. Las esferas rojas representan una única fase obtenida de la muestra deseada.

Para la realización de los correspondientes tratamientos térmicos, se usan por lo general, hornos de resistencia, de arco, solares, etc. La elección de alguno de ellos va a depender de las temperaturas requeridas en la síntesis y obviamente de la disponibilidad económica.

En el proceso de calentamiento se deben controlar ciertas variables ya mencionadas, que son fundamentales en la síntesis de sólidos inorgánicos, tales como:

- **Atmósfera de reacción:** Dependiendo del compuesto que se desea obtener y de los estados de oxidación de los cationes dentro de él, suelen usarse atmósferas reductoras como mezclas de 1% H₂ o de 10% H₂ en Ar, atmósferas oxidantes como aire y O₂ y atmósferas inertes como N₂ y Ar. Estas últimas suelen mejorarse cuando dentro del tubo de trabajo se colocan virutas de Ti metálico, las cuales sirven para disminuir más la presión parcial de oxígeno remanente en el tubo de trabajo.
- **Tiempo y temperatura final, velocidades de calentamiento y de enfriamiento:** El cambio de estas variables puede generar, por ejemplo, vacancias aniónicas y/o catiónicas, impurezas, etc. Muchas veces se requiere de más de un calentamiento, cambiando una o algunas de estas variables, sumado en algunas ocasiones a moliendas posteriores. Todo esto se realiza con el fin de disminuir el porcentaje de impurezas y/o poder estabilizar la fase deseada, debido a que las reacciones en estado sólido tienen cinética lenta.

La importancia del segundo conjunto de variables mencionadas, se debe a que las reacciones están gobernadas principalmente por procesos de difusión de los iones. Un incremento en el coeficiente de difusión de cualquier sustancia se produce generalmente cuando aumenta la temperatura. Además, hay que tener en cuenta que las distancias que recorren los iones que se difunden están altamente relacionadas con el tiempo de difusión.

Es importante mencionar que en el proceso sintético se requiere de un fuerte control de la atmósfera adecuada, lo cual permite la estabilidad de los cationes con los estados de oxidación deseados.

En este método intervienen muchísimas variables, no sólo tiempo y temperatura sino también tamaño y distribución de granos, área de contacto, entre otras. Debido a esto, en ciertas síntesis no se obtiene la fase deseada o si se obtiene puede estar en un bajo porcentaje. Los siguientes son los problemas más encontrados en este método de síntesis [3]:

- Posible formación de fases no deseadas que son más estables termodinámicamente que la fase deseada.
- Dificultad para obtener una distribución altamente homogénea de los reactivos y del tamaño de los granos de estos.
- El uso de altas temperaturas necesarias para formar el producto deseado puede provocar efectos adversos en los reactivos, como por ejemplo, se pueden fundir uno o más reactivos dentro de la muestra y producir la segregación de dicho/s reactivo/s.

Es por esto que en muchos casos en los que la síntesis por métodos en estado sólido no da resultados positivos, se debe aprovechar las grandes ventajas de las reacciones que suceden en medio fluido, para poder superar esos inconvenientes propios del método.

Estas nuevas rutas sintéticas tienen como finalidad aumentar la velocidad de las reacciones y reducir el tamaño de partícula. Todo esto genera una mezcla más íntimamente entrelazada y con una mayor interacción, haciendo que haya una mayor probabilidad de eficacia en las reacciones.

2.1.2 Método sol-gel

Esta ruta de síntesis incluye un estado intermedio en donde se genera la formación de un sol-gel. Se conoce como “sol” a una suspensión estable de partículas sólidas coloidales en un líquido en donde la dimensión de las partículas está en un intervalo entre 1 nm y 1 μm [4]. Mientras que, un “gel” es una red porosa tridimensional de las partículas sólidas en un medio líquido.

Este método consta de varias etapas. Primero se debe realizar una disolución de los reactivos en una solución que contiene un acomplejante orgánico (normalmente se usa ácido cítrico) en agua. En algunos casos, la solubilidad de algunos reactivos es baja en agua (particularmente los óxidos y carbonatos) y, es por eso que se agregan ciertas cantidades de HNO_3 para mejorar esta solubilidad antes de generar los complejos. En un vaso de precipitados se calienta la solución obtenida bajo agitación constante, con el fin de evaporar el agua y formar el gel de una forma más homogénea. Este estado gelificado es reconocible ya que cuando se forma, hay un aumento brusco en la viscosidad y volumen.

Una vez formado el gel, éste es llevado a un proceso de secado durante 5 h a 120°C y 3 h a 300°C para eliminar posibles restos de humedad. Lo que se ha obtenido hasta este punto contiene una mezcla amorfa de los iones deseados, junto con cantidades de acomplejante y derivados orgánicos. La eliminación de estos acomplejantes y derivados orgánicos se logra calcinando entre 12 h y 24 h a temperaturas de aproximadamente 600°C . En algunas ocasiones, se obtiene ya en este punto el compuesto deseado, pero muchas veces se requiere un tratamiento térmico para conseguir el compuesto deseado (lo obtenido a partir del proceso sol-gel puede tomarse como precursor para la síntesis, debido a la alta reactividad y homogeneidad de sus partículas). En la Figura 2.2 se muestra un esquema del método sol-gel.

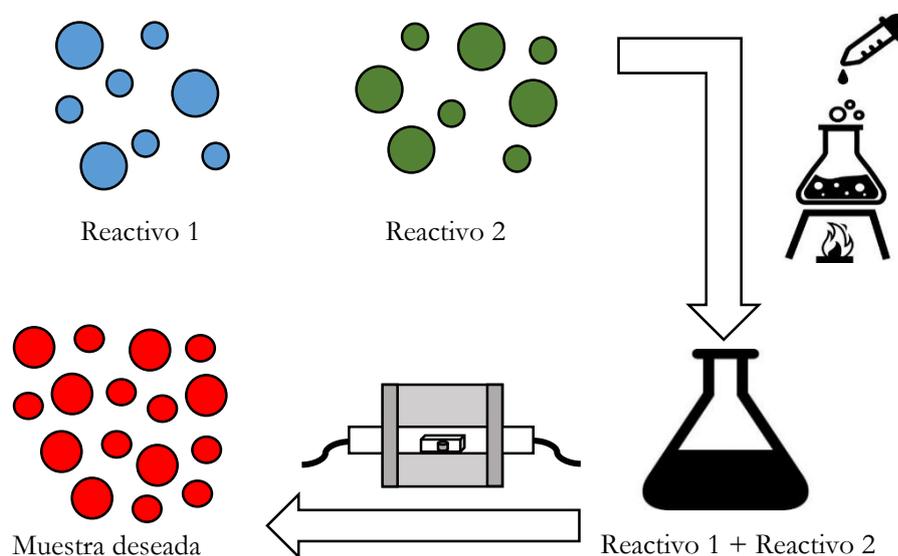


Figura 2.2: Esquema de las etapas llevadas a cabo durante una síntesis por el método sol-gel. Las esferas azules y verdes representan algunas partículas de dos reactivos diferentes. En la primera etapa se representa el proceso de disolución de los reactivos en agua con el agregado de ácido cítrico (y en algunos casos de HNO_3) junto con un calentamiento y agitación constante hasta la obtención del gel. La segunda etapa representa la calcinación del gel y los posteriores tratamientos térmicos hasta obtener la formación de la fase deseada, representadas por las esferas rojas.

Como se mencionó antes, este método tiene la ventaja de obtener fases con mayor homogeneidad y a menores temperaturas de síntesis en comparación con los métodos en estado sólido. La desventaja es que es un método que requiere de varias etapas de procesamiento.

2.2 Caracterización de las muestras

Una vez finalizado el proceso de síntesis, se procede a la caracterización de la muestra obtenida. Inicialmente, se debe verificar la obtención de la fase propuesta y, en caso de haber impurezas o reactivos sin reaccionar, se debe poder analizar y programar los pasos siguientes para la obtención del material planteado. Esto se realiza por medio de difracción de rayos X de polvos (DRXP).

Posteriormente se realiza la caracterización estructural de la muestra, a través de datos obtenidos por DRXP y se procede a medir y analizar sus propiedades físicas por medio de diferentes técnicas. En este trabajo se utilizaron técnicas experimentales diversas, tales como: DRXP, difracción de neutrones de polvos (DNP), espectroscopía de emisión de rayos X (XES), medidas de magnetización en función de la temperatura y del campo magnético aplicado y microscopía electrónica de barrido (SEM).

2.2.1 Técnicas de difracción de polvos

La información sobre la estructura de un sólido puede ser obtenida a partir de diferentes técnicas, pero aquellas que permiten obtener mayor cantidad de información estructural son las técnicas de difracción. Estas técnicas son importantes debido a que permiten analizar cualitativa y cuantitativamente las fases obtenidas, determinar la pureza de una muestra, la composición, refinar estructuras cristalinas, determinar el tamaño de los cristales, las microtensiones, etc.

La difracción, como fenómeno físico, ocurre cuando radiación electromagnética de una adecuada longitud de onda, λ , se hace incidir sobre el material a estudiar e interactúa con los átomos o iones que componen el cristal.

Según la ley de Bragg, la cual fue deducida por William H. Bragg y William L. Bragg en 1913, para que se observe el fenómeno de la difracción, debe ocurrir una interferencia constructiva entre las ondas reflejadas por los diferentes planos cristalográficos sobre los cuales se encuentran los átomos en un cristal. Cada uno de esos planos actúa como un espejo semitransparente [5, 6]. Para ello, la diferencia de espacio recorrido por dos haces que llegan a distintos planos debe ser un múltiplo entero de λ de la radiación que incide [5, 6]. Esta condición de Bragg es indispensable para que exista un pico de difracción y su ecuación matemática está representada por:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (2.1)$$

donde n corresponde al orden de difracción, d_{hkl} es el espaciamiento interplanar y θ es el ángulo con el que incide el haz sobre los planos, es decir, el ángulo en el que se observa interferencia constructiva. En los difractómetros comerciales, λ es constante, por lo que el estudio de las diferentes distancias interplanares en el cristal, las cuales están relacionadas con la celda unidad,

se hace variando el ángulo de incidencia, θ . Este tipo de experimentos de difracción se puede llevar a cabo con rayos X y con neutrones o electrones, cuya longitud de onda de De Broglie sea del orden del espaciamento interplanar.

Cuando la radiación incide sobre el material, lo hace sobre la nube electrónica de los átomos que forman una red cristalina para el caso de DRXP y sobre los núcleos atómicos en la DNP. Electrones y núcleos sirven como emisores puntuales de esta radiación, la cual se re-emite en forma de ondas esféricas, interfiriendo entre sí de forma constructiva o destructiva [5].

A través de lo que se conoce como indexado de un patrón de difracción, se puede hallar el sistema cristalino y la red de Bravais correspondiente al material. Dicho proceso de indexación se realiza al asignar a todas las reflexiones de Bragg encontradas sus respectivos índices de Miller (h, k, l). De esta manera se pueden calcular los valores de los parámetros de red (a, b, c, α, β o γ).

Otra característica importante en los difractogramas es el perfil de los picos, el cual está determinado por una combinación entre los factores instrumentales del equipo con que se mide, la divergencia del haz (entre otros factores experimentales) sumado a factores microestructurales de la muestra tales como el tamaño de grano, tensiones, defectos, etc.

La intensidad de los picos de difracción (I_{hkl}) se relaciona con la naturaleza química y las posiciones atómicas a través del factor de estructura (F_{hkl}). Siendo el cuadrado de dicho factor proporcional a la intensidad de los picos de difracción, es decir, $I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2$ [5, 6]. El factor de estructura está dado por la siguiente ecuación:

$$F_{hkl} = \sum_j f_j e^{i\delta_j} e^{-2M_j} = \sum_j f_j e^{2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)} e^{-2M_j} \quad (2.2)$$

La sumatoria es sobre todos los j -ésimos átomos de la celda unidad, h, k y l son los índices de Miller de los planos que producen la reflexión, f_j es la amplitud o factor de dispersión (*scattering*, según su término en inglés) atómico del j -ésimo átomo, $(x_j + y_j + z_j)$ corresponde a la posición atómica del átomo j en función de los parámetros de red a, b y c , y el término e^{-2M_j} se relaciona con el factor de temperatura isotrópico (B_j) relacionado con las vibraciones de los iones de la red cristalina alrededor de su punto de equilibrio, ya que en la realidad, los átomos no están fijos y oscilan en su posición de equilibrio, dependiendo estas oscilaciones de la temperatura. El término M_j se relaciona con el B_j como:

$$M_j = B_j \sin^2 \theta / \lambda^2 \quad (2.3)$$

Y B_j se define como:

$$B_j = 8\pi^2 \langle u^2 \rangle \quad (2.4)$$

En donde $\langle u^2 \rangle$ corresponde al desplazamiento cuadrático medio del átomo j de su posición de equilibrio debido a las vibraciones térmicas. En algunos casos estos factores no son los mismos en todas las direcciones, pero se describen muy bien con una distribución de tipo elipsoidal. Estos factores térmicos anisotrópicos [6] se definen como:

$$M_j = \frac{1}{4} (b^2 a^{*2} \beta_{11} + k^2 b^{*2} \beta_{22} + l^2 c^{*2} \beta_{33} + 2hka^* b^* \beta_{12} + 2hla^* c^* \beta_{13} + 2klb^* c^* \beta_{23}) \quad (2.5)$$

Los β_{ij} definen el tamaño y la orientación del elipsoide térmico con respecto a los ejes cristalográficos.

La dependencia de f_j con el ángulo de difracción es uno de los factores responsables de que en la DRXP los picos vayan perdiendo intensidad a medida que aumenta el ángulo en 2θ , con lo cual se pierde mucha información a altos ángulos en los difractogramas de rayos X de polvos. En el caso de la técnica de DNP, el f_j no depende del ángulo, por lo tanto, es más ventajoso utilizar medidas de DNP para obtener, por ejemplo, valores con mayor exactitud de los factores térmicos, ya que el decaimiento del f_j no interfiere en la obtención de estos, como sí sucede con los datos de DRXP.

Las intensidades de las reflexiones de Bragg también dependen de otros factores, como lo son: el factor de ocupación (f_{oc}), la multiplicidad (m), el factor de absorción (A), el factor de Lorentz (L), el factor de polarización y la orientación preferencial (P), los cuales son descritos a continuación:

- Factor de ocupación (f_{oc}): Tiene en cuenta el hecho de que, en un cristal, algunos sitios que presentan las mismas propiedades de simetría, estén ocupados por más de un tipo de átomo, o no estén ocupados totalmente. Esto último hace alusión a las vacancias aniónicas y/o catiónicas.
- Multiplicidad (m): Es el número de reflexiones que se producen por planos que tienen el mismo espaciado interplanar. Las intensidades de las reflexiones equivalentes se suman en un mismo pico de difracción.
- Factor de absorción (A): Para el caso de difracción generada por un haz de rayos X, se debe tener en cuenta que parte de esta radiación es absorbida por la muestra. Depende de la forma y tamaño de la muestra y de la geometría del instrumento.
- Factor de Lorentz: Es un factor geométrico que depende del tipo particular de instrumento usado y varía con respecto al ángulo.
- Factor de Polarización: Para el caso de haces de rayos X y de electrones, es la dependencia angular de la intensidad dispersada por los electrones. Usualmente se combinan los factores de Lorentz y polarización, para dar el factor L_p .
- Orientación preferencial (P): Tiene importancia cuando los cristales en una muestra policristalina no están orientados aleatoriamente.

De esta forma, la intensidad I_{hkl} para la reflexión dada h, k, l , está dada por:

$$I_{hkl} = AL_p f_{oc} P_{hkl} m |F_{hkl}|^2 \quad (2.6)$$

Una vez mostradas las bases fundamentales de la técnica de difracción, se describirán a continuación, las características específicas de las técnicas de DRXP y de DNP, remarcando las diferencias y complementariedades de las mismas. Al final, se mencionarán las generalidades del

método Rietveld, el cual se usa para el análisis de los difractogramas obtenidos. Este método es el que se usa en los programas de refinamiento de estructuras tales como el *FullProf Suite* y *GSAS* [7].

2.2.1.1 Difracción de rayos X de polvos

Para iniciar describiendo esta técnica, hay que mencionar que los rayos X son radiación electromagnética de longitud de onda del orden de 1 \AA (10^{-10} m).

Los rayos X que son usados en los experimentos de difracción convencional se generan a partir de un haz de electrones acelerados que provienen de un filamento incandescente, por lo general de tungsteno, a través de una diferencia de potencial, de por ejemplo 30 kV. Dicho haz de electrones colisiona contra un blanco de metal, habitualmente de Cu o Mo. Los electrones tienen la energía suficiente para expulsar alguno de los electrones $1s$ (capa K) del metal blanco. Un electrón de un orbital superior, por ejemplo, $2p$ (de la capa L) o $3p$ (de la capa M) ocupa la vacante y la energía cedida en dicha transición aparece como rayos X. Este proceso da lugar a líneas de emisión características denominadas $K\alpha$ y $K\beta$, asociadas cada una a cierta energía y longitud de onda específica. Por ejemplo para el Cobre, la transición $2p \rightarrow 1s$ ($K\alpha$) tiene una longitud de onda de $1,5418 \text{ \AA}$ y la transición $3p \rightarrow 1s$ ($K\beta$) tiene una λ de $1,3922 \text{ \AA}$. Como la transición más frecuente es la de $K\alpha$, ésta es la más intensa, y por ende es la que se usa en los experimentos de DRXP.

La radiación $K\alpha$ del Cu es un doblete y presenta dos líneas, $K\alpha_1$ y $K\alpha_2$, con longitudes de onda de $1,54051 \text{ \AA}$ y $1,54433 \text{ \AA}$, respectivamente. Esto se debe a la pequeña diferencia de energía para los dos posibles estados de espín del electrón $2p$ relativo al espín del electrón $1s$ cuya vacante ocupa. En algunos experimentos de rayos X, la difracción por estas dos líneas no se resuelve y se observa una sola línea. También, es importante mencionar que, en los difractómetros convencionales, se puede seleccionar un haz monocromático a la salida del tubo de rayos X, mediante el uso de monocromadores o filtros. Así se dispone de radiación monocromática, la cual es fundamental para un experimento de DRXP.

Los rayos X salen del tubo a través de ventanas de berilio, debido a que la absorción de los rayos X depende del número atómico de los elementos del material de dichas ventanas y por esta razón el Be, con número atómico de 4, es uno de los mejores materiales para construir las [6].

En un experimento de DRXP los átomos dispersan los rayos X, ya que estos interactúan con los electrones de los átomos a través del campo eléctrico asociado a los rayos X descritos como ondas electromagnéticas. Esto indica que los electrones actúan como fuentes puntuales secundarias de radiación electromagnética de la misma longitud de onda que la radiación incidente. Por lo tanto, cada átomo perteneciente a un cristal dispersa los rayos X, estando la magnitud de dicha dispersión relacionada con el factor de dispersión atómico f_j , de ese átomo j . Para generar cierta dispersión a cualquier ángulo 2θ , habrá ciertas diferencias de fase entre los haces difractados y como consecuencia también ocurre cierta interferencia destructiva. El efecto global de dichas interferencias es un gradual decaimiento de la intensidad dispersada a medida que el ángulo 2θ crece. En la Figura 2.3 se observa dicha dependencia de la intensidad del haz dispersado con el ángulo para dos elementos de la tabla periódica. Además, para cierto ángulo dado, dicha intensidad decrece a medida que también lo hace la longitud de onda. Los valores

tabulados para los factores de dispersión atómica se hacen en función de $\sin\theta/\lambda$ [8] para incluir los efectos del ángulo y de la longitud de onda.

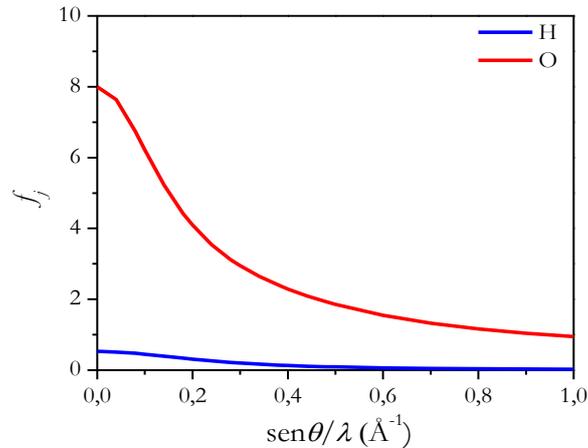


Figura 2.3: Factor de dispersión de rayos X, f_j , para dos elementos de la tabla periódica en relación al $\sin\theta/\lambda$.

Esta técnica es muy útil en la identificación y estudio de las estructuras cristalinas, debido a que cada sólido cristalino genera su propio patrón de difracción o difractograma, el cual es como su huella dactilar, única para cada compuesto.

Una de las ventajas principales de la técnica de DRXP, respecto de otras técnicas de difracción, es la alta resolución en d_{hkl} con que se cuenta al medir un difractograma, además de que es de fácil acceso, pues los difractómetros de polvos son equipos que pueden estar en laboratorios convencionales. El inconveniente principal es, como ya se mencionó, que la interacción de los rayos X con la materia es directamente proporcional al número atómico, Z , de los elementos que constituyen un material. Debido a esto, por medio de DRXP no se puede obtener mucha información de elementos livianos (con valores de Z pequeños) como lo son el hidrógeno, el litio, etc. Además, tampoco es posible distinguir elementos con número atómico cercano ya que estos poseen una diferencia muy pequeña en sus factores de dispersión de RX, lo que los hace casi indistinguibles.

Los experimentos de DRXP presentados en esta tesis fueron llevados a cabo a temperatura ambiente en un difractómetro PANalytical X'Pert PRO con configuración de Bragg-Brentano, perteneciente al Instituto de Investigaciones en Físicoquímica de Córdoba (INFIQC) de CONICET. Esta geometría se muestra en la Figura 2.4 y como se observa, se realiza un barrido simétrico en el que el ángulo θ que forma la fuente de rayos X con la muestra, es igual al que forma el detector con la muestra. Este difractómetro tiene una fuente cuyo voltaje y corriente de trabajo es de 40 kV /40 mA y además está equipada con un cátodo de Cu ($K\alpha$, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$).

Normalmente los difractogramas obtenidos por rayos X de polvos fueron tomados con un paso de $0,02^\circ$ en intervalos de aproximadamente entre 10° y 100° en 2θ y tiempos de medida de 8 a 10 segundos por paso para obtener difractogramas de buena calidad estadística. Si bien los valores de variables como el rango angular, el paso y el tiempo, varían dependiendo del sistema a estudiar, en general son similares a los detallados.

Se emplearon portamuestras tanto de silicio monocristalino como de aluminio, dependiendo de la cantidad de muestra a medir. El portamuestras de silicio monocristalino (o de background cero) se utiliza cuando la cantidad de muestra es pequeña como para llenar la cavidad del portamuestras de aluminio. Como requisito importante para preparar la muestra en el portamuestras a elección, debe quedar una superficie del polvo totalmente plana con respecto al portamuestras para poder obtener un buen patrón de difracción.

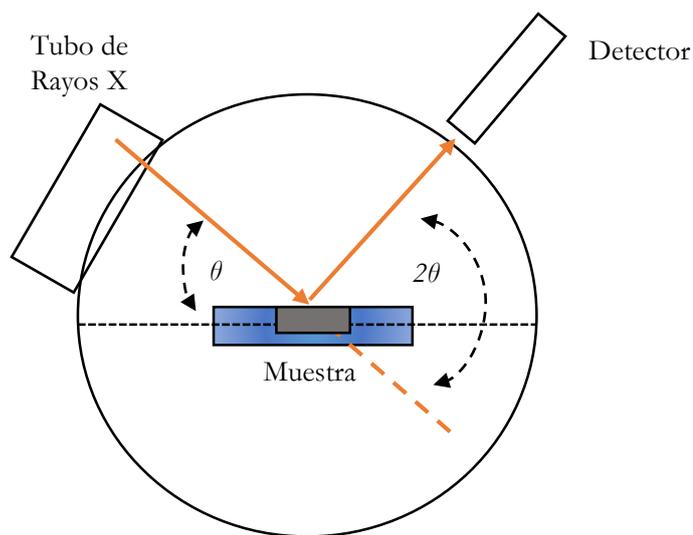


Figura 2.4: Esquema de un difractómetro de rayos X de polvos con geometría de Bragg-Brentano para la generación de un difractograma en el que se obtienen datos de *Intensidad vs. 2θ*. El rectángulo azul representa el portamuestras y el rectángulo gris la muestra en polvo a medir.

2.2.1.2 Difracción de neutrones de polvos

Los neutrones se producen en reactores nucleares o en aceleradores de partículas de alta energía (fuentes de espalación). En los reactores nucleares se generan por medio de la fisión nuclear y en los aceleradores se producen a través de protones de altas energías que chocan contra metales pesados como tungsteno, uranio o plomo.

La fisión nuclear es la forma más común de obtener neutrones en la actualidad. Por ejemplo, durante la fisión del ^{235}U en el corazón del reactor, se producen neutrones con una energía promedio de 2 MeV, la que resulta inadecuada para estudiar la materia condensada por su cortísima longitud de onda asociada. Entonces, para adecuar las condiciones experimentales, el núcleo del reactor se recubre con una sustancia llamada moderadora, que genera una disminución en la energía de los neutrones mediante colisiones continuas entre éstos y los átomos de la sustancia moderadora. Los núcleos atómicos con número másico bajo, son los más efectivos como sustancias moderadoras como por ejemplo agua regular, grafito sólido y agua pesada [9].

En función de la temperatura del medio moderador, se definen a los neutrones como ultrafríos, fríos, térmicos y epitérmicos. Las longitudes de onda promedio de estos neutrones, λ_n , con su respectiva energía promedio, E_n , y temperatura, T , dada por la ecuación de De Broglie, se muestran en la Tabla 2.1 [9]. Como se observa en esta tabla, los neutrones térmicos tienen la capacidad de explorar la estructura de la materia condensada, al tener una longitud de onda asociada comparable a las distancias interatómicas.

Cantidad	Unidad	Definición	Tipo de neutrones			
			Ultrafríos	Fríos	Térmicos	Epitérmicos
Energía (E_n)	meV		$2,5 \times 10^{-4}$	1	25	1000
Temperatura promedio (T)	K	E_n/k_B	$2,9 \times 10^{-3}$	12	290	12000
Longitud de onda promedio (λ_n)	Å	$h/(2m_n E_n)^{1/2}$	570	9,0	1,8	0,29

Tabla 2.1: Propiedades de los tipos de neutrones para una dada energía cinética. Siendo k_B la constante de Boltzmann, h la constante de Planck y m_n la masa del neutrón.

Los diferentes experimentos que usan neutrones, se realizan en grandes instalaciones, debido a que las fuentes de neutrones requieren de una alta contención, protección y diversos equipamientos que no son fáciles de articular en un laboratorio convencional. Entonces, si bien es posible medir en estas instalaciones, el tiempo de uso es limitado y requiere de la presentación de un proyecto que debe ser aprobado para poder hacer uso del tiempo de haz.

Los neutrones son partículas subatómicas sin carga y con masa $m = 1,675 \times 10^{-27}$ kg. Son capaces de penetrar la materia con profundidad, atravesando las nubes electrónicas de los átomos, y su interacción se da con los núcleos de éstos. Una vez generada la interacción, se produce el fenómeno de difracción.

Como ya se mencionó, los rayos X interactúan con las nubes electrónicas de los elementos que componen el material a estudiar y, por lo tanto, la DRXP se ve afectada por el factor de dispersión atómico el cual es menor para elementos con Z pequeños. Por otro lado, en contraste con los rayos X, los neutrones, al ser partículas con espín diferente de cero ($S = 1/2$), pueden interactuar con los núcleos atómicos (corto alcance, fm = 10^{-15} m) y con sus momentos magnéticos. Ambas probabilidades de interacción o secciones eficaces magnética y nuclear, son pequeñas, entonces el neutrón como partícula puede penetrar el volumen de un material [10].

La interacción entre un neutrón y un átomo a través de la fuerza nuclear puede ser expresada en una forma simple, siempre que la longitud de onda de los neutrones sea mucho más grande que el alcance de la fuerza nuclear. Esta condición es fácilmente cumplida por los denominados neutrones térmicos ($\lambda \approx 1,8$ Å y $E \approx 25$ meV). Para mostrar esta característica, se debe considerar el caso en donde los átomos en una muestra son de igual naturaleza y no interactúan. Si no se analiza la energía final de los neutrones emergentes del sistema y sólo se tienen en cuenta los neutrones dispersados en un ángulo sólido, $\Delta\Omega$, se define la sección eficaz

diferencial la cual es una constante y representa el número de neutrones dispersados por unidad de tiempo y por unidad de ángulo sólido, como:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{C}{\eta\phi N\Delta\Omega} \quad (2.7)$$

donde C es la tasa de conteo para el intervalo de energía transferida en el detector en un ángulo sólido $\Delta\Omega$, η es la eficiencia del proceso y N es el número de átomos dispersores idénticos.

Se define también la sección eficaz total como el número total de neutrones dispersados por unidad de tiempo en cualquier dirección y con cualquier energía, según:

$$\sigma = \int_0^{4\pi} \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega \quad (2.8)$$

En un instante de tiempo, se representa a los neutrones incidentes por medio de una función de onda plana de amplitud 1, indicando que existe la misma probabilidad de encontrar un neutrón en cualquier lugar del espacio. Como la dispersión es esféricamente simétrica en el punto r , la función de onda de los neutrones dispersados, ψ_{sc} , se describe como:

$$\psi_{sc} = -\frac{b}{r} e^{ikr} \quad (2.9)$$

donde b es una constante independiente del ángulo sólido. El factor $\frac{1}{r}$ tiene en cuenta el hecho de que la intensidad del haz de neutrones dispersados decrece con la inversa del cuadrado de la distancia a la fuente. Los frentes de onda esféricos de los neutrones dispersados están representados en la Figura 2.5 por circunferencias saliendo del núcleo puntual. La magnitud de b se denomina *longitud de dispersión* y es una propiedad solamente de los núcleos atómicos y en general, de su estado de espín relativo al neutrón y por ende es independiente de la energía del neutrón. Valores típicos de b están en el orden de 1 a 10 fm y las secciones transversales resultantes son proporcionales al cuadrado de la *longitud de dispersión*. Las secciones eficaces de dispersión están medidas en barn (b), en donde $1 \text{ b} = 100 \text{ fm}^2 = 10^{-28} \text{ m}^2$.

Usando las expresiones correspondientes a las funciones de onda incidente y dispersada, se puede hallar la sección eficaz diferencia para la dispersión producida por un núcleo fijo. Si v es la velocidad de los neutrones, la cual es igual antes y después de la dispersión, el número de neutrones por segundo que pasan a través del detector es equivalente a $vb^2 d\Omega$. A partir de esto y de las definiciones descritas, se deduce que la sección eficaz diferencia es equivalente a:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = b^2 \quad (2.10)$$

Si la función de la ecuación 2.10 se integra sobre todos los ángulos, se puede obtener, para este caso, la sección eficaz total como:

$$\sigma_{\text{total}} = 4\pi b^2 \quad (2.11)$$

es decir, la sección que presenta al haz incidente como una esfera rígida de radio b , da lugar al significado físico concreto de la longitud de dispersión.

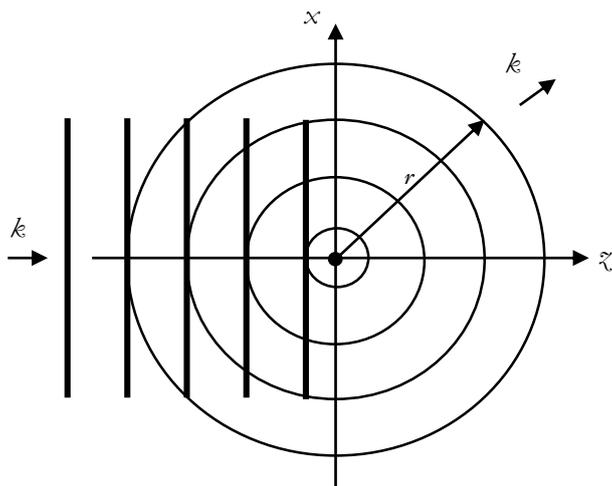


Figura 2.5: Esquema de un haz de neutrones incidiendo sobre un núcleo fijo (centro de dispersión en $r = 0$), el cual puede ser representado por una onda plana e^{ikz} de amplitud unitaria. Debido a que el neutrón ve al núcleo como un punto, la dispersión es isotrópica, de modo que la onda dispersada es esférica (representada por las circunferencias). La interacción es elástica y que el núcleo está fijo.

Debido a que dicha longitud de dispersión sólo depende de la interacción entre el neutrón y el núcleo del átomo interactuante, la magnitud y el signo de b cambia de una manera bastante irregular en función del número atómico, como no sucede para la dispersión de rayos X. Esta diferencia de los neutrones respecto de los rayos X, genera una poderosa herramienta, ya que los neutrones son sensibles a la presencia de átomos livianos y a átomos vecinos en la tabla periódica como por ejemplo metales de transición contiguos. En la Figura 2.6 se puede observar para algunos elementos, su valor de b , en función del número atómico, mostrando así, de manera esquemática, la característica notable acerca de la distinción de elementos cercanos en la tabla periódica, elementos livianos e isótopos de un mismo elemento.

Además, el hecho de que por DNP el oxígeno tenga longitud de dispersión comparable con las de los núcleos pesados, como por ejemplo con el ^{137}Ba y La (ver Figura 2.6), facilita la determinación de las posiciones y vacancias de los oxígenos del material a estudiar, lo que es muy importante debido a que esto permite determinar con mayor precisión el giro de los octaedros en las perovskitas, como se mencionó en el Capítulo 1.

Los neutrones también pueden interactuar con los momentos magnéticos de los átomos de un material, permitiendo determinar su orden magnético, estructura magnética y variaciones de las mismas en el caso que corresponda, ya que hay una interacción dipolo-dipolo entre el momento magnético del neutrón y el momento magnético generado por los electrones desapareados del material. Esta es una característica importante que hace de la DNP una herramienta útil en el estudio de materiales con propiedades magnéticas.

Las medidas de difracción de neutrones de polvos fueron realizadas en los difractómetros de dos ejes D2B o D1B del Instituto Laue-Langevin (ILL) en Grenoble-Francia. El equipo D2B es un difractómetro de polvos de alta resolución, mientras que el D1B es un difractómetro de polvos de alta intensidad. Este último equipo se utiliza mucho en experimentos en los que se requiere encontrar estructuras magnéticas con mayor precisión ya que permite determinar con

exactitud las intensidades de las reflexiones magnéticas. Estos difractómetros tienen una geometría de tipo Debye-Scherrer, la cual se esquematiza de forma general en la Figura 2.7.

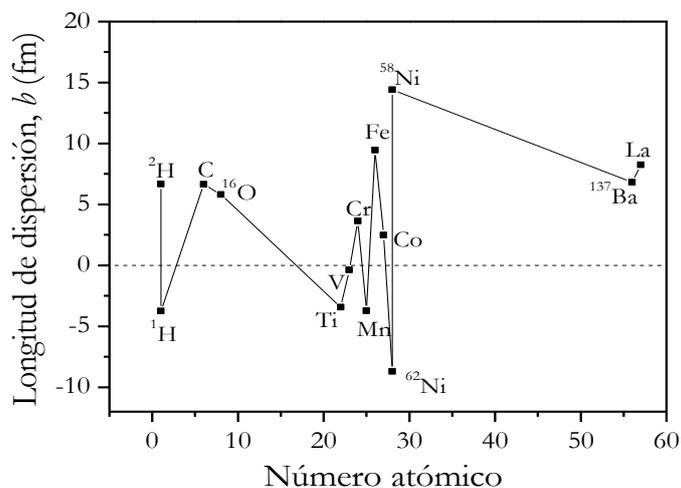


Figura 2.6: Longitud de dispersión de neutrones a través de la tabla periódica. Se muestran las comparaciones entre algunos elementos de la tabla periódica y para el caso del hidrógeno y del níquel, se comparan los valores de b entre algunos de sus isótopos.

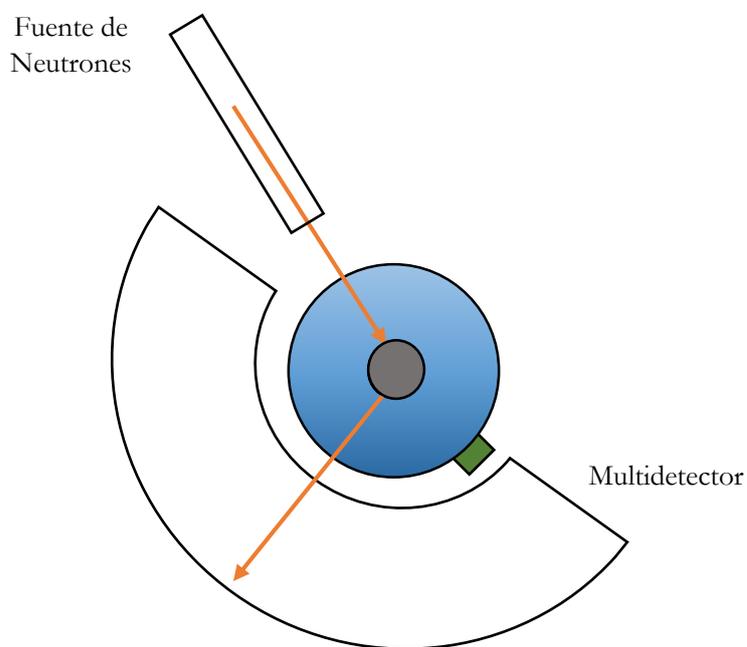


Figura 2.7: Esquema de un difractómetro de neutrones de polvos con geometría de Debye-Scherrer para la generación de un difractograma en el que se genera *Intensidad vs. 2θ* . El rectángulo verde es la parada de haz (“*beam stop*” en inglés) y el círculo gris representa la muestra.

Los datos de DNP fueron colectados a temperatura ambiente, baja temperatura ($T \approx 4$ K) y en algunos casos se realizaron termodifractogramas. Para realizar las medidas a bajas temperaturas se utilizó un criohorno. Las medidas fueron realizadas con una $\lambda = 1,594$ Å entre 0° y $159,95^\circ$ en 2θ , con pasos de $0,05^\circ$ en el equipo D2B, mientras que las medidas realizadas en el D1B fueron obtenidas con $\lambda = 1,28$ Å (para la familia de perovskitas $\text{La}_2\text{MnB}'\text{O}_6$ también se usó $\lambda = 2,52$ Å) en un rango angular de $0,77^\circ$ y $128,77^\circ$ con pasos de $0,1^\circ$. Se utilizaron portamuestras cilíndricos de vanadio, debido a que éste es un metal transparente para los neutrones (la longitud de dispersión de neutrones del vanadio es pequeña, como se observa en la Figura 2.6, $b \approx -0,38$ fm [10]), optimizando el flujo de neutrones sobre la muestra.

El sistema de detección es muy complejo y consta de un banco de detectores de He^3 (multidetector) en forma de abanico que son sensibles a la posición, también conocido coloquialmente como “detector tipo banana”. Dicha forma del detector permite registrar la intensidad difractada en un intervalo angular bastante amplio de forma simultánea.

2.2.1.3 Método Rietveld

El método Rietveld permite refinar estructuras cristalinas a partir de datos obtenidos por técnicas de difracción de polvos. Este método fue desarrollado por Hugo Rietveld a finales de los años 60 y en un principio fue diseñado para datos de difracción de neutrones con longitud de onda constante [11, 12] aunque en años posteriores, su trabajo ha sido extendido también a la difracción de rayos X [13]. Hay que aclarar que este método no sirve para determinar estructuras sino para refinarlas. Entonces, se requiere un modelo inicial que sea isoestructural con la estructura real del compuesto de estudio.

El método Rietveld se basa principalmente en la minimización punto a punto, por el método de los cuadrados mínimos, de la diferencia entre el difractograma obtenido (observado) y el calculado a través de la variación de una serie de parámetros entre los cuales están las posiciones atómicas, ocupaciones de los átomos en los distintos sitios cristalográficos, entre otros [6, 13]. Además, sirve para hallar estructuras magnéticas en el que caso que sea pertinente. Los parámetros iniciales informados a partir de este refinamiento son mejorados a través de diversas iteraciones que llegan a una convergencia cuando el refinamiento se ha realizado con éxito.

El análisis o método Rietveld analiza el perfil completo de los picos de un patrón de difracción y no las intensidades integradas individuales, es decir que hace uso de las intensidades punto a punto, y_i , y no de las intensidades integradas, I_{hkl} . Esto es importante debido a que dichas I_{hkl} corresponderían, en el caso de que el pico de difracción perteneciera a una sola reflexión, al área debajo del pico, pudiéndose perder información valiosa punto a punto en el caso de haber más reflexiones por cada pico y más aún si pertenecen a fases distintas.

Para poder refinar por el método Rietveld los datos obtenidos a partir DRXP o DNP, deben estar como un conjunto de pares $(2\theta_i, y_i)$ que se dan para incrementos sucesivos de i (pasos) del ángulo 2θ . Los valores más usados para estos pasos están entre $0,01^\circ$ y $0,05^\circ$. La minimización por el método Rietveld se hace para la siguiente función residuo, S_y :

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{c,i})^2 \quad (2.12)$$

donde w_i es el factor de peso estadístico de cada reflexión y se define como $w_i = \frac{1}{y_i}$, siendo y_i la intensidad experimental observada en el paso i , mientras que $y_{c,i}$ es la intensidad calculada en ese punto y se define como:

$$y_{c,i} = s \sum_{hkl} L_{hkl} |F_{hkl}|^2 \varphi(2\theta_i - 2\theta_{hkl}) P_{hkl} A + y_{b,i} \quad (2.13)$$

donde:

- s es el factor de escala.
- La sumatoria se hace sobre los valores de h, k, l que corresponden al número de reflexiones que contribuyen a y_i en una posición dada en 2θ .
- L_{hkl} corresponde al factor de Lorentz, polarización y multiplicidad para la reflexión en h, k, l .
- F_{hkl} es el factor de estructura para la reflexión en h, k, l .
- φ es la función de perfil de la reflexión h, k, l , que determina la forma del pico analizado.
- P_{hkl} corresponde a la función de orientación preferencial de la muestra.
- A es el factor de absorción.
- $y_{b,i}$ corresponde a la intensidad del background o fondo en el punto i .

Hay que mencionar que la intensidad del parámetro $y_{b,i}$ puede ser obtenida a partir de diferentes formas tales como: i) tabla de intensidades de background seleccionada por el usuario, ii) interpolación lineal entre puntos elegidos por el operador o iii) función polinómica con coeficientes refinables. Al usar el método Rietveld, se generan los refinamientos de dos tipos de parámetros: i) estructurales y ii) de perfil e instrumentales. Estos parámetros son de gran importancia debido a que permiten reducir el error entre el difractograma observado y calculado.

Los parámetros estructurales a refinar son los siguientes:

- Coordenadas o posiciones atómicas x, y, z .
- Parámetros de red a, b, c, α, β o γ .
- Factores de ocupación.
- Factores de temperatura y/o desplazamiento, los cuales pueden ser como ya se vio, isotrópicos o anisotrópicos.

Los parámetros instrumentales y de perfil a refinar son los siguientes:

- Factor de escala, s .
- Parámetros de perfil U , V , W , X y/o Y , los cuales determinan la evolución angular del ancho de pico a media altura, H (*FWHM*, *Full Width at Half Maximum*, por sus siglas en inglés), de la reflexión h , k , l , y como consecuencia de esto, también la forma completa de los picos en un difractograma.
- Posición del cero del detector.
- Parámetros de asimetría.

Algunas funciones de perfil, φ , son mencionadas en la Tabla 2.2 [6, 14], de donde para las funciones G y L :

$$C_0 = 4 \ln 2 \ ; \ C_1 = 4 \quad (2.14)$$

Para la función pV, el parámetro de mezcla η , puede ser refinado como una función lineal de 2θ , con parámetros refinables NA y NB , de la siguiente forma:

$$\eta = NA + NB2\theta \quad (2.15)$$

Para la función TCH-pV:

$$\xi = 1,3660q - 0,47719q^2 + 0,1116q^3 \quad (2.16)$$

siendo q y H :

$$q = \frac{H_L}{H} \quad (2.17)$$

$$H = (H_G^5 + 2,69269H_G^4H_L + 2,42843H_G^3H_L^2 + 4,47163H_G^2H_L^3 + 0,07842H_GH_L^4 + H_L^5)^{1/5} \quad (2.18)$$

Nombre	Función
Gaussiana (G)	$G = \frac{C_0^{1/2}}{H_{hkl}\pi^{1/2}} e^{\left(-\frac{C_0(2\theta_i - 2\theta_{hkl})^2}{H_{hkl}^2}\right)}$
Lorentziana (L)	$L = \frac{C_1^{1/2}}{H_{hkl}\pi} \frac{1}{1 + C_1 \frac{(2\theta_i - 2\theta_{hkl})^2}{H_{hkl}^2}}$
Pseudo-Voigh (pV)	$pV = \eta L + (1-\eta)G$
Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt (TCH-pV)	$TCH-pV = \xi L + (1-\xi)G$

Tabla 2.2: Algunas funciones de perfil usadas para los refinamientos por el método Rietveld.

De la ecuación 2.18, los términos H_G y H_L , corresponden a las $FWHM$ de las funciones Gaussiana y Lorentziana, respectivamente. En general estos dos términos varían con 2θ . La variación de H_G se ajusta con la ecuación de Caglioti:

$$H_G = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \quad (2.19)$$

Y H_L como:

$$H_L = X \tan \theta + \frac{Y}{\cos \theta} \quad (2.20)$$

de donde U , V , W , X e Y son parámetros refinables.

Otro término que puede afectar la intensidad calculada, $y_{i,i}$, es como ya se mencionó, la orientación preferencial, la cual se hace importante cuando en una muestra en polvo, los microcristales tienden a orientarse en una dirección preferente más que en otras. Este término suele ser muy relevante cuando la muestra se pone sobre el portamuestras de forma incorrecta, generando que los cristales no estén aleatoriamente distribuidos. La función más usada para modelar este parámetro es la de March Dollase [13]:

$$P_{hkl} = \left(G^2 \cos^2 \alpha + \left(\frac{1}{G} \sin^2 \alpha \right) \right)^{-3/2} \quad (2.21)$$

donde G es el parámetro de orientación preferencial, el cual es refinable, y α es el ángulo entre la normal al conjunto de planos h , k , l y la dirección preferente.

Al factor de estructura, F_{hkl} , que se expresa en la ecuación 2.2, se le agrega el factor N_j , el cual es el número de ocupación del átomo j en el sitio cristalográfico determinado, con lo que dicho factor de estructura queda de la siguiente forma:

$$F_{hkl} = \sum_j N_j f_j e^{2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)} e^{-2M_j} \quad (2.22)$$

Como es un método matemático de optimización, el refinamiento por Rietveld ajusta los parámetros refinados hasta que la función residuo sea mínima, lo cual no garantiza que el refinamiento sea bueno. Hay ciertos factores, conocidos como *factores de acuerdo* o *índices de calidad*, que permiten determinar la calidad del ajuste realizado. La bondad de los refinamientos se expresan en general mediante los factores que se mencionan a continuación:

- Factor de acuerdo de perfil:

$$R_p = \frac{\sum_i |y_{i,obs} - y_{i,calc}|}{\sum_i |y_{i,obs}|} \times 100 \quad (2.23)$$

donde $y_{i,obs}$ e $y_{i,calc}$ corresponden a las intensidades observadas y calculadas, respectivamente, para cada conjunto de puntos $(2\theta, i)$.

- Factor de acuerdo de perfil ponderado:

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i \cdot |y_{i,obs} - y_{i,calc}|^2}{\sum_i w_i \cdot |y_{i,obs}|^2}} \times 100 \quad (2.24)$$

donde w_i es el factor de peso estadístico, como ya se mencionó, para cada par de puntos $(2\theta, i)$.

- Factor de acuerdo esperado:

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{N-P+C}{\sum_i w_i \cdot (y_{i,obs})^2}} \times 100 \quad (2.25)$$

donde N es el número de puntos del difractograma, P es el número de parámetros refinados y C es el número de ecuaciones que vinculan dichos parámetros.

- Factor de acuerdo de Bragg:

$$R_{Bragg} = \frac{\sum_k |I_{k,obs} - I_{k,calc}|}{\sum_k |I_{k,obs}|} \times 100 \quad (2.26)$$

donde las intensidades integradas observadas y calculadas corresponden a $I_{k,obs}$ e $I_{k,calc}$ respectivamente. Estas intensidades corresponden a una reflexión k -ésima y no a cada punto individual.

- Factor de bondad del ajuste:

$$\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2 \quad (2.27)$$

Este factor considera la medida del ajuste y su convergencia.

No hay que guiarse solamente por los valores de estos factores sino que también es importante observar la diferencia entre el difractograma experimental y el calculado, validez química respecto del modelo estructural refinado, valores racionales de los parámetros, entre otros. Es decir, hay que darle sentido físico a los valores obtenidos.

La búsqueda de modelos estructurales de partida y la identificación de fases cristalinas para los datos de DRXP fueron realizadas mediante la base de datos de la *Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)* [15]. Esta base de datos contiene todas las estructuras inorgánicas cristalinas publicadas desde principios de los años 90. Por lo tanto, teniendo en cuenta la química del material diseñado, se pueden elegir diversas estructuras de partida para realizar los refinamientos.

El refinamiento Rietveld de los difractogramas de rayos X y neutrones de polvos de todas las muestras que se exponen en la tesis fue realizado por medio del programa de libre acceso

Fullprof Suite [7]. Los parámetros que se refinaron mediante el método Rietveld han sido el factor de escala, el desajuste del cero, los parámetros de red, las posiciones atómicas, los factores de ocupación, los parámetros del perfil de los picos, los factores térmicos isotrópicos o anisotrópicos, las asimetrías, el background y la magnitud de los momentos magnéticos, en el caso que se hayan podido realizar medidas de DNP a bajas temperaturas.

Una vez finalizado el refinamiento estructural y verificado su buen ajuste, el mismo programa de refinamiento genera diferentes archivos que contienen, por ejemplo, distancias y ángulos de enlace, los cuales son importantes para un análisis cristalográfico más profundo.

2.2.2 Espectroscopía de emisión de rayos X

Las técnicas espectroscópicas de capa interna son ampliamente usadas para el estudio de estados de oxidación y del ambiente químico de los átomos, principalmente de metales de transición que forman parte de un compuesto.

Para lograr una visión más localizada de la estructura electrónica de un metal, suele usarse una técnica que utiliza rayos X de alta energía como lo es la emisión de rayos X (XES), en particular la técnica que estudia la emisión $K\beta$.

Esta técnica está basada en la medición de los corrimientos en energía de las líneas de emisión, así como el análisis de líneas satélites y el estudio de las formas e intensidades relativas de las líneas de emisión. Entonces, para poder obtener información de los metales de transición, se deben estudiar las transiciones $2p, 3p, 3d \rightarrow 1s$, es decir, las líneas de emisión K , las cuales se generan luego de la creación de un hueco en la capa interna $1s$. Las líneas de fluorescencia $K\alpha$ son las resultantes de las transiciones $2p \rightarrow 1s$, mientras que las líneas $K\beta$ son las que provienen de las transiciones $3p$ o $3d \rightarrow 1s$. En este caso, se obtiene información indirecta de la capa $3d$ del metal de transición, analizando las interacciones entre el hueco $2p$ o $3p$ y los electrones $3d$.

El espectro $K\beta$ de los metales de transición de la primera serie consta de una línea principal denominada $K\beta_{1,3}$ y de líneas satélites, como se observa en la Figura 2.8. Estas últimas líneas son importantes pues proveen la información sobre el estado de oxidación del metal de transición. La línea satélite llamada $K\beta'$ corresponde a la interacción de intercambio de espines de los electrones de la capa $3d$ y el hueco en la capa incompleta $3p$ producido por la emisión de la línea principal. En compuestos iónicos, los electrones $3d$ están fuertemente localizados, lo que genera un acoplamiento mayor de los espines entre las capas $3p$ y $3d$, lo cual modifica la separación entre las líneas $K\beta_{1,3}$ y $K\beta'$. En el espectro de emisión también aparece otra línea satélite, $K\beta_X$ del lado de bajas energías del pico principal y un pico asimétrico correspondiente a una Emisión Auger Radiativa (RAE, por sus siglas en inglés), mientras que del lado de altas energías se encuentra la línea $K\beta''$ la cual está asociada a transiciones de electrones $2s$ del ligando al $1s$ del metal y también aparece una banda $K\beta_{2,5}$ que corresponde a transiciones desde orbitales moleculares ocupados por electrones $3d$ principalmente hacia la capa $1s$. En la Figura 2.9 se pueden observar algunas de estas transiciones $K\beta$.

Está establecido que hay un comportamiento lineal y decreciente con el aumento del estado de oxidación tanto para la energía como para la intensidad relativa de la banda $K\beta'$, lo cual es una característica cualitativa importante a la hora de querer analizar el estado de oxidación del catión de interés [16].

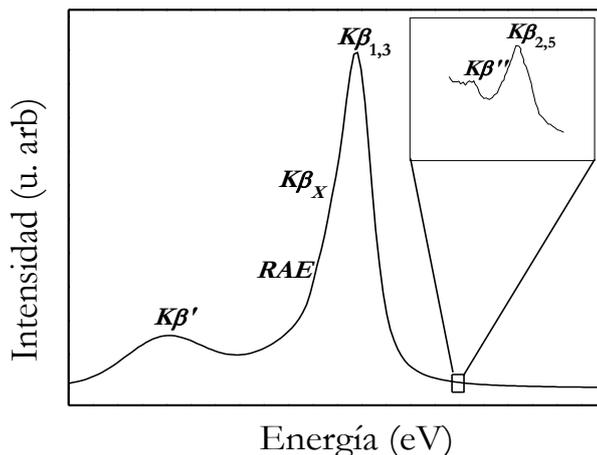


Figura 2.8: Esquema de un espectro de emisión $K\beta$ de alta resolución. Se indican las líneas observadas $K\beta'$, RAE , $K\beta_x$, $K\beta_{1,3}$ y en el recuadro se enmarcan las líneas $K\beta''$ y $K\beta_{2,5}$ en la zona de altas energías y que son de bajísima intensidad.

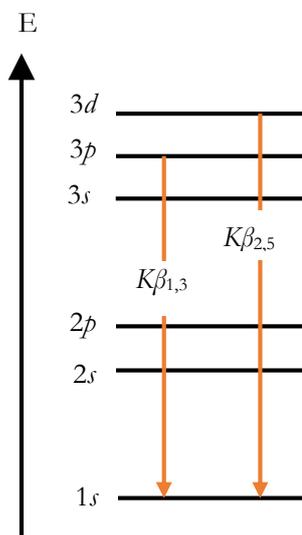


Figura 2.9: Diagrama de las transiciones electrónicas que generan las emisiones $K\beta$.

Los espectros de emisión $K\beta$ de alta resolución fueron medidos en un espectrómetro no convencional con un tubo de rayos X de Co [17]. Estas medidas fueron realizadas en la Facultad de Matemática, Astronomía y Física (FaMAF) de la Universidad Nacional de Córdoba en el instituto IFEG del CONICET. El detector, la muestra y el analizador se ubican definiendo un círculo imaginario de forma tal que el analizador focaliza los haces dispersados por la muestra sobre la ventana del detector (geometría de Rowland). Este espectrómetro no convencional está basado en un cristal analizador esférico, el cual es específico para cada metal de transición a analizar y opera en geometría de retrodifracción en geometría de Rowland 1:1. Por ejemplo, para las muestras en las que se quiere determinar el estado de oxidación del Mn, el cristal analizador es de Si y para las muestras con Co, es de Ge. El diámetro del círculo de Rowland corresponde al radio de curvatura del analizador de (410 ± 2) mm y (430 ± 3) mm para los cristales de Si y Ge, respectivamente.

El espectrómetro tiene una geometría de reflexión simétrica, es decir, la fuente de excitación y el detector se sitúan en una geometría 45°-45°. Todo el espectrómetro (portamuestra, analizador y detector) está encerrado en una cámara evacuada, para evitar la atenuación de los rayos X y la dispersión del aire. El detector está sobre una pieza con dos grados de libertad traslacionales y dos rotacionales que permiten alinear el detector sobre el punto de focalización. El equipo usado se muestra esquemáticamente en la Figura 2.10.

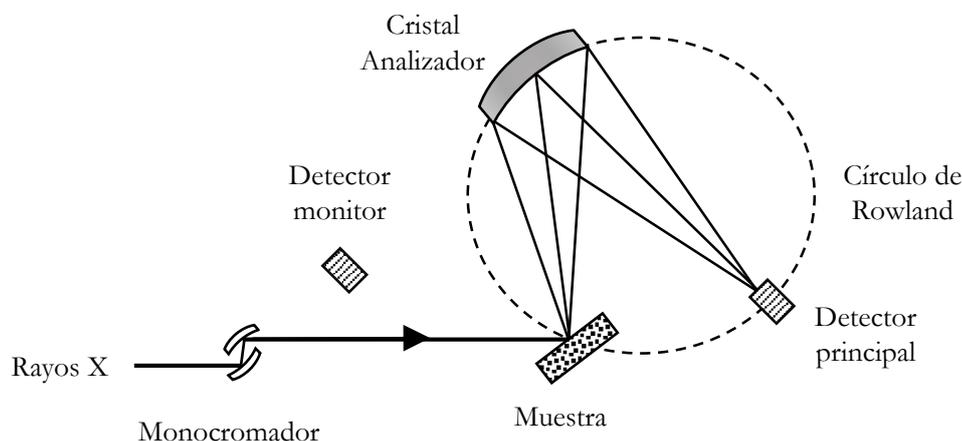


Figura 2.10: Esquema del espectrómetro no convencional. Se puede observar la muestra, el detector principal y el cristal analizador sobre el círculo de Rowland y a la izquierda se observa el monocromador y el detector monitor.

Para poder determinar el estado de oxidación del metal de transición a analizar, se utilizan diferentes muestras de referencia con estados de oxidación conocidos. Una vez obtenidos los datos de medición, los espectros de emisión $K\beta_{1,3}$ y las líneas satélites, para cada compuesto medido (es decir, la muestra con estado de oxidación incógnita para el metal de transición y las muestras de referencia o patrones) son normalizados a la intensidad incidente y a un valor constante para el máximo de la línea $K\beta_{1,3}$ y luego estos datos se ajustan con funciones específicas que representan las diferentes contribuciones espectrales.

En este trabajo se mostrarán las mediciones de los espectros de emisión $K\beta$ para las muestras $Ba_{1+x}La_{1-x}MnSbO_6$ (Capítulo 3) y La_2MnZrO_6 (Capítulo 5) con el objetivo de hallar el estado de oxidación del Mn y para $CaLaBSbO_6$ (Capítulo 4) con el fin de encontrar el estado de oxidación de B siendo éste Mn y Co.

2.2.3 Caracterización magnética

Las medidas magnéticas pueden realizarse con diferentes equipos, tales como el VSM (de las siglas en inglés de *Vibrating Sample Magnetometer*) y el SQUID (de las siglas en inglés de *Superconducting Quantum Interference Device*), también conocidos como magnetómetros. De estos dos, el SQUID es el equipo más sensible para medir pequeños cambios de magnetización de la muestra con los campos magnéticos aplicados y por lo tanto es el que genera datos con mejor

precisión. El funcionamiento de este dispositivo se basa en el efecto túnel de los electrones de un superconductor a través de una separación aislante muy estrecha, llamada unión de Josephson, entre dos superconductores [18]. El SQUID usa el cambio en la corriente generada, para detectar campos magnéticos pequeños. Un esquema del dispositivo en su forma habitual se muestra en la Figura 2.11.

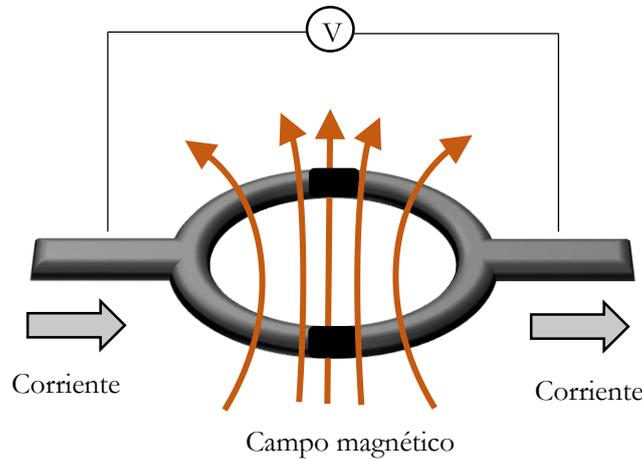


Figura 2.11: Esquema del sensor de flujo del SQUID. Los dos semicírculos grises forman un anillo que corresponde al superconductor y los recuadros negros dentro de él son las uniones de Josephson. Se hace circular una corriente desde un semicírculo al otro a través de estas uniones y se mide la diferencia de potencial entre los extremos del sistema. Las uniones de Josephson reaccionan a cambios en el flujo magnético y generan variaciones de potencial entre los semicírculos de los superconductores. El cambio de potencial es amplificado y medido, obteniéndose el valor del flujo magnético en la espira superconductora.

Para realizar medidas en un SQUID, la muestra a estudiar se pone en un portamuestras en el cual las temperaturas pueden ajustarse y modificarse mediante un sistema de ciclo cerrado de helio, que es adecuado además para el funcionamiento de las bobinas superconductoras.

Las mediciones que se muestran en esta tesis se realizaron a través de diversas colaboraciones, usando los siguientes equipos: un SQUID MPMS XL 7 T perteneciente a la Red Nacional de Magnetismo y Materiales Magnéticos ubicado en la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad de Buenos Aires; un SQUID MPMS-5S del Instituto de Ciencias de Materiales de Madrid (ICMM) y un SQUID MPMS3 del Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología de Avanzada (CICATA) del Instituto Politécnico Nacional (IPN) en México.

Las medidas presentadas en este trabajo, fueron realizadas mediante magnetización dc , usando muestras en forma de polvo. Se hicieron medidas de la evolución térmica de la magnetización en condiciones ZFC y FC . En el primer ciclo de medida, la muestra se enfría hasta $T \approx 2$ K sin la aplicación del campo magnético y posteriormente se mide la magnetización ZFC bajo un campo magnético aplicado durante el calentamiento. Posteriormente la muestra se enfría aplicando el mismo campo magnético, lo cual permite medir la magnetización FC . Los resultados obtenidos son fuertemente dependientes de la historia magnética de las muestras.

Los intervalos de temperatura varían dependiendo de la medida, pero en general se realizan entre 2 K y 300 K. Además, se realizaron medidas de la magnetización en función del campo magnético para diferentes temperaturas.

Es importante saber que, al conocer la masa usada en el experimento y su peso fórmula, los datos obtenidos pueden convertirse a susceptibilidad molar o másica, lo cual es indispensable para poder interpretar con más detalle las características magnéticas de la muestra.

2.2.4 Microscopía electrónica de barrido

Muchas veces, para tener un análisis composicional de la muestra de estudio, se utiliza un detector EDS, del inglés *Energy Dispersive Spectrometer*, el cual suele estar acoplado a un microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés).

Una fuente emite electrones, los cuales son acelerados con una diferencia de potencial y focalizados sobre la muestra a analizar. La alta energía de estos electrones genera la eyección de los electrones más internos de los iones que componen la muestra. Esos niveles son ocupados por los electrones de niveles superiores, y en este proceso, como ya se ha mencionado, se emiten rayos X de energía característica de cada ion, por lo que su detección permite identificar y cuantificar los componentes de la muestra. Además de los rayos X característicos, se obtienen electrones secundarios y retrodifundidos. Los electrones secundarios, debido a que salen perpendiculares a la superficie analizada, permiten obtener imágenes topográficas. Por otra parte, los electrones retrodifundidos permiten obtener imágenes de contraste por número atómico medio.

Las muestras a analizar se montan en un *stub* de aluminio, pegando la muestra en polvo con cinta doble faz de carbono, que es conductora. Si las muestras a analizar no son conductoras, se les hace un recubrimiento conductor de entre 5 nm y 20 nm de Cr, Au, Au/Pd o C.

Se utilizó el microscopio FE-SEM, del inglés *Field Emission- Scanning Electron Microscope*, Sigma de alta resolución perteneciente al LAMARX, laboratorio dependiente del CONICET. Este equipo cuenta con detectores de electrones secundarios y retrodifundidos, entre otros.

La perovskita propuesta en el Capítulo 5, $\text{La}_2\text{MnB}'\text{O}_6$, fue medida con esta técnica. Se llevó a cabo un análisis en distintas zonas de la muestra, para obtener resultados más representativos y con una mejor estadística.

Bibliografía

- [1] J. Gopalakrishnan, Chimie Douce Approaches to the Synthesis of Metastable Oxide Materials, *Chem. Mater.*, 7 (1995) 1265-1275.
- [2] R. E. Schaak, T. E. Mallouk, Perovskites by Design: A Toolbox of Solid-State Reactions, *Chem. Mater.*, 14 (2002) 1455-1471.
- [3] U. Schubert, N. Hüsing, *Synthesis of Inorganic Materials*, John Wiley & Sons, 2000.
- [4] D. L. Segal, Sol-Gel processing: routes to oxide ceramics using colloidal dispersions of hydrous oxides and alkoxide intermediates, *J. Non-Cryst. Solids*, (1984) 63-183.
- [5] A. R. West, *Solid state chemistry and its applications*, John Wiley & Sons, 1998.
- [6] L. Reinaudi, R. E. Carbonio, *Determinación de estructuras cristalinas a partir de datos de Difracción de Polvos y el Método de Rietveld*, Sociedad Mexicana de Cristalografía, 2004.
- [7] J. Rodríguez-Carvajal, Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction, *Phys. B Condens. Matter*, 192 (1993) 55-69.
- [8] E. Prince, *International Tables for Crystallography Volume C Mathematical, physical and chemical tables*, in, The International Union of Crystallography and Kluwer Academic Publishers, 2004.
- [9] F. Fernandez-Alonso, D. L. Price, *Neutron Scattering - Fundamentals*, Academic Press, 2013.
- [10] J. Dawidowski, J. R. Granada, J. R. Santisteban, F. Cantargi, L. A. Rodríguez, *Appendix: Neutron Scattering Lengths and Cross Sections*, in: F. Fernández-Alonso, D.L. Price (Eds.), *Neutron Scattering - Fundamentals*, Academic Press, 2013.
- [11] H. M. Rietveld, Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement, *Acta Crystallogr.*, 22 (1967) 151-152.
- [12] H. M. Rietveld, A Profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *J. Appl. Crystallogr.*, 2 (1969) 65-71.
- [13] R. A. Young, *The Rietveld method*, Oxford: International Union of Crystallography/Oxford University Press, 1993.
- [14] V. Esteve, *El método de Rietveld*, Universitat Jaume I, 2006.
- [15] *Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)*, in, National Institute of Standards and Technology (NIST), 2016-1.
- [16] K. Tsutsumi, H. Nakamori, K. Ichikawa, X-ray Mn K β emission spectra of Manganese oxides and manganates, *Phys. Rev. B*, 13 (1976) 929-933.
- [17] G. Tirao, G. Stutz, C. Cusatis, An inelastic X-ray scattering spectrometer at LNLS, *J. Synchrotron Rad.*, 11 (2004) 335-342.
- [18] B. D. Josephson, Possible new effects in superconductive tunneling, *Phys. Lett.*, 1 (1962) 251-253.

Parte II

Resultados

Capítulo 3

Serie Ba_{1+x}La_{1-x}MnSbO₆ con 0,1 ≤ x ≤ 0,7

3.1 Introducción

Las perovskitas dobles del tipo AA'BB'O₆ con A = Ca, Sr y Ba; A' = Ln; B = catión magnético perteneciente a los metales de transición *3d* y B' = cationes de la 4^{ta} y 5^{ta} serie de los metales de transición o metales diamagnéticos del bloque *p* como Sb⁵⁺ [1-3], y otras con dopaje de los cationes A y/o A', han sido estudiadas por diferentes autores [4-9]. La mayoría de estas perovskitas dobles son altamente ordenadas y poseen interacciones predominantemente AFM y/o frustraciones magnéticas como consecuencia de las diferentes competencias entre las interacciones magnéticas presentes.

En un trabajo previo (realizado en el grupo de investigación de Nuevos Materiales) del cual se deriva la serie que se presenta en este capítulo, fue sintetizada la perovskita doble sin dopaje BaLaMnSbO₆ (con 100% de Mn²⁺), y se estudiaron sus propiedades estructurales y magnéticas [10]. Dicha perovskita pertenece al grupo espacial monoclinico *I2/m* y presenta una transición AFM a $T_N \approx 14$ K. Además, se encontró que esta perovskita muestra signos de superparamagnetismo (SPM) entre 40 K y 160 K ($T_C \approx 160$ K). Se estableció también el estado de oxidación del Mn en este compuesto por medio de la técnica de espectroscopía de emisión de rayos X (XES) y no hubo evidencia de la presencia de Mn³⁺. Para este mismo material, otro grupo de investigación realizó un estudio de las propiedades eléctricas [11].

En este capítulo se describirá la síntesis requerida para la obtención de la serie propuesta Ba_{1+x}La_{1-x}MnSbO₆ con 0,1 ≤ x ≤ 0,7 además de su caracterización estructural y magnética, en donde solamente el Mnⁿ⁺ (siendo n un valor entre 2 y 3) aportaría al magnetismo de la muestra, ya que el Sb⁵⁺ es diamagnético. Esta serie fue propuesta con el fin de lograr compuestos con estructura de tipo perovskita en donde los estados de oxidación del catión magnético correspondiesen a estados de oxidación mixtos Mn²⁺/Mn³⁺, debido al dopaje con Ba²⁺, los cuales pueden afectar las propiedades magnéticas.

Con el objetivo de tener una aproximación sobre la posibilidad de síntesis de estas nuevas perovskitas, se calcularon los factores de tolerancia. En la Tabla 3.1 se muestran los valores de los factores de tolerancia, τ_3 , para cada composición. Estos factores de tolerancia fueron calculados a partir de la ecuación 3.1 (modificación de la ecuación 1.3 teniendo en cuenta el dopaje), reemplazando los valores de los radios iónicos de A, A', B, B' y O²⁻ ($r_{Ba^{2+}} = 1,75$ Å; $r_{La^{3+}} = 1,5$ Å; $r_{Mn^{2+}}(HS) = 0,97$ Å; $r_{Mn^{3+}}(HS) = 0,785$ Å; $r_{Sb^{5+}} = 0,74$ Å; y $r_{O^{2-}} = 1,26$ Å) [12]:

$$\tau_3 = \frac{\frac{(1-x)r_{A'} + (1+x)r_A}{2} + r_{O^{2-}}}{\sqrt{2} \left(\frac{(r_B + r_{B'})}{2} + r_{O^{2-}} \right)} \quad (3.1)$$

x	τ_3
0,1	0,97
0,2	0,98
0,3	0,99
0,4	1,00
0,5	1,01
0,6	1,02
0,7	1,03

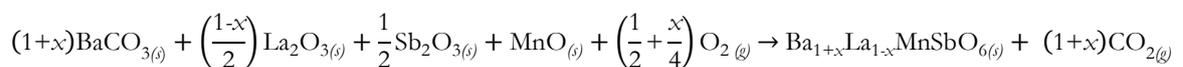
Tabla 3.1: Factores de tolerancia para las variaciones en la composición, x , de la serie.

Como los valores de los factores de tolerancia calculados son cercanos a 1, esto da un buen indicio de la formación y estabilidad de la serie propuesta de perovskitas dobles. De los valores mostrados en la Tabla 3.1 se observa un leve aumento a medida que aumentan los valores de x , lo cual se debe al reemplazo del La^{3+} por el catión Ba^{2+} , considerablemente más grande.

3.2 Síntesis

Las muestras policristalinas de la serie $Ba_{1+x}La_{1-x}MnSbO_6$ con $0,1 \leq x \leq 0,7$, fueron preparadas a través del método cerámico tradicional partiendo de las cantidades estequiométricas de los siguientes reactivos en grado analítico: $BaCO_3$, La_2O_3 , MnO y Sb_2O_3 . Antes de realizar la síntesis, el La_2O_3 (altamente higroscópico) fue secado a una temperatura de $900^\circ C$ en aire durante 16 h.

Los reactivos usados fueron mezclados en un mortero de ágata con pequeñas cantidades de alcohol por aproximadamente 15 min hasta obtener un polvo homogéneo. La mezcla resultante para cada perovskita fue puesta en una matriz de 13 mm de diámetro de marca Perkin Elmer la cual fue llevada a una prensa hidráulica para obtener el material en forma de pastilla, y así posteriormente depositarla en un bote de alúmina para su debido tratamiento térmico. La reacción química global se puede escribir de la siguiente manera, en donde x corresponde a la variación de la composición:



Las pastillas formadas recibieron diversos tratamientos térmicos en aire (atmósfera oxidante) ya que se requiere que el Sb^{3+} se oxide a Sb^{5+} y se estabilice, debido a que esto facilita la oxidación del Mn de Mn^{2+} a Mn^{3+} . Todo esto fue posible gracias al oxígeno presente en la atmósfera empleada.

Como se mencionó, se realizaron diferentes tratamientos térmicos con diversas rampas de temperaturas similares a las realizadas para formar el compuesto sin dopaje $BaLaMnSbO_6$ [10]. Los tratamientos térmicos con sus diversas rampas son mostrados en la Figura 3.1.

Como se observa en la Figura 3.1, la primera rampa de temperatura es baja ($780^\circ C$), debido a que se trata de evitar que los posibles precursores formados (cuyos puntos de fusión

son mucho mayores que los de los reactivos iniciales) se fundan. Las flechas en la Figura 3.1 indican las tasas de calentamiento y enfriamiento para cada etapa del tratamiento térmico.

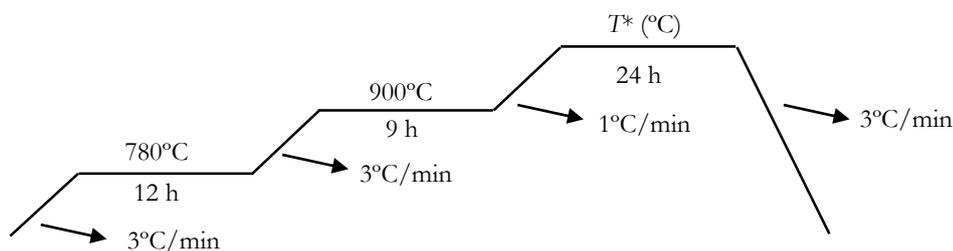


Figura 3.1: Esquema de los tratamientos térmicos requeridos para la obtención de las muestras.

Los puntos de fusión de los reactivos empleados en la síntesis se muestran en la Tabla 3.2. Se observa que el punto de fusión del Sb_2O_3 es más bajo que el valor de temperatura de la primera rampa del tratamiento térmico de la Figura 3.1 ($780^\circ C$) y esto es debido a que en esa primera etapa, hay precursores que contienen Sb. Esta temperatura fue optimizada después de diversos tratamientos térmicos.

<i>Reactivo</i>	<i>Punto de fusión ($^\circ C$)</i>
La_2O_3	2317
$BaCO_3$	811
Sb_2O_3	656
MnO	1945

Tabla 3.2: Puntos de fusión para los reactivos utilizados.

La T^* en la Figura 3.1 corresponde a la temperatura más alta de todo el programa de calentamiento, en la que se logra una buena difusión de los cationes en la muestra y la obtención de una fase altamente pura y estable. El valor de esta T^* fue aumentado en un posterior tratamiento térmico, en algunas de las muestras, para lograr la reacción completa. Los valores de esta temperatura varían dependiendo de cada valor de x y se muestran en la Tabla 3.3 los valores finales para la T^* en la cual se obtuvo la composición deseada.

x	$T^*(^\circ C)$
0,1	1350
0,2	1315
0,3	1325
0,4	1325
0,5	1400
0,6	1430
0,7	1440

Tabla 3.3: T^* final correspondiente a la rampa de mayor temperatura para las distintas composiciones de la serie.

En un principio se propuso el dopaje hasta un 100% de Ba^{2+} pero sólo se logró obtener hasta $x \leq 0,7$ debido a que, a mayores valores de x , se obtenía además de la fase deseada, otra fase que se estabilizaba a altas temperaturas y evitaba la formación de la perovskita pura propuesta. Esto también se ve reflejado en el incremento de los valores del factor de tolerancia que fueron obtenidos para los valores de x más altos, mostrando la inestabilidad de la fase tipo perovskita.

3.3 Identificación de las fases

Las muestras obtenidas se describen macroscópicamente como polvos policristalinos de color gris oscuro, los cuales presentan homogeneidades con respecto al tamaño y forma de los granos.

La identificación de la fase obtenida para cada muestra se llevó a cabo inicialmente mediante DRXP de laboratorio a temperatura ambiente, usando un difractómetro PANanalytical X'Pert Pro (40 kV, 40 mA) (radiación $Cu K\alpha$) en geometría de Bragg-Brentano.

Todos los difractogramas medidos se muestran en la Figura 3.2, observándose para todas las muestras una alta pureza (100% de la fase deseada) y un alto grado de cristalinidad debido a que los picos están bien definidos en todo el intervalo de medición.

Los difractogramas de las muestras obtenidas tienen mucha similitud entre sí, observándose que no hay fases extras como impurezas o reactivos sin reaccionar completamente. Para remarcar, se observa la formación de una fase con estructura tipo perovskita en cada una de las composiciones y, además, la aparición de un pico entre 18° y 20° en 2θ el cual corresponde al pico de superestructura dando indicios del alto grado de orden catiónico de las perovskitas.

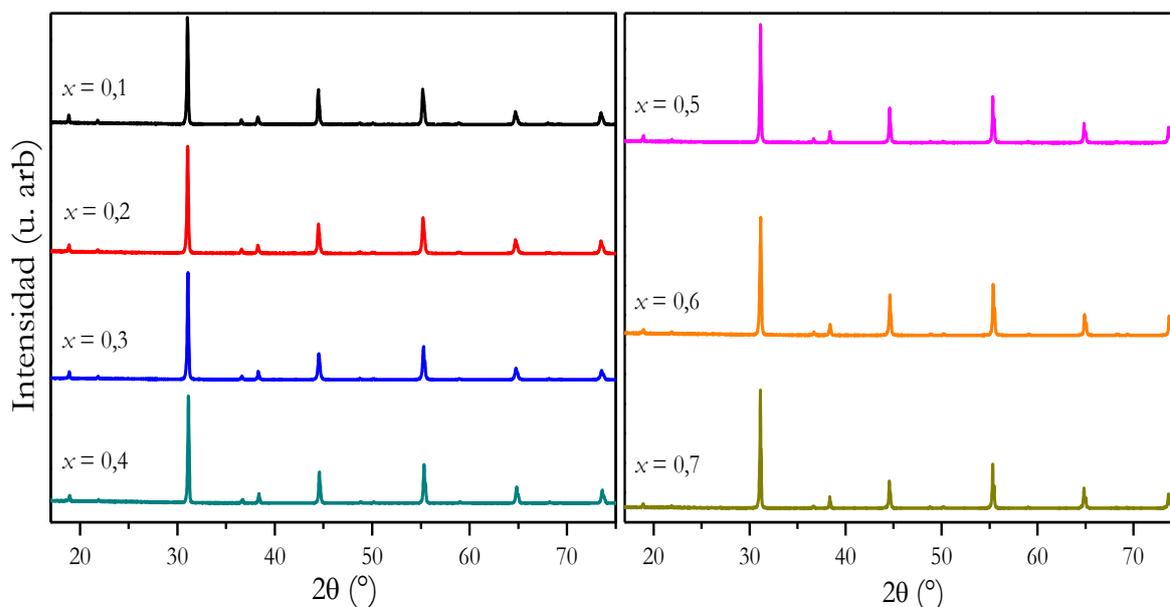


Figura 3.2: Difractogramas de rayos X a 300 K de la serie de perovskitas dobles $Ba_{1+x}La_{1-x}MnSbO_6$ con $0,1 \leq x \leq 0,7$ después de los tratamientos térmicos finales.

En la Figura 3.3 se puede observar un acercamiento de la zona en la que se encuentra el pico de superestructura para cada muestra, el cual corresponde al primer pico que aparece en la zona de bajos ángulos para todos los difractogramas medidos. Se observa una ligera tendencia a la reducción de la intensidad de este pico a medida que aumentan los valores de x , lo que se debe a la disminución del ordenamiento catiónico. Esto se explicará con detalle más adelante.

A partir de la Figura 3.2, se puede concluir que se obtuvieron con éxito las perovskitas dobles planteadas. Esto es confirmado a través del refinamiento Rietveld que se mostrará en la siguiente sección.

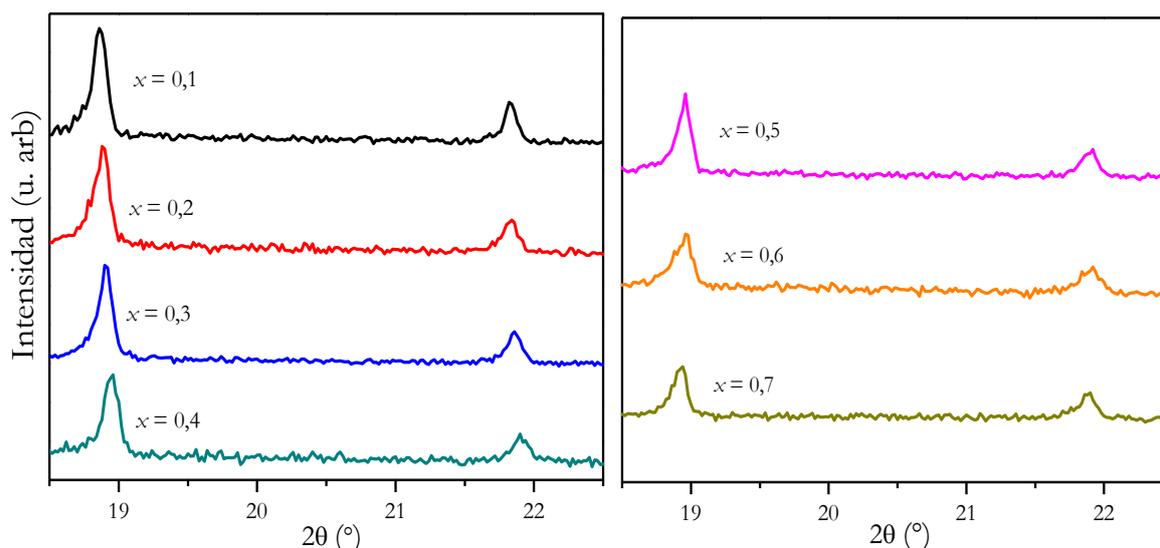


Figura 3.3: Acercamiento de los difractogramas de rayos X a 300 K de $Ba_{1+x}La_{1-x}MnSbO_6$ con $0,1 \leq x \leq 0,7$ a bajos ángulos. Las medidas fueron normalizadas al pico más intenso con fines comparativos.

3.4 Caracterización estructural

Por cuestiones de factibilidad, en un principio se realiza la caracterización estructural a través de medidas de DRXP de laboratorio. Una vez obtenido el difractograma de rayos X de polvos, se utilizaron diferentes modelos isoestructurales, los cuales han sido informados en la base de datos cristalográfica *ICSD* [13].

Para realizar la caracterización estructural de la serie de compuestos propuestos en este capítulo se realizaron los refinamientos de las estructuras cristalinas a través del método Rietveld [14] usando el programa *FullProf Suite* [15].

Para realizar estos refinamientos, se usó como modelo de partida el modelo isoestructural de la perovskita sin dopaje previamente reportada, $BaLaMnSbO_6$ [10] debido a que química y cristalográficamente es similar a las muestras sintetizadas en este trabajo. Además, el difractograma reportado para $BaLaMnSbO_6$, muestra grandes similitudes con respecto a los difractogramas medidos de la serie correspondiente a este capítulo.

La forma de los picos se ajustó teniendo en cuenta una función pseudo-Voigt. Las estructuras cristalinas en cada muestra fueron refinadas inicialmente con el grupo espacial $I2/m$,

el cual corresponde a la perovskita $BaLaMnSbO_6$ [10]. En este modelo, los iones Ba^{2+} , La^{3+} y $O^{2-}(1)$, fueron posicionados en el sitio de Wyckoff $4i$ ($x, 0, z$), los cationes Mn^{n+} y Sb^{5+} en los sitios $2a$ ($0, 0, 0$) y $2d$ ($0, 0, 1/2$) inicialmente en iguales proporciones para cada catión B y B' en estos sitios cristalográficos (se inicia siempre el refinamiento partiendo de un panorama de desorden catiónico total) y $O^{2-}(2)$ en el sitio general $8j$ (x, y, z). En la Figura 3.4 se muestran los refinamientos realizados con este modelo estructural inicial.

Al observarse los difractogramas refinados de la Figura 3.4 y los factores de acuerdo (χ^2 y R_{Bragg}), se evidencia que los refinamientos son buenos pero al realizarse una inspección más detallada de los difractogramas a altos valores de 2θ , como se observa en la Figura 3.5, se evidencia que la forma de los picos va cambiando a medida que aumenta el valor de x , lo que hace que en los difractogramas refinados de la Figura 3.4, la forma de estos picos a alto ángulo no se reproduzca totalmente al refinar con este modelo (ver recuadros en Figura 3.4 para los extremos de la serie).

Por otro lado, además de realizarse medidas de DRXP, también se hicieron medidas de DNP para complementar la caracterización estructural de la serie de perovskitas.

Como se mencionó antes, la técnica de DNP es esencial cuando se tienen muestras con dos o más iones con similares factores de dispersión de rayos X, debido a su proximidad en la tabla periódica, pero que poseen diferencias en sus longitudes de dispersión de neutrones. Los datos que se obtienen a través de DNP, que además tienen una alta estadística, permiten refinar las ocupaciones y determinar el desorden antisitio con una mayor precisión.

Otro aspecto importante es que las longitudes de dispersión de neutrones no disminuyen a medida que aumenta el ángulo como sí sucede con los de rayos X, de manera que el uso de datos de DNP permite tener mejor información a altos ángulos.

Para las muestras presentadas en este capítulo, las longitudes de dispersión son 5,07 fm para el Ba; 8,24 fm para el La; -3,73 fm para el Mn y 5,57 fm para el Sb [16]. Como se observa, hay suficiente contraste entre los elementos contenidos en las muestras, por lo que se pueden refinar muy bien los parámetros estructurales, además del perfil de los picos.

Los difractogramas de neutrones de polvos fueron obtenidos a 300 K y 4 K en el difractor de alta resolución D2B ($\lambda = 1,594 \text{ \AA}$) del Instituto Laue-Langevin en Francia. El rango angular de las mediciones fue de 0° a $159,95^\circ$ con un paso de $0,05^\circ$. Para el caso de los refinamientos con los datos de DNP se utilizó una función Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt para ajustar el perfil de los picos.

Cuando todos los difractogramas, tanto los medidos con rayos X como los medidos con neutrones, fueron refinados en un principio con el modelo monoclinico de la perovskita sin dopaje, los parámetros de red a y b tenían valores muy similares entre sí y el ángulo β tendía a 90° . Esto sucedía a medida que se incrementaba el valor de x .

Debido a esto, se exploraron distintos grupos espaciales de mayor simetría que el $I 2/m$ como por ejemplo, el grupo espacial tetragonal $I 4/m$, (que es el mismo grupo espacial usado para refinar la perovskita doble $BaLaCoSbO_6$ [10]) y se obtuvieron también buenos ajustes.

Por tal motivo, tanto los datos de DRXP como de DNP a 300 K fueron refinados con ambos grupos espaciales para todas las muestras con el objetivo de determinar con exactitud, cuál grupo espacial ajustaba mejor estos datos. Los mejores resultados conseguidos a través del refinamiento Rietveld se obtuvieron con el grupo espacial $I 2/m$ para las muestras con $x \leq 0,2$ y con el grupo espacial $I 4/m$ para las muestras con $0,3 \leq x \leq 0,7$.

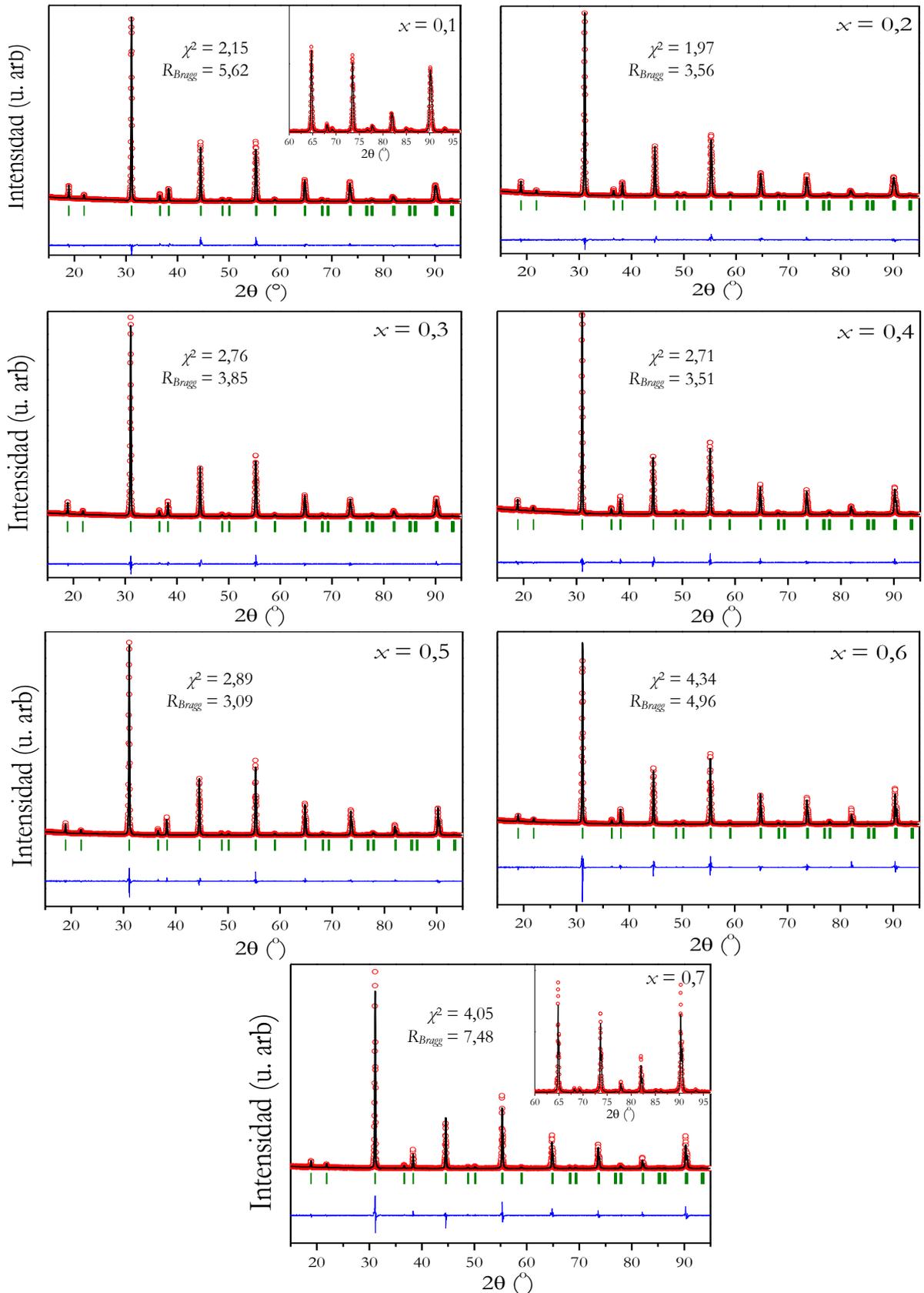


Figura 3.4: Refinamiento por análisis Rietveld de los datos experimentales de DRXP a 300 K de la serie $\text{Ba}_{1+x}\text{La}_{1-x}\text{MnSbO}_6$ con $0,1 \leq x \leq 0,7$ con el grupo espacial $I 2/m$. Se muestra el difractograma experimental (círculos rojos); el difractograma calculado (línea negra) y la diferencia entre ambos difractogramas (línea azul). Las barras verdes verticales corresponden a las reflexiones de Bragg. Los recuadros exponen los refinamientos a ángulos altos para $x = 0,1$ y $0,7$.

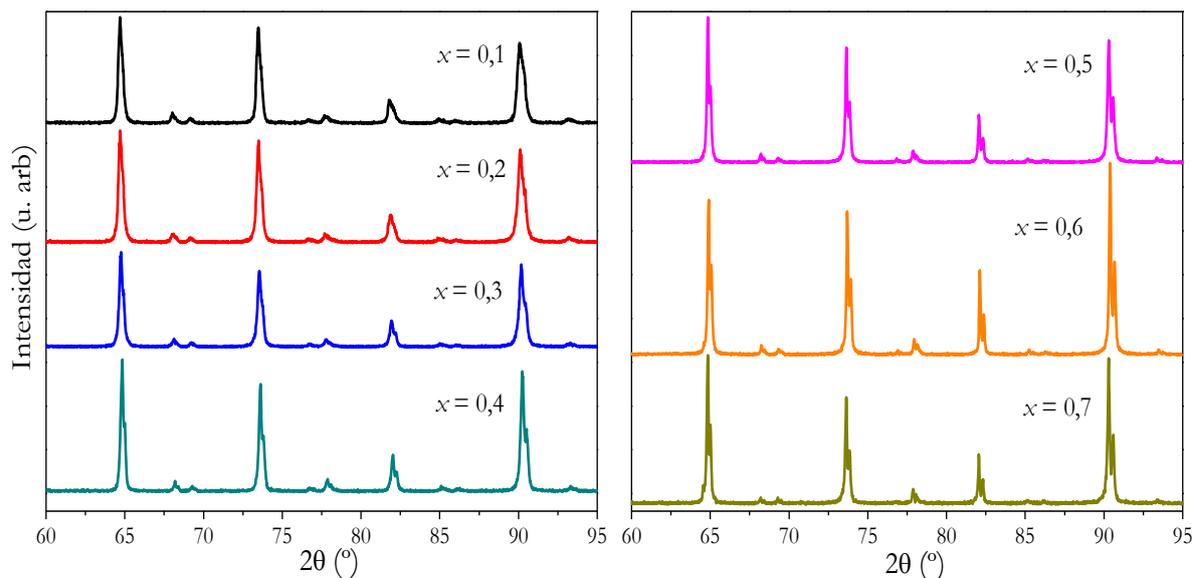


Figura 3.5: Acercamiento a altos ángulos de medición de los difractogramas de rayos X a 300 K de $\text{Ba}_{1+x}\text{La}_{1-x}\text{MnSbO}_6$ con $0,1 \leq x \leq 0,7$.

En la Figura 3.6 se muestran los difractogramas refinados con los datos de DNP, con su respectivo grupo espacial para cada muestra, y en la Tabla 3.4 se muestran los parámetros de red a , b , c y β , y el volumen de la celda unidad como función de x a 300 K, determinados a partir de los mismos. En esta misma tabla se pueden ver los diferentes factores de acuerdo, los cuales están dentro del rango de lo que se define como un buen refinamiento.

También fueron medidos los difractogramas de neutrones a 4 K para la serie y cuyos parámetros de ajuste son plasmados en la Tabla 3.4. Más adelante se analizarán estos datos a 4 K.

De los refinamientos se puede notar un aspecto importante con respecto del volumen, y es que éste presenta un comportamiento no monótonico, lo que quizás se deba a la presencia de dos fenómenos distintos en el sistema: i) el dopaje con un catión más grande en el sitio A, lo cual tiende a expandir la celda y ii) el incremento en el estado de oxidación del Mn de Mn^{2+} a Mn^{3+} lo cual produce una reducción en el tamaño promedio del radio iónico del Mn, como se ha observado previamente en otras series de perovskitas dopadas como $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoTiO}_6$ en la cual el Co^{2+} se oxida a Co^{3+} y su volumen decrece incluso si se dopa con un catión grande en el sitio A como lo es el Sr^{2+} en ese caso [8, 17].

Estos dos fenómenos están presentes también en la serie $\text{Ba}_{1+x}\text{La}_{1-x}\text{MnSbO}_6$ y dependiendo de cada muestra, un efecto prevalece sobre el otro. Para el caso de $x = 0$ a $0,2$ y de $x = 0,6$ a $0,7$; el volumen aumenta, indicando que para estas muestras el incremento del volumen es debido al tamaño promedio del catión del sitio A; para $x = 0,3$ a $0,5$; el volumen disminuye, lo que señala que la oxidación del Mn^{2+} es el principal mecanismo para el cambio del volumen. La Figura 3.7 muestra estos cambios del volumen con respecto a x , teniendo en cuenta también la muestra sin dopaje.

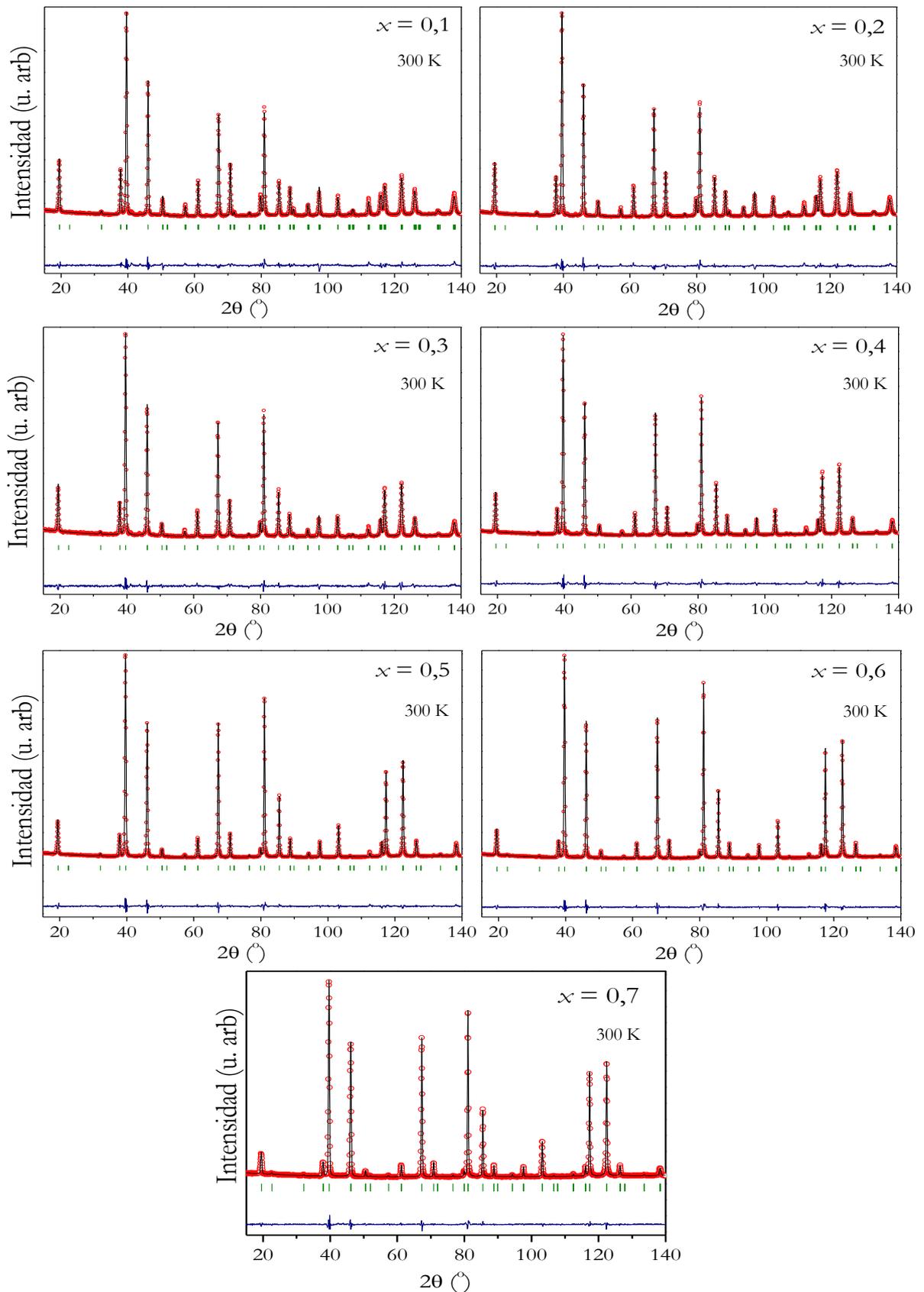


Figura 3.6: Refinamiento por análisis Rietveld de los datos experimentales de DNP a 300 K con $\lambda = 1,594 \text{ \AA}$ para $\text{Ba}_{1+x}\text{La}_{1-x}\text{MnSbO}_6$ con $0,1 \leq x \leq 0,7$ con el grupo espacial $I2/m$ para $x \leq 0,2$ y con el grupo espacial $I4/m$ para $0,3 \leq x \leq 0,7$. Se muestra el difractograma experimental (círculos rojos); el difractograma calculado (línea negra) y la diferencia entre ambos difractogramas (línea azul). Las barras verdes verticales corresponden a las reflexiones de Bragg.

x	$G. E$	T (K)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)	χ^2	R_{wp} (%)	R_p (%)	R_{Bragg} (%)
0,1	$I 2/m$	300	5,7592(2)	5,7625(1)	8,1457(2)	90,175(2)	270,34(1)	5,17	10,20	11,90	4,00
		4	5,7495(1)	5,7530(1)	8,1314(2)	90,200(2)	268,96(1)	3,54	10,60	11,90	3,93
0,2	$I 2/m$	300	5,7639(3)	5,7591(3)	8,1446(2)	90,087(4)	270,36(2)	3,72	9,53	11,20	3,26
		4	5,7537(2)	5,7495(2)	8,1300(2)	90,111(4)	268,95(1)	3,64	9,52	10,50	3,14
0,3	$I 4/m$	300	5,7570(1)	5,7570(1)	8,1461(3)	90	269,99(1)	2,63	9,86	12,70	3,42
		4	5,7460(1)	5,7460(1)	8,1325(2)	90	268,51(1)	3,07	10,60	13,30	3,55
0,4	$I 4/m$	300	5,7545(1)	5,7545(1)	8,1423(3)	90	269,63(1)	3,64	9,19	11,00	3,02
		4	5,7436(1)	5,7436(1)	8,1283(2)	90	268,14(1)	3,86	9,99	11,80	3,47
0,5	$I 4/m$	300	5,7513(1)	5,7513(1)	8,1383(2)	90	269,20(1)	2,97	7,75	9,44	2,01
		4	5,7402(1)	5,7402(1)	8,1230(1)	90	267,65(1)	2,98	8,26	9,86	2,60
0,6	$I 4/m$	300	5,7488(4)	5,7488(4)	8,1242(1)	90	268,50(1)	3,47	8,11	9,55	1,82
		4	5,7375(1)	5,7375(1)	8,1088(1)	90	266,94(1)	2,73	8,83	10,60	2,21
0,7	$I 4/m$	300	5,7530(1)	5,7530(1)	8,1299(1)	90	269,07(1)	3,11	7,80	9,42	2,05
		4	5,7388(1)	5,7388(1)	8,1226(1)	90	267,50(1)	2,24	8,95	10,90	1,84

Tabla 3.4: Parámetros de red y factores de acuerdo obtenidos mediante el refinamiento Rietveld de los datos medidos por DNP a 300 K y a 4 K para la serie de perovskitas $Ba_{1+x}La_{1-x}MnSbO_6$ con $0,1 \leq x \leq 0,7$. El grupo espacial se abrevia como $G. E$.

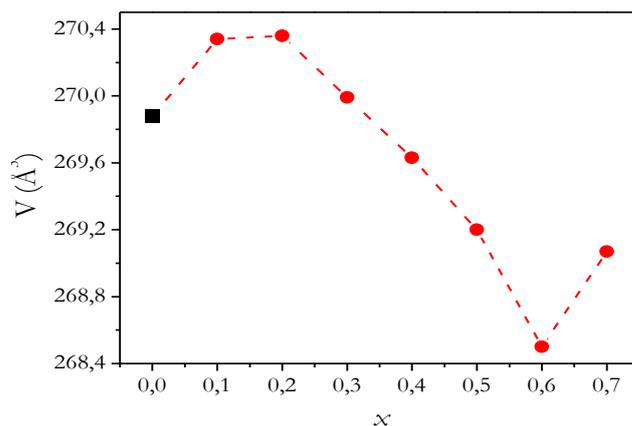


Figura 3.7: Volumen de la celda unidad a 300 K para cada una de las muestras de la serie $Ba_{1+x}La_{1-x}MnSbO_6$ incluyendo la muestra con $x = 0$. La línea punteada roja es una ayuda visual. El valor correspondiente a $x = 0$ (■) fue tomado de [10].

Los parámetros estructurales obtenidos a partir del refinamiento Rietveld de datos obtenidos por DNP a 300 K y a 4 K se muestran en la Tabla 3.5, en donde se observa que hay un bajo desorden antisitio en los sitios octaédricos, el cual incrementa a medida que aumenta x . Esto es debido a que el ordenamiento catiónico es favorecido por la diferencia entre las cargas de los cationes B y B', y estas diferencias entre los cationes Mn y Sb empiezan a ser más pequeñas cuando incrementa la fracción de Mn^{3+} en la serie [18].

De los refinamientos se encontraron pequeñas vacancias de oxígeno para $x \geq 0,3$ menores a un 1% las cuales son informadas en la Tabla 3.5, junto con los sitios de Wyckoff, las posiciones atómicas y los factores de temperatura isotrópicos (B_{iso}).

<i>x</i>	<i>Ion</i>	<i>S. W</i>	<i>T</i> (K)	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B_{iso}</i> (Å ²)	<i>Occ</i>
0,1	Ba/La	4i	300	0,4964(1)	0	0,2511(9)	0,96(5)	1,1(4)/0,9(4)
			4	0,4951(1)			0,58(4)	
	Mn/Sb(1)	2d	300	0	0	0,5	1,66(3)	0,976(5)/0,024(5)
			4				1,55(3)	
	Mn/Sb(2)	2a	300	0	0	0	0,99(1)	0,050(8)/0,950(8)
			4				0,89(1)	
	O(1)	4i	300	-0,0366(9)	0	0,2444(6)	0,56(7)	2,00(1)
			4	-0,0397(8)			0,2442(6)	
	O(2)	8j	300	0,2295(9)	0,2442(1)	0,0308(4)	2,23(9)	4,00(3)
			4	0,2283(8)	0,2462(1)	0,0316(4)	1,91(9)	
0,2	Ba/La	4i	300	0,5045(4)	0	0,2516(4)	0,98(6)	1,2 (4)/0,8(4)
			4	0,5029(3)			0,2517(3)	
	Mn/Sb(1)	2d	300	0	0	0,5	2,13(3)	0,968(4)/0,032(4)
			4				1,99(3)	
	Mn/Sb(2)	2a	300	0	0	0	1,28(1)	0,040(6)/0,960(6)
			4				1,17(2)	
	O(1)	4i	300	-0,0309(3)	0	0,2413(3)	0,50(7)	2,00(1)
			4	-0,0335(2)			0,2411(2)	
	O(2)	8j	300	0,2363(3)	0,2427(4)	0,0273(8)	2,26(9)	4,00(1)
			4	0,2368(2)	0,2430(2)	0,0283(1)	1,96(9)	
0,3	Ba/La	4d	300	0	0,5	0,25	0,77(4)	1,3(2)/0,7(2)
			4				0,41(4)	
	Mn/Sb(1)	2a	300	0	0	0	1,65(2)	0,976(2)/0,024(2)
			4				1,39(2)	
	Mn/Sb(2)	2b	300	0	0	0,5	1,09(2)	0,024(3)/0,976(3)
			4				0,96(1)	
	O(1)	4e	300	0	0	0,2572(2)	3,56(2)	1,95(1)
			4				0,2554(2)	
	O(2)	8b	300	0,2794(1)	0,2377(9)	0	1,18(5)	4,00(1)
			4	0,2810(1)	0,2355(8)		0,90(5)	
0,4	Ba/La	4d	300	0	0,5	0,25	0,74(5)	1,4(2)/0,6(2)
			4				0,38(4)	
	Mn/Sb(1)	2a	300	0	0	0	1,60(2)	0,952(2)/0,048(2)
			4				1,45(2)	
	Mn/Sb(2)	2b	300	0	0	0,5	1,01(1)	0,048(3)/0,952(3)
			4				0,91(1)	
	O(1)	4e	300	0	0	0,2568(2)	2,88(1)	1,98(1)
			4				0,2569(2)	
	O(2)	8b	300	0,2732(1)	0,2417(9)	0	1,20(5)	4,00(2)
			4	0,2746(1)	0,2396(8)		0,94(5)	
0,5	Ba/La	4d	300	0	0,5	0,25	0,66(1)	1,5(2)/0,5(2)
			4				0,37(3)	
	Mn/Sb(1)	2a	300	0	0	0	1,11(1)	0,920(2)/0,080(2)
			4				0,97(1)	
	Mn/Sb(2)	2b	300	0	0	0,5	0,67(8)	0,080(3)/0,920(3)
			4				0,54(7)	

	O(1)	$4e$	300	0	0	0,2568(1)	2,06(1)	1,96(1)
			4			0,2572(1)	1,95(1)	
	O(2)	$8b$	300	0,266(1)	0,2454(9)	0	1,38(7)	4,00(2)
			4	0,2662(8)	0,2440(7)		1,08(6)	
0,6	Ba/La	$4d$	300	0	0,5	0,25	0,62(4)	1,6(2)/0,4(2)
			4				0,34(4)	
	Mn/Sb(1)	$2a$	300	0	0	0	0,73(1)	0,872(3)/0,128(2)
			4				0,63(1)	
	Mn/Sb(2)	$2b$	300	0	0	0,5	0,58(8)	0,120(3)/0,882(3)
			4				0,39(8)	
O(1)	$4e$	300	0	0	0,2544(9)	1,58(3)	1,97(1)	
		4			0,2542(9)	1,40(2)		
O(2)	$8b$	300	0,2616(1)	0,2479(1)	0	1,41(1)	4,00(2)	
		4	0,2610(1)	0,2479(1)		1,06(9)		
0,7	Ba/La	$4d$	300	0	0,5	0,25	0,60(3)	1,7(2)/0,3(2)
			4				0,28(3)	
	Mn/Sb(1)	$2a$	300	0	0	0	1,29(2)	0,840(1)/0,160(1)
			4				0,0000	
	Mn/Sb(2)	$2b$	300	0	0	0,5	0,59(9)	0,152(2)/0,848(2)
			4				0,33(9)	
O(1)	$4e$	300	0	0	0,2540(1)	1,40(3)	1,96(1)	
		4			0,2549(8)	1,09(3)		
O(2)	$8b$	300	0,2606(1)	0,2468(1)	0	1,32(1)	4,00(1)	
		4	0,2587(1)	0,2475(1)		1,02(7)		

Tabla 3.5: Posiciones atómicas, factores térmicos y ocupaciones obtenidos a partir de los datos a 300 K y 4 K de DNP refinados por análisis Rietveld con $\lambda = 1,594 \text{ \AA}$ para $Ba_{1+x}La_{1-x}MnSbO_6$ con el grupo espacial $I 2/m$ para $x \leq 0,2$ y con el grupo espacial $I 4/m$ para $0,3 \leq x \leq 0,7$. La abreviación *Occ* indica la ocupación total de cada sitio cristalográfico en la celda unidad y estos valores se corresponden con la notación estequiométrica para estos compuestos. Los sitios de Wyckoff se abrevian como S. W.

En la Figura 3.8a se observa que la distancia promedio $\langle B'-O \rangle$ es más corta que la distancia promedio $\langle B-O \rangle$ debido a que el catión Sb^{5+} posee el radio iónico más pequeño. Claramente, la distancia promedio $\langle B'-O \rangle$ aumenta ligeramente cuando se incrementan los valores de x , y esto se debe probablemente a la oxidación del Mn^{2+} a Mn^{3+} ya que el Mn^{3+} tiene un radio iónico más cercano al del Sb^{5+} ($r_{Mn^{2+}}^{HS} = 0,97 \text{ \AA}$; $r_{Mn^{3+}}^{HS} = 0,785 \text{ \AA}$ y $r_{Sb^{5+}} = 0,74 \text{ \AA}$) [12] y éste podría acomodarse en el sitio octaédrico que está ocupado principalmente por Sb^{5+} ($r_{Mn^{3+}} \approx 1,06 r_{Sb^{5+}}$).

La serie $Ba_{1+x}La_{1-x}MnSbO_6$ tiene dos sistemas de giro de los octaedros. De acuerdo con la notación de Glazer [19], para las perovskitas dobles con el grupo espacial $I 2/m$, su sistema de giro correspondiente es $a^+a^+c^0$, mientras que para las perovskitas dobles con grupo espacial $I 4/m$, el sistema de giro es $a^0a^0c^+$. El ángulo de giro puede ser estimado como $\delta = \frac{(180-\theta)}{2}$, en donde θ corresponde al ángulo B-O-B' mostrado en la Figura 3.8b para cada muestra, y cuyos valores distan de 180° para $x = 0,1$ y $0,2$, mientras que con la ganancia de simetría, este ángulo va tendiendo al ángulo ideal de 180° . Los ángulos de giro de los octaedros obtenidos a partir del

refinamiento a 300 K se muestran en la Tabla 3.6 para todas las muestras. Se observa que a medida que x aumenta, δ empieza a ser cada vez más pequeño, lo que sugiere y avala la ganancia de simetría del sistema.

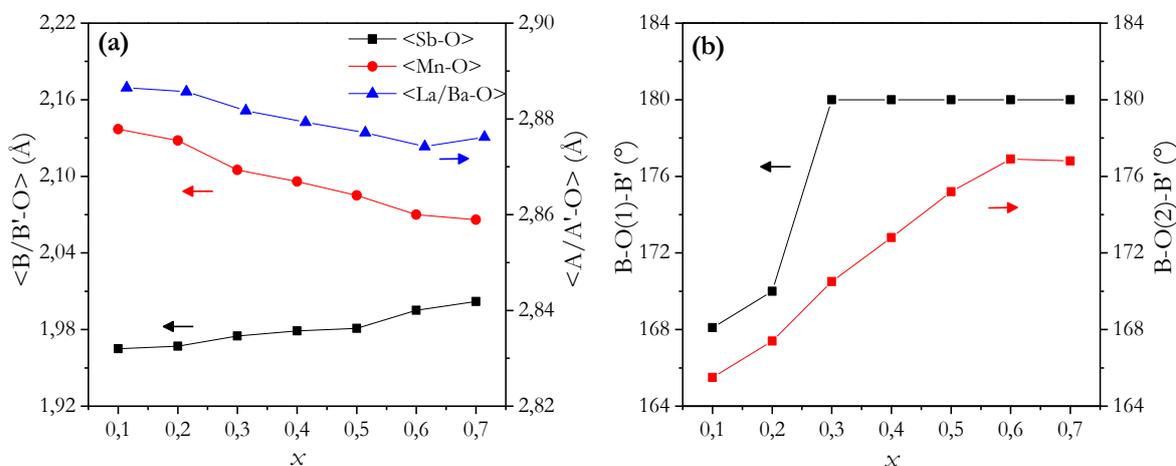


Figura 3.8: a) Distancias de enlace promedio y b) ángulos B-O-B', en función de x para $Ba_{1+x}La_{1-x}MnSbO_6$ obtenidos del refinamiento Rietveld de los datos a 300 K de DNP.

x	δ	δ	δ
0,1	5,95	7,25	0
0,2	5,00	6,30	0
0,3	0	0	4,75
0,4	0	0	3,60
0,5	0	0	2,40
0,6	0	0	1,55
0,7	0	0	1,60

Tabla 3.6: δ (°) para las direcciones pseudocúbicas [1 0 0], [0 1 0] y [0 0 1] para las perovskitas a 300 K.

En la Figura 3.9 se muestran dos proyecciones de la estructura refinada para las muestras con $x = 0,2$ y $0,7$ a 300 K. En la Figura 3.9a se observan los giros fuera de fase en el plano ab , y en la Figura 3.9b, la ausencia de giros en la dirección del eje c . Al aumentar la simetría, cambia su sistema de giro de los octaedros y en la Figura 3.9c-d se observa la ausencia de giros en el plano ab , y los pequeños giros en antifase en la dirección del eje c , respectivamente.

Una vez caracterizada la serie de perovskitas dobles a temperatura ambiente, se realiza la caracterización a 4 K ya que se utiliza la técnica de DNP a bajas temperaturas para obtener información de la estructura magnética del material y así poder analizar y complementar las propiedades magnéticas macroscópicas que más adelante se mostrarán.

Es importante la obtención de la estructura magnética debido a que permite entender cómo están ubicados espacialmente los vectores de los momentos magnéticos y esto a su vez proporciona información acerca del tipo de interacciones magnéticas presentes en el sistema.

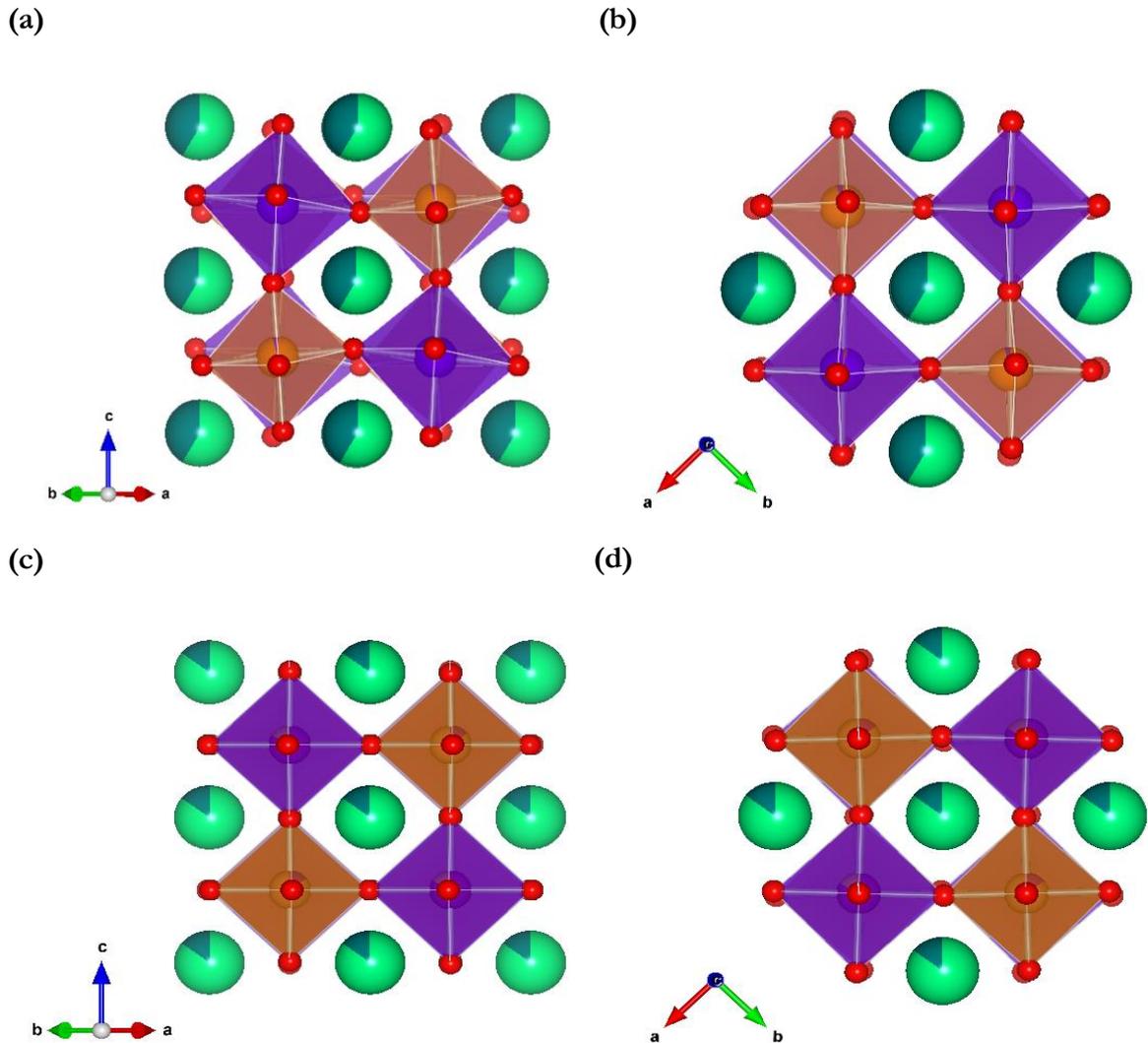


Figura 3.9: Proyecciones a 300 K para la perovskita con grupo espacial $I2/m$ con **a)** giros fuera de fase y **b)** eje sin giros de la red de octaedros; para la perovskita con grupo espacial $I4/m$ con **c)** eje sin giros y **d)** giros fuera de fase. Esferas verdes: $\text{Ba}^{2+}/\text{La}^{3+}$, rojas: O^{2-} ; octaedros violetas y anaranjados: BO_6 y $\text{B}'\text{O}_6$, respectivamente. Figura realizada utilizando el programa VESTA 3 [20].

La Figura 3.10a-c muestra la región a bajos ángulos de los difractogramas de neutrones a 4 K de las muestras con $x = 0,2; 0,4$ y $0,7$ con el objetivo de observar la evolución de los picos correspondientes al ordenamiento magnético de largo alcance, los cuales aparecen en un intervalo de $0,1 \leq x \leq 0,5$, y tienen una intensidad casi nula para $x \geq 0,6$. Es evidente que este ordenamiento magnético de largo alcance empieza a desvanecerse con el incremento de x . Se realizaron los respectivos refinamientos por análisis Rietveld de los datos a 4 K teniendo en cuenta la estructura magnética y cristalina para cada muestra. La estructura magnética fue refinada usando una celda unidad AFM con un vector de propagación $\mathbf{k} = 0$, que indica que la celda unidad magnética coincide con la cristalográfica, considerando solamente a los iones $\text{Mn}^{2+/3+}$ como magnéticos. En la Figura 3.11 se muestran los refinamientos respectivos.

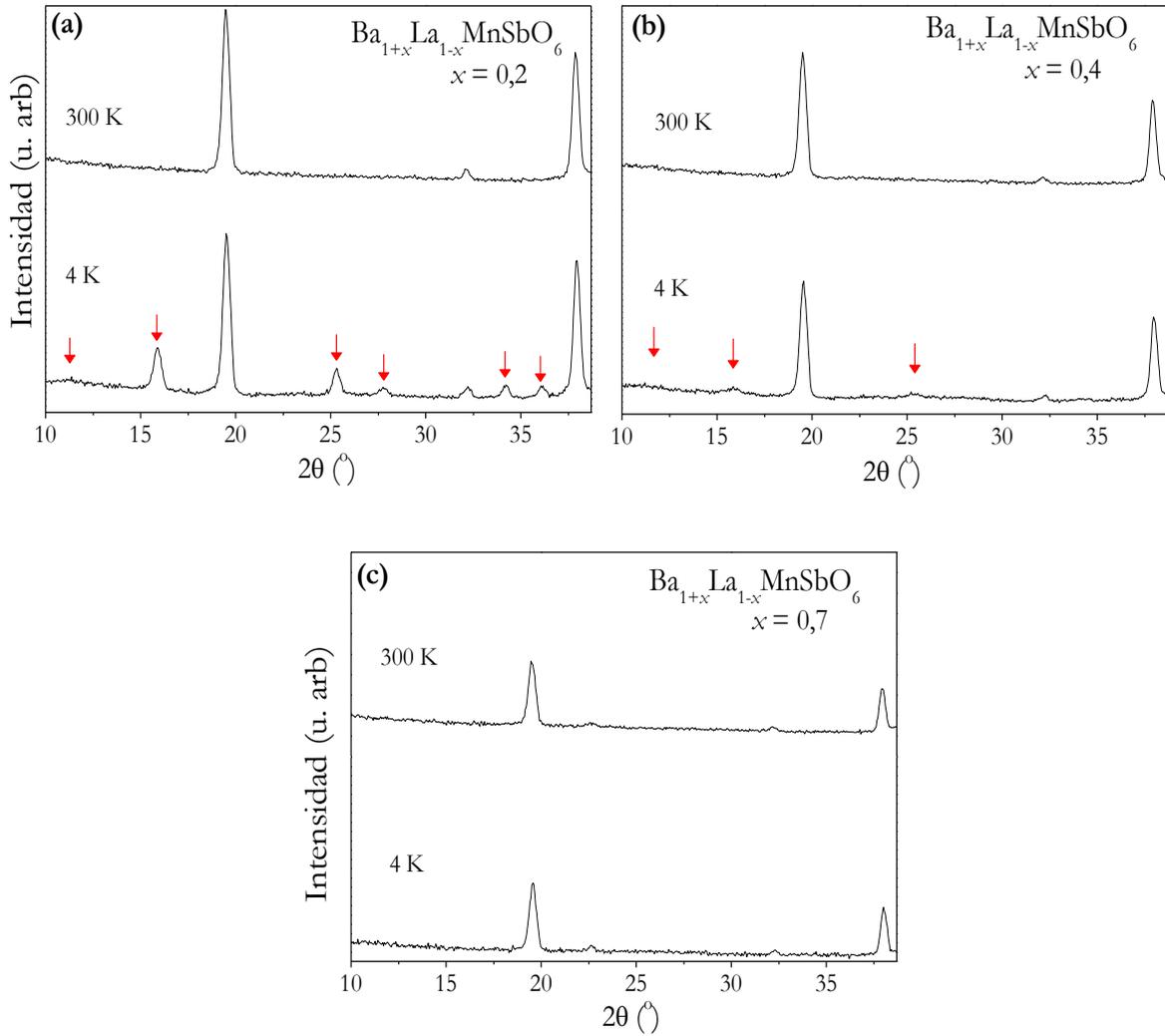


Figura 3.10: Comparación de los datos de DNP a 4 K y 300 K con $\lambda = 1,594 \text{ \AA}$ en el instrumento D2B para **a)** $x = 0,2$; **b)** $x = 0,4$ y **c)** $x = 0,7$. Flechas rojas: picos correspondientes al ordenamiento de largo alcance magnético.

Para los datos de DNP refinados a 4 K, se obtuvieron los parámetros de red, los parámetros estructurales y las distancias y ángulos de enlace, mostrados en las Tablas 3.4 y 3.5 y Figura 3.12, respectivamente.

Todos los valores obtenidos muestran una tendencia similar a los medidos a 300 K. Es muy común la disminución de los parámetros de red y del volumen de la celda unidad con la temperatura y esta disminución se observa para todas las muestras (Tabla 3.4).

Además, también se observa en los ángulos de giro a 4 K en la Tabla 3.7, que la distorsión de los octaedros es similar a la de alta temperatura, pero algo más pronunciada. En las Figuras 3.8 y 3.12, se observan las distancias a 300 K y 4 K, en donde se aprecia la diferencia de tamaño de los octaedros de cada sitio, como ya se mencionó, pero es importante notar que esta diferencia se mantiene a bajas temperaturas.

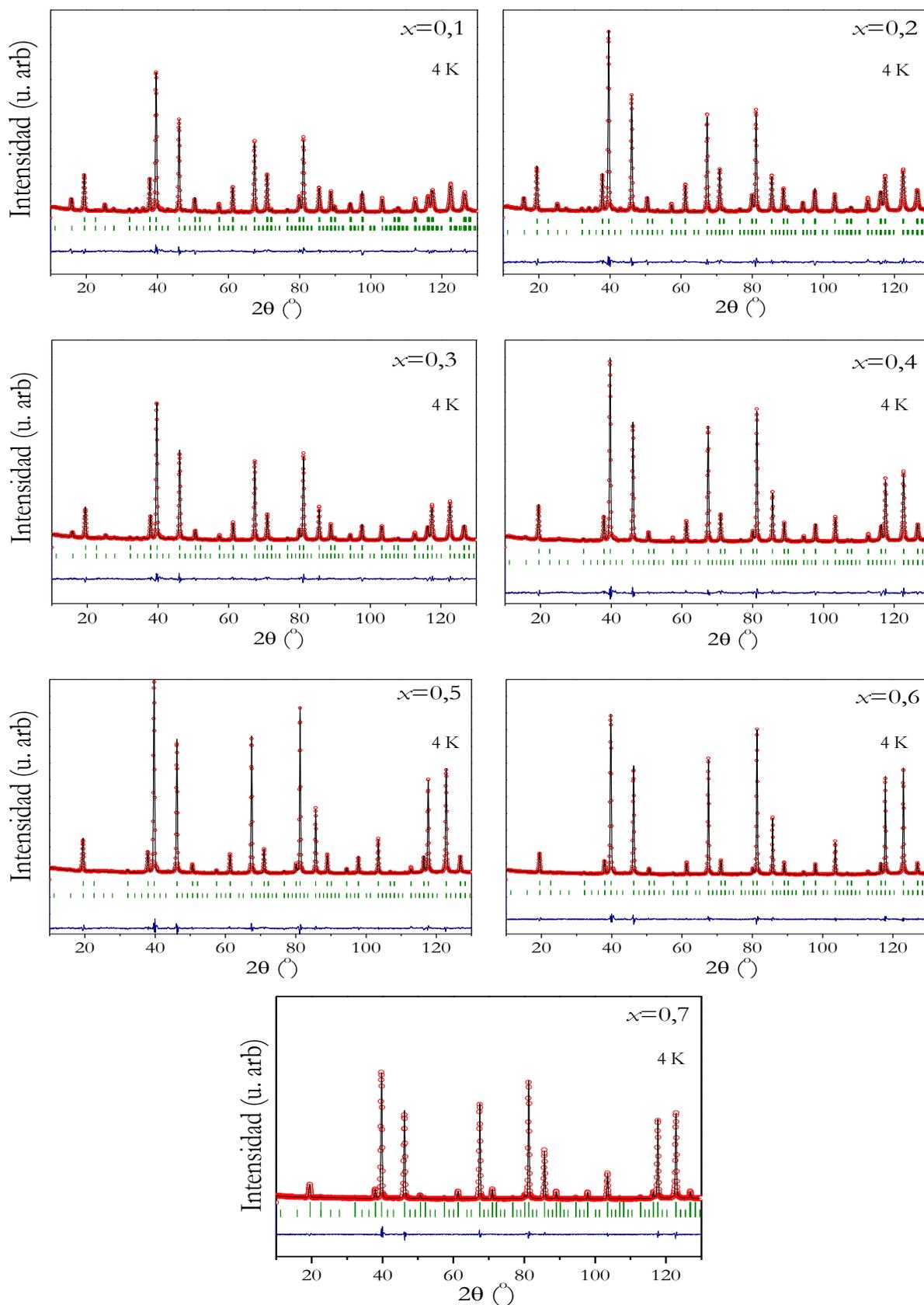


Figura 3.11: Refinamiento de los datos obtenidos por DNP a 4 K para la serie $Ba_{1+x}La_{1-x}MnSbO_6$ con el grupo espacial $I 2/m$ para $x \leq 0,2$ y con el grupo espacial $I 4/m$ para $0,3 \leq x \leq 0,7$. Se muestra el difractograma experimental (círculos rojos); el difractograma calculado (línea negra) y la diferencia entre ambos difractogramas (línea azul). El conjunto superior de reflexiones de Bragg (barras verdes verticales) corresponde a las reflexiones nucleares y el segundo conjunto corresponde a las magnéticas.

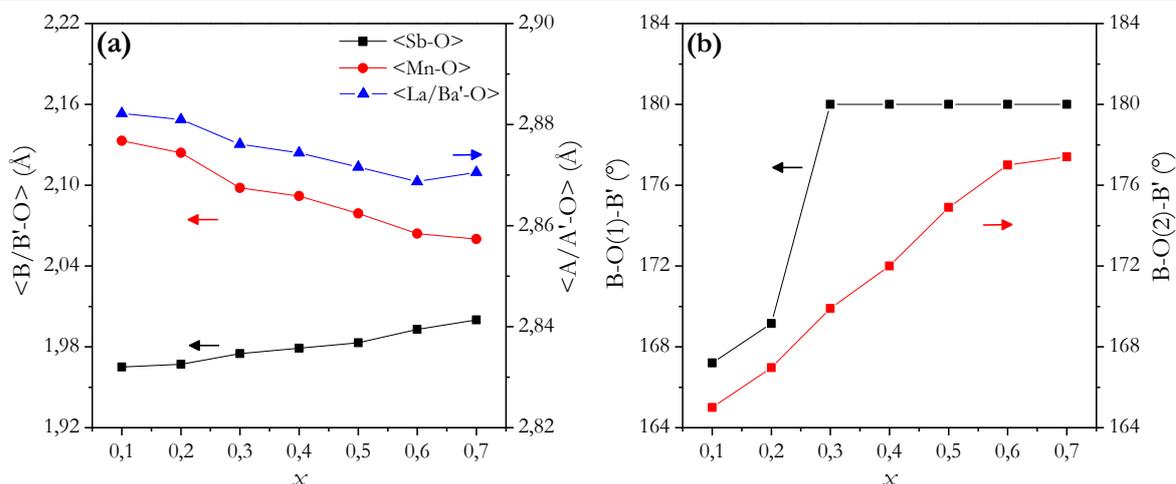


Figura 3.12: a) Distancias de enlace promedio y b) ángulos B-O-B', en función de x para $Ba_{1+x}La_{1-x}MnSbO_6$ después del refinamiento Rietveld de los datos a 4 K de DNP.

x	δ	δ	δ
0,1	6,40	7,50	0
0,2	5,43	6,51	0
0,3	0	0	5,05
0,4	0	0	4,00
0,5	0	0	2,55
0,6	0	0	1,50
0,7	0	0	1,30

Tabla 3.7: δ (°) para las direcciones pseudocúbicas [1 0 0], [0 1 0] y [0 0 1] para las perovskitas a 4 K.

Se encontró que el momento magnético de los iones $Mn^{2+/3+}$ correspondiente al sitio principalmente ocupado con Sb (debido al desorden antisitio), tiene un valor menor para toda la serie, el cual resultó despreciable en el caso de la perovskita sin dopaje [10].

Las celdas refinadas son ilustradas en la Figura 3.13 para las muestras con $x = 0,2$ y $0,7$, las cuales pertenecen a distintos grupos espaciales, por lo que los vectores del momento magnético se ordenan espacialmente de forma diferente. Dichos momentos magnéticos refinados se observan en la Tabla 3.8 para todas las perovskitas dobles, los cuales son siempre menores que los valores teóricos calculados para las fracciones respectivas de Mn^{2+}/Mn^{3+} para cada muestra. Esta gran diferencia entre los valores teóricos y experimentales puede deberse a diversos factores, entre otros a la frustración magnética en este sistema ocasionada por cierto grado de desorden en los sitios B y B' donde se ubican los cationes magnéticos (Mn^{2+} y Mn^{3+}). Por otro lado, los valores de los momentos magnéticos para $x \geq 0,6$ son muy pequeños y están dentro del error asociado, lo que está en acuerdo con la ausencia de picos correspondientes a un ordenamiento de largo alcance AFM (ver Figura 3.10c).

Para la muestra con $x = 0,2$ se obtuvieron termodifractogramas por medio de neutrones en el difractor de polvos D1B [21] con el objetivo de conseguir información acerca de los momentos magnéticos. Para realizar los termodifractogramas se utilizó una rampa de $1^\circ C/min$ y se tomaron los difractogramas a temperaturas de 8 K, 20 K, 60 K, 100 K, 200 K y 300 K. La adquisición de los datos durante la rampa de temperatura fue entre 3-5 min con el objetivo de

reducir la diferencia de temperatura entre el comienzo y el final de la adquisición, especialmente alrededor de la temperatura de transición esperada (sección 3.6) y las medidas a temperatura fija fueron realizadas durante 90 min debido a la buena calidad de la muestra, obteniéndose así difractogramas con una buena estadística para el refinamiento de los datos.

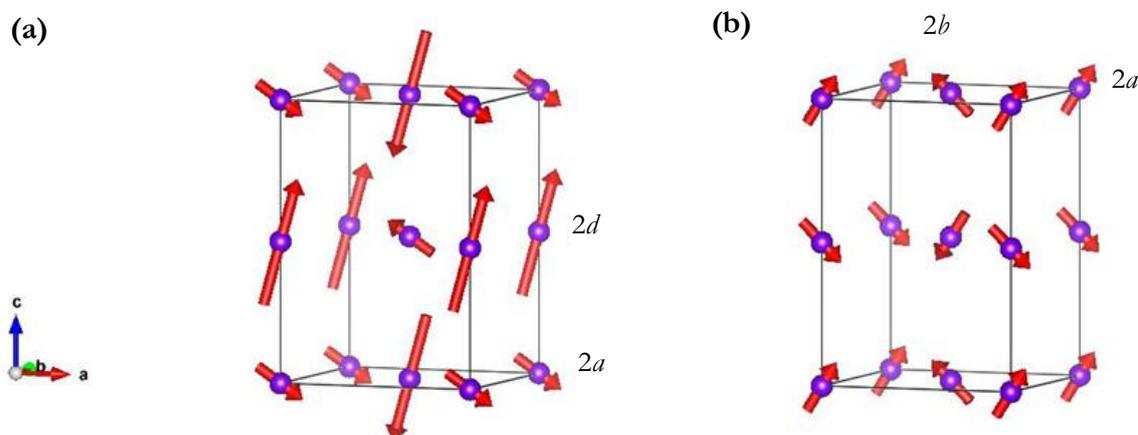


Figura 3.13: Celdas magnéticas obtenidas a partir de los refinamientos a 4 K de los datos de DNP. Las flechas rojas representan los momentos magnéticos efectivos para **a)** $\text{Ba}_{1,2}\text{La}_{0,8}\text{MnSbO}_6$ de los sitios octaédricos $2d$ (principalmente Mn^{n+}) y $2a$ (principalmente Sb^{5+}) y **b)** $\text{Ba}_{1,7}\text{La}_{0,3}\text{MnSbO}_6$ para los sitios octaédricos $2a$ (principalmente Mn^{n+}) y $2b$ (principalmente Sb^{5+}). Los iones O^{2-} , Ba^{2+} y La^{3+} fueron omitidos para una mayor simplicidad visual. Figura realizada utilizando el programa VESTA 3 [20].

x	Momentos magnéticos (μ_B)	
	Mn/Sb (1)	Mn/Sb (2)
0,1	3,09 (3)	0,2 (1)
0,2	2,72 (3)	0,2 (1)
0,3	2,09 (4)	0,3 (2)
0,4	1,20 (5)	0,2 (1)
0,5	0,6 (2)	0,03 (8)
0,6	0,3 (5)	0,4 (5)
0,7	0,3 (5)	0,3 (7)

Tabla 3.8: Momentos magnéticos de los sitios cristalográficos (1) y (2) correspondientes obtenidos a partir del refinamiento Rietveld de los datos de DNP a 4 K. Cada sitio cristalográfico (1) y (2) se da en relación a la ocupación de cada catión en cada posición. El R_{Bragg} corresponde al de la fase magnética.

Los termodifractogramas son mostrados en la Figura 3.14a. El análisis de la evolución térmica para los difractogramas de neutrones muestra que la estructura magnética permanece estable a lo largo del intervalo de temperaturas por debajo de la temperatura de orden magnético (T_N). Los difractogramas de neutrones contienen picos adicionales a bajos ángulos en 2θ y esto es una prueba del ordenamiento de una estructura magnética de largo alcance por debajo de $T \approx 20$ K (ver Figura 3.14a), lo cual es comparable con las medidas magnéticas macroscópicas que se analizarán en la sección 3.6.

Es importante remarcar que con la técnica de DNP no fue posible detectar el ordenamiento ferromagnético por debajo de T_C que sí fue encontrado en las medidas magnéticas de M/H en función de la temperatura y de la magnetización en función del campo magnético aplicado. Como se mencionará, este ordenamiento ferromagnético es debido a la presencia de nanoclusters magnéticos, los cuales al tener comportamiento SPM, es decir, de corto alcance, no se observan por medio de esta técnica.

En la Figura 3.14b se muestra para 4 temperaturas el módulo del momento magnético global, $|\mu|$, para la muestra con $x = 0,2$; obtenido a partir de los refinamientos secuenciales en función de la temperatura (en intervalos de 3 K). En esta figura, el inicio observado del orden magnético se da en $T \approx 20$ K, valor que es muy similar al máximo observado en la curva M/H vs. T , como se verá en la sección 3.6. Se espera que estos valores sigan aumentando levemente con la disminución de la temperatura, ya que a 4 K, temperatura a la cual se realizó la determinación de la estructura magnética, el valor de este momento magnético es levemente mayor que los mostrados en la Figura 3.14b y está dentro de la tendencia en aumento.

La muestra presenta un comportamiento ligeramente anómalo en la evolución térmica de los parámetros de red a , b y c (sin tener en cuenta el ángulo β para una mejor visualización) que coincide con el establecimiento del ordenamiento magnético de largo alcance en $T \approx T_N$ como se observa en la Figura 3.14c, lo cual es un indicativo más del ordenamiento magnético de largo alcance del Mn^{n+} en la perovskita con $x = 0,2$.

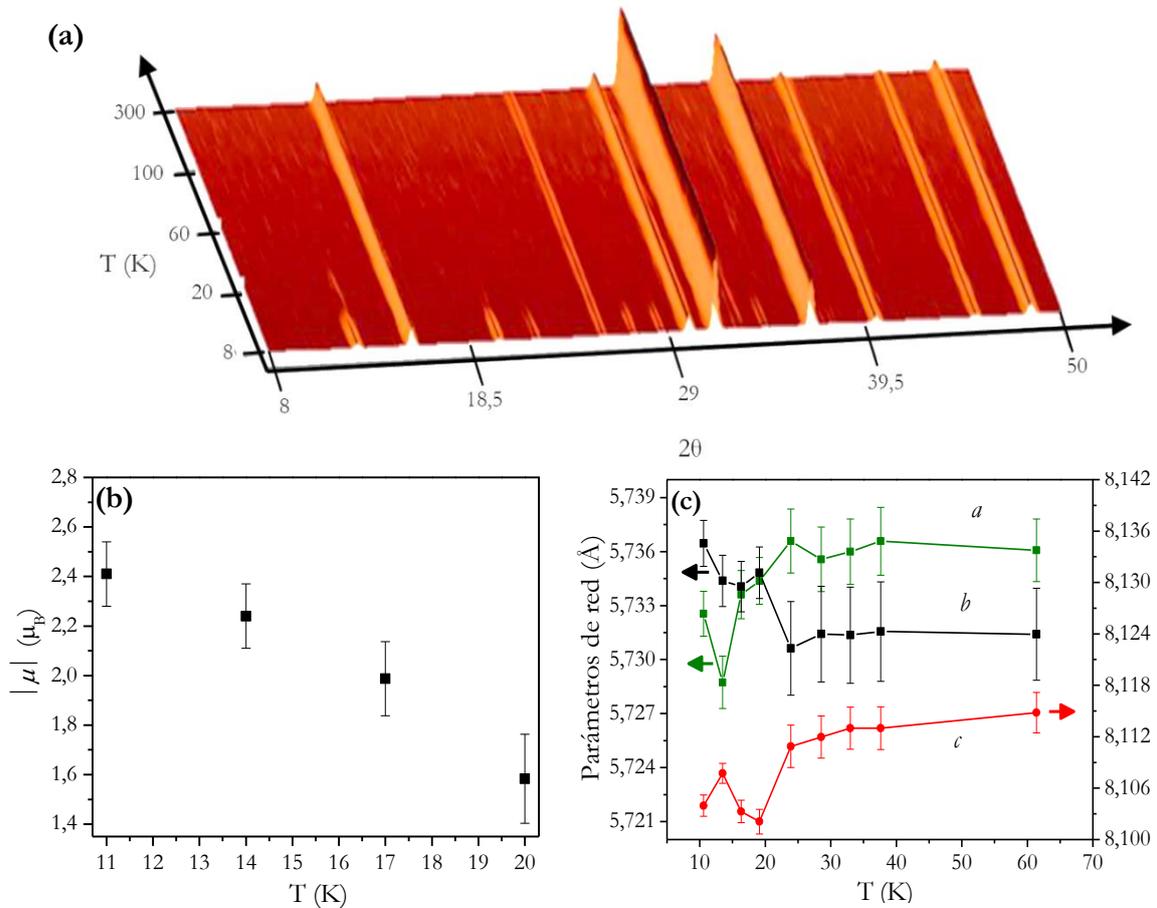


Figura 3.14: Para la muestra $\text{Ba}_{1,2}\text{La}_{0,8}\text{MnSbO}_6$ medida con $\lambda = 1,28$ Å en el equipo D2B **a)** termodifragrama de neutrones, **b)** evolución térmica del módulo del momento magnético a 4 temperaturas dadas correspondientes a difractogramas medidos en intervalos de 3 K y **c)** evolución térmica de los parámetros de red. Las incertezas son obtenidas a través del refinamiento Rietveld.

3.5 Caracterización espectroscópica

Se realizaron medidas de espectroscopía de emisión de rayos X (XES) con el fin de determinar el estado de oxidación del Mn para cada una de las muestras, ya que, como es sabido, este catión magnético puede presentar varios estados de oxidación estables.

Se conocen perovskitas dobles que contienen Mn en estado 2+, 3+ y 4+ con coordinación VI y algunas con estados de oxidación mixtos [22-26]. Por otro lado, si bien se ha encontrado en algunos casos que el Sb^{3+} ocupa los sitios octaédricos, es más común que el Sb^{5+} sea el que ocupe los sitios octaédricos en las perovskitas [27, 28] y más aún cuando la síntesis se realiza en aire, debido a que el Sb^{3+} es un catión fácilmente oxidable en estas condiciones.

Los espectros de emisión $K\beta$ de alta resolución fueron medidos para los óxidos mixtos de manganeso y para la perovskita sin dopaje $BaLaMnSbO_6$, los cuales fueron usados como estándares al tener estados de oxidación conocidos. Además, se midió el espectro para cada una de las muestras de la serie $Ba_{1+x}La_{1-x}MnSbO_6$. Los espectros medidos para todas las muestras con respecto a la intensidad normalizada se observan en la Figura 3.15a, donde se puede notar una gran similitud entre todas las perovskitas dobles obtenidas.

Una vista más detallada de la intensidad $K\beta'$ se observa en la Figura 3.15b en donde se puede notar la disminución de la intensidad a medida que aumenta el estado de oxidación del Mn, lo cual está en acuerdo con lo reportado [29]. Esto estaría indicando que en estas perovskitas dobles el Mn va aumentando su estado de oxidación a medida que aumenta el dopaje con Ba^{2+} en el sitio del La^{3+} .

En la Figura 3.15c se observa el espectro de las muestras usadas como estándares y la perovskita con $x = 0,7$ mientras que el ajuste obtenido para la perovskita con $x = 0,7$ se muestra en la Figura 3.15d. Se observa un leve hombro a menores energías que la línea principal (contribución de la línea satélite $K\beta_x$) y la contribución del pico $RAE KM_{2,3}M_{4,5}$ (transición $K-M_{2,3}$ con una emisión de un electrón $M_{4,5}$), mostrando un buen ajuste con respecto al modelo propuesto. Por esta razón, para cuantificar el estado de oxidación del Mn, es necesario seleccionar aquellos parámetros espectrales que varíen linealmente con los estados de oxidación de las muestras estándar. Se decidió usar la intensidad de $RAE KM_{2,3}M_{4,5}$ relacionada al área total de la región $K\beta$ (de aquí en adelante se le llamará $I-RAE$) y la intensidad $K\beta'$ relativa a la intensidad total de la región $K\beta$ ($I-K\beta'$). Usando estos parámetros, se determinaron los estados de oxidación del Mn para la serie de perovskitas $Ba_{1+x}La_{1-x}MnSbO_6$ teniendo en cuenta también el ajuste lineal de los óxidos simples de Mn utilizados como estándares, como se muestra en la Figura 3.16a-b.

Los valores de los estados de oxidación calculados de las muestras y las correspondientes incertidumbres, determinadas por propagación de errores, son mostrados en la Tabla 3.9. El incremento en la $I-RAE$ con los estados de oxidación, como se muestra en la Figura 3.16a, puede ser explicado de forma cualitativa por el cambio en el efecto pantalla en los electrones de la capa $3d$ [30]. Cuando el estado de oxidación incrementa, el número de electrones en la capa $3d$ decae y su efecto pantalla es reducido, entonces los electrones de esta capa empiezan a estar más localizados. Estos electrones localizados están más sujetos a cambios repentinos en el potencial atómico que los electrones deslocalizados, por lo tanto los electrones localizados son más fácilmente eyectados del átomo y la probabilidad del correspondiente proceso RAE aumenta [31].

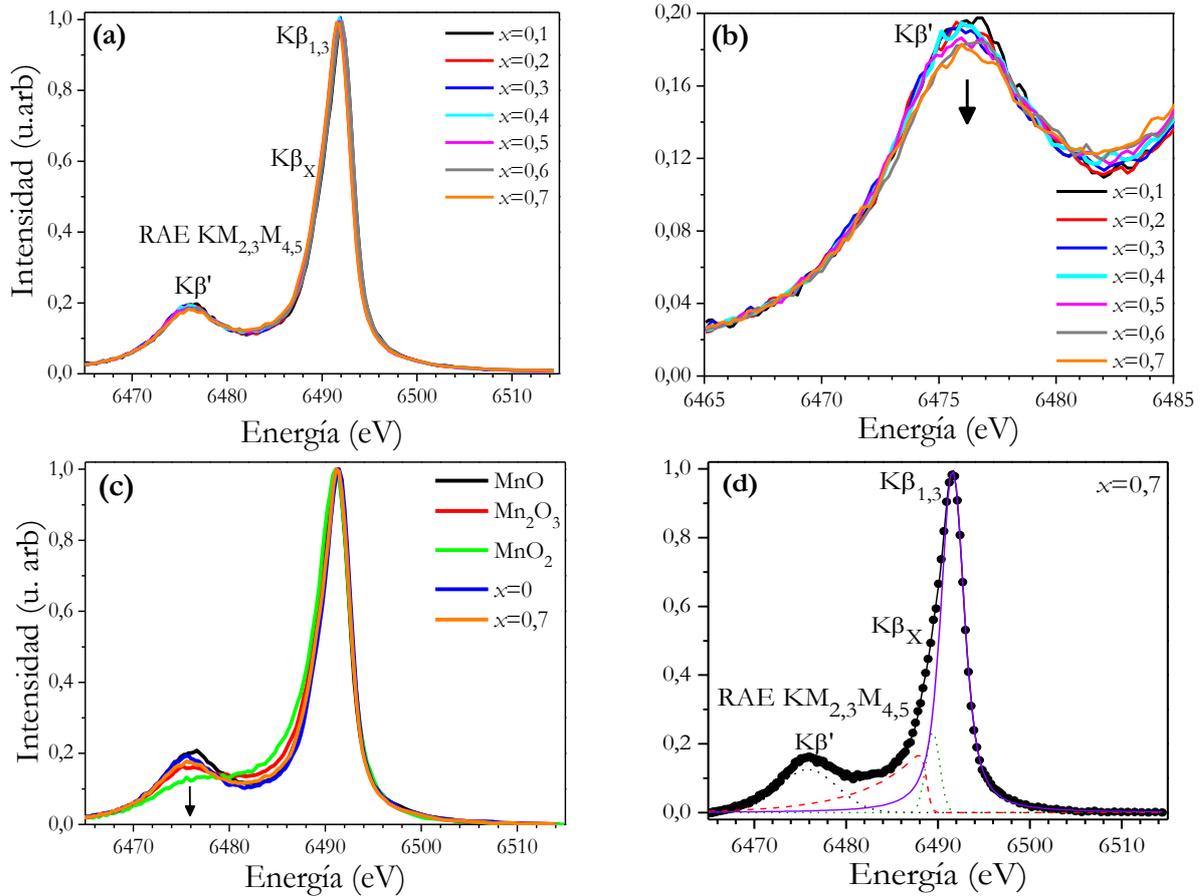


Figura 3.15: **a)** Espectros de emisión Mn- $K\beta$ para la serie $Ba_{1+x}La_{1-x}MnSbO_6$. **b)** Vista detallada de la intensidad $K\beta'$. **c)** Espectro de emisión Mn- $K\beta$ para la muestra $Ba_{1,7}La_{0,3}MnSbO_6$ junto con las muestras de referencia: MnO, Mn_2O_3 , MnO_2 y la perovskita con $x = 0$. **d)** Espectro de emisión Mn- $K\beta$ para la muestra $Ba_{1,7}La_{0,3}MnSbO_6$. Puntos: datos experimentales; líneas continuas y punteadas: curva ajustada y las correspondientes contribuciones individuales de las funciones de Voigt (picos $K\beta'$, $K\beta_x$ y $K\beta_{1,3}$) y EMG (transición $RAE KM_{2,3}M_{4,5}$) respectivamente.

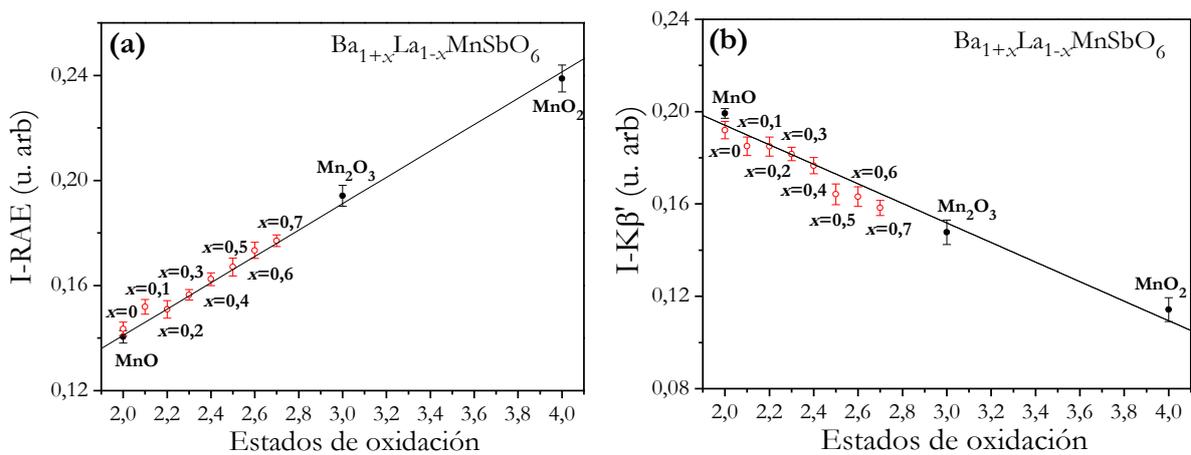


Figura 3.16: **a)** Intensidad del pico $RAE KM_{2,3}M_{4,5}$ relativo al área total de la región $K\beta$ en función de los estados de oxidación del Mn. **b)** Intensidad de la línea $K\beta'$ relativa la intensidad total de la región principal $K\beta$ en función de los estados de oxidación. La numeración sobre la recta de calibración corresponde al nivel de dopaje x . Las incertezas provienen del ajuste del espectro para cada muestra.

También se destaca que la línea $K\beta'$ presenta un pico amplio en la zona de bajas energías de la línea principal $K\beta_{1,3}$ lo que empieza a ser más notable para estados de oxidación bajos. Es importante recalcar que la energía de la línea satélite $K\beta'$ relativa a la línea principal $K\beta_{1,3}$ decrece linealmente con el estado de oxidación en acuerdo con los resultados informados por otros autores [31-35]. La intensidad de la línea $K\beta'$ ($I-K\beta'$) relativa a la intensidad total de la región principal $K\beta$ (incluyendo las líneas $K\beta'$ y $K\beta_{1,3}$, cuyas intensidades por Mn deben ser químicamente invariables [34]), decrece a medida que el estado de oxidación incrementa, como se observa en la Figura 3.16b.

De este análisis con la técnica XES, se lograron obtener los estados de oxidación del Mn para todas las muestras, los cuales están en bastante acuerdo con los estados de oxidación esperados. En la Tabla 3.9, se puede observar que el estado de oxidación incrementa gradualmente con los valores de x , lo que indica con certeza la presencia de los estados de oxidación mixtos $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$.

x	<i>Estado de oxidación del Mn</i>
0	$2,0 \pm 0,1$
0,1	$2,2 \pm 0,1$
0,2	$2,2 \pm 0,1$
0,3	$2,3 \pm 0,1$
0,4	$2,4 \pm 0,1$
0,5	$2,5 \pm 0,1$
0,6	$2,6 \pm 0,1$
0,7	$2,7 \pm 0,1$

Tabla 3.9: Estados de oxidación de las muestras obtenidas a partir de la recta de calibración que se observa en la Figura 3.16. Las incertezas provienen de la propagación de errores de dicha recta.

3.6 Caracterización magnética

Como se propuso al inicio de este trabajo, uno de los objetivos fue la obtención de una serie de perovskitas con estados de oxidación mixtos y el posterior estudio de sus propiedades magnéticas. Para esto, se usó un SQUID MPMS modelo 5S, del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM), cuya bobina superconductor puede aplicar campos magnéticos de hasta 5,5 T y el dispositivo puede operar en el intervalo de temperaturas entre 1,8 K y 400 K.

La magnetización en función de la temperatura en modo *ZFC* y *FC* fue medida para todas las muestras a un campo magnético aplicado de 1000 Oe. Las curvas M/H en modo *FC* son mostradas en la Figura 3.17a para la serie $\text{Ba}_{1+x}\text{La}_{1-x}\text{MnSbO}_6$ ($0,1 \leq x \leq 0,7$). De las curvas se observa un comportamiento complejo por debajo de $T \approx 200$ K para las muestras con $x \leq 0,5$, mostrando un comportamiento de tipo ferromagnético (FM). A bajas temperaturas, las curvas muestran un máximo entre $T \approx 14$ K y 21 K dependiendo de la muestra, lo que indica el valor de la T_N , es decir, la temperatura del correspondiente ordenamiento antiferromagnético (AFM) de la matriz.

Las curvas *FC* y *ZFC* muestran diferencias significativas entre sí, lo cual puede verse en la Figura 3.17b para las muestras con $x = 0,2; 0,4$ y $0,7$. Estas irreversibilidades se hacen más notorias para las composiciones más bajas, observándose así, que las temperaturas correspondientes al inicio de estas irreversibilidades, T_{IRR} , disminuyen a medida que aumenta x . Por otro lado, el comportamiento macroscópico de tipo FM permanece incluso para $x = 0,5$ y no es tan evidente para $x = 0,6$ y $0,7$.

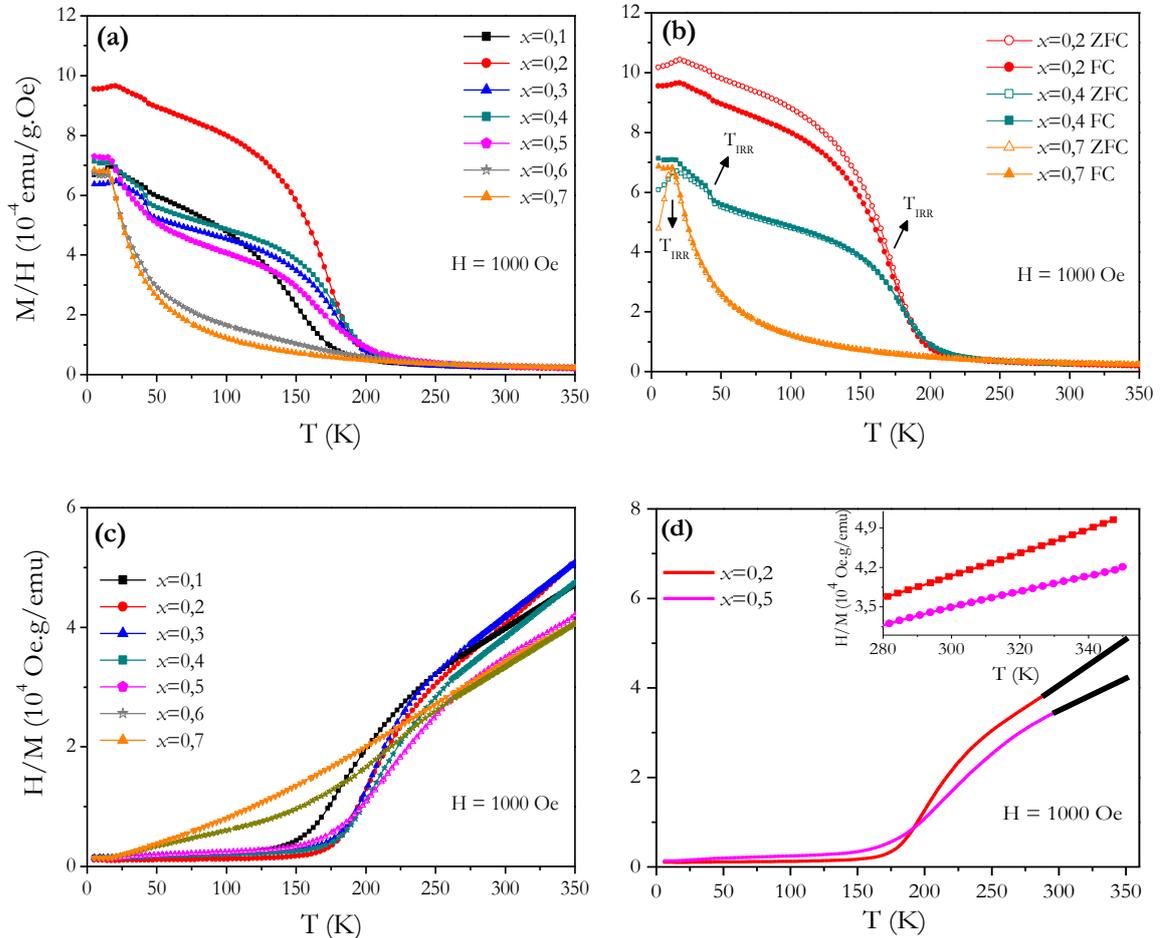


Figura 3.17: **a)** M/H vs. T a 1000 Oe (curvas *FC*); **b)** M/H vs. T a 1000 Oe (curvas *FC* y *ZFC*) para las muestras con $x = 0,2, 0,4$ y $0,7$; **c)** H/M vs. T a 1000 Oe (curvas *FC*); y **d)** H/M vs. T a 1000 Oe (curvas *FC*) para las muestras $Ba_{1,2}La_{0,8}MnSbO_6$ y $Ba_{1,5}La_{0,5}MnSbO_6$ con su respectivo ajuste con la ley de Curie-Weiss. El recuadro muestra una vista más detallada a alta temperatura de las curvas.

Los datos de H/M vs. T en modo *FC*, para todas las composiciones, son mostrados en la Figura 3.17c. El comportamiento lineal en un mayor intervalo de temperatura, es más evidente para las muestras con altos valores de x (por ejemplo, para $x = 0,7$), lo cual es consistente con las medidas M/H vs. T en las que no se observa macroscópicamente un comportamiento ferromagnético para éstas.

Si las muestras son paramagnéticas a alta temperatura, la magnetización tendrá un comportamiento dado por la ley de Curie-Weiss (ecuación 1.23). Por tal motivo, en relación a los parámetros que se obtienen por medio de dicha ley, los mismos pueden ser obtenidos con facilidad, tomando el recíproco de esta:

$$\frac{H}{M} = \frac{1}{C} T - \frac{\theta_W}{C} \quad (3.2)$$

Para esta serie de perovskitas, la zona paramagnética (temperaturas mayores a $T \approx 280$ K) fue ajustada con la ley de Curie-Weiss (CW). Se obtuvieron valores positivos de la temperatura o constante de Weiss, θ_W , como se evidencia en la Tabla 3.10, lo cual indica que existen correlaciones FM predominantes en el sistema.

x	T_N (K)	T_C (K)	θ_W (K)	μ_{eff} (μ_B / Mn^{2+} y Mn^{3+})	$\mu_{eff,T}$ (μ_B / Mn^{2+} y Mn^{3+})
0,1	18 (1)	150 (1)	36 (2)	5,4 (1)	5,80
0,2	20 (1)	173 (1)	99 (2)	4,7 (1)	5,70
0,3	20 (1)	178 (3)	78 (3)	4,8 (2)	5,62
0,4	18 (1)	180 (2)	94 (4)	4,9 (3)	5,50
0,5	15 (1)	165 (3)	55 (3)	5,6 (3)	5,40
0,6	15 (1)	-	77 (4)	5,4 (3)	5,30
0,7	15 (1)	-	60 (4)	5,6 (3)	5,20

Tabla 3.10: Parámetros magnéticos obtenidos por medio del ajuste de Curie-Weiss en la región paramagnética. T_N : Temperatura de Néel; T_C : Temperatura de transición ferromagnética; θ_W : Temperatura de Weiss; μ_{eff} : Momento magnético efectivo experimental y $\mu_{eff,T}$: Momento magnético efectivo teórico calculado teniendo en cuenta solamente la contribución de espín.

Los momentos magnéticos efectivos experimentales, μ_{eff} , fueron calculados a través del ajuste de CW siguiendo la ecuación 1.25 (ver Tabla 3.10), mientras que los valores teóricos del momento magnético efectivo, $\mu_{eff,T}$, fueron calculados suponiendo la relación molar Mn^{2+}/Mn^{3+} correspondiente, a partir de la siguiente ecuación:

$$\mu_{eff,T}^2 = m^* [\mu_{eff,T} (Mn^{2+})]^2 + n^* [\mu_{eff,T} (Mn^{3+})]^2 \quad (3.3)$$

donde m y n son los coeficientes estequiométricos de los correspondientes cationes magnéticos, y $\mu_{eff,T} = g(J(J+1))^{1/2}$ con $g = 2$. Sólo se supone la contribución de espín ($J = S$) para los momentos magnéticos efectivos teóricos del Mn ($\mu_{eff,T}$), lo cual es lo esperado para estos cationes de la primera serie de transición.

Si bien los valores de los momentos magnéticos experimentales son cercanos a los calculados, se observa que para las muestras con $x \geq 0,5$ hay un valor ligeramente mayor del μ_{eff} experimental en comparación con los teóricos, $\mu_{eff,T}$. Se pensó en primera instancia que esto podría ser debido a una posible contribución orbital al momento magnético, pero dicha hipótesis se descarta, ya que, por ejemplo, para la muestra desde la cual se observa este comportamiento ($x = 0,5$), si se tuviera en cuenta que $J = L+S$ y con la relación molar Mn^{2+}/Mn^{3+} , se obtiene un momento magnético efectivo teórico de $4,17 \mu_B$, el cual es mucho menor que el calculado sólo con $J = S$, $5,40 \mu_B$ (ver Tabla 3.10).

Por otro lado, más adelante se mostrará (con datos de DNP) que no hay presencia de impurezas magnéticas, por lo que la idea de una contribución de este tipo también se rechaza. Este comportamiento del momento magnético efectivo puede sugerir, más probablemente, que en el intervalo medido de temperatura todavía existen interacciones magnéticas de corto alcance

a altas temperaturas, generándose una pequeña desviación de la ley de Curie-Weiss para valores altos de x . Esto tiene mucho más sentido que las hipótesis anteriores, debido a que las curvas H/M vs. T muestran una ligera curvatura en la zona de alta temperatura (ver Figura 3.17d), donde se realizó el ajuste de CW . En la Figura 3.17d se compara el ajuste de CW para las muestras $x = 0,2$ y $x = 0,5$; y además, en el recuadro dentro de esta figura, se puede observar dicha curvatura para $x = 0,5$ a alta temperatura.

Existen diversos criterios para encontrar la temperatura de transición FM. En este caso se utilizó el criterio del mínimo de la primera derivada $\frac{dM}{dT}$ para obtener las transiciones ferromagnéticas, T_C [36-38] de todas las muestras. Los valores de T_C fueron encontrados entre 150 K y 180 K, los cuales muestran un pequeño aumento comparado con la T_C de la perovskita sin dopaje BaLaMnSbO_6 ($T_C \approx 160$ K) [10] para las muestras con $0,2 \leq x \leq 0,5$ y además, cabe mencionar que esa temperatura de ordenamiento FM no pudo ser establecida para $x = 0,6$ y $0,7$ (Tabla 3.10).

Hay muy pocas perovskitas dobles reportadas con Mn^{2+} . Recientemente dos conjuntos de perovskitas dobles, Mn_3ReO_6 y MnNbMnSbO_6 , con Mn^{2+} en los sitios A y B, fueron informados [39, 40]. Por otra parte, algunas similitudes con nuestro compuesto se han encontrado para la perovskita doble SrLaMnSbO_6 [24]. En ese trabajo la temperatura de Weiss es positiva ($\theta_W = 62$ K) y el valor del momento magnético efectivo es de $5,70 \mu_B$, el cual es ligeramente menor que el calculado suponiendo solamente la contribución de espín para Mn^{2+} de HS. Los datos de DNP para SrLaMnSbO_6 no mostraron ordenamiento magnético de largo alcance por encima de $3,7$ K, a diferencia de la serie de perovskitas presentadas en este capítulo, en donde sí se encontró ordenamiento de largo alcance por debajo de $T \approx 20$ K para las muestras con $0,1 \leq x \leq 0,5$. Este ordenamiento de largo alcance no es tan evidente para altos valores de x (ver Figura 3.10c).

La perovskita doble BaLaMnSbO_6 [10] sin dopaje, muestra signos de superparamagnetismo (SPM) en el intervalo de 40 K a 160 K, el cual proviene de un AFM desbalanceado dentro de los nanoclusters formados por regiones ricas en interacciones de superintercambio de tipo $\text{Mn}^{2+}\text{-O}^{2-}\text{-Mn}^{2+}$.

Para la serie de perovskitas $\text{Ba}_{1+x}\text{La}_{1-x}\text{MnSbO}_6$, a medida que aumenta el grado de desorden catiónico, se hace más frecuente la presencia de esos nanoclusters, es decir, conforme x va aumentando, las interacciones en estos nanoclusters se empiezan a transformar en $\text{Mn}^{2+/3+}\text{-O}^{2-}\text{-Mn}^{2+/3+}$, los cuales no tienen el mismo comportamiento que los nanoclusters $\text{Mn}^{2+}\text{-O}^{2-}\text{-Mn}^{2+}$ (Ver Figura 3.17a).

Como se mencionó antes, los cationes Mn^{3+} ocupan de forma preferente el sitio que contiene principalmente Sb^{5+} . Esto puede ser observado en los valores de las distancias promedio $\langle \text{B}'\text{-O} \rangle$ debido a que éstas se incrementan ligeramente con el aumento en x y esto es debido a la incorporación del Mn^{3+} en el sitio donde hay una mayor ocupación del Sb^{5+} y a que el radio iónico del Mn^{3+} ($r = 0,785 \text{ \AA}$) es mayor que el del Sb^{5+} ($r = 0,74 \text{ \AA}$). Además, el desorden antisitio es más evidente cuando x aumenta (ver los valores de las O_{α} de los sitios Mn/Sb (1) y Mn/Sb (2) en la Tabla 3.5) y esto es debido a la disminución de la diferencia de cargas entre los cationes que ocupan los sitios B y B', lo cual también indica que el Mn^{3+} empieza a acomodarse en el sitio que preferentemente contiene Sb^{5+} .

En la Figura 3.18a se muestran los ciclos de histéresis (M vs. H) a 5 K para todas las muestras. A 300 K se observa un comportamiento paramagnético (forma lineal de M vs. H en

todo el intervalo de campo magnético), el cual no se muestra por simplicidad. El comportamiento no lineal a baja temperatura y la forma de “S” de los ciclos de histéresis son indicadores de la presencia de un comportamiento SPM, el cual se da debido a los nanoclusters generados por el desorden antisitio, y a un ferromagnetismo débil (WFM).

En la Figura 3.18c se muestra una vista detallada a bajos campos magnéticos del ciclo de histéresis para todas las muestras.

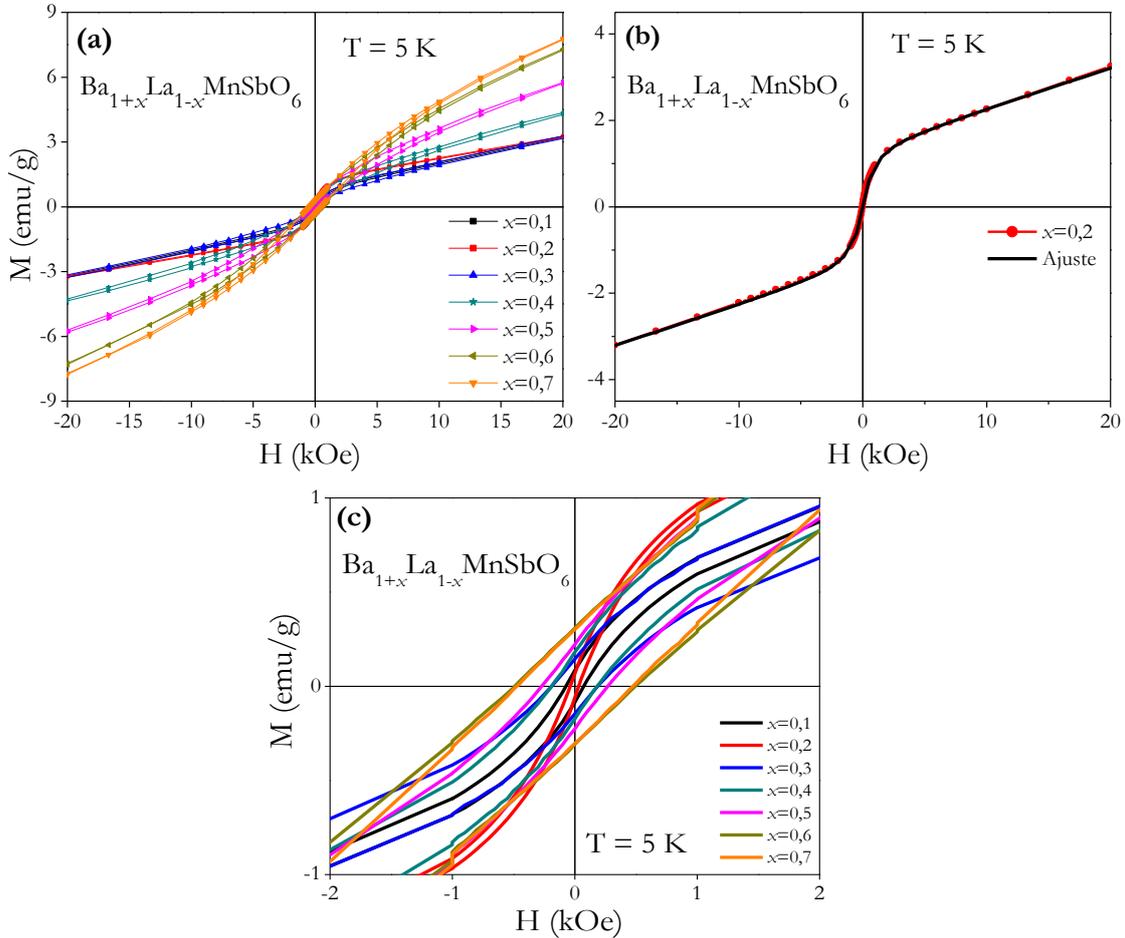


Figura 3.18: **a)** Curvas M vs. H a 5 K para $\text{Ba}_{1+x}\text{La}_{1-x}\text{MnSbO}_6$ con $0,1 \leq x \leq 0,7$; **b)** Ajuste con las componentes FM, SPM y lineal para la muestra con $x = 0,2$. Curva negra: funciones de ajuste. Curva roja: datos medidos; y **c)** Ampliación de las curvas de histéresis para un intervalo de campo magnético de -2 a 2 kOe.

Se realizaron los ajustes adecuados para las curvas M vs. H , usando una combinación de funciones las cuales describen la componente ferromagnética débil (WFM), la contribución SPM (función de Langevin) y una componente lineal que tiene en cuenta el comportamiento AFM o paramagnético [41, 42]:

$$M(H) = M_0 \left[\coth\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) - \left(\frac{\mu H}{k_B T}\right)^{-1} \right] + \frac{2M_F}{\pi} \tan^{-1} \left[\frac{(H \pm H_C)}{H_C} \tan\left(\frac{\pi S}{2}\right) \right] + \frac{eH}{T} \quad (3.4)$$

El primer sumando de esta ecuación, corresponde a la función de Langevin la cual describe el comportamiento SPM, usualmente encontrado en clusters magnéticos no interactuantes o sistemas de pequeñas partículas [43]; el segundo sumando corresponde a la componente WFM y el último sumando a la contribución AFM y/o paramagnética de toda la matriz del material. El parámetro M_0 es la saturación máxima alcanzada por los momentos magnéticos de los nanoclusters cuando estos se alinean a altos valores de campo magnético aplicado. El μ corresponde al momento magnético total por cluster (μ_{eff}), k_B es la constante de Boltzmann y e está relacionado con el comportamiento macroscópico AFM y/o con los cationes paramagnéticos. Por otro parte, M_F corresponde a la saturación máxima de la componente WFM y S es la relación entre M_r/M_F , en donde M_r es la magnetización remanente y H_C es el campo coercitivo intrínseco. Los parámetros obtenidos del ajuste son mostrados en la Tabla 3.11.

x	<i>Parámetros Langevin</i>				<i>Parámetros FM</i>			
	M_0 (μ_B /mol)	<i>Promedio de Mn por cluster</i>	μ_{eff} por cluster (μ_B)	%Mn en clusters	M_F (μ_B /mol)	% FM	H_c (Oe)	M_r (μ_B /mol)
0,1	0,06	7,00	33,00	1,22	0,05	1,00	76,00	0,01
0,2	0,10	27,00	128,00	2,19	0,03	1,00	36,37	0,01
0,3	0,06	4,00	17,00	1,30	0,06	1,24	191,25	0,01
0,4	0,07	4,00	16,00	1,54	0,07	1,57	189,20	0,02
0,5	0,36	2,00	9,30	8,00	0,08	1,73	275,00	0,02
0,6	0,73	2,00	7,44	17,00	0,10	2,32	500,00	0,03
0,7	0,89	2,00	7,29	20,71	0,10	2,28	483,00	0,03

Tabla 3.11: Parámetros magnéticos obtenidos a través de las funciones de ajuste Langevin, ferromagnética y lineal.

Los nanoclusters ordenados magnéticamente por debajo de T_C , no son suficientes para mostrar ordenamiento magnético de largo alcance en los datos de DNP porque ellos no están ordenados periódicamente en el espacio. Esta es la razón por la cual no se observa ordenamiento de largo alcance hasta que la temperatura es menor a la T_N , donde comienza a observarse el ordenamiento producido por las interacciones de superintercambio de largo alcance.

El ajuste para la muestra con $x = 0,2$ es ilustrado en la Figura 3.18b, donde la curva negra corresponde a la calculada. Cabe remarcar que para la perovskita con $x = 0,2$, el μ_{eff} por cluster es el mayor de toda la serie. Esto podría explicarse debido a que la relación de $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ es un factor muy influyente en la fuerza de interacción magnética y para esta perovskita la proporción entre los estados de oxidación mixtos del Mn es óptima para generar un incremento en este parámetro. A lo anterior se suma la característica FM notable de la curva M vs. H (Figura 3.18a) y además un valor más alto de M/H en la Figura 3.17a comparado con las demás composiciones de la serie. Lo mencionado corrobora la particularidad de esta perovskita.

Por otro lado, el porcentaje del total de Mn que está incluido dentro de los nanoclusters, aumenta a medida que incrementa x , es decir, a medida que el desorden antisitio es más notable. Sin embargo, el tamaño de los nanoclusters es menor a medida que x incrementa. Como

resultado, con el aumento de x , hay más nanoclusters pero estos empiezan a ser más pequeños. Consecuentemente, cuando los nanoclusters son muy pequeños, el ordenamiento magnético dentro de los nanoclusters no puede ser sostenido y el SPM tiende a desaparecer (ver Figura 3.17a-b).

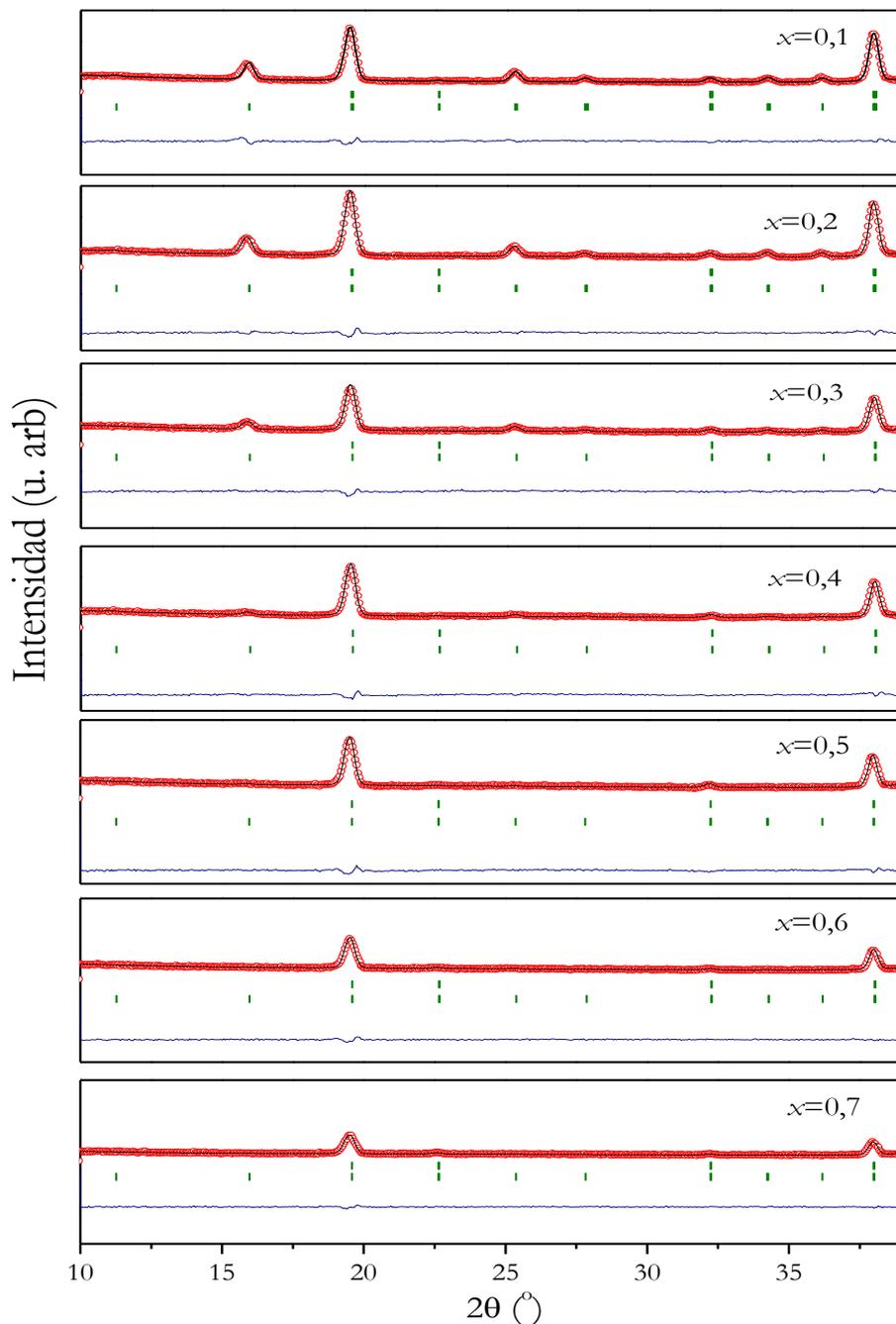


Figura 3.19: Vista a bajos ángulos de los refinamientos de la serie $Ba_{1+x}La_{1-x}MnSbO_6$ obtenidos por DNP a 4 K con $\lambda = 1,594 \text{ \AA}$ en el difractor D2B para todas las muestras. Se muestra el difractograma experimental (círculos rojos); el difractograma calculado (línea negra) y la diferencia entre ambos difractogramas (línea azul). El conjunto superior de reflexiones de Bragg (barras verdes verticales) corresponde a las reflexiones nucleares y el segundo conjunto corresponde a las magnéticas.

Es importante mencionar que los refinamientos obtenidos con datos de DNP a baja temperatura pudieron ser realizados teniendo en cuenta dos subredes AFM, y que al tener Mn^{3+} (a diferencia de la perovskita sin dopaje BaLaMnSbO_6), este se ubicaría en una de las subredes AFM, haciendo que la interacción entre éstas genere un momento magnético remanente (Tabla 3.8) y dé lugar a un comportamiento de tipo WFM por debajo de T_N .

Asimismo, de los refinamientos por DNP se pudo descartar la posibilidad de un pequeño porcentaje de cualquier impureza magnética conteniendo Mn, como se puede observar en la Figura 3.19. En esta figura se muestra una vista más detallada de estos refinamientos en la región a bajo ángulo a 4 K, en donde las reflexiones cristalográficas y magnéticas para las perovskitas dobles y sus difractogramas calculados exponen un buen acuerdo con los datos experimentales.

Es importante mencionar que los compuestos con estructura de tipo perovskita que contienen sólo al Mn como catión magnético, generan estos comportamientos magnéticos complejos, los cuales son bastante diferentes a otros compuestos que tienen la misma estructura pero otros cationes magnéticos, como aquellos que contienen solamente Co o Ni [10]. Si bien todos éstos poseen cierto grado de desorden antisitio, sólo los que contienen Mn obtienen esa característica notable de la formación de clusters. Esto posiblemente se deba a que el Mn^{2+} posee un valor máximo de S (5/2), el cual es considerablemente mucho mayor que para el caso del Co^{2+} o Ni^{2+} (3/2 y 1, respectivamente).

Por último, el diagrama de fases magnético se muestra en la Figura 3.20. Allí se puede observar una zona paramagnética (PM), una región WFM dada por el ordenamiento magnético de largo alcance (LRO, del inglés *long range order*), y la región SPM producida por los nanoclusters que generan un ordenamiento magnético de corto alcance (SRO, del inglés *short range order*) para todas las muestras con excepción de $x = 0,6$ y $0,7$ en donde el comportamiento SPM no se hace notorio. También en este gráfico se remarca la transición de fase que fue discutida en la caracterización estructural y se muestran las respectivas estructuras cristalinas y magnéticas para cada grupo espacial.

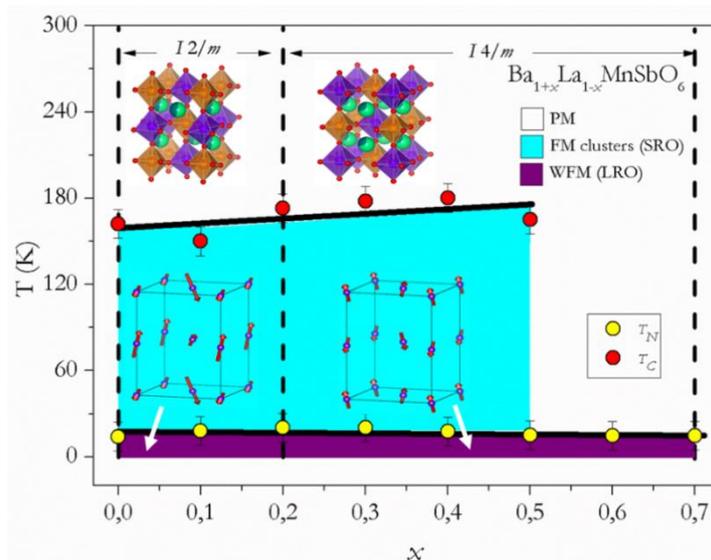


Figura 3.20: Diagrama de fases magnético para $\text{Ba}_{1+x}\text{La}_{1-x}\text{MnSbO}_6$ con $0,1 \leq x \leq 0,7$. La región celeste corresponde a los clusters SPM (ordenamiento de corto alcance). La zona violeta corresponde al WFM (ordenamiento de largo alcance) y la zona blanca a la región paramagnética (PM). Se muestran además, algunas características importantes del análisis estructural

3.7 Conclusiones

La serie de perovskitas dobles $\text{Ba}_{1+x}\text{La}_{1-x}\text{MnSbO}_6$ con $0,1 \leq x \leq 0,7$ fue sintetizada en aire por el método del estado sólido. Los datos de DRXP y DNP mostraron que las muestras con $x \leq 0,2$ cristalizan en el grupo espacial monoclinico $I 2/m$, mientras que las muestras con $0,3 \leq x \leq 0,7$ cristalizan en el grupo tetragonal $I 4/m$.

El volumen muestra una variación no monotónica con el cambio en la composición, con un incremento para $0,1 \leq x \leq 0,2$ y $0,6 \leq x \leq 0,7$, y una disminución para $0,3 \leq x \leq 0,5$, debido a la competencia entre el dopaje con un catión más grande en el sitio A $\langle r_A \rangle$ y el incremento en el estado de oxidación del Mn^{2+} a Mn^{3+} .

La existencia efectiva de los estados de oxidación mixtos del Mn ($\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$) ha sido establecida a través de medidas de XES. De estas medidas se observa un incremento en el estado de oxidación del Mn a medida que aumentan los valores de x .

Las perovskitas dobles obtenidas poseen un alto grado de ordenamiento en los cationes B y B', el cual disminuye levemente a medida que se aumenta el nivel de dopaje.

Se encontró también cierto grado de desorden antisitio a través de los refinamientos por análisis Rietveld. Estos niveles de desorden antisitio conducen a la existencia de pequeños aglomerados o nanoclusters que contienen interacciones de superintercambio $\text{Mn}^{2+/3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{2+/3+}$. Estos compuestos muestran signos de SPM, el cual puede ser atribuido a un AFM desbalanceado dentro de los nanoclusters que están formados por las regiones ricas en estas interacciones de superintercambio. Las curvas de M/H vs. T muestran un comportamiento macroscópico ferromagnético con temperaturas de Curie que decrecen a medida que incrementa el nivel de dopaje.

Es importante también notar la relación que hay entre las distancias $\langle \text{Mn-O} \rangle$ y ángulos de enlace B-O-B' con las interacciones magnéticas. Se propone que la reducción de estas distancias promedio y el aumento de los ángulos de enlace, como se observa en la Figura 3.8 y 3.12 para 300 K y 4 K, respectivamente, mejora el solapamiento entre los orbitales d de los iones $\text{Mn}^{2+/3+}$ y los orbitales p de los iones O^{2-} , aumentando las interacciones de superintercambio de tipo $\text{Mn}^{2+/3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{2+/3+}$ y por lo tanto la temperatura de orden magnético, T_C , como se muestra en la Tabla 3.9. Cabe mencionar que, si bien estas distancias siguen disminuyendo, la T_C se reduce para $x = 0,5$; lo que se puede deber a la relación molar $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$, ya que empieza a haber una proporción más considerable de Mn^{3+} ($t_{2g}^3 e_g^1$) en comparación con las muestras con $x \leq 0,4$.

Por otra parte, ajustar las curvas M vs. H con una contribución lineal, ferromagnética y Langevin (comportamiento SPM), fue indispensable para proporcionarnos información sobre los nanoclusters y así mismo mostrar que el número promedio de nanoclusters aumenta y su tamaño disminuye, a medida que incrementa x .

Además, los datos de DNP para $0,1 \leq x \leq 0,5$ muestran la aparición de picos nuevos a bajos ángulos en 2θ por debajo de $T \approx 20$ K, lo cual es indicativo de un ordenamiento AFM de largo alcance, el cual para $x = 0,6$ y $0,7$ se convierte en un orden AFM de corto alcance, ya que se observa una cúspide en las curvas M/H vs. T a una temperatura por debajo de 15 K, pero en los difractogramas de neutrones no se lo observa este ordenamiento. Por otro lado, fue importante construir un diagrama de fases con el fin de sintetizar visualmente los diferentes comportamientos magnéticos en función de la temperatura y la composición para la serie $\text{Ba}_{1+x}\text{La}_{1-x}\text{MnSbO}_6$.

Bibliografía

- [1] J.-W. G. Bos, J. P. Attfield, Magnetic frustration in (LaA)CoNbO₆ (A=Ca, Sr, and Ba) double perovskites, *Phys. Rev. B*, 70 (2004) 174434 (R).
- [2] M. C. Viola, M. J. Martínez-Lope, J. A. Alonso, J. L. Martínez, J. M. De Paoli, S. Pagola, J. C. Pedregosa, M. T. Fernández-Díaz, R. E. Carbonio, Structure and magnetic properties of Sr₂CoWO₆: an ordered double perovskite containing Co²⁺(HS) with unquenched orbital magnetic moment, *Chem. Mater.*, 15 (2003) 1655-1663.
- [3] T. Yang, T. Perikisas, J. Hadermann, M. Croft, A. Ignatov, M. Greenblatt, B-site ordered perovskite LaSrMnNbO₆: synthesis, structure and antiferromagnetism, *J. Solid State Chem.*, 183 (2010) 2689-2694.
- [4] M. T. Haque, H. Satoh, N. Kamegashira, Structure and magnetic properties of Ca_xLa_{2-x}MnIrO₆ solid solution, *J. Alloys Compd.*, 408 (2006) 1205-1209.
- [5] Q. -h. Li, N. Li, J. -z. Hu, Q. Han, Q. -s. Ma, L. Ge, B. Xiao, M. -x. Xu, The effect of Ca substitution in La-site on the magnetic properties of La₂CoMnO₆, *J. Appl. Phys.*, 116 (2014) 033905.
- [6] Q. Lin, M. Greenblatt, M. Croft, Evolution of structure and magnetic properties in electron-doped double perovskites, Sr_{2-x}La_xMnWO₆ (0≤x≤1), *J. Solid State Chem.*, 178 (2005) 1356-1366.
- [7] G. Popov, M. Greenblatt, M. Croft, Large effects of A-site average cation size on the properties of the double perovskites Ba_{2-x}Sr_xMnReO₆: A d⁵ -d¹ system, *Phys. Rev. B*, 67 (2003) 024406.
- [8] M. Yuste, J. C. Perez, J. Romero, M. T. Azcondo, F. García, U. Amador, New perovskite materials of the La_{2-x}Sr_xCoTiO₆ series, *Dalton Trans.*, 40 (2011) 7908-7915.
- [9] Q. Zhou, B. J. Kennedy, C. J. Howard, M. M. Elcombe, A. J. Studer, Structural phase transitions in A_{2-x}Sr_xNiWO₆ (A= Ca or Ba, 0≤x≤2) double perovskites, *Chem. Mater.*, 17 (2005) 5357-5365.
- [10] M. C. Blanco, J. M. De Paoli, S. Ceppi, G. Tirao, V. M. Nassif, J. Guimpel, R. E. Carbonio, Synthesis, structural characterization and magnetic properties of the monoclinic ordered double perovskites BaLaMSbO₆, with M= Mn, Co and Ni, *J. Alloys Compd.*, 606 (2014) 139-148.
- [11] C. Bharti, A. Sen, S. Chanda, T. P. Sinha, Structural, vibrational and electrical properties of ordered double perovskite oxide BaLaMnSbO₆, *J. Alloys Compd.*, 590 (2014) 125-130.
- [12] R. D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallogr. Sect. A*, 32 (1976) 751-767.
- [13] *Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)*, in, National Institute of Standards and Technology (NIST), 2016-1.

- [14] H. M. Rietveld, A Profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *J. Appl. Crystallogr.*, 2 (1969) 65-71.
- [15] J. Rodríguez-Carvajal, Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction, *Phys. B Condens. Matter*, 192 (1993) 55-69.
- [16] J. Dawidowski, J. R. Granada, J. R. Santisteban, F. Cantargi, L. A. Rodríguez, *Appendix: Neutron Scattering Lengths and Cross Sections*, in: F. Fernández-Alonso, D.L. Price (Eds.) *Neutron Scattering - Fundamentals* Elsevier, 2013, pp. 471-529.
- [17] G. C. Kostogloudis, N. Vasilakos, C. Ftikos, Preparation and characterization of $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ ($x = 0, 0.15, 0.3, 0.4, 0.5$) as a potential SOFC cathode material operating at intermediate temperatures (500-700°C), *J. Eur. Ceram. Soc.*, 17 (1997) 1513-1521.
- [18] M. T. Anderson, K. B. Greenwood, G. A. Taylor, K. R. Poeppelmeier, B-cation arrangements in double perovskites, *Prog. Solid State Chem.*, 22 (1993) 197-233.
- [19] P. M. Woodward, Octahedral tilting in perovskites. I. Geometrical considerations, *Acta Cryst. Sect. B*, 53 (1997) 32-43.
- [20] K. Momma, F. Izumi, VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data, *J. Appl. Cryst.*, 44 (2011) 1272-1276.
- [21] B. Grenier, J. V. Ahlburg, L. Chapon, C. Colin, E. Constable, J. I. D. Silva, Q. Faure, S. Holm, O. Ivashko, M. Kure, B. Lebert, D. Louis, L. Mazzuca, A. Mistonov, J. Muro, B. Ouladdiaf, A. Parabas, P. Parisiadis, D. Pincini, R. Procter, S. Raymond, L. A. Rodríguez, M. Rossi, A. Sapozhnik, S. Sofronova, S. M. Souliou, M. Valiska, J. Vijayakumar, P. Villar, *HSC18 Practicals*, in, Institut Laue-Langevin (ILL), 2015.
- [22] S. K. Giri, T. K. Nath, Evidence of glassy ferromagnetic phase and kinetic arrest of electronic phase in $\text{Sm}_{0.35}\text{Pr}_{0.15}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ manganites, *J. Magn. Magn. Mater.*, 324 (2012) 2277-2285.
- [23] Q. Lin, M. Greenblatt, E. N. Caspi, M. Avdeev, Crystallographic and magnetic properties of CaLaMnMoO_6 double perovskite, *J. Solid State Chem.*, 179 (2006) 2086-2092.
- [24] T. K. Mandal, A. M. Abakumov, M. V. Lobanov, M. Croft, V. V. Poltavets, M. Greenblatt, Synthesis, structure, and magnetic properties of SrLaMnSbO_6 : a new B-site ordered double perovskite, *Chem. Mater.*, 20 (2008) 4653-4660.
- [25] S. Taran, B. K. Chaudhuri, A. Das, A. K. Nigam, R. K. Kremer, S. Chatterjee, CE-type antiferromagnetic ordering and martensitic transition in Pr-substituted $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$ from magnetic and neutron diffraction studies, *J. Phys. Condens. Matter*, 19 (2007) 216217.
- [26] S. Vasala, M. Lehtimäki, Y. H. Huang, H. Yamauchi, J. B. Goodenough, M. Karppinen, Degree of order and redox balance in B-site ordered double-perovskite oxides, $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$ (M=Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn), *J. Solid State Chem.*, 183 (2010) 1007-1012.
- [27] M. Cheah, P. J. Saines, B. J. Kennedy, The Jahn–Teller distortion and cation ordering in the perovskite $\text{Sr}_2\text{MnSbO}_6$, *J. Solid State Chem.*, 179 (2006) 1775-1781.

- [28] A. Faik, J. M. Igartua, M. Gateshki, G. J. Cuello, Crystal structures and phase transitions of $\text{Sr}_2\text{CrSbO}_6$, *J. Solid State Chem.*, 182 (2009) 1717-1725.
- [29] K. Tsutsumi, H. Nakamori, K. Ichikawa, X-ray Mn $K\beta$ emission spectra of Manganese oxides and manganates, *Phys. Rev. B*, 13 (1976) 929-933.
- [30] N. Aylikci, E. Tirasoglu, I. Karahan, V. Aylikci, E. Cengiz, G. Apaydin, Alloying effect on K shell X-ray fluorescence parameters and radiative Auger ratios of Co and Zn in $\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}$ alloys, *Chem. Phys. Lett.*, 484 (2010) 368-373.
- [31] S. Ceppi, A. Mesquita, F. Pomiro, E. V. Pannunzio Miner, G. Tiraio, Study of $K\beta$ X-ray emission spectroscopy applied to $\text{Mn}_{(2-x)}\text{V}_{(1+x)}\text{O}_4$ ($x=0$ and $1/3$) oxyspinel and comparison with XANES, *J. Phys. Chem. Solids*, 75 (2014) 366-373.
- [32] M. A. Beckwith, M. Roemelt, M. Collomb, C. DuBoc, T. Weng, U. Bergmann, P. Glatzel, F. Neese, S. DeBeer, Manganese $K\beta$ X-ray emission spectroscopy as a probe of metaleligand interactions, *Inorg. Chem.*, 50 (2011) 8397-8409.
- [33] E. Gallo, F. Bonino, J. C. Swarbrick, T. Petrenko, A. Piovano, S. Bordiga, D. Gianolio, E. Groppo, F. Neese, C. Lamberti, P. Glatzel, Preference towards five-coordination in Ti silicalite-1 upon molecular adsorption, *Chem. Phys. Chem.*, 14 (2013) 79-83.
- [34] P. Glatzel, U. Bergmann, High resolution 1s core hole X-ray spectroscopy in 3d transition metal complexes-electronic and structural information, *Coord. Chem. Rev.*, 249 (2005) 65-95.
- [35] S. Limandri, S. Ceppi, G. Tiraio, G. Stutz, C. G. Sanchez, J. A. Riveros, High resolution study of $K\beta$ and $K\beta_{1,3}$ X-ray emission lines from Mn-compounds, *Chem. Phys.*, 367 (2010) 93-98.
- [36] M. Retuerto, J. A. Alonso, M. García-Hernández, M. J. Martínez-Lope, Synthesis, structure and magnetic properties of the new double perovskite $\text{Ca}_2\text{CrSbO}_6$, *Solid State Commun.*, 139 (2006) 19-22.
- [37] Z. G. Xie, D. Y. Geng, Z. D. Zhang, Reversible room-temperature magnetocaloric effect in Mn_3PB_2 , *Appl. Phys. Lett.*, 97 (2010) 202504.
- [38] W. Liu, L. Shi, S. Zhou, J. Zhao, Y. Li, Y. Guo, Griffiths phase, spin-phonon coupling, and exchange bias effect in double perovskite $\text{Pr}_2\text{CoMnO}_6$, *J. Appl. Phys.*, 116 (2014) 193901.
- [39] A. M. Arevalo-Lopez, F. Stegemann, J. P. Attfield, Competing antiferromagnetic orders in the double perovskite $\text{Mn}_2\text{MnReO}_6$ (Mn_3ReO_6), *Chem. Commun.*, 52 (2016) 5558-5560.
- [40] E. Solana-Madruga, A. M. Arevalo-López, A. J. Dos Santos-García, E. Urones-Garrote, D. Avila-Brandé, R. Sáez-Puche, J. P. Attfield, Double double cation order in the high-pressure perovskites MnRMnSbO_6 , *Angew. Chem. Int.*, 55 (2016) 9340-9344.
- [41] Y. Zhang, L. Pan, H. Zhu, W. Wang, L. R. Shah, X. Fan, J. Q. Xiao, Enhancement of ferromagnetism in Mn-doped Si via B codoping, *J. Appl. Phys.*, 107 (2010) 09C305.

- [42] M. B. Stearns, Y. Cheng, Determination of para and ferromagnetic components of magnetization and magnetoresistance of granular Co/Ag films, *J. Appl. Phys.*, 75 (1994) 6894-6899.
- [43] K. Hayashi, K. Ono, H. Suzuki, M. Sawada, M. Moriya, W. Sakamoto, T. Yogo, One-pot biofunctionalization of magnetic nanoparticles via thiol-ene click reaction for magnetic hyperthermia and magnetic resonance imaging, *Chem. Mater.*, 22 (2010) 3768-3772.

Capítulo 4

Familia de perovskitas CaLaBSbO_6 con $B = \text{Mn, Co y Ni}$

4.1 Introducción

Como ya se ha mencionado, las perovskitas dobles han sido objeto de interés debido a sus potenciales aplicaciones [1, 2] y el grado de ordenamiento catiónico es considerado como uno de los factores fundamentales en la obtención de interesantes propiedades magnéticas y eléctricas. Para obtener perovskitas con un alto ordenamiento catiónico, se necesitan cationes en los sitios octaédricos con una gran diferencia de cargas y de radios entre sí [3]. Otros factores importantes que regulan el ordenamiento de la estructura son, por ejemplo, las temperaturas de síntesis [4], presión de oxígeno, entre otros.

Durante la exploración de nuevos sistemas o familias de perovskitas con ordenamiento en los sitios octaédricos con múltiples funciones, la selección del catión del sitio B' ha sido expandida a los elementos metálicos del bloque p [5-8]. En particular, en los años 60, Blasse reportó la estructura monoclinica y las propiedades antiferromagnéticas de la perovskita doble basada en Sb, $\text{Sr}_2\text{CoSbO}_6$ [9].

Del mismo modo, Retuerto encontró un comportamiento ferromagnético particular, en la perovskita ordenada $\text{Ca}_2\text{CrSbO}_6$ en donde el acoplamiento magnético se da a través de iones no magnéticos Sb^{5+} . [10]. Esto fue explicado debido al gran ángulo de giro de los octaedros, el cual sugiere que el ferromagnetismo podía ser establecido a través de interacciones de superintercambio doble de tipo $\text{Cr}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Sb}^{5+}-\text{O}^{2-}-\text{Cr}^{3+}$.

Por otra parte, también suelen usarse como cationes B' aquellos pertenecientes a los metales de transición como por ejemplo la perovskita doble reportada $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_6$, la cual es un material aislante AFM ($T_N = 37 \text{ K}$) debido sólo al Co^{2+} , ya que el Mo^{6+} (d^0) no aporta al magnetismo. Es interesante remarcar de este trabajo el hecho de que con una reducción química, la cual genera la perovskita $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_{6-\delta}$ deficiente en oxígeno, ésta se puede transformar en un semiconductor ferromagnético [11].

El cambio o sustitución de los cationes A, A', B y B' ha ganado cierto interés en los últimos años, debido a que esto puede generar grandes variaciones en las propiedades estructurales y magnéticas. Además, las perovskitas dobles que contienen uno o más iones magnéticos en el sitio B han mostrado importantes aplicaciones tecnológicas [12-15].

Dependiendo del radio de los cationes A y A', se pueden generar compuestos con distorsiones estructurales más pronunciadas que otros. Por ejemplo, cuando el catión Ca^{2+} ocupa este sitio, la simetría es considerablemente más baja en comparación con perovskitas dobles basadas en Sr^{2+} y Ba^{2+} , y sus propiedades como las magnéticas y eléctricas, se alteran. Citando algunos casos, las perovskitas dobles $\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$ y $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$ han sido reportadas como estructuras monoclinicas, mientras que sus compuestos análogos pero con Sr^{2+} o Ba^{2+} en

lugar de Ca²⁺, son tetragonales o cúbicos, y además, sus temperaturas de transición magnética son diferentes entre sí [16, 17].

Las distorsiones debidas al giro de los octaedros ocurren en respuesta al desajuste del tamaño entre los cationes A y A' y la red de octaedros compartidos por las esquinas. Estas distorsiones alteran significativamente la coordinación, normalmente cuboctaédrica, de los cationes A y A' pero dejando intacta la coordinación local de los cationes de los sitios octaédricos.

Sobre la base de estas estructuras cristalinas distorsionadas, la introducción de distintos cationes B²⁺ con diferentes configuraciones electrónicas 3d, puede inducir diferencias considerables en las propiedades magnéticas y eléctricas, es decir, hay un efecto crucial dependiente de esta configuración electrónica. Por tal motivo, los iones propuestos en esta familia de perovskitas, Mn²⁺, Co²⁺ y Ni²⁺, se sugirieron para observar cómo afectaba este cambio de electrones d en sus propiedades.

Se calcularon los factores de tolerancia mostrados en la Tabla 4.1 para todos los compuestos propuestos según la ecuación 1.3, usando los radios iónicos respectivos ($r_{Ca^{2+}} = 1,48 \text{ \AA}$; $r_{La^{3+}} = 1,5 \text{ \AA}$; $r_{Mn^{2+}}(HS) = 0,97 \text{ \AA}$; $r_{Co^{2+}}(HS) = 0,885 \text{ \AA}$; $r_{Ni^{2+}} = 0,83 \text{ \AA}$; $r_{Sb^{5+}} = 0,74 \text{ \AA}$ y $r_{O^{2-}} = 1,26 \text{ \AA}$ [18]). Para estos cálculos, se supone que el Ca²⁺ y La³⁺ tienen número de coordinación XII y que los cationes magnéticos están en alto espín (HS) con número de oxidación 2+, el cual está dado por la estequiometría propuesta.

Catión magnético	τ_1
Mn	0,92
Co	0,94
Ni	0,95

Tabla 4.1: Factores de tolerancia, τ_1 , para la familia de perovskitas con catión magnético B = Mn, Co y Ni.

Estos factores de tolerancia informados son menores a 1 e inferiores a los calculados en el Capítulo 3. Esto último se debe a que el Ba²⁺ ($r_{Ba^{2+}} = 1,75 \text{ \AA}$) es un catión más grande en comparación con La³⁺ y Ca²⁺, por lo que se generan estructuras menos distorsionadas como se vio en el Capítulo 3, mientras que para las perovskitas presentadas en este capítulo se puede observar a través de los valores de τ_1 (y por ende a los radios catiónicos) que éstas probablemente sean estructuras más distorsionadas.

Debido a los valores de τ_1 en la Tabla 4.1, los cuales están dentro del rango de estabilidad de la estructura tipo perovskita (en un intervalo entre 0,85 y 1,06 [19]), se da paso a la síntesis de las muestras propuestas y se espera que las perovskitas dobles tengan un alto ordenamiento de los cationes en los sitios octaédricos ya que estos poseen una considerable diferencia de carga y de radios [3].

Se propuso explorar el cambio del catión magnético de las perovskitas dobles CaLaBSbO₆ donde B = Mn, Co y Ni; sintetizar los compuestos y caracterizarlos recurriendo a diferentes técnicas experimentales tales como DRXP, XES-K β y medidas magnetométricas. Todas estas técnicas experimentales permiten estudiar los compuestos propuestos a través de una visión más global.

4.2 Síntesis

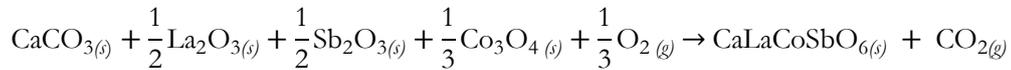
Esta familia de perovskitas dobles fue sintetizada a través del método cerámico tradicional partiendo de los siguientes reactivos en grado analítico: CaCO₃, La₂O₃, Sb₂O₃, MnO, Co₃O₄ y NiO. Antes de realizar la síntesis, el La₂O₃ fue secado en una mufla como se indicó en el capítulo anterior, debido a que éste es altamente higroscópico.

Los reactivos usados para formar los compuestos con B = Mn y Ni, fueron pesados estequiométricamente en una balanza analítica, según la siguiente reacción:



Para la perovskita con B = Mn, la mejor síntesis fue lograda usando un 10 % de deficiencia de MnO para disminuir la impureza encontrada, de la cual se hablará más adelante.

Para el compuesto con B = Co, la reacción que se llevó a cabo fue:



Estos reactivos se mezclaron en forma de polvo en un mortero de ágata, el cual fue usado para realizar la molienda manual de los mismos. Se usó alcohol debido a que facilita la molienda y la homogeneización de los reactivos, sin alterar la reacción ya que se evapora rápidamente. Una vez generada la mezcla de todos los reactivos, el polvo obtenido para cada muestra fue posteriormente depositado sobre botes de alúmina para su tratamiento térmico. Las síntesis fueron realizadas en aire, aportando la atmósfera oxidante necesaria, de acuerdo al esquema mostrado en la Figura 3.1.

Los polvos fueron tratados térmicamente en diferentes etapas sucesivas hasta obtener los compuestos deseados. En la Figura 3.1, la T^* corresponde a la temperatura del último tratamiento térmico realizado, el cual varía dependiendo de la muestra. En la Tabla 4.2 se muestran los valores de estas temperaturas para cada una de las perovskitas sintetizadas.

Catión B	T^* (°C)
Mn	1420
Co	1300
Ni	1300

Tabla 4.2: T^* correspondiente a la rampa de mayor temperatura para la familia de perovskitas CaLaBSbO₆.

4.3 Identificación de las fases

El análisis del progreso de las reacciones y la identificación de las fases obtenidas para cada perovskita doble sintetizada, fueron realizados mediante DRXP de laboratorio a 300 K, usando un difractor PANanalytical X'Pert Pro (40 kV, 40 mA).

Los difractogramas mostrados en la Figura 4.1 son característicos de estructuras de tipo perovskita. Los tres compuestos obtenidos presentan reflexiones de superestructura debido al

ordenamiento tipo sal de roca de los cationes B y B'. Estas reflexiones de superestructura que aparecen en la zona de 18° a 20° en 2θ , corresponden al ordenamiento de los cationes en la subred B.

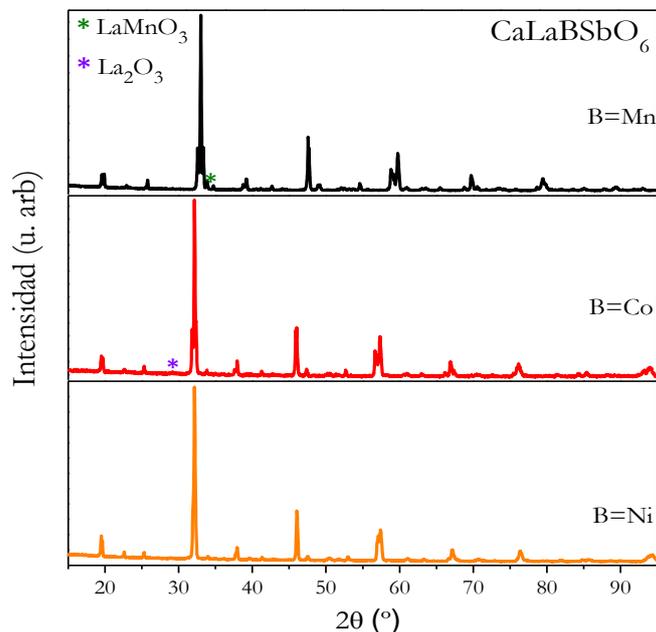


Figura 4.1: Difractogramas de rayos X de polvos para la familia CaLaBSbO_6 , con $B = \text{Mn, Co y Ni}$. Los asteriscos en color verde y púrpura corresponden a las reflexiones más intensas de las impurezas para cada muestra. Asterisco verde y púrpura: LaMnO_3 y La_2O_3 , respectivamente.

En los difractogramas de rayos X de la Figura 4.1 se indican con asteriscos los picos principales correspondientes a las impurezas presentes para mayor facilidad visual, debido a que en algunas posiciones se solapan con reflexiones pertenecientes a la fase principal. Para la perovskita con $B = \text{Co}$, se encontró el reactivo La_2O_3 , mientras que la perovskita con $B = \text{Mn}$ contaba con la presencia de la ortomanganita LaMnO_3 . En la sección 4.4 se presentará el porcentaje obtenido de estas impurezas a través de los refinamientos pero cabe mencionar que este porcentaje no sobrepasa el 2,4%, por lo que se considera que los materiales son altamente puros.

4.4 Caracterización estructural

Para refinar las estructuras cristalinas de estos tres compuestos a través de los datos de DRXP, se hizo uso del método Rietveld [20] empleando el programa *FullProf Suite* [21]. Se ajustó el perfil de los picos con una función pseudo-Voigt.

Los difractogramas de rayos X fueron indexados para todas las muestras con el grupo espacial monoclinico $P2_1/n$, usando como modelo estructural de partida el de la perovskita doble $\text{La}_2\text{NiPtO}_6$ [22], reportado en la base de datos de compuestos inorgánicos *ICSD* [23].

Para las perovskitas CaLaBSbO_6 con $B = \text{Mn, Co y Ni}$, los cationes B^{2+} y Sb^{5+} se ubicaron en los sitios de Wyckoff $2d (1/2, 0, 0)$ y $2c (0, 1/2, 0)$ respectivamente. Los cationes Ca^{2+} y La^{3+} y

los aniones O(1), O(2) y O(3) ocupan los sitios generales $4e (x, y, z)$. Los ajustes se realizaron refinando de forma independiente las ocupaciones de los sitios B y B' (sitios de Wyckoff $2d$ y $2c$, respectivamente), permitiendo así determinar la estequiometría para cada muestra, y fijando las ocupaciones de los oxígenos (ya que son difíciles de determinar con exactitud debido a que su factor de dispersión de rayos X es bajo).

Hay que mencionar que debido a que el factor de dispersión de rayos X es directamente proporcional al número atómico, las ocupaciones de los iones en los sitios octaédricos $2d$ y $2c$ para B^{2+}/Sb^{5+} , son altamente diferenciables (Z de los cationes: $25 < B^{2+} < 28$ y $\text{Sb}^{5+} = 51$). Además, se pudieron refinar las ocupaciones de los cationes Ca^{2+} y La^{3+} por la misma razón (Z de los cationes: $\text{Ca}^{2+} = 20$ y $\text{La}^{3+} = 57$).

Los refinamientos de los datos de DRXP a 300 K se muestran en la Figura 4.2. Se evidencia un buen acuerdo entre los datos experimentales y los calculados a través del refinamiento. Los refinamientos tuvieron en cuenta las fases minoritarias, obteniéndose un 2,32% de LaMnO_3 para la perovskita con $B = \text{Mn}$ y 0,24% de La_2O_3 para la de $B = \text{Co}$.

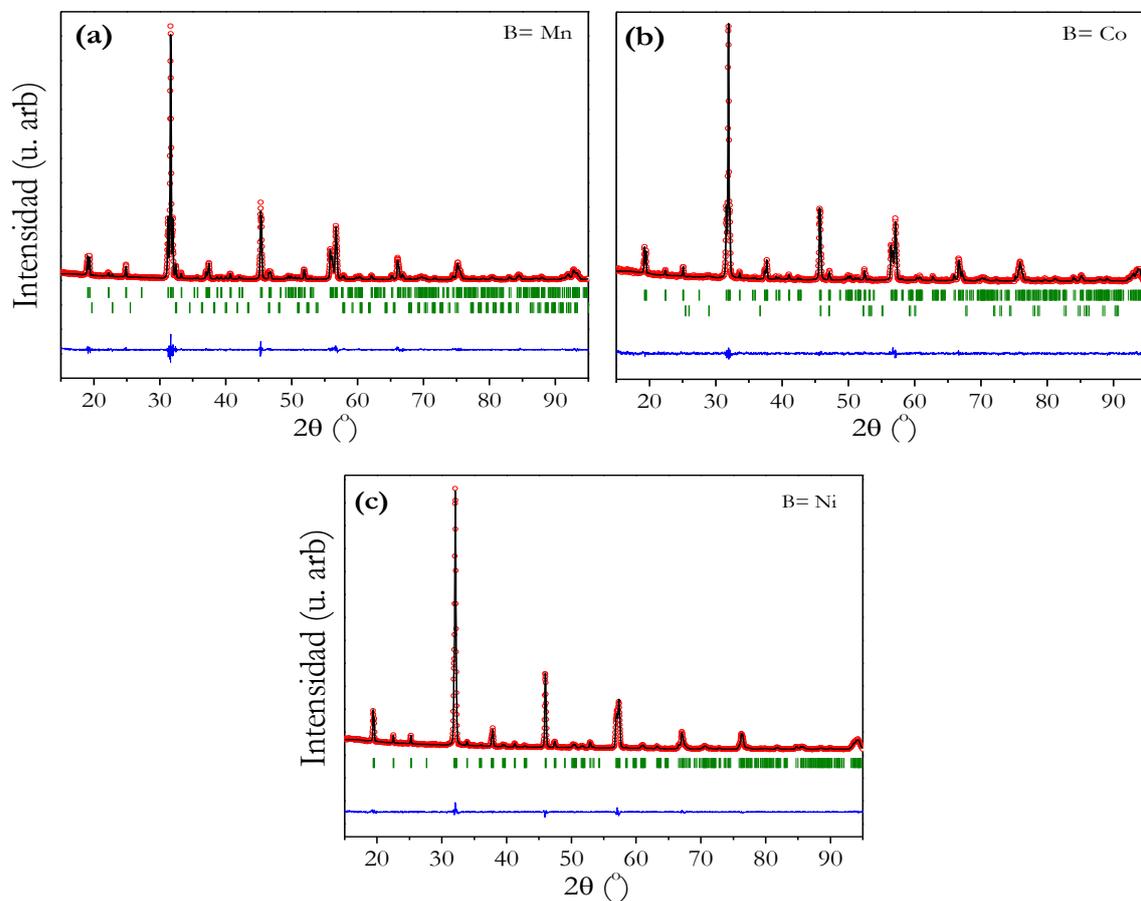


Figura 4.2: Refinamientos por análisis Rietveld de los datos experimentales de DRXP a 300 K con el grupo espacial $P2_1/n$ para las perovskitas dobles **a)** $\text{Ca}_{1,016}\text{La}_{0,984}\text{Mn}_{1,043}\text{Sb}_{0,957}\text{O}_6$, **b)** $\text{Ca}_{1,021}\text{La}_{0,979}\text{Co}_{1,009}\text{Sb}_{0,991}\text{O}_6$ y **c)** $\text{Ca}_{1,004}\text{La}_{0,996}\text{Ni}_{1,002}\text{Sb}_{0,998}\text{O}_6$. Se muestra el difractograma experimental (círculos rojos); el difractograma calculado (línea negra) y la diferencia entre ambos difractogramas (línea azul). El conjunto superior de reflexiones de Bragg (barras verdes verticales) corresponde a las reflexiones nucleares y el segundo conjunto corresponde a la fase minoritaria LaMnO_3 y La_2O_3 para las muestras con $B = \text{Mn}$ y Co , respectivamente. Los difractogramas fueron tomados hasta 120° en 2θ pero se muestran sólo hasta 95° en 2θ para una mejor visualización.

En la Tabla 4.3 se resumen los parámetros de red, volumen y los factores de acuerdo de los ajustes. Se puede notar que las perovskitas poseen ángulos próximos a 90° y sus parámetros de red a y b , son muy cercanos entre sí, lo que indica una simetría pseudo-tetragonal, siendo esto más evidente para la perovskita con B = Ni.

En la Tabla 4.4 se exponen, para los tres compuestos a 300 K, los parámetros estructurales obtenidos en los refinamientos de los datos de DRXP, como: posiciones de cada ion (x, y, z), ocupaciones de cada ion en su sitio de Wyckoff correspondiente (O_{cc}), y los factores de temperatura isotrópicos o de desplazamiento (B_{iso}).

	B	Mn	Co	Ni
Parámetros de red	a (Å)	5,5976 (2)	5,5719 (2)	5,5524 (2)
	b (Å)	5,7210 (2)	5,6627 (2)	5,6134 (2)
	c (Å)	7,9836 (3)	7,9197 (3)	7,8851 (3)
	β (°)	90,057 (5)	90,112 (2)	90,093 (4)
Volumen	V (Å ³)	255,67 (2)	249,88 (2)	245,76 (2)
Factores de acuerdo	χ^2	1,92	1,40	1,60
	R_p (%)	12,00	18,60	13,90
	R_{wp} (%)	14,00	12,30	10,20
	R_{exp} (%)	10,12	10,38	8,07
	R_{Bragg} (%)	3,22	3,50	3,02

Tabla 4.3: Parámetros de red, volumen y factores de acuerdo del refinamiento, para las perovskitas con B = Mn, Co y Ni.

Se encontró un pequeño grado de desorden antisitio en las tres muestras, siendo ligeramente mayor en la perovskita con Ni (ver las O_{cc} de los sitios de Wyckoff $2d$ y $2c$ de la Tabla 4.4) y además, se evidenció a través de la estequiometría obtenida, cierto grado de oxidación del Mn²⁺ a Mn³⁺ para la perovskita con B = Mn.

Como ya se ha mencionado, se espera un mayor grado de ordenamiento para grandes diferencias de carga (Δq) y radio iónico (Δr) entre el metal de transición B^{2+/3+} y el Sb⁵⁺ [3]. Debido a la pequeña oxidación del Mn para la perovskita propuesta CaLaMnSbO₆, el Δq es mayor a 2,9 para todas las muestras, y el $\Delta r \approx 0,21$ Å; 0,145 Å y 0,09 Å, para B = Mn, Co y Ni, respectivamente, calculados a partir de los radios iónicos publicados por R. D. Shannon [18]. Como puede observarse, la perovskita con B = Ni, es la que tiene un grado ligeramente mayor de desorden antisitio, debido a que el Ni²⁺ posee un radio iónico más cercano al del Sb⁵⁺, si bien sigue siendo una perovskita altamente ordenada, lo que es justificado debido a la alta diferencia de cargas.

Otro punto a remarcar, es que los factores isotrópicos de temperatura son un poco bajos, sin embargo, han sido reportados valores bajos en los B_{iso} en perovskitas dobles que contienen Sb [24-26]. Esto puede deberse al fuerte enlace covalente Sb-O, lo que ha sido planteado para la perovskita doble Pb₂ScSbO₆ [27]. Cabe mencionar que los difractogramas medidos y refinados se muestran hasta 95° para una mejor visualización pero estos fueron tomados hasta 120°, siendo un rango angular amplio como para que el refinamiento de B_{iso} sea válido.

<i>B</i>	<i>Ion</i>	<i>Sitio de Wyckoff</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B_{iso}</i> (Å ²)	<i>Occ</i>
Mn	Ca/La	4 <i>e</i>	0,5111 (1)	0,5436 (2)	0,2488 (2)	0,21 (1)	1,016/0,984
	Mn/Sb (1)	2 <i>d</i>	0,5	0	0	0,89 (1)	0,983/0,017
	Mn/Sb (2)	2 <i>c</i>	0	0,5	0	0,30	0,060/0,940
	O(1)	4 <i>e</i>	0,1902 (2)	0,2092 (2)	0,9441 (3)	0,70	2
	O(2)		0,2841 (2)	0,6975 (2)	0,9596 (3)	0,70	2
O(3)	0,3942 (2)		0,9683 (2)	0,2537 (2)	1,47 (3)	2	
Co	Ca/La	4 <i>e</i>	0,5092 (5)	0,5407 (2)	0,2500 (2)	0,22 (1)	1,021/0,979
	Co/Sb (1)	2 <i>d</i>	0,5	0	0	0,24 (1)	1,000/0,000
	Co/Sb (2)	2 <i>c</i>	0	0,5	0	0,25	0,009/0,991
	O(1)	4 <i>e</i>	0,193 (1)	0,217 (1)	0,949 (1)	1,16 (5)	2
	O(2)		0,282 (1)	0,695 (1)	0,967 (2)	0,6	2
	O(3)		0,394 (1)	0,976 (1)	0,249 (1)	0,6	2
Ni	Ca/La	4 <i>e</i>	0,50894(5)	0,5374 (1)	0,2493 (1)	1,01 (1)	1,004/0,996
	Ni/Sb (1)	2 <i>d</i>	0,5	0	0	0,92 (4)	0,980/0,020
	Ni/Sb (2)	2 <i>c</i>	0	0,5	0	0,65 (2)	0,022/0,978
	O(1)	4 <i>e</i>	0,190 (1)	0,228 (1)	0,946 (1)	2,4 (2)	2
	O(2)		0,283 (1)	0,691 (1)	0,953 (1)	0,92	2
	O(3)		0,415 (1)	0,981 (1)	0,248 (1)	1,1 (1)	2

Tabla 4.4: Parámetros estructurales obtenidos a partir de los refinamientos de los datos experimentales de DRXP a 300 K con el grupo espacial $P2_1/n$ para todas las muestras. La abreviación *Occ* indica la ocupación total de cada sitio cristalográfico en la celda unidad y estos valores se corresponden con la notación estequiométrica para estos compuestos.

A partir del refinamiento Rietveld de los datos de DRXP, se pueden observar en la Tabla 4.5 las estequiometrías obtenidas de acuerdo a las fórmulas cristalográficas, es decir, teniendo en cuenta los sitios octaédricos ocupados, y a las fórmulas composicionales, para cada muestra.

De la Tabla 4.5 se observa una disminución en el contenido de Sb, debido a que es un catión que se volatiliza con facilidad, lo que hace que haya un pequeño exceso del catión magnético.

<i>B</i>	<i>Fórmula cristalográfica</i>	<i>Fórmula composicional</i>
Mn	Ca _{1,016} La _{0,984} (Mn _{0,983} Sb _{0,017}) _{2d} (Mn _{0,060} Sb _{0,940}) _{2c} O ₆	Ca _{1,016} La _{0,984} Mn _{1,043} Sb _{0,957} O ₆
Co	Ca _{1,021} La _{0,979} (Co) _{2d} (Co _{0,009} Sb _{0,991}) _{2c} O ₆	Ca _{1,021} La _{0,979} Co _{1,009} Sb _{0,991} O ₆
Ni	Ca _{1,004} La _{0,996} (Ni _{0,980} Sb _{0,020}) _{2d} (Ni _{0,022} Sb _{0,978}) _{2c} O ₆	Ca _{1,004} La _{0,996} Ni _{1,002} Sb _{0,998} O ₆

Tabla 4.5: Estequiometrías según las fórmulas cristalográficas y composicionales obtenidas a partir del refinamiento Rietveld.

Para la perovskita $\text{Ca}_{1,016}\text{La}_{0,984}\text{Mn}_{1,043}\text{Sb}_{0,957}\text{O}_6$, se obtuvo un pequeño grado de oxidación de Mn^{2+} a Mn^{3+} , cuyas fracciones son 0,9 para Mn^{2+} y 0,1 para Mn^{3+} , según las fórmulas estequiométricas de la Tabla 4.5 obtenidas a partir del refinamiento Rietveld. Esta perovskita tiene ligeras diferencias en cuanto al estado de oxidación del Mn con respecto a otras perovskitas, como es el caso de la perovskita relacionada BaLaMnSbO_6 , la cual fue obtenida también en aire y con $A = \text{Ba}^{2+}$ y $A' = \text{La}^{3+}$, pero para esta última, el estado de oxidación del catión magnético encontrado fue Mn^{2+} [28].

Por otro lado, si bien la perovskita con $B = \text{Co}$ posee un menor valor de Δr en comparación con la perovskita con $B = \text{Mn}$, la diferencia de cargas puede ser la fuerza motora del ordenamiento en los sitios octaédricos para estas dos perovskitas (como se observa en la Tabla 4.4, la muestra con $B = \text{Co}$ es levemente más ordenada), debido a que se forma un estado de oxidación mixto para el Mn por lo que el Δq es ligeramente menor en comparación con la perovskita con $B = \text{Co}$.

En la Figura 4.3a se presentan los parámetros de red en función del radio iónico del metal de transición B. Se puede remarcar el hecho de que al ir variando B desde Ni^{2+} ($r_{\text{Ni}^{2+}} = 0,83 \text{ \AA}$) a Mn^{2+} ($r_{\text{Mn}^{2+}} = 0,97 \text{ \AA}$), es decir, al ir aumentando el radio iónico del catión que ocupa este sitio, se genera un aumento de los parámetros de red y del volumen de la celda unidad (ver Figura 4.3a-b), lo cual está en acuerdo con lo esperado según la Ley de Vegard [29, 30].

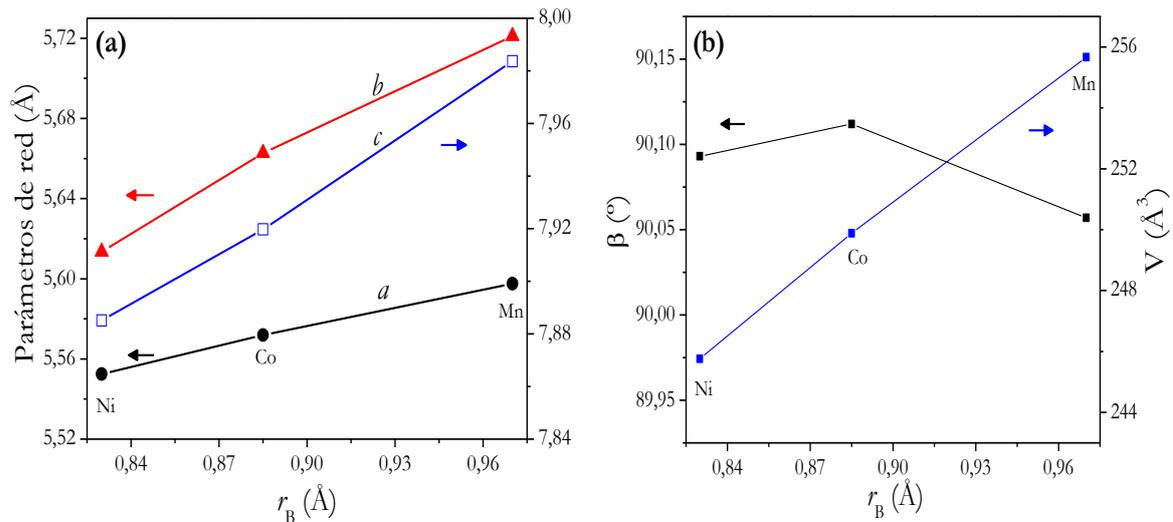


Figura 4.3: a) Variación de los parámetros de red a , b y c . b) Variación del ángulo β y del volumen, V . Ambas gráficas son en función del radio iónico del catión magnético, r_B , con $B = \text{Mn, Co y Ni}$. Los datos correspondientes son unidos con líneas para una mejor visualización.

Hay que mencionar que, en un entorno octaédrico, los cationes $\text{Mn}^{2+/3+}$ y Co^{2+} ($3d^5$ y $3d^7$, respectivamente), pueden estar en configuraciones electrónicas de HS o LS, mientras que el Ni^{2+} al ser un catión $3d^8$ sólo tiene una única configuración electrónica posible. Por otro lado, los radios iónicos de configuraciones electrónicas en HS, aumentan de forma lineal con respecto a la disminución del número atómico, mientras que para el caso de configuraciones en LS, estos radios disminuyen [18] del $\text{Mn}^{2+/3+}$ al Co^{2+} , y con respecto a este último, el radio del Ni^{2+} aumenta. Debido a lo anterior, las únicas configuraciones posibles para estos cationes en las

muestras presentadas, son las de HS, debido a que esto explica el comportamiento de los parámetros de red como se observa en la Figura 4.3a.

Para el octaedro BO₆, el catión B (sitio de Wyckoff 2*d*), posee un radio iónico mayor ($r_{\text{Mn}^{2+}}(\text{HS}) = 0,97 \text{ \AA}$; $r_{\text{Co}^{2+}}(\text{HS}) = 0,885 \text{ \AA}$ y $r_{\text{Ni}^{2+}} = 0,83 \text{ \AA}$) en comparación al catión Sb⁵⁺ (0,74 Å), es por esto que las distancias de enlace (B/B')_{2*d*}-O son mayores que las de (B/B')_{2*c*}-O (correspondientes a los octaedros B'O₆ los cuales poseen mayor cantidad de Sb⁵⁺). En la Tabla 4.6 se evidencia que las distancias de enlace obtenidas entre los cationes de los metales de transición y los aniones óxidos son muy similares a las calculadas a partir de la suma de los radios iónicos de los cationes y de sus ocupaciones en cada sitio: para Ca_{1,016}La_{0,984}Mn_{1,043}Sb_{0,957}O₆, con 0,1 de Mn³⁺ y 0,9 de Mn²⁺, $d(\text{B}/\text{B}')_{2d}\text{-O} = 2,2079 \text{ \AA}$ (sitio que contiene 98,3% de Mn^{2+/3+} y un 1,7% de Sb⁵⁺) y $d(\text{B}/\text{B}')_{2c}\text{-O} = 2,012 \text{ \AA}$ (sitio con 6% de Mn^{2+/3+} y 94% de Sb⁵⁺); para Ca_{1,021}La_{0,979}Co_{1,009}Sb_{0,991}O₆, $d(\text{B}/\text{B}')_{2d}\text{-O} = 2,145 \text{ \AA}$ (sitio que contiene todo cobalto) y $d(\text{B}/\text{B}')_{2c}\text{-O} = 2,001 \text{ \AA}$ (sitio que contiene 0,9% de Co²⁺ y 99,1% de Sb⁵⁺); y por último, para la perovskita Ca_{1,004}La_{0,996}Ni_{1,002}Sb_{0,998}O₆, $d(\text{B}/\text{B}')_{2d}\text{-O} = 2,088 \text{ \AA}$ (sitio que contiene 98% de Ni²⁺ y 0,2% de Sb⁵⁺) y $d(\text{B}/\text{B}')_{2c}\text{-O} = 2,002 \text{ \AA}$ (sitio con 2,2% de Ni²⁺ y 97,8% de Sb⁵⁺).

Como ya se ha mencionado, debido al pequeño tamaño de los cationes A y A', se produce el giro de los octaedros por el movimiento de los iones óxidos, lo que genera una reducción de la coordinación cuboctaédrica (XII) a un número de coordinación menor, generalmente de VIII. Entonces, en el poliedro (Ca²⁺/La³⁺)O₁₂ de la familia de perovskitas, considerando únicamente las distancias inferiores a 3,5 Å, la coordinación efectiva de los cationes Ca²⁺/La³⁺ queda reducida a ocho aniones óxidos. Las distancias de enlace promedio <Ca²⁺/La³⁺-O> son 2,581 Å; 2,578 Å y 2,576 Å para B = Mn, Co y Ni, respectivamente. Estos valores son muy similares a los esperados teniendo en cuenta la suma de los radios iónicos de Shannon [18] y las ocupaciones refinadas, lo cual da un valor de 2,540 Å para todas las muestras.

En la Tabla 4.6 también se pueden observar los valores de los ángulos de enlace (B/B')_{2*d*}-O-(B/B')_{2*c*}, correspondientes a θ (los cuales distan de los 180° ideales), los ángulos de giro de los octaedros, calculados como $\delta = \frac{(180-\theta)}{2}$ y el promedio de éstos. El sistema de giro de los octaedros según la notación de Glazer [31] para el grupo espacial P2₁/n al cual pertenecen estas perovskitas, es *abc*⁺, es decir, que en el plano *ab* el giro se da fuera de fase y en la dirección *c*, en fase.

En la Figura 4.4 se puede observar un esquema de la estructura de la perovskita Ca_{1,016}La_{0,984}Mn_{1,043}Sb_{0,957}O₆, en el que además se muestra el giro de los octaedros (el cual es muy notorio).

Como se discutió antes, el giro de los octaedros resulta de la diferencia de tamaños entre los cationes Ca²⁺/La³⁺ y las cavidades entre los octaedros que comparten esquinas. Este desajuste en los tamaños puede ser cuantificado a través del factor de tolerancia de Goldschmidt, como ya fue mencionado. En la Figura 4.5 se puede observar el aumento del ángulo de enlace promedio <(B/B')_{2*d*}-O-(B/B')_{2*c*}> en función de τ_1 (cuyos valores se presentan en la Tabla 4.1). Este tipo de observaciones respecto del factor de tolerancia y ángulo de giro ha sido reportado ampliamente [6, 10, 32-34].

A modo comparativo, la perovskita doble reportada con B' = Nb (catión 5*d*), LaCaMnNbO₆ [32], posee un 1,2% de desorden antisitio y un ángulo de giro promedio de 15,72°, similar al obtenido para la perovskita Ca_{1,016}La_{0,984}Mn_{1,043}Sb_{0,957}O₆ reportada en este capítulo.

B		<i>Distancias (Å)</i>			θ (°)	δ (°)
		(A/A')-O	(B/B') _{2d} -O	(B/B') _{2c} -O		
Mn	O(1)	2,861 (2) 2,677 (1) 2,350 (1)	2,153 (1) x 2	2,025 (1) x 2	146,5 (1)	16,8
	O(2)	2,777 (2) 2,446 (1) 2,712 (1)	2,135 (1) x 2	1,977 (1) x 2	153,3 (1)	13,4
	O(3)	2,517 (1) 2,309 (1)	2,118 (1) x 2	2,061 (1) x 2	145,5 (1)	17,3
	Promedio	2,581	2,135	2,021	148,4	15,8
Co	O(1)	2,822 (3) 2,667 (1) 2,385 (1)	2,143 (8) x 2	1,970 (8) x 2	149,9 (3)	15,1
	O(2)	2,718 (1) 2,469 (1) 2,736 (1)	2,126 (8) x 2	1,940 (8) x 2	155,3 (3)	12,3
	O(3)	2,548 (6) 2,279 (6)	2,069 (9) x 2	2,070 (9) x 2	146,1 (4)	17,0
	Promedio	2,578	2,113	1,993	150,4	14,8
Ni	O(1)	2,855 (1) 2,624 (1) 2,377 (1)	2,184 (8) x 2	1,904 (8) x 2	149,8 (3)	15,1
	O(2)	2,787 (1) 2,351 (1) 2,685 (1)	2,143 (8) x 2	1,939 (8) x 2	150,5 (3)	14,8
	O(3)	2,543 (5) 2,383 (7)	2,019 (9) x 2	2,038 (9) x 2	152,7 (4)	13,7
	Promedio	2,576	2,115	1,960	151	14,5

Tabla 4.6: Distancias de enlace principales, ángulos de enlace y ángulos de giro de los octaedros.

De manera análoga, la perovskita LaCaCoNbO_6 [33], tiene un 0,8% de desorden antisitio y un ángulo promedio de giro de $14,27^\circ$. El radio iónico del Nb^{5+} en coordinación octaédrica es de $0,78 \text{ \AA}$, valor cercano al radio del Sb^{5+} ($0,74 \text{ \AA}$), lo que explica el comportamiento similar de la estructura cristalina entre esta perovskita doble y la que se presenta en este capítulo con Co.

Una característica a destacar es que en el trabajo publicado por Bos [33], en donde se presentan los resultados de las perovskitas LaACoNbO_6 con $A = \text{Ca, Ba y Sr}$, se observa que a medida que aumenta el radio del catión A, los ángulos de enlace B-O-B' van aumentando y tendiendo a 180° .

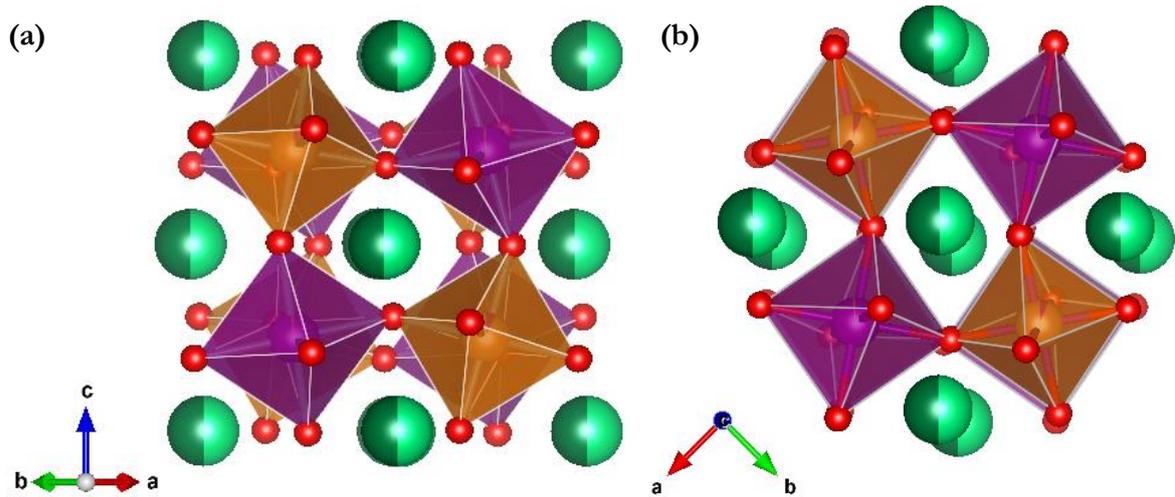


Figura 4.4: Proyecciones de la perovskita $\text{Ca}_{1,016}\text{La}_{0,984}\text{Mn}_{1,043}\text{Sb}_{0,957}\text{O}_6$ con grupo espacial $P2_1/n$ cuyo sistema de giro de los octaedros es abc^+ . Esta figura representa los giros de los octaedros: **a)** en anti-fase en el plano ab , y **b)** en fase en la dirección c . Esferas verdes: $\text{Ca}^{2+}/\text{La}^{3+}$, rojas: O^{2-} . Octaedros violetas y anaranjados: BO_6 (mayoritariamente $\text{Mn}^{2+/3+}$) y $\text{B}'\text{O}_6$ (mayoritariamente Sb^{5+}), respectivamente.

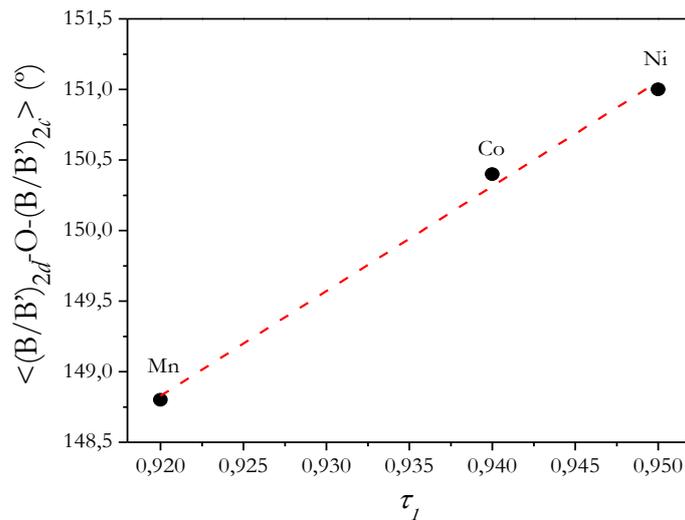


Figura 4.5: Ángulo de enlace promedio (°) en función del factor de tolerancia, τ_1 , para cada compuesto.

Otro parámetro que es posible analizar es la varianza del tamaño de los cationes A y A' [35-37]. Esta varianza, σ^2 , puede cuantificarse a través de la ecuación 1.6. Para el caso de estudio de este capítulo, las tres perovskitas tienen los mismos cationes A y A' , $\text{Ca}^{2+}/\text{La}^{3+}$, los cuales poseen proporciones similares en las muestras. El valor de σ^2 para las tres perovskitas usando los radios de Shannon [18] es de $0,000399 \text{ \AA}^2$, el cual indica que esta diferencia de tamaños entre los cationes Ca^{2+} y La^{3+} es grande. Éste es similar, al reportado para la perovskita $\text{Nd}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{MnO}_3$, cuyo valor es $0,000462 \text{ \AA}^2$ [38] (posee un ángulo de giro promedio de $15,75^\circ$).

Un análisis importante es el de la evaluación de las distorsiones dentro de los octaedros, es decir, para poder estimar si éstos han sufrido alguna distorsión interna. Se calcularon para

cada perovskita, según la ecuación 1.5, los parámetros de distorsión de los octaedros con respecto a la distancia, Δd , los cuales se muestran en la Tabla 4.7. De esos valores calculados se puede observar que los octaedros NiO_6 son los más distorsionados, es decir los menos regulares, en comparación con los octaedros MnO_6 y CoO_6 en las otras perovskitas, presentando una diferencia de casi un orden de magnitud.

B	$\Delta d (10^{-4})$	
	Sitio de Wyckoff $2d$	Sitio de Wyckoff $2c$
Mn	0,45	2,89
Co	2,34	7,78
Ni	10,99	8,38

Tabla 4.7: Parámetro de distorsión octaédrica en relación a las distancias, Δd . Se listan los valores para los sitios de Wyckoff $2d$ y $2c$.

Con el objetivo de remarcar lo mencionado con respecto a la irregularidad de los octaedros, se puede también calcular la relación entre la distancia de enlace más larga y la más corta para cada octaedro de cada perovskita. Estos cálculos se plasman en la Tabla 4.8, en donde se observa una gran similitud en estas relaciones para los octaedros MnO_6 y CoO_6 de las perovskitas $\text{Ca}_{1,016}\text{La}_{0,984}\text{Mn}_{1,043}\text{Sb}_{0,957}\text{O}_6$ y $\text{Ca}_{1,021}\text{La}_{0,979}\text{Co}_{1,009}\text{Sb}_{0,991}\text{O}_6$. Estos valores indican, para el caso de la perovskita con manganeso, que la fracción de Mn^{3+} presente en la muestra, es insuficiente para que se genere el efecto Jahn-Teller (ver Tabla 4.7).

B	$d_L(\text{B/B}')\text{-O} / d_C(\text{B/B}')\text{-O}$	
	$d_L(\text{B/B}')_{2d}\text{-O} / d_C(\text{B/B}')_{2d}\text{-O}$	$d_L(\text{B/B}')_{2c}\text{-O} / d_C(\text{B/B}')_{2c}\text{-O}$
Mn	1,02	1,04
Co	1,04	1,07
Ni	1,08	1,07

Tabla 4.8: Parámetro de la relación entre la distancia más larga, d_L , y la más corta, d_C , para cada uno de los sitios octaédricos, correspondientes a los sitios de Wyckoff $2d$ y $2c$.

Por otro lado, tanto de la Tabla 4.7 como de la Tabla 4.8, se muestra que la perovskita $\text{Ca}_{1,004}\text{La}_{0,996}\text{Ni}_{1,002}\text{Sb}_{0,998}\text{O}_6$ tiene los valores más altos de toda la familia con los dos parámetros usados, lo que corrobora la irregularidad de los octaedros NiO_6 en comparación con los octaedros BO_6 para las otras perovskitas.

La Figura 4.6 esquematiza la estructura de la perovskita doble $\text{Ca}_{1,004}\text{La}_{0,996}\text{Ni}_{1,002}\text{Sb}_{0,998}\text{O}_6$. En la Figura 4.6a se puede observar de una forma más clara que los octaedros azules, los cuales tienen una mayor cantidad de Ni^{2+} , poseen en el plano ab con el O(1) y O(2), distancias más largas en comparación con la distancia a lo largo del eje c con el O(3). Estas diferencias en las distancias se observan también en la Tabla 4.6.

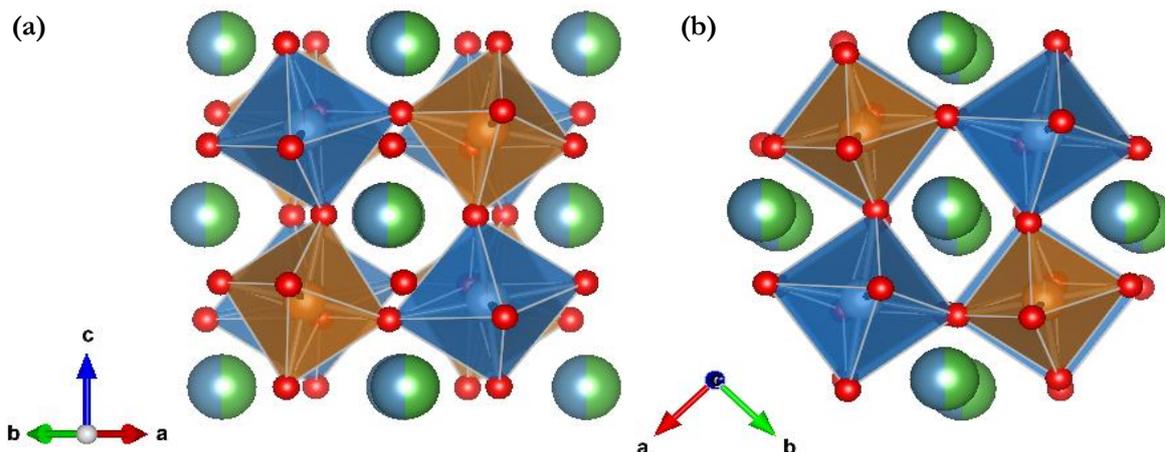


Figura 4.6: Proyecciones de la perovskita $\text{Ca}_{1,004}\text{La}_{0,996}\text{Ni}_{1,002}\text{Sb}_{0,998}\text{O}_6$ perteneciente al grupo espacial $P2_1/n$ con sistema de giro de los octaedros abc^+ . Esta figura representa los giros de los octaedros **a)** en anti-fase en el plano ab , y **b)** en fase según el dirección c . Esferas verdes: $\text{Ca}^{2+}/\text{La}^{3+}$, rojas: O^{2-} . Octaedros azules y anaranjados: BO_6 (mayoritariamente Ni^{2+}) y $\text{B}'\text{O}_6$ (mayoritariamente Sb^{5+}), respectivamente.

Se evidencia en la Figura 4.6b la diferencia en los tamaños de los octaedros anaranjados y azules, con más cantidad de Sb^{5+} y Ni^{2+} , respectivamente, lo que está en acuerdo con sus radios iónicos ($r_{\text{Ni}^{2+}} = 0,83 \text{ \AA}$ y $r_{\text{Sb}^{5+}} = 0,74 \text{ \AA}$).

Comparando esquemáticamente la perovskita con $B = \text{Ni}$ (Figura 4.6) con la perovskita que contiene Mn (Figura 4.4), esta última es la que posee mayores ángulos de giro y por lo tanto mayores distorsiones estructurales globales. Además, se puede ver en el esquema de la perovskita $\text{Ca}_{1,016}\text{La}_{0,984}\text{Mn}_{1,043}\text{Sb}_{0,957}\text{O}_6$, (como ya se vio en los parámetros de distorsión) que sus octaedros son levemente más regulares que los de la perovskita con $B = \text{Ni}$. Esto indica que para $B = \text{Mn}$, los octaedros son menos irregulares pero al mismo tiempo poseen una estructura más rotada.

4.5 Caracterización espectroscópica

Los espectros XES $K\beta$ de alta resolución para la familia de perovskitas CaLaBSbO_6 con $B = \text{Mn y Co}$, fueron medidos usando un espectrómetro no convencional [39] el cual está basado en una geometría de retrodifracción.

Para la perovskita $\text{Ca}_{1,004}\text{La}_{0,996}\text{Ni}_{1,002}\text{Sb}_{0,998}\text{O}_6$ no fue posible obtener el espectro XES $K\beta$, debido a que la resolución del equipo no es suficiente para diferenciar entre el Ni^{2+} y Ni^{3+} (en el posible caso de una pequeña oxidación del Ni^{2+}).

Por otra parte, los espectros XES $K\beta$ de las muestras con estados de oxidación desconocidos fueron medidos y analizados junto con los óxidos simples de Mn con estado de oxidación conocido, MnO , Mn_2O_3 , MnO_2 , y una perovskita relacionada, BaLaMnSbO_6 ; por otra parte, también se midieron y analizaron los espectros del óxido de cobalto con estado de oxidación mixto $2+/3+$, Co_3O_4 , y de dos perovskitas relacionadas, $\text{La}_3\text{Co}_2\text{SbO}_9$ y $\text{Ba}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$ con estados de oxidación $2+$ y $3+$, respectivamente.

Los espectros de emisión $K\beta$ de alta resolución se registraron escaneando de forma sincronizada el detector y el analizador, en pasos de aproximadamente 0,3 eV y 0,6 eV alrededor de la línea principal $K\beta'$ de los compuestos con Mn y Co, respectivamente. Se determinó que la resolución de este espectrómetro fue de 1,5 eV para la línea Mn- $K\beta_{1,3}$, y 2,9 eV para la línea Co- $K\beta_{1,3}$ (para detalles de los cálculos, ver la referencia [40]), y la escala de energía fue calibrada usando los valores de la línea $K\beta_{1,3}$ del Mn⁰ (6490,45 eV) y del Co⁰ (7649,43 eV) dados por Bearden [41], para obtener los espectros de las muestras incógnitas y de las referencias.

La velocidad de conteo de las medidas, como ejemplo para las muestras Ca_{1,016}La_{0,984}Mn_{1,043}Sb_{0,957}O₆ y MnO en la línea $K\beta_{1,3}$, fue de alrededor de 90 cps y 1200 cps, respectivamente. Para el caso de los compuestos con Co, la tasa de conteo para las muestras Ca_{1,021}La_{0,979}Co_{1,009}Sb_{0,991}O₆ y Co₃O₄ en la línea $K\beta_{1,3}$, fue de aproximadamente 30 cps y 430 cps, respectivamente. La diferencia en la tasa de conteo se debe al área efectiva del analizador.

Con el fin de estudiar y caracterizar los estados de oxidación del Mn y Co, se calcularon varios parámetros espectrales a partir de un ajuste específico de cada espectro de emisión de $K\beta$ medido en la familia de perovskitas CaLaBSbO₆ con B = Mn y Co, así como de las muestras de óxidos con estados de oxidación conocidos.

Cada espectro fue normalizado a un valor constante para la línea $K\beta_{1,3}$. Fueron ajustadas tres funciones de tipo Voigt, representando los picos $K\beta'$, $K\beta_x$ y $K\beta_{1,3}$, y una función EMG (Gaussiana Modificada Exponencialmente), para incluir el efecto *RAE* [42, 43], con el fin de reproducir las características de los picos, y además, se sustrajo la línea de fondo.

La posición en energía del pico *RAE* fue determinada a partir de la energía atómica del nivel $M_{4,5}$ [44]. La resolución experimental fue caracterizada por un ancho Gaussiano de la función Voigt, mientras que los errores experimentales de los parámetros espectrales estudiados, fueron determinados a partir de los errores del ajuste.

Los espectros experimentales para la perovskita doble Ca_{1,016}La_{0,984}Mn_{1,043}Sb_{0,957}O₆, los óxidos simples de Mn y la perovskita doble relacionada, BaLaMnSbO₆, se muestran en la Figura 4.7a. En la Figura 4.7b se hace un acercamiento a la zona del espectro de emisión $K\beta$ en donde se remarca sólo la línea $K\beta'$. En la Figura 4.7c se observa el espectro para la perovskita doble Ca_{1,021}La_{0,979}Co_{1,009}Sb_{0,991}O₆ con los otros compuestos que contienen Co como muestras de referencia y en la Figura 4.7d se visualiza una zona ampliada de la línea $K\beta'$.

En las Figuras 4.7b y 4.7d se observa de forma más detallada la tendencia a la disminución de la intensidad a medida que aumenta el estado de oxidación, como ya fue mencionado en el capítulo anterior. El espectro experimental y los ajustes obtenidos para la muestra Ca_{1,016}La_{0,984}Mn_{1,043}Sb_{0,957}O₆ como ejemplo del proceso de ajuste, es mostrado en la Figura 4.7e. Se observa un ligero hombro hacia bajas energías de la línea principal (contribución de la línea satélite $K\beta_x$) y las contribuciones de los picos *RAE* $KM_{2,3}M_{4,5}$ (transición $K-M_{2,3}$ con una emisión de un electrón $M_{4,5}$), mostrando así un buen ajuste con el modelo propuesto.

Se decidió usar la intensidad *RAE* $KM_{2,3}M_{4,5}$ relativa al área total de la región $K\beta$ (*I-RAE*) y la intensidad $K\beta'$ relativa a la intensidad total de la región $K\beta$ (*I-K\beta'*) para cuantificar el estado de oxidación de la muestra, debido a que estos son parámetros espectrales que varían linealmente con el estado de oxidación. Usando estos parámetros, se determinó el estado de oxidación del Mn y del Co para las perovskitas dobles sintetizadas, Ca_{1,016}La_{0,984}Mn_{1,043}Sb_{0,957}O₆ y Ca_{1,021}La_{0,979}Co_{1,009}Sb_{0,991}O₆, a partir de los parámetros del ajuste lineal como se muestra en la Figura 4.8a-b. La perovskita con Mn fue ajustada con menores errores, teniendo en cuenta el parámetro *I-RAE*, mientras que la muestra con Co, con la *I-K\beta'*.

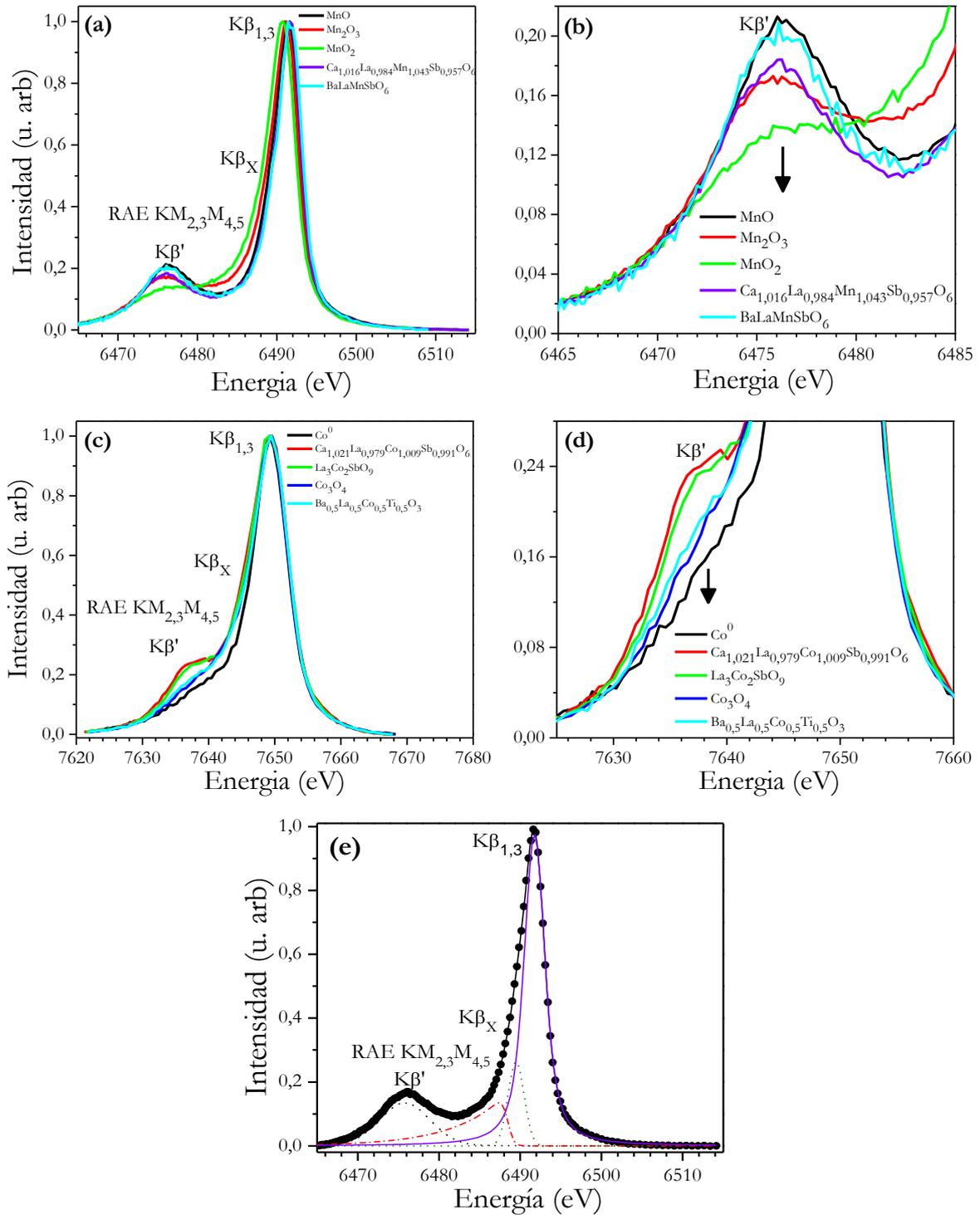


Figura 4.7: a) Espectro de emisión $K\beta'$ para la perovskita $\text{Ca}_{1,016}\text{La}_{0,984}\text{Mn}_{1,043}\text{Sb}_{0,957}\text{O}_6$ y de las muestras de referencia con Mn. b) Visualización más detallada de la línea $K\beta'$ para la muestra $\text{Ca}_{1,016}\text{La}_{0,984}\text{Mn}_{1,043}\text{Sb}_{0,957}\text{O}_6$. c) Espectro de emisión $K\beta'$ para la perovskita $\text{Ca}_{1,021}\text{La}_{0,979}\text{Co}_{1,009}\text{Sb}_{0,991}\text{O}_6$ y de las muestras de referencia con Co. d) Zona detallada de la línea $K\beta'$ para la muestra $\text{Ca}_{1,021}\text{La}_{0,979}\text{Co}_{1,009}\text{Sb}_{0,991}\text{O}_6$. e) Espectro experimental con el respectivo ajuste obtenido para $\text{Ca}_{1,016}\text{La}_{0,984}\text{Mn}_{1,043}\text{Sb}_{0,957}\text{O}_6$. Puntos: datos experimentales; líneas continuas y punteadas: curva ajustada y las correspondientes contribuciones individuales de las funciones de Voigt (picos $K\beta'$, $K\beta_x$ y $K\beta_{1,3}$) y EMG (transición $\text{RAE KM}_{2,3}\text{M}_{4,5}$).

Los estados de oxidación calculados y sus correspondientes incertidumbres, determinadas por propagación de errores, son presentados dentro de la Figura 4.8. Por otra parte, los estados de oxidación determinados para Ca_{1,016}La_{0,984}Mn_{1,043}Sb_{0,957}O₆ y Ca_{1,021}La_{0,979}Co_{1,009}Sb_{0,991}O₆ fueron $2,1 \pm 0,1$ y $2,2 \pm 0,2$, respectivamente.

El incremento en I-RAE con el estado de oxidación como se muestra en la Figura 4.8a, puede ser explicado de forma cualitativa, independientemente de la contribución del multiplete [45], por el cambio en el efecto de apantallamiento en la capa 3*d*. Cuando el estado de oxidación incrementa, el número de electrones en la capa 3*d* decae, esto implica que el efecto de apantallamiento se ve reducido, por lo que los electrones 3*d* empiezan a estar más localizados. Dichos electrones localizados están más sujetos a un cambio repentino en el potencial atómico en comparación con los electrones deslocalizados; por lo tanto, los electrones localizados son más fácilmente removidos y la probabilidad del correspondiente proceso RAE aumenta [43].

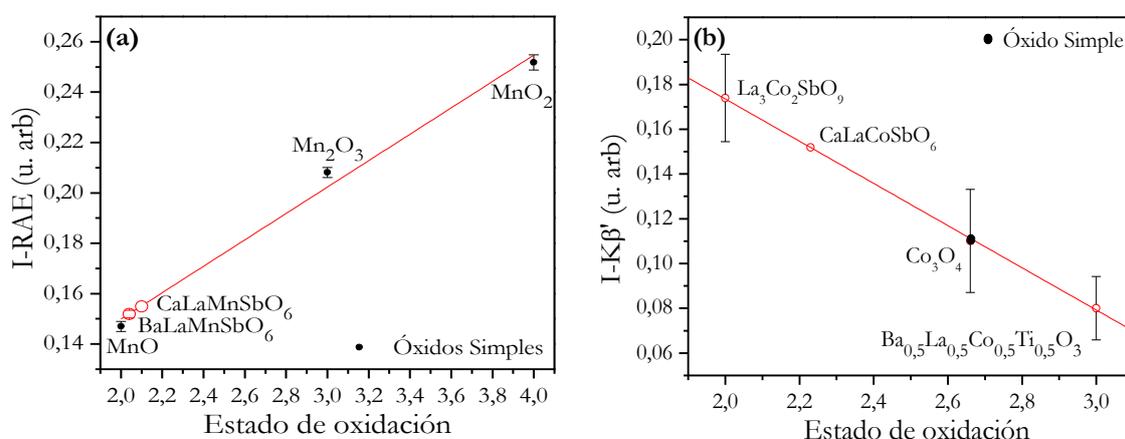


Figura 4.8: **a)** Intensidad del pico RAE $KM_{2,3}M_{4,5}$ relativo al área total de la región $K\beta$ como una función de los estados de oxidación del Mn para la perovskita Ca_{1,016}La_{0,984}Mn_{1,043}Sb_{0,957}O₆. **b)** Intensidad de la línea $K\beta'$ como función de los estados de oxidación del Co para la perovskita Ca_{1,021}La_{0,979}Co_{1,009}Sb_{0,991}O₆. Ambas gráficas tienen en cuenta los estados de oxidación de las muestras de referencia. Las incertezas son obtenidas a partir del ajuste de cada espectro.

La característica $K\beta'$ presenta un amplio pico del lado de bajas energías de la línea principal $K\beta_{1,3}$ el cual se vuelve más notable para valores bajos en los estados de oxidación. La energía de la línea satélite $K\beta'$ relativa a la línea principal $K\beta_{1,3}$, decrece linealmente con el estado de oxidación, lo que está en acuerdo con los resultados reportados por otros autores [43, 46-49].

4.6 Caracterización magnética

Se usó un SQUID MPMS3 del Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología de Avanzada (CICATA) del Instituto Politécnico Nacional (IPN) en México, el cual mide desde 1,8 K hasta 400 K y en el cual se puede variar el campo magnético aplicado desde -7 T hasta 7 T.

Para todas las muestras se realizaron medidas de la magnetización en modo *ZFC* y *FC* en función de la temperatura, en un intervalo de $T \approx 2 \text{ K}$ a 300 K bajo dos campos magnéticos distintos, 500 Oe y 5000 Oe . Además, se realizaron las medidas de magnetización con respecto al campo magnético, M vs. H .

Primero se analizarán por separado las medidas magnéticas de cada perovskita, para después hacer un análisis comparativo entre ellas.

- $B = \text{Mn}$

Para la perovskita doble con $B = \text{Mn}$, las curvas M/H vs. T se muestran en la Figura 4.9a-b para 500 Oe y 5000 Oe , respectivamente.

De estas curvas se pueden observar algunas características importantes, como por ejemplo respecto de la forma de las curvas, la cual se asocia a un comportamiento de tipo ferromagnético, y que a bajas temperaturas se hace más complejo, como se contempla en la Figura 4.9a. A 500 Oe se observa un incremento brusco de M/H en aproximadamente 100 K (ver Figura 4.9a), lo que corresponde a la transición paramagnética-ferromagnética, T_C , determinada a través de la intersección de las rectas tangentes alrededor del punto de inflexión de las curvas M/H vs. T [50-52].

Por otro lado, se observa en la Figura 4.9a que a medida que la temperatura va disminuyendo, ambas curvas se separan en la temperatura de irreversibilidad, T_{IRR} , a $T_{IRR} \approx 50 \text{ K}$ y en la curva *ZFC* aparece un pico ancho a T_P asociado a la temperatura de bloqueo promedio en donde los momentos de los clusters magnéticos, formados por el pequeño desorden antisitio, empiezan a congelarse [53], con un valor de $T_P \approx 32 \text{ K}$.

Finalmente, la curva M/H en modo *ZFC*, cae hasta valores cercanos a cero. Sin embargo, al disminuir la temperatura, en M/H *FC* no se observa la presencia de un pico ancho como sí sucede en la *ZFC*, sino que por el contrario, la curva M/H sigue en aumento hasta llegar a la temperatura de transición AFM, $T_N \approx 6,70 \text{ K}$ en donde se observa una cúspide. Además, a pesar de llegar a un valor máximo, la curva M/H *FC* no decae rápidamente, indicando un estado magnético inhomogéneo, lo que señala la posible existencia de un pequeño ferromagnetismo débil (WFM) debido a un ordenamiento AFM no compensado completamente que se mantiene a temperaturas por debajo de T_N .

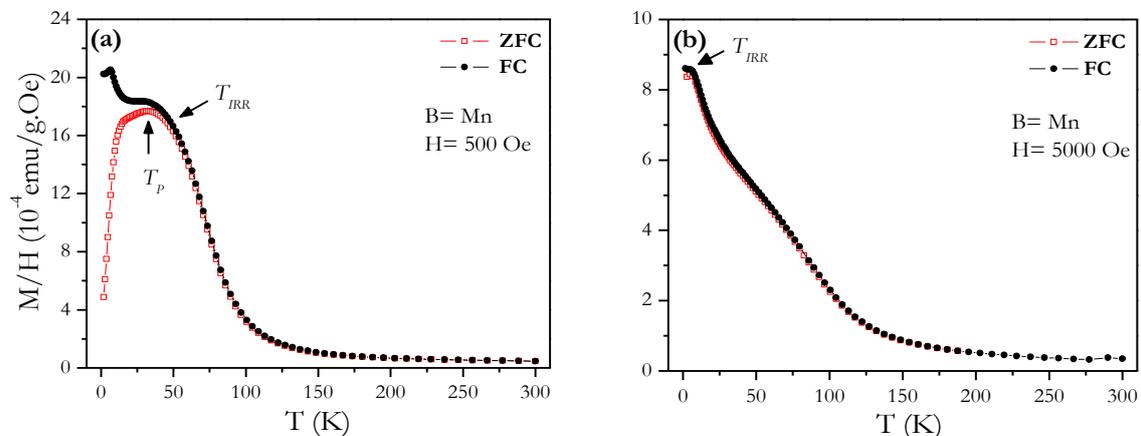


Figura 4.9: M/H vs. T para la muestra $\text{Ca}_{1,016}\text{La}_{0,984}\text{Mn}_{1,043}\text{Sb}_{0,957}\text{O}_6$ con sus respectivas curvas de *ZFC* y *FC* para campos magnéticos aplicados de **a)** 500 Oe **b)** 5000 Oe .

En la Figura 4.9b se puede notar que cuando se aumenta el campo magnético aplicado, la T_{IRR} decrece ($T \approx 10$ K), en conjunto con una ampliación en el pico de la curva ZFC que a un mayor campo magnético aplicado se desvanece, haciendo que ambas curvas coincidan. Durante el proceso FC , los espines con alineación FM pueden ordenarse por medio del campo magnético aplicado, sin embargo, bajo el proceso ZFC , la orientación al azar de los nanoclusters formados por el pequeño desorden antisitio debe ser causada por el campo de anisotropía local a bajas temperaturas. A 500 Oe la curva M/H ZFC es menor a la FC , debido a que dicho campo magnético no es suficiente para superar el campo de anisotropía local. El incremento del campo magnético podría anularlo y alinear los espines, disminuyendo la separación entre las curvas FC y ZFC (como se observa en la Figura 4.9).

Particularmente, la separación o bifurcación observada entre las curvas ZFC y FC es muy llamativa. Esta irreversibilidad es una característica importante de sistemas magnéticos altamente frustrados [54-56]. Además, a temperaturas menores a T_N , el momento magnético del metal de transición se ordena en una estructura AFM con una pequeña componente ferromagnética, como se mencionó en los capítulos anteriores, un WFM generado por el “*canting*” de los espines. Es por esto que un campo magnético aplicado de 5000 Oe es lo suficientemente grande como para que esa pequeña componente ferromagnética debida al canteo de los espines, se alinee y rompa esa frustración magnética, lo que hace que a altos campos magnéticos aplicados no se observen diferencias notables entre las curvas ZFC y FC en la zona de bajas temperaturas, y se observan así mismo, características más notables de un AFM.

Adicionalmente, cuando el campo aplicado incrementa, se observa una disminución en la divergencia entre las curvas, es decir, ambas curvas coinciden en un rango más amplio de temperatura, como se puede observar en la Figura 4.9b. Este efecto de frustración y de la disminución de la divergencia entre las curvas medidas en aumento del campo magnético aplicado, son características comunes de algunos sistemas magnéticos metaestables como spin-glass [57, 58], cluster-glass [59-62] o superparamagnetismo [63-65] que presentan procesos de relajación de la magnetización.

En la Figura 4.10 se observa la curva H/M FC , en donde la zona de altas temperaturas se ajustó con la ley de Curie-Weiss. De este ajuste, se obtuvieron valores de θ_W y μ_{eff} de -17,9 K y 7,21 μ_B /f.u, para 500 Oe y 71,85 K y 4,86 μ_B /f.u para 5000 Oe. Del ajuste, se observa que el valor del momento paramagnético efectivo a 500 Oe es muy alto comparado con el valor teórico (5,82 μ_B /f.u, teniendo en cuenta las proporciones de Mn^{2+}/Mn^{3+}).

Por otro lado, se graficó la curva H/M FC para ambos campos magnéticos aplicados como se observa en la Figura 4.10c. Aquí se puede ver cómo a alta temperatura, en la zona paramagnética, las dos curvas no coinciden. Todo esto apunta hacia la presencia de una contribución magnética adicional, debido a una impureza magnética o a otro tipo de contribución que genera este comportamiento en las curvas. Por tal motivo, se realizó el ajuste de Curie-Weiss después de considerar dos aspectos por separado: primero, teniendo en cuenta el pequeño porcentaje obtenido de la impureza LaMnO₃, y segundo, con una componente independiente de la temperatura, α .

Para el primer caso, se debe recordar que del refinamiento por análisis Rietveld se obtuvo un 2,32% de LaMnO₃. De acuerdo con el valor de M/H previamente reportado para esta ortomanganita [66, 67], y teniendo en cuenta este porcentaje obtenido, la perovskita simple LaMnO₃ en la muestra presentada en este capítulo tiene un valor de $M/H = (6,1 \pm 0,1) \times 10^{-8}$ emu/g.Oe.

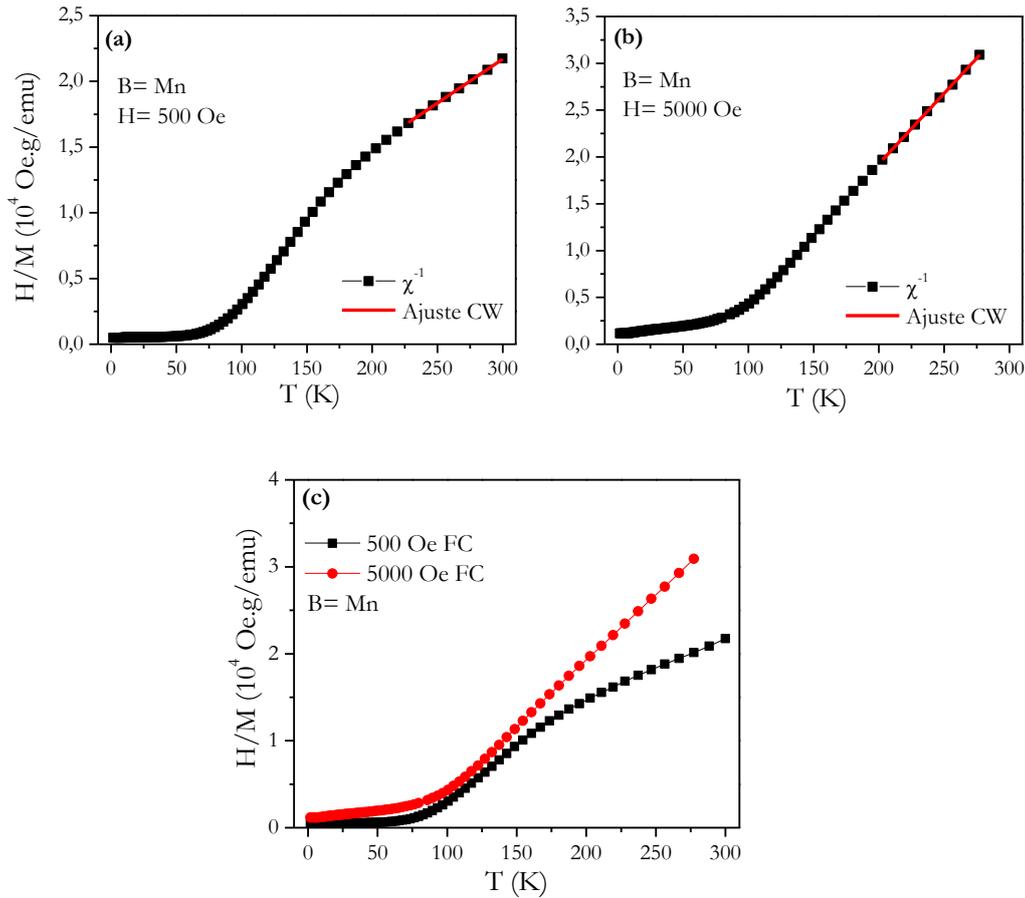


Figura 4.10: H/M vs. T FC para la muestra $\text{Ca}_{1,016}\text{La}_{0,984}\text{Mn}_{1,043}\text{Sb}_{0,957}\text{O}_6$ con su respectivo ajuste con la ley de Curie-Weiss para campos aplicados de **a)** 500 Oe y **b)** 5000 Oe. Para una mejor visualización: **c)** comparación de las curvas a los campos magnéticos aplicados de 500 Oe y 5000 Oe.

Se procedió a hacer la corrección pertinente, es decir, se restaron de los datos obtenidos de la medida de M/H vs. T los calculados correspondientes a la M/H de LaMnO_3 en la muestra, para tener solamente la contribución de la perovskita doble. La posible contribución de LaMnO_3 en la muestra es muy poco significativa, es decir, la diferencia de los datos es imperceptible. Lo anterior demuestra que la pequeña cantidad de impureza presente, aun pudiendo interferir con el comportamiento magnético del material, no lo hace de manera apreciable.

Se tuvo en cuenta una componente independiente de la temperatura, α , en la ley de Curie-Weiss, según la ecuación 1.35. Se realizó este ajuste en las curvas M/H vs. T (siguiendo la ecuación 3.2 y sumándole el término α) con los dos campos magnéticos. El valor de α obtenido a 500 Oe es $(1,70 \pm 0,09) \times 10^{-5} \text{ emu/g.Oe}$, mientras que para 5000 Oe es despreciable. El valor obtenido para 500 Oe está dentro de los valores típicos a tener en cuenta para este tipo de contribuciones, como han reportado algunos autores [55, 68-70].

En la Figura 4.11 puede notarse que al tener en cuenta esta contribución para las medidas a 500 Oe, se observa una coincidencia de las curvas para ambos campos magnéticos en la región paramagnética indicando que la contribución adicional en las medidas es debido a la α .

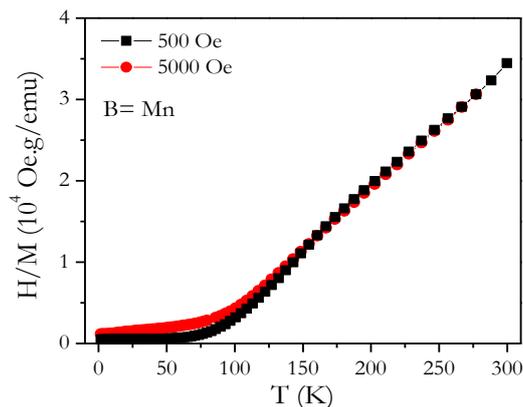


Figura 4.11: Curvas de H/M vs. T para los campos magnéticos aplicados de 500 Oe y 5000 Oe después de haberse realizado las correcciones con α .

Por tal motivo, partiendo de los datos medidos a 500 Oe y haciendo las debidas correcciones con este término independiente de la temperatura, se procedió a hacer el ajuste de Curie-Weiss. En la Figura 4.12 se evidencia la curva de M/H vs. T FC y en el recuadros dentro de la gráfica se observa la curva H/M vs. T con el ajuste de Curie-Weiss realizado. Además, en la Tabla 4.9 se plasman los parámetros obtenidos en el ajuste.

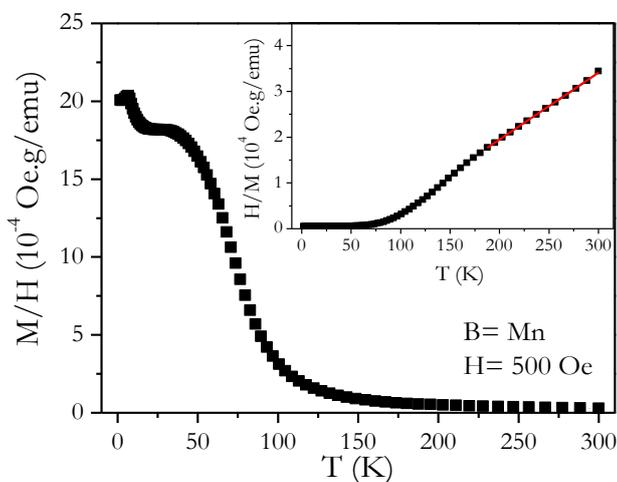


Figura 4.12: M/H vs. T FC para 500 Oe. El recuadro dentro del gráfico contiene el ajuste de CW realizado para la curva H/M vs. T el cual se muestra como una la línea roja.

De los datos obtenidos, se observa que la temperatura de Weiss, θ_w , tiene signo positivo, lo que indica que hay interacciones ferromagnéticas importantes y que prevalecen sobre las interacciones AFM de la matriz. Al igual que en el Capítulo 3, en esta muestra que contiene $\text{Mn}^{2+/3+}$ y que tiene cierto grado de desorden antisitio, se forman pequeñas regiones ricas en Mn, de tipo $\text{Mn}^{2+/3+}$ -O- $\text{Mn}^{2+/3+}$, que generan un comportamiento de tipo FM, probablemente por el antiferromagnetismo desbalanceado dentro de estos nanoclusters. Por otro lado, la

cuantificación de la frustración magnética se obtiene del factor de frustración siguiendo la ecuación 1.37 [33, 71] y su valor se lista en la Tabla 4.9.

C (emu.k/Oe.g)	θ_w (K)	T_N (K)	μ_{eff} (μ_B /f.u)	f
6,8 (2) x 10 ⁻³	67 (4)	7 (1)	4,9 (2)	10

Tabla 4.9: Parámetros obtenidos a partir del ajuste de Curie-Weiss para la perovskita con B = Mn.

En relación a los clusters antes señalados y a su comportamiento, hay que mencionar la existencia de lo que se conoce como fase de Griffith (GP, del inglés *Griffith Phase*) [72-75] la cual es una explicación o descripción de las competencias entre las interacciones FM y AFM. El desorden dentro de una muestra puede asignar aleatoriamente diferentes valores de acoplamiento de intercambio en diferentes sitios de red, lo que causa la existencia de nanoclusters FM de corto alcance cuando $T_C \leq T \leq T_{GP}$, en donde T_{GP} es la temperatura de Griffith característica a la cual los nanoclusters FM empiezan a nuclear o a formarse, y T_C es la temperatura de Curie o de ordenamiento FM. El régimen intermedio entre estas dos temperaturas es conocido como fase de Griffith.

Un fuerte descenso en la inversa de las curvas M/H en función de la disminución de la temperatura, es el indicativo más característico de la fase de Griffith [72-75], debido a que este comportamiento corresponde a la aparición de los clusters FM en la fase PM mucho antes de que se alcance el orden ferromagnético [76].

El suavizado de este descenso en la curva H/M cuando se incrementa el campo magnético es otra señal típica debido a que, a altos campos magnéticos la contribución de la matriz PM es significativa, por lo tanto, las curvas H/M empiezan a ser más lineales [77]. La desviación del comportamiento de CW a bajos campos magnéticos mientras se aproxima a la temperatura de orden, puede ser atribuida a la presencia de pequeños clusters en adición a la matriz paramagnética. El descenso o desviación en la curva H/M es debido a la contribución de dichos clusters FM y dicha desviación es suprimida cuando se aplican grandes campos magnéticos lo cual puede ser indicativo de que la componente FM de los clusters está enmascarada a altos campos por el incremento lineal de la contribución de la matriz PM.

Esta zona de Griffith puede desarrollarse debido a la variación de tamaños de los cationes A y A', como por ejemplo para el sistema de perovskitas La_{1-x}Sr_xMnO₃ para valores de $x > 0,16$, en donde esta fase va desapareciendo debido a la distorsión producida [78].

Para examinar si en la perovskita CaLaMnSbO₆ el ordenamiento de corto alcance FM puede ser descrito como fase de Griffith, se observa en la Figura 4.13 que para las curvas H/M vs. T se evidencia una caída leve que es más remarcada cuando el campo magnético es menor, y además, se observa la desviación de la linealidad por debajo de $T_{GP} \approx 166$ K al menos para 500 Oe, en donde el comportamiento magnético de dichos clusters es más dominante. A campos magnéticos altos, como 5000 Oe, la matriz PM es más significativa, y como resultado, la curva H/M vs. T se vuelve más lineal en la zona de Griffith. Características similares en las curvas H/M vs. T han sido observadas y atribuidas a esta fase [73, 75].

La reducción en la formación de esta zona de Griffith con respecto al campo magnético, es casi despreciable en comparación con otras perovskitas dobles publicadas [79, 80], lo que hace pensar que el comportamiento magnético para la muestra presentada en este capítulo está asociado fuertemente a la matriz, como se ha mencionado.

Una vez descritas y analizadas las características importantes de las medidas M/H vs. T , se propone que debido al desorden antisitio se generan nanoclusters que se empiezan a formar como tal, a partir de T_{GP} , y por debajo de T_C , estos nanoclusters se ordenan o alinean de forma FM. A una temperatura menor a T_N , se empieza a ordenar la matriz AFM, es decir, empieza a ser más notoria la interacción de superintercambio doble de tipo $\text{Mn}^{2+/3+}-\text{O}^{2-}-\text{Sb}^{5+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{2+/3+}$.

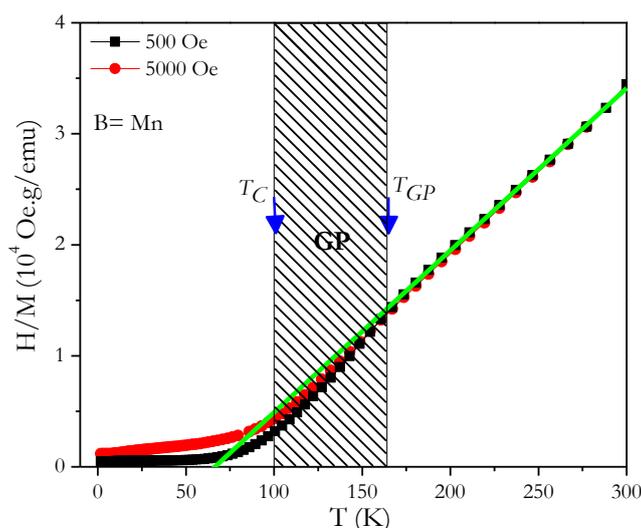


Figura 4.13: Dependencia de la temperatura de las curvas H/M vs. T para la muestra medida a 500 Oe y 5000 Oe. El recuadro con el llenado de líneas diagonales indica la zona GP, enmarcada entre las temperaturas T_C y T_{GP} . La recta verde tiene como objetivo mostrar la desviación de la linealidad de las curvas medidas.

También se realizaron medidas M vs. H , las cuales se observan en la Figura 4.14 a distintas temperaturas. De esta figura, se puede confirmar el comportamiento de tipo ferromagnético, el cual se evidencia de forma más clara en la Figura 4.14b por debajo de $T \approx 100$ K.

Si el material fuera netamente AFM, la dependencia de la magnetización con el campo magnético sería completamente lineal. Sin embargo, a campos magnéticos bajos, como se observa en la Figura 4.14, hay una pequeña contribución no lineal. También se debe tener en cuenta el aporte magnético de los nanoclusters formados, como se mostrará más adelante.

La Figura 4.14b muestra una característica llamativa y evidente para $T \leq 10$ K, en la que se observa que la separación entre las curvas ascendente y descendente se estrecha a medida que el campo magnético tiende a cero y luego se abre de vuelta, es decir, que tiene una leve forma de “cintura de avispa” (del inglés *wasp-waist*), para valores de campos bajos. Esto puede ser explicado a través de dos razonamientos: primero, debido a la competencia entre las componentes AFM y FM [81, 82], es decir, debido a componentes magnéticas con coercitvidades distintas, las cuales son como resultante de este tipo de curvas a bajo campo

magnético, dependiendo de las contribuciones relativas de cada una de las fases (matriz y nanoclusters); por otro lado, la forma de esta magnetización puede deberse también al efecto de anclaje de las estrechas paredes de dominio [83, 84].

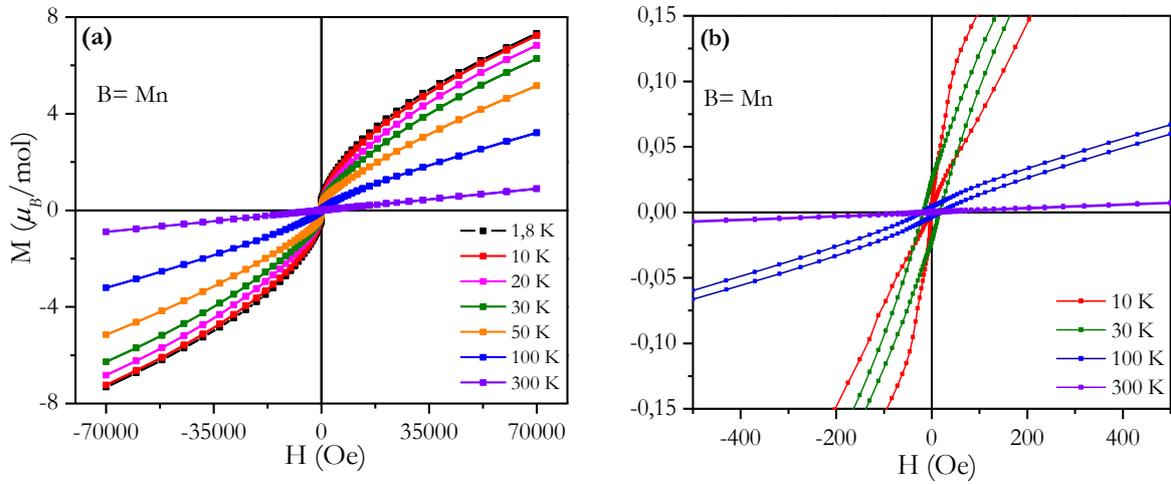


Figura 4.14: a) Curvas M vs. H a distintas temperaturas para la perovskita con Mn. b) Magnificación de los ciclos M vs. H .

Para tener solamente en cuenta la característica de tipo FM observada en la Figura 4.14, se extrajo la parte lineal (componente AFM o PM) de la magnetización total, para lo cual se asume como hipótesis que a altos campos magnéticos la parte FM está saturada (esto se verificará luego de realizarse la extracción). Las curvas obtenidas de esta forma, se observan en la Figura 4.15 y muestran la dependencia típica de un ferromagneto. A partir de estas gráficas, se obtuvieron las magnetizaciones de saturación, los campos coercitivos y las magnetizaciones remanentes, como se observa en la Tabla 4.10.

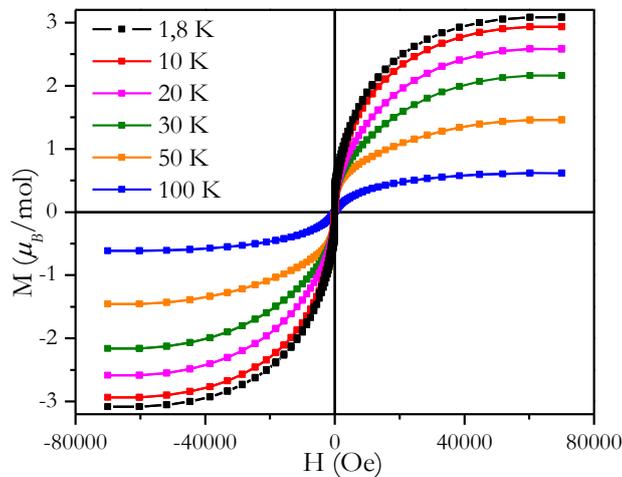


Figura 4.15: Curvas M vs. H a varias temperaturas una vez aplicada la corrección lineal.

Se observa que los pequeños valores de H_C tienden a disminuir a medida que se reduce la temperatura, como se observa en la Tabla 4.10 y en la Figura 4.16. Este comportamiento puede ser debido a la posible competencia entre la anisotropía magnética y el acoplamiento magnetoeléctrico, como lo han descrito algunos autores [85, 86]. Esto último no ha sido estudiado aún en esta perovskita.

T (K)	M_s ($\mu_B/\text{f.u.}$)	H_C (Oe)	M_r ($\mu_B/\text{f.u.}$)
10	2,93	2,16	0,004
20	2,58	5,51	0,009
30	2,16	18,18	0,02
50	1,46	25,31	0,032
100	0,62	23,34	0,004

Tabla 4.10: Parámetros obtenidos del análisis de los ciclos de histéresis una vez restada la contribución lineal.

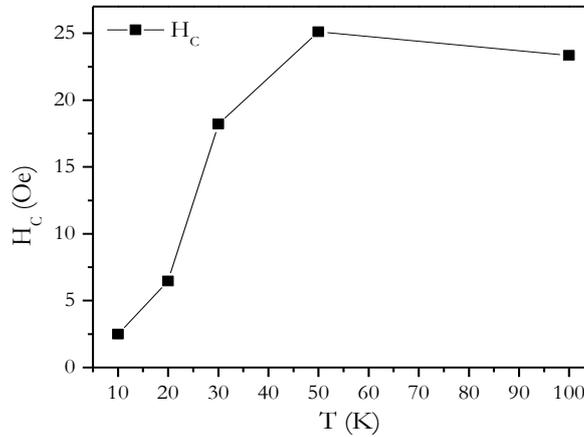


Figura 4.16: Variación del campo coercitivo, H_C , cuantificado con respecto a la temperatura, T .

Por otro lado, se realizó el ajuste de las curvas M vs. H a 30 K con la ecuación 3.4 como se observa en la Figura 4.17, sin tener en cuenta la parte lineal, debido a que ya fue restada. Del ajuste realizado, se obtuvo un μ_{eff} de 47,22 $\mu_B/\text{cluster}$ y un 10,17% de la contribución FM. Se observa entonces cómo este valor del μ_{eff} confirma que a una temperatura menor que T_C (100 K), hay un comportamiento de los nanoclusters formados por el desorden antisitio.

Cabe mencionar que, esta perovskita a diferencia de la serie de perovskitas del Capítulo 3, que también contenían $\text{Mn}^{2+/3+}$, tiene ángulos de enlace B-O-B' muy distantes de 180° debido al gran giro de los octaedros, lo cual le aporta características magnéticas diferentes.

En esta nueva perovskita doble, son posibles múltiples interacciones magnéticas d^1-d^1 entre los cationes de transición, originándose a partir de las interacciones de superintercambio $\text{Mn}^{2+/3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{2+/3+}$ y de superintercambio doble $\text{Mn}^{2+/3+}-\text{O}-\text{Sb}^{5+}-\text{O}-\text{Mn}^{2+/3+}$. De acuerdo con las reglas de Goodenough-Kanamori-Anderson [87] para interacciones de 180° se espera un acoplamiento fuerte AFM entre cationes d^5-d^5 , como lo son $\text{Mn}^{2+}-\text{O}-\text{Mn}^{2+}$; AFM o FM moderado entre d^1-d^1 y d^1-d^5 como $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{3+}$ y $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{2+}$, respectivamente (teniendo en

cuenta configuraciones de HS). Para un rango angular intermedio, es decir, en un rango de ángulo crítico, δ_c , $135^\circ \leq \delta_c \leq 150^\circ$, Goodenough expone que es razonable esperar un cambio en el signo de ciertas interacciones, y como se puede observar en la Tabla 4.6, este compuesto tiene ángulos aproximadamente dentro de ese rango.

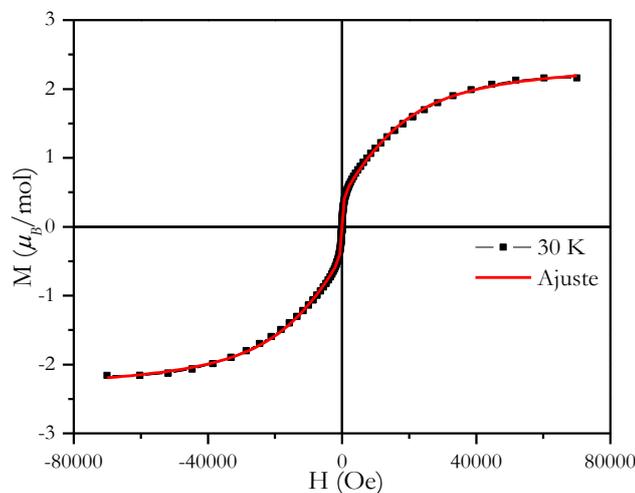


Figura 4.17: Ajuste con la contribución SPM y FM de las curvas M vs. H para 30 K.

- $B = \text{Co, Ni}$

En la Figura 4.18 se observan las curvas M/H vs. T a 500 Oe y 5000 Oe para las muestras con $B = \text{Co y Ni}$, en donde los recuadros corresponden a las curvas H/M vs. T en modo FC. De estas curvas y de su inversa, se observa que a 500 Oe en la zona paramagnética, las curvas no se superponen a los dos campos magnéticos para ambas muestras (similar al comportamiento de la muestra con $B = \text{Mn}$), por lo que se realizaron las correcciones para cada curva restando una contribución independiente de la temperatura, ya que ninguna posee impurezas que aporten al magnetismo.

Se obtuvo para ambas muestras que a 500 Oe hay una contribución independiente de la temperatura, α , las cuales están consignadas en la Tabla 4.11. Los signos de estos valores se corresponden con la inclinación a alta temperatura de las curvas H/M vs. T , y fue necesario tener en cuenta estas contribuciones, debido a que se ha demostrado que la ley de Curie-Weiss no ajusta muy bien las curvas para $\alpha \neq 0$ [88, 89].

Una vez obtenidas las curvas corregidas (teniendo en cuenta los valores de α) se procedió a hacer los respectivos ajustes de Curie-Weiss a alta temperatura. En la Figura 4.19 se observan las curvas H/M vs. T para ambas muestras a 500 Oe y 5000 Oe con su respectivo ajuste. Los datos obtenidos a partir del ajuste, se evidencian en la Tabla 4.12.

Los valores negativos obtenidos para θ_w en ambas muestras indican que estas dos perovskitas dobles, a diferencia de la que contiene Mn, poseen interacciones AFM predominantes en toda la matriz, de tipo $\text{Co}^{2+}\text{-O}^{2-}\text{-Sb}^{5+}\text{-O}^{2-}\text{-Co}^{2+}$ y $\text{Ni}^{2+}\text{-O}^{2-}\text{-Sb}^{5+}\text{-O}^{2-}\text{-Ni}^{2+}$, lo cual está en acuerdo con las reglas de Goodenough-Kanamori-Anderson, que indican que para

interacciones de superintercambio doble d^d-d^d y d^d-d^B , las perovskitas con Co^{2+} y Ni^{2+} respectivamente, presentan interacciones fuertes AFM [87].

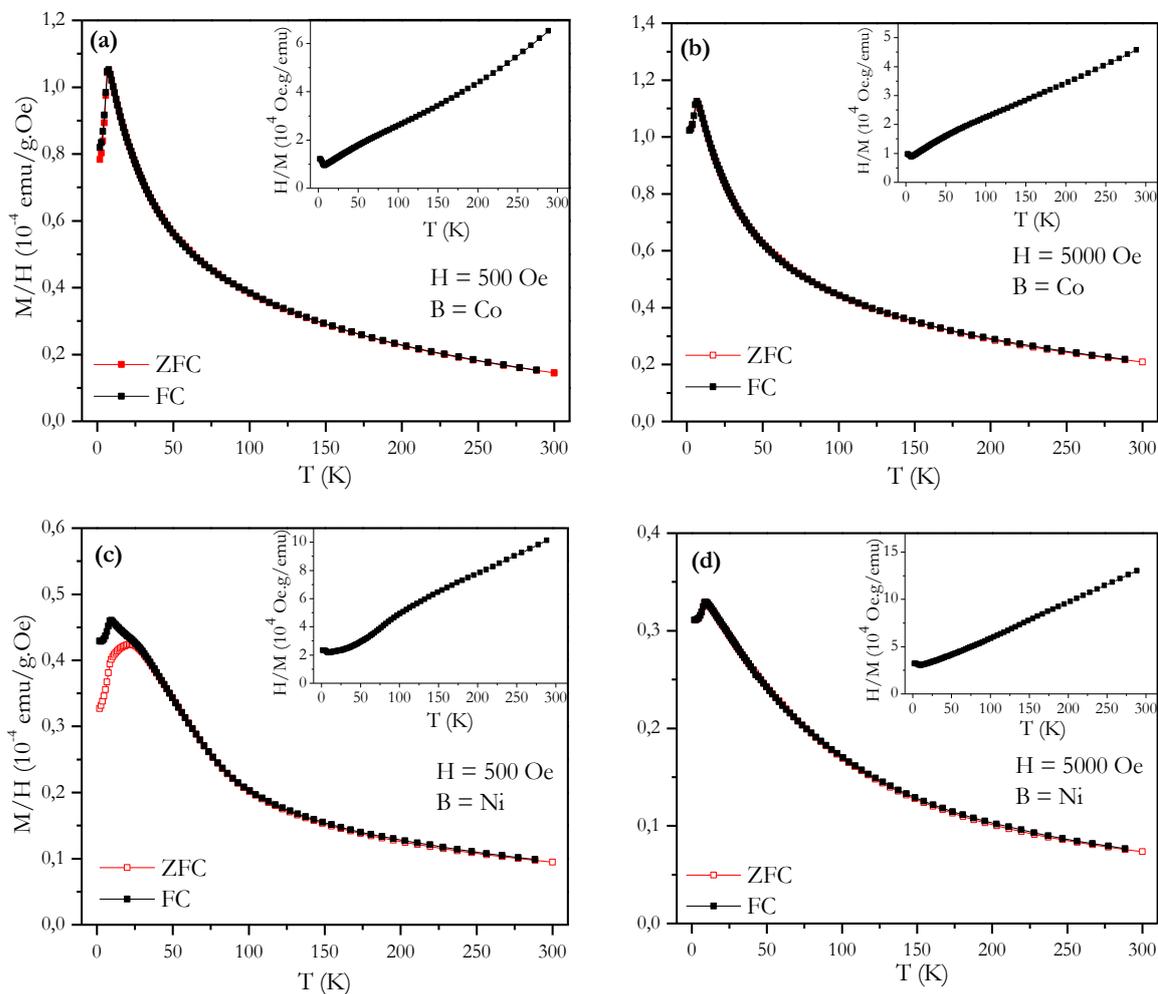


Figura 4.18: Curvas M/H vs. T para **a)** $B = \text{Co}$ a 500 Oe, **b)** $B = \text{Co}$ a 5000 Oe, **c)** $B = \text{Ni}$ a 500 Oe y **d)** $B = \text{Ni}$ a 5000 Oe. Los recuadros corresponden a las curvas H/M vs. T FC.

B	α (emu/g.Oe)
Co	$(-6,3 \pm 0,5) \times 10^{-6}$
Ni	$(2,1 \pm 0,3) \times 10^{-6}$

Tabla 4.11: Valores de las contribuciones independiente de la temperatura para las perovskitas con $B = \text{Co y Ni}$.

Además, la forma de las curvas M/H vs. T da indicio de este tipo de comportamiento AFM, el cual es más evidente para la perovskita doble con Co. Para esta última, no se observan otras contribuciones magnéticas significativas aparte del AFM, lo que se relaciona directamente

con el bajo porcentaje de desorden antisitio, que de ser mayor, podría quizás dar evidencias de la competencia de interacciones AFM que provengan de las interacciones de superintercambio doble y las posibles interacciones resultantes de las interacciones de superintercambio $\text{Co}^{2+}\text{-O}^{2-}\text{-Co}^{2+}$ que se podrían formar generando clusters.

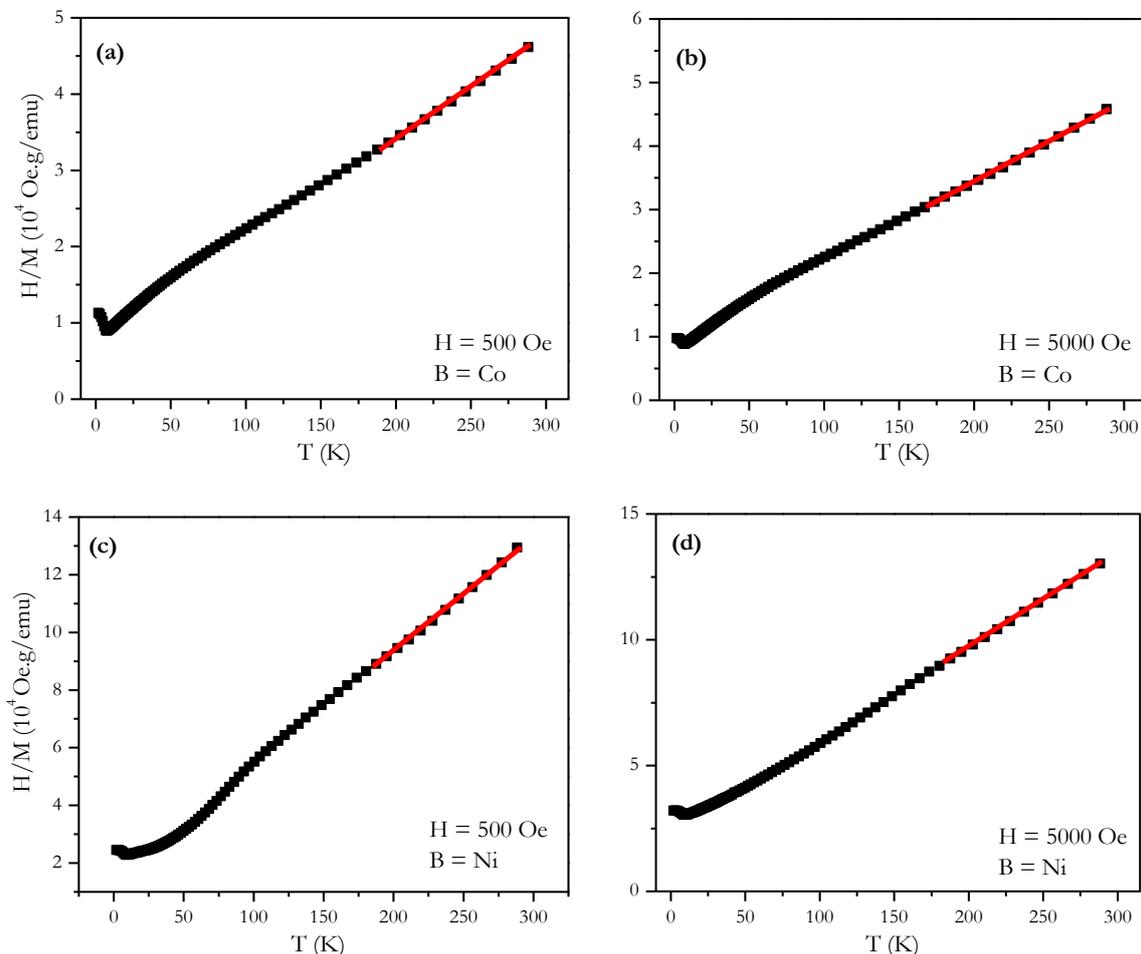


Figura 4.19: Ajuste de las curvas H/M vs. T teniendo en cuenta las contribuciones α para **a)** $B = \text{Co}$ a 500 Oe, **b)** $B = \text{Co}$ a 5000 Oe, **c)** $B = \text{Ni}$ a 500 Oe y **d)** $B = \text{Ni}$ a 5000 Oe.

B	C (emu.k/Oe.g)	θ_w (K)	T_N (K)	μ_{eff} (μ_B/mol)	f
Co	$7,6$ (1) $\times 10^{-3}$	-63 (2)	8 (1)	5,2 (2)	8,3
Ni	$11,8$ (3) $\times 10^{-1}$	-44 (4)	10 (1)	3,0 (2)	4,6

Tabla 4.12: Parámetros obtenidos a partir del ajuste de Curie-Weiss para las perovskitas dobles con $B = \text{Co}$ y Ni .

A 500 Oe la perovskita con Ni muestra cierta irreversibilidad entre las curvas ZFC y FC a baja temperatura, mientras que esto no se observa en la perovskita con Co. Esta leve divergencia a bajas temperaturas para la perovskita con $B = \text{Ni}$ es identificada como un

comportamiento magnético vítreo [90] debido a que las curvas empiezan a divergir en aproximadamente 30 K, y, además, por la presencia de un pico ancho en la curva ZFC en 22 K. Esto es debido al estado frustrado de espín que podría mantenerse termodinámicamente estable en un rango de temperatura por debajo de la irreversibilidad.

Las temperaturas de ordenamiento AFM, T_N , se listan en la Tabla 4.12 para cada compuesto, al igual que los valores de θ_W . Los grandes valores obtenidos de $|\theta_W|$, los cuales están muy alejados de las T_N , manifiestan una gran frustración geométrica. También se obtuvo el factor de frustración f [33, 71] para cada perovskita, y sus valores se listan en la Tabla 4.12.

De la Tabla 4.12 se observa que los valores experimentales obtenidos para los momentos magnéticos efectivos, son más altos que los momentos magnéticos teóricos solamente teniendo en cuenta la contribución de espín para el Co^{2+} (HS) ($\mu_{\text{eff}} = 3,87 \mu_B$) y Ni^{2+} ($\mu_{\text{eff}} = 2,83 \mu_B$). Esto indica que hay cierta contribución orbital (Co^{2+} , $\mu_{\text{eff}} = 6,63 \mu_B$ y Ni^{2+} , $\mu_{\text{eff}} = 5,59 \mu_B$) al momento paramagnético de los cationes B de ambas perovskitas, es decir, que el momento magnético experimental está entre el calculado con $J = L+S$ y el que se obtiene con $J = S$. Estos cationes en entorno octaédrico, frecuentemente muestran este tipo de contribución orbital, lo que se ha visto en las perovskitas reportadas SrLaCoSbO_6 ($\mu_{\text{eff}} = 5,14 \mu_B$) [91], Sr_2CoWO_6 ($\mu_{\text{eff}} = 5,2 \mu_B$) [92] y $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$ ($\mu_{\text{eff}} = 5,23 \mu_B$) [93], LaCaCoNbO_6 ($\mu_{\text{eff}} = 5,60 \mu_B$) [33] y LaACoNbO_6 con $A = \text{Ba y Sr}$ ($\mu_{\text{eff}} = 5,3 \mu_B$) [33], $\text{La}_2\text{NiTiO}_6$ ($\mu_{\text{eff}} = 3,09 \mu_B$) [94], $\text{Sr}_3\text{Sb}_2\text{NiO}_9$ ($\mu_{\text{eff}} = 3,25 \mu_B$) [95] y $\text{Ba}_3\text{NiSb}_2\text{O}_9$ ($\mu_{\text{eff}} = 3,45 \mu_B$) [96].

Para continuar con la caracterización magnética de estas perovskitas dobles, se realizaron las medidas de M vs. H a diferentes temperaturas, las cuales se muestran en la Figura 4.20. Las curvas medidas muestran el comportamiento AFM y PM a bajas y altas temperaturas, respectivamente. Estas medidas confirman el comportamiento magnético que ha sido analizado también en las curvas M/H vs. T para estas dos perovskitas dobles, indicando entonces que sólo hay una transición magnética por debajo de T_N .

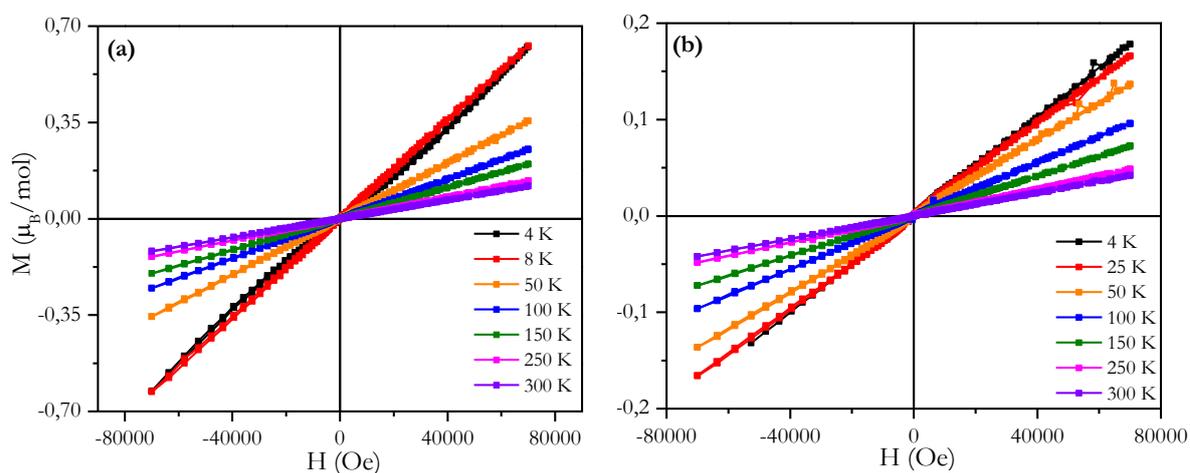


Figura 4.20: Curvas M vs. H a distintas temperaturas para la perovskita con **a)** Co y **b)** Ni.

De todas las medidas magnéticas realizadas para las perovskitas con $B = \text{Co}$, no se encontraron señales de un complejo comportamiento magnético, por lo que también pudo

observarse que no hay evidencia de la formación de nanoclusters (no se ve reflejado esto en ninguna medida) como sí sucede para la perovskita con B = Mn.

4.7 Conclusiones

Las perovskitas dobles CaLaBSbO₆ con B = Mn, Co y Ni, fueron sintetizadas por el método del estado sólido, obteniéndose materiales policristalinos en polvo, los cuales cristalizan en el grupo espacial $P2_1/n$, según los datos medidos y analizados de difracción de rayos X de polvos. Se encontró que las perovskitas poseen un alto grado de ordenamiento catiónico en los sitios octaédricos.

Por otro lado, se observó que el tamaño de las celdas cristalinas decrece con la disminución del radio iónico del catión B, lo cual coincide con lo esperado, y también se hace notorio el alto grado de giro de los octaedros, debido al pequeño tamaño de los iones A y A'.

Todo el análisis tanto cristalográfico como de las propiedades magnética, ha sido realizado en función del grado de desorden antisitio y a su vez, debido a la formación de pequeñas zonas con aglomerados ricos en los cationes magnéticos, principalmente para las perovskitas con Mn y Ni ya que poseen un grado de desorden antisitio mayor, si bien son perovskitas altamente ordenadas.

En la perovskita con Mn, las propiedades magnéticas son el resultado de la interacción de muchos fenómenos complejos, como la presencia de nanoclusters con supermomentos, interacciones de superintercambio doble AFM, etc. Todas estas interacciones son muy sensibles a los ángulos y a las distancias de enlace Mn-O-Mn.

Considerando la configuración electrónica del Co²⁺ (HS), $t_{2g}^5 e_g^2$, los orbitales d_{xy} y $d_{x^2-y^2}$ pueden participar en el acoplamiento de los espines y extender las interacciones AFM de superintercambio, formadas por enlaces $d-p$ π y $d-p$ σ que están disponibles para coexistir. Mientras que en el caso de la perovskita con Ni²⁺, cuya configuración electrónica es $t_{2g}^6 e_g^2$, en el plano ab , solamente un único electrón ocupado en el orbital $d_{x^2-y^2}$ está permitido a participar en el enlace σ extendiendo la interacción AFM de superintercambio, la cual es más débil en comparación con la perovskita que contiene Co.

Por otra parte, considerando el efecto del pequeño desorden antisitio, podría generarse una competencia de interacción entre el AFM del superintercambio doble de la matriz y los pequeños aglomerados Ni²⁺-O²⁻-Ni²⁺ de tipo AFM, que darían lugar a un comportamiento magnético complejo como el observado en la M/H vs. T debido a alguna descompensación de los bordes de los nanoclusters.

La distorsión de la red podría inducir una fuerte competencia entre las múltiples vías de acoplamiento magnético, lo que resulta en una alta frustración para las tres perovskitas, siendo más evidente para la perovskita con Mn. También hay que mencionar que las perovskitas con B = Mn y Ni poseen un mayor grado de desorden antisitio que el que contiene la perovskita con Co, lo que da una mayor posibilidad de formación de estas regiones ricas en los cationes de los metales de transición de Mn y Ni, siendo mucho menos notable esta característica de los nanoclusters en la perovskita con Ni²⁺, debido a que posee menos cantidad de electrones d que aportan al magnetismo.

Se puede observar en la Figura 4.21 la superposición de las curvas H/M vs. T a 500 Oe y 5000 Oe, en donde para ambas muestras, a baja temperatura se observa un mínimo que

corresponde a las respectivas temperaturas de ordenamiento AFM, las cuales son bastante notables, a diferencia de la muestra con Mn como se observa en la Figura 4.11, indicando entonces que la presencia de los nanoclusters es significativa en esta última, a diferencia de la muestra con Ni que es la que posee un mayor grado de desorden antisitio.

Como se puede observar en la Figura 4.21a, para la muestra con Co no se observa una diferencia entre las curvas a los diferentes campos al bajar la temperatura, como sí se observa en la Figura 4.21b para la muestra con Ni, lo que respalda lo ya se mencionó acerca de la formación de nanoclusters también en esta muestra, los cuales probablemente tendrían interacciones de tipo AFM ya que no se observaron ciclos de histéresis magnéticos a ninguna temperatura. La línea verde en la Figura 4.21b se dibujó con el fin de observar la caída a baja temperatura, a medida que se disminuye el campo magnético aplicado, en la zona en la que se aleja de la linealidad.

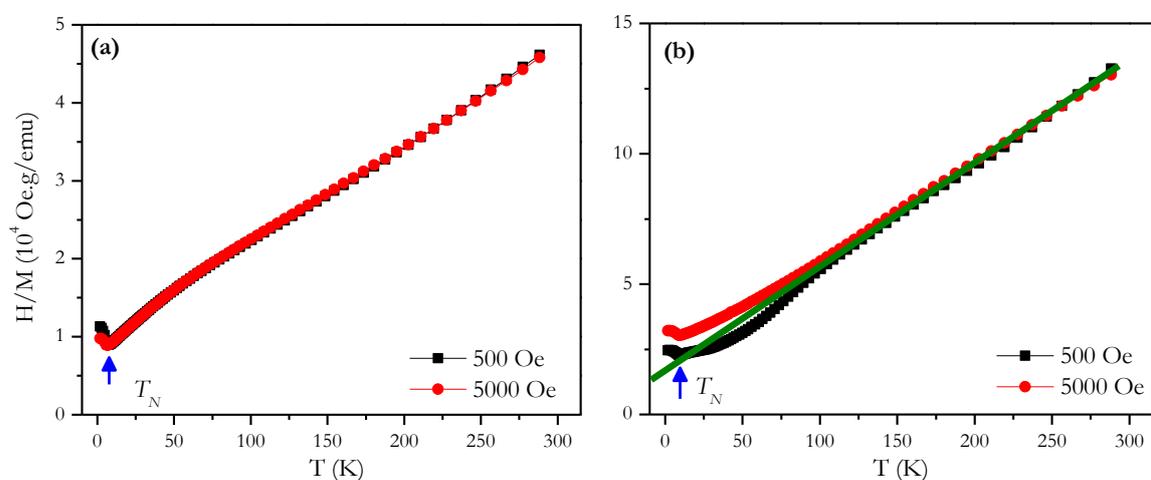


Figura 4.21: Comparación entre las curvas H/M vs. T a 500 Oe y 5000 Oe para las perovskitas dobles con **a)** Co y **b)** Ni.

Algo importante a destacar es el hecho de que la evolución térmica de la curva M/H decrece a medida que hay menos electrones d desapareados, es decir Mn^{2+} ($S = 5/2$), Co^{2+} ($S = 3/2$) y Ni^{2+} ($S = 1$), lo cual está en acuerdo con los valores de S para estos cationes en alto espín.

Debido al tipo de interacción de la matriz de estos materiales, las temperaturas de ordenamiento AFM, T_N , son bajas. Esto es debido a que las interacciones existentes del tipo $\text{B}^{n+}-\text{O}^{2-}-\text{Sb}^{5+}-\text{O}^{2-}-\text{B}^{n+}$ son AFM e involucran distancias muy grandes, generando un debilitamiento de estas interacciones en la matriz de las perovskitas dobles obtenidas.

Por otro lado, como todas las perovskitas obtenidas tienen cierto grado de desorden, el hecho de que los nanoclusters formados tengan una contribución más importante en la perovskita doble con Mn, hace que ésta posea un mayor grado de frustración debido a la competencia de interacciones entre los nanoclusters y la matriz AFM.

Por último, es importante recalcar que las interacciones AFM se debilitan debido a que el ángulo de enlace $\text{B}-\text{O}-\text{B}'$ se desvía de 180° , lo que hace que la T_N disminuya en comparación

con otras perovskitas que poseen menores distorsiones de los octaedros. Por citar un ejemplo, la familia BaLaBSbO_6 [28] posee una temperatura de orden AFM, T_N , de 14 K, 12 K y 24 K y ángulos promedio de giro de los octaedros de $7,1^\circ$, $7,5^\circ$ y $5,1^\circ$, para las perovskitas con $B = \text{Mn, Co y Ni}$, respectivamente. Al hacer una comparación entre el ejemplo anterior y la familia de perovskitas presentadas en este capítulo, se puede notar este debilitamiento en el comportamiento AFM, para las perovskitas con $A = \text{Ca}$, ya que éstas presentan ángulos de giro más grandes ($15,8^\circ$, $14,8^\circ$ y $14,5^\circ$ para $B = \text{Mn, Co y Ni}$) y por ende, su temperatura de ordenamiento AFM es menor, como se pudo observar en el análisis de las medidas magnéticas.

Bibliografía

- [1] N. S. Rogado, J. Li, A. W. Sleight, M. A. Subramanian, Magnetocapacitance and Magnetoresistance Near Room Temperature in a Ferromagnetic Semiconductor: $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$, *Adv. Mater.*, 17 (2005) 2225-2227.
- [2] R. I. Dass, J. B. Goodenough, Multiple magnetic phases of $\text{La}_2\text{CoMnO}_{6-\delta}$ $0 \leq \delta \leq 0.05$, *Phys. Rev. B*, 67 (2003) 014401.
- [3] M. T. Anderson, K. B. Greenwood, G. A. Taylor, K. R. Poeppelmeier, B-cation arrangements in double perovskites, *Prog. Solid State Chem.*, 22 (1993) 197-233.
- [4] K. F. K. Asai, N. Nishimori, Y. Satoh, Y. Kobayashi, M. Mizoguchi, Magnetic Properties of $\text{REMe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ (RE=Rare Earth Element, Me = Ni, Co), *J. Phys. Soc. Jpn.*, 67 (1998) 4218.
- [5] M. T. Anderson, K. R. Poeppelmeier, Lanthanum copper tin oxide ($\text{La}_2\text{CuSnO}_6$): a new perovskite-related compound with an unusual arrangement of B cations, *Chem. Mater.*, 3 (1991) 476-482.
- [6] M. S. Augsburger, M. C. Viola, J. C. Pedregosa, A. Muñoz, J. A. Alonso, R. E. Carbonio, Preparation, crystal and magnetic structures of two new double perovskites: $\text{Ca}_2\text{CoTeO}_6$ and $\text{Sr}_2\text{CoTeO}_6$, *J. Mater. Chem.*, 15 (2005) 993-1001.
- [7] L. Han, Y. Bai, X. Liu, C. Yao, J. Meng, Q. Liang, X. Wu, J. Meng, Structures, magnetic and dielectric properties of the ordered double perovskites LnPbNiSbO_6 (Ln=La, Pr), *Mater. Res. Express*, 1 (2014) 036101.
- [8] V. Primo-Martín, M. Jansen, Synthesis, Structure, and Physical Properties of Cobalt Perovskites: $\text{Sr}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$ and $\text{Sr}_2\text{CoSbO}_{6-\delta}$, *J. Solid State Chem.*, 157 (2001) 76-85.
- [9] G. Blasse, Magnetic Properties of Mixed Metal Oxides Containing Trivalent Cobalt, *J. Appl. Phys.*, 36 (1965) 879-883.
- [10] M. Retuerto, M. Garcia-Hernandez, M. J. Martínez-Lope, M. T. Fernández-Díaz, J. P. Attfield, J. A. Alonso, Switching from ferro- to antiferromagnetism in A_2CrSbO_6 (A = Ca, Sr) double perovskites: a neutron diffraction study, *J. Mater. Chem.*, 17 (2007) 3555-3561.
- [11] M. C. Viola, M. J. Martínez-Lope, J. A. Alonso, P. Velasco, J. L. Martínez, J. C. Pedregosa, R. E. Carbonio, M. T. Fernández-Díaz, Induction of Colossal Magnetoresistance in the Double Perovskite $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_6$, *Chem. Mater.*, 14 (2002) 812-818.
- [12] C. Lan, S. Zhao, T. Xu, J. Ma, S. Hayase, T. Ma, Investigation on structures, band gaps, and electronic structures of lead free $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ double perovskite materials for potential application of solar cell, *J. Alloys Compd.*, 655 (2016) 208-214.
- [13] Y. Q. Lin, X. M. Chen, Dielectric, Ferromagnetic Characteristics, and Room-Temperature Magnetodielectric Effects in Double Perovskite $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$ Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, 94 (2011) 782-787.

- [14] T. S. Chan, R. S. Liu, G. Y. Guo, S. F. Hu, J. G. Lin, J. -F. Lee, L. -Y. Jang, C. -R. Chang, C. Y. Huang, Structural, electrical and magnetic characterization of the double perovskites Sr_2CrMO_6 ($M = \text{Mo}, \text{W}$): B' 4d-5d system, *Solid State Commun.*, 131 (2004) 531-535.
- [15] S. Z. Tian, J. C. Zhao, C. D. Qiao, X. L. Ji, B. Z. Jiang, Structure and properties of the ordered double perovskites Sr_2MWO_6 ($M = \text{Co}, \text{Ni}$) by sol-gel route, *Mater. Lett.*, 60 (2006) 2747-2750.
- [16] J. A. Alonso, M. T. Casais, M. J. Martínez-Lope, J. L. Martínez, P. Velasco, A. Muñoz, M. T. Fernández-Díaz, Preparation, Crystal Structure, and Magnetic and Magnetotransport Properties of the Double Perovskite $\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$, *Chem. Mater.*, 12 (2000) 161-168.
- [17] W. Prellier, V. Smolyaninova, A. Biswas, C. Galley, R. L. Greene, K. Ramesha, J. Gopalakrishanan, Properties of the ferrimagnetic double perovskites A_2FeReO_6 , *J. Phys.: Condens. Matter*, 12 (2000) 965-973.
- [18] R. D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallogr. Sect. A*, 32 (1976) 751-767.
- [19] P. M. Woodward, Octahedral Tilting in Perovskites. II. Structure Stabilizing forces, *Acta Cryst. Sect. B*, 53 (1997) 44-66.
- [20] H. M. Rietveld, A Profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *J. Appl. Crystallogr.*, 2 (1969) 65-71.
- [21] J. Rodríguez-Carvajal, Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction, *Phys. B Condens. Matter*, 192 (1993) 55-69.
- [22] K. Ouchetto, F. Archaimbault, J. Choisnet, M. Et-Tabirou, New ordered and distorted perovskites: the mixed platinates Ln_2MPtO_6 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$; $M = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$), *Mater. Chem. Phys.*, 51 (1997) 117-124.
- [23] *Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)*, in, National Institute of Standards and Technology (NIST), 2016-1.
- [24] T. K. Mandal, V. V. Poltavets, M. Croft, M. Greenblatt, Synthesis, structure and magnetic properties of $\text{A}_2\text{MnB}'\text{O}_6$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}$; $B' = \text{Sb}, \text{Ta}$) double perovskites, *J. Solid State Chem.*, 181 (2008) 2325– 2331.
- [25] A. Faik, D. Orobengoa, E. Iturbe-Zabalo, J. M. Igartua, A study of the crystal structures and the phase transitions of the ordered double perovskites $\text{Sr}_2\text{ScSbO}_6$ and $\text{Ca}_2\text{ScSbO}_6$, *J. Solid State Chem.*, 192 (2012) 273-283.
- [26] R. Shaheen, J. Bashir, Crystal structure of A_2InSbO_6 ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) ordered double perovskites, *Solid State Sci.*, 12 (2010) 605-609.
- [27] S. A. Larrégola, J. A. Alonso, J. C. Pedregosa, M. J. Martínez-Lope, M. Alguero, V. D. Peña-O'shea, F. Porcher, F. Illas, The role of the Pb^{2+} 6s lone pair in the structure of the double perovskite $\text{Pb}_2\text{ScSbO}_6$, *Dalton Trans.*, (2009) 5453-5459.

- [28] M. C. Blanco, J. M. De Paoli, S. Ceppi, G. Tirao, V. M. Nassif, J. Guimpel, R. E. Carbonio, Synthesis, structural characterization and magnetic properties of the monoclinic ordered double perovskites BaLaMSbO₆, with M= Mn, Co and Ni, *J. Alloys Compd.*, 606 (2014) 139-148.
- [29] L. Vegard, Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome, *Zeitschrift für Physik*, 5 (1921) 17-26.
- [30] M. Uehara, M. Yamada, Y. Kimishima, Physical properties of double perovskite compounds ALaVMoO₆ (A=Ca, Sr, Ba)—a possible half-metallic antiferromagnetic system, *Solid State Commun.*, 129 (2004) 385-388.
- [31] P. M. Woodward, Octahedral tilting in perovskites. I. Geometrical considerations, *Acta Cryst. Sect. B*, 53 (1997) 32-43.
- [32] J. -W. G. Bos, J. P. Attfield, Structural and Magnetic Properties of the Double Perovskite LaCaMnNbO₆, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 630 (2004) 2248-2252.
- [33] J. -W. G. Bos, J. P. Attfield, Magnetic frustration in (LaA)CoNbO₆ (A=Ca, Sr, and Ba) double perovskites, *Phys. Rev. B*, 70 (2004) 174434.
- [34] S. J. Patwe, S. N. Achary, M. D. Mathews, A. K. Tyagi, Crystal structure and thermal expansion behavior of Ca₂MgWO₆, *Mater. Chem. Phys.*, 98 (2006) 486-493.
- [35] L. M. Rodriguez-Martinez, J. P. Attfield, Cation disorder and size effects in magnetoresistive manganese oxide perovskites, *Phys. Rev. B*, 5 (1996) R15622- R15625.
- [36] J. P. Attfield, 'A' cation control of perovskite properties, *Cryst. Eng.*, 5 (2002) 427-438.
- [37] J. P. Attfield, Structure–property relations in doped perovskite oxides, *International Journal of Inorganic Materials*, 3 (2001) 1147 -1152.
- [38] A. Karmakar, S. Majumdar, S. Kundu, T. K. Nath, S. Giri, A Griffiths-like phase in antiferromagnetic R_{0.5}Eu_{0.5}MnO₃ (R = Pr, Nd, Sm), *J. Phys.: Condens. Matter*, 25 (2013) 1-8.
- [39] G. Tirao, S. Ceppi, A. L. Cappelletti, E. V. Pannunzio Miner, Oxidation state characterization in Cr oxides by means of Cr-K β emission spectroscopy, *J. Phys. Chem. Solids*, 71 (2010) 199-205.
- [40] G. Tirao, G. Stutz, C. Cusatis, An inelastic X-ray scattering spectrometer at LNLS, *J. Synchrotron Rad.*, 11 (2004) 335-342.
- [41] J. A. Bearden, X-Ray Wavelengths, *Rev. Mod. Phys.*, 39 (1967) 78-124.
- [42] S. P. Limandri, A. C. Carreras, R. D. Bonetto, J. C. Trincavelli, K β satellite and forbidden transitions in elements with 12 \leq Z \leq 30 induced by electron impact, *Phys. Rev. A*, 81 (2010) 012504 (R).
- [43] S. Ceppi, A. Mesquita, F. Pomiro, E. V. Pannunzio Miner, G. Tirao, Study of K β X-ray emission spectroscopy applied to Mn_(2-x)V_(1+x)O₄ (x=0 and 1/3) oxyspinel and comparison with XANES, *J. Phys. Chem. Solids*, 75 (2014) 366-373.

- [44] J. A. Bearden, A. F. Burr, Reevaluation of X-Ray Atomic Energy Levels, *Rev. Mod. Phys.*, 39 (1967) 125-142.
- [45] N. Aylikci, E. Tıraşoğlu, I. Karahan, V. Aylikci, E. Cengiz, G. Apaydin, Alloying effect on K shell X-ray fluorescence parameters and radiative Auger ratios of Co and Zn in Zn_xCo_{1-x} alloys, *Chem. Phys. Lett.*, 484 (2010) 368-373.
- [46] M. A. Beckwith, M. Roemelt, M. Collomb, C. DuBoc, T. Weng, U. Bergmann, P. Glatzel, F. Neese, S. DeBeer, Manganese $K\beta$ X-ray Emission Spectroscopy As a Probe of Metal-Ligand Interactions, *Inorg. Chem.*, 50 (2011) 8397-8409.
- [47] E. Gallo, F. Bonino, J. C. Swarbrick, T. Petrenko, A. Piovano, S. Bordiga, D. Gianolio, E. Groppo, F. Neese, C. Lamberti, P. Glatzel, Preference towards five-coordination in Ti silicalite-1 upon molecular adsorption, *Chem. Phys. Chem.*, 14 (2013) 79-83.
- [48] P. Glatzel, U. Bergmann, High resolution 1s core hole X-ray spectroscopy in 3d transition metal complexes-electronic and structural information, *Coord. Chem. Rev.*, 249 (2005) 65-95.
- [49] S. Limandri, S. Ceppi, G. Tirao, G. Stutz, C. G. Sánchez, J. A. Riveros, High resolution study of $K\beta'$ and $K\beta_{1,3}$ X-ray emission lines from Mn-compounds, *Chem. Phys. Chem.*, 367 (2010) 93-98.
- [50] K. Fabian, V. P. Shcherbakov, S. A. McEnroe, Measuring the Curie temperature, *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 14 (2013).
- [51] S. -J. Li, D. Li, W. Liu, Z. Zhang, High Curie Temperature and Coercivity Performance of $Fe_{3-x}Cr_xSe_4$ Nanostructures, *Nanoscale*, 7 (2015) 5395-5402.
- [52] L. Jia, M. Koehler, D. McCarthy, M. A. McGuire, V. Keppens, Structural and magnetic properties of $Tb_6Fe_{1-x}Co_xBi_2$ ($0 \leq x \leq 0.375$) compounds, *J. Appl. Phys.*, 109 (2011) 07E331.
- [53] S. Zhao, L. Shi, S. Zhou, J. Zhao, H. Yang, Y. Guo, Size-dependent magnetic properties and Raman spectra of La_2NiMnO_6 nanoparticles, *J. Appl. Phys.*, 106 (2009) 123901.
- [54] D. P. Llamasa, D. A. L. Téllez, J. Roa-Rojas, Magnetic and structural behavior of Sr_2ZrMnO_6 double perovskite, *Physica B*, 404 (2009) 2726-2729.
- [55] C. R. Wiebe, J. E. Greedan, P. P. Kyriakou, G. M. Luke, J. S. Gardner, A. Fukaya, I. M. Gat-Malureanu, P. L. Russo, A. T. Savici, Y. J. Uemura, Frustration-driven spin freezing in the $S=1/2$ fcc perovskite Sr_2MgReO_6 , *Phys. Rev. B*, 68 (2003) 134410.
- [56] E. Kuz'min, S. Ovchinnikov, D. Singh, Frustrated antiferromagnetism in the Sr_2YRuO_6 double perovskite, *J. Exper. Theor. Phys.*, 96 (2003) 1124-1130.
- [57] X. Cao, Y. Liun, Z. Huang, M. Fang, X. Wu, Synthesis, structure analysis and magnetic properties of Ca_2TiMnO_6 oxides, *Ceram. Int.*, 41 (2015) 14184-14189.
- [58] J. A. Mydosh, *Spin Glasses: An Experimental Introduction*, Taylor & Francis, 1993.

- [59] I. G. Deac, J. F. Mitchell, P. Schiffer, Phase separation and low-field bulk magnetic properties of $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, *Phys. Rev. B*, 63 (2001) 172408.
- [60] S. Li, M. Greenblatt, Large intragrain magnetoresistance in the double perovskite BaLaMnMoO_6 , *J. Alloys Compd.*, 338 (2002) 121-125.
- [61] K. Yoshii, Magnetic Transition in the Perovskite $\text{Ba}_2\text{CoNbO}_6$, *J. Solid State Chem.*, 151 (2000) 294-297.
- [62] T. Zhang, M. Dressel, Grain-size effects on the charge ordering and exchange bias in $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$: The role of spin configuration, *Phys. Rev. B*, 80 (2009) 014435.
- [63] M. Knobel, W. C. Nunes, L. M. Socolovsky, E. D. Biasi, J. M. Vargas, J. C. Denardin, Superparamagnetism and other magnetic features in granular materials: a review on ideal and real systems, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 8 (2008) 2836-2857.
- [64] A. K. Pramanik, A. Banerjee, Interparticle interaction and crossover in critical lines on field-temperature plane in $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ nanoparticles, *Phys. Rev. B*, 82 (2010) 094402.
- [65] S. Bedanta, W. Kleemann, Supermagnetism, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 42 (2009) 013001.
- [66] M. V. Kuznetsov, I. P. Parkin, D. J. Caruana, Y. G. Morozov, Combustion synthesis of alkaline-earth substituted lanthanum manganites; LaMnO_3 , $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ and $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$, *J. Mater. Chem.*, 14 (2004) 1377-1382.
- [67] B. M. Moskowitz, *Fundamental Physical Constants and Conversion Factors*, in: T. J. Ahrens (Ed.) *Global Earth Physics: A Handbook of Physical Constants*, American Geophysical Union, 1995, pp. 346-355.
- [68] V. C. Fuertes, M. C. Blanco, D. G. Franco, S. Ceppi, R. D. Sánchez, M. T. Fernández-Díaz, G. Tírao, R. E. Carbonio, A new $\text{LaCo}_{0.71(1)}\text{V}_{0.29(1)}\text{O}_{2.97(3)}$ perovskite containing vanadium in octahedral sites: synthesis and structural and magnetic characterization, *Dalton Trans.*, 44 (2015) 10721-10727.
- [69] M. T. Azcondo, J. Romero, K. Boulahya, C. Ritter, F. García-Alvarado, U. Amador, Complex magnetic behaviour of $\text{Sr}_2\text{CoNb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 0.5$) as a result of a flexible microstructure, *Dalton Trans.*, 44 (2015) 3801-3810.
- [70] C. Schinzer, G. Demazeau, Structure and properties of new perovskites La_2MRhO_6 ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Zn}$), *J. Mater. Sci.*, 34 (1999) 251-256.
- [71] J. E. Greedan, Geometrically frustrated magnetic materials, *J. Mater. Chem.*, 11 (2001) 37-53.
- [72] R. B. Griffiths, Nonanalytic behavior above the critical point in a random Ising ferromagnet, *Phys. Rev. Lett.*, 23 (1969) 17-19.
- [73] A. K. Pramanik, A. Banerjee, Griffiths phase and its evolution with Mn-site disorder in the half-doped manganite $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{1-y}\text{Ga}_y\text{O}_3$ ($y = 0.0, 0.025, \text{ and } 0.05$), *Phys. Rev. B*, 81 (2010) 024431.

- [74] M. B. Salamon, S. H. Chun, Griffiths singularities and magnetoresistive manganites, *Phys. Rev. B*, 68 (2003) 014411.
- [75] M. B. Salamon, P. Lin, S. H. Chun, Colossal Magnetoresistance is a Griffiths Singularity, *Phys. Rev. Lett.*, 88 (2002) 197203.
- [76] D. Bhoi, N. Khan, A. Midya, M. Nandi, A. Hassen, P. Choudhury, P. Mandal, Formation of Nanosize Griffiths-like Clusters in Solid Solution of Ferromagnetic Manganite and Cobaltite, *J. Phys. Chem., C* 117 (2013) 16658-16664.
- [77] C. Magen, P. A. Algarabel, L. Morellon, J. P. Araújo, C. Ritter, M. R. Ibarra, A. M. Pereira, J. B. Sousa, Observation of a Griffiths-like Phase in the Magnetocaloric Compound $Tb_5Si_2Ge_2$, *Phys. Rev. Lett.*, 96 (2006) 167201.
- [78] J. Deisenhofer, D. Braak, H. A. Krug von Nidda, J. Hemberger, R. M. Eremina, V. A. Ivanshin, A. M. Balbashov, G. Jug, A. Loidl, T. Kimura, Y. Tokura, Observation of a Griffiths phase in paramagnetic $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, *Phys. Rev. Lett.*, 95 (2005) 257202.
- [79] P. R. Mandal, T. K. Nath, Evolution of Griffith phase in hole doped double perovskite $La_{2-x}Sr_xCoMnO_6$ ($x = 0.0, 0.5, \text{ and } 1.0$), *Mater. Res. Express*, 2 (2015) 066101.
- [80] G. Zhang, H. Chen, Z. Gu, P. Zhang, T. Zeng, F. Huang, Facile Synthesis, Magnetic and Electric Characterization of Mixed Valence $La_{0.75}K_{0.25}AMnTiO_6$ ($A = Sr \text{ and } Ba$) Perovskites, *Inorg. Chem.*, (2017) 10404-10411.
- [81] L. H. Bennett, E. D. Torre, Analysis of wasp-waist hysteresis loops, *J. Appl. Phys.*, 97 (2005) 10E502.
- [82] A. P. Roberts, Y. Cui, K. L. Verosub, Wasp-waisted hysteresis loops: Mineral magnetic characteristics and discrimination of components in mixed magnetic systems, *J. Geophys. Res.*, 100 (1995) 909-924.
- [83] B. Raveau, M. D. M. Seikh, V. Pralong, V. Caignaert, Ordered oxygen deficient '112' perovskites, $LnBaCo_2O_{5.50+\delta}$: complex magnetism and transport properties, *Bull. Mater. Sci.*, 32 (2009) 305-312.
- [84] T. -W. Lim, S. -D. Kim, K. -D. Sung, Y. -M. Rhyim, H. Jeon, J. Yun, K. -H. Kim, K. -M. Song, S. Lee, S. -Y. Chung, M. Choi, S. -Y. Choi, Insights into cationic ordering in Re-based double perovskite oxides, *Sci. Rep.*, 6 (2016) 1-7.
- [85] S. Hussain, S. K. Hasanain, G. H. Jaffari, N. Z. Ali, M. Siddique, S. I. Shah, Correlation between structure, oxygen content and the multiferroic properties of Sr doped $BiFeO_3$, *J. Alloys Compd.*, 622 (2015) 8-16.
- [86] T. -J. Park, G. C. Papaefthymiou, A. J. Viescas, Y. Lee, H. Zhou, S. S. Wong, Composition-dependent magnetic properties of $BiFeO_3$ - $BaTiO_3$ solid solution nanostructures, *Phys. Rev. B*, 82 (2010) 024431.
- [87] J. B. Goodenough, *Magnetism and the Chemical Bond*, John Wiley & Sons, 1963.

- [88] T. Groń, A. W. Pacyna, E. Malicka, Influence of temperature independent contribution of magnetic susceptibility on the Curie-Weiss law, *Solid State Phenom.*, 170 (2011) 213-218.
- [89] A. H. Morrish, *Physical Principles of Magnetism*, John Wiley & Sons, 1965.
- [90] C. R. Wiebe, J. E. Greedan, G. M. Luke, J. S. Gardner, Spin-glass behavior in the $S = \frac{1}{2}$ fcc ordered perovskite $\text{Sr}_2\text{CaReO}_6$, *Phys. Rev. B*, 65 (2002) 144413.
- [91] Y. Kobayashi, M. Kamogawa, Y. Terakado, K. Asai, Magnetic properties of the double perovskites $(\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x)_2\text{CoMO}_6$ with $M = \text{Sb, Nb}$ and Ta , *J. Phys. Soc. Jpn.*, 81 (2012) 044708.
- [92] M. C. Viola, M. J. Martínez-Lope, J. A. Alonso, J. L. Martínez, J. M. De Paoli, S. Pagola, J. C. Pedregosa, M. T. Fernández-Díaz, R. E. Carbonio, Structure and magnetic properties of Sr_2CoWO_6 : an ordered double perovskite containing Co^{2+} (HS) with unquenched orbital magnetic moment, *Chem. Mater.*, 15 (2003) 1655-1663.
- [93] Y. Doi, Y. Hinatsu, K. Ohoyama, Structural and magnetic properties of pseudo-two-dimensional triangular antiferromagnet $\text{Ba}_3\text{MSb}_2\text{O}_9$ ($M = \text{Mn, Co}$ and Ni), *J. Phys.: Condens. Matter*, 16 (2004) 8923-8935.
- [94] J. C. P. Flores, C. Ritter, D. Pérez-Coll, G. C. Mather, F. García-Alvarado, U. Amador, Synthesis, structures and electrical transport properties of the $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiTiO}_{6-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.5$) perovskite series, *J. Mater. Chem.*, 21 (2011) 13195–13204.
- [95] M. James, J. P. Attfield, J. Rodríguez-Carvajal, Synthesis, crystal structure and magnetism of $\text{Sr}_3\text{Sb}_2\text{NiO}_9$ - A ferrimagnetic perovskite, *J. Phys. Chem. Solids*, 56 (1995) 1331-1337.

Capítulo 5

Familia de perovskitas $\text{La}_2\text{MnB}'\text{O}_6$ con $\text{B}' = \text{Zr}, \text{Ti}$

5.1 Introducción

Como ya ha sido mencionado en el Capítulo 1, los materiales ferroeléctricos se caracterizan por tener una polarización eléctrica espontánea, cuya dirección puede ser cambiada por la aplicación de un campo eléctrico externo. Estos estados de polarización pueden ser usados como dos estados lógicos de un dispositivo de memoria [1-3] y en fenómenos ópticos no lineales [4].

La combinación y el acople de la ferroelectricidad y el ferromagnetismo, no es fácil de obtener, ya que éstas tienden a excluirse entre sí. Sin embargo, existen diferentes métodos para poder intentar combinarlas en un único compuesto [5]. La mayoría de los ferroeléctricos son óxidos en los cuales el metal pertenece a los llamados “*early transition metals*” que poseen configuraciones d^0 (como por ejemplo: Ti^{4+} y Zr^{4+}), debido a que estos cationes prefieren ubicarse fuera del centro de sus poliedros de coordinación [6] y el descentrado de estos cationes origina los momentos dipolares eléctricos que generan la ferroelectricidad.

Con el objetivo de explorar materiales novedosos con posibles propiedades multiferroicas, se propusieron entonces perovskitas dobles del tipo $\text{La}_2\text{MnB}'\text{O}_6$ en donde B' es un ion con efecto Jahn-Teller de segundo orden, Zr^{4+} y Ti^{4+} , que puede proveer de ferroelectricidad, mientras que se espera que el magnetismo provenga del Mn^{2+} ($t_{2g}^3 e_g^2$, $S = 5/2$).

Los factores de tolerancia, τ_1 , fueron determinados según los radios de Shannon para cada ion ($r_{\text{La}^{3+}} = 1,5 \text{ \AA}$; $r_{\text{Mn}^{2+}} (\text{HS}) = 0,97 \text{ \AA}$; $r_{\text{Zr}^{4+}} = 0,86 \text{ \AA}$; $r_{\text{Ti}^{4+}} = 0,745 \text{ \AA}$ y $r_{\text{O}^{2-}} = 1,26 \text{ \AA}$ [7]), siguiendo la ecuación 1.3 (sin el catión A) y sus valores son mostrados en la Tabla 5.1. Se plantearon los factores de tolerancia teniendo en cuenta el número de coordinación máximo para el La^{3+} (XII) y de VI para los demás iones.

Catión B'	τ_1
Zr	0,90
Ti	0,92

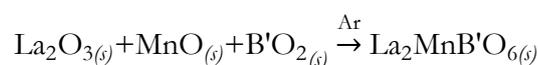
Tabla 5.1: Factores de tolerancia, τ_1 , para la familia de perovskitas con catión $\text{B}' = \text{Zr}, \text{Ti}$.

Los factores de tolerancia son bajos (menores a la unidad), debido a que el catión La^{3+} tiene un radio iónico pequeño para el sitio A, lo que sugiere grandes distorsiones causadas por la rotación cooperativa de la red de octaedros. Debido a los valores de τ_1 en la Tabla 5.1, los

cuales están dentro del intervalo de estabilidad de la estructura tipo perovskita ($1,06 > \tau > 0,85$ [8]), se da paso a la síntesis de las muestras propuestas y se espera que las perovskitas obtenidas posean entonces una baja simetría y que pueda haber cierto grado de ordenamiento de los cationes en los sitios octaédricos [9], de lo cual se hablará más adelante.

5.2 Síntesis

Esta familia de perovskitas fue sintetizada a través del método cerámico tradicional, partiendo de los siguientes reactivos en grado analítico: La_2O_3 (pre-secado a 900°C), MnO , ZrO_2 y TiO_2 . Los reactivos usados se pesaron de forma estequiométrica en una balanza analítica, según la siguiente reacción química:



Los reactivos en polvo se llevaron a una molienda manual usando un mortero de ágata con ayuda de alcohol. Se formaron pastillas de cada precursor obtenido para cada compuesto, las cuales se colocaron en botes de alúmina para realizar el respectivo tratamiento térmico.

Las síntesis realizadas se llevaron a cabo en atmósfera inerte de argón con el objetivo de estabilizar el estado de oxidación del Mn como 2+ y así lograr la obtención de las muestras con la estequiometría propuesta. Para ambas síntesis se usaron además virutas de titanio, las cuales eliminan la mayor parte del O_2 residual del Ar de alta pureza. Además, se requirió de un 20% y 5% de exceso de MnO para las perovskitas con Zr^{4+} y Ti^{4+} , respectivamente, lo cual más adelante se comentará en detalle.

El esquema del tratamiento térmico se puede observar en la Figura 5.1, en donde T^* corresponde a la temperatura de síntesis, la cual varía según el tratamiento térmico. Esta temperatura fue de 1350°C en la síntesis final en la que se obtuvieron las muestras (temperatura óptima) para ser caracterizadas posteriormente. Los valores asignados con flechas en la Figura 5.1 indican las velocidades de calentamiento y enfriamiento para cada etapa del tratamiento térmico.

Después de los respectivos tratamientos térmicos, estas muestras en forma de pastillas, fueron molidas para así obtener los materiales en forma de polvos policristalinos, los cuales fueron usados para las posteriores caracterizaciones.

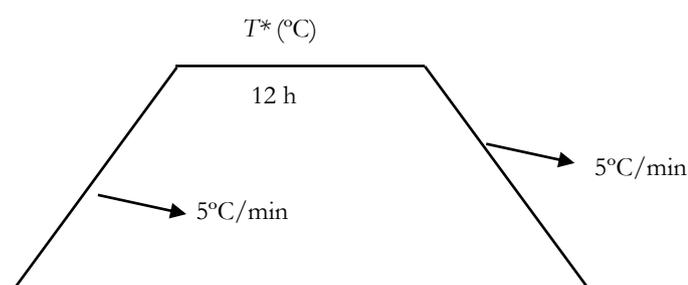


Figura 5.1: Esquema de los tratamientos térmicos requeridos para la obtención de las muestras.

5.3 Identificación de las fases

La identificación de las fases obtenidas en las reacciones realizadas por el método del estado sólido para estas perovskitas fue verificada mediante DRXP de laboratorio a 300 K, empleando un difractor de polvos PANanalytical X'Pert Pro (40 kV, 40 mA). Los productos de reacción se obtuvieron como polvos policristalinos de color gris.

En un principio se realizó la síntesis para la muestra con $\text{B}' = \text{Zr}$ siguiendo el esquema de la Figura 5.1 con las cantidades estequiométricas en donde T^* empezó siendo una temperatura más baja que la temperatura óptima de 1350°C.

La primera síntesis fue llevada a cabo durante 12 h a 1300°C, debido a que es una temperatura normalmente registrada en publicaciones para la obtención de perovskitas y, además, para evitar el riesgo de fundir algún reactivo o precursor. Como se observa en la Figura 5.2a, se obtuvieron además de la fase deseada, impurezas tales como el reactivo La_2O_3 y el pirocloro relacionado $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, remarcadas con asteriscos verde, magenta y púrpura, respectivamente.

Para lograr una mejor estabilidad de la perovskita obtenida en el primer tratamiento térmico (Figura 5.2a), se realizó otro calentamiento a la misma temperatura (con una molienda de por medio), durante 12 h como se ve en la Figura 5.2b y posteriormente se realizaron calentamientos a más altas temperaturas como se observa en la Figura 5.2c-d a 1400°C y a 1450°C, respectivamente.

Usando la técnica de DRXP fue posible realizar el seguimiento de las fases obtenidas. Como se puede ver en la Figura 5.2, al aumentar la temperatura, se observa un incremento en el pico principal del pirocloro mientras que a su vez, se evidencia una disminución de la fase deseada. Al haber aún La_2O_3 y $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, se encuentra que el Mn no ha sido incorporado completamente en la fase de tipo perovskita, debido probablemente a una volatilización parcial del reactivo MnO, por lo que se hicieron pruebas con diferentes porcentajes de exceso de éste y usando una atmósfera de trabajo de 1% H_2 /99% Ar.

Después de los diversos intentos de síntesis junto con el seguimiento de las mismas, se logró obtener la fase con un alto porcentaje de pureza pero aún con trazas de fases no deseadas en menores porcentajes, esto debido a que las fases de tipo pirocloro son muy favorables cinéticamente y es muy difícil lograr su eliminación en la síntesis [10-12].

La muestra con $\text{B}' = \text{Zr}$, se obtuvo con un 20% de exceso de MnO en la síntesis, para compensar la volatilización de este óxido y generar una mayor estabilidad de la fase deseada.

En la Figura 5.2e se presenta el patrón de difracción de la muestra obtenida en la síntesis final (con el exceso de MnO, es decir, variando la composición de partida) observándose el aumento del pico principal de la fase de tipo perovskita en aproximadamente 31° en 2θ . Algunos picos pertenecientes a esta fase de tipo perovskita se superponen con los de las otras fases que aún están presentes (en la caracterización estructural se darán los porcentajes obtenidos para cada una). En asterisco magenta se marca el pico más intenso del La_2O_3 .

Debido a que la síntesis de la perovskita con $\text{B}' = \text{Ti}$ se realizó posteriormente, se tuvieron en cuenta diferentes porcentajes de exceso de MnO en la síntesis iniciando con 20% según la síntesis de la perovskita con $\text{B}' = \text{Zr}$ y con variaciones en la temperatura. Finalmente se obtuvo la perovskita pura agregando un 5% de exceso de MnO.

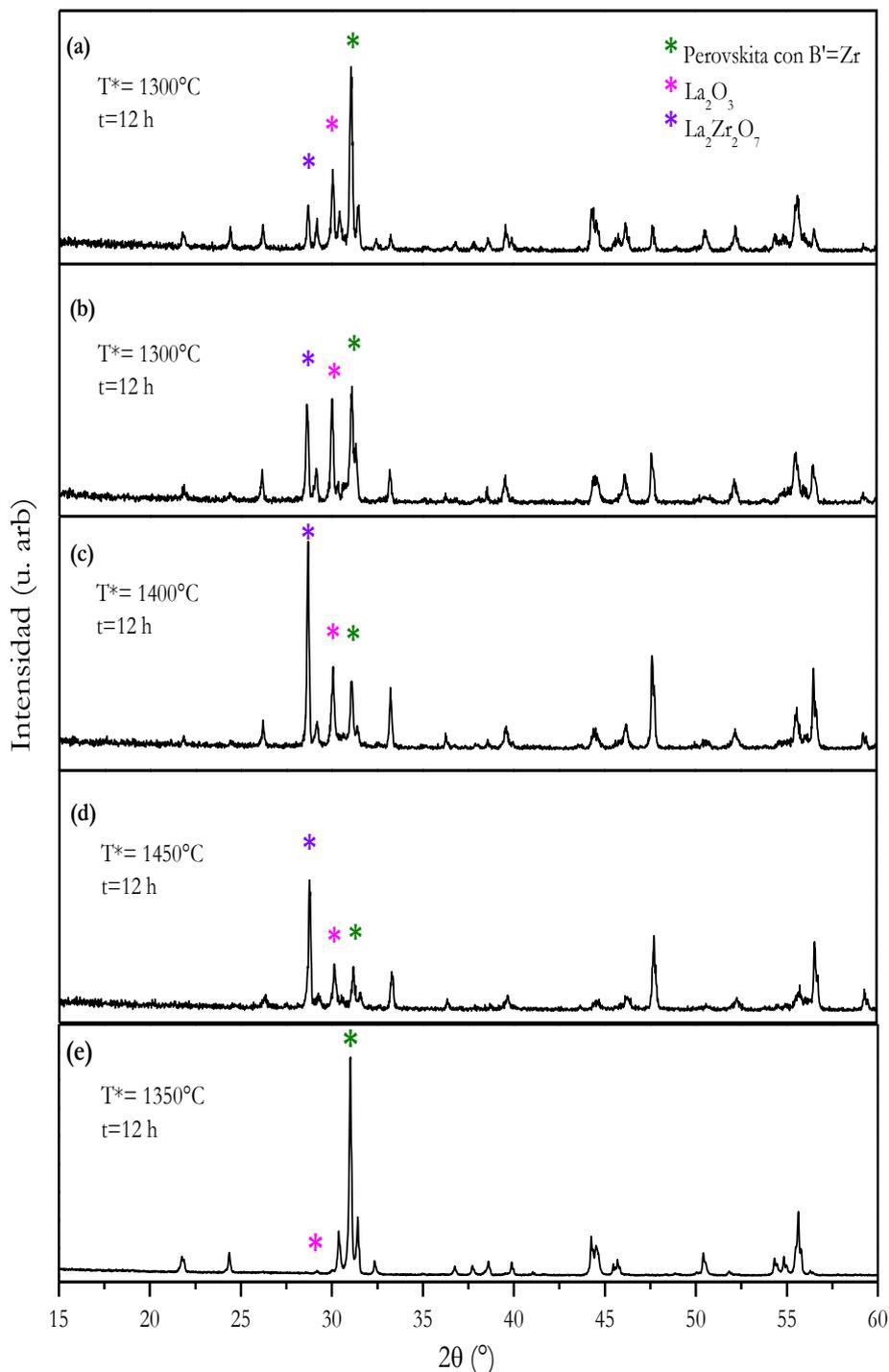


Figura 5.2: Difractogramas de rayos X de los polvos obtenidos luego de diversas síntesis para la perovskita $\text{La}_2\text{MnZrO}_6$. Los asteriscos en color púrpura, magenta y verde, corresponden a las reflexiones más intensas de las fases $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, La_2O_3 y $\text{La}_2\text{MnZrO}_6$, respectivamente.

5.4 Caracterización estructural

La caracterización estructural inicialmente fue realizada por medio del análisis Rietveld de los datos obtenidos a partir de las medidas de DRXP a 300 K. Todas las perovskitas pudieron

ser bien refinadas con dos grupos espaciales: $Pnma$ (ortorrómbico) y $P2_1/n$ (monoclínico), ambos con valores similares entre sí de los factores de acuerdo.

En la Figura 5.3 se observan los refinamientos de ambas perovskitas con los dos grupos espaciales, mostrando que hay poca diferencia (línea azul en los refinamientos) entre refinar con un grupo espacial o con el otro. Si bien aparecen nuevas reflexiones con el grupo espacial monoclínico, todos los picos quedan bien definidos con ambos grupos espaciales.

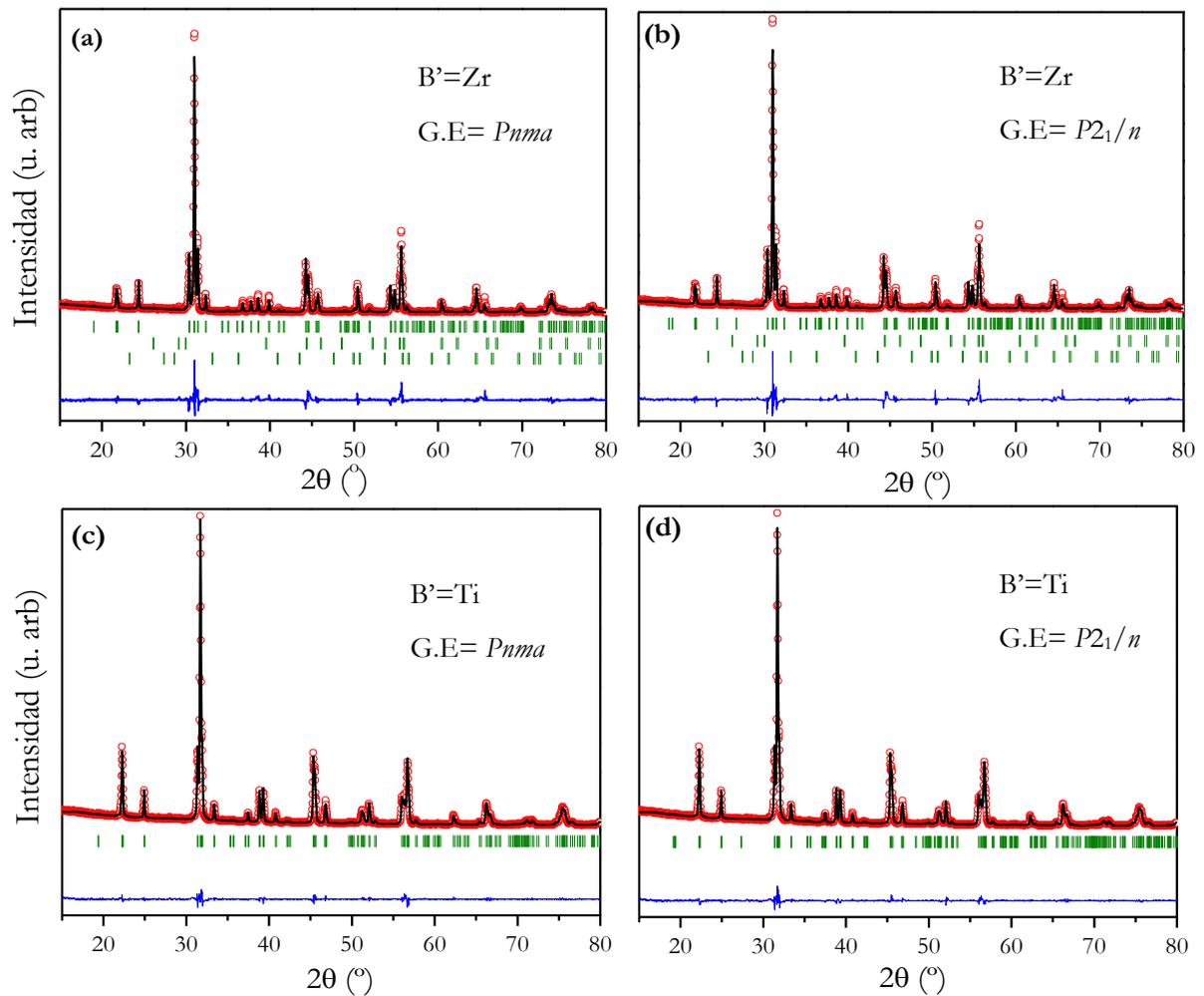


Figura 5.3: Refinamientos a partir de los datos de DRXP para la perovskita $\text{La}_2\text{MnZrO}_6$ con los grupos espaciales **a)** $Pnma$ y **b)** $P2_1/n$. Para la perovskita $\text{La}_2\text{MnTiO}_6$ con los grupos espaciales **c)** $Pnma$ y **d)** $P2_1/n$. Se muestra el difractograma experimental (círculos rojos); el difractograma calculado (línea negra) y la diferencia entre ambos difractogramas (línea azul). El conjunto superior de reflexiones de Bragg (barras verdes verticales) corresponde a las reflexiones nucleares, el segundo conjunto corresponde al La_2O_3 y el tercer conjunto al $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.

Hay que señalar que la diferencia principal entre ambos grupos espaciales es que el grupo espacial monoclínico $P2_1/n$ contempla la posibilidad de ordenamiento catiónico de los sitios

octaédricos, mientras que el grupo espacial ortorrómbico *Pnma*, directamente conlleva al desorden total de los cationes en dichos sitios.

En el caso de la perovskita con $\text{B}' = \text{Ti}$, el hecho de no poder distinguir los grupos espaciales puede ser explicado debido a que los cationes $3d$, es decir, Mn y Ti, tienen número atómico similar (25 y 22, respectivamente) y por ende, tienen una semejanza en sus factores de dispersión de rayos X, por lo que con datos medidos de DRXP es muy difícil poder llegar a conocer el grado de orden/desorden en este compuesto con estructura de tipo perovskita.

Asimismo, la diferencia de tamaño entre Mn^{2+} y Ti^{4+} , $\Delta r_{\text{Mn-Ti}} = 0,225 \text{ \AA}$; teniendo en cuenta los radios de Shannon [7], satisface el criterio propuesto por Anderson el cual dice que se necesita de un $\Delta r > 0,20 \text{ \AA}$, para lograr un alto ordenamiento en la subred B [9].

Por otro lado, la técnica de DNP es una herramienta útil que permite obtener información más precisa con respecto a la estructura cristalina, como por ejemplo las vacancias de oxígeno, que a su vez se relaciona con los giros de los octaedros, importantes en el estudio de las perovskitas.

Si bien las longitudes de dispersión de neutrones del Ti y del Mn (-3,438 fm y -3,73 fm, respectivamente) no son tan diferentes entre sí, tienen un pequeño nivel de contraste, que sumado a la alta estadística de los datos medidos por DNP, permitirá determinar el grado de ordenamiento catiónico.

Por otro lado, la diferencia en tamaños entre Mn^{2+} y Zr^{4+} es pequeña, $\Delta r_{\text{Mn-Zr}} = 0,11 \text{ \AA}$, por lo cual se espera un grado de desorden considerable [9] y esto se evidencia directamente en el patrón de DRXP, debido a que sus números atómicos sí son diferentes entre sí (40 y 25, para Zr y Mn, respectivamente), permitiendo un buen ajuste de parámetros refinables tales como las ocupaciones de los sitios octaédricos. Entonces, para la perovskita con Zr ya se tiene establecido el alto grado de desorden antisitio pero lo que no queda bien definido por medio de los ajustes de datos de DRXP es si el grupo espacial con el que cristaliza es el monoclinico, que tiene un alto grado de desorden o el ortorrómbico que presenta un desorden total.

Debido a que el Mn y el Zr tienen un excelente contraste entre sus longitudes de dispersión de neutrones (7,16 fm y -3,73 fm, para el Zr y Mn, respectivamente), se obtendrán buenos datos a través de DNP para este compuesto.

Para estas perovskitas, la fuerza motora del ordenamiento de la subred B, es la diferencia de radios entre los cationes que la conforman, como se explicará más adelante. Debido a que en este caso, hay una diferencia de carga de 2+ (teniendo en cuenta la estequiometría ideal propuesta) y ésta es la mínima diferencia de carga para obtener potencialmente un ordenamiento de los cationes B y B', entonces éste dependerá fundamentalmente de la diferencia de radios entre dichos cationes [9].

Se realizaron las medidas en el difractómetro de neutrones de polvos D1B del Instituto Laue-Langevin (ILL) a 300 K, a baja temperatura y también termodifractogramas, importantes para poder observar la evolución de los picos correspondientes a la estructura magnética, en caso de evidenciar ordenamiento magnético de largo alcance.

Para refinar las estructuras cristalinas de estos compuestos a través de los datos de DNP, se hizo uso del método Rietveld [13] empleando el programa *FullProf Suite* [14]. El perfil de los picos fue ajustado con una función pseudo-Voigt, obteniéndose un buen ajuste.

Los difractogramas de neutrones permitieron determinar el grupo espacial correcto para cada muestra. La perovskita con $\text{B}' = \text{Ti}$ cristaliza con el grupo espacial monoclinico $P2_1/n$ y la perovskita con $\text{B}' = \text{Zr}$ con el grupo espacial ortorrómbico *Pnma*. Para la última, se usó como

modelo estructural de partida el cual está reportado en la base de datos ICSD con # 165830 [15] y la perovskita con $\text{B}' = \text{Ti}$ se refinó con el modelo inicial de la perovskita $\text{La}_2\text{ZnTiO}_6$ [16] reportado en la base de datos ICSD con # 174571 [15].

Para la perovskita con $\text{B}' = \text{Zr}$, el Zr y Mn se ubicaron en los sitios de Wyckoff $4b$ $(0, 0, \frac{1}{2})$, el La^{3+} y O(1) en el sitio $4c$ $(x, \frac{1}{4}, z)$ y el anión O(2) en el sitio general $8d$ (x, y, z) . Para la perovskita con $\text{B}' = \text{Ti}$, el Ti y Mn se ubicaron en los sitios de Wyckoff $2b$ $(0, 0, \frac{1}{2})$ y $2c$ $(0, \frac{1}{2}, 0)$ respectivamente, mientras que La^{3+} , O(1), O(2) y O(3) en los sitios generales $4e$ (x, y, z) . Para la perovskita con $\text{B}' = \text{Ti}$, se refinaron de forma independiente las ocupaciones de los sitios $2b$ y $2c$, partiendo inicialmente del caso de desorden catiónico total.

Los refinamientos respectivos tuvieron en cuenta las fases minoritarias para la perovskita con $\text{B}' = \text{Zr}$, obteniéndose un 1,73% de La_2O_3 y 0,60% de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, mientras que la perovskita con $\text{B}' = \text{Ti}$ se obtuvo pura. Los resultados obtenidos de los refinamientos a partir de los datos de DNP a 300 K medidos con $\lambda = 2,52 \text{ \AA}$, se muestran en las Figura 5.4 y usando una $\lambda = 1,28 \text{ \AA}$ en la Figura 5.5. En ambos casos y para los dos compuestos se evidencia un buen ajuste entre los difractogramas experimentales y calculados.

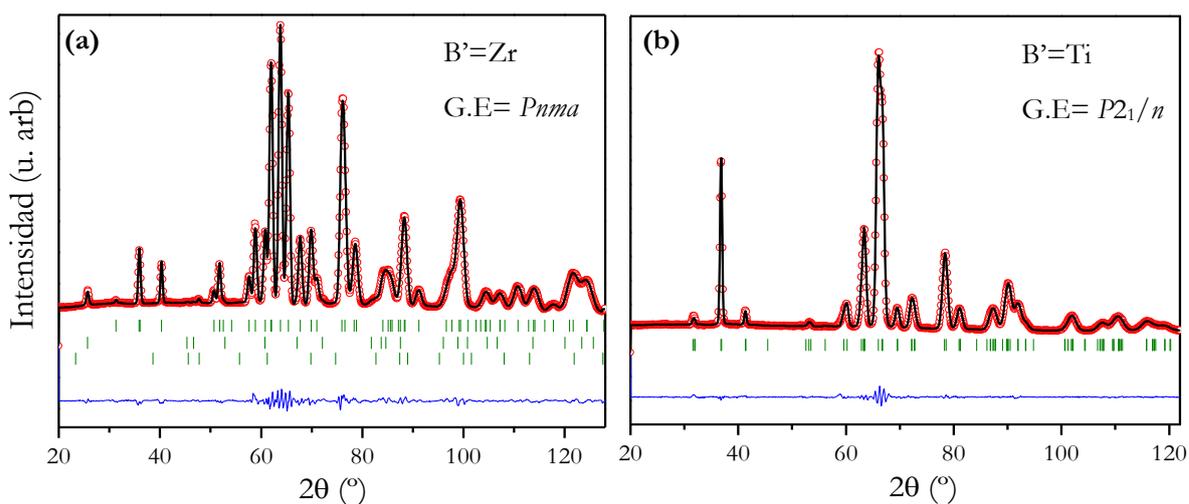


Figura 5.4: Refinamientos a partir de los datos de DNP con $\lambda = 2,52 \text{ \AA}$ a 300 K para las perovskitas **a)** $\text{La}_2\text{MnZrO}_6$ con el grupo espacial $Pnma$ y **b)** $\text{La}_2\text{MnTiO}_6$ con el grupo espacial $P2_1/n$. Se muestra el difractograma experimental (círculos rojos); el difractograma calculado (línea negra) y la diferencia entre ambos difractogramas (línea azul). El conjunto superior de reflexiones de Bragg (barras verdes verticales) corresponde a las reflexiones nucleares, el segundo conjunto corresponde al La_2O_3 y el tercer conjunto al $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.

En la Tabla 5.2 se resumen los parámetros de red, volumen y los factores de acuerdo de los ajustes con $\lambda = 1,28 \text{ \AA}$. Se elige estudiar más a fondo el aspecto estructural con esta longitud de onda ya que se tiene más intensidad de incidencia de los neutrones a longitud de onda corta, y, además, permite investigar con más detalle la forma de los picos de difracción.

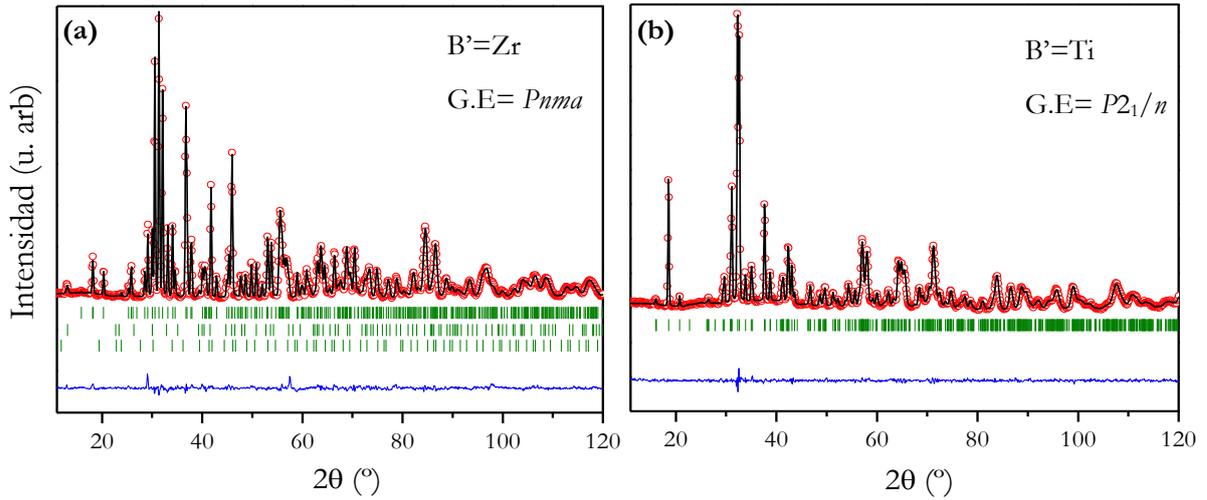


Figura 5.5: Refinamientos a partir de los datos de DNP con $\lambda = 1,28 \text{ \AA}$ a 300 K para las perovskitas **a)** $\text{La}_2\text{MnZrO}_6$ con el grupo espacial $Pnma$ y **b)** $\text{La}_2\text{MnTiO}_6$ con el grupo espacial $P2_1/n$. Se muestra el difractograma experimental (círculos rojos); el difractograma calculado (línea negra) y la diferencia entre ambos difractogramas (línea azul). El conjunto superior de reflexiones de Bragg (barras verdes verticales) corresponde a las reflexiones nucleares, el segundo conjunto corresponde al La_2O_3 y el tercer conjunto al $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.

B'		Zr	Ti
<i>Parámetros de red</i>	a (Å)	5,8826 (3)	7,9177 (5)
	b (Å)	8,1302 (4)	5,6619 (3)
	c (Å)	5,6925 (3)	5,5751 (3)
	β (°)	90	89,91 (1)
<i>Volumen</i>	V (Å ³)	272,25 (2)	249,92 (3)
<i>Factores de acuerdo</i>	R_p (%)	6,06	7,01
	R_{wp} (%)	6,60	6,59
	R_{exp} (%)	0,87	0,96
	R_{Bragg} (%)	2,87	2,11

Tabla 5.2: Parámetros de red, volumen y factores de acuerdo del refinamiento con datos de DNP a 300 K con $\lambda = 1,28 \text{ \AA}$ para las perovskitas con $\text{B}' = \text{Zr}, \text{Ti}$.

En la Tabla 5.3 se presentan los parámetros estructurales obtenidos a partir de los refinamientos de los datos de DNP: posiciones (x, y, z) , ocupaciones de cada ion en su sitio de Wyckoff correspondiente (O_{α}) y los factores de temperatura isotrópicos de desplazamiento (B_{iso}) a 300 K.

Para ambos refinamientos se puede observar en la Tabla 5.2 que el volumen de la celda unidad es menor para la perovskita con $\text{B}' = \text{Ti}$, lo que está en acuerdo con la tendencia de los radios de Shannon [7], que indica que $r_{\text{Ti}^{4+}} (0,745 \text{ \AA}) < r_{\text{Zr}^{4+}} (0,86 \text{ \AA})$.

De las ocupaciones, O_{α} , se determinó la estequiometría real de cada perovskita siendo: $\text{La}_{0,988}\text{Mn}_{0,544}\text{Zr}_{0,456}\text{O}_3$ y $\text{La}_{1,922}\text{MnTiO}_{5,918}$. Se puede observar que para ambas perovskitas se encontró una pequeña vacancia de La^{3+} . Además, se determinó que para la perovskita con

$\text{B}' = \text{Ti}$ hay cierto grado de vacancias de oxígeno. Estas vacancias son introducidas durante la síntesis, potenciando así que las muestras puedan llegar a aplicarse como electrodos de SOFC (*solid oxide fuel cell*, de sus siglas en inglés), catálisis, etc [17-21].

B'	Ion	Sitio	x	y	z	B_{iso} (Å ²)	Occ
Zr	La	4c	0,0513 (1)	0,25	0,0107 (2)	1,15 (1)	0,988
	Mn/Zr	4b	0	0	0,5	1,21 (3)	0,544/0,456
	O(1)	4c	0,4630 (2)	0,25	0,8988 (2)	0,91 (1)	1,000
	O(2)	8d	0,1993 (1)	0,9473 (1)	0,8020 (1)	1,02 (1)	2,000
Ti	La	4e	0,2472 (5)	0,0433 (2)	0,0102 (3)	0,48 (1)	1,922
	Mn/Ti (1)	2b	0	0	0,5	0,51 (2)	0,000/1,000
	Mn/Ti (2)	2c	0	0,5	0	0,49 (1)	1,000/0,000
	O(1)	4e	0,0485 (4)	0,2847 (6)	0,3048 (6)	0,45 (3)	2,00
	O(2)		0,0426 (5)	0,8030 (6)	0,2176 (6)	0,45 (3)	2,00
	O(3)		0,2381 (6)	0,9743 (3)	0,5863 (3)	0,62 (5)	1,918

Tabla 5.3: Parámetros estructurales obtenidos a partir de los refinamientos de los datos experimentales de DNP a 300 K con $\lambda = 1,28 \text{ \AA}$ para las perovskitas con $\text{B}' = \text{Zr}, \text{Ti}$. La abreviación *Occ* indica la ocupación total de cada sitio cristalográfico en la celda unidad y estos valores se corresponden con la notación estequiométrica para estos compuestos.

Es importante notar que los valores de las *Occ* de los cationes de los sitios octaédricos para la perovskita con $\text{B}' = \text{Ti}$, muestran un ordenamiento catiónico total, a diferencia de la perovskita con $\text{B}' = \text{Zr}$ (totalmente desordenada). Como ya se mencionó, esto se debe a que $\Delta r_{\text{Mn-Ti}} = 0,225 \text{ \AA}$, el cual está levemente sobre el límite inferior en el que las perovskitas tienen mayor probabilidad de ordenamiento de los iones B y B' [9]. Esto último se debe a que se generó una leve oxidación del Mn en las dos perovskitas, por lo que la diferencia entre las cargas es menor a 2 ($\Delta q_{\text{Zr-Mn}} = 1,77$ y $\Delta q_{\text{Ti-Mn}} = 1,93$).

Las distancias de enlace, las distancias promedio y ángulos, obtenidos del refinamiento, se muestran en la Tabla 5.4. La perovskitas con $\text{B}' = \text{Zr}$ y Ti tienen octaedros que exhiben altos ángulos de giro, $16,6^\circ$ y $14,21^\circ$ en promedio, respectivamente (ver Tabla 5.4). El sistema de giros para estas perovskitas, según la notación de Glazer [22, 23], es $a^+b^+a^-$ para el compuesto que cristaliza con el grupo espacial $Pnma$ y $a^+b^+c^-$ para el que cristaliza en el grupo espacial monoclinico $P2_1/n$. Como ya se ha mencionado, el ángulo de giro de los octaedros fue calculado como $\delta = \frac{(180-\theta)}{2}$, siendo θ el ángulo de enlace B-O-B'.

En las Figuras 5.6 y 5.7 se esquematiza la estructura cristalina de las dos perovskitas, observándose el sistema de giros asignado para cada una de ellas. Los ángulos de giro, al ser elevados, evidencian la alta distorsión que sufre la red de octaedros.

Por otra parte, debido al pequeño tamaño del catión A, éste posee un número de coordinación VIII considerando únicamente las distancias inferiores a $3,5 \text{ \AA}$. La distancia de enlace promedio $\langle \text{La}^{3+}\text{-O} \rangle$ es de $2,6185 \text{ \AA}$ y $2,5811 \text{ \AA}$ para las perovskitas con $\text{B}' = \text{Zr}$ y Ti,

respectivamente, los cuales son muy cercanos a los esperados teóricamente (como la suma de los radios de Shannon [7]): 2,742 Å para $\text{B}' = \text{Zr}$ y 2,701 Å para $\text{B}' = \text{Ti}$. El mismo análisis para los sitios octaédricos arrojó también una gran similitud entre las distancias obtenidas a partir de los refinamientos y las calculadas teóricamente, teniendo en cuenta las ocupaciones de los cationes y las fracciones de $\text{Mn}^{2+/3+}$ en cada muestra. Para la perovskita con $\text{B}' = \text{Zr}$, la distancia de enlace promedio calculada $\langle \text{Zr}^{4+}/\text{Mn}^{2+/3+}-\text{O} \rangle$ es 2,1567 Å y para la perovskita doble con $\text{B}' = \text{Ti}$, $\langle \text{Ti}^{4+}-\text{O} \rangle$ es 2,005 Å y $\langle \text{Mn}^{2+/3+}-\text{O} \rangle$ es 2,217 Å.

B'		<i>Distancias (Å)</i>			θ (°)	δ (°)
		A-O	$(\text{B}/\text{B}')_{\text{sitio1}}-\text{O}$	$(\text{B}/\text{B}')_{\text{sitio2}}-\text{O}$		
Zr	O(1)	2,504 (1) 2,389 (2)	2,1239 (3) x 2	-	146,28 (2)	16,86
	O(2)	2,8686 (9) 2,425 (1) 2,734 (1) 2,425 (1) 2,734 (1) 2,8686 (9)	2,1244 (8) x 2 2,1409 (8) x 2	-	147,32 (3)	16,34
	Promedio	2,6185	2,1297		146,80	16,60
Ti	O(1)	2,652 (4) 2,415 (4) 2,818 (4)	1,982 (3) x 2	2,127 (3) x 2	150,40 (1)	14,79
	O(2)	2,410 (4) 2,692 (4) 2,765 (5)	1,958 (3) x 2	2,128 (3) x 2	152,90 (1)	13,56
	O(3)	2,396 (2) 2,501 (2)	1,952 (5) x 2	2,133 (5) x 2	151,50 (9)	14,28
	Promedio	2,5811	1,964	2,1293	151,59	14,21

Tabla 5.4: Distancias principales de enlace, ángulos de enlace y ángulos de giro de los octaedros a 300 K. Para $\text{B}' = \text{Zr}$ se tiene en cuenta sólo un sitio cristalográfico octaédrico, *sitio1* (4b), mientras que para $\text{B}' = \text{Ti}$, *sitio1* (2b) y *sitio2* (2c).

Para evaluar las distorsiones internas de los octaedros, se calcularon los parámetros de distorsión, Δd , para cada perovskita, según la ecuación 1.5, los cuales son expuestos en la Tabla 5.5. Los valores de Δd deberían ser cero si los octaedros fueran perfectamente simétricos y mayores a cero si presentaran alguna distorsión. Los valores encontrados en la Tabla 5.5, indican que los octaedros TiO_6 tienen una distorsión interna mucho más considerable que los MnO_6 . Se observa que para el sitio $2c$ ocupado por el $\text{Mn}^{2+/3+}$ es menor el valor de Δd , lo que quizás se deba a que el Mn^{2+} es un catión esférico (hay poca cantidad de Mn^{3+} en la muestra, por lo que el efecto esférico del Mn^{2+} es predominante).

Por otra parte, se realizaron medidas de DNP a diferentes temperaturas usando una rampa de $1^\circ\text{C}/\text{min}$. Las medidas a temperatura fija fueron realizadas durante 3h para la perovskita con $\text{B}' = \text{Zr}$ y 1h para la perovskita con $\text{B}' = \text{Ti}$ debido a la disponibilidad de uso del instrumento.

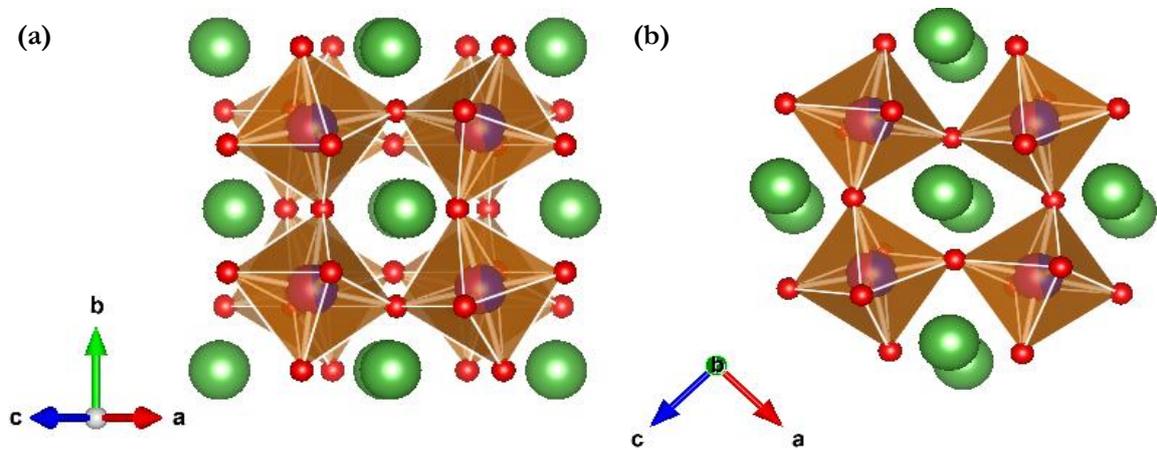


Figura 5.6: Proyecciones de la perovskita $\text{La}_{0,988}\text{Mn}_{0,456}\text{Zr}_{0,544}\text{O}_3$ perteneciente al grupo espacial $Pnma$ con sistema de giro de los octaedros ab^+c . Esta figura representa los giros de los octaedros en **a)** anti-fase en el plano ac y **b)** fase en el eje b . Esferas verdes: La^{3+} , rojas: O^{2-} . Octaedros anaranjados: BO_6 (en donde B corresponde a los cationes Zr^{4+} y $\text{Mn}^{2+/3+}$ debido al desorden total de antisitio). Figura realizada utilizando el programa VESTA 3 [24].

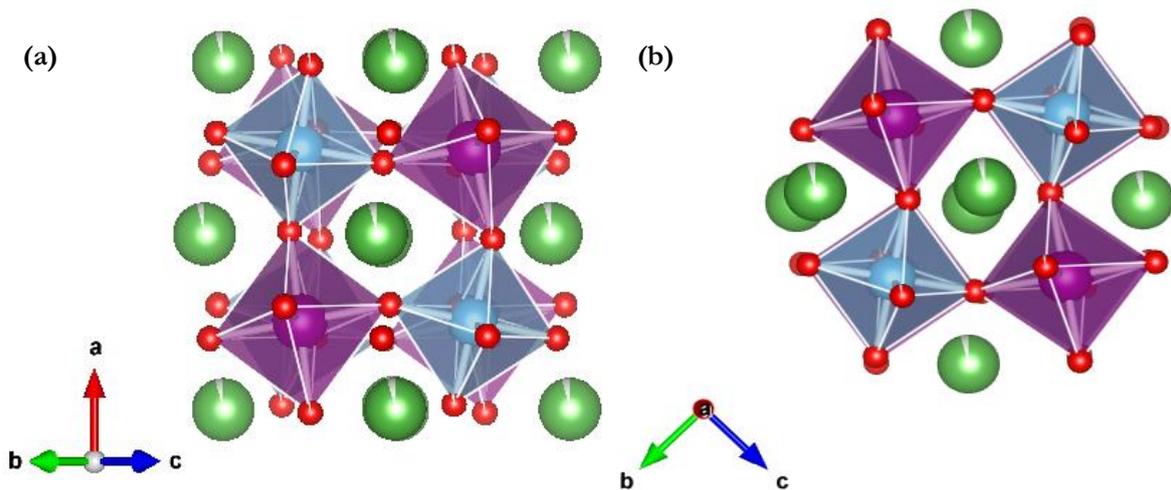


Figura 5.7: Proyecciones de la perovskita $\text{La}_{1,922}\text{MnTiO}_{5,918}$ perteneciente al grupo espacial $P2_1/n$ con sistema de giro de los octaedros a^+bc . Esta figura representa los giros de los octaedros en **a)** anti-fase en el plano bc y **b)** fase en el eje a . Esferas verdes: La^{3+} , rojas: O^{2-} . Octaedros púrpuras y azules: BO_6 (en donde B corresponde a $\text{Mn}^{2+/3+}$) y $\text{B}'\text{O}_6$ (en donde B' corresponde a Ti^{4+}), respectivamente. Figura realizada utilizando el programa VESTA 3 [24].

B'	Δd (10^{-5})	
	Sitio 1	Sitio 2
Zr	1,38	-
Ti	4,36	0,15

Tabla 5.5: Parámetro de distorsión octaédrica en relación a las distancias, Δd . Se listan los valores para los sitios de Wyckoff $4b$ (Sitio 1 para Mn/Zr en la perovskita con $B' = \text{Zr}$) y $2b$ y $2c$ (sitio 1 y sitio 2 para Ti y Mn, respectivamente, en la perovskita con $B' = \text{Ti}$).

Por ejemplo, a 2 K se nota la aparición de nuevos picos en comparación con las medidas a 300 K, revelando la existencia del ordenamiento magnético de largo alcance. Esta comparación se observa en la Figura 5.8 de las medidas con $\lambda = 2,52 \text{ \AA}$, ya que en el difractómetro D1B la resolución para la componente magnética del difractograma es mejor a esta longitud de onda que a $1,28 \text{ \AA}$ debido a que el flujo de esta última es 16 veces menor que a $2,52 \text{ \AA}$ [25-27], además, los picos a bajos ángulos (donde se encuentran los picos de la fase magnética) se definen mejor a longitudes de onda grandes.

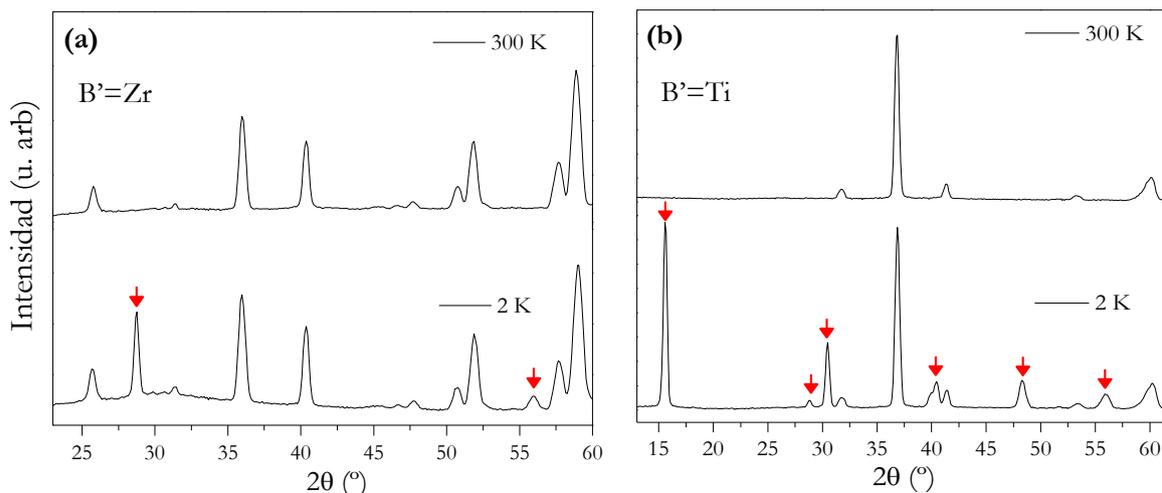


Figura 5.8: Comparación de los datos de DNP a 2 K y 300 K con $\lambda = 2,52 \text{ \AA}$ medidos en el instrumento D1B para **a)** $B' = \text{Zr}$ y **b)** $B' = \text{Ti}$. Las flechas rojas indican los picos correspondientes a la estructura magnética.

Para refinar la estructura magnética y cristalina de ambas perovskitas a 2 K, se hicieron inicialmente los refinamientos con un vector de propagación típico $k = 0$, es decir, que la celda magnética y cristalina coinciden. Con ese vector de propagación, no se logró indexar a través de los refinamientos los picos correspondientes a la fase magnética en cada perovskita. A modo de ejemplo, para $B' = \text{Zr}$, los picos magnéticos en aproximadamente $28,8^\circ$ y 56° en 2θ (los más intensos) no fueron indexados, como se observa en la Figura 5.9a. Por tal motivo, para ambas perovskitas, se realizaron diversos intentos de refinamientos con otros vectores

correspondientes a estructuras conmensuradas, es decir, estructuras magnéticas que tienen celdas magnéticas que son un múltiplo entero de la celda cristalográfica.

Si k es conmensurado con la celda nuclear, es decir, cuando por ejemplo $k = (\frac{1}{2} 0 0)$ (la celda magnética sería $2a \times b \times c$) o $k = (\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$ (la celda magnética sería $2a \times 2b \times c$), la determinación del vector de propagación a partir de datos de DNP no suele ser una tarea difícil.

En la Figura 5.9a-d, se observan los diferentes refinamientos obtenidos en algunas de las pruebas realizadas con diferentes vectores de propagación que describen estructuras conmensuradas a 2 K para la perovskita con $\text{B}' = \text{Zr}$, también a modo de ejemplo, ya que más adelante se tratará en detalle para la perovskita con $\text{B}' = \text{Ti}$.

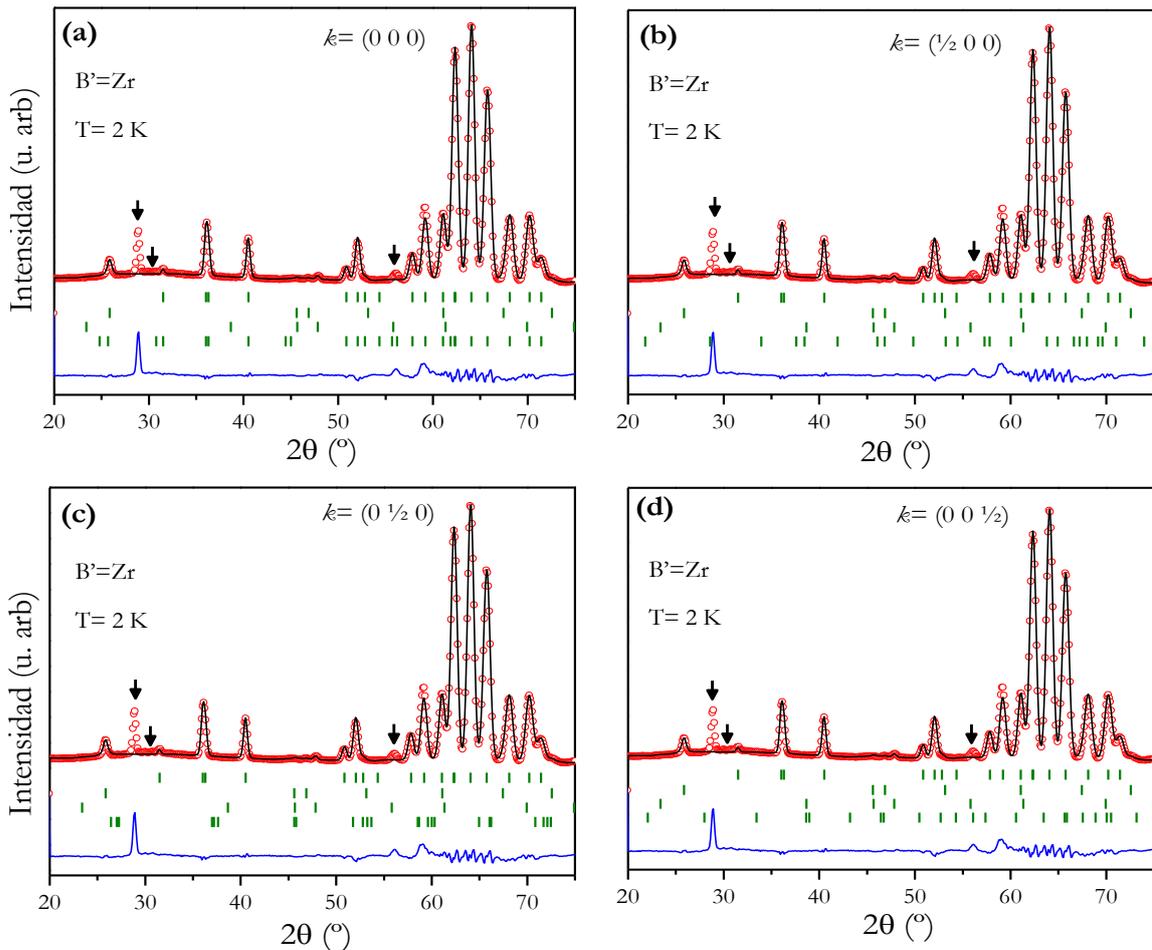


Figura 5.9: Refinamientos de los datos obtenidos por DNP a 2 K para la perovskita con $\text{B}' = \text{Zr}$. Se muestra el difractograma experimental (círculos rojos); el difractograma calculado (línea negra) y la diferencia entre ambos difractogramas (línea azul). El conjunto superior de reflexiones de Bragg (barras verdes verticales) corresponde a las reflexiones nucleares, el segundo conjunto corresponde al La_2O_3 , el tercer conjunto al $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ y el último a la fase magnética con distintos vectores de propagación, k . Las flechas negras marcan los picos correspondientes a la estructura magnética.

Con ninguno de estos vectores conmensurados se logró indexar todos los picos de la fase magnética, como se observa en el último conjunto de reflexiones de Bragg de la Figura 5.9

(barras verdes verticales). Este inconveniente ocurre para las demás temperaturas en las que se hallan picos de la fase magnética.

En la Figura 5.10 puede verse la evolución de los picos magnéticos más intensos con respecto a la temperatura para $\text{B}' = \text{Zr}$. De esta Figura se puede notar que el ordenamiento AFM comienza alrededor de 117 K debido a la aparición de los picos magnéticos (los más intensos alrededor de $28,8^\circ$ y 56° en 2θ). Observando el comportamiento de estos picos al bajar la temperatura, se ve que a $T \approx 10$ K, la intensidad de las reflexiones magnéticas permanece constante, lo cual podría ser debido a que saturaron los momentos magnéticos con la temperatura.

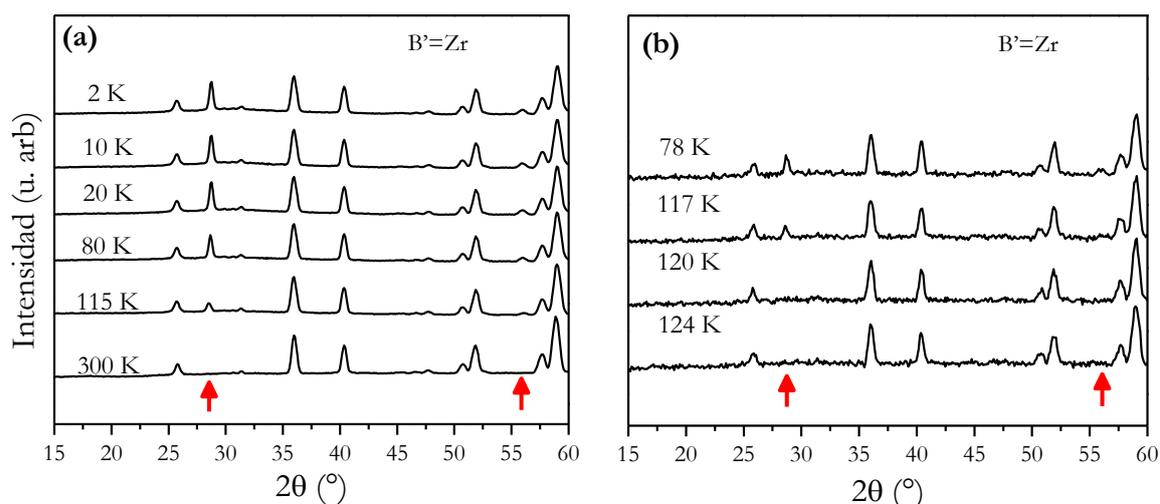


Figura 5.10: Termodifractogramas para la perovskita con $\text{B}' = \text{Zr}$ en intervalos de temperatura de **a)** 2 K a 300 K, y **b)** 78 K a 124 K. Las flechas rojas muestran la posición de los picos magnéticos más intensos.

Como no fue posible indexar los picos correspondientes a la estructura magnética usando un vector de propagación conmensurado, entonces se hizo uso de la herramienta de selección de los picos en el programa *winplotr* y posteriormente del programa *k-search* para intentar encontrar los posibles vectores de propagación inconmensurados (ambos programas forman parte del *FullProf Suite* [14]).

Para el caso de perovskitas ortorrómbicas que tienen ángulos de enlaces Mn-O-Mn cercanos a 145° , como es el caso de la perovskita con $\text{B}' = \text{Zr}$, la frustración de los espines y los ordenamientos magnéticos inconmensurados son características típicas de este tipo de sistemas. Esto ocurre de forma similar en perovskitas simples como YMnO_3 y HoMnO_3 [28-31]. Desafortunadamente, para el caso de esta perovskita con $\text{B}' = \text{Zr}$, no pudo ser obtenido con éxito el vector de propagación correcto y por ende, tampoco la estructura magnética correspondiente.

Por otro lado, la estructura magnética de la perovskita con $\text{B}' = \text{Ti}$ sí pudo ser refinada a diferentes temperaturas por debajo de 300 K. Los termodifractogramas expuestos en la Figura 5.11 se muestran para dos intervalos de temperatura. Las medidas revelan que la

estructura magnética pasa por dos transiciones, la primera por debajo de $T \approx 115 \text{ K}$, como se observa en la Figura 5.11a, en donde aparece un pequeño pico magnético correspondiente a dicha transición. La segunda transición se da por debajo de $T \approx 10 \text{ K}$, como se observa en la Figura 5.11b.

Para determinar el comportamiento de la estructura magnética correspondiente a cada transición, se realizaron los refinamientos a 74 K y 2 K , en donde las transiciones ya estaban establecidas, además de contar con muy buena estadística en los datos a esas temperaturas. En la Figura 5.12 se muestran estos dos refinamientos.

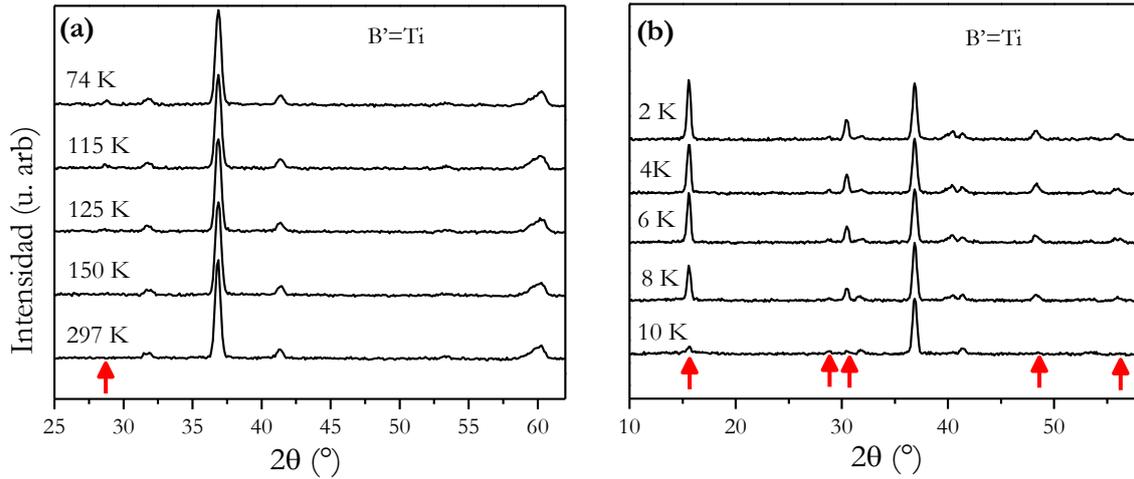


Figura 5.11: Termodifractogramas para la perovskita con $\text{B}' = \text{Ti}$ en intervalos de temperatura de **a)** 74 K a 297 K , y **c)** 2 K a 10 K . Las flechas rojas muestran la posición de los picos magnéticos más intensos.

Como se mencionó antes, los refinamientos a ambas temperaturas fueron realizados usando un vector de propagación obtenido a través del k -search, $k_1 = (k_x, k_y, k_z)$ el cual representa una estructura inconmensurada y varía ligeramente con respecto a la temperatura. Para el refinamiento a 74 K , el vector correspondiente es $k_1 = (0,470(2) \ 0,065(1) \ 0,479(2))$, el cual muestra una leve inconmensurabilidad en las tres direcciones. A esta temperatura y con dicho vector, se encontró un momento magnético $\mu = 1,72(8) \mu_B$.

A partir de la segunda transición, el ordenamiento magnético de largo alcance parece corresponder a una estructura magnética más compleja, ya que esta se pudo definir por medio de dos vectores de propagación, $k_1 = (0,456(1) \ 0,034(7) \ 0,474(1))$ y $k_2 = (\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0)$, en donde el primero es muy similar al de la primera transición, y el segundo corresponde a un vector de propagación conmensurado. Entonces, a 2 K se obtiene del refinamiento un valor del momento magnético de $\mu = 3,24(2) \mu_B$, el cual fue obtenido con los dos vectores de propagación, k_1 y k_2 . Es importante tener en cuenta ambos vectores de propagación para realizar el refinamiento a 2 K .

La perovskita doble con Ti es una de las pocas perovskitas dobles que muestran estados magnéticos inconmensurados en donde los cationes B y B' se ordenan totalmente con un solo

átomo magnético en la celda unidad (en este caso el $\text{Mn}^{2+/3+}$). Algunas perovskitas que entran dentro de esta descripción, son por ejemplo $\text{La}_2\text{NaRuO}_6$ [32] y $\text{Pb}_2\text{MgTeO}_6$ [33].

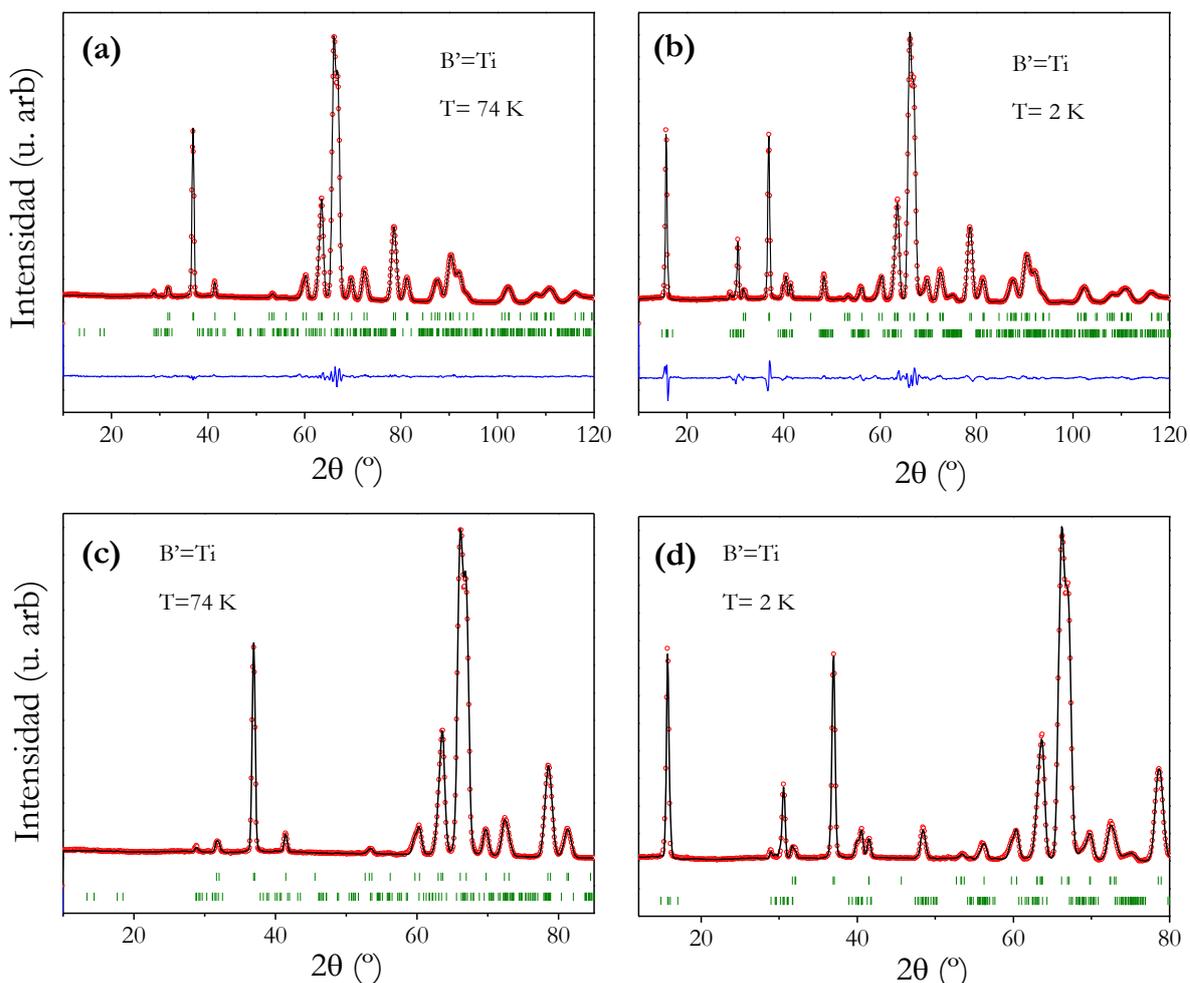


Figura 5.12: Refinamiento para la perovskita con $\text{B}' = \text{Ti}$ con el grupo espacial $P2_1/n$ de los datos obtenidos por DNP a temperaturas de **a)** 74 K y **b)** 2 K. Acercamiento a ángulos bajos para **c)** 74 K y **d)** 2 K. Se muestra el difractograma experimental (círculos rojos); el difractograma calculado (línea negra) y la diferencia entre ambos difractogramas (línea azul). El conjunto superior de reflexiones de Bragg (barras verdes verticales) corresponde a las reflexiones nucleares y el segundo conjunto corresponde a las reflexiones de la estructura magnética. En las gráficas **c)** y **d)** se eliminó la línea que corresponde a la diferencia entre los difractogramas calculados y experimentales, para obtener una mejor amplificación de la zona.

Las estructuras magnéticas a 74 K y 2 K muestran una modulación inconmensurada de las magnitudes de los momentos magnéticos en todas las direcciones. Como se observa en la Figura 5.13a, a 74 K los momentos magnéticos permanecen principalmente en el plano ac con un pequeño “*canting*” en la dirección b , mientras que a 2 K, en la Figura 5.14a se observa que los momentos magnéticos yacen en el plano ab y la componente cantada en la dirección c es casi nula. La magnitud de los momentos magnéticos del $\text{Mn}^{2+/3+}$ varía sinusoidalmente a través del

eje b con una distancia de repetición de aproximadamente 16 y 29 celdas unidad como se muestra en las Figuras 5.13b y 5.14b para 74 K y 2 K, respectivamente.

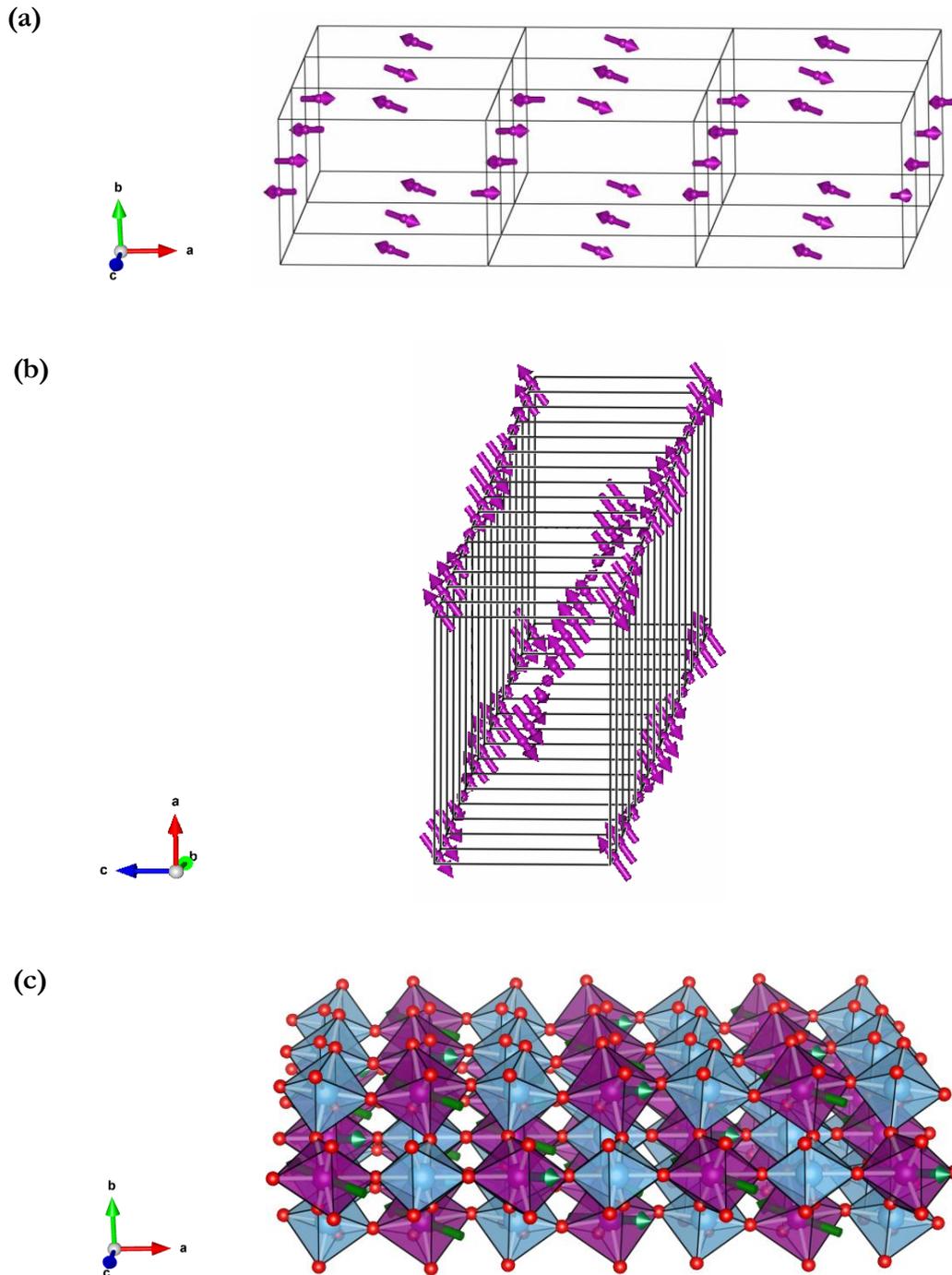


Figura 5.13: Esquema de la estructura magnética a 74 K de la perovskita con $\text{B}' = \text{Ti}$ en tres diferentes vistas en donde se observa **a)** 3 celdas en la dirección a y c , **b)** 16 celdas en la dirección b y **c)** 3 celdas en la dirección a y c con los octaedros correspondientes. Octaedros azules y púrpuras: TiO_6 y MnO_6 , respectivamente. Flechas púrpuras: momentos magnéticos en **a)** y **b)**. Flechas verdes: momentos magnéticos en **c)**. Los cationes La^{3+} fueron omitidos para una mejor visualización. Las figuras **a)** y **b)** fueron realizadas con el programa *FullProf Studio* [14] y **c)** con el programa *VESTA 3* [24].

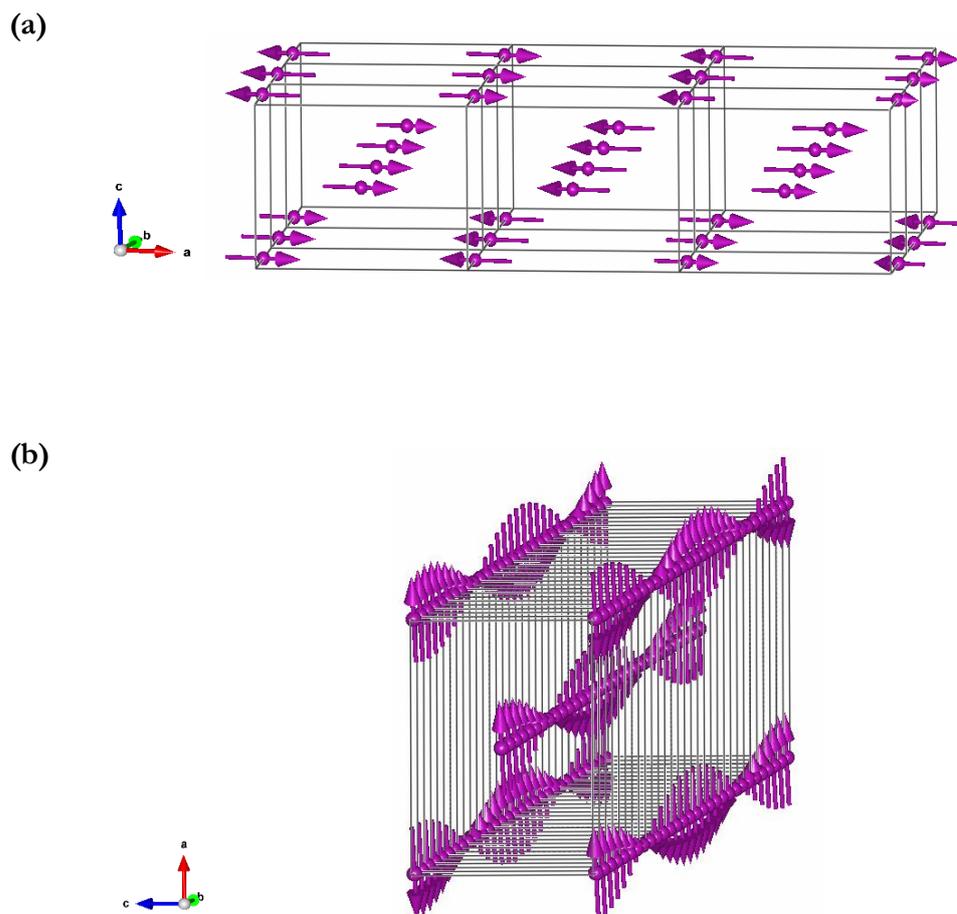


Figura 5.14: Esquema de la estructura magnética a 2 K de la perovskita con $\text{B}' = \text{Ti}$ en dos diferentes vistas en donde se observa **a)** 3 celdas en la dirección a y b y **b)** 29 celdas en la dirección b . Flechas púrpuras: momentos magnéticos. Figuras realizadas con el programa *FullProf Studio* [14].

Por otro lado, los valores obtenidos de los momentos magnéticos a ambas temperaturas, son pequeños comparados con el momento magnético calculado sólo con la contribución de espín ($5,85 \mu_B$) teniendo en cuenta las fracciones de Mn^{2+} y Mn^{3+} en la muestra, lo que indica que dicho ordenamiento es altamente frustrado.

En las perovskitas dobles hay dos tipos de interacciones, como se mencionó en el Capítulo 1. El primer tipo se da entre los vecinos más cercanos a 90° a través de vías Mn-O-O-Mn . El segundo se genera entre los segundos vecinos más cercanos a 180° con interacciones de tipo Mn-O-Ti-O-Mn . En esta perovskita, el segundo tipo de interacciones es más importante y se da a través de interacciones de tipo $\text{Mn}^{2+/3+}-\text{O}^{2-}-\text{Ti}^{4+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{2+/3+}$ ya que al no tener desorden antisitio, estas serían las interacciones predominantes teniendo en cuenta el estado de oxidación mixto del Mn, $\text{Mn}^{2+/3+}$, como se ha propuesto en otros casos ya reportados [34-36]. Debido a la menor fracción del Mn^{3+} en comparación con el Mn^{2+} en la muestra, las interacciones $\text{Mn}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Ti}^{4+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{3+}$ y $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Ti}^{4+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{3+}$ serían menores.

Por otro lado, en la Tabla 5.6, 5.7 y 5.8 se observan los parámetros obtenidos, las distancias y ángulos de enlace, a partir de los refinamientos a 74 K y 2 K de los datos de DNP.

En la Tabla 5.6, se puede ver una leve disminución del volumen y de los parámetros de red de la celda unidad a medida que disminuye la temperatura, lo cual es una característica típica.

En la Tabla 5.7 se exponen detalladamente los parámetros estructurales (posiciones, factores de temperatura isotrópicos de desplazamiento y ocupaciones de cada ion sobre el respectivo sitio cristalográfico) obtenidos a partir de refinamiento para la muestra con $\text{B}' = \text{Ti}$ a las dos temperaturas a las que se realizó el refinamiento, 74 K y 2 K.

$\text{B}' = \text{Ti}$		74 K	2 K
Parámetros de red	a (Å)	7,9056 (1)	7,8930 (8)
	b (Å)	5,6590 (1)	5,6535 (4)
	c (Å)	5,5640 (1)	5,5567 (4)
	β (°)	89,952 (4)	90,136 (7)
Volumen	V (Å ³)	248,920 (5)	247,966 (7)
Factores de acuerdo	R_p (%)	4,03	7,71
	R_{wp} (%)	3,92	9,02
	R_{exp} (%)	0,50	0,49
	R_{Bragg} (%)	0,71	2,87

Tabla 5.6: Parámetros de red, volumen y factores de acuerdo del refinamiento con datos de DNP a 74 K y 2 K con $\lambda = 2,52$ Å para la perovskita con $\text{B}' = \text{Ti}$.

T (K)	Ion	Sitio	x	y	z	B_{iso} (Å ²)	Occ
80	La	4e	0,2469 (3)	0,0442 (1)	0,0122 (1)	0,61 (3)	1,922
	Mn/Ti (1)	2b	0	0	0,5	0,94 (4)	0,000/1,000
	Mn/Ti (2)	2c	0	0,5	0	0,66 (3)	1,000/0,000
	O(1)	4e	0,0494 (2)	0,2871 (3)	0,3045 (3)	1,23 (3)	2,00
	O(2)		0,0431 (2)	0,8021 (3)	0,2182 (3)	1,37 (5)	2,00
	O(3)		0,2382 (5)	0,9737 (1)	0,5863 (1)	0,98 (5)	1,918
2	La	4e	0,250 (2)	0,0417 (6)	0,0127 (9)	0,99 (1)	1,922
	Mn/Ti (1)	2b	0	0	0,5	0,88 (3)	0,000/1,000
	Mn/Ti (2)	2c	0	0,5	0	1,07 (3)	1,000/0,000
	O(1)	4e	0,044 (2)	0,279 (2)	0,309 (2)	1,45 (2)	2,00
	O(2)		0,052 (2)	0,809 (2)	0,221 (2)	1,97 (2)	2,00
	O(3)		0,260 (2)	0,9743 (8)	0,578 (1)	0,82 (1)	1,918

Tabla 5.7: Parámetros estructurales obtenidos a partir de los refinamientos de los datos experimentales de DNP a 74 K y 2 K con $\lambda = 2,52$ Å para la perovskita con $\text{B}' = \text{Ti}$. La abreviación *Occ* indica la ocupación total de cada sitio cristalográfico en la celda unidad y estos valores se corresponden con la notación estequiométrica para estos compuestos

Hay que mencionar también que como no hay una transición estructural a ninguna de las temperaturas analizadas, el sistema de giro de los octaedros, sigue siendo $a^+b\bar{c}$.

Del análisis de las distancias de enlace B-O y B'-O listadas en la Tabla 5.8 se aprecia que en cuanto a las distancias promedio de los octaedros, las del sitio $2b$ empiezan a aumentar ligeramente con la disminución de la temperatura, mientras que sucede lo opuesto en el sitio $2c$, es decir disminuyen sutilmente las distancias promedio al pasar de 300 K a 2 K.

$T(\text{K})$		<i>Distancias (Å)</i>			θ (°)	δ (°)
		A-O	(B/B') $_{2b}$ -O	(B/B') $_{2c}$ -O		
74	O(1)	2,639 (2)	1,993 (2) x 2	2,115 (2) x 2	149,8 (1)	15,1
		2,398 (2)				
		2,822 (3)				
	O(2)	2,405 (2)	1,956 (2) x 2	2,124 (2) x 2	152,9 (1)	13,6
	2,672 (2)					
	2,768 (3)					
74	O(3)	2,404 (1)	1,950 (4) x 2	2,130 (4) x 2	151,3 (2)	14,4
		2,494 (1)				
	Promedio	2,575	1,966	2,123	151,3	14,4
2	O(1)	2,67 (2)	1,94 (1) x 2	2,15 (1) x 2	151,7 (4)	14,2
		2,40 (2)				
		2,78 (2)				
	O(2)	2,34 (2)	1,93 (1) x 2	2,18 (1) x 2	149,1 (4)	15,5
		2,62 (2)				
		2,84 (2)				
	O(3)	2,44 (1)	2,10 (2) x 2	1,95 (2) x 2	153,7 (6)	13,2
		2,50 (1)				
		3,17 (1)				
		Promedio	2,64	1,99	2,09	151,5

Tabla 5.8: Distancias, ángulos de enlace y ángulos de giro, obtenidos a partir de los refinamientos de los datos experimentales de DNP a 74 K y 2 K con $\lambda = 2,52$ Å para la perovskita con $\text{B}' = \text{Ti}$.

Para evaluar la distorsión local de los octaedros con respecto a sus distancias, se calcularon los valores de Δd siguiendo la ecuación 1.5.

$T(\text{K})$	$\Delta d (10^{-5})$	
	<i>Sitio 2b</i>	<i>Sitio 2c</i>
74	9,35	0,84
2	153	239

Tabla 5.9: Parámetro de distorsión octaédrica en relación a las distancias, Δd . Se listan los valores para los sitios de Wyckoff $2b$ y $2c$ (para Ti y Mn, respectivamente, en la perovskita con $\text{B}' = \text{Ti}$).

Estos valores se pueden ver en la Tabla 5.9. Se observa cómo al disminuir la temperatura, ambos octaedros poseen una mayor distorsión local, siendo esto aumentado en mayor escala para el sitio $2c$ (Mn). Además, cabe acotar que a 2 K y teniendo en cuenta un valor máximo de 3,5 Å de distancia de enlace en el refinamiento, el catión que está ubicado en el sitio A aumenta su número de coordinación de *VIII* a *IX*.

5.5 Caracterización espectroscópica

Se realizaron medidas de espectroscopía de emisión de rayos X (XES), con el objetivo de determinar el estado de oxidación del Mn para la perovskita con $\text{B}' = \text{Zr}$.

Como se ha mencionado en capítulos anteriores, el Mn presenta diferentes estados de oxidación que son estables en las atmósferas de trabajo, por lo tanto, es indispensable conocer el estado de oxidación de éste, ya que dependiendo del mismo puede poseer diferentes propiedades físicas.

Por otro lado, es sabido que el Zr^{+4} es el catión más estable y más comúnmente encontrado del Zr [37], por lo tanto, si debido a la no estequiometría de La^{3+} debe haber algún cambio en el estado de oxidación de un catión, este será el del Mn.

Para corroborar el estado de oxidación del Mn, se midieron los espectros de emisión $K\beta$ de alta resolución para los óxidos simples de Mn y para BaLaMnSbO_6 , los cuales tienen estados de oxidación conocidos. Además, se midió el espectro para la muestra incógnita con $\text{B}' = \text{Zr}$.

En la Figura 5.15a se observan los espectros medidos para todas las muestras con respecto a la intensidad normalizada. En la Figura 5.15b se muestra una visualización más amplia de la intensidad $K\beta'$, en donde se puede observar que $K\beta'$ presenta un pico ancho, el cual empieza a extenderse más cuando el estado de oxidación es más alto, perdiendo así la característica de un pico. Como se ha visto ya, la línea satélite $K\beta'$ disminuye su intensidad en forma lineal con el aumento del estado de oxidación [38-43]. Esto sucede con el espectro presentado como se observa en la Figura 5.15a-b.

El ajuste obtenido del espectro medido para la perovskita con $\text{B}' = \text{Zr}$ se observa en la Figura 5.15c. A partir de los ajustes correspondientes de las intensidades de las líneas $K\beta'$ y RAE, se determinó el estado de oxidación del Mn para la Perovskita con $\text{B}' = \text{Zr}$, teniendo en cuenta el ajuste lineal como se muestra en la Figura 5.15d-e, respectivamente.

Del análisis llevado a cabo, se obtuvo que el estado de oxidación promedio del Mn, es $2,10 \pm 0,11$ por medio de la evaluación de la $I-K\beta'$ y de $2,26 \pm 0,14$ a través del análisis de la I-RAE (Figura 5.15d-e, respectivamente). La diferencia entre los valores obtenidos con los dos parámetros, probablemente se deba a que en el espectro no sólo está la información del estado de oxidación, sino que también hay influencias de todo el entorno químico del Mn, entonces, cuando se ajusta dicho espectro para obtener información del estado de oxidación, se hace teniendo en cuenta la teoría que explica la variación de cada parámetro pero dicha explicación sólo hace una descripción del comportamiento general.

Es importante notar que estos resultados confirman cierto grado de oxidación del Mn, lo que está en muy buen acuerdo con el valor obtenido a través de DNP (2,23) el cual también indica dicha oxidación.

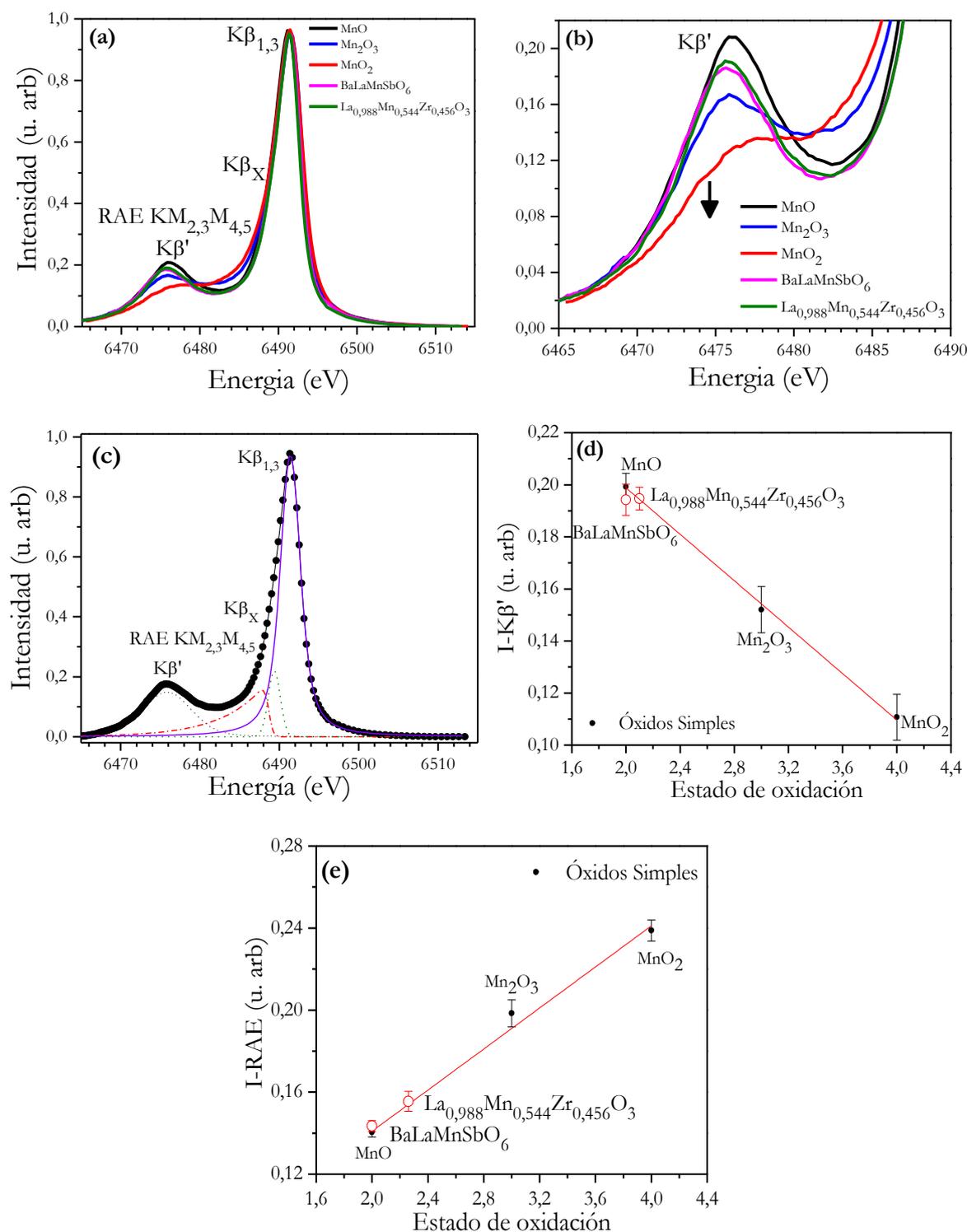


Figura 5.15: **a)** Espectro de emisión $K\beta'$ para la perovskita $\text{La}_{0,988}\text{Mn}_{0,544}\text{Zr}_{0,456}\text{O}_3$ y de las muestras de referencia con Mn. **b)** Visualización más detallada de la línea $K\beta'$. **c)** Espectro experimental con el respectivo ajuste obtenido para la perovskita $\text{La}_{0,988}\text{Mn}_{0,544}\text{Zr}_{0,456}\text{O}_3$. Puntos: datos experimentales; Líneas continuas y punteadas: curva ajustada y las correspondientes contribuciones individuales de las funciones de Voigt (picos $K\beta'$, $K\beta_X$ y $K\beta_{1,3}$) y EMG (transición RAE $\text{KM}_{2,3}\text{M}_{4,5}$). **d)** Intensidad de la línea $K\beta'$ como función de los estados de oxidación del Mn. Se tienen en cuenta los estados de oxidación de las muestras de referencia. **e)** Intensidad de la línea RAE como función de los estados de oxidación del Mn. Se tienen en cuenta los estados de oxidación de las muestras de referencia. Las incertezas en **d)** y **e)** provienen del ajuste de las líneas correspondientes del espectro.

5.6 Caracterización magnética

Las medidas de M vs. T y M vs. H , fueron realizadas usando un SQUID MPMS XL 7 T perteneciente a la Red Nacional de Magnetismo y Materiales Magnéticos ubicado en la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad de Buenos Aires. Este SQUID puede variar el campo magnético aplicado desde -7 T hasta 7 T y tiene un intervalo de operación entre 1,9 K y 350 K.

En la Figura 5.16 se observan las curvas M/H vs. T a un campo magnético de 100 Oe para la perovskita con $\text{B}' = \text{Zr}$. Se observan valores positivos de M/H en todo el intervalo, como corresponde a la presencia de un sólo ion magnético, $\text{Mn}^{2+/3+}$, dejando de lado la posibilidad de otros tipos de comportamientos magnéticos en el caso de tener, por ejemplo, un lantánido magnético en el sitio A o distintos cationes magnéticos en la subred de octaedros [44, 45].

Debido a la forma de las curvas M/H vs. T de la Figura 5.16, se puede notar un comportamiento AFM, mucho más evidente que en el caso de las perovskitas mostradas en los capítulos anteriores, y cuya temperatura de transición es $T_N \approx 8$ K (hallada como el máximo de las curvas M/H vs. T). Además, aproximadamente por debajo de 12 K, se puede observar una bifurcación de las curvas ZFC y FC la cual se hace más evidente por debajo de T_N (ver Figura 5.17).

Se realizó el ajuste de las curvas M/H vs. T en la zona de alta temperatura (con la ecuación 3.2) teniendo en cuenta una contribución α independiente de la temperatura. Se obtuvo el valor de α igual a $(2,87 \pm 0,09) \times 10^{-5}$ emu/g.Oe. Este valor de α es característico en materiales en los que esta contribución independiente de la temperatura no es despreciable.

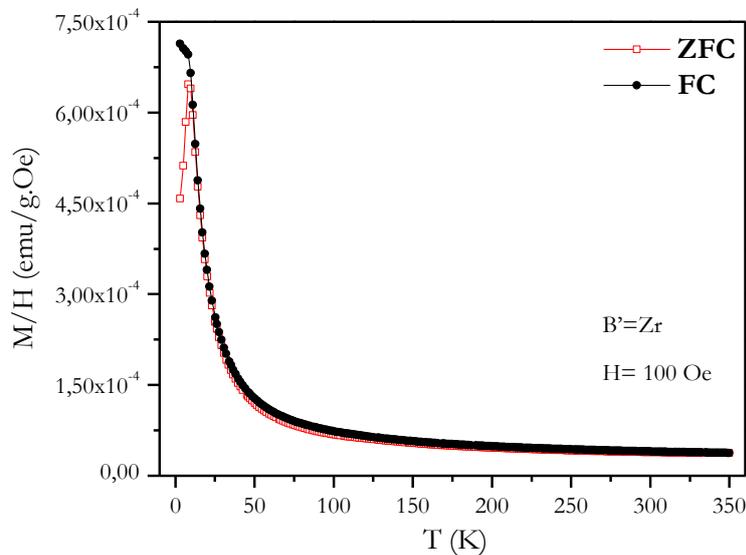


Figura 5.16: M/H vs. T en modo ZFC y FC a 100 Oe para la muestra con $\text{B}' = \text{Zr}$.

Restando esta contribución de los datos originales, se hicieron nuevamente los ajustes, los cuales se realizaron en un intervalo de 300 K a 350 K, debido a que la zona lineal estaba más marcada en este intervalo.

En la Figura 5.17 se muestran las curvas M/H vs. T corregidas (teniendo en cuenta el valor de α) y en el recuadro está el ajuste de CW de estos datos. El valor obtenido del μ_{eff} paramagnético es de $4,74$ (3) μ_B ; y θ_W tiene un valor de -10 (2) K. Este valor negativo de θ_W corrobora las interacciones predominantes de tipo AFM en el sistema, lo cual se observa en la forma general de las curvas M/H vs. T . Por otro lado, el momento magnético efectivo experimental es menor que el momento magnético efectivo calculado (teniendo en cuenta la fracción de $\text{Mn}^{2+/3+}$ presente en la muestra), el cual es $5,70 \mu_B$ con S y $5,19 \mu_B$ con J .

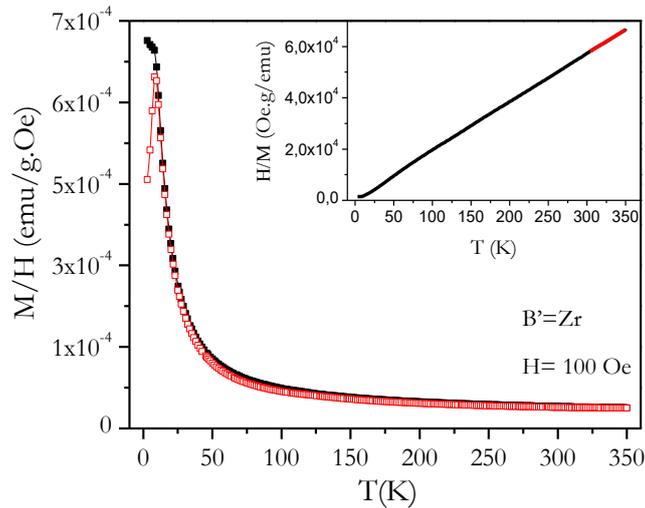


Figura 5.17: M/H vs. T en modo ZFC y FC a 100 Oe teniendo en cuenta la contribución α para la muestra con $\text{B}' = \text{Zr}$. En el recuadro se muestra la curva H/M vs. T . Línea roja: ajuste de CW .

Para analizar más a fondo el comportamiento magnético de esta perovskita, se realizaron las medidas M vs. H a distintas temperaturas, como se observa en la Figura 5.18. La variación lineal de M vs. H a altos campos magnéticos que se observa en la Figura 5.18a sugiere la existencia de una componente AFM importante, lo cual está en buen acuerdo con el valor negativo de θ_W obtenido de los ajustes de Curie-Weiss. Además, en esta perovskita, la fracción de Mn^{3+} junto con una distribución aleatoria de los cationes en los sitios octaédricos (debido al desorden antisitio), permite interpretar la respuesta FM debido a las interacciones de tipo $\text{Mn}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{3+}$ que pueden estar presentes en el material. Por otro lado, se pueden generar interacciones AFM de tipo $\text{Mn}^{2+}-\text{O}-\text{Mn}^{2+}$ las cuales podrían ser fuertes, junto con las posibles interacciones $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{3+}$.

De la Figura 5.18b se puede observar que hay una pequeña componente FM, ya que las curvas muestran remanencia y coercitividad no nula. Esto puede observarse de forma más evidente, en la Figura 5.18a, para 4 K.

Se realizaron los ajustes de las curvas M vs. H , siguiendo la ecuación 3.4, en la que se tiene en cuenta una contribución AFM y/o PM, FM y SPM. En la Tabla 5.10 se presentan los parámetros obtenidos del ajuste.

Del ajuste realizado, además se obtuvo un μ_{eff} por cluster de $19,9 \mu_B$ a 4 K (ver ajuste en Figura 5.19). Dicho valor obtenido confirma la formación de los nanoclusters, los cuales incluso

a una temperatura por debajo del ordenamiento AFM ($T_N \approx 8 \text{ K}$), siguen conservando su comportamiento magnético.

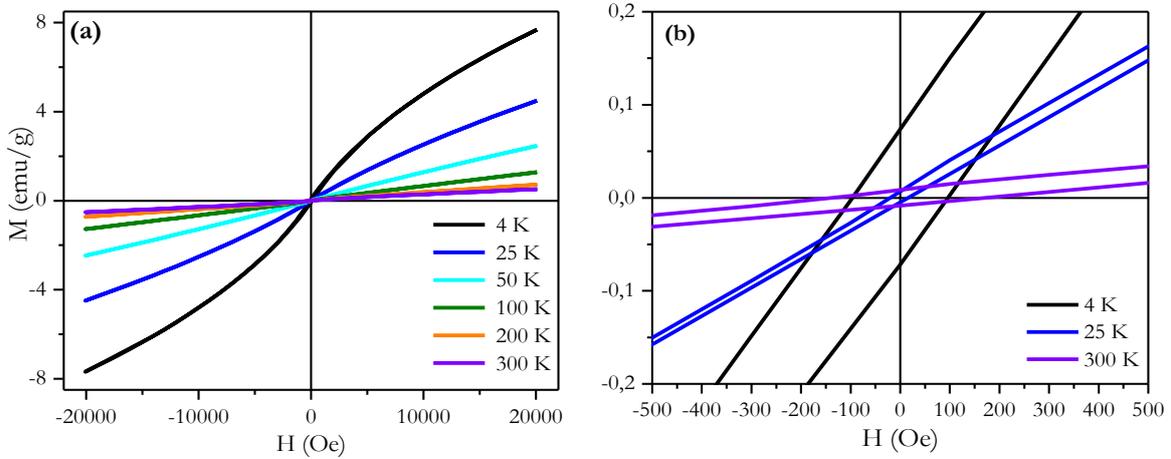


Figura 5.18: a) Curvas M vs. H a distintas temperaturas para la perovskita con $\text{B}' = \text{Zr}$. b) Magnificación de los ciclos M vs. H .

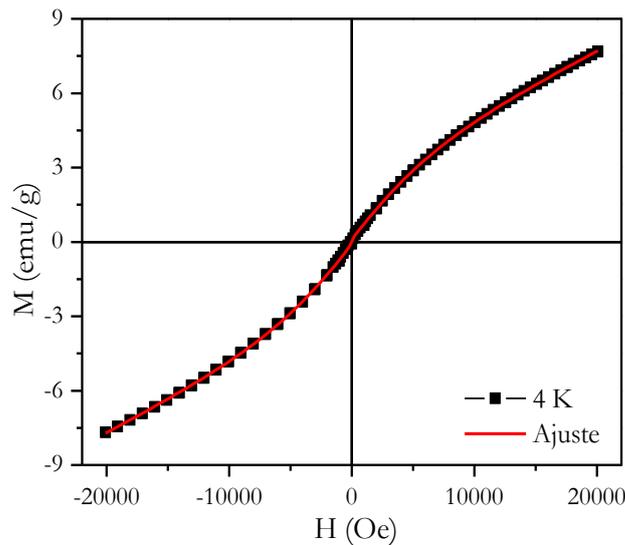


Figura 5.19: Ajuste de la curva M vs. H para la muestra con $\text{B}' = \text{Zr}$ a 4 K.

Por otra parte, los comportamientos magnéticos observados en las curvas M/H vs. T en modo ZFC y FC indican la posible presencia de un comportamiento de tipo spin-glass debido al alto desorden antisitio (Ver las O_{ex} de la Tabla 5.3) o a un comportamiento de tipo WFM debido a un ordenamiento incompleto AFM [46].

Aparte de la bifurcación entre las curvas ZFC y FC de M/H (Figura 5.16), aparece un pico agudo en la M/H ZFC y un tipo de meseta en la M/H FC , lo que indicaría un comportamiento vítreo (del inglés “*glassy*”), pero aunque esto apunte a dicho comportamiento, se descarta la posibilidad de spin-glass debido a que, para contar con este tipo de comportamiento, no sólo se debe tener un material con mucho desorden sino también contar con un nivel alto de frustración

magnética [47], y esto no ocurre ya que el factor o índice de frustración, calculado según la ecuación 1.37 para ambas curvas, es de 1,25.

$T(\text{K})$	$M_S (\mu_B/\text{f. u.})$	$M_F (\mu_B/\text{f. u.})$	$H_C (\text{Oe})$	$M_r (\mu_B/\text{f. u.})$
4	0,15	0,006	97,97	0,003
25	0,06	0,001	17,93	0,002
50	0,008	0,001	50,23	0,0004
100	0,002	0,001	96,3	0,0004
200	0,002	0,001	130,98	0,0004
300	0,002	0,001	153,83	0,0004

Tabla 5.10: Parámetros obtenidos del ajuste de las curvas M vs. H con la suma de funciones de la ecuación 3.4.

Entonces, de todos los panoramas posibles, el de un WFM es el más viable. Esto probablemente se deba a la competencia entre las distintas interacciones magnéticas en el sistema, debido a que el material posee interacciones AFM de tipo $\text{Mn}^{2+}\text{-O}^{2-}\text{-Mn}^{2+}$ que compiten fuertemente con las de tipo $\text{Mn}^{3+}\text{-O}^{2-}\text{-Mn}^{3+}$ que pueden ser FM o AFM moderadas, y $\text{Mn}^{2+}\text{-O}^{2-}\text{-Mn}^{3+}$ que pueden tener un comportamiento FM débil, de acuerdo a las reglas de superintercambio propuestas por Goodenough-Kanamori-Anderson y que son resumidas en la Tabla 1.1.

Esta competencia de interacciones estaría originando el ordenamiento magnético incommensurado del sistema, el cual genera un comportamiento descompensado (canteado) por debajo de T_N , lo que también se puede ver en la no saturación de las curvas de histéresis en el intervalo de los campos medidos. Este tipo de comportamientos también se ha encontrado por ejemplo para la perovskita $\text{La}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0,0 \leq x \leq 0,4$) [48].

5.7 Caracterización por microscopía

Se obtuvieron imágenes SEM para la perovskita con $\text{B}' = \text{Zr}$ a diversas magnificaciones con el objetivo de conocer la morfología de las fases: forma, tamaño y disposición espacial de los granos; así como para evaluar la homogeneidad de la muestra desde un punto de vista morfológico y químico. Se puede apreciar que la muestra tiene agrupaciones de granos que están distribuidos en su totalidad de forma homogénea como se observa en la Figura 5.20a. Además, en la Figura 5.20b, se puede observar con una mayor magnificación uno de los granos medidos, de $(16 \pm 1) \mu\text{m}$. Usando el software ImageJ se midieron las longitudes de grano de diferentes zonas en la muestra, las cuales se plasman en el histograma de la Figura 5.20c, y arrojan un promedio de tamaño de grano de $(29 \pm 13) \mu\text{m}$.

Por otra parte, se realizó un mapa de distribución de elementos en la muestra, usando EDS. Se puede observar en el espectro de rayos X de la Figura 5.21 que sólo están presentes los elementos que componen la perovskita, además del carbono con el cual se metalizó la muestra.

El análisis realizado para esta muestra por EDS es cualitativo, con el único fin de demostrar que la muestra sólo contiene los elementos planteados en la síntesis.

En la Figura 5.22, se observa que la distribución de los elementos en la muestra, la cual como se observa es en gran parte homogénea para todos los elementos que componen el material.

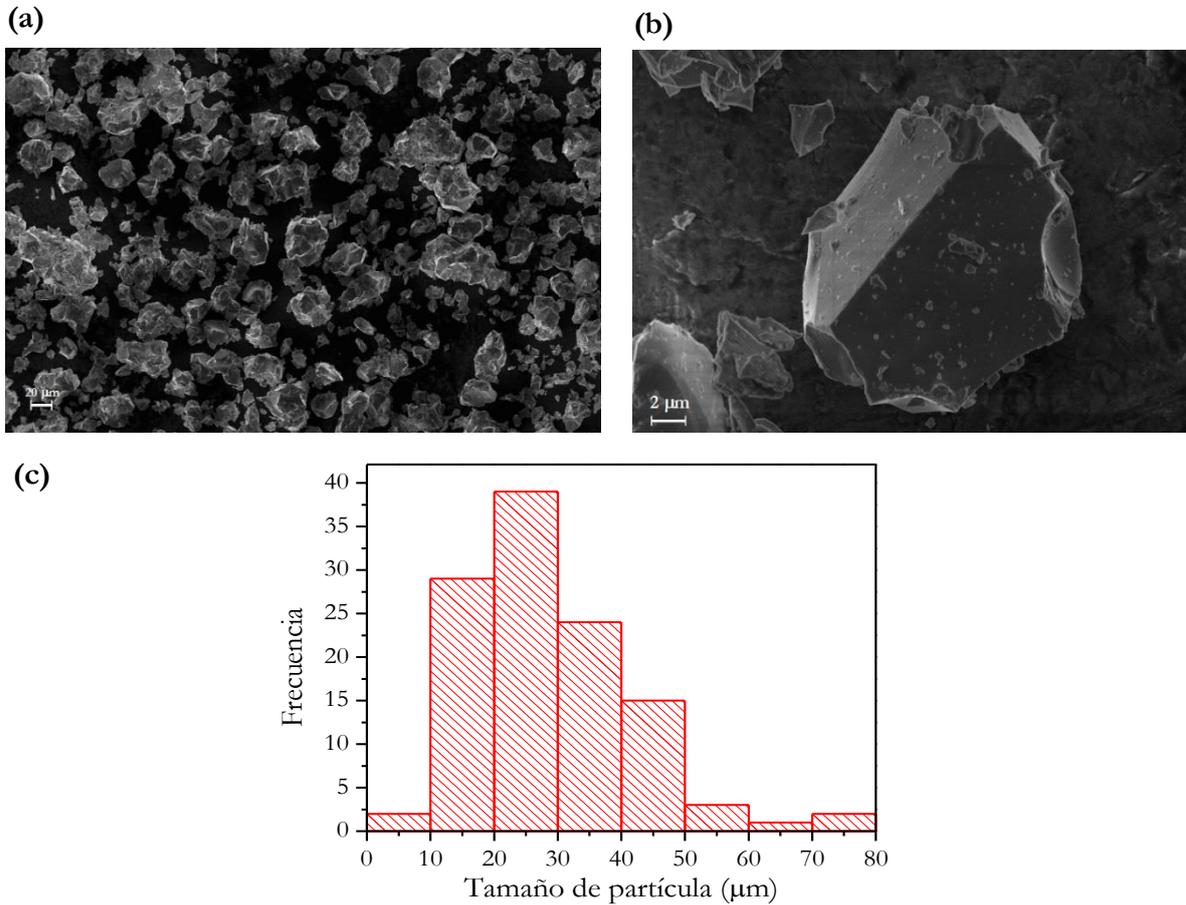


Figura 5.20: Imágenes SEM de la perovskita con $\text{B}' = \text{Zr}$ bajo magnificaciones de **a)** 200 X y **b)** 3640 X. En **c)** histograma de distribución de tamaños de partícula.

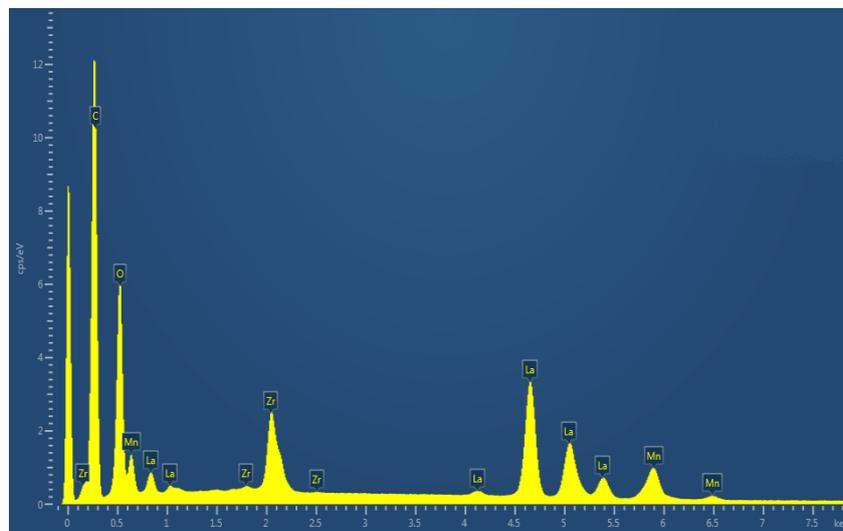


Figura 5.21: Espectro en energía (keV) EDS obtenido para la perovskita con $\text{B}' = \text{Zr}$.

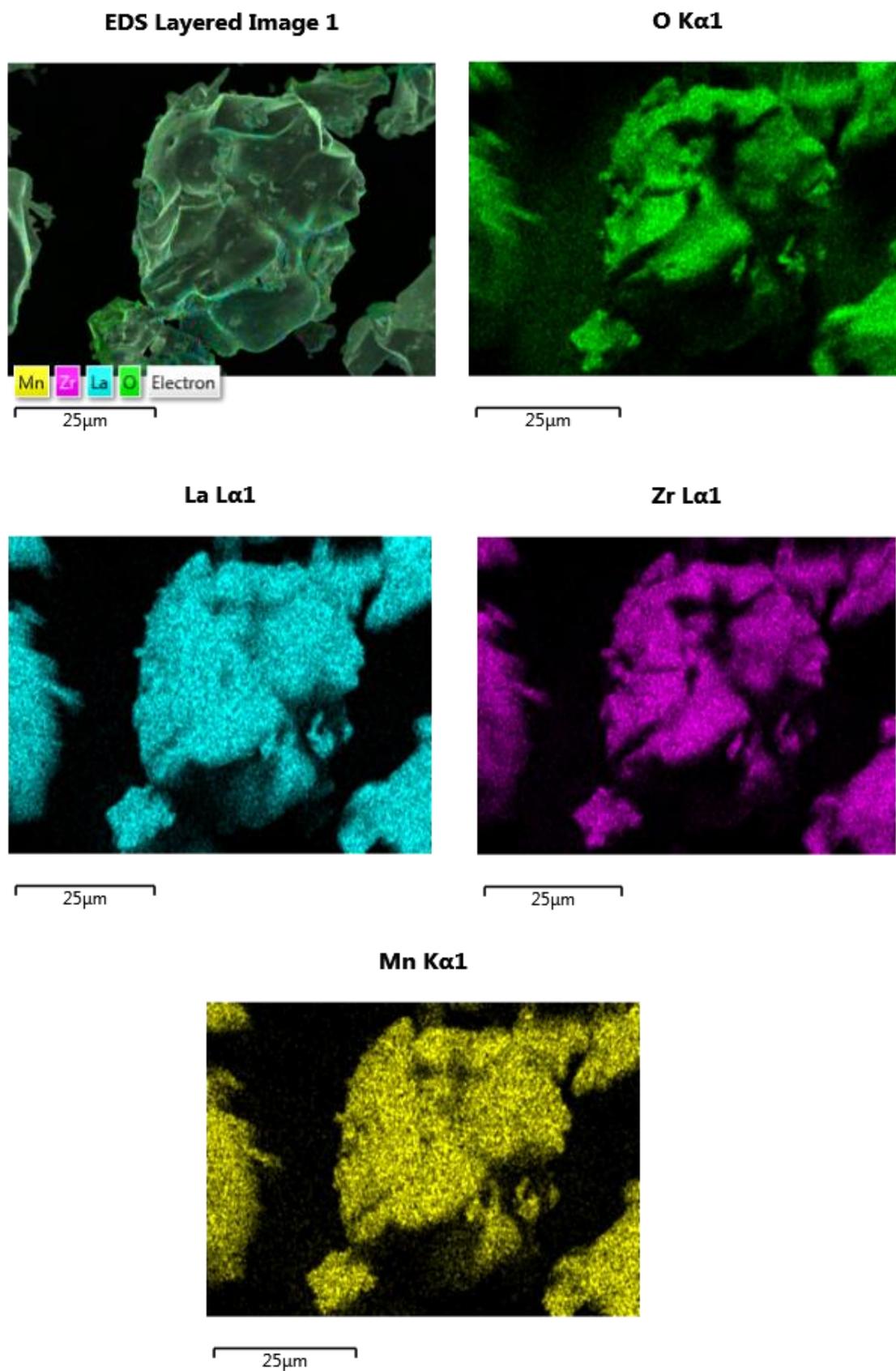


Figura 5.22: Imágenes obtenidas por EDS de la distribución de elementos en la perovskita con $\text{B}'=\text{Zr}$.

5.8 Conclusiones

Las perovskitas $\text{La}_{0,988}\text{Mn}_{0,544}\text{Zr}_{0,456}\text{O}_3$ y $\text{La}_{1,922}\text{MnTiO}_{5,918}$ fueron obtenidas por medio del método cerámico tradicional con un alto porcentaje de pureza y se encontró por medio del refinamiento Rietveld que cristalizan en el grupo espacial $Pnma$ y $P2_1/n$, respectivamente. Se observó que para una misma estequiometría propuesta, la perovskita con $\text{B}' = \text{Ti}$ es totalmente ordenada, mientras que la que contiene Zr es desordenada. Esto es debido a la diferencia de tamaños entre los cationes $\text{Mn}^{2+/3+}-\text{Ti}^{4+}$ y $\text{Mn}^{2+/3+}-\text{Zr}^{4+}$, ya que en el primer caso esta diferencia es mayor, lo que permite que el ordenamiento catiónico sea posible.

Para ambas perovskitas se encontró que la estructura magnética es inconmensurada, es decir, que no tiene periodicidad que se corresponda con la estructura cristalina.

Para el caso de la perovskita con $\text{B}' = \text{Zr}$, no fue posible refinar la estructura magnética hasta ahora, pero se seguirán realizando distintos refinamientos que permitan obtenerla para poder complementar con las medidas magnéticas macroscópicas que ya han sido realizadas. Si bien no se encontró la estructura magnética, se observó en los termodifractogramas la aparición de picos correspondientes a esta estructura, indicando un arreglo de tipo AFM de los espines. Además, para esta perovskita con estructura magnética inconmensurada, aún sin resolver, puede llegar a ser importante para realizar en un futuro, estudios que permitan determinar la posible multiferroicidad en la muestra, como ha sido mencionado para este tipo de estructuras [50, 51].

De las medidas magnéticas macroscópicas se observa un comportamiento global AFM cuyo ordenamiento se logra a baja temperatura, T_N , pero este ordenamiento inicia por debajo de $T \approx 117$ K según los termodifractogramas de DNP. Debido a que su estructura magnética es inconmensurada, quizá esto sea el causante de la diferencia de temperatura de orden encontrada por ambas técnicas, además, probablemente cuando todo el material se ordena por completo es en donde se observa la temperatura de transición AFM en las medidas magnéticas macroscópicas. El valor negativo del θ_W indica la predominancia de las fuerzas AFM en el sistema, lo cual se observa claramente en las curvas M/H vs. T y M vs. H . Asimismo, las características débiles de tipo FM encontradas pueden deberse a las interacciones posibles de tipo $\text{Mn}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{3+}$ que, según las reglas de Goodenough-Kanamori-Anderson, pueden llegar a ser FM.

Para la perovskita con $\text{B}' = \text{Ti}$ fue posible el refinamiento de la estructura magnética a baja temperatura, encontrando así que los momentos magnéticos del $\text{Mn}^{2+/3+}$ forman una especie de arreglo sinusoidal en la dirección b , pero que se orientan sobre ciertos planos preferencialmente dependiendo de la temperatura (a 2 K están en el plano ab y a 74 K en el plano ac). Las medidas magnéticas macroscópicas están en proceso de ser realizadas y una vez sean obtenidas las curvas y analizadas, esto permitirá esclarecer el comportamiento magnético de la muestra junto con la información ya obtenida por medio de DNP. Para esta perovskita, se encontró que hay un tipo de “*spin-flop*” (a campo magnético aplicado cero) correspondiente a las transiciones de la estructura magnética con respecto a la temperatura en relación al plano en donde residen los momentos magnéticos, ya que para la primera transición los espines están en el plano ac y en la segunda estos se encuentran en el plano ab . Este comportamiento podría inducir a una posible polarización eléctrica [52].

Bibliografia

- [1] N. Izyumskaya, Y. Alivov, H. Morkoç, Oxides, oxides, and more oxides: high- κ oxides, ferroelectrics, ferromagnetics, and multiferroics, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, 34 (2009) 89-179.
- [2] R. Ramesh, S. Aggarwal, O. Auciello, Science and technology of ferroelectric films and heterostructure for non-volatile ferroelectric memories, *Mater. Sci. Eng.*, 32 (2001) 191-236.
- [3] B. Raveau, Impact of Crystal Chemistry upon the Physics of Strongly Correlated Electrons in Oxides, *Angew. Chem. Int.*, 52 (2013) 161-175.
- [4] K. S. Rao, K. H. Yoon, Review of electrooptic and ferroelectric properties of barium sodium niobate single crystals, *J. Mater. Sci.*, 38 (2003) 391-400.
- [5] D. I. Khomskii, Multiferroics: different ways to combine magnetism and ferroelectricity, *J. Magnet. & Magnetic Mater.*, 306 (2006) 1-8.
- [6] N. S. P. Bhuvanesh, J. Gopalakrishnan, Solid-state chemistry of early transition-metal oxides containing d^0 and d^1 cations, *J. Mater. Chem.*, 7 (1997) 2297-2306.
- [7] R. D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Cryst. Sect. A*, 32 (1976) 751-767.
- [8] P. M. Woodward, Octahedral Tilting in Perovskites. II. Structure Stabilizing forces, *Acta Cryst. Sect. B*, 53 (1997) 44-66.
- [9] M. T. Anderson, K. B. Greenwood, G. A. Taylor, K. R. Poeppelmeier, B-cation arrangements in double perovskites, *Prog. Solid State Chem.*, 22 (1993) 197-233.
- [10] X. -D. Xiang, I. Takeuchi, *Combinatorial Materials Synthesis*, Marcel Dekker, Inc., 2003.
- [11] O. Ivanov, E. Danshina, I. Sudzhanskaya, A. Vasil'ev, Preparation and dielectric properties of the KBiScNbO_6 double perovskite, *Phys. Status Solidi RRL*, 8 (2014) 198-201.
- [12] D. K. Mahato, M. Rudra, T. P. Sinha, Structural and electrical features of rare earth based double perovskite oxide: $\text{Pr}_2\text{NiZrO}_6$, *J. Alloys Compd.*, 689 (2016) 617-624.
- [13] H. M. Rietveld, A Profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *J. Appl. Crystallogr.*, 2 (1969) 65-71.
- [14] J. Rodríguez-Carvajal, Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction, *Phys. B Condens. Matter*, 192 (1993) 55-69.
- [15] *Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)*, in, National Institute of Standards and Technology (NIST), 2016-1.

- [16] A. Aguadero, J. A. Alonso, M. J. Martínez-Lope, M. T. Fernández-Díaz, Crystallo-chemical evolution of the $\text{La}_2\text{ZnTiO}_6$ double perovskite upon reduction: A structural study, *Solid State Sci.*, 13 (2011) 13-18.
- [17] M. Abe, K. Uchino, X-ray study of the deficient perovskite $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$, *Mat. Res. Bull.*, 9 (1974) 147-156.
- [18] V. Ferris, G. Goglio, L. Brohan, O. Joubert, P. Molinie, M. Ganne, P. Dordor, Transport properties and magnetic behavior in the polycrystalline lanthanum-deficient manganate perovskites ($= \text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$), *Mat. Res. Bull.*, 32 (1997) 763-777.
- [19] M. C. Knapp, P. M. Woodward, A-site cation ordering in $\text{AA}'\text{BB}'\text{O}_6$ perovskites, *J. Solid State Chem.*, 179 (2006) 1076-1085.
- [20] J. C. Pérez-Flores, D. Pérez-Coll, S. García-Martín, C. Ritter, G. C. Mather, J. Canales-Vázquez, M. Gálvez-Sánchez, F. García-Alvarado, U. Amador, A- and B-Site Ordering in the A-Cation-Deficient Perovskite Series $\text{La}_{2-x}\text{NiTiO}_{6-\delta}$ ($0 \leq x < 0.20$) and Evaluation as Potential Cathodes for Solid Oxide Fuel Cells, *Chem. Mater.*, 25 (2013) 2484-2494.
- [21] A. Sinclair, J. A. Rodgers, C. V. Topping, M. Míšek, R. D. Stewart, W. Kockelmann, J. -W.G. Bos, J. P. Attfield, Synthesis and Properties of Lanthanide Ruthenium(III) Oxide Perovskites, *Angew. Chem. Int.*, 53 (2014) 8343-8347.
- [22] A. M. Glazer, The classification of tilted octahedra in perovskites, *Acta Cryst. Sect. B*, B28 (1972) 3384-3392.
- [23] P. M. Woodward, Octahedral Tilting in Perovskites. I. Geometrical Considerations, *Acta Cryst. Sect. B*, B53 (1997) 32-43.
- [24] K. Momma, F. Izumi, VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data, *J. Appl. Cryst.*, 44 (2011) 1272-1276.
- [25] V. M. T. S. Barthem, C. V. Colin, H. Mayaffre, M. -H. Julien, D. Givord, Revealing the properties of Mn_2Au for antiferromagnetic spintronics, *Nat. Commun.*, 4 (2013) 2892.
- [26] A. W. Hewat, I. Bailey, D1A, A high resolution neutron powder diffractometer with a bank of mylar collimators, *Nucl. Instrum. Methods*, 137 (1976) 463-471.
- [27] B. O. Loopstra, Neutron powder diffractometry using a wavelength of 2.6 Å, *Nucl. Instrum. Methods*, 44 (1966) 181-187.
- [28] T. Kimura, S. Ishihara, H. Shintani, T. Arima, K. T. Takahashi, K. Ishizaka, Y. Tokura, Distorted perovskite with e_g^1 configuration as a frustrated spin system, *Phys. Rev. B*, 68 (2003) 060403(R).
- [29] B. Lorenz, Y. Q. Wang, Y. Y. Sun, C. W. Chu, Large magnetodielectric effects in orthorhombic HoMnO_3 and YMnO_3 , *Phys. Rev. B*, 70 (2004) 212412.

- [30] A. Muñoz, J. A. Alonso, M. T. Casais, M. J. Martínez-Lope, J. L. Martínez, M. T. Fernández-Díaz, The magnetic structure of YMnO₃ perovskite revisited, *J. Phys.: Condens. Matter*, 14 (2002) 3285-3294.
- [31] A. Muñoz, J. A. Alonso, M. T. Casais, M. J. Martínez-Lope, J. L. Martínez, M. T. Fernández, Study of the incommensurate–commensurate magnetic transition in HoMnO₃ perovskite, *J. Alloys Compd.*, 323-324 (2001) 486-489.
- [32] A. A. Aczel, D. E. Bugaris, L. Li, J. -Q. Yan, C. de la Cruz, H.-C. zur Loye, S. E. Nagler, Frustration by competing interactions in the highly-distorted double perovskites La₂NaB'O₆ (B' = Ru, Os), *Phys. Rev. B*, 87 (2013) 014435.
- [33] G. Baldinozzi, D. Grebille, P. Sciau, J. -M. Kiat, J. Moretk, J. -F. Bézar, Rietveld refinement of the incommensurate structure of the elpasolite (ordered perovskite) Pb₂MgTeO₆, *J. Phys.: Condens. Matter*, 10 (1998) 6461-6472.
- [34] S. Shafeie, *Properties in New Complex Perovskite Related Materials, a Matter of Composition and Structure*, in: Department of Materials and Environmental Chemistry, Stockholm University, 2013.
- [35] W. Z. Yang, X. Q. Liu, Y. Q. Lin, X. M. Chen, Structure, magnetic, and dielectric properties of La₂Ni(Mn_{1-x}Ti_x)O₆ ceramics, *J. Appl. Phys.*, 111 (2012) 084106.
- [36] E. Rodríguez, M. L. López, J. Campo, M. L. Veiga, C. Pico, Crystal and magnetic structure of the perovskites La₂MTiO₆ (M = Co, Ni), *J. Mater. Chem.*, 12 (2002) 2798-2802.
- [37] C. M. Kozak, P. Mountford, *Zirconium & Hafnium: Inorganic & Coordination Chemistry*, in: Encyclopedia of Inorganic Chemistry, John Wiley & Sons, 2006.
- [38] K. Tsutsumi, H. Nakamori, K. Ichikawa, X-ray Mn K β emission spectra of Manganese oxides and manganates, *Phys. Rev. B*, 13 (1976) 929-933.
- [39] M. A. Beckwith, M. Roemelt, M. Collomb, C. DuBoc, T. Weng, U. Bergmann, P. Glatzel, F. Neese, S. DeBeer, Manganese K β X-ray emission spectroscopy as a probe of metaleligand interactions, *Inorg. Chem.*, 50 (2011) 8397-8409.
- [40] S. Ceppi, A. Mesquita, F. Pomiro, E.V. Pannunzio Miner, G. Tirao, Study of K β X-ray emission spectroscopy applied to Mn_(2-x)V_(1+x)O₄ (x=0 and 1/3) oxyspinel and comparison with XANES, *J. Phys. Chem. Solids*, 75 (2014) 366-373.
- [41] E. Gallo, F. Bonino, J. C. Swarbrick, T. Petrenko, A. Piovano, S. Bordiga, D. Gianolio, E. Groppo, F. Neese, C. Lamberti, P. Glatzel, Preference towards five-coordination in Ti silicalite-1 upon molecular adsorption, *Chem. Phys. Chem.*, 14 (2013) 79-83.
- [42] P. Glatzel, U. Bergmann, High resolution 1s core hole X-ray spectroscopy in 3d transition metal complexes-electronic and structural information, *Coord. Chem. Rev.*, 249 (2005) 65-95.
- [43] S. Limandri, S. Ceppi, G. Tirao, G. Stutz, C. G. Sanchez, J. A. Riveros, High resolution study of K β and K β _{1,3} X-ray emission lines from Mn-compounds, *Chem. Phys.*, 367 (2010) 93-98.

- [44] P. Mandal, C. R. Serrao, E. Suard, V. Caignaert, B. Raveau, A. Sundaresan, C. N. R. Rao, Spin reorientation and magnetization reversal in the perovskite oxides, $\text{YFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.45$): A neutron diffraction study, *J. Solid State Chem.*, 197 (2013) 408-413.
- [45] V. A. Khomchenko, I. O. Troyanchuk, R. Szymczak, H. Szymczak, Negative magnetization in $\text{La}_{0.75}\text{Nd}_{0.25}\text{CrO}_3$ perovskite, *J. Mater. Sci.*, 43 (2008) 5662-5665.
- [46] J. A. Mydosh, *Spin Glasses: An Experimental Introduction*, Taylor & Francis, 1993.
- [47] A. P. Ramirez, Strongly geometrically frustrated magnets, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, (1994) 453-480.
- [48] G. Anjum, R. Kumar, S. Mollah, D. K. Shukla, S. Kumar, C. G. Lee, Structural, dielectric, and magnetic properties of $\text{La}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($0.0 \leq x \leq 0.4$) multiferroics, *J. Appl. Phys.*, 107 (2010) 103916.
- [49] S. A. Ivanov, P. Nordblad, R. Mathieu, R. Tellgren, C. Ritter, N. V. Golubko, E. D. Politova, M. Weil, New type of incommensurate magnetic ordering in Mn_3TeO_6 , *Mat. Res. Bull.*, 46 (2011) 1870-1877.
- [50] S. Lee, H. Lee, Y. N. Choi, M. A. Semkin, A. E. Teplykh, Y. N. Skryabin, W. -H. Li, A. N. Pirogov, Temperature dependence of the propagation vector in $\text{Ni}_{3-x}\text{Co}_x\text{V}_2\text{O}_8$ with $x=0.1$ and 0.5 , *J. Magnet. & Magnetic Mater.*, 397 (2016) 225-229.
- [51] Y. S. Song, L. Q. Yan, B. Lee, S. H. Chun, K. H. Kim, S. B. Kim, A. Nogami, T. Katsufuji, J. Schefer, J. H. Chung, Chemical doping-induced flop of ferroelectric polarization in multiferroic $\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{WO}_4$, *Phys. Rev. B*, 82 (2010) 214418.

Parte III

Conclusiones y trabajo futuro

Observaciones y conclusiones finales

Esta tesis fue realizada en el grupo de investigación de Nuevos materiales del INFIQC/Departamento de Fisicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas de la UNC, el cual tiene una vasta trayectoria en el estudio de materiales novedosos principalmente de óxidos mixtos, siempre apuntando hacia propiedades de interés tecnológico.

El presente trabajo tuvo como objetivo principal el diseñar, sintetizar y caracterizar materiales novedosos que pudieran presentar posibles propiedades como multiferroísmo, magnetorresistencia, ferroelectricidad, magnetismo, entre otras. Por tal motivo, es importante mencionar que el hecho de ser materiales nuevos, permite reportar la síntesis y análisis de ellos por primera vez, lo que puede también expandir la colaboración con diferentes científicos del mundo que quieran complementar los estudios en diversas propiedades factibles que puedan presentar las muestras que se reportan en esta tesis.

Los materiales sintetizados, principalmente mediante el método cerámico tradicional, se analizaron mediante el uso de diversas técnicas, mostrando así un trabajo interdisciplinario que permitió integrar el estudio entre estructuras cristalinas y propiedades físicas.

Los materiales diseñados y sintetizados fueron mostrados en esta tesis en 3 capítulos, correspondientes a las diversas series de óxidos mixtos con estructura de tipo perovskita a los cuales se les estudió la estructura cristalina, propiedades magnéticas, así como también obtención del estado de oxidación por espectroscopía de emisión de rayos X y en algunos casos de la estructura magnética por difracción de neutrones.

Los materiales obtenidos corresponden a perovskitas dobles excepto la perovskita simple con estequiometría $\text{La}_{0,988}\text{Mn}_{0,544}\text{Zr}_{0,456}\text{O}_3$. Dentro de las perovskitas dobles, se obtuvieron la serie de perovskitas $\text{Ba}_{1+x}\text{La}_{1-x}\text{MnSbO}_6$ con $0,1 \leq x \leq 0,7$; la familia de perovskitas CaLaBSbO_6 en donde $B = \text{Mn}^{2+/3+}$, Co^{2+} y Ni^{2+} y la perovskita $\text{La}_{1,922}\text{MnTiO}_{5,918}$. Estas perovskitas dobles poseen un alto grado de ordenamiento catiónico de los sitios octaédricos, el cual es influenciado principalmente por el método de síntesis y las velocidades bajas de enfriamiento.

Por medio de refinamiento Rietveld de los datos de DRXP y/o DNP obtenidos, se encontró que las estructuras cristalinas varían desde poco distorsionadas a muy distorsionadas. Esto es importante de acotar, debido a que el tamaño promedio del sitio A, en estos compuestos, fue el principal responsable de estas distorsiones. Para la serie de perovskitas con $A = \text{Ba}^{2+}$, estas distorsiones son menores que con $A = \text{Ca}^{2+}$, ya que el radio iónico del Ba^{2+} (1,75 Å) es mayor que el del Ca^{2+} (1,26 Å).

Estas distorsiones se ven reflejadas en los factores de tolerancia calculados, ya que para la serie de perovskitas $\text{Ba}_{1+x}\text{La}_{1-x}\text{MnSbO}_6$, tiene valores cercanos a la unidad, mientras que para las perovskitas con Ca^{2+} en el sitio A, tiene un valor de 0,92 para el compuesto con $B = \text{Mn}^{2+/3+}$ (el cual es el más distorsionado de los tres compuestos de esa familia), y para la perovskita con $B' = \text{Ti}^{4+}$, se obtiene el mismo valor de 0,92. Igualmente, estos valores indican que las estructuras son muy estables.

Por otro lado, las perovskitas obtenidas, mostraron en su mayoría, estados de oxidación mixtos para los cationes magnéticos, lo cual fue interesante de estudiar no sólo desde el ámbito estructural sino también en sus propiedades magnéticas.

Las perovskitas a las cuales ha sido posible medirles curvas de magnetización en función de la temperatura muestran un ordenamiento magnético a bajas temperaturas el cual en algunos casos corresponde a comportamientos magnéticos bastante complejos, muchas veces debido a sus estados de oxidación mixtos.

Se procederá a continuación a mostrar las características y peculiaridades propias de cada uno de los sistemas estudiados.

✓ Serie $\text{Ba}_{1+x}\text{La}_{1-x}\text{MnSbO}_6$ con $0,1 \leq x \leq 0,7$:

Esta serie de perovskitas fue obtenida en aire, en donde se logró obtener con un 100% de pureza cada una de las composiciones.

Desde el aspecto cristalográfico, esta serie de perovskitas mostró una interesante transición de fase estructural, que conllevó a un cambio de grupo espacial desde el monoclinico $I 2/m$ para los compuestos con $x \leq 0,2$, al grupo tetragonal $I 4/m$ para los compuestos con $0,3 \leq x \leq 0,7$. Es importante tener en cuenta que al ir dopando el sistema con Ba^{2+} , éste al tener un radio iónico mayor que el La^{3+} , va a generar un aumento de simetría, disminuyendo así la distorsión de la estructura.

Además, se observó un cambio no monotónico del volumen de la celda unidad con respecto a cada composición, generándose en algunos casos un aumento ($0,1 \leq x \leq 0,2$ y $0,6 \leq x \leq 0,7$) y en otros una disminución ($0,3 \leq x \leq 0,5$) de este. Se encontró que esto es debido a dos fenómenos que ocurren en simultáneo en las muestras. En primer lugar, el aumento del radio promedio del sitio A, ya que con el dopaje con Ba^{2+} , aumenta el volumen de la celda, mientras que el radio del sitio B disminuye porque empieza a oxidarse el Mn^{2+} ($0,97 \text{ \AA}$) a Mn^{3+} ($0,785 \text{ \AA}$).

Se encontró también que las perovskitas son altamente ordenadas, es decir, que los cationes B y B' son distinguibles entre sí en los sitios octaédricos (se encuentran distribuidos ordenadamente sobre dos sitios octaédricos diferentes). Este ordenamiento disminuye a medida que el dopaje aumenta, ya que el cambio de la carga del Mn de 2+ a 3+, hace que la diferencia de cargas, Δq , entre los cationes B y B' y la diferencia de radios, Δr , entre estos cationes octaédricos, sea más pequeña ($r_{\text{Mn}^{2+}} = 0,97 \text{ \AA} > r_{\text{Mn}^{3+}} = 0,785 \text{ \AA}$, siendo $r_{\text{Sb}^{5+}} = 0,74 \text{ \AA}$) induciendo a una ligera disminución de dicho ordenamiento, aunque el ordenamiento sigue siendo considerable.

El estado de oxidación mixto del Mn deducido a través de los refinamientos por el método Rietveld, también fue comprobado a través de medidas de espectroscopía de emisión de rayos X mediante el análisis de los espectros de energía de unas muestras de referencia y las muestras presentadas en el Capítulo 3. De estas medidas se pudo observar un incremento en el estado de oxidación del Mn a medida que aumentan los valores de x , lo cual es concordante con lo esperado.

Como se encontró cierto grado de desorden antisitio, éste genera la formación de nanoclusters magnéticos, los cuales contienen pasos de superintercambio de tipo $\text{Mn}^{2+/3+}\text{-O}^{2-}\text{-Mn}^{2+/3+}$, que revelan un comportamiento SPM. Además, de las curvas M/H vs. T , se observó un comportamiento ferromagnético que disminuye con el aumento del dopaje y a esto se le suma un comportamiento antiferromagnético dado por la matriz del material. Las curvas M vs. H medidas también soportan la existencia de dichos aglomerados.

De las medidas de DNP, se evidenció la aparición de picos nuevos en la zona de bajo ángulo, por debajo de 20 K, mostrando así la existencia de un ordenamiento magnético de largo alcance, que se da por la presencia de dos subredes AFM que poseen una componente neta.

Entonces, se encontró que el comportamiento magnético tan variado en esta serie de perovskitas, se debe principalmente a la presencia de nanoclusters magnéticos, sumado al WFM (proveniente del ordenamiento de largo alcance y del pequeño “*canting*” de los espines) encontrado a través de DNP.

Es importante notar que, a medida que el Mn^{2+} se oxida, el número de electrones desapareados presentes es menor, lo cual sumado a la disminución efectiva del solapamiento entre orbitales d de los iones $\text{Mn}^{2+/3+}$ y los orbitales p de los iones O^{2-} , reducen el comportamiento FM.

✓ Familia de perovskitas CaLaBSbO_6 con $B = \text{Mn, Co y Ni}$:

Esta familia de perovskitas fue sintetizada en aire. Se obtuvo un 100% de pureza para la perovskita con $B = \text{Ni}$, mientras que las perovskitas con $B = \text{Mn y Co}$, mostraron un 2,32% de LaMnO_3 y 0,24% La_2O_3 respectivamente.

De los datos de DRXP refinados por Rietveld, se encontró que todas las perovskitas de esta familia cristalizan en el grupo espacial $P2_1/n$ y poseen un alto ordenamiento catiónico en los sitios octaédricos que es más notorio en el caso de $B = \text{Co}$, mientras que para las otras dos perovskitas hay un grado de desorden más visible. Sin embargo, siguen siendo altamente ordenadas.

Las perovskitas con $B = \text{Mn y Ni}$, poseen un pequeño grado de desorden antisitio que posibilita la generación de aglomerados de los cationes magnéticos, como sucede en la serie de perovskitas mencionadas anteriormente. Esta característica no es tan considerable para la perovskita con Ni^{2+} debido a que posee menos electrones d que pueden aportar al magnetismo, a diferencia del $\text{Mn}^{2+/3+}$, en donde este comportamiento sí es importante.

Se encontró para la perovskita con $B = \text{Mn}$, que ésta presenta una zona o fase de Griffith que se forma entre la temperatura de Griffith (a la cual los nanoclusters empiezan a formarse) y la temperatura de ordenamiento magnético, ya que las medidas magnéticas presentan características notables, como lo son el descenso abrupto en las curvas H/M vs. T y que esa caída empieza a ser más suave a medida que aumenta el campo magnético aplicado.

En la perovskita doble con $B = \text{Mn}$, la presencia de los nanoclusters con supermomentos y las interacciones de superintercambio doble de la matriz, son las que generan el comportamiento magnético complejo que ha sido observado y detallado en el Capítulo 4.

Para la perovskita con $B = \text{Co}$, al tener el Co^{2+} en alto espín, su configuración electrónica ($t_{2g}^5 e_g^2$) permite que los orbitales d_{xy} y $d_{x^2-y^2}$ participen en el acoplamiento de los espines y por eso las interacciones AFM de superintercambio son más fuertes que en el caso del Ni^{2+} .

Teniendo en cuenta el pequeño grado de desorden antisitio en la perovskita con $B = \text{Ni}$, posiblemente exista una competencia de interacciones AFM de superintercambio doble de la matriz con los nanoclusters formados $\text{Ni}^{2+}-\text{O}-\text{Ni}^{2+}$ que, según las reglas de Goodenough-Kanamori-Anderson, son predominantemente de tipo AFM. Las

descompensaciones de los bordes de estos aglomerados dan como resultado el comportamiento magnético observado en la curva M/H vs T , la cual a baja temperatura muestra una pequeña desviación de un AFM típico.

Se encontró también que la distorsión de la red cristalina puede causar que la competencia entre interacciones sea fuerte, generando así una frustración considerable en las tres perovskitas, siendo para el caso de $B = \text{Mn}$, mucho más notable.

Debido a que los cationes magnéticos en cada perovskita son diferentes, existe una gran influencia de los electrones d desapareados de estos sobre las propiedades magnéticas obtenidas. Los valores de las curvas M/H vs. T empiezan a disminuir a medida que se reducen los electrones d desapareados, es decir, hay un mayor valor para la perovskita con Mn y uno menor para la que contiene Ni (Mn^{2+} : $S = 5/2$, Co^{2+} : $S = 3/2$ y Ni^{2+} : $S = 1$).

El ordenamiento AFM debido a la matriz en cada una de las muestras, genera temperaturas de orden (T_N) bajas, ya que las interacciones de superintercambio doble $\text{B}^{n+}-\text{O}^{2-}-\text{Sb}^{5+}-\text{O}^{2-}-\text{B}^{n+}$ implican distancias muy largas, lo cual debilita este comportamiento.

Como ya se mencionó, esta familia de perovskitas es altamente distorsionada, por lo que el ángulo de giro de los octaedros es grande. Estos ángulos de giro grandes afectan a las propiedades magnéticas, ya que pueden generar un cambio en las fuerzas de interacción y por ende un cambio en las interacciones magnéticas. Esto sucede al comparar esta familia, por ejemplo, con la reportada BaLaBSbO_6 , en cuyo caso las T_N son mayores que las obtenidas para CaLaBSbO_6 .

✓ Familia de perovskitas $\text{La}_2\text{MnB}'\text{O}_6$ con $B' = \text{Zr}, \text{Ti}$

Estas perovskitas se sintetizaron en atmósfera inerte de argón con virutas de Ti que permiten capturar gran parte del oxígeno residual que contiene el Argón.

Si bien esta familia se planteó con la estequiometría mencionada en el título, se obtuvieron las muestras como $\text{La}_{0,988}\text{Mn}_{0,544}\text{Zr}_{0,456}\text{O}_3$ y $\text{La}_{1,922}\text{MnTiO}_{5,918}$. La perovskita con $B' = \text{Ti}$ se obtuvo pura mientras que la otra presentó un 1,73% de La_2O_3 y 0,60% de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ las cuales no se lograron eliminar con tratamientos térmicos posteriores.

La diferencia de radios entre los cationes que ocupan los sitios octaédricos es lo que define el grado de ordenamiento catiónico de los sitios octaédricos en estas perovskitas, ya que para esta familia de compuestos, $\Delta r_{\text{Mn-Ti}} = 0,225 \text{ \AA} > \Delta r_{\text{Mn-Zr}} = 0,11 \text{ \AA}$, esto genera que la perovskita con $B' = \text{Ti}$ se obtenga ordenada, mientras que la perovskita con $B' = \text{Zr}$ presenta una aleatoriedad de los cationes Mn y Zr.

La perovskita con $B' = \text{Zr}$ cristaliza con el grupo espacial ortorrómbico $Pnma$. A una temperatura por debajo de aproximadamente 117 K se encontraron picos adicionales en los difractogramas obtenidos por DNP, indicando un ordenamiento magnético de largo alcance. Si bien se encontró que esta estructura magnética se correspondía con un vector de propagación inconmensurado, este vector no ha sido exactamente establecido hasta el momento.

Para la perovskita con $B' = \text{Zr}$, se determinó una θ_W negativa y una $T_N \approx 8 \text{ K}$. Además, los comportamientos magnéticos analizados en las diferentes curvas medidas, pueden deberse a las posibles interacciones magnéticas de tipo $\text{Mn}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{3+}$, $\text{Mn}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{2+}$ y $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{3+}$.

Para la provskita con $B' = \text{Ti}$ se encontró que ésta cristaliza bajo el grupo espacial monoclinico $P2_1/n$ y el análisis de los datos de DNP a baja temperatura arrojó información de dos tipos de estructuras magnéticas lo que indica la existencia de dos transiciones magnéticas. La primera se da por debajo de aproximadamente 115 K y la segunda por debajo de alrededor de 10 K.

Las transiciones magnéticas mencionadas en el párrafo anterior, fueron estudiadas a 74 K y 2 K respectivamente. Se encontró que el vector de propagación que describe la estructura magnética a 74 K corresponde a uno inconmensurado en las tres direcciones de tipo $k_1 = (k_x, k_y, k_z)$ el cual varía ligeramente con la temperatura. Al llegar a la segunda transición, la estructura magnética pudo ser refinada con dos vectores de propagación, uno correspondiente a k_1 y el otro un vector conmensurado $k_2 = (\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$.

Para esta perovskita, los momentos magnéticos en la primera transición están en el plano ac con un pequeño canteo en la dirección b , mientras que por debajo de 10 K, estos se orientan en el plano ab y el canteo en la dirección c es casi despreciable. En ambos casos la estructura magnética es sinusoidal en la dirección del eje b .

Del estudio de las distancias obtenidas por medio del refinamiento, se evidenció una gran distorsión interna de los octaedros al bajar la temperatura. Esta es notable para el octaedro TiO_6 en las dos temperaturas estudiadas, mientras que el octaedro MnO_6 muestra una gran distorsión a 2 K, siendo casi comparable al TiO_6 a esta temperatura.

Trabajo futuro

Se medirán las propiedades propuestas en esta tesis como las ferroeléctricas, multiferróicas y/o de magnetorresistencia de las muestras obtenidas, lo que nos va a permitir explorar con mayor profundidad dichas propiedades y poder correlacionarlas con las propiedades estructurales y magnéticas. Por otro lado, esto nos va a permitir diseñar nuevos compuestos en base a estos materiales presentados en la tesis, con el fin de mejorar dichas propiedades y lograr que las temperaturas de ordenamiento magnético y eléctrico sean más cercanas a la temperatura ambiente.

Se espera realizar mediciones con neutrones polarizados para las perovskitas que tienen una estructura magnética inconmensurada porque esto ayudará a tener una idea más completa de dicha estructura y del comportamiento de ésta con el campo magnético aplicado. Además, con la colaboración del Dr. Juan M. De Paoli, se realizarán otros intentos de refinamientos con vectores de propagación distintos para la perovskita con $B' = \text{Zr}$ presentada en el Capítulo 5, que van a contribuir no sólo al aprendizaje y profundización de las estructuras inconmensuradas, sino que también, podrán ayudar con la obtención de la estructura para dicha perovskita. En adición, se realizarán las medidas magnéticas para la muestra con $B' = \text{Ti}$, para las cuales se cuenta con la colaboración de la Dra. Paula G. Bercoff.

Estas perovskitas con estructuras inconmensuradas han sido las primeras reportadas por el grupo de investigación de Nuevos Materiales, por lo que este estudio da pie para incursionar en este tipo de estructuras e investigarlas de una forma más profunda, ya que como se ha mencionado, generan propiedades interesantes.

Por otra parte, en colaboración con la Dra. Valeria C. Fuertes se ha realizado la síntesis, por el método del estado sólido, para obtener las perovskitas $\text{La}_3\text{Mn}_2\text{B}'\text{O}_9$ con $\text{B}' = \text{Nb}, \text{Ta}$. De todas las síntesis realizadas hasta el momento se han obtenido porcentajes de pureza de 92% para $\text{La}_3\text{Mn}_2\text{NbO}_9$ y 87% para $\text{La}_3\text{Mn}_2\text{TaO}_9$. El porcentaje restante corresponde a una fase de tipo pirocloro $\text{La}_3\text{B}'\text{O}_7$ (con $\text{B}' = \text{Nb}, \text{Ta}$) la cual es una fase muy competitiva con respecto a la perovskita. Muchas veces al ser esto una característica intrínseca del sistema, se deben plantear diferentes métodos de síntesis, que puedan proveer compuestos con estructuras perovskitas (especialmente en convertir fases de pirocloros en perovskitas o variar velocidades de calentamiento y enfriamiento, por ejemplo). Por tal motivo, se plantearán nuevas síntesis que permitan optimizar la obtención de estas perovskitas con el fin de eliminar la impureza en cada una de ellas, ya que una vez obtenidos estos materiales con porcentajes de pureza cercanos al 100%, se pueden realizar estudios estructurales, espectroscópicos, magnéticos y demás caracterizaciones que sean necesarias.

Por último, este trabajo abre las puertas hacia la obtención y estudio de perovskitas dobles que partiendo de las reportadas en este trabajo, se puedan llegar a dopar para lograr la serie $\text{Ca}_{1+x}\text{La}_{1-x}\text{BSbO}_6$ y también poder reemplazar uno o más cationes magnéticos, en donde puedan llegar a darse propiedades magnéticas interesantes. Una propuesta de esto último, sería el caso de la perovskita CaNdBSbO_6 . Por otro lado, el cambiar el catión diamagnético, posibilitaría la formación de BaLaMnNbO_6 y CaLaMnTaO_6 .

Producción científica

Publicaciones

Se cita a continuación la publicación científica reportada a partir de una parte del trabajo de esta tesis doctoral. Cabe mencionar que se encuentran en redacción los trabajos correspondientes a los capítulos restantes de la tesis.

- ✓ “*Synthesis, structural characterization and magnetic properties of the series of double perovskites $Ba_{1+x}La_{1-x}MnSbO_6$ with $0.1 \leq x \leq 0.7$* ”, **Diana M. Arciniegas Jaimes**, M. Cecilia Blanco, Fernando Pomiro, Germán Tirao, Vivian M. Nassif, Gabriel J. Cuello, José A. Alonso, Raúl E. Carbonio, *J. Alloys Compd.*, 704 (2017) 776-787. ISSN N°: 0925-8388. doi: 10.1016/j.jallcom.2016.12.308.

Contribuciones en conferencias

Las siguientes contribuciones en conferencias están directamente relacionadas al trabajo de esta tesis.

1. Internacionales:

- ✓ “*Síntesis, caracterización estructural y estudio de propiedades magnéticas de las perovskitas La_2MnBO_6 (B= Zr, Ti)*”. **Diana M. Arciniegas Jaimes**, Juan M. De Paoli, Paula G. Bercoff y Raúl E. Carbonio. Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales – 16° SAM-CONAMET, Córdoba, Argentina. Realizado del 22 al 25 de noviembre de 2016. **Póster.**
- ✓ “*Síntesis y Caracterización Estructural y Magnética de la Perovskita Doble $CaLaMnSbO_6$* ”. **Diana M. Arciniegas Jaimes**, Germán Tirao, Alejandro Rodríguez and Raúl E. Carbonio. II Reunión de la Latin American Crystallographic Association (LACA), Mérida, México. Realizada del 22 al 27 octubre de 2016. **Póster.**
- ✓ “*Synthesis, structural characterization and magnetic properties of the serie of double perovskites $Ba_{1+x}La_{1-x}MnSbO_6$ with $0.1 \leq x \leq 0.7$* ”. **Germán Tirao, Diana M. Arciniegas Jaimes**, María C. Blanco, Fernando Pomiro, Vivian M. Nassif, Gabriel Cuello, José A. Alonso and Raúl E. Carbonio. XV Latin American Seminar of Analysis by X-Ray Techniques – SARX, Petrópolis, Brasil. Realizado del 18 al 22 de septiembre de 2016. **Presentación oral.**

- ✓ “*Síntesis y Caracterización Estructural y Magnética de La_2ZrMnO_6* ”. **Diana M. Arciniegas Jaimes**, Juan M. De Paoli, Paula G. Bercoff y Raul E. Carbonio. I Reunión Latinoamericana de Cristalografía – IX Reunión Anual de la AACr, Córdoba, Argentina. Realizada del 29 de octubre al 1 de noviembre de 2013. **Póster.**

2. Nacionales:

- ✓ “*Síntesis y caracterización estructural y magnética de la familia de perovskitas dobles $CaLaBSbO_6$ con $B = Mn, Co$ y Ni* ”. **Diana M. Arciniegas Jaimes**, Alejandro Rodríguez, Germán Tirao, Raúl E. Carbonio. XIII Reunión Anual de la Asociación Argentina de Cristalografía, Bahía Blanca, Argentina. Realizada del 1 al 3 noviembre de 2017. **Póster.**
- ✓ “*Síntesis, caracterización estructural y magnética de las perovskitas $La_2MnB'O_6$ ($B' = Zr, Ti$)*”. **Diana M. Arciniegas Jaimes**, Juan M. De Paoli, Paula G. Bercoff, Vivian Nassif, Raúl E. Carbonio. XIII Reunión Anual de la Asociación Argentina de Cristalografía, Bahía Blanca, Argentina. Realizada del 1 al 3 noviembre de 2017. **Póster.**
- ✓ “*Síntesis y Caracterización Estructural y Magnética de la Perovskita Doble $CaLaMnSbO_6$* ”. **Diana M. Arciniegas Jaimes**, Germán Tirao, Alejandro Rodríguez and Raúl E. Carbonio. XII Reunión Anual de la Asociación Argentina de Cristalografía, San Luis, Argentina. Realizada del 9 al 11 de noviembre de 2016. **Póster.**
- ✓ “*Síntesis y caracterización estructural y magnética por difracción de neutrones de polvos de la serie de perovskitas dobles $Ba_{1+x}La_{1-x}MnSbO_6$ con $0,1 \leq x \leq 0,7$* ”. **Diana M. Arciniegas Jaimes**, María C. Blanco, Fernando Pomiro, Germán Tirao, Vivian M. Nassif, Gabriel Cuello, José A. Alonso and Raúl E. Carbonio. V Taller de la Asociación Argentina de Cristalografía, San Luis, Argentina. Realizado el 8 de noviembre de 2016. **Presentación oral.**
- ✓ “*Estudio estructural y magnético de la serie de perovskitas dobles $Ba_{1+x}La_{1-x}MnSbO_6$* ”. **Diana M. Arciniegas Jaimes**, M.C. Blanco, J.A. Alonso, R.E. Carbonio. XI Reunión Anual de la AACr, La Plata, Argentina. Realizada del 4 al 6 de noviembre de 2015. **Póster.**
- ✓ “*Síntesis y caracterización estructural de la perovskita doble $Ba_{1+x}La_{1-x}MnSbO_6$* ”. **Diana Arciniegas**, Cecilia Blanco y Raúl E. Carbonio. X Reunión Anual de la AACr, Mar del Plata, Argentina. Realizada del 28 al 31 de octubre de 2014. **Póster.**
- ✓ “*Síntesis y Caracterización Estructural y Magnética de La_2ZrMnO_6* ”. **Diana M. Arciniegas Jaimes**, Juan M. De Paoli, Paula G. Bercoff y Raul E. Carbonio. Sextas jornadas de Posgrado de la Facultad de ciencias químicas (UNC), Córdoba, Argentina. Realizada del 5 al 6 de diciembre de 2013. **Póster.**

Las siguientes participaciones en congresos fueron algunas dentro del marco de mi tesis doctoral que surgieron a partir de la Escuela J. A Balseiro.

- ✓ *“Determination and quantification of Arsenic and Antimony by Neutron Activation in warship remains of the XVIII and XIX centuries”*. R. Ibarra, **D. Arciniegas**, J. de Rosas, J. Robledo, J. Vedelago, F. Cantargi, M. Arribére, H. de Rosa. I Congreso Argentino de Técnicas Neutrónicas, Buenos Aires, Argentina. Realizado del 15 al 16 de marzo de 2017. **Póster.**

- ✓ *“Análisis por Activación Neutrónica de restos de barcos de guerra de los siglos XVIII y XIX”*. Robledo J I, **Arciniegas D**, de Rosas J, Ibarra R, Vedelago J, Cantargi F, Arribére M, de Rosa H. 101^a Reunión de la Asociación Física Argentina, San Miguel de Tucumán, Argentina. Realizada del 4 al 7 de octubre de 2016. **Póster.**

- ✓ *“Determination and quantification of Arsenic and Antimony by Neutron Activation in warship remains of the XVIII and XIX centuries”*. Robledo J. I., **Arciniegas D.**, de Rosas J., Ibarra R., Vedelago J., Cantargi F., Arribére M., de Rosas H. 10th Central European Training School on Neutron Techniques, Budapest, Hungría. Realizada del 2 al 6 de mayo de 2016. **Póster.**

Experimentos en centros internacionales de investigación

Se listan a continuación los experimentos que han sido realizados en facilidades internacionales de investigación, que permitieron complementar el estudio de las muestras obtenidas.

- 1. Título:** Crystal and magnetic structure of the new double perovskites $\text{La}_2\text{MnB}'\text{O}_6$ with $\text{B}' = \text{Ti, Zr, Hf}$.
Institución: Instituto Laue-Langevin (Grenoble, Francia).
Instrumento: D1B.
Número de experimento: CRG-2394.
Año: 2016.
- 2. Título:** Crystal and magnetic structure of the new double perovskites $\text{Ba}_{1+x}\text{La}_{1-x}\text{MnSbO}_6$ with $0.1 \leq x \leq 0.7$ containing $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ mixtures.
Institución: Instituto Laue-Langevin (Grenoble, Francia).
Instrumento: D2B y D1B (éste último no se solicitó en el proyecto pero fue utilizado también).
Número de experimento: 5-31-2369.
Año: 2015.

La publicación que he obtenido hasta ahora ha sido también gracias a las medidas realizadas en el numeral 2.