

UNIVERSIDAD  
**NACIONAL**  
DE COLOMBIA

# **Síntesis y estudio de las propiedades estructurales y magnéticas del estroncio-rutenato de tierra rara $\text{Sr}_2\text{RuHoO}_6$**

**Ximena Audrey Velásquez Moya**

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Ciencias, Departamento de Física  
Bogotá, Colombia

2018



# **Síntesis y estudio de las propiedades estructurales y magnéticas del estroncio-rutenato de tierra rara $\text{Sr}_2\text{RuHoO}_6$**

**Ximena Audrey Velásquez Moya**

Tesis o trabajo de investigación presentada(o) como requisito parcial para optar al título  
de:

**Magister en Ciencias - Física**

Director (a):

David A. Landínez Téllez, Ph.D.

Línea de Investigación:

Nuevos materiales

Grupo de Investigación:

Grupo de Física de Nuevos Materiales

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Ciencias, Departamento de Física  
Bogotá, Colombia

2018



*(Dedicatoria o lema)*

*A mi madre Mery por su motivación a seguir y no desfallecer, por siempre escucharme y apoyarme, a John por su compañía y apoyo en este difícil camino y a la más importante de todas, el amor de mi vida, mi hija Sarita por siempre tener un abrazo, una sonrisa, un te amo y por ser mi más grande motivación y la luz de mis ojos.*



## **Agradecimientos**

El agradecimiento más especial es para el profesor Jairo Roa Rojas por ayudarme, guiarme, por siempre estar ahí dispuesto con una buena cara para colaborar y por hacerme creer en la ciencia y la investigación. Al profesor David Landínez, por ser mi director de tesis y por su orientación y consejos para realizar este trabajo. A Jorge Ignacio Villa, por ayudarme tanto, por sus valiosos aportes y por su orientación y consejos para realizar este trabajo. En general a todos los integrantes del grupo de Física de Nuevos Materiales por siempre tener una cara amable y estar dispuestos a colaborar.



## Resumen

Se ha realizado un estudio de las propiedades estructurales, morfológicas, magnéticas y ópticas de la perovskita  $\text{Sr}_2\text{HoRuO}_6$ . El análisis de Rietveld de los patrones de difracción de rayos X reveló que este material óxido cristaliza en una estructura de perovskita monoclinica, grupo espacial  $P2_1/n$  (#14), con parámetros de red  $a = 5.7719 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.8754 \text{ \AA}$ ,  $c = 8.1651 \text{ \AA}$  y ángulo  $\beta = 90.034^\circ$ . La caracterización morfológica mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) muestra una topografía superficial uniforme con granos fuertemente interconectados de tamaño similar ( $D \approx 0.74 \mu\text{m}$ ), que varían en forma y orientación. El análisis semicuantitativo de la composición se realizó mediante Electron Energy Dispersion Spectra (EDX), a partir del cual se puede establecer que la composición de las muestras es del 99% de acuerdo con la composición estequiométrica esperada. Las curvas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura revelaron la característica ferrimagnética de este material, con una temperatura de Néel  $T_N = 14 \text{ K}$ . Mediante el ajuste de susceptibilidad magnética de tipo Curie-Weiss se determinó que el momento magnético efectivo es de  $11,36 \mu_B$ . Este valor está de acuerdo con el esperado a partir de las reglas de Hund ( $11.28 \mu_B$ ). El espectro de reflectancia difusa sugiere que este material se comporta como un semiconductor con  $E_g = 1.38 \text{ eV}$ , que está de acuerdo con los resultados de estructura de bandas y cálculos de la densidad de estados electrónicos obtenidos como parte adicional para la publicación del presente trabajo en una revista científica.

**Palabras clave:** Perovskita, estructura cristalina, respuesta magnética, propiedades ópticas

## Abstract

A study of the structural, morphological, magnetic and optic properties of the  $\text{Sr}_2\text{HoRuO}_6$  perovskite has been performed. Rietveld analysis from x-ray diffraction patterns revealed that this oxide material crystallizes in a monoclinic perovskite structure,  $P2_1/n$  (# 14) space group, with lattice parameters  $a=5.7719 \text{ \AA}$ ,  $b=5.8754 \text{ \AA}$ ,  $c=8.1651 \text{ \AA}$  and angle  $\beta=90.034^\circ$ . The morphological characterization by Scanning Electron Microscopy (SEM) shows a uniform surface topography with strongly interconnected grains of similar size ( $D \approx 0.74 \mu\text{m}$ ), which vary in shape and orientation. Semi-quantitative analysis of the composition was performed by Electron Energy Dispersion Spectra (EDX), from which it can be established that the composition of the samples is 99% in accordance with the expected stoichiometric composition. Curves of magnetic susceptibility as a function of temperature revealed the ferrimagnetic feature of this material with Néel temperature  $T_N=14 \text{ K}$ . Through the Curie-Weiss magnetic susceptibility adjustment the effective magnetic moment was determined to be  $11.36 \mu_B$ . This value is in agreement with that expected from the Hund's rules ( $11.28 \mu_B$ ). The diffuse reflectance spectrum suggests that this material behaves as a semiconductor with  $E_g=1.38 \text{ eV}$ , which is in accordance with results of band structure and density of states calculations performed as an additional part for the publication of this work in a scientific journal.

**Keywords:** Perovskite, crystal structure, magnetic response, optical properties

# Contenido

	Pág.
<b>Resumen</b> .....	<b>IX</b>
<b>Lista de figuras</b> .....	<b>XIII</b>
<b>Lista de tablas</b> .....	<b>XVIVI</b>
<b>Introducción</b> .....	<b>XVII</b>
<b>Objetivos</b> .....	<b>1</b>
<b>1. Antecedentes</b> .....	<b>3</b>
1.1 Internacional.....	3
1.2 Nacional.....	5
<b>2. Fundamentos Teóricos</b> .....	<b>7</b>
2.1 Perovskitas.....	7
2.1.1 Propiedades cristalinas de las perovskitas .....	7
2.1.1.1 Perovskitas complejas .....	8
2.1.2 Distorsiones de las perovskitas .....	9
2.1.2.1 Giro de los octaedros y notación de Glazer .....	9
2.1.2.2 Distorsiones por desplazamientos catiónicos .....	12
2.1.3 Ordenamiento catiónico .....	13
2.1.4 Factor de tolerancia .....	14
2.1.5 Propiedades Magnéticas.....	14
2.1.5.2 Susceptibilidad Magnética .....	17
2.1.5.2.1 Susceptibilidad Magnética en función de la temperatura .....	18
2.1.6 Propiedades Ópticas .....	21
2.1.6.2 Reflectancia, absorbancia y transmitancia.....	22
<b>3. Técnicas experimentales</b> .....	<b>25</b>
3.1 Método de Reacción de Estado Sólido .....	25
3.1.1 Fuerza conductora y fenómenos básicos .....	26
3.1.2 Variables que intervienen.....	27
3.1.3 Etapas del proceso de sinterización .....	27
3.2 Difracción de rayos X (DRX) .....	28
3.2.1 Configuración Bragg Bentano .....	31
3.2.2 Configuración Haz Rasante.....	31
3.2.3 Difractómetro de rayos X.....	31
3.3 Microscopía electrónica de barrido (MEB) .....	32
3.3.1 Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) .....	33

3.3.2	Espectroscopía de Dispersión de Rayos X por electrones (EDX) .....	34
3.4	Espectroscopía de Reflectancia Difusa (ERD) .....	35
3.4.1	Espectrofotómetro de Reflectancia .....	35
3.5	Magnetómetro de muestra vibrante .....	37
3.6	Mediciones de susceptibilidad AC .....	38
<b>4.</b>	<b>Caracterización y análisis de la perovskita doble <math>\text{Sr}_2\text{RuHoO}_6</math>.....</b>	<b>41</b>
4.1	Preparación de la perovskita .....	41
4.2	Caracterización estructural .....	44
4.2.1	Evolución estructural.....	44
4.2.2	Refinamiento Rietveld .....	47
4.2.2.1	Cálculo de la intensidad de los picos de difracción.....	48
4.2.2.2	Cálculo del factor de estructura .....	48
4.2.2.3	Funciones para modelar el perfil de un pico de difracción .....	49
4.2.2.4	Fondo del patrón de difracción .....	50
4.2.2.5	Criterios de ajuste para el refinamiento .....	51
4.2.3	Análisis estructural.....	53
4.3	Caracterización de morfología superficial y composición.....	59
4.4	Caracterización Magnética .....	62
4.5	Reflectancia Difusa .....	69
<b>5.</b>	<b>Conclusiones y recomendaciones .....</b>	<b>73</b>
5.1	Conclusiones.....	73
5.2	Recomendaciones.....	74
<b>A.</b>	<b>Anexo: Artículo publicado.....</b>	<b>77</b>
	<b>Bibliografía .....</b>	<b>87</b>

## Lista de figuras

	Pág.
<b>Figura 1-1:</b> Estudio de publicaciones realizadas sobre perovskitas en el año 2005 [20].....	3
<b>Figura 1-2:</b> Estudio de las publicaciones realizadas sobre perovskitas desde el año 2005 hasta el año 2017 [29].....	4
<b>Figura 1-3:</b> Estudio de las publicaciones realizadas por año desde el año 2005 hasta el año 2017 [36].....	5
<b>Figura 1-4:</b> Estudio de las publicaciones realizadas por institución desde el año 2005 hasta el año 2017 [37].....	6
<b>Figura 2-1:</b> Estructura ideal de la perovskita: a) $BO_6$ y b) $ABO_3$ .....	8
<b>Figura 2-2:</b> Estructura cristalina de una Perovskita Doble tipo $A_2BB'O_6$ [51].....	9
<b>Figura 2-3:</b> Inclinaciones de los octaedros a) $a^0a^0a^0$ , b) $a^0a^0c^+$ , c) $a^0a^0c^-$ , d) $a^-a^-a^-$ y e) $a^-a^-c^+$ [53] .....	10
<b>Figura 2-4:</b> Vista geométrica del doblamiento de los octaedros [52] .....	10
<b>Figura 2-5:</b> Esquema 12 grupos espaciales de Howard y Stokes [56].....	12
<b>Figura 2-6:</b> Esquemas de ordenamiento catiónico en perovskitas. a) Rock-salt, b) columnar y c) laminar [54] .....	13
<b>Figura 2-7:</b> Diagrama esquemático del comportamiento de un material antes y después de aplicar un campo magnético (a,b) Paramagnético y (c,d) Diamagnético ....	15
<b>Figura 2-8:</b> Diagrama esquemático del comportamiento de un material antes y después de aplicar un campo magnético (a,b) Ferromagnético y (c,d) Antiferromagnético..	15
<b>Figura 2-9:</b> Diagrama esquemático del comportamiento de un material Ferrimagnético después de aplicar un campo magnético .....	16
<b>Figura 2-10:</b> Curvas M vs H para materiales (a) Diamagnéticos, (b) Paramagnéticos o Antiferromagnéticos y (c) Ferromagnéticos y Ferrimagnéticos [58] .....	18
<b>Figura 2-11:</b> Comportamiento de un material Paramagnético obedeciendo la ley de Curie [62].....	19

<b>Figura 2-12:</b>	Comportamiento de un material a) Ferromagnético, obedeciendo la ley de Curie-Weiss y b) Antiferromagnético, obedeciendo la ley de Néel [61].....	19
<b>Figura 2-13:</b>	Esquema de estructura de bandas para materiales a) conductores, b) semiconductores y c) aislantes [64].....	21
<b>Figura 2-14:</b>	Diagrama esquemático de los procesos ópticos que se producen en un material al hacer incidir un haz de radiación electromagnética .....	23
<b>Figura 3-1:</b>	Esquema de fabricación general de partes sinterizadas [66].....	25
<b>Figura 3-2:</b>	Fenómenos básicos que ocurren durante la sinterización bajo la acción de la fuerza conductora [66].....	26
<b>Figura 3-3:</b>	Modelo de dos partículas para la etapa inicial de sinterización [66].....	28
<b>Figura 3-4:</b>	a) Diagrama de porosidad a lo largo de las caras del poliedro de 14 caras. b) Formación de poros al iniciar el proceso de síntesis [67,68].....	28
<b>Figura 3-5:</b>	Producción de rayos X .....	29
<b>Figura 3-6:</b>	Reflexión de Bragg correspondiente a los planos atómicos separados una distancia $d$ .....	30
<b>Figura 3-7:</b>	a) Formación de la configuración $\theta$ - $2\theta$ y b) difractograma de rayos X [69].....	30
<b>Figura 3-8:</b>	a) Configuración Bragg Bentano y b) Configuración Haz Rasante .....	31
<b>Figura 3-9:</b>	Esquema de las partes del difractómetro de rayos x [71].....	32
<b>Figura 3-10:</b>	a) Producción de electrones secundarios, b) Producción de rayos X y c) Producción de electrones retrodispersados.....	32
<b>Figura 3-11:</b>	Partes del Microscopio Electrónico de Barrido [77].....	33
<b>Figura 3-12:</b>	Transiciones entre los diferentes niveles y subniveles de energía [78,79].....	35
<b>Figura 3-13:</b>	Geometría usada en el Espectrofotómetro de Reflectancia. a) $D/0$ y b) $0/D$ [80].....	36
<b>Figura 3-14:</b>	Espectrofotómetro Cary 5000, a) equipo y b) esquema general [82,83].....	37
<b>Figura 3-15:</b>	Accesorio de reflectancia difusa a) vista externa y b) vista interna con sus partes [84].....	37
<b>Figura 3-16:</b>	Partes de un Magnetómetro de Muestra Vibrante [87].....	38
<b>Figura 3-17:</b>	Partes del sistema de medición de susceptibilidad AC [89].....	39

<b>Figura 4-1:</b> Materiales utilizados en la etapa de secado y pesado en el método de reacción de estado sólido. a) Horno y b) Balanza digital.....	43
<b>Figura 4-2:</b> Materiales utilizados en la etapa de maceración y compactación. a) Mortero de ágata, b) Matriz y c) Prensa Hidráulica.....	43
<b>Figura 4-3:</b> Procesos de a) calcinación, (b-e) sinterización, utilizados para obtener la fase pura de la perovskita $Sr_2RuHoO_6$ .....	44
<b>Figura 4-4:</b> Evolución estructural de la perovskita doble $Sr_2RuHoO_6$ .....	45
<b>Figura 4-5:</b> Porcentaje de fase pura de la perovskita $Sr_2RuHoO_6$ como función de la temperatura del tratamiento térmico .....	47
<b>Figura 4-6:</b> Difractograma refinado para la $Sr_2RuHoO_6$ . Los datos de difracción experimentales están representados por símbolos negros, las líneas continuas son el patrón simulado y la línea de base es la diferencia entre los datos experimentales y los calculados.....	55
<b>Figura 4-7:</b> Estructura cristalina construida en el programa Vesta a partir de los datos obtenidos con el refinamiento.....	56
<b>Figura 4-8:</b> Vista desde diferentes planos de la perovskita $Sr_2RuHoO_6$ . a) vista plano [001], b) vista plano [010] y c) vista plano [100].....	57
<b>Figura 4-9:</b> Ángulos y distancias debidos a la inclinación de los octaedros. a) ángulo formado por Ho-O <sub>3</sub> -Ru, b) ángulo formado por Ho-O <sub>1</sub> -Ru y c) ángulo formado por Ho-O <sub>2</sub> -Ru.....	58
<b>Figura 4-10:</b> Micrografías obtenidas por SEM de la Perovskita $Sr_2RuHoO_6$ . a) 2500X, b) 5000X y c) 10000X .....	60
<b>Figura 4-11:</b> Espectro de energía tomado por EDX para el compuesto $Sr_2RuHoO_6$ ...61	61
<b>Figura 4-12:</b> Resultados de la respuesta magnética en presencia de campo magnético.....	63
<b>Figura 4-13:</b> Espines antiparalelos característicos del antiferromagnetismo [106].....	65
<b>Figura 4-14:</b> Susceptibilidad magnética en función de la temperatura para el material $Sr_2HoRuO_6$ . El recuadro muestra el detalle de la temperatura de irreversibilidad .....	66
<b>Figura 4-15:</b> Ajuste de Curie-Weiss realizado de la inversa de la susceptibilidad en función de la temperatura.....	68
<b>Figura 4-16:</b> Espectro EDX obtenido para la perovskita doble $Sr_2HoRuO_6$ .....	70

## Lista de tablas

	Pág.
<b>Tabla 1-1:</b> Relación del número publicaciones entre los años 2005 al 2017, en diferentes bases de datos científicas (Scopus y Science Direct).....	5
<b>Tabla 2-1:</b> Grupos espaciales según la notación de Glazer [49]. .....	11
<b>Tabla 2-2:</b> Susceptibilidad característica de algunos materiales a temperatura ambiente [60]. .....	17
<b>Tabla 2-3:</b> Valores de temperatura de Curie y de Neel para algunos elementos y compuestos [63].....	20
<b>Tabla 3-1:</b> Variables que afectan el proceso de sinterización [67].....	27
<b>Tabla 4-1:</b> Cantidades de masa y pureza de los precursores utilizados.....	42
<b>Tabla 4-2:</b> Parámetros cristalográficos obtenidos con el software SPuDS. ....	53
<b>Tabla 4-3:</b> Resultados obtenidos con el software SPuDS. ....	53
<b>Tabla 4-4:</b> Posiciones atómicas para $\text{Sr}_2\text{RuHoO}_6$ . ....	53
<b>Tabla 4-5:</b> Parámetros cristalográficos obtenidos con el refinamiento.....	54
<b>Tabla 4-6:</b> Posiciones atómicas obtenidas a través del refinamiento para $\text{Sr}_2\text{RuHoO}_6$	54
<b>Tabla 4-7:</b> Comparación teórica y experimental de la composición química del compuesto.....	62

## Introducción

Históricamente, la búsqueda de nuevos materiales ha conducido a numerosas investigaciones que han permitido optimizar técnicas, disminuir costos y repercutir en nuevas herramientas para el desarrollo tecnológico. La fabricación de nuevos materiales se ha mejorado a partir de nuevas técnicas de síntesis y de equipos que permiten medir sus propiedades estructurales, morfológicas, eléctricas y magnéticas, cada vez con mayor precisión, lo que ha llevado a un continuo desarrollo tecnológico y a la procura de nuevas aplicaciones industriales. La posibilidad de tener diferentes propiedades eléctricas y magnéticas en un material permite catalogarlo como multifuncional, ya que le facilita su adaptación a varias y diferentes necesidades en el desarrollo tecnológico. Los compuestos cerámicos y específicamente los que tienen estructura de tipo perovskita, son óxidos que en su forma ideal están definidos por la fórmula  $ABO_3$ , donde el catión A está coordinado con doce aniones de oxígeno mientras que el catión B está coordinado con seis. Esta familia de materiales cerámicos ha sido ampliamente estudiada en los últimos años debido a la multiplicidad de propiedades eléctricas, que van desde aislantes, semiconductores [1] y conductores [2], hasta superconductores, dependiendo de la distribución de los cationes dentro de su estructura, de la complejidad de la misma y de los elementos específicos que la conforman. El mayor representante de las perovskitas es el compuesto  $BaTiO_3$  [3], que fue descubierto en 1945 y ha sido uno de los más estudiados desde la fecha debido a sus propiedades piezoeléctricas y a su estructura muy semejante al de la perovskita original, de la cual se hablará en la sección 2.1.1.

La relación entre sus radios iónicos y el factor de tolerancia, que indica el grado de estabilidad de la perovskita, en su forma ideal está dado por:  $R_A + R_O = \tau^{2/3} (R_B + R_O)$ , donde  $R_A$ ,  $R_B$  y  $R_O$  representan los radios iónicos de los iones A, B y O, y  $\tau$  es el factor de tolerancia, con un valor dentro del intervalo  $0,8 < \tau < 1,0$  [4]. Una subclase de compuestos tipo perovskita está representada como  $A_2BB'O_6$ , también conocida como perovskita doble [5]. En su estructura, dos cationes B y B' ocupan una sub-red B de modo que, si la diferencia de radios iónicos o carga eléctrica entre B y B' es suficientemente grande, se

forma una superestructura ordenada con un parámetro de red mayor que en el caso de la perovskita simple. Cuando el radio iónico del catión A es suficientemente grande y el ordenamiento de B y B' es perfecto, se observa una subestructura tipo NaCl en la sub-red B, y en este caso ideal, el material adopta una celda cúbica perteneciente al grupo espacial Fm-3m [6]. Por otra parte, en la estructura de la perovskita, B está coordinado con 6 aniones de oxígenos formando octaedros, que son afectados en gran parte por la diferencia de radios iónicos entre A y B, produciendo rotaciones e inclinaciones de los octaedros B-O<sub>6</sub> y B'-O<sub>6</sub>, resultando en estructuras más complejas tales como tetragonal, ortorrómbico, monoclinico y romboédrico [7]. Estas perovskitas ofrecen la posibilidad de combinar una gran variedad de cationes en los sitios B y B' de la estructura y por lo tanto son excelentes candidatos para el estudio de diversos mecanismos y propiedades físicas en nuevos materiales.

La motivación de este trabajo es estudiar las estructuras cristalinas y la respuesta magnética del estroncio-rutenato de tierra rara  $\text{Sr}_2\text{RuHoO}_6$ , que es un material que se espera tenga un atractivo comportamiento magnético debido a que todos los iones que lo componen presentan propiedades magnéticas individuales al combinar un ion alcalino térreo, un metal de transición y una tierra rara. Los metales de transición a temperatura ambiente pueden presentar comportamientos ferromagnéticos, antiferromagnéticos o paramagnéticos. Para este caso, los iones de Rutenio son paramagnéticos, los iones alcalinotérreos de Estroncio son paramagnéticos y las tierras raras son fuertemente paramagnéticas, por lo que los iones de Holmio son paramagnéticos. Por otra parte, se ha evidenciado que este material es un óptimo candidato precursor para la síntesis de la perovskita  $\text{RuSr}_2\text{HoCu}_2\text{O}_8$ , reconocida como perteneciente a la familia Ru-1212 que muestra la coexistencia de dos propiedades que *a priori* son antagónicas: superconductividad y ordenamiento magnético [8].

# Objetivos

## Objetivo General

Estudiar y analizar las propiedades estructurales y magnéticas del estroncio-rutenato de tierra rara  $\text{Sr}_2\text{RuHoO}_6$ .

## Objetivos Específicos

1. Sintetizar el material  $\text{Sr}_2\text{RuHoO}_6$  mediante la técnica de reacción en fase sólida.
2. Analizar las propiedades estructurales del  $\text{Sr}_2\text{RuHoO}_6$  a través del refinamiento Rietveld de los datos experimentales de difracción de rayos X.
3. Aplicar las técnicas de Microscopía Electrónica de Barrido y Dispersión de Rayos X por Electrones para caracterizar la morfología y la composición superficial del material.
4. Estudiar la respuesta magnética por medio de curvas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura en el régimen entre 50 K y 300 K.



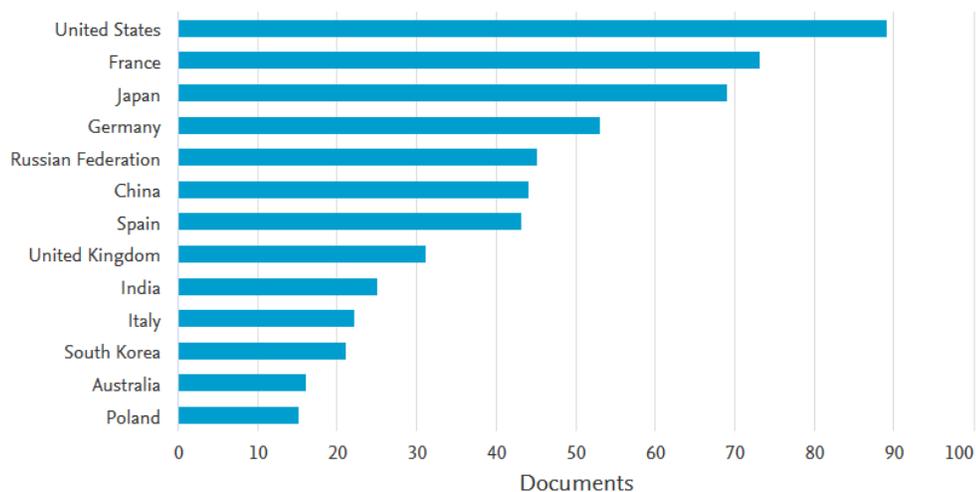
# 1. Antecedentes

Como se ha mencionado anteriormente, el auge en el estudio de las cerámicas pertenecientes a la familia de las perovskitas se ha intensificado en los últimos años debido a las propiedades interesantes que presentan, así como a las ventajas y posibilidades que ofrecen para diversas aplicaciones en la industria y el desarrollo tecnológico. A continuación, se presenta un estado del arte nacional e internacional acerca de este tema.

## 4.1 Internacional

Desde su aparición, las publicaciones relacionadas con los materiales tipo perovskitas ha ido en aumento. En el año 2005, como se muestra en la figura 1-1, el mayor número de publicaciones se realizaron en Estados Unidos y Francia, cada uno con 89 y 73 publicaciones respectivamente.

**Figura 1-1:** Estudio de publicaciones realizadas sobre perovskitas en el año 2005 [9].

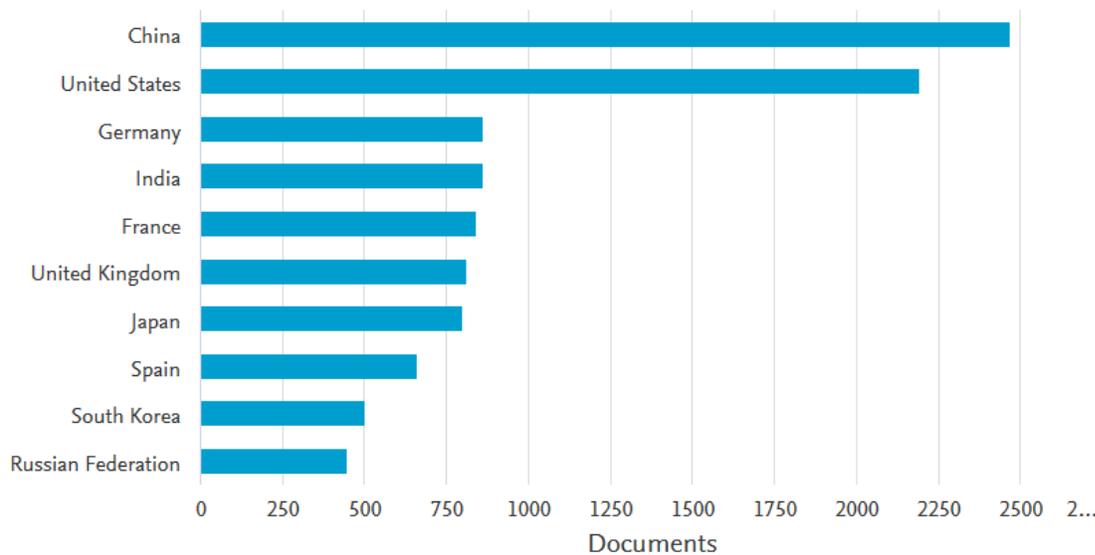


Entre estas se pueden encontrar artículos relacionados con el estudio de nuevos materiales y su comportamiento, que van desde compuestos antiferromagnéticos [10-12],

ferrimagnéticos [13,14] y ferromagnéticos [15] y estudios del comportamiento general de las perovskitas, como la transición ferromagnética de perovskitas dobles [16], la difusión en algunas perovskitas [17], análisis cualitativo del factor de tolerancia, electronegatividad y enlace químico [18], entre otros [19,20].

A partir del año 2005, como se muestra en la figura 1-2, las publicaciones aumentaron de manera exponencial, con el mayor número de publicaciones en China y Estados Unidos, cada uno con 2465 y 2189 publicaciones respectivamente. Se puede apreciar que el estudio de nuevas perovskitas y sus comportamientos estructurales [21,22], eléctricos [23,24] y magnéticos [25,26] aumentó considerablemente año a año, como también sus potenciales aplicaciones en las distintas áreas del conocimiento [27,28]. En la tabla 1-1, se muestra el aumento en las publicaciones desde el año 2005 hasta el año 2017 en 2 importantes bases de datos: Scopus y Science Direct.

**Figura 1-2:** Estudio de las publicaciones realizadas sobre perovskitas desde el año 2005 hasta el año 2017 [29].



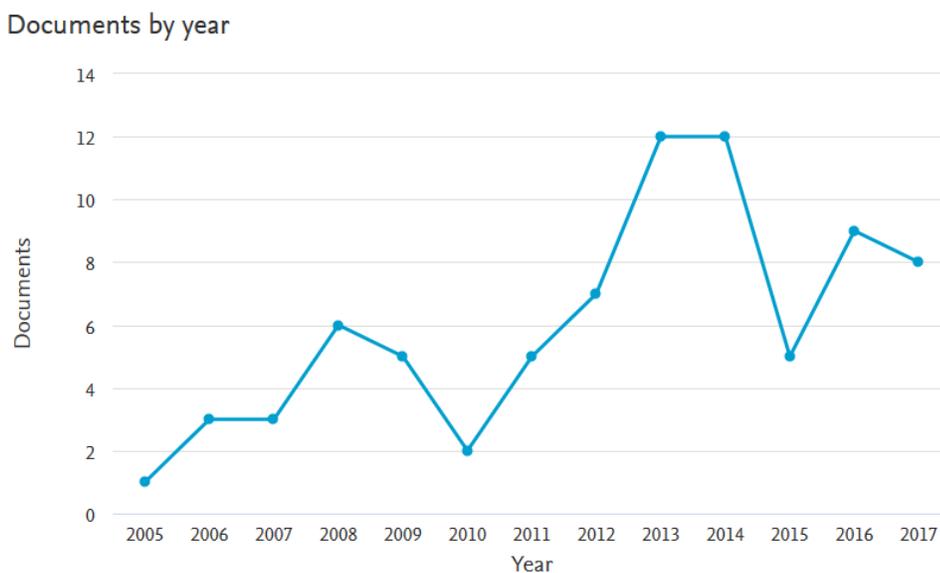
**Tabla 1-1.** Relación del número publicaciones entre los años 2005 al 2017, en diferentes bases de datos científicas (Scopus y Science Direct).

Base de datos	Número de publicaciones por año													Total
	2017	2016	2015	2014	2013	2012	2011	2010	2009	2008	2007	2006	2005	
Scopus	2190	1679	1278	964	729	692	692	609	642	595	501	520	513	9414
Science Direct		3925	3619	3042	2942	2580	2580	2419	2530	2402	2357	2321	1995	32712

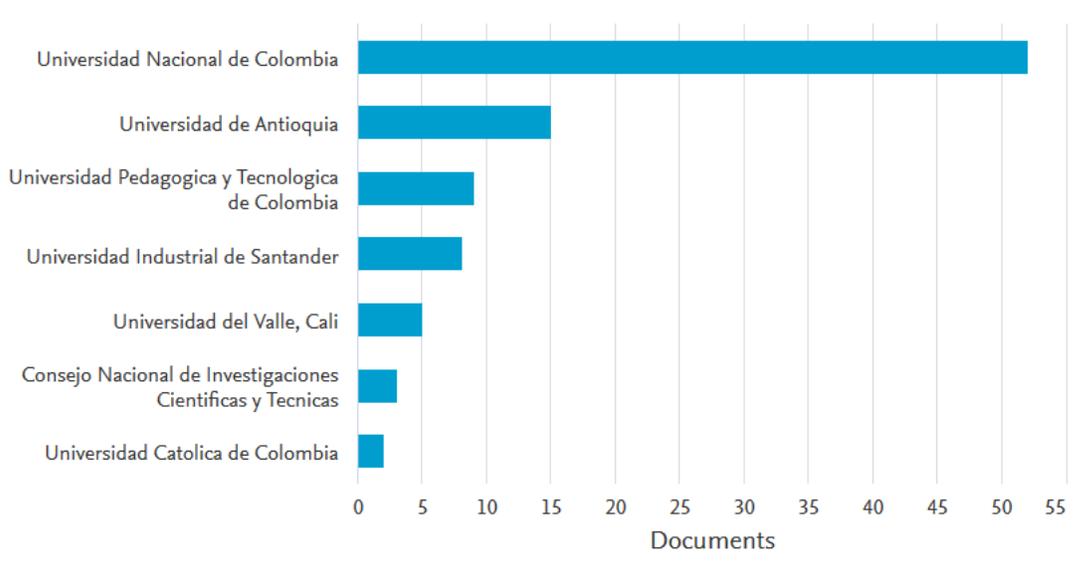
## 4.2 Nacional

A nivel nacional, como se muestra en la figura 1-3, las publicaciones en revistas internacionales han aumentado desde el año 2005, teniendo su punto más alto en los años 2013 y 2014. Las instituciones que lideran estas publicaciones son la Universidad Nacional (Grupo de Física de Nuevos Materiales) y la Universidad de Antioquia con 90 y 15 respectivamente (figura 1-4). Entre estas se encuentran artículos sobre el estudio estructural [30,31], eléctrico [32,33] y magnético [34,35] de nuevas perovskitas, compitiendo a nivel internacional con estudios similares.

**Figura 1-3:** Estudio de las publicaciones realizadas por año desde el año 2005 hasta el año 2017 [36].



**Figura 1-4:** Estudio de las publicaciones realizadas por institución desde el año 2005 hasta el año 2017 [37].



Las investigaciones sobre las perovskitas han ido en aumento a nivel nacional e internacional y, en particular, aquellos relacionados con el compuesto en estudio, con óxidos de perovskitas que contienen estroncio en el catión A y alterando el catión B, resultando en variadas e interesantes tipos de propiedades magnéticas, desde ferromagnéticos para los compuestos  $\text{Sr}_2\text{CoRuO}_6$  [38],  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$  y  $\text{Sr}_2\text{NiWO}_6$  [39], antiferromagnéticos para  $\text{Sr}_2\text{TbRuO}_6$  [40],  $\text{Sr}_2\text{LnReO}_6$  (Ln=tierras raras) [41] y  $\text{Sr}_2\text{DyRuO}_6$  [42], ferrimagnéticos para  $\text{Sr}_2\text{YRuO}_6$  [43],  $\text{Sr}_2\text{FeTcO}_6$ ,  $\text{Sr}_2\text{CoWO}_6$  y  $\text{Sr}_2\text{NiTcO}_6$  [39].

Específicamente, la familia de compuestos  $\text{Sr}_2\text{RuLnO}_6$  (Ln=Tierras Raras), en estudios anteriores ha mostrado ser antiferromagnético [40,44,45] y con estructura monoclinica [44,46], propiedades interesantes a estudiar si se quiere utilizar como precursor del compuesto  $\text{RuSr}_2\text{HoCu}_2\text{O}_8$ , que muestra la coexistencia de dos propiedades antagónicas: superconductividad y ordenamiento magnético [8].

## 2. Fundamentos Teóricos

### 2.1. Perovskitas

Las perovskitas son compuestos cerámicos que en su forma ideal presentan estructuras pseudocúbicas del tipo  $\text{CaTiO}_3$  [47]. Este material fue descubierto por Gustav Rose en 1839, un reconocido mineralogista quien recibió la muestra encontrada en los montes Urales en Rusia de un colega coleccionista de minerales, Alexander Kämmerer, denominándola *Perovskita* en honor al veterano de guerra y mineralogista Ruso Lev Alexeievitch von Perovsky [47].

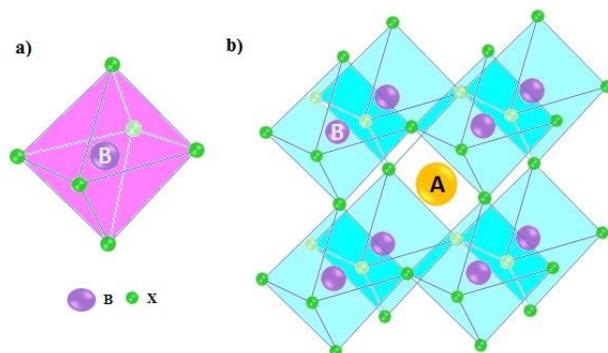
#### 2.1.1. Propiedades Cristalinas de las Perovskitas

Los materiales cerámicos de tipo perovskita están compuestos por una combinación de elementos metálicos y no metálicos con la misma disposición atómica de la perovskita que originó su nombre ( $\text{CaTiO}_3$ ). De esta manera, su estructura ideal puede modificarse mediante la combinación de varios elementos de la tabla periódica, generando comportamientos variados y propiedades físicas, que pueden ir desde aislantes, semiconductores, semimetales y conductores metálicos hasta superconductores [48].

En su forma ideal, la estructura de la perovskita es cúbica y está dada por la expresión generalizada  $\text{ABX}_3$ . Esta estructura está compuesta por tres elementos químicos: dos cationes metálicos (iones con carga positiva) A y B, y un anión no metálico (ion con carga negativa) X en proporción 1:1:3 [48]. El catión A es generalmente el de mayor radio atómico y se encuentra ubicado en el centro del cubo, el catión B está situado en cada uno de los ocho vértices, formando coordinaciones octaédricas con los aniones X (generalmente oxígeno), como se muestra en la figura 2-1a para  $\text{BO}_6$  y figura 2-1b para  $\text{ABO}_3$ . Así, el catión B está ubicado en la arista del cubo y es el centro de cada octaedro formado por los 6 aniones con los que se encuentra coordinado mediante una mezcla de enlaces iónicos y

covalentes, con lo cual cada catión A está rodeado por 8 octaedros de vértices compartidos, como se ve en la figura 2-1b.

**Figura 2-1:** Estructura ideal de la perovskita: a)  $\text{BO}_6$  y b)  $\text{ABO}_3$ .



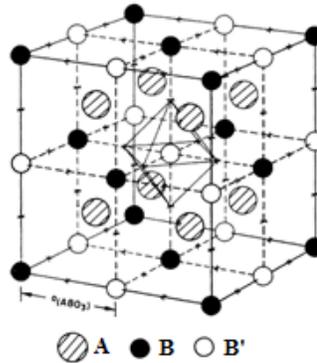
En general, para ocupar el catión A se combinan los elementos correspondientes al grupo de los metales alcalino térreos, como estroncio, bario, calcio y magnesio o las tierras raras conocidas como lantánidas. El sitio del catión B puede estar ocupado por los metales de transición como cobalto, níquel, manganeso, hierro, entre otros metales de transición, e incluso tierras raras, y las posiciones en X están ocupadas por la familia de los halógenos como cloro y bromo, aunque el más usual es el oxígeno. La inclusión de nuevos elementos con radios iónicos diferentes hace que la forma ideal de la perovskita cambie en razón de la ocurrencia de inclinaciones y/o rotaciones de los octaedros, así como por desplazamientos de los ejes cristalinos de la celda. Al cambiar el tamaño de los cationes o aniones, por ejemplo, se puede ver que cuando el catión A es menor que el catión B se genera un desplazamiento de los cationes B en los vértices y de los aniones X modificando su estructura cúbica ideal y, por otro lado, se producen rotaciones de los octaedros en sentido horario o antihorario, según la notación de Glazer [49].

### 2.1.1.2. Perovskitas complejas

Las perovskitas pueden ser susceptibles de modificar su estructura ideal  $\text{ABX}_3$ , como se mencionó anteriormente, al incluir elementos con diferente estado de oxidación, es decir, variaciones en los cationes A y B, lo cual puede expresarse de la forma  $A(B_xB'_y)O_3$  [50], donde B y B' son dos elementos con diferente número de oxidación  $x$  e  $y$ , tales que  $x+y=1$ . Estos sistemas son denominados perovskitas complejas. Cuando  $x = y = 0,5$ , se habla de perovskitas dobles  $A_2BB'O_6$  [51].

La disposición atómica de la forma  $A_2BB'O_6$  se muestra en la figura 2-2, donde los cationes B y B' son de radios iónicos similares y se alternan por toda la estructura. De la misma manera se puede tener el caso  $AA'B_2O_6$ , donde los cationes A y A' con radios iónicos similares se alternan por la estructura en los centros de las 8 subceldas de la estructura perovskita doble.

**Figura 2-2.** Estructura cristalina de una Perovskita Doble tipo  $A_2BB'O_6$  [51].



## 2.1.2. Distorsiones en las perovskitas

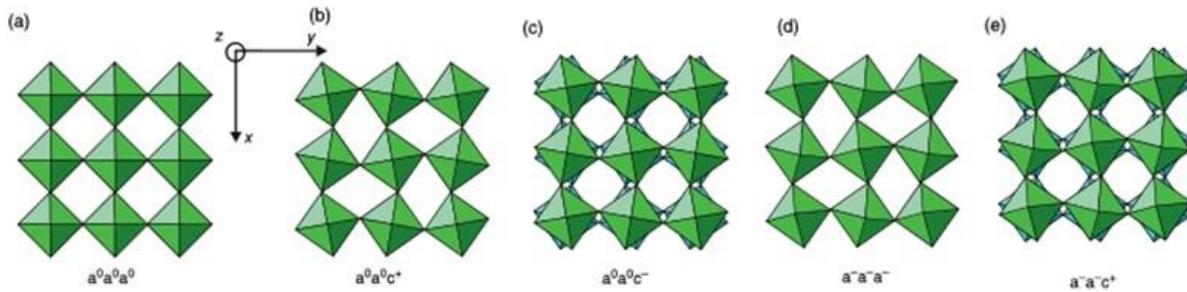
Dentro de los parámetros que caracterizan a una perovskita, el parámetro de red es el único que varía en una estructura de tipo ideal, razón por la cual la mayoría de las perovskitas son distorsionadas [52]. En una perovskita se encuentran dos tipos de distorsión: distorsiones debido a las rotaciones y “*tilting*” relativas de los octaedros y desplazamientos de los cationes B dentro de los octaedros.

### 2.1.2.1. Giro de los octaedros y notación de Glazer

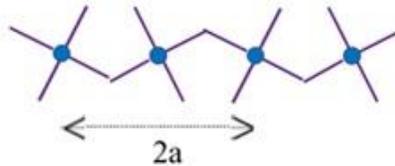
La distorsión debido al giro de los octaedros es la más común y afecta tanto la estructura cristalina como las propiedades eléctricas y magnéticas del material. El giro se produce alrededor de sus ejes de simetría, lo que mantiene la conectividad de los vértices dejando quieto el entorno del catión B. Ocurre cuando los cationes A son ligeramente más pequeños para ajustarse a la estructura ideal y ocupar el centro de la red octaédrica  $BX_6$ . Para corregir esto, los octaedros giran en torno al catión A, lo que contribuye a reducir su cavidad y por lo tanto disminuye la energía del cristal, mejorando el empaquetamiento y compensando el desajuste de las longitudes de los enlaces A-X \ B-X [53,54].

En 1975 Glazer describió estas distorsiones [49], partiendo de una estructura cúbica simple constituida por octaedros iguales, mostrando que el giro de los octaedros se produce en direcciones perpendiculares a los ejes y los octaedros consecutivos giran en fase o desfase (Figura 2-3). Para denotar las inclinaciones se utilizan los símbolos  $a$ ,  $b$  y  $c$ , que hacen referencia a los giros a lo largo de las direcciones (100), (010) y (001), partiendo de la estructura cúbica. Si la inclinación es la misma alrededor de dos ejes se repite la letra ( $a, b, c$ ). Los símbolos  $a$ ,  $b$  y  $c$  tienen exponentes que pueden tomar los valores 0, + y -: 0 indica que no hay inclinación alrededor del eje correspondiente, + que las inclinaciones tienen la misma magnitud y se producen en el mismo sentido y - que las inclinaciones tienen la misma magnitud, pero se producen en diferente sentido. En la figura 2-3, se muestran algunas de las inclinaciones.

**Figura 2-3.** Inclinaciones de los octaedros a)  $a^0a^0a^0$ , b)  $a^0a^0c^+$ , c)  $a^0a^0c^-$ , d)  $a^-a^-a^-$  y e)  $a^-a^-c^+$  [53]



**Figura 2-4.** Vista geométrica del doblamiento de los octaedros [52]



Para analizar la relación entre los giros y los sistemas cristalinos, se deben tener en cuenta la magnitud y el sentido de los giros, dado que la distancia a lo largo de eje de giro permanece inalterada, por lo que la consecuencia más relevante es que los parámetros se doblan (Figura 2-4). Si denotamos  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  los ángulos de giro a lo largo de los ejes, las nuevas longitudes axiales están dadas por [52]

$$a_p = a_0 \cos \beta \cos \gamma \quad ; \quad b_p = a_0 \cos \alpha \cos \gamma \quad ; \quad c_p = a_0 \cos \alpha \cos \beta \quad (2.1)$$

donde  $a_0$  es la distancia anión-anión desde el centro del octaedro. Reorganizando la ecuación 2.1, se tiene que para dos valores iguales de parámetros de red ( $a$ ) existen dos valores iguales de ángulo de giro (Ecuación 2.2)

$$\frac{a_p}{b_p} = \frac{\cos\beta}{\cos\alpha}; \quad \frac{b_p}{c_p} = \frac{\cos\gamma}{\cos\beta}; \quad \frac{c_p}{a_p} = \frac{\cos\alpha}{\cos\gamma} \quad (2.2)$$

Existen reglas que relacionan los parámetros de red con los sistemas de giros:

- $a^0a^0a^0$ : No existe inclinación a lo largo del eje y el parámetro tiene la misma magnitud.
- $a^+a^+a^+$ : los giros a lo largo de los tres ejes son iguales y por lo tanto las distancias axiales, por lo que se tiene que  $a_p = b_p = c_p$ . Los octaedros se encuentran en fase.
- $a^-a^-a^-$ : Los tres ejes están inclinados entre sí, la magnitud es la misma, pero se encuentran en desfase (sistema romboédrico)
- $a^+b^-c^+$ : Los tres ejes tienen diferente magnitud y son ortogonales. Se tiene  $a_p \neq b_p \neq c_p$
- $a^-a^-c^+$ : Tiene dos ejes de igual longitud  $a_p = b_p$  e inclinados entre sí y el tercer eje es perpendicular a los otros dos (sistema monoclinico).

Al realizar una inspección de las estructuras, Glazer encontró 23 tipos de posibles inclinaciones de los octaedros y asignó un grupo espacial a cada uno, encontrando varios subgrupos, como lo muestra la tabla 2-1.

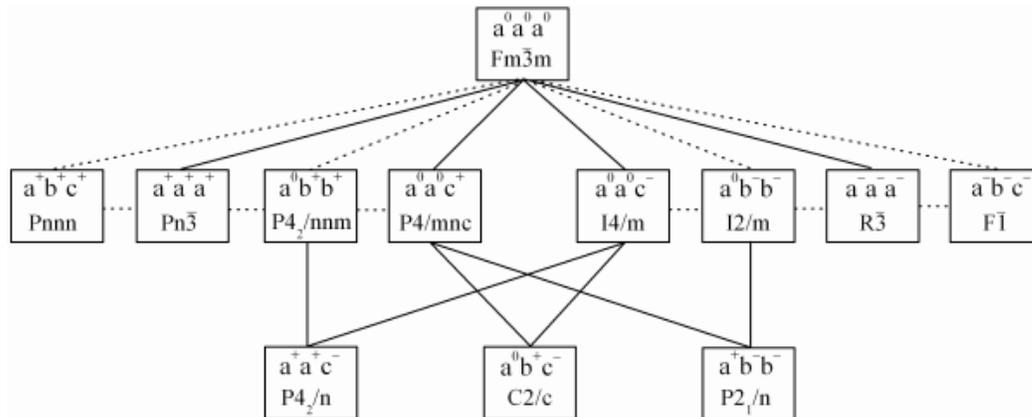
**Tabla 2-1.** Grupos espaciales según la notación de Glazer [49].

N°	Tipo	Grupo espacial	N°	Tipo	Grupo Espacial
Tres inclinaciones					
1	$a^+b^+c^+$	<i>Immm</i> (71)	8	$a^+b^-c^-$	<i>P2<sub>1</sub>/m</i> (11)
2	$a^+b^+b^+$	<i>Immm</i> (71)	9	$a^+a^-c^-$	<i>P2<sub>1</sub>/m</i> (11)
3	$a^+a^+a^+$	<i>Im-3</i> (204)	10	$a^+b^-b^-$	<i>Pmna</i> (62)
4	$a^+b^+c^-$	<i>Pmnm</i> (59)	11	$a^+a^-a^-$	<i>Pmna</i> (62)
5	$a^+a^+c^-$	<i>P4<sub>2</sub>/nmc</i> (137)	12	$a^-b^-c^-$	<i>P-1</i> (2)
6	$a^+b^+b^-$	<i>Pmnm</i> (59)	13	$a^-b^-b^-$	<i>C2/c</i> (15)
7	$a^+a^+a^-$	<i>Pmnm</i> (59)	14	$a^-a^-a^-$	<i>R-3c</i> (167)
Dos inclinaciones					
15	$a^0b^+c^+$	<i>Immm</i> (71)	18	$a^0b^+b^-$	<i>Cmcm</i> (63)

16	$a^0b^+b^+$	$14/mmm$ (139)	19	$a^0b^-c^-$	$C2/m$ (12)
17	$a^0b^+c^-$	$Cmcm$ (63)	20	$a^0b^-b^-$	$Imma$ (74)
Una inclinación					
21	$a^0a^0c^+$	$P4/mbm$ (127)	22	$a^0a^0c^-$	$14/mcm$ (140)
Cero inclinaciones					
23	$a^0a^0a^0$	$Pm-3m$ (221)			

A partir de la notación de Glazer, Howard y Stokes [56] generalizaron las 23 inclinaciones de los octaedros, encontrando 12 grupos espaciales que describen las distorsiones de una estructura de perovskita doble [55]. Los 12 grupos se muestran en la figura 2-5, así como las posibles transiciones de fase debidas a las inclinaciones; la línea discontinua representa la transición de fase a primer orden y la línea continua la transición a segundo orden.

**Figura 2-5.** Esquema 12 grupos espaciales de Howard y Stokes [56]



### 2.1.2.2. Distorsiones por desplazamientos catiónicos

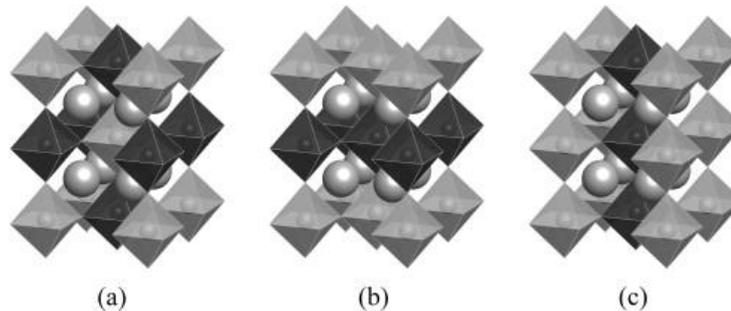
Este tipo de distorsión ocurre cuando los cationes B se desplazan desde el centro de los octaedros en una perovskita y generalmente sucede porque presentan enlaces covalentes débiles o pares de electrones sin compartir. Los cambios en la estructura surgen por interacciones entre estados no degenerados del estado fundamental y estados de baja energía de estados excitados. Esta distorsión tiene lugar cuando la brecha de energía (*gap*) entre el estado ocupado de mayor energía y el estado ocupado de menor energía es pequeño, produciendo la distorsión por simetría al combinar los dos estados. Este tipo de asimetría en la distorsión es de gran interés tecnológico debido a que estos materiales

tienden a presentar propiedades piezoeléctricas, ferroeléctricas, propiedades ópticas no lineales y comportamientos dieléctricos [54].

### 2.1.3. Ordenamiento catiónico

En la estructura de una perovskita  $A_2BB'O_6$ , el sitio B de la perovskita ideal es compartido por dos cationes B y B'. Los factores que controlan la disposición de los cationes B dentro de la estructura son: radios iónicos, estado de oxidación, potenciales de ionización de ambos y relación del tamaño de los cationes A/B. De los anteriores, el factor más influyente es el relacionado con los estados de oxidación que establecen el límite entre una estructura de tipo *rock-salt* y una desordenada, debido a la diferencia entre los estados de oxidación entre B y B' que genera una estructura ordenada. En una perovskita se observan tres tipos de disposición catiónica en la subred B, como se muestra en la figura 2-6: *rock-salt*, columnar y laminar [54,57].

**Figura 2-6.** Esquemas de ordenamiento catiónico en perovskitas. a) *Rock-salt*, b) columnar y c) laminar [54]



La disposición catiónica *rock-salt* (figura 2-6 a) es el ordenamiento más simétrico y ordenado, ya que no posee distorsiones, por lo cual su simetría pertenece al grupo espacial cúbico  $Fm-3m$  (225). Este ordenamiento se considera como el caso 0D, debido a que los octaedros  $B'O_6$  están aislados entre sí por los cationes B, lo que es favorable desde el punto de vista electrostático. El ordenamiento columnar es considerado como el caso 1D debido a que permite la conectividad de los octaedros  $B'O_6$  en una dimensión. A cada catión B' le corresponden cuatro cationes B y dos vecinos B' más cercanos, como se ve en la figura 2-6 b), estando en la siguiente posición favorable desde el punto de vista electrostático. Por último, el laminar es el caso 2D (figura 2-6 c) porque las conexiones entre los octaedros  $B'O_6$  se produce en dos dimensiones y cada catión B' tiene dos vecinos

cercanos B y cuatro B', lo que hace que presente la situación electrostática menos favorable [57].

#### 2.1.4. Factor de tolerancia

En una estructura cubica ideal, la celda unitaria no tiene parámetros de posición ajustables, generando que el parámetro de red cambie cuando se modifica la composición del material (debido a que los átomos se tocan unos a otros). En el caso de una perovskita distorsionada se puede observar que la longitud del enlace A - O es menos que  $\sqrt{2}$  veces la longitud del enlace B - O. Este efecto se puede cuantificar por medio del factor de tolerancia, determinado en 1926 por Goldschmidt, el cual establece una relación simple entre las distancias interatómicas A - O y B - O, asumiendo que la estructura de una perovskita es iónica y que cada átomo tiene un radio iónico medio que los coloca en contacto entre sí. El factor de tolerancia para una perovskita simple  $\text{ABO}_3$  se define de la siguiente manera [55]:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (2.3)$$

donde  $r_A$  y  $r_B$  son los radios de los cationes A y B respectivamente y  $r_O$  el radio del catión O. Para una perovskita doble  $\text{AA}'\text{BB}'\text{O}_6$ :

$$t = \frac{\frac{r_A + r_{A'}}{2} + r_O}{\sqrt{2}\left(\frac{r_B + r_{B'}}{2} + r_O\right)} \quad (2.4)$$

En 1998, Teraoka, Wei y Kagawa introdujeron un factor de corrección  $\Phi$  (Ecuación 2.5) que describe mejor el desajuste entre el catión A y el espacio entre los octaedros  $\text{BO}_6$  y  $\text{B}'\text{O}_6$  [55].

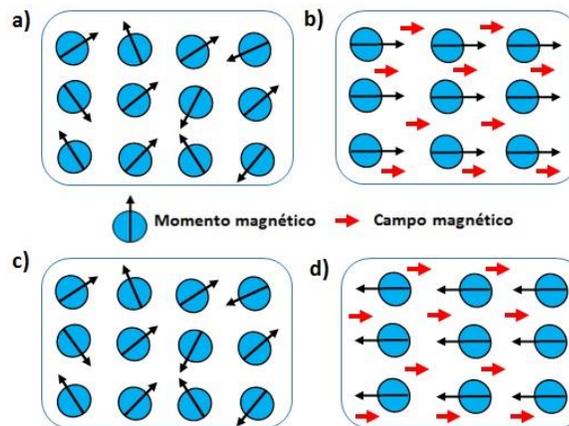
$$\Phi = \frac{\sqrt{2}r_A}{\frac{r_B + r_{B'}}{2} + r_O} \quad (2.5)$$

#### 2.1.5. Propiedades Magnéticas

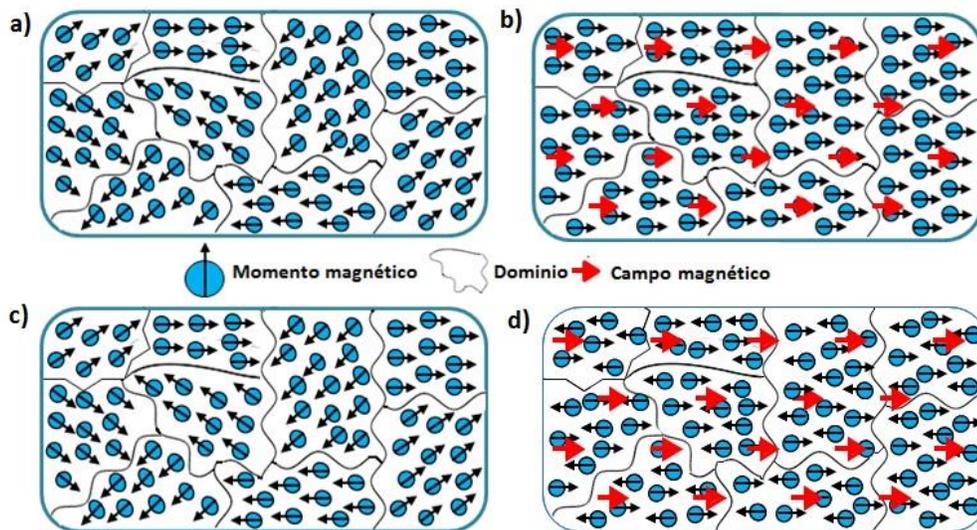
Los responsables del magnetismo en un material son los electrones apareados y desapareados con su carga, debido a que al aplicar una corriente eléctrica se produce un campo magnético (Ley de Ampère). Los electrones, aparte de girar alrededor del núcleo, se les asocia un spin, lo que produce un momento angular total. Las propiedades

magnéticas de un material dependen entonces de los electrones según su configuración electrónica y del cambio del momento angular producido al aplicar un campo magnético externo. Diversas propiedades permiten clasificar magnéticamente los materiales como: diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos, antiferromagnéticos y ferrimagnéticos [38-45].

**Figura 2-7.** Diagrama esquemático del comportamiento de un material antes y después de aplicar un campo magnético (a,b) Paramagnético y (c,d) Diamagnético.



**Figura 2-8.** Diagrama esquemático del comportamiento de un material antes y después de aplicar un campo magnético (a,b) Ferromagnético y (c,d) Antiferromagnético.

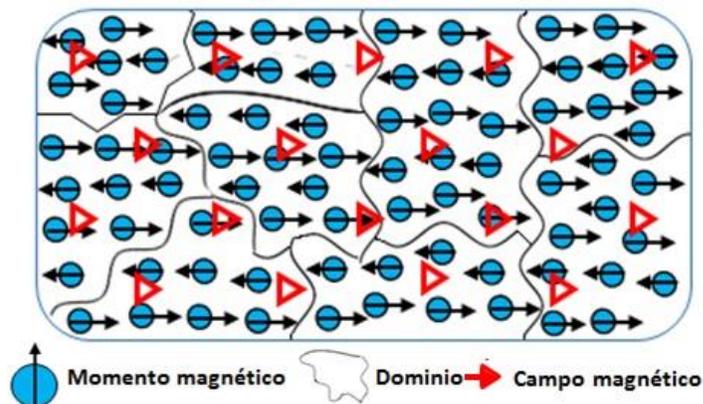


Un material paramagnético es aquel que tiene electrones desapareados y la suma de sus momentos magnéticos es nula (Figura 2-7a). Al aplicar un campo magnético, los momentos magnéticos tienden a alinearse paralelos en dirección al campo aplicado (Figura 2-7b). Un

material diamagnético es aquel que tiene electrones apareados y la suma de sus momentos magnéticos es nula (Figura 2-7c). Al aplicar un campo magnético los momentos magnéticos tienden a alinearse en dirección opuesta al campo aplicado (Figura 2-7d).

Un material ferromagnético es aquel que tiene momentos magnéticos alineados por zonas, llamadas dominios magnéticos. En estos materiales no se genera un momento magnético neto debido a la aleatoriedad de la orientación de los dominios (Figura 2-8a), de modo que, al aplicar un campo magnético, los momentos magnéticos tienden a alinearse paralelos en dirección al campo aplicado, lo que hace que el campo en el interior del material sea mayor al aplicado (Figura 2-8b). Un material antiferromagnético es aquel que tiene momento magnético nulo debido a que, aunque están alineados por zonas, los momentos magnéticos de átomos adyacentes son opuestos, (Figura 2-8c). Al aplicar un campo magnético los momentos magnéticos tienden a alinearse paralelos y antiparalelos a la dirección al campo aplicado, lo que hace que dentro del material el momento magnético sea inferior al campo aplicado (Figura 2-8d).

**Figura 2-9.** Diagrama esquemático del comportamiento de un material Ferrimagnético después de aplicar un campo magnético.



Los materiales ferrimagnéticos son muy parecidos a los materiales ferromagnéticos antes de aplicar un campo magnético. (Figura 2-9a). Al aplicar un campo magnético no todos los momentos magnéticos se alinean en la misma dirección y sentido, aunque algunos de ellos están opuestos y se anulan, no se anula la magnetización por completo, produciendo un momento magnético neto en una dirección. Los materiales más comunes y más aplicados que presentan este comportamiento son las ferritas de hierro  $\alpha$ , compuestas por hierro, boro y bario, estroncio o molibdeno.

### 2.1.5.2. Susceptibilidad Magnética

Al aplicar un campo magnético externo los momentos magnéticos del material tienden a alinearse en la dirección de aplicación del campo. Esta respuesta generada por el material se denomina susceptibilidad magnética  $\chi$ , y nos muestra qué tan sensible es una sustancia a la magnetización dada por [58,59].

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (2.6)$$

donde  $M$  es la magnetización del material o cantidad de momento magnético por unidad de volumen y  $H$  es el campo magnético aplicado. Las curvas de magnetización (curvas  $M$  en función de  $H$ ) están dadas para varios tipos de sustancias con diferente valor característico de susceptibilidad, como se muestra en la tabla 2-2 [60]. Los valores de susceptibilidad entre  $2^{-6}$  y  $20^{-6}$  (unidades SI) se refieren a materiales Diamagnéticos y Paramagnéticos o Antiferromagnéticos que no retienen magnetismo cuando se retira el campo, por lo que las curvas de magnetización son lineales, como se muestra en la Figura 2-10a.

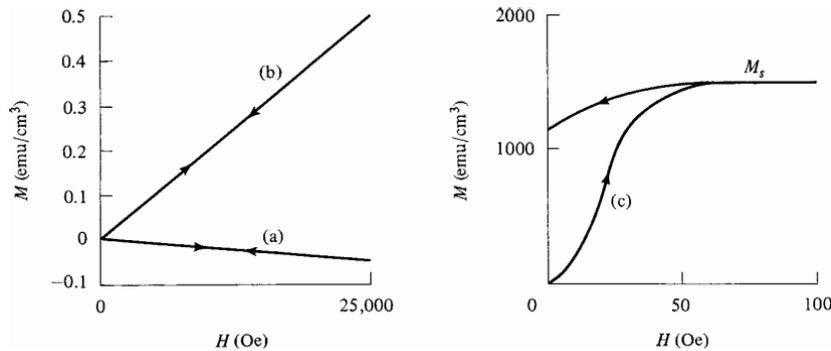
**Tabla 2-2.** Susceptibilidad característica de algunos materiales a temperatura ambiente [60].

Material	X (SI unidades)	Tipo de Magnetismo
Bi	$-165 \times 10^{-6}$	Diamagnético
Ge	$-71.1 \times 10^{-6}$	
Au	$-34.4 \times 10^{-6}$	
Ag	$-23.8 \times 10^{-6}$	
Be	$-23.2 \times 10^{-6}$	
Cu	$-9.7 \times 10^{-6}$	
Water	$-9.14 \times 10^{-6}$	
Si	$-4.1 \times 10^{-6}$	
Superconductores	$-1.0 \times 10^{-6}$	
Al	$20.7 \times 10^{-6}$	
W	$77.7 \times 10^{-6}$	
Pt	$264.4 \times 10^{-6}$	
Acero bajo en carbono	$\sim 5 \times 10^3$	Ferromagnético
Ni-Fe-Mo (Supermalloy)	$10^6$	

Para el caso de los materiales Ferromagnéticos y Ferrimagnéticos las curvas no son lineales (Figura 2-10b) y se presentan dos fenómenos: el primero es la magnetización de saturación ( $M_s$ ), que ocurre a grandes valores de intensidad de campo aplicado  $H$  donde

$M$  se vuelve una constante y el segundo es el fenómeno de histéresis donde al disminuir  $H$  después del proceso de saturación, la magnetización no se vuelve cero y el material queda magnetizado debido a que los momentos magnéticos quedan alineados por algún tiempo, a esto se le conoce como magnetización de remanencia y es lo que causa las curvas de histéresis [58,59].

**Figura 2-10.** Curvas  $M$  vs  $H$  para materiales (a) Diamagnéticos, (b) Paramagnéticos o Antiferromagnéticos y (c) Ferromagnéticos y Ferrimagnéticos [58].



Las gráficas mostradas en la figura 2-10 nos permiten establecer el comportamiento magnético dado de una sustancia mediante sus valores de susceptibilidad (Ecuación (2.6)). Para materiales Diamagnéticos, la susceptibilidad toma valores pequeños y negativos, para materiales Paramagnéticos y Antiferromagnéticos la susceptibilidad toma valores pequeños y positivos y para materiales Ferromagnéticos y Ferrimagnéticos la susceptibilidad toma valores grandes y positivos [58,59].

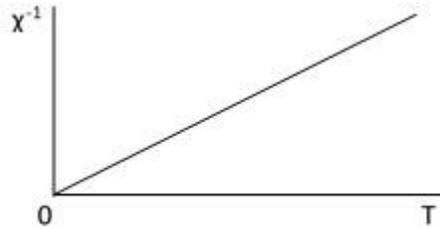
### 2.1.5.2.1. Susceptibilidad Magnética en función de la temperatura

La agitación térmica perturba el orden de la estructura cristalina afectando la alineación de los momentos magnéticos del material al aplicar un campo magnético externo. Este comportamiento fue observado por primera vez por Pierre Curie para materiales paramagnéticos que no presentan comportamiento ferromagnético a bajas temperaturas y esta expresado por La ley de Curie (Ecuación (2.7)), que nos muestra cómo se relaciona la susceptibilidad magnética (respuesta del material) con la temperatura [59,61]:

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (2.7)$$

donde  $T$  es la temperatura absoluta y  $C$  es la constante de Curie característica para cada material. El cambio del inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura para un paramagnético se muestra en la figura 2-11.

**Figura 2-11.** Comportamiento de un material Paramagnético, obedeciendo la ley de Curie [62].

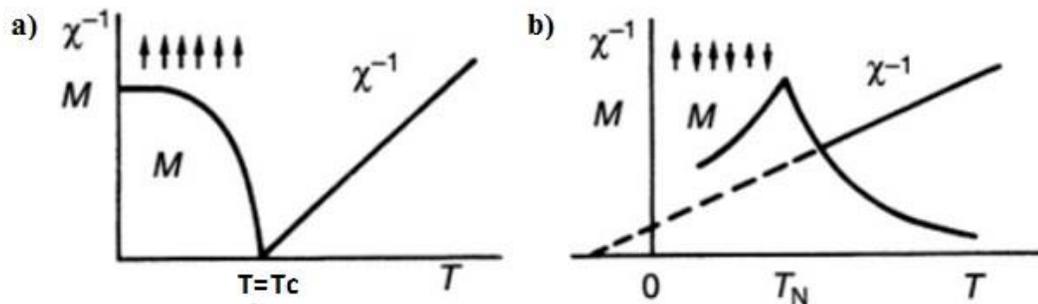


A temperaturas bajas, en una sustancia ferromagnética predomina la alineación de los momentos magnéticos y la magnetización remanente. Al aumentar la temperatura los momentos magnéticos poco a poco se desalinean hasta un punto máximo denominado temperatura de Curie, donde se produce una transición de un material ferromagnético a paramagnético [62]. Este cambio está expresado por la ley de Curie – Weiss [59,62]

$$\chi = \frac{C}{T - T_c} \quad (2.8)$$

donde  $T_c$  es la temperatura de Curie. El cambio del inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura para un material ferromagnético se muestra en la figura 2-12a.

**Figura 2-12.** Comportamiento de un material a) Ferromagnético obedeciendo la ley de Curie-Weiss y b) Antiferromagnético obedeciendo la ley de Néel [61].



En un material antiferromagnético el aumento de temperatura produce una transición a paramagnético en un punto crítico denominado temperatura de Neel ( $T_N$ ). Este cambio está expresado por la ley de Néel (Ecuación (2.9)) y la gráfica que muestra el cambio del inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura se muestra en la figura 2-12b.

$$\chi = \frac{C}{T + \theta} \quad (2.9)$$

donde  $\theta$  representa la temperatura de Weiss, cuyo valor resulta siempre negativo. Por esta razón la ley de Néel es la misma ley de Curie-Weiss pero  $\theta$  tiene signo positivo en la ecuación (2.9). Así, la temperatura de Néel se determina experimentalmente como el punto donde los momentos magnéticos dejan de alinearse en dirección del campo aplicado y comienzan a alinearse en la dirección opuesta, como se puede observar en la figura 2.12b. Por último, en la tabla 2-3 se pueden ver algunos valores para la temperatura de Curie ( $T_C$ ) y la temperatura de Néel ( $T_N$ ) de algunos materiales ferromagnéticos y antiferromagnéticos. Por último, en la tabla 2-3 se pueden ver algunos valores para la temperatura de Curie ( $T_C$ ) y la temperatura de Neel ( $T_N$ ) de algunos materiales ferromagnéticos y antiferromagnéticos.

**Tabla 2-3.** Valores de temperatura de Curie y de Neel para algunos elementos y compuestos [63].

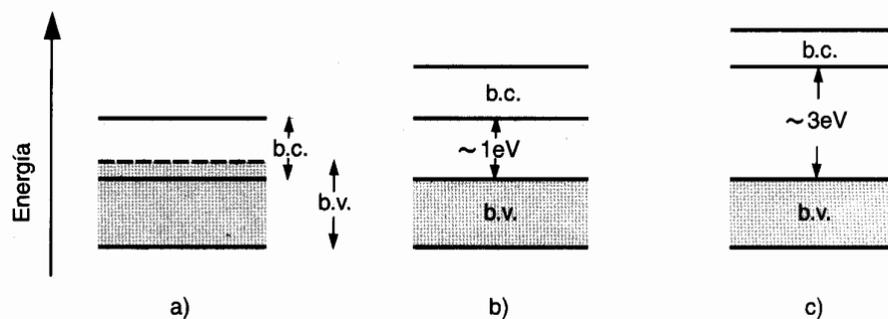
<b>Elementos</b>			
<b>Ferromagnéticos</b>		<b>Antiferromagnéticos</b>	
Sólido	$T_C$ (K)	Sólido	$T_N$ (K)
Fe	1043	Cr	311
Co	1388	Eu	91
Ni	627	Dy	176
Gd	293	Ho	133
<b>Compuestos</b>			
<b>Ferromagnéticos</b>		<b>Antiferromagnéticos</b>	
Sólido	$T_C$ (K)	Sólido	$T_N$ (K)
MnB	152	MnO	122
MnAs	670	FeO	198
MnBi	620	CoO	291
MnSb	710	NiO	600
FeB	598	MnRbF <sub>3</sub>	54
Fe <sub>2</sub> Be	1043	CoF <sub>2</sub>	38

### 2.1.6. Propiedades Ópticas

Las propiedades ópticas en un material son aquellas que pueden presentarse cuando éste interactúa con algún tipo de radiación electromagnética, por lo general con longitudes de onda que van desde el infrarrojo hasta el ultravioleta. Estas propiedades pueden mejorar la respuesta eléctrica del material, haciéndolo mejor conductor si se inyecta la energía suficiente para que un cierto número de electrones pasen de la banda de valencia a la banda de conducción.

La teoría de bandas muestra un esquema del comportamiento de las energías de los electrones. A temperaturas próximas a 0 K, se pueden observar con mayor facilidad las bandas que conforman un material, particularmente la banda de valencia y la banda de conducción. Los electrones en las capas más cercanas al núcleo están situados en niveles discretos limitados espacialmente por la energía potencial de cada átomo, en las capas más externas se encuentran distribuidos en niveles los electrones que hacen parte de los enlaces, formando la banda de valencia y por último se encuentran los electrones excitados que forman la banda de conducción. Cabe aclarar que la banda de valencia y la banda de conducción no están limitadas espacialmente y pueden moverse por toda la cadena de átomos dependiendo de la temperatura [64].

**Figura 2-13.** Esquema de estructura de bandas para materiales a) conductores, b) semiconductores y c) aislantes [64]



Al ser excitados, los electrones pueden cambiar de nivel dentro de la misma banda de valencia si se encuentran vacantes. Si la energía es suficiente para saltar el gap (brecha de energía que separa la banda de valencia y la banda de conducción), estos electrones excitados pueden pasar a la banda de conducción. En los materiales conductores, la estructura de bandas muestra un solapamiento de la banda de valencia y la banda de

conducción, como muestra la figura 2-13a, por lo cual no existe gap o brecha de energía prohibida y se puede decir que los electrones se encuentran en una sola banda de energía, al aplicar un campo eléctrico los electrones se mueven saltando entre niveles vacantes ayudando a la conducción, en estos materiales la conductividad es alta.

En los materiales semiconductores, como muestra la figura 2-13b, la energía necesaria para pasar de la banda de valencia a la banda de conducción es de apenas 1 eV, razón por la cual al aplicar un campo eléctrico los electrones excitados pasan fácilmente a la banda de conducción. A temperaturas bajas estos materiales se comportan como aislantes debido a que al generar un enlace los espacios quedan completamente llenos en la banda de valencia. A temperaturas más altas la conductividad se favorece al poseer un cierto número de electrones disponibles para la conducción.

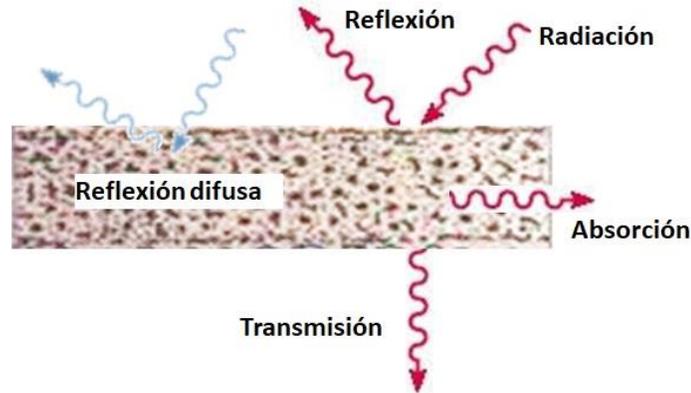
En materiales aislantes, como muestra la figura 2-13c, los electrones de enlace están fuertemente ligados entre sí con otros y ocupan toda la banda de valencia. Por lo anterior, se requiere una energía muy alta para romper los enlaces y dar paso a la conductividad. Debido a que la banda de conducción está vacía, al aplicar un campo eléctrico, los electrones de la banda de valencia pueden vibrar dentro del mismo estado energético, pero sólo en algunos materiales logran romper la barrera y favorecer el proceso de conducción, aunque en la mayoría de los casos lo consiguen gracias a las impurezas del material.

### 2.1.6.1 Reflectancia, absorbancia y transmitancia

Cuando la radiación electromagnética pasa de un medio a otro (en este caso del aire a nuestro material) pueden ocurrir tres fenómenos: Una parte de la radiación puede ser reflejada, otra parte puede ser transmitida a través del medio y una tercera parte puede ser absorbida, como se muestra en la figura 2-14. La intensidad del haz incidente en la superficie del material  $I_0$  es la suma de las intensidades del haz transmitido  $I_T$ , absorbido  $I_A$  y reflejado  $I_R$  [65].

$$I_0 = I_T + I_A + I_R \quad (2.10)$$

**Figura 2-14.** Diagrama esquemático de los procesos ópticos que se producen en un material al hacer incidir un haz de radiación electromagnética.



La reflexión es un proceso óptico en el cual el rayo incidente es reflejado con el mismo ángulo de incidencia si la superficie es lisa. En la mayoría de los casos, debido a que en un compuesto la superficie y su interior no son uniformes y presentan rugosidades, se produce la *reflectancia difusa*, donde el haz se refleja con diferente ángulo (figura 2-14). La reflectividad  $R$  representa la fracción reflejada en la interfaz de un material y está relacionada con la intensidad de la radiación incidente  $I_0$  y la intensidad reflejada  $I_R$  como sigue [60,65]

$$R = \frac{I_R}{I_0} \quad (2.11)$$

La absorción es un proceso óptico en el cuál los fotones del rayo incidente son absorbidos por la interface del material (figura 2-14). Este proceso es producido por la excitación de un electrón que salta de la banda de valencia a la banda de conducción y queda el espacio libre para ser ocupado por el fotón o por un estado vacío en la banda de valencia o conducción. Las excitaciones en que van acompañadas de absorción pueden darse solo si la energía del fotón es mayor a la energía de banda prohibida o gap (Ecuación 2.11 y Ecuación 2.12) [65]

$$h\nu > E_g \quad (2.12)$$

donde  $h$  es la constante de Planck,  $\nu$  es la frecuencia y  $E_g$  es la energía del gap. Y en términos de la longitud de onda  $\lambda$ , donde  $c$  es la velocidad de la luz [65], se tiene:

$$\frac{hc}{\lambda} > E_g \quad (2.13)$$

La transmisión o transmitancia es un proceso en el cual los fotones pasan a través del material y salen de él sin causar efectos (figura 2-14). De la misma forma que la reflexión, la transmitancia  $T$  se expresa en términos de la intensidad de la radiación incidente  $I_0$  y la intensidad transmitida  $I_T$  (Ecuación 2.14) [60].

$$T = \frac{I_T}{I_0} \quad (2.14)$$

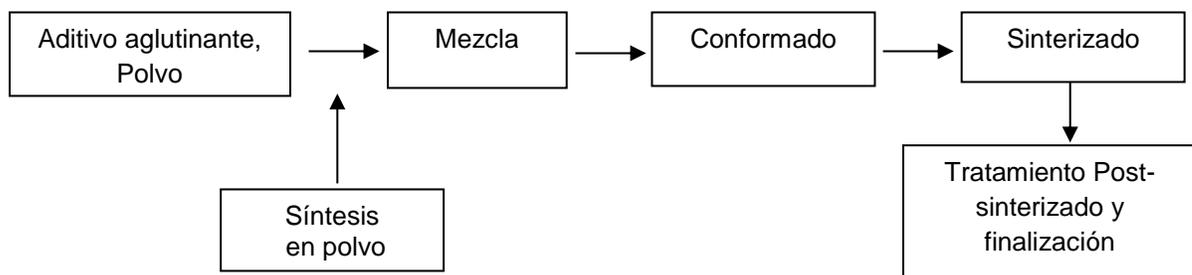
### 3. Técnicas experimentales

En el presente capítulo será presentada la metodología aplicada en el proceso de síntesis de las muestras y las técnicas experimentales utilizadas para caracterizar la estructura cristalina, la morfología, la composición y las respuestas óptica y magnética.

#### 3.1. Método de Reacción de Estado Sólido

El método de reacción de estado sólido o de sinterización en fase sólida es el más común para la fabricación de materiales cerámicos y consiste en la aplicación de energía térmica suficiente a un polvo de un material o una mezcla de varios materiales para que reaccione y se densifique. Este método hace referencia al caso donde no se involucran fases líquidas en el proceso de síntesis. El proceso de sinterización fue estudiado y fundamentado científicamente después de 1940, siendo mejorado poco a poco hasta la obtención de cerámicas y polvos de todo tipo en la metalurgia. La figura 3-1 [66] muestra las etapas para la fabricación de las muestras sinterizadas.

**Figura 3-1.** Esquema de fabricación general de partes sinterizadas [66].



Son varias las variables y etapas de procesamiento que deben ser tenidas en cuenta, dependiendo de las condiciones y necesidades de las muestras a obtener, tales como el proceso de compactación y todas las variables a procesar en las condiciones iniciales, permitiendo acomodarse a varias aplicaciones en la industria.

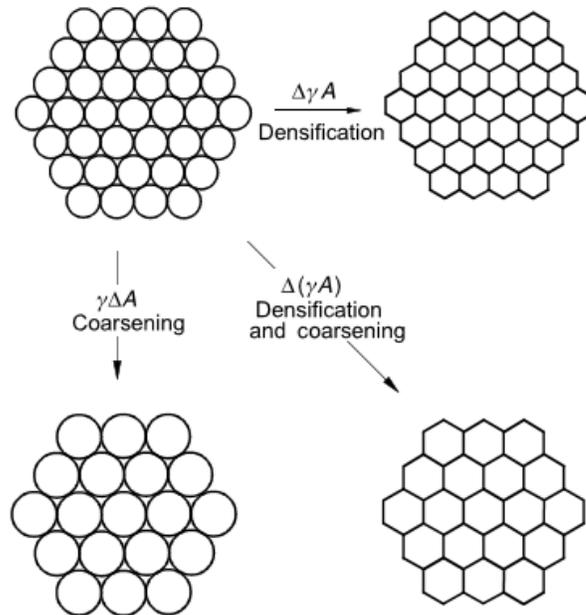
### 3.1.1. Fuerza conductora y fenómenos básicos

La fuerza conductora de la sinterización asociada a la reacción está definida como la energía total interfacial o de la interface entre los granos micro o submicrométricos del polvo precursor. En un polvo compacto la fuerza conductora está expresada como  $\gamma A$ , donde  $\gamma$  es la energía asociada a la superficie específica y  $A$  el área de la superficie compactada. La reducción en la energía puede expresarse como [66]

$$\Delta(\gamma A) = \Delta\gamma A + \gamma\Delta A \quad (3.1)$$

donde  $\Delta\gamma$  es debido a la densificación y al cambio del área en la interface que se produce por el aumento del tamaño de grano. Estos dos procesos, mostrados en la figura 3-2 [66], densificación y aumento del tamaño de grano, son los fenómenos básicos del proceso de sinterización [66] y, en general, tienen lugar para tamaños de polvos entre 0,1 y 100  $\mu\text{m}$ .

**Figura 3-2.** Fenómenos básicos que ocurren durante la sinterización bajo la acción de la fuerza conductora [66].



### 3.1.2. Variables que intervienen

Las variables asociadas influyen en los dos fenómenos básicos del proceso, como se mencionó anteriormente, la densificación y el crecimiento de los granos. Es importante

tener en cuenta la homogeneidad del compuesto cuando se tienen más de dos polvos. Las variables principales se dividen en dos categorías: variables del material y variables del proceso o termodinámicas, como se muestra en la tabla 3-1

**Tabla 3-1.** Variables que afectan el proceso de sinterización [67]

Variables relacionadas con el material de partida	Polvo: Forma, tamaño, distribución, aglomeración, homogeneidad
	Químicas: Composición, impurezas, homogeneidad, estequiometría.
Variables relacionadas con el proceso de sinterizado	Temperatura, tiempo, presión, atmósfera de sinterización, velocidades de calentamiento y enfriamiento.

### 3.1.3. Etapas del proceso de sinterización

El proceso de sinterización de una muestra en polvo se reduce a tres etapas, explicadas a continuación:

**Etapla Inicial:** Las partículas se consideran como esferas del mismo tamaño que se encuentran en contacto formando cuellos de sinterización (figura 3-3). La distancia entre las partículas no cambia, pero el tamaño del cuello aumenta a medida que aumenta el tiempo de sinterización [66]. Si  $X$  es el radio del cuello y  $R$  el radio de las partículas, la relación de crecimiento  $X/R$  durante un tiempo  $t$ , para una sinterización isotérmica, toma la siguiente forma [67]

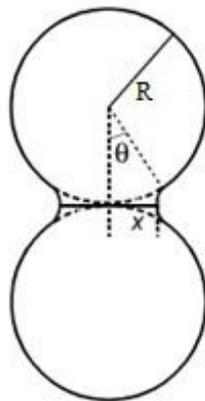
$$\left(\frac{X}{R}\right)^n = \left(\frac{Bt}{D}\right)^m \quad (3.2)$$

Donde  $B$  es un parámetro característico del material y las variables  $n$  y  $m$  varían de acuerdo al proceso. Por ejemplo, con  $n = 2$  y  $m = 1$  se refiere a un fluido viscoso;  $n = 5$  y  $m = 3$  se refiere a un volumen en difusión;  $n = 6$  y  $m = 4$  se refiere a difusión granular a través de interfases

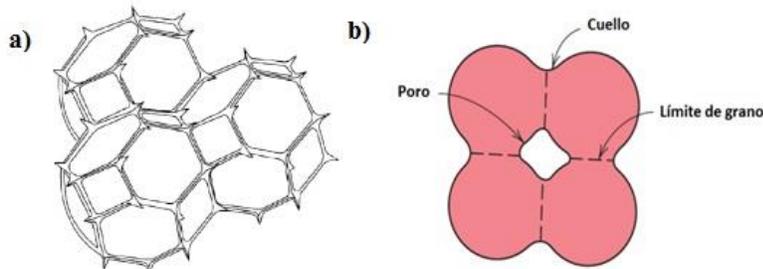
**Etapla Intermedia:** está descrita por un modelo de granos poliédricos apilados entre sí, con poros que forman canales a lo largo de todos los bordes del grano conectados por

puntos cuádruples (Figura 3-4) y que poco a poco van fluyendo entre ellos por medio de dos mecanismos de difusión, uno desde la red y el otro desde el límite de grano.

**Figura 3-3.** Modelo de dos partículas para la etapa inicial de sinterización [66].



**Figura 3-4.** a) Diagrama de porosidad a lo largo de las caras del poliedro de 14 caras. b) Formación de poros al iniciar el proceso de síntesis [67,68].



**Etapas Final:** En esta etapa los poros disminuyen, se puede decir que solo quedan poros aislados a menudo ubicados en los puntos cuádruples entre los granos o en posiciones intergranulares.

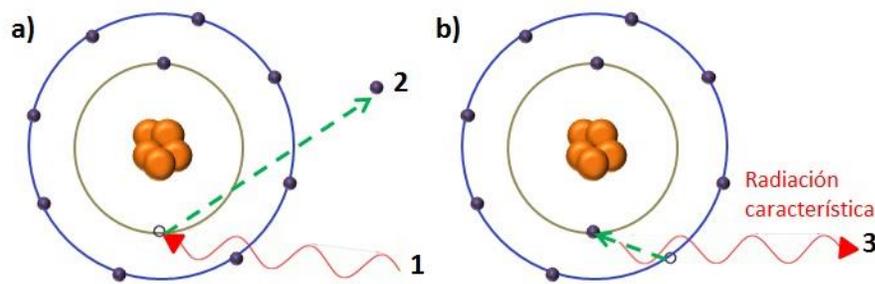
### 3.2. Difracción de Rayos X (DRX)

El estudio de las propiedades físicas y químicas de un material es una base fundamental para el desarrollo tecnológico. La difracción de rayos X es una de las técnicas más usuales para determinar estas propiedades, ya que permite conocer el ordenamiento de los iones en el material, junto con las periodicidades y simetrías que implican [69].

Los rayos X son emitidos a través de un proceso de desaceleración de electrones como se muestra en la figura 3-5. Se tiene un sistema ánodo – cátodo, donde los electrones son

desprendidos y bombardean el material chocando con otros electrones de los átomos del ánodo (Figura 3-5a) - 1), produciendo lo que se conoce como radiación continua o Bremsstrahlung. Cuando la energía con la que se irradia es suficiente, se desprende un electrón del material (Figura 3-5a) - 2) y un electrón de la capa superior baja para ocupar el lugar de ese electrón emitiendo energía equivalente a la diferencia entre las dos capas en forma de rayos X (Figura 3-5a) - 3) [70,71], lo que se conoce como radiación característica.

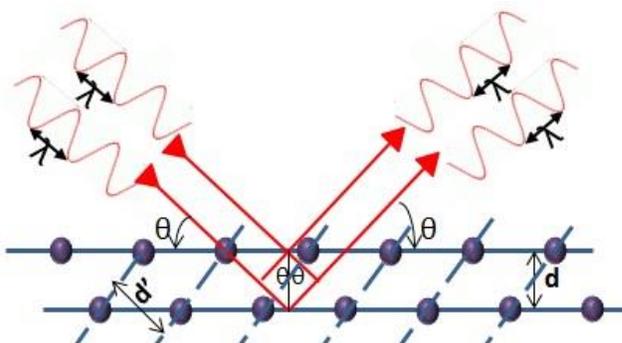
**Figura 3-5.** Producción de rayos X.



Haciendo un poco de historia, los rayos X fueron descubiertos en 1895 por el alemán Wilhelm Röntgen [72], por lo cual recibió el premio Nobel en 1901. En 1914 Max von Laue confirmó su teoría de que los rayos x producían un patrón de interferencia al entrar en contacto con un material comparable a su longitud de onda, al realizar un experimento con cristales de sulfato de cobre ( $\text{CuSO}_4$ ); por este descubrimiento recibió el premio Nobel en 1915 [73].

W. L. Bragg mostró que los rayos X son ondas electromagnéticas y que su longitud de onda es del orden de las distancias interatómicas [73], lo cual permite dar información acerca del cristal e interferir con su red. Bragg introdujo el concepto de los planos atómicos, como se muestra en la figura 3-6, y que la diferencia de fase para obtener interferencia constructiva está determinada por la diferencia de camino de los rayos reflejados en dichos planos. Al incidir la onda de rayos X, ésta se dispersa por cada uno de los planos cristalinos, combinándose para formar la onda reflejada. Si la diferencia de recorrido es un número entero de longitudes de onda, se genera una onda constructiva [69] y por consiguiente un pico de difracción en el patrón característico.

**Figura 3-6.** Reflexión de Bragg correspondiente a los planos atómicos separados una distancia  $d$ .

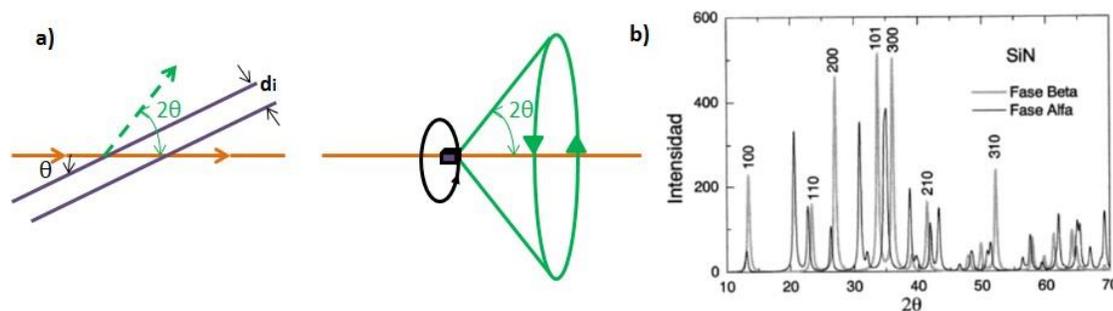


En la figura 3-6 se muestra que el ángulo incidente es  $\theta$  y la distancia entre planos es  $d$ , por lo que la diferencia de caminos entre planos sucesivos está dada por  $2d\text{sen}\theta$  y la ley o condición de Bragg para obtener un pico de difracción es [69,74]:

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta \quad (3.3)$$

Con base en estos conceptos es posible realizar las caracterizaciones estructurales por medio de difracción de rayos X en difractómetros con configuración  $\theta$ - $2\theta$  como muestra la figura 3-7a. La incidencia de los rayos sobre cada plano cristalino al reflejarse genera un pico característico del material, originan lo que se conoce como difractograma o patrón de difracción (figura 3-7b). En el caso de muestras policristalinas se puede determinar la estructura completa (grupo espacial y posiciones atómicas) y el tipo de compuesto realizando una identificación de la estructura al comparar los difractogramas obtenidos con los brindados por el programa High Score Plus [69] o realizando un procedimiento de refinamiento más avanzado del patrón de difracción obtenido.

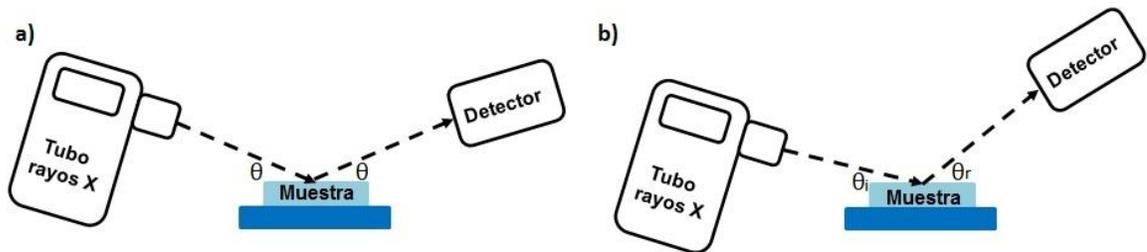
**Figura 3-7.** a) Formación de la configuración  $\theta$ - $2\theta$  y b) difractograma de rayos X [69].



### 3.2.1. Configuración Bragg Brentano

En el difractómetro de rayos X se presentan dos configuraciones: Bragg Bentano y Haz Rasante. En Bragg Bentano (Figura 3-8a) el ángulo de incidencia y el ángulo de reflexión son iguales y la variación es simultánea, lo que garantiza que el barrido se realice para ángulos pequeños con distancias grandes y ángulos a partir de  $\theta=10^\circ$  corresponden a las distancias interplanares de varios Angstroms (Å) [69].

**Figura 3-8.** a) Configuración Bragg Bentano y b) Configuración Haz Rasante.



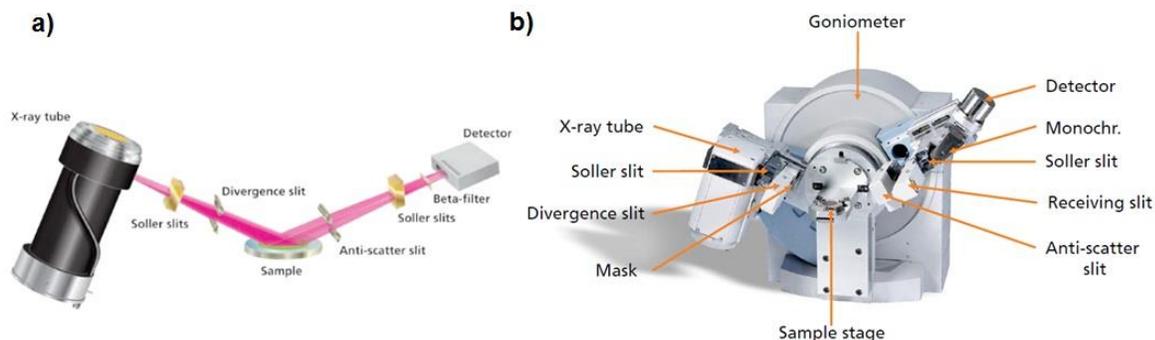
### 3.2.2. Configuración Haz Rasante

En la configuración haz rasante (Figura 3-8b) el ángulo de incidencia y el ángulo de reflexión son diferentes; el primero se mantiene constante a un ángulo  $\theta$  pequeño y se realiza un barrido con el detector cambiando el ángulo de reflexión. Esta configuración es muy aplicada en el caso de películas delgadas debido a sus ventajas, puesto que se aumenta la señal detectada por ser mayor el volumen que aporta en la difracción, disminuyendo la contribución del sustrato a la señal [69].

### 3.2.3. Difractómetro de Rayos X

El difractómetro de Rayos X utilizado en este trabajo fue desarrollado por Panalytical (figura 3-9) y está constituido por un tubo de rayos X, rendijas ubicadas a lado y lado del difractómetro (Soller Slits) encargadas de limitar la divergencia del eje, rendijas de divergencia (Divergence Slits y Anti-Scatter Slit) que permiten ampliar la longitud observada y determinar la iluminación, un monocromador encargado de filtrar la longitud beta (Beta Filter) y un detector que recibe la señal.

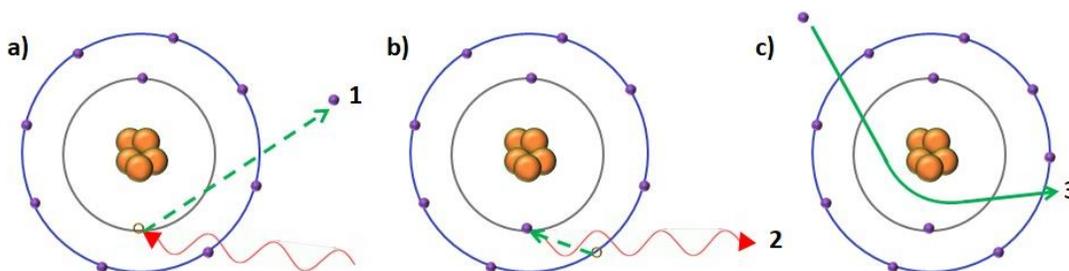
**Figura 3-9.** Esquema de las partes del difractor de rayos x [71].



### 3.3. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

El estudio de las propiedades morfológicas permite tener un primer acercamiento del comportamiento eléctrico y magnético de los materiales al saber la forma de su superficie. La microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) es una de las técnicas más utilizadas y fundamentales para determinar la morfología de la superficie por medio de la obtención de imágenes que pueden variar entre 10 micras y 10 nm de magnificación, dependiendo de la resolución del equipo. La toma de imágenes se realiza por medio de la radiación resultante: los electrones secundarios y los electrones retrodispersados.

**Figura 3-10.** a) Producción de electrones secundarios, b) Producción de rayos X y c) Producción de electrones retrodispersados.



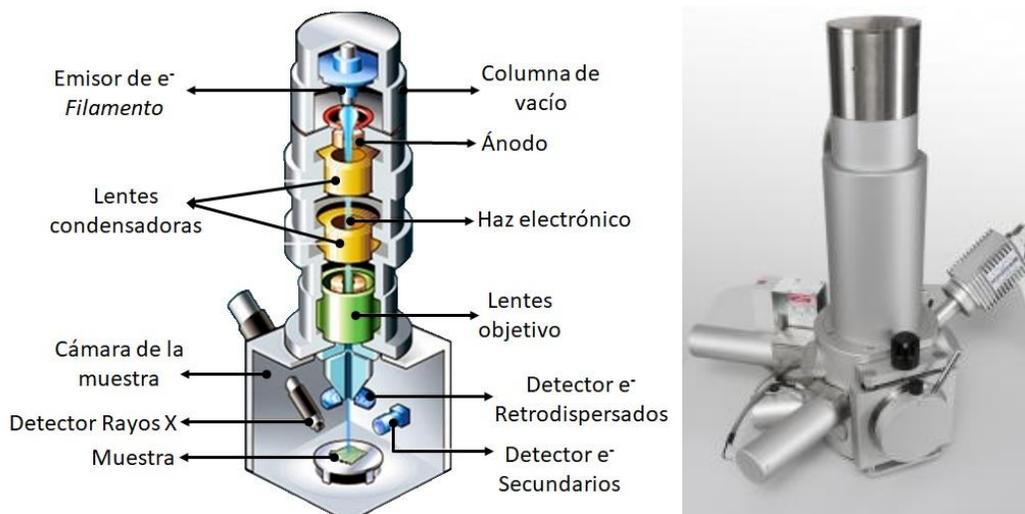
Como se explicó anteriormente, cuando los electrones del haz incidente penetran en la muestra excitándola, se generan varias interacciones con los átomos de la misma. Al interactuar con el núcleo el electrón sufre una notable desviación debido al choque elástico que se genera, pero no produce pérdida significativa de energía, logrando alcanzar nuevamente la superficie y salir al exterior, estos electrones se conocen como retrodispersados (Figura 3-10c) - 3). Por otro lado, si el electrón interactúa con otros de la

muestra y la energía es suficiente, se desprende un electrón del material (Figura 3-10a) - 1) con una energía inferior debido al choque inelástico presentado. Este electrón desprendido se conoce como secundario y posee una energía menor a 50 eV.

### 3.3.1. Microscopio Electrónico de Barrido (MEB)

El microscopio electrónico de barrido utilizado en este trabajo es un VEGA 3 (figura 3-11) de marca Tescan. En este equipo se pueden examinar variedad de muestras y ofrece una ventaja en la resolución espacial en sus imágenes, mejorando su estudio. Como se muestra en la figura 3-11, está constituido por una fuente de electrones termoiónica o cátodo generalmente de tungsteno, que libera los electrones del filamento (entre más temperatura exista, más electrones son emitidos) a través de un tubo donde se ha hecho previamente vacío de alrededor de  $10^{-7}$  torr. La diferencia de potencial entre el cátodo y el ánodo, que puede ser entre 0,1 eV y 50 keV [75], acelera los electrones hasta llegar a las lentes condensadora y objetivo. La lente condensadora se encarga de expandir o condensar el haz y la lente objetivo enfoca y determina su tamaño final, disminuyéndolo hasta volverlo casi puntual. Los diámetros respectivos de las lentes son de 25000 a 50000 nm para la condensadora y 10 nm para la objetivo. La intensidad de corriente disminuye de unos  $10^{-4}$  A hasta unos  $10^{-12}$  A, lo que implica una menor cantidad de electrones primarios incidentes de 1015 e<sup>-</sup>/s a 6,106 e<sup>-</sup>/s [76].

**Figura 3-11.** Partes del Microscopio Electrónico de Barrido [77].



El haz puntual se desplaza sobre toda la superficie de la muestra debido a un sistema de bobinas de barrido que están sincronizadas con el monitor en el que se registra la imagen.

En esta interacción del haz con la muestra, se generan electrones secundarios que son captados por un detector. Éstos son dirigidos hasta un fotomultiplicador a través de un cañón de luz que produce mediante un efecto cascada gran cantidad de e secundarios, lo que genera una amplificación de la información de la muestra. Finalmente son dirigidos hacia un osciloscopio de rayos catódicos sobre el cual se produce la imagen.

La señal recibida por los electrones secundarios da información de la superficie de la muestra, ya que permite obtener imágenes de alta resolución. La señal recibida de los electrones retrodispersados da información de la topografía de la superficie y por último los rayos X detectados dan información de los elementos que componen el material superficial.

### **3.3.2. Espectroscopía de Dispersión de Rayos X por Electrones (EDX)**

La Espectroscopía de Dispersión de Rayos X por Electrones (EDX, por sus siglas en inglés) determina la composición química de todo tipo de materiales y en algunos casos se usa para el análisis de recubrimientos y espesores

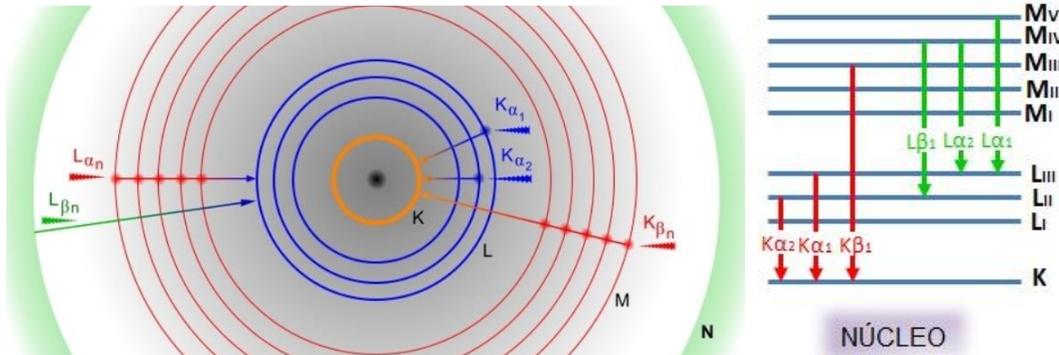
El átomo está conformado por niveles de energía u orbitales, donde se encuentran los electrones, que van desde el más energético (cerca al núcleo) al menos energético (lejos del núcleo); la capa más interna es la capa K, seguida por las capas L, M, etc. La capa K puede albergar un máximo de 2 electrones, la capa L tiene tres subniveles LI, LII y LIII y puede albergar un máximo de ocho electrones y la capa M tiene 5 subniveles MI, MII, MIII, MIV y MV y puede albergar un máximo de 18 electrones, obedeciendo en cada caso el principio de exclusión de Pauli.

La energía de un electrón depende del nivel que ocupe y el elemento al que pertenece. Al irradiar un átomo, en este caso con fotones de rayos X, la energía puede ser suficiente para expulsar un electrón de la capa K, capa L o capa M, dejando un hueco. El átomo queda excitado y un electrón de una de las capas superiores baja a ocupar este lugar emitiendo un fotón característico, específico para cada elemento (Figura 3-12).

Dependiendo del nivel y subnivel donde ocurra esta transición la radiación característica corresponderá a la serie L, M, etc como se muestra en la figura 3-12. El espectro de EDX

es obtenido mediante la incidencia (sobre la superficie de la muestra) de un haz de rayos X proveniente de un cañón Bruker que está acoplado al microscopio electrónico de barrido.

**Figura 3-12.** Transiciones entre los diferentes niveles y subniveles de energía [78,79].



### 3.4. Espectroscopía de Reflectancia Difusa (ERD)

La técnica de reflectancia difusa mide la cantidad proporcional de luz reflejada por la superficie de la muestra (la muestra es opaca y no absorbente) cuando la radiación incide, como función de las longitudes de onda para producir un espectro de reflectancia.

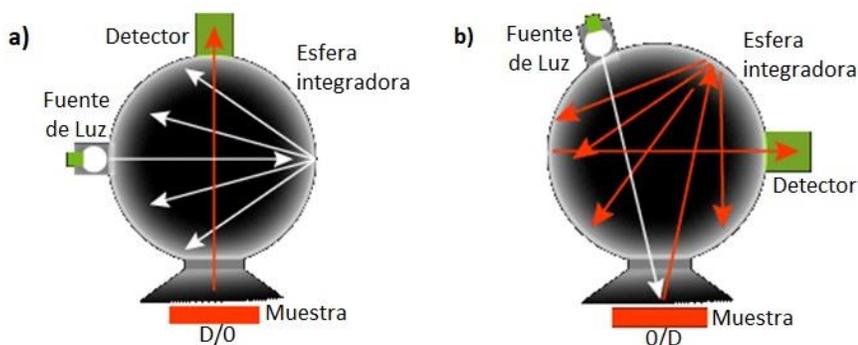
Como se explicó en la sección 2.1.3.1, cuando la luz incide sobre una superficie irregular, es decir, donde la interface estará compuesta por pequeñas secciones orientadas en todas las direcciones, la luz se reflejará en todos los ángulos y se difundirá a través de las capas más profundas si es el caso.

#### 3.4.1. Espectrofotómetro de Reflectancia

El espectrofotómetro de reflectancia difusa consiste en iluminar una muestra con luz blanca y medir la luz reflejada en diferentes intervalos de longitudes de onda, haciendo pasar la luz por un dispositivo monocromático que la fracciona en distintos intervalos de longitudes de onda. Usualmente son 31 intervalos que van desde 400 nm, 410 nm, 420 nm y así sucesivamente hasta 700 nm. Las medidas de reflectancia se muestran como una fracción entre 0 y 1 o como un porcentaje entre 0 y 100 y son independientes de la calidad y cantidad de luz utilizada.

Es importante conocer la óptica geométrica del instrumento. En algunos casos, se usa una esfera integradora que permite iluminar la muestra en todos los ángulos por igual, de forma difusa, y la luz reflejada en un ángulo perpendicular a la superficie de la muestra. En otros casos se ilumina la muestra desde un ángulo y se detecta la luz reflejada desde un ángulo diferente. Lo más usual es que se ilumine la muestra en un ángulo de  $45^\circ$  con respecto a la superficie y la luz reflejada con un ángulo de  $0^\circ$ , conocida como geometría  $45^\circ/0^\circ$  (D/0) y la contraria, conocida como geometría  $0^\circ/45^\circ$  (0/D), como se muestra en la figura 3-13.

**Figura 3-13.** Geometría usada en el Espectrofotómetro de Reflectancia. a) D/0 y b) 0/D [80].

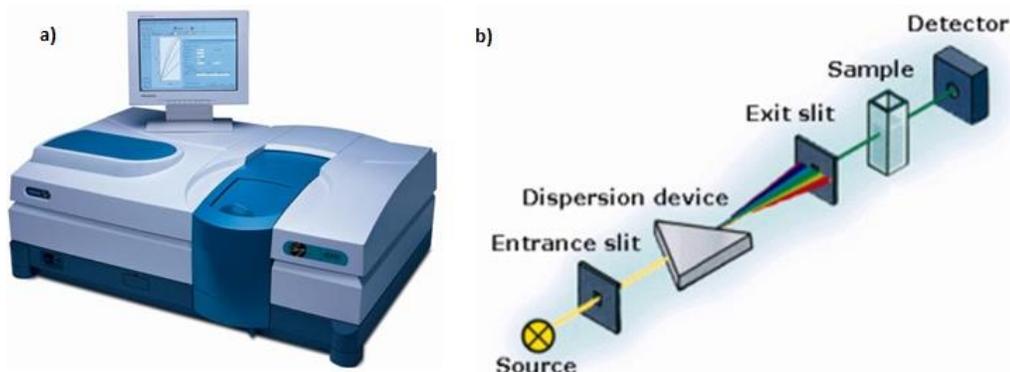


En este trabajo se usó un espectrofotómetro de referencia Cary 5000 del Ultravioleta-Vis-NIR de alto rendimiento en un rango de 175 a 3300 nm (figura 3-14a), equipado con una esfera integradora y un detector (PMT) de tubo fotomultiplicador PbS. Como se muestra en la figura 3-14b, el espectrofotómetro está compuesto por una fuente de luz, generalmente de tungsteno, que ilumina la muestra, un monocromador que aísla las radiaciones de las longitudes de onda no deseadas, obteniendo luz monocromática, y que a su vez ayuda a minimizar el ruido fotométrico y la luz extraña o que no pertenece a las mediciones [81,82], y por último un detector que percibe la señal de varias longitudes de onda a la vez, reduciendo el tiempo de medida.

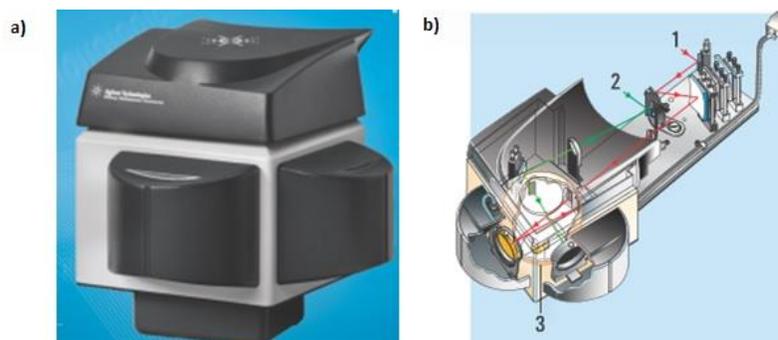
El accesorio adicional de reflexión difusa (Figura 3-15a), como se mencionó anteriormente, consiste en una esfera integradora hueca cuya superficie interna es un reflector difusivo no selectivo [84]. La esfera tiene varios modos de medición, se adapta a cada tipo de muestra y está diseñada para recoger la mayor cantidad de radiación reflejada o transmitida, y al no tener una dirección preferente, hace que el detector muestre una señal

integrada [84]. En la figura 3-15b, se muestran las partes del accesorio, donde 1 es el haz de la muestra, 2 es el haz de referencia y 3 es la esfera integrada.

**Figura 3-14.** Espectrofotómetro Cary 5000 a) equipo y b) esquema general [82,83].



**Figura 3-15.** Accesorio de reflectancia difusa a) vista externa y b) vista interna con sus partes [84].

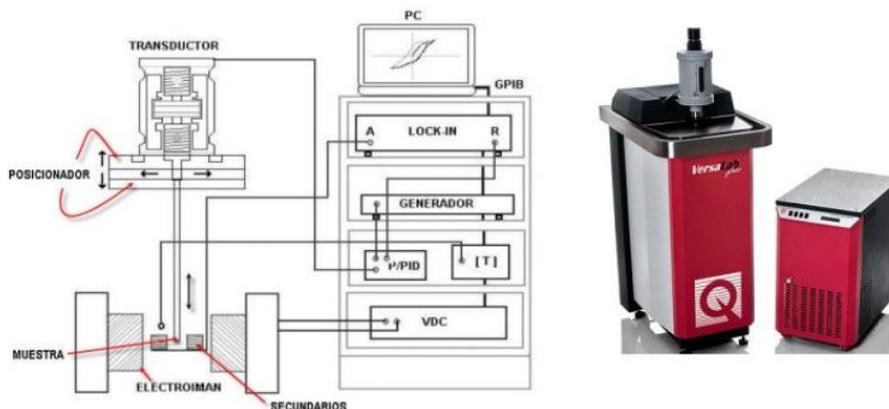


### 3.5. Magnetómetro de muestra vibrante

El magnetómetro de muestra vibrante realiza el estudio de los momentos magnéticos de un material en función del campo magnético o de la temperatura. La muestra se coloca en medio de los carretes secundarios (figura 3-16), donde, por medio de un electroimán se induce un campo magnético. Si la muestra es magnética, los dominios magnéticos en ella se alinearán con el campo (cuanto mayor sea el campo, mayor la magnetización), generando que su momento dipolar magnético produzca un campo alrededor de ella. Este campo inducirá una *fem* (de acuerdo con la ley de inducción magnética de Faraday) en las bobinas detectoras, la cual es proporcional a la magnetización de la muestra [85,86].

Para realizar las mediciones, se coloca la muestra entre los carretes secundarios, estos carretes tienen un electroimán que genera un campo magnético. La muestra vibra induciendo en los carretes una *fem* proporcional al momento magnético adquirido por el compuesto. Por último, un amplificador lock-in, que puede utilizarse con la función de un voltímetro, mide la tensión eléctrica alterna de la *fem* inducida a una frecuencia ajustable que discrimina las señales eléctricas de otras frecuencias.

**Figura 3-16.** Partes de un Magnetómetro de Muestra Vibrante [87].



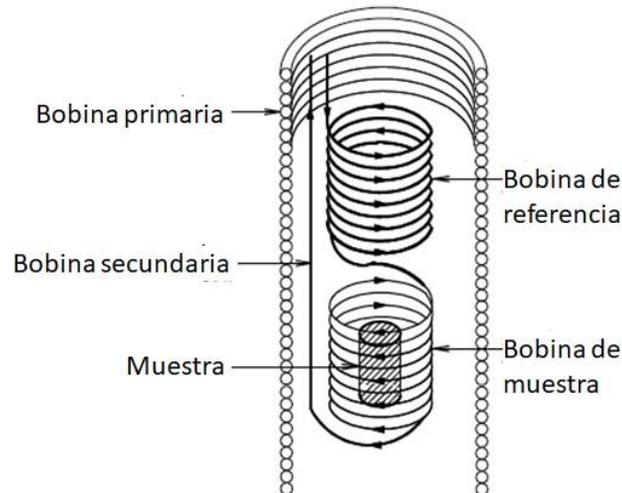
Las medidas se realizaron en un magnetómetro tipo SQUID (por sus siglas en inglés, semiconductor quantum interference device) o dispositivo semiconductor de interferencia cuántica de Quantum Design, que es el sistema más sensible para medir susceptibilidad magnética. Este dispositivo, por medio de anillos semiconductores enlazados por uniones Josephson, evalúa variaciones de campo desde  $10^{-5}$  T hasta 5 T en un rango de temperaturas que abarca desde 2 K a 400 K [54,88].

### 3.5.1. Mediciones de Susceptibilidad Magnética AC

El sistema para la medición de Susceptibilidad AC está basado en un ensamble de bobinas como se muestra en la figura 3-17, la cual incluye una bobina primaria, encargada de la excitación, en la cual se produce un campo magnético AC uniforme a partir de una fuente de corriente Agilent-AC. En su interior está la bobina secundaria, que consiste de dos arrollamientos en direcciones opuestas conectados en serie. La muestra se ubica en una de las bobinas secundarias mientras la otra se utiliza como referencia.

El campo magnético de la bobina primaria se refleja en la producción de un flujo magnético variable dado por la ley de inducción de Faraday. El flujo magnético en la bobina secundaria contiene la contribución de la muestra, compensada por la distribución opuesta de los dos arrollamientos de la misma. A partir de este flujo se puede obtener el voltaje inducido  $V = -d\phi_m/dt$  dado por  $V = V_m(\chi' \text{sen } \omega t - \chi'' \text{ cos } \omega t)$ , donde la contribución de la muestra es  $V_m = \alpha_m \mu_0 \omega H_0$ . Las partes real y compleja de la susceptibilidad se obtienen directamente mediante la utilización de un amplificador Lock-in Stanford SR830. La variación de esta respuesta magnética como función de la temperatura se obtiene introduciendo las bobinas en un criostato Janis ST-100 acoplado a un controlador de temperatura Lakeshore 331.

**Figura 3-17.** Partes del sistema de medición de susceptibilidad AC [89]





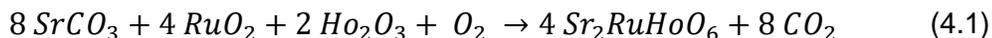
## 4. Caracterización y análisis de la perovskita doble $\text{Sr}_2\text{RuHoO}_6$

### 4.1. Preparación de la perovskita

La primera etapa en el desarrollo del trabajo consistió en realizar un estudio teórico previo a la síntesis del material  $\text{Sr}_2\text{HoRuO}_6$ , que consistió en predecir la estructura cristalina más estable por medio del software SpuDS [90], analizando así la viabilidad experimental para la producción de esta perovskita. Este programa fue desarrollado para predecir las estructuras cristalinas de las perovskitas, incluidas las distorsionadas por la inclinación de los octaedros. El programa de software SPuDS sólo requiere la composición y el estado de oxidación de cada ion como elementos de entrada y éste calcula la estructura óptima para diferentes sistemas de inclinación Glazer [91]. Este procedimiento tiene lugar distorsionando la estructura para minimizar el índice de inestabilidad global. La ubicación del catión del sitio A se elige para maximizar la simetría de su entorno de coordinación. SPuDS también se usa para examinar los prospectos para sintetizar nuevos compuestos en sistemas de inclinación con múltiples geometrías de coordinación de sitios A. Las estructuras predichas se pueden usar para estimar propiedades físicas (magnéticas, dieléctricas y de otro tipo) de composiciones hipotéticas y aquellos materiales para los cuales no se dispone de datos estructurales precisos. Así, el SPuDS se puede utilizar como una guía para esfuerzos de exploración sintéticos de modo que las estructuras pronosticadas pueden servir como punto de partida para los refinamientos de Rietveld en el curso de la caracterización estructural de nuevos materiales.

Por medio del programa se obtuvo el valor del factor de tolerancia teórico que, como se mencionó en la sección 2.1.4, nos permite predecir parámetros estructurales tales como posiciones atómicas y parámetros de red, la simetría de la estructura y la estabilidad estructural, conociendo también las posibles distorsiones octaédricas de la estructura.

Una vez efectuado este estudio estructural predictivo, se procede a realizar la sinterización de la perovskita a partir de los óxidos precursores carbonato de estroncio  $SrCO_3$ , dióxido de rutenio  $RuO_2$  y trióxido de holmio  $Ho_2O_3$ . El cálculo composicional se efectúa mediante proporciones estequiométricas, de acuerdo con la ecuación 4.1.



A partir de la masa atómica de cada uno de los óxidos precursores, se obtuvieron los valores de masa necesarios de cada uno de ellos para la obtención de 1.2 g de  $Sr_2HoRuO_6$ . Los cálculos finales se muestran en la tabla 4-1.

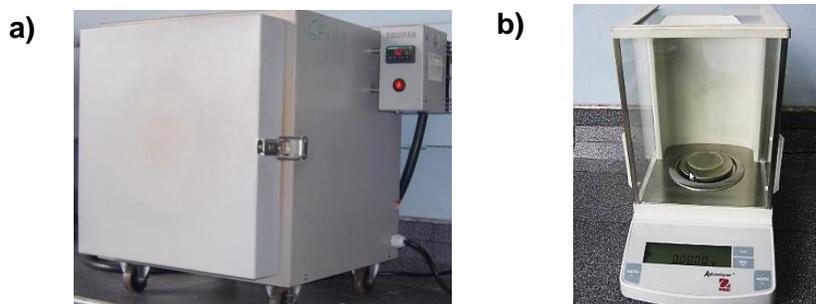
**Tabla 4-1.** Cantidades de masa y pureza de los precursores utilizados.

Óxido Precursor	Fórmula	Masa (g)	Marca	Pureza (%)
Carbonato de Estroncio	$SrCO_3$	$0.6588 \pm 10^{-4}$	Aldrich	99.9
Óxido de Rutenio	$RuO_2$	$0.2969 \pm 10^{-4}$	Aldrich	99.9
Óxido de Holmio	$Ho_2O_3$	$0.4216 \pm 10^{-4}$	Aldrich	99.9

En la tabla 4-1 se puede observar que la masa total en gramos de la muestra  $Sr_2RuHoO_6$  es de 1.377 g y no de 1.200 g como se mencionó anteriormente. Esto se debe a que la masa restante de 0.177 g, corresponde al dióxido de carbono, que no está incluido en la muestra final y que se evaporará durante el proceso de Reacción de Estado Sólido.

A partir de los datos obtenidos, se procede a preparar el compuesto. Los óxidos se calientan previamente a una temperatura de 200 °C durante 1 hora en un horno marca EQUIFAR 61, modelo HMD03, para evaporar la humedad (Figura 4-1a). Inmediatamente después, se realiza el pesaje de las cantidades mostradas en la tabla 4-1, para lo cual se utiliza una balanza de alta precisión Ohaus-Adventurer Modelo AR0640 (figura 4-1b), con precisión de  $10^{-4}$  g. Obtenidas las cantidades de cada uno de los materiales precursores, éstos se mezclan en un mortero de ágata (figura 4-2a) y se maceran durante 3 horas hasta obtener un polvo homogéneo de color y textura definida, así como un tamaño de partículas lo más uniforme posible.

**Figura 4-1.** Instrumentos utilizados en la etapa de secado y pesado en el método de reacción de estado sólido. a) Horno y b) Balanza digital.



Posterior al macerado, tiene lugar el proceso de compactación de la muestra, donde la mezcla en polvo se introduce en la matriz de acero templado mostrada en la figura 4-2b, utilizando una prensa hidráulica (figura 4-2c), bajo una presión de  $2,3 \times 10^{10}$  Pa, durante 10 min, y por último se retira de la matriz de modo que la muestra adopta la forma de una pastilla.

**Figura 4-2.** Materiales e instrumentos utilizados en la etapa de maceración y compactación. a) Mortero de ágata, b) Matriz y c) Prensa Hidráulica.



Obtenida la pastilla, se realiza un primer tratamiento térmico conocido como calcinación, que suministra la energía térmica necesaria para favorecer la reacción sólida entre los óxidos precursores. Este tratamiento se realizó a una temperatura de  $950\text{ }^{\circ}\text{C}$  en un tiempo de 18 h. Después del proceso de calcinación se procede a triturar la muestra, en un proceso de molienda de 30 min de duración, prensándola a la misma presión antes mencionada, compactándola nuevamente en forma de pastilla. Posteriormente, la muestra es sometida a un proceso de sinterización, que tuvo lugar a una temperatura de  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$

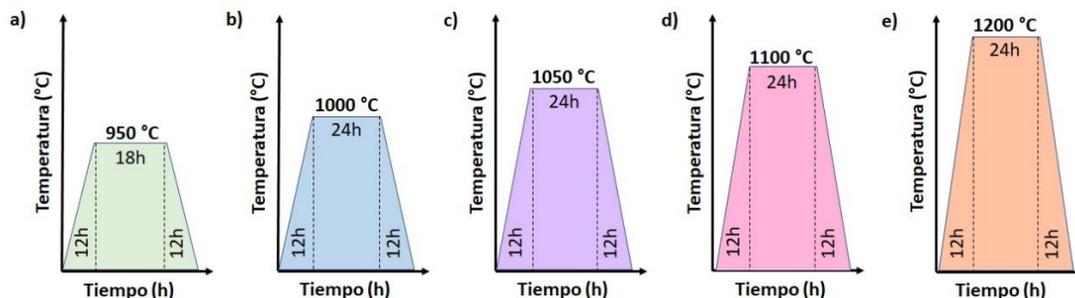
durante un tiempo de 24 h, con el objeto de lograr la difusión entre los diversos granos del material policristalino obtenido. Este proceso térmico se realiza a una temperatura mayor que el proceso de calcinación, permitiendo que se llegue a un estado de máxima compactación y se reduzca la porosidad, de modo que debido a las altas temperaturas se produzca la coalescencia entre las partículas, éstas se unen entre sí para formar una sola. Cabe aclarar que la temperatura no debe llegar a la temperatura de fusión de los materiales, ya que esto haría que las muestras se combinaran con el crisol y se perdiera el material. La sinterización también permite la eliminación de fases secundarias en el material, por lo que en algunos casos es necesario realizar varios procesos térmicos a diferentes rampas de temperatura y tiempos para llegar a obtener una fase pura. En este caso se efectuaron resinterizaciones a 1050 °C, 1100 °C y 1200 °C durante tiempos de 24 h cada una.

## 4.2. Caracterización estructural

### 4.2.1. Evolución estructural

Para la sinterización de la perovskita se realizaron los tratamientos térmicos mostrados en la figura 4-3. Partiendo de la temperatura ambiente se efectuaron calentamientos en rampas escalonadas, llevando a cabo los procesos de calcinación, sinterización, segunda sinterización, tercera sinterización y cuarta sinterización

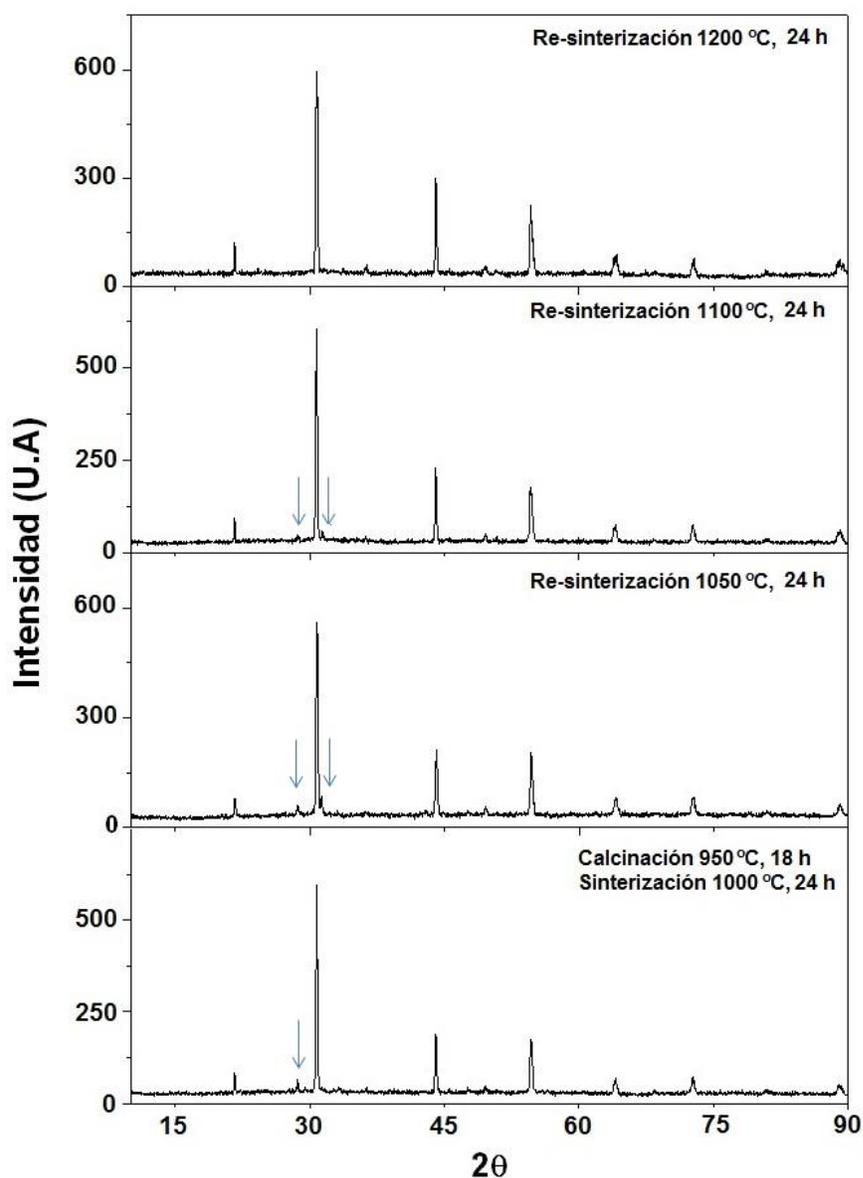
**Figura 4-3.** Procesos de a) calcinación, (b-e) sinterización, utilizados para obtener la fase pura de la perovskita  $\text{Sr}_2\text{RuHoO}_6$ .



Como se observa en la figura 4-3, se realizaron 5 tratamientos térmicos, todos iniciando y terminando a temperatura ambiente, aproximadamente 20°C, con tiempos de subida y/o bajada iguales a 12 h para todos los casos. El primero corresponde al proceso de calcinación, que subió de forma constante hasta alcanzar una temperatura de 950 °C en

12 h, donde se mantuvo durante 18 h para luego bajar hasta temperatura ambiente (figura a)). El segundo tratamiento térmico corresponde al primer proceso de sinterización, donde la temperatura subió de forma constante hasta alcanzar una temperatura de 1000 °C en 12 h y se mantuvo durante 24 h para luego bajar hasta temperatura ambiente (figura b)). Conforme se mencionó anteriormente, otros tres procesos de sinterización, con rampas parecidas pero con valores de temperatura máximos de 1050 °C, 1100 °C y 1200 °C fueron llevados a cabo, conforme se muestra en las figuras c), d) y e). En todos los casos el enfriamiento se da por inercia térmica al apagar el horno.

**Figura 4-4.** Evolución estructural de la perovskita doble Sr<sub>2</sub>RuHoO<sub>6</sub>



Posteriormente a cada tratamiento térmico realizado, la muestra fue llevada al difractómetro para su respectivo análisis estructural. Los difractogramas respectivos son mostrados en la figura 4-4, donde se observan intensidad de picos en función del ángulo  $2\theta$ , visualizando de esta forma la evolución estructural del compuesto hasta la obtención de una fase mayoritaria. En la figura se puede ver claramente que la evolución de la fase cristalográfica pura de la perovskita compleja  $\text{Sr}_2\text{RuHoO}_6$  se alcanza progresivamente a medida que aumenta la temperatura de recocido.

Durante este proceso se observó que las fases de impurezas mixtas corresponden al óxido  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ , disminuyendo y desapareciendo gradualmente a altas temperaturas de recocido. Estos resultados sugieren que el aumento de la temperatura de recocido o de forma equivalente el tiempo de calentamiento genera la cristalización de las muestras en la fase pura de tipo perovskita. Consecuentemente, la formación de la fase pura se obtuvo solamente cuando la muestra se sometió a una temperatura de 1200 °C.

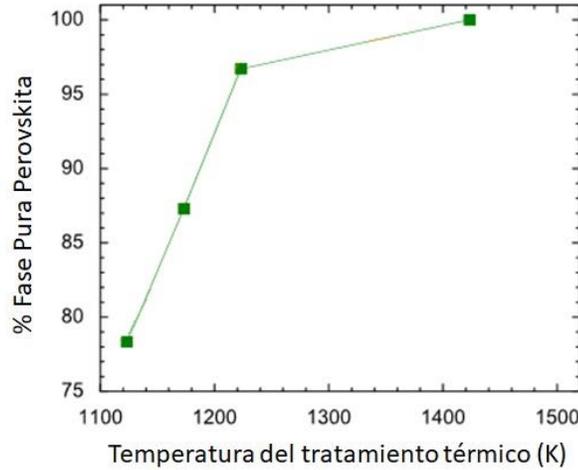
A partir de los datos obtenidos con los difractogramas de la figura 4-4 se puede obtener el porcentaje de fase pura de la perovskita compleja  $\text{Sr}_2\text{RuHoO}_6$  como función de las temperaturas de annealing a través de la ecuación 4.2 [92]

(4.2)

$$\% \text{ Fase Pura Perovskita} = \left( \frac{I_{\text{Perov}}}{\sum I_i} \right) \times 100 ,$$

donde  $I_{\text{Perov}}$  y  $I_i$  corresponden a las intensidades integradas de los picos de la perovskita y la fase aparente, respectivamente. La figura 4-5 ejemplifica estos resultados, mostrando cómo a medida que aumenta la temperatura del tratamiento térmico aumenta también el porcentaje de fase pura y, conforme se mencionó anteriormente, se alcanza la fase pura a una temperatura de 1200 °C.

**Figura 4-5.** Porcentaje de fase pura de la perovskita Sr<sub>2</sub>RuHoO<sub>6</sub> como función de la temperatura del tratamiento térmico.



#### 4.2.2. Refinamiento Rietveld

El refinamiento Rietveld [93] es una técnica desarrollada en 1969 para la caracterización de materiales. Este método minimiza la diferencia entre un difractograma experimental y uno teórico o calculado, usando una aproximación por mínimos cuadrados que permite obtener información relacionada con el análisis cuantitativo de las fases estructurales presentes en la muestra, ajustando (en un proceso iterativo) los parámetros escogidos hasta alcanzar una condición de divergencia. La función minimizada en el refinamiento se conoce como residuo,  $S_y$ , definida como [94]:

$$S_y = \sum_i w_i (y_{i(obs)} - y_{i(cal)})^2 \quad (4.3)$$

$$\text{donde } w_i = \frac{1}{y_i} \quad (4.4)$$

$y_{i(obs)}$  y  $y_{i(cal)}$  son las intensidades observada y calculada respectivamente (número de cuentas experimentales y calculadas para cada ángulo  $2\theta_i$ ) en el paso  $i$ -ésimo y  $w_i$  es el peso de las intensidades (peso estadístico para cada reflexión).

#### 4.2.2.1. Cálculo de la intensidad de los picos de difracción

El patrón de difracción en un intervalo angular  $2\theta$  se muestra punto a punto. El cálculo de la intensidad teórica para un punto  $i$ -ésimo, se obtiene mediante la suma de las contribuciones de las reflexiones  $K$  en ese punto del difractograma y la suma del fondo (background). En otras palabras, la intensidad de un pico de difracción es el número de cuentas calculadas para cada ángulo  $2\theta_i$  más el ruido de fondo y se calcula a partir de la expresión [94-96]:

$$y_{i,c} = \sum_j y_{i,j} = \sum_j S_j \sum_k L_{k,j} F_{k,j}^2 \varphi_{k,j}(2\theta_i - 2\theta_{k,j}) P_{k,j} A + y_{b,i}, \quad (4.5)$$

donde:

- $y_{i,c}$  es la intensidad calculada en el punto  $i$  del patrón de difracción
- $y_{i,j}$  es la intensidad en el punto  $i$  del patrón de difracción debido a la fase  $j$
- $S_j$  es el factor de escala correspondiente a la fase  $j$
- $K_j$  representa los índices de Miller que producen la difracción para la reflexión de Bragg de la fase  $j$
- $L_{k,j}$  representa los factores de Lorentz, polarización y factor de multiplicidad
- $F_{k,j}^2$  es el factor de estructura de la fase  $j$
- $\varphi_{k,j}(2\theta_i - 2\theta_{k,j})$  es la función que describe el perfil del pico de difracción centrado en el ángulo de Bragg  $2\theta_k$  de la fase  $j$
- $P_{k,j}$  es la función que describe la orientación preferencial cuando los cristales de la fase  $j$  no se encuentran en forma aleatoria
- $A$  es el factor de absorción el cual depende del espesor de la muestra y de la geometría del equipo de difracción
- $y_{b,i}$  es la intensidad del fondo en el punto  $2\theta_i$  del patrón de difracción

#### 4.2.2.2. Cálculo del factor de estructura

El factor indica la capacidad de difracción de la celda unitaria y está compuesto por el factor atómico de dispersión de los átomos de la fase  $j$  y la posición de los átomos de la celda unitaria. Dado por [96].

$$F_K = \sum_j N_j F_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \exp[-M_j], \quad (4.6)$$

donde:

- $F_K$  es el factor de estructura
- $N_j$  es el sitio de ocupación de los átomos de la fase  $j$  que se encuentran en la unidad asimétrica
- $F_j$  es el factor atómico de dispersión del átomo  $j$
- $h, k, l$  son los índices de Miller que producen la difracción
- $x_j, y_j, z_j$  son las coordenadas relativas de las posiciones de los átomos en la celda unitaria
- $M_j$  está dado por  $M_j = 8\pi^2 \bar{u}_s^2 \text{sen}^2\theta / \lambda^2 = B_j \text{sen}^2\theta / \lambda^2$
- $\bar{u}_s^2$  es el desplazamiento cuadrático medio del átomo  $j$  provocado por vibraciones térmicas
- $B_j = 8\pi^2 \bar{u}_s^2$  es el coeficiente de temperatura isotrópico y está relacionado con la vibración de los átomos originado por el efecto de la temperatura

#### 4.2.2.3. Funciones para modelar el perfil de un pico de difracción

Las funciones que modelan el pico de difracción son las siguientes [96]

a) Gaussiana ( $G$ )

$$G = \frac{\sqrt{4\ln 2}}{H_k \sqrt{\pi}} \exp[-4\ln 2 (2\theta_i - 2\theta_i)^2 / H_k^2], \quad (4.7)$$

donde:

- $H_K$  es el ancho a la altura media del pico de difracción para la  $k$ -ésima reflexión
- $(2\theta_i - 2\theta_i)$  es el ángulo de Bragg para la  $k$ -ésima reflexión

b) Lorentziana ( $L$ )

$$L = \frac{\sqrt{4}}{\pi H_k} \frac{1}{\left[1 + 4 \frac{(2\theta_i - 2\theta_i)^2}{H_k^2}\right]}, \quad (4.8)$$

donde:

- $H_K$  es el ancho a la altura media del pico de difracción para la  $k$ -ésima reflexión
- $(2\theta_i - 2\theta_i)$  es el ángulo de Bragg para la  $k$ -ésima reflexión

c) Pseudo-Voigy ( $pV$ )

$$pV = \eta L + (1 - \eta)G \quad (4.9)$$

Este modelo es una combinación lineal de las dos funciones anteriores. Si  $\eta = 0$  la forma del pico de difracción es Gaussiana, si  $\eta = 1$  la forma del pico de difracción es Lorentziana y si  $\eta$  esta entre 0 y 1 la forma es una combinación de las dos [92]. Las ecuaciones que describen este modelo son:

$$\eta = N_A + N_B \cdot 2\theta \text{ donde } N_A \text{ y } N_B \text{ son variables refinables} \quad (4.10)$$

$$H^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + \frac{I_G}{\cos^2 \theta} \quad (4.11)$$

$$\frac{H_G}{H} = (1 - 0.74417\eta - 0.24781\eta^2 - 0.00810\eta^3)^{1/2} \quad (4.12)$$

$$\frac{H_L}{H} = 0.72928\eta + 0.19289\eta^2 + 0.07783\eta^3 \quad (4.13)$$

donde:

- $H$  es el ensanchamiento total del pico de difracción
- $\eta$  es el parámetro de mezcla de la forma del pico de difracción y se obtiene al refinar  $N_A$  y  $N_B$
- $H_G$  es el ensanchamiento parcial del pico de difracción de la componente Gaussiana
- $H_L$  es el ensanchamiento parcial del pico de difracción de la componente Lorentziana

Por medio del refinamiento de  $U$ ,  $V$  y  $W$  (refinamiento instrumental) e  $I_G$  (ensanchamiento por tamaño de cristal), se obtiene el ensanchamiento total  $H$ .

#### 4.2.2.4. Fondo del patrón de difracción

La intensidad del fondo en un patrón de difracción puede tener su origen debido a la presencia de fase amorfa del material, fluorescencia o señal de soporte. El ajuste del fondo puede resultar fácil si los picos de difracción están bien definidos y se observa la línea base, en caso contrario donde los picos no están bien resueltos y se confunden con la

línea base puede resultar más difícil estimar el fondo, el cual se determina a través de la ecuación [96]

$$y_{bi} = \sum_{m=0}^n B_m [(2\theta_i/BKPOS) - 1]^m \quad , \quad (4.14)$$

donde:

- $y_{bi}$  es la intensidad del fondo en el punto  $i$
- $B_m$  son las variables por refinar
- $2\theta_i$  es un punto del patrón de difracción
- $BKPOS$  es el origen del polinomio

#### 4.2.2.5. Criterios de ajuste para el Refinamiento

Los criterios de ajuste ayudan a juzgar si el proceso de refinamiento es satisfactorio. Los más utilizados son [96]:

- a) El residuo del patrón pesado ( $R_{wp}$ ). Muestra el progreso del refinamiento por medio de la minimización de la función residuo durante el refinamiento. Se calcula de la siguiente forma

$$R_{wp} = \left[ \frac{\sum w_i (y_{i(obs)} - y_{i(cal)})^2}{\sum w_i (y_{i(obs)})^2} \right]^{1/2} \quad , \quad (4.15)$$

donde:

- $y_{i(obs)}$  es la intensidad observada en el paso  $i$
- $y_{i(cal)}$  es la intensidad calculada en el punto  $i$
- $w_i$  es el peso asignado

- b) El valor esperado ( $R_{exp}$ ). Refleja la calidad de los datos obtenidos en la medición del patrón de difracción (conteos estadísticos). El valor esperado está dado por:

$$R_{exp} = \left[ \frac{(N - P)}{\sum w_i (y_{i(obs)})^2} \right]^{1/2} \quad , \quad (4.16)$$

donde:

- $N$  es el número de datos observados
- $P$  es el número de parámetros a refinar
- $w_i$  es el peso asignado
- $y_{i(obs)}$  es la intensidad observada en el paso  $i$

c) El ajuste de bondad ( $\chi^2$ ). Este ajuste nos ayuda a identificar que tan bueno fue el refinamiento, por lo que su valor debe estar entre 1 y 2.3 y está definido por:

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} , \quad (4.17)$$

donde:

- $R_{wp}$  es el residuo del patrón pesado
- $R_{exp}$  es el residuo del valor esperado

d) Residuo del factor de Bragg ( $R_B$ ). Indica la calidad del modelo en cuanto a los datos cristalográficos. La fórmula para calcularlo es:

$$R_B = \frac{\sum |y_{k(obs)} - y_{k(calc)}|}{\sum y_{k(obs)}} , \quad (4.18)$$

donde:

- $y_{k(obs)}$  es la intensidad observada de la  $k$ -ésima reflexión
- $y_{k(calc)}$  es la intensidad calculada de la  $k$ -ésima reflexión

El método de Rietveld permite obtener parámetros estructurales del patrón de difracción, tales como identificación de la simetría y grupo espacial, determinación de los parámetros de red y de las posiciones atómicas aproximadas, entre otros. En este trabajo se utilizará el programa General Structure Analysis System (GSAS) [97], junto con la interfaz gráfica EXPGUI [98].

### 4.2.3. Análisis estructural

Revisando los resultados previos con el software SPuDS y los obtenidos con la cuarta sinterización en la figura 4-4, se encuentra la información cristalográfica teórica del compuesto Sr<sub>2</sub>RuHoO<sub>6</sub> y las posiciones atómicas (tabla 4-2 y tabla 4-4) y el factor de tolerancia (tabla 4-3).

**Tabla 4-2.** Parámetros cristalográficos obtenidos con el software SPuDS.

Parámetros de red (Å)	Grupo Espacial
a = 5.7364 ± 0.0001	P2 <sub>1</sub> /n (#14)
b = 5.9195 ± 0.0001	
c = 8.2349 ± 0.0001	
β = 89.9666° ± 0.0001°	

**Tabla 4-3.** Resultados obtenidos con el software SPuDS.

Compuesto	Sr <sub>2</sub> RuHoO <sub>6</sub>
Tipo	A <sub>2</sub> MM'X <sub>6</sub>
Factor de tolerancia	0.9256
Volumen celda unidad	279.627 Å <sup>3</sup>
Índice de inestabilidad global	0.009434
Temperatura	298 K

**Tabla 4-4.** Posiciones atómicas para Sr<sub>2</sub>RuHoO<sub>6</sub>.

Átomo	Sitio	x (± 0.0001)	y (± 0.0001)	z ± (0.0001)
Sr	4e	0.5170	0.5500	0.2520
Ru	2c	0.0000	0.5000	0.0000
Ho	2d	0.5000	0.0000	0.0000
O	4e	0.1848	0.2270	-0.0449
O	4e	0.2746	0.6888	-0.0449
O	4e	0.4102	-0.0165	0.2697

Con los resultados obtenidos en la tabla 4-2 se muestra que el factor de tolerancia  $\tau$  es menor que 1, por lo cual puede afirmarse que la simetría en el sistema es baja. Esto se debe a la diferencia de valores entre los radios iónicos de los cationes, siendo el radio iónico de B menor que el radio iónico del catión B' y a su vez menor que el radio iónico del catión A. Estas diferencias entre los radios iónicos propician inclinaciones y rotaciones en los octaedros RuO<sub>6</sub> y HoO<sub>6</sub>, conforme se mencionó en la sección 2.1.2.

Por medio del parámetro de ajuste dado en la ecuación 2.5, se calculó  $\Phi$  para este compuesto, utilizando los radios iónicos efectivos, ya que éstos toman en cuenta el número

de coordinación y los estados de oxidación [99]. Los radios iónicos considerados fueron 1.44Å para el Sr (catión A), 0.57Å para el Ru (catión B) y 0.90Å para el Ho (catión B'). El valor obtenido para nuestro compuesto es de  $\Phi = 0.9447$ , que difiere en un 2% del  $\tau=0.9256$  encontrado por el software SpuDS debido al ajuste hecho, pero nuevamente correspondiente a una simetría baja.

Los datos experimentales se sometieron a un proceso de refinamiento Rietveld por medio del código GSAS. Los parámetros cristalográficos obtenidos a partir del refinamiento se muestran en las tablas 4-5 y 4-6.

**Tabla 4-5.** Parámetros cristalográficos obtenidos con el refinamiento.

Parámetros de red	Ángulos (°)	Grupo Espacial	Volumen celda unidad	Factor de tolerancia
a = 5.7719 Å	$\alpha = 90$	P2 <sub>1</sub> /n (#14)	V = 277.04 Å <sup>3</sup>	0.9170
b = 5.8754 Å	$\beta = 90.034$			
c = 8.1651 Å	$\gamma = 90$			

**Tabla 4-6.** Posiciones atómicas obtenidas a través del refinamiento para Sr<sub>2</sub>RuHoO<sub>6</sub>.

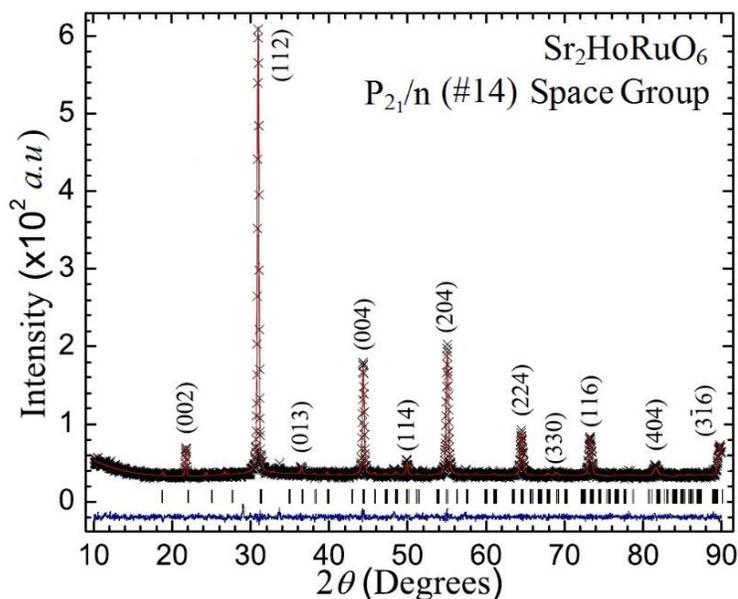
Átomo	Posición Wyckoff	x ( $\pm 0.0001$ )	y ( $\pm 0.0001$ )	z ( $\pm 0.0001$ )
Sr	4e	0.5195	0.5562	0.2525
Ru	2c	0.5000	0.0000	0.0000
Ho	2d	0.0000	0.5000	0.0000
O	4e	0.1791	0.2268	0.9520
O	4e	0.2750	0.6640	0.9520
O	4e	0.4041	0.9811	0.2722

En la notación de Wyckoff, c, d y e son las letras que determinan todos los puntos para los cuales los grupos de simetría de cada posición en la celda son subgrupos conjugados de P2<sub>1</sub>/n. Los resultados obtenidos muestran que el material cristaliza en una perovskita de estructura monoclinica que pertenece al grupo espacial P2<sub>1</sub>/n (# 14). La notación de este grupo espacial sugiere que la estructura es P = primitiva; 2<sub>1</sub> = 180 rotación de orden 2 (alrededor del eje) + traslación de la mitad del parámetro de red en la dirección [010]; y /n = plano de reflexión de deslizamiento perpendicular a la dirección [010].

En los resultados resumidos en las tablas 4-2 y 4-5, se observa un cambio pequeño en el factor de tolerancia  $\tau$  con respecto al predicho mediante SPuDS, que nuevamente es menor que 1, lo que está en concordancia con lo mencionado anteriormente, debido a la

diferencia entre los valores de los radios iónicos de los cationes B, B' y A. Comparando los parámetros y posiciones atómicas calculados a través del SPuDS y del refinamiento (Tablas 4-2, 4-3, 4-4, 4-5 y 4-6), se observa un cambio pequeño en los parámetros de red y las posiciones atómicas. Esto tiene lugar porque las predicciones del SPuDS se fundamentan en el empaquetamiento de los iones, considerando sus radios iónicos e interacciones de corto alcance, mientras que en el compuesto real, la estructura final es obtenida mediante la distribución de los iones en el estado de menor energía y mayor simetría posible, sin desconsiderar los elementos del SPuDS. Cabe resaltar que esta diferencia entre los parámetros cristalográficos teóricos y experimentales se ve reflejada en una variación del volumen de la celda unidad, que como podemos observar en la tabla 4-5, disminuye con respecto al valor teórico. El patrón de difracción característico para el material Sr<sub>2</sub>RuHoO<sub>6</sub> con refinamiento y sus correspondientes índices de Miller se muestran en la Figura 4-6.

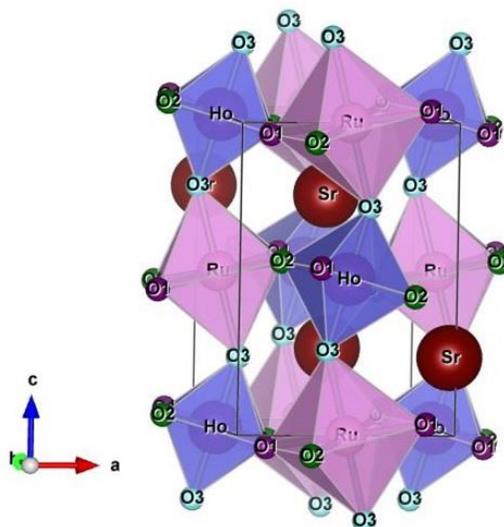
**Figura 4-6.** Difractograma refinado para la Sr<sub>2</sub>RuHoO<sub>6</sub>. Los datos de difracción experimentales están representados por símbolos negros, las líneas continuas son el patrón simulado y la línea de base es la diferencia entre los datos experimentales y los calculados



En la figura 4-6 se observa que los difractogramas coinciden y que los picos correspondientes a la fase pura de la perovskita están en el difractograma teórico, con lo que se puede concluir que los parámetros encontrados con el refinamiento corresponden

a los desarrollados experimentalmente. Con los resultados obtenidos con el refinamiento se grafica la estructura del compuesto  $\text{Sr}_2\text{RuHoO}_6$  por medio del programa VESTA. Estas imágenes se muestran en las figuras 4-7, 4-8 y 4-9.

**Figura 4-7.** Estructura cristalina construida en el programa Vesta a partir de los datos obtenidos con el refinamiento.

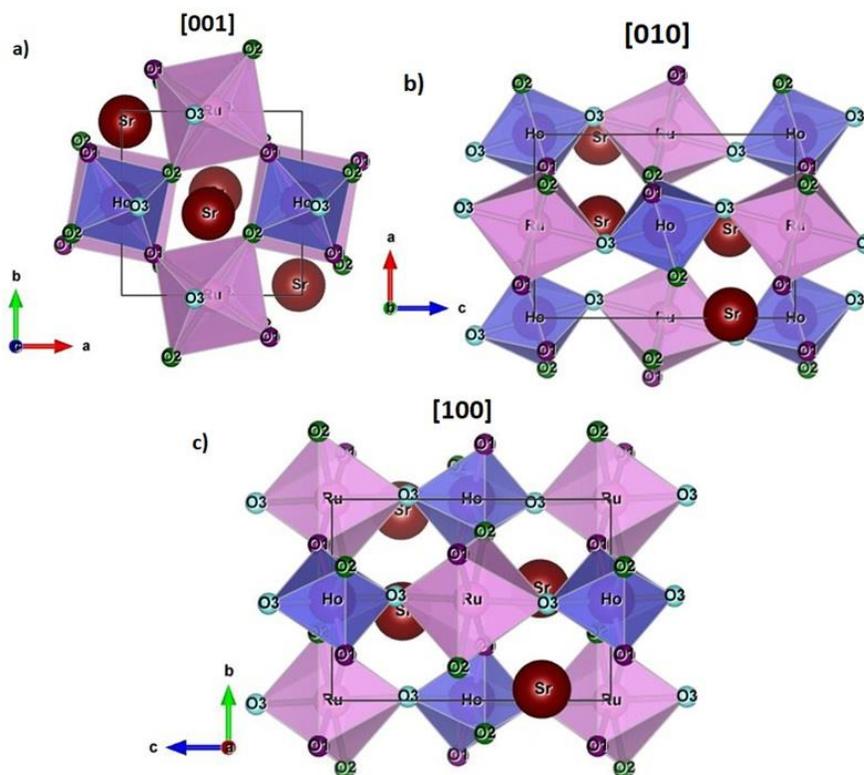


En la figura 4-7 se pueden ver octaedros en cuyo centro se encuentran los cationes B y B', correspondiente a átomos de Ru y Ho alternados respectivamente. Los octaedros presentan una pequeña inclinación debido a las fuerzas entre los enlaces, en este caso de tensión entre el catión y el anión (A - O) y de compresión entre los cationes y aniones (B - O) y (B' - O), lo que produce una baja simetría [100]. Lo anterior concuerda con la baja simetría debido a que el factor de tolerancia es menor que 1, dado que el catión A tiene mayor radio atómico que los cationes B y B' para nuestro caso.

Un resultado notable tiene que ver con la aparición de reflexiones indexadas como (004), (204) y (404) que identifican la inclinación octaédrica en fase (ood) a lo largo de la dirección del parámetro b; (330) que corresponde a desplazamientos atómicos (ddo); y (013) que indican que los cationes  $\text{Ho}^{3+}$  y  $\text{Ru}^{5+}$  están organizados alternativamente a lo largo de los tres ejes cristalográficos formando una superestructura (ooo), es decir, exhiben un ordenamiento catiónico, localizado en el centro de los octaedros, los cationes  $\text{Sr}^{2+}$  se encuentran entre los octaedros, como se muestra en la figura 4-8. En esta figura, además del ordenamiento catiónico observado para los tres ejes de simetría, pueden verse

claramente las diferencias de volumen de los octaedros  $\text{HoO}_6$  y  $\text{RuO}_6$ , así como las inclinaciones y rotaciones octaédricas.

**Figura 4-8.** Vista desde diferentes planos de la perovskita  $\text{Sr}_2\text{RuHoO}_6$ . a) vista plano [001], b) vista plano [010] y c) vista plano [100].

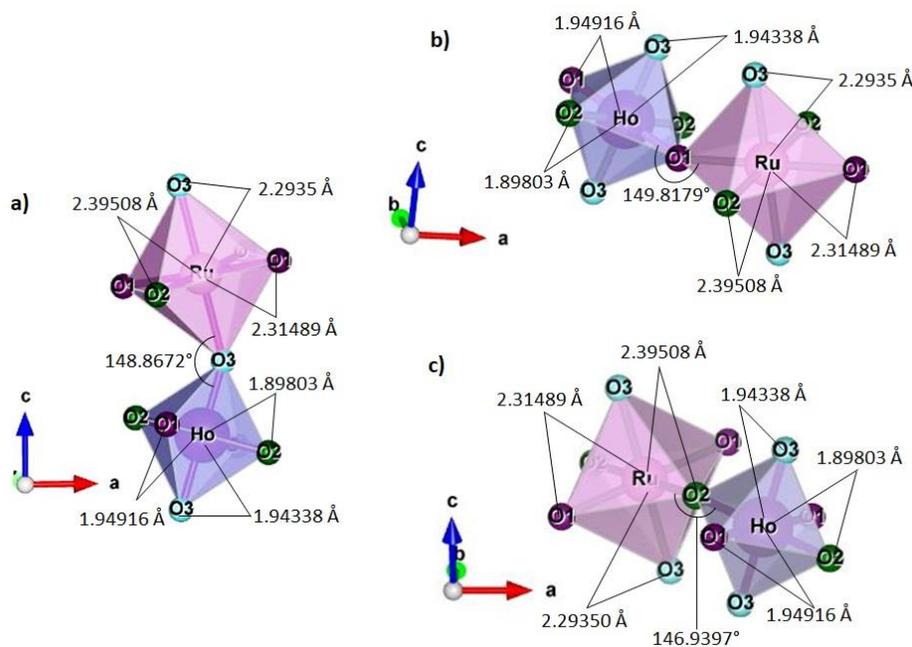


Los resultados obtenidos sugieren la existencia simultánea de inclinación en fase y fuera de fase en los octaedros dentro de la celda cristalina, de acuerdo con la notación de Glazer [49]. Para describir correctamente la estructura cristalográfica se usa el concepto de posiciones de Wyckoff [101], de modo que los cationes  $\text{Ho}^{3+}$  y  $\text{Ru}^{5+}$  se ubican en las posiciones de Wyckoff 2c y 2d, constituyendo dos arreglos octaédricos alternativos  $\text{HoO}_6$  y  $\text{RuO}_6$  en dos subcategorías fcc entrelazadas, mientras que los aniones O(1), O(2), O(3) se localizan en las esquinas del octaedro, y el  $\text{Sr}^{2+}$  se ubica en el sitio A de la perovskita doble  $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$ , ocupando las cavidades construidas por las esquina que comparten los octaedros  $\text{HoO}_6$  y  $\text{RuO}_6$ , todos con la posición 4e de Wyckoff, conforme se ha sintetizado anteriormente en la tabla 4-4.

Como se observa en la figura 4-9, el radio iónico del  $\text{Ru}^{5+}$  es más pequeño que el de  $\text{Ho}^{3+}$  y así los octaedros  $\text{HoO}_6$  y  $\text{RuO}_6$  se ven obligados a inclinarse para aumentar las longitudes

interatómicas de los enlaces Ho-O y reducir el Sr-O más cercano a expensas de las longitudes Ru-O. El ángulo medio Ho-O-Ru  $\varphi$  es 147,820°, 142,508° y los ángulos de inclinación medios de los octaedros HoO<sub>6</sub> y RuO<sub>6</sub> calculados a través de la relación  $\Theta=(180-\varphi)/2$  son  $\Theta=16,090^\circ$ ,  $18,746^\circ$ .

**Figura 4-9.** Ángulos y distancias debidos a la inclinación de los octaedros. a) ángulo formado por Ho-O<sub>3</sub>-Ru, b) ángulo formado por Ho-O<sub>1</sub>-Ru y c) ángulo formado por Ho-O<sub>2</sub>-Ru



Estos resultados están de acuerdo con el sistema de inclinación (a<sup>-</sup>b<sup>+</sup>a<sup>-</sup>) fijado por la notación Glazer. Además, en la estructura cristalina del Sr<sub>2</sub>RuHoO<sub>6</sub>, las longitudes de enlace axial interatómicas son ligeramente más largas que las ecuatoriales, lo que implica la inclinación de los octaedros HoO<sub>6</sub> y RuO<sub>6</sub>. Los valores de longitudes de enlaces interatómicas Ru-O=1.97 Å y Ho-O=2.28 Å permiten establecer que los cationes Ru están en estado pentavalente [102], luego el compuesto Sr<sub>2</sub>RuHoO<sub>6</sub> tiene estados de oxidación altos, en razón de lo cual las longitudes de enlace interatómicas promedio son pequeñas [103].

A partir del difractograma obtenido presentado en la figura 4-6, fue posible calcular el tamaño de cristalito, utilizando la ecuación de Scherrer

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{FWHMCos\theta} \quad , \quad (4.19)$$

donde,  $D_{hkl}$  representa el tamaño del cristalito y depende solo de la dirección hkl; K es un factor de forma adimensional (valor típico 0,9);  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$  es la longitud de onda XRD, FWHM es la línea de anchura de la mitad de la intensidad máxima y  $\theta$  es el ángulo de Bragg. El tamaño medio de cristalito obtenido fue  $D = 64.2 \text{ nm} \pm 6 \text{ nm}$ . Estos cristalitos son los que conforman cada uno de los granos del material policristalino, de modo que un grano puede contener un determinado número de los mismos, todos con direcciones independientes de sus ejes de simetría.

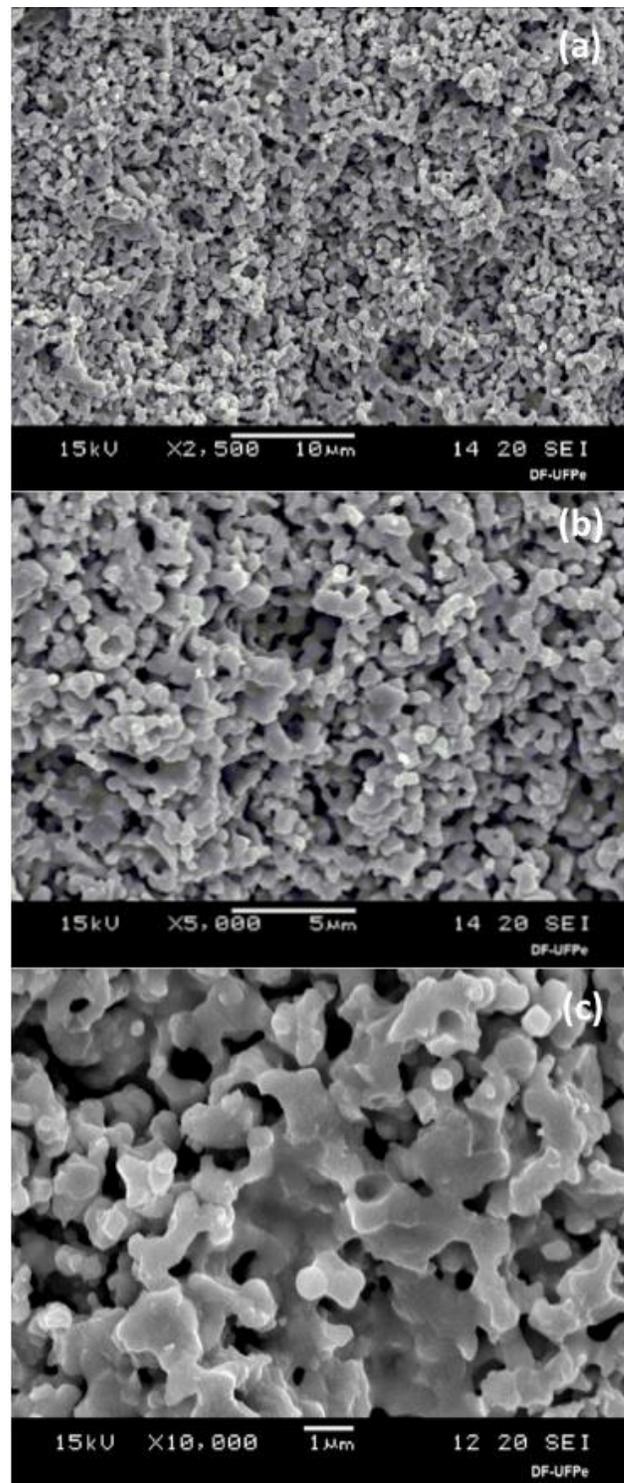
### 4.3. Caracterización de morfología superficial y semicuantitativa de la composición

Adicional al análisis realizado mediante difracción de rayos X, se realizó un análisis morfológico de la superficie de la muestra a través de imágenes de microscopía electrónica de barrido, el cual permitió estudiar la distribución y el carácter granular superficial, la formación de *clusters* y aglomerados, así como el tamaño de los granos observados en las micrografías.

En la figura 4-10 se muestran las micrografías tomadas a la muestra con magnificaciones de 2500X (escala de 10  $\mu\text{m}$ ), de 5000X (escala de 5  $\mu\text{m}$ ) y 10000X (escala de 1  $\mu\text{m}$ ). Se observan concentraciones de granos distribuidas uniformemente con tamaño similar, que varían en forma y orientación. Las partículas se encuentran fuertemente acopladas en la morfología de la superficie, que es una característica de una buena sinterización de la muestra en polvo.

En la figura 4-10a la superficie del material revela una pila de granos poliédricos que tienen una estructura policristalina ya que están formados por pequeños cristalitos. Se observa que los granos se difunden fuertemente juntos, con evidencia de poros, conformando un sistema de canales en las tres dimensiones espaciales.

**Figura 4-10.** Micrografías obtenidas por SEM de la Perovskita  $\text{Sr}_2\text{RuHoO}_6$ . a) 2500X, b) 5000X y c) 10000X.

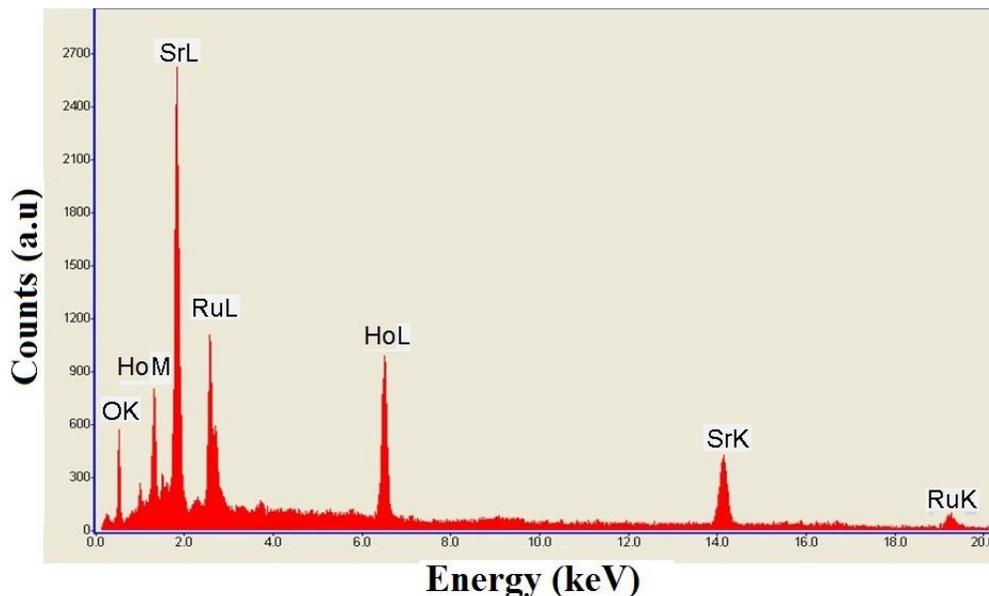


Se puede ver que en las micrografías de mayor magnificación, las zonas claras presentan un mayor espaciamiento y los aglomerados presentan cuellos o puentes que los unen entre sí, lo que genera una estructura de alta densidad volumétrica, así como se evidencian zonas donde no son perceptibles granos definidos. Sin embargo, en la micrografía con escala de 5  $\mu\text{m}$  (figura 4-10b) es posible identificar granos de mayor tamaño.

Con el objeto de establecer el tamaño de grano a partir de las imágenes de SEM, se utilizó el software ImageJ, mediante el cual se obtuvo un tamaño de grano promedio de 0,76  $\mu\text{m}$ , a partir de las imágenes de la figura 4-10c. A partir de este resultado y del tamaño de cristalito obtenido a través de la ecuación de Scherrer, puede establecerse que cada grano contiene en promedio 778 cristalitos, cuyos ejes de simetría se alinean aleatoriamente en diversas direcciones espaciales, por lo cual el material es evidentemente policristalino.

Con el objeto de estudiar composicionalmente el material, se efectuó un análisis de dispersión de rayos X por electrones en diversos sectores superficiales de la muestra, obteniendo espectros como el ejemplificado en la figura 4-11.

**Figura 4-11.** Espectro de energía tomado por EDX para el compuesto Sr<sub>2</sub>RuHoO<sub>6</sub>.



En la figura 4-11 se muestra la relación entre el número de cuentas y la energía para cada elemento asociado a la composición esperada del material, ya que permite observar que

en el compuesto analizado no se presenten elementos diferentes a estroncio, rutenio, holmio y oxígeno.

Este análisis también permite determinar semicuantitativamente los valores de las concentraciones de cada elemento. A partir del área bajo la curva de cuentas en función de energía presentado en el espectro de la figura 4-11, es posible establecer el porcentaje masivo de cada uno de los elementos composicionales en la muestra. Dicho valor porcentual se puede verificar teóricamente partiendo de la composición química, comparando los porcentajes en masa experimentales con los que se pueden obtener de la estequiometría esperada. Los resultados finales se muestran en la tabla 4-7.

**Tabla 4-7.** Comparación experimental y teórica de la composición química del compuesto.

Elemento	% Experimental	% Teórico	Diferencia
$\text{Sr}_2$	33.92	32.62	1.30
Ru	19.29	18.82	0.47
Ho	31.48	30.70	0.78
$\text{O}_6$	15.31	17.86	-2.55

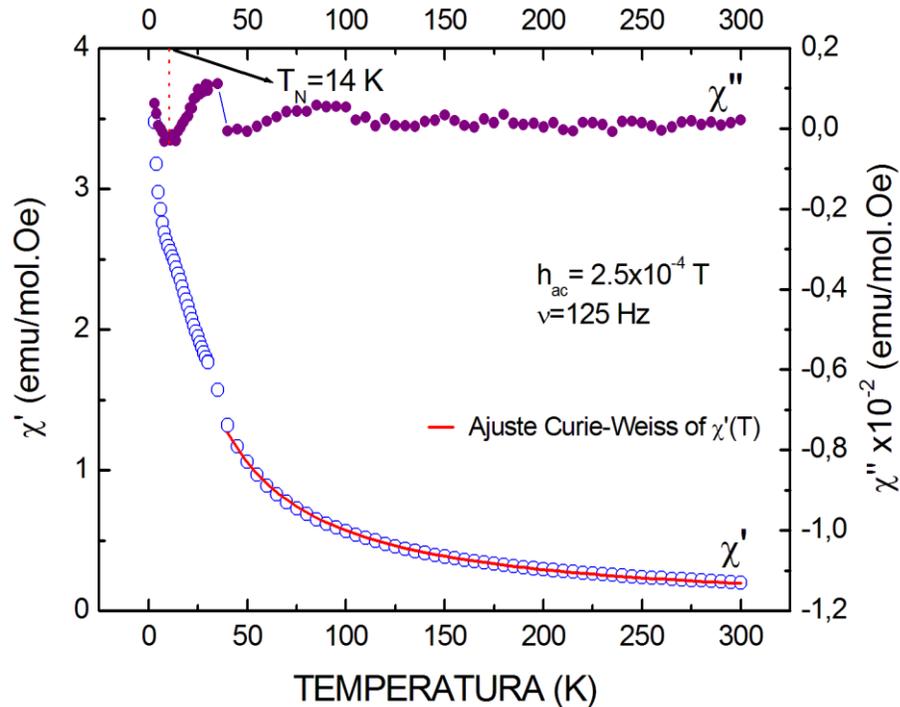
En la tabla 4-6 es posible observar que el estroncio tiene mayor presencia en el compuesto y que el oxígeno evidencia un porcentaje inferior al esperado. Este resultado, así como los valores en los porcentajes de rutenio y holmio levemente por encima del esperado, tienen que ver con el carácter relativamente liviano del anión oxígeno frente a los cationes, por lo cual la técnica subestima ligeramente el porcentaje del oxígeno, con sus orbitales K, frente a los porcentajes de los cationes, con sus orbitales M y L, que presentan mayor probabilidad de dispersión de los rayos X [104].

## 4.1. Caracterización Magnética

Inicialmente se efectuó una medición de susceptibilidad magnética AC, siguiendo el procedimiento descrito en la sección 3.6. Los resultados de la respuesta magnética en presencia de un campo magnético dependiente del tiempo  $h = 2.5 \times 10^{-4} T$  a una frecuencia  $\nu = 125 \text{ Hz}$ , son presentados en la figura 4-12. La medición se efectuó siguiendo el procedimiento FC (siglas en inglés para Field Cooled): el campo magnético

se aplicó a temperatura ambiente y se midió la respuesta magnética mientras la muestra era sometida al proceso de enfriamiento.

**Figura 4-12.** Resultados de la respuesta magnética en presencia de campo magnético.



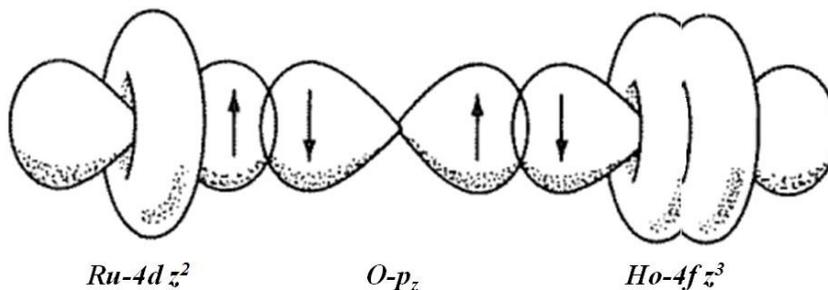
En la parte inferior de la figura se observa el comportamiento de la parte real de la susceptibilidad magnética, la cual, como en el caso de la medición DC que veremos a continuación, permitió la realización de un ajuste a la ley de Curie para materiales antiferromagnéticos,  $\chi = \frac{C}{T+\theta}$ , mostrada como una línea roja en la figura. En esta ecuación,  $C = N\mu_{eff}^2/3K_B$  representa la constante de Curie,  $N$  es el número de Avogadro,  $\mu_{eff}$  es el momento magnético efectivo ( $\mu_{eff} = P_{eff}\mu_B$ ),  $P_{eff}$  representa el número de magnetón de Bohr efectivo,  $\mu_B$  es el magnetón de Bohr,  $K_B$  es la constante de Boltzmann y  $\theta$  es la temperatura de Curie-Weiss. Los parámetros magnéticos obtenidos mediante el ajuste fueron: Constante de Curie  $C=15,41 \text{ emu.K/mol.Oe}$  y temperatura de Curie-Weiss  $\theta=13\text{K}$ . El momento magnético efectivo obtenido a través de la constante de Curie es  $\mu_{ef}=11.09 \mu_B$ . que corresponde al 95,6% del valor esperado calculado mediante las reglas de Hund.

La parte real de la respuesta magnética AC da información directa de la sensibilidad del material ante la presencia del campo magnético externo y por esta razón se asemeja

sustancialmente al caso DC. Por otro lado, en la parte superior de la figura 4-12 se muestra la parte compleja de la susceptibilidad magnética AC, la cual es un reflejo del cambio de fase del campo magnético aplicado. Conforme se puede ver en la figura, este comportamiento es aproximadamente constante mientras se disminuye la temperatura. Entretanto, en las proximidades de  $T=14$  K se observa una anomalía asociada al costo energético (algunos lo llaman pérdida energética o absorción de energía) necesario para que ocurra una transición relacionada con ordenamiento magnético de algún tipo.

Con base en los resultados de la medición AC y en razón del valor de temperatura a la cual se presenta esta anomalía, así como el pequeño cambio de concavidad observado en la parte real de la susceptibilidad para ese mismo valor de temperatura, se puede afirmar que esta anomalía está asociada a una transición entre los estados paramagnético (a altas temperaturas) y aparentemente antiferromagnético (a bajas temperaturas), debido a lo cual este valor corresponde a la temperatura de Néel ( $T_N=14$  K).

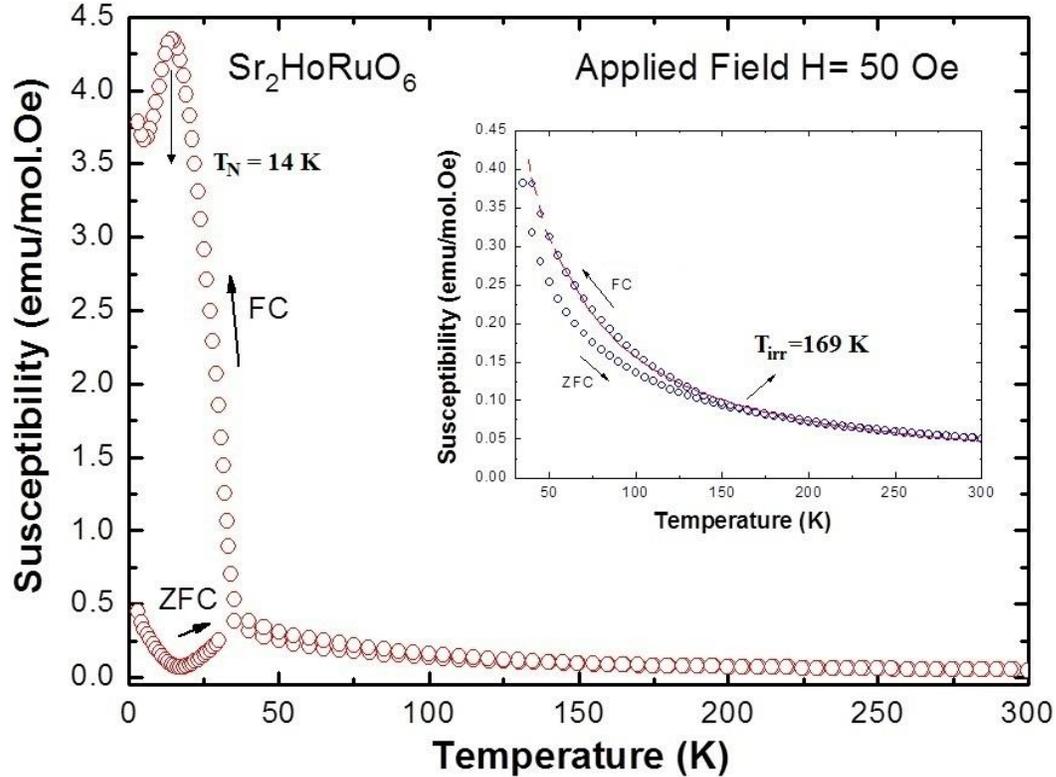
Es importante anotar que esta técnica (AC) es más sensible debido a que se acerca más a una medición de equilibrio que la técnica DC, por lo cual debe realizarse en ausencia de fluctuaciones en la red eléctrica. Con respecto a esta discusión, resultados de cálculos de estructura electrónica y de bandas efectuados en el grupo de investigación para este material, sugieren que una posible causa del aparente antiferromagnetismo sean efectos de superintercambio entre orbitales 4d del Rutenio y orbitales 4f del Holmio mediados por los orbitales p del oxígeno. Un ejemplo de este efecto es mostrado en la figura 4-13, donde son presentados los espines antiparalelos característicos del antiferromagnetismo como resultados de la hibridación entre los orbitales  $4d-z^2$  del Rutenio y  $4f-z^3$  del Holmio acoplados a través de los orbitales  $p_z$  del oxígeno (ver artículo publicado, apéndice A [105]).

**Figura 4-13.** Espines antiparalelos característicos del antiferromagnetismo [106].

Este tipo de hibridación tiene lugar en razón del ordenamiento de los cationes de Rutenio y de Holmio en los sitios B y B' de la perovskita doble ideal  $A_2BB'O_6$ , conforme fue discutido en la sección 4.2.3. Sin embargo, el modelo presentado en la figura anterior tendría lugar si tanto los electrones de valencia del  $\text{Ru}^{3+}$  como los del  $\text{Ho}^{3+}$  tuviesen el mismo grado de contribución a la respuesta magnética en torno del nivel de Fermi. Los cálculos de estructura electrónica [105] revelan que el modelo de la figura 4-13 puede ser válido, con lo cual se justifica el carácter aparentemente antiferro de la susceptibilidad magnética AC. Entretanto, hay una contribución cuatro veces mayor de espines debidos a los orbitales  $\text{Ho } 4f-z^3$  en la dirección de aplicación del campo magnético externo que deberían contribuir ferromagnéticamente.

Con el fin de esclarecer los mecanismos involucrados en el origen de la respuesta magnética, se efectuaron mediciones de susceptibilidad magnética en función de la temperatura, en presencia de una intensidad fija de campo aplicado  $H = 50 \text{ Oe}$ . El comportamiento de susceptibilidad obtenido para ZFC y FC se muestra en la figura 4-14. Una primera observación que puede hacerse de la figura es la ocurrencia de irreversibilidad entre las curvas ZFC y FC por debajo del valor de temperatura  $T_{\text{irr}} = 169 \text{ K}$ , como se presenta en el recuadro de la figura 4-14. Este comportamiento es característico de los sistemas que tienen algún tipo de desorden. En las perovskitas, esta irreversibilidad se suele atribuir a los efectos del desorden catiónico de los iones magnéticos en la estructura cristalina. Sin embargo, los resultados de la caracterización estructural presentados anteriormente sugieren que los cationes  $\text{Ho}^{3+}$  y  $\text{Ru}^{5+}$  están ordenados mayoritariamente en los tres ejes cristalográficos. Por lo tanto, es bastante probable que la ocurrencia de irreversibilidad tenga su origen en la anisotropía cristalina debida a la rotación e inclinación de los octaedros  $\text{HoO}_6$  y  $\text{RuO}_6$ , que introducen el bloqueo de los momentos magnéticos a bajas temperaturas, dificultando su orientación en el procedimiento ZFC.

**Figura 4-14.** Susceptibilidad magnética en función de la temperatura para el material  $\text{Sr}_2\text{HoRuO}_6$ , siguiendo los procedimientos ZFC y FC. El recuadro muestra el detalle de la temperatura de irreversibilidad.



Este tipo de anisotropía que afecta la respuesta magnética del material suele denominarse anisotropía magnetocristalina [107] y es característica de los materiales que sufren distorsiones estructurales que afectan localmente el ordenamiento magnético, dando origen a una respuesta diferente entre los procedimientos ZFC y FC, ya que en el primer caso el sistema de espines magnéticos es congelado antes de efectuar la medición, mientras que en el segundo caso hay una contribución termodinámica que facilita la orientación de los espines magnéticos en respuesta al campo aplicado. Por otro lado, conforme se observó en las imágenes de SEM, la forma y la orientación de los granos del material es variada, lo cual puede introducir efectos de anisotropía de forma que modifican la respuesta magnética, incrementando la probabilidad de ocurrencia de irreversibilidad.

A bajas temperaturas, la curva de susceptibilidad ZFC evidencia una disminución anómala al aumentar la temperatura hasta  $T = 14$  K. Luego, la magnetización aumenta ligeramente hasta  $T = 35$  K. Por encima de este valor de temperatura, el sistema adopta una tendencia

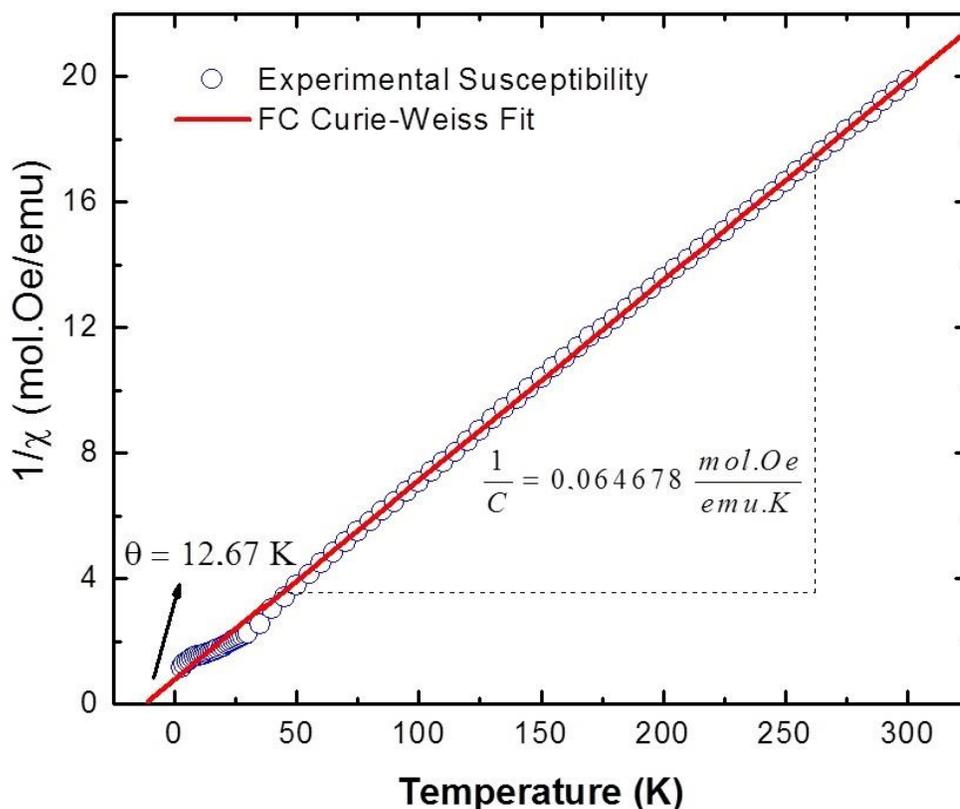
paramagnética hasta la temperatura ambiente, como se muestra en el recuadro de la figura 4-12. Por otro lado, cuando la temperatura disminuye en presencia de campo magnético, siguiendo el procedimiento FC, la curva característica de susceptibilidad es claramente paramagnética, incrementando abruptamente por debajo de  $T=35$  K y alcanzando un máximo en  $T = 14$  K, para decrecer luego en una tendencia aparentemente ferrimagnética. El comportamiento anómalo de las respuestas ZFC y FC por debajo de  $T=14$  K puede estar relacionado con los efectos del ferromagnetismo débil debido a dominios magnéticos desacoplados entre los diferentes granos del compuesto. En otras palabras, cuando se aplica el campo a bajas temperaturas (procedimiento ZFC) el efecto del aumento de la temperatura es el favorecimiento de algunos dominios de espines en dirección opuesta al campo, lo cual es característico de los materiales ferrimagnéticos y antiferromagnéticos. Entretanto, la curva que sigue un procedimiento FC revela que por debajo de  $T=14$  K la interacción de intercambio y correlación es de únicamente tipo ferrimagnética, ya que la orientación de dominios antiparalelos al campo externo da origen a una magnetización que no consigue anular la contribución de los dominios paralelos al campo aplicado. Este resultado es crucial para concluir que el ajuste Curie-Weiss es de tipo antiferromagnético a causa de los dominios antiparalelos al campo, por lo cual  $T=14$  K corresponde efectivamente a una temperatura de Néel, pero el efecto macroscópico corresponde al de un material ferrimagnético, en el cual, a pesar de la ocurrencia de dominios antiparalelos al campo externo en  $T < T_N$ , hay una magnetización positiva efectiva debido a la orientación mayoritaria de dominios ferromagnéticos. Estos dominios mayoritarios se deben al exceso cuatro veces mayor de espines electrónicos debidos a los orbitales Ho  $4f-z^3$  que se orientan en la dirección de aplicación del campo magnético externo y que efectúan un aporte ferromagnético, frente a la contribución minoritaria de los orbitales Ru  $4d-z^2$  que causan el carácter antiferromagnético.

El ajuste de Curie-Weiss sobre la curva de susceptibilidad FC facilitó la obtención de los parámetros magnéticos del material, los cuales fueron  $C=16,17036$  emu.K/mol.Oe y temperatura de Curie-Weiss  $\Theta = -12,67$  K. Es relevante anotar que el valor de la temperatura de Curie-Weiss no corresponde a una temperatura física, como en el caso de la temperatura de Curie de los materiales ferromagnéticos, siendo más un artificio del modelo que tiene como origen el comportamiento fenomenológico de la curva de la susceptibilidad como función de la temperatura, la cual en la extrapolación del régimen

lineal del inverso de susceptibilidad en función de la temperatura da como resultado un valor negativo.

El comportamiento absolutamente lineal de la susceptibilidad inversa en función de la temperatura se ilustra en la figura 4-15. El carácter puramente paramagnético del material sobre  $T = 35 \text{ K}$  se observa claramente en esta figura. A partir de la extrapolación del régimen lineal, se determinó que la temperatura de Curie-Weiss es  $\Theta = -12,67 \text{ K}$ , acorde con el ajuste anteriormente realizado, y la temperatura de Néel, que caracteriza el comportamiento ferrimagnético, es  $T_N = 14 \text{ K}$ .

**Figura 4-15.** Ajuste de Curie-Weiss realizado de la inversa de la susceptibilidad en función de la temperatura.



El momento magnético efectivo obtenido a partir del valor de la constante de Curie es  $11,36 \mu_B$ , el cual es 2% menor que el esperado a través de las reglas de Hund y 2.6% mayor que el obtenido mediante la medición de susceptibilidad magnética AC. La pequeña diferencia entre los resultados AC y DC puede ser atribuida a la naturaleza intrínseca de cada una

de las técnicas de medida, ya que en el caso AC los efectos de las fluctuaciones térmicas son más relevantes, traduciéndose en un costo energético que puede afectar relativamente el resultado. La diferencia entre los valores teóricos esperados y experimentales del momento magnético efectivo se atribuye a los efectos magnéticos adicionales debidos a la hibridación de las orientaciones de giro orbital y no preferencial 4d-Ru y 4f-Ho en los octaedros  $\text{HoO}_6$  y  $\text{RuO}_6$  causados por las distorsiones estructurales.

## 4.2. Reflectancia Difusa

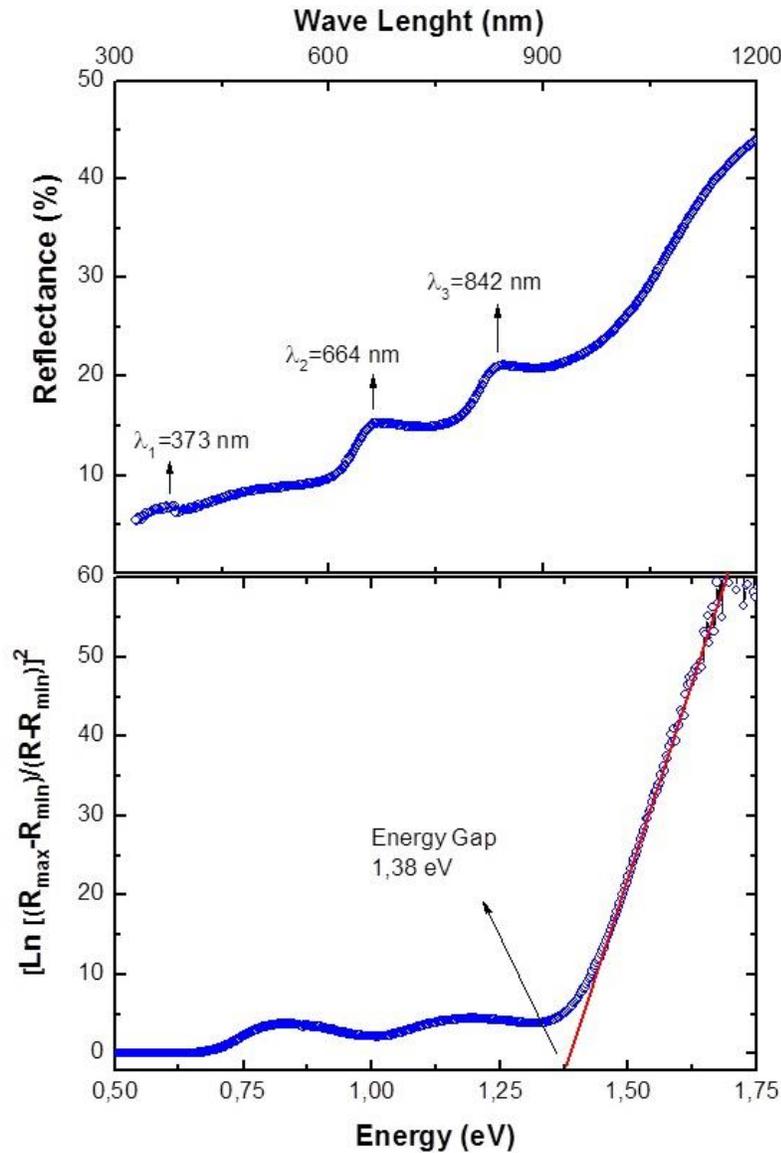
Con el objetivo de obtener experimentalmente el espacio de energía de este material, se llevaron a cabo experimentos de reflectancia difusa con los resultados mostrados en la figura 4-16 a). En esta imagen, se esquematizan los valores de reflectancia adquiridos experimentalmente con un paso de 1 nm en el rango de 300 - 2500 nm. A partir de la absorción de la radiación UV-Vis-NIR, se observó que las moléculas del material de  $\text{Sr}_2\text{HoRuO}_6$  causan la excitación débil de los electrones desde el estado fundamental al estado de salida.

En la figura 4-16 a) se observan tres picos de reflectancia definidos para longitudes de onda  $\lambda_1 = 373 \text{ nm}$ ,  $\lambda_2 = 664 \text{ nm}$  y  $\lambda_3 = 842 \text{ nm}$ , correspondientes a las energías  $E_1 = 3.33 \text{ eV}$ ,  $E_2 = 1.87 \text{ eV}$  y  $E_3 = 1.47 \text{ eV}$ , que son causados por excitaciones electrónicas causadas por transiciones electrónicas desde estados ocupados de la banda de valencia a estados disponibles en la banda de conducción. En el espectro de reflectancia para la perovskita doble  $\text{Sr}_2\text{HoRuO}_6$ , las energías están estrechamente relacionadas con la simetría de las posiciones atómicas en la estructura cristalina mediante las transiciones  $\text{O}_{2p}\text{-Sr}_{5s}$ ,  $\text{O}_{2p}\text{-Ho}_{4f}$  y  $\text{O}_{2p}\text{-Ru}_{4d}$  [106] en la representación irreducible de las vibraciones dada por

$$\Gamma = 5 RVM + 7B_{1u} + 9B_{2u} + 9B_{3u} \quad (4.20)$$

donde, 5 *RVM* son cinco modos de vibración Raman y los modos  $7B_{1u}$ ,  $9B_{2u}$  y  $9B_{3u}$  corresponden a tres picos observados en el espectro UV-Vis-IR.

**Figura 4-16.** Espectro de reflectancia difusa para la perovskita doble Sr<sub>2</sub>HoRuO<sub>6</sub>.



Con el objetivo de determinar experimentalmente la brecha de energía, el análisis de Kubelka-Munk se aplicó siguiendo el método implementado por V. Kumar et al [108], donde el coeficiente de absorción está dado por

$$\alpha_b = B(h\nu - E_g)^n / h\nu \quad (4.21)$$

con,  $h\nu$  representando la energía absorbida,  $B$  es la constante de absorción,  $E_g$  corresponde a la energía de gap y  $n = 1/2$  o  $n = 2$  si hay transiciones de semiconductores

directas o indirectas, respectivamente. El gap de energía es equivalente a la energía absorbida cuando  $\alpha_R = \ln R$  donde  $R$  es la medida de la reflectividad relativa a la unidad. En una curva de  $\{\ln [(R_{max} - R_{min}) / (R - R_{min})]\}^2$  en función de  $h\nu$ , la energía de gap se obtuvo como se muestra en la figura 4-16 b).

Tal como se presenta en esta figura, del ajuste a la ecuación de Kubelka-Munk se determinó que la energía de gap del  $\text{Sr}_2\text{HoRuO}_6$  es de 1,38 eV, que es relativamente mayor que la predicha por los cálculos de estructura de la banda para la polarización spin abajo ( $E_{g-down} \approx 0.9 \text{ eV}$ ) pero menor que el valor calculado para la configuración de giro ( $E_{g-up} \approx 2.67 \text{ eV}$ ). Por lo tanto, a partir de los resultados presentados en la figura 4-16 b) (gap de energía Kubelka-Munk), está claro que el material se comporta como un semiconductor.



## 5. Conclusiones y recomendaciones

### 5.1. Conclusiones

Se realizó un estudio experimental de la estructura cristalina de la Perovskita compleja  $\text{Sr}_2\text{RuHoO}_6$ . El análisis estructural de la muestra de reacción de estado sólido por refinamiento Rietveld de los datos de XRD reveló que este material cristaliza en la estructura monoclinica, perteneciente al grupo espacial  $P2_1/n$  (# 14), con octaedros  $\text{HoO}_6$  y  $\text{RuO}_6$  fuertemente distorsionados.

Las estructuras presentan una distribución de los Ru y Ho formando octaedros  $\text{RuO}_6$  y  $\text{HoO}_6$  alternativamente dispuestos en dos subcadenas fcc interpenetradas, mientras que el Sr se ubica en el sitio A que ocupa las cavidades construidas por el octaedro que comparte las esquinas. Debido a los tamaños iónicos no coincidentes que existen entre los radios iónicos del compuesto, los octaedros  $\text{HoO}_6$  y  $\text{RuO}_6$  se ven obligados a inclinarse para optimizar la longitud del enlace interatómico Sr-O, tendiendo a rotar la estructura para fijar el Ru y el Ho en los sitios B y B' de las perovskitas complejas.

La falta de coincidencia del radio iónico de los cationes Ho y Ru produce una gran distorsión a partir de la simetría cúbica ideal  $Fm3m$  ideal. Dado que en el compuesto las longitudes de los enlaces Ho-O y Ru-O experimentan poca variación a la temperatura de síntesis, la fase pura tipo perovskita de estos materiales es estable por encima de 1200 °C, donde la fase tipo perovskita está comenzando a ser termodinámica y cinéticamente estable y completamente gobernado por el tamaño promedio de los iones Ho y Ru.

Las imágenes SEM mostraron la naturaleza policristalina de la superficie formada por granos de tamaño medio ligeramente submicrométrico.

El espectro EDX reveló que no hay otros componentes químicos que los esperados a partir de la estequiometría del material, corroborando los resultados de difracción de rayos X que sugieren la obtención de una fase cristalina pura.

Los resultados de susceptibilidad magnética en función de la temperatura evidenciaron la característica ferrimagnética de este material por debajo de la temperatura Néel ( $T_N = 14$  K), el cual es atribuido a la predominancia de momentos magnéticos ferromagnéticos del  $\text{Ho}^{3+}$  sobre los aportes antiferromagnéticos del  $\text{Ru}^{5+}$ . Se observan fuertes evidencias de irreversibilidad atribuidas a la frustración magnética causada por desorden, debido a las distorsiones estructurales que dan lugar a efectos de anisotropía magnetocristalina y a las diferencias de forma y distribución policristalina que causan anisotropía magnética de forma. Se observó una anomalía en el comportamiento de la susceptibilidad ZFC a bajas temperaturas, el cual fue atribuido al predominio antiferromagnético de los espines congelados mediante este procedimiento, frente a los ferrimagnéticos que sí predominan en el procedimiento FC, donde no hay costo energético para vencer el desorden magnético.

El momento magnético efectivo determinado a partir de la constante de susceptibilidad de Curie-Weiss es 98% acorde con valor teórico esperado calculado mediante las reglas de Hund ( $11,36 \mu_B / 11,60 \mu_B$ ).

El ajuste tipo Kubelka-Munk de los espectros de reflectancia difusa permitieron establecer el comportamiento semiconductor de la perovskita  $\text{Sr}_2\text{HoRuO}_6$  con una brecha de energía  $E_g = 1,38$  eV. Este valor es acorde con resultados teóricos efectuados en el Grupo de Física de Nuevos Materiales, los cuales muestran anisotropía entre los orbitales para las polarizaciones de espín arriba y abajo, tanto en la banda de valencia como en la banda de conducción, con brechas de energía de 2,67 eV para la configuración espín arriba y 0.90 eV para la configuración espín abajo (brecha de energía media de 1,79 eV).

## 5.2. Recomendaciones

Existen aspectos que pueden optimizarse en este trabajo, aunque se consideran cumplidos los objetivos que se propusieron.

1. Realizar medidas eléctricas que permitan obtener información de transporte eléctrico, analizar como varían las propiedades eléctricas con respecto a las propiedades magnéticas, medir la polarización eléctrica y la constante dieléctrica del material con el objeto de visualizar eventuales aplicaciones tecnológicas.
2. Se pueden ampliar las medidas de caracterización estructural, utilizando otras técnicas como difracción de neutrones, que permite examinar las contribuciones magnéticas de los espines debidos a cada uno de los elementos del compuesto en la celda cristalina.
3. Efectuar mediciones de espectroscopía Raman para establecer las contribuciones de los modos fonónicos que no pueden observarse mediante la técnica de Reflectancia Difusa.



**A. Anexo: Artículo Publicado en la revista *Journal of Electronic Materials***



## Electronic and Crystalline Structure, Magnetic Response, and Optical Characterization of Rare-Earth Ruthenate Sr<sub>2</sub>HoRuO<sub>6</sub>

X.A. VELÁSQUEZ MOYA,<sup>1</sup> R. CARDONA,<sup>1</sup> J.I. VILLA HERNÁNDEZ,<sup>1</sup>  
D.A. LANDÍNEZ TÉLLEZ,<sup>1</sup> and J. ROA-ROJAS<sup>1,2</sup>

1.—Grupo de Física de Nuevos Materiales, Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia, AA 5997, Bogotá, DC, Colombia. 2.—e-mail: jroar@unal.edu.co

Sr<sub>2</sub>HoRuO<sub>6</sub> ceramic has been synthesized and its structural, morphological, magnetic, optical, and electronic properties studied. Rietveld refinement of x-ray diffraction patterns revealed that this oxide material crystallizes in monoclinic perovskite structure in space group  $P2_1/n$  (no. 14). Scanning electron microscopy revealed polycrystalline surface morphology. x-Ray dispersive spectroscopy suggested that Sr<sub>2</sub>HoRuO<sub>6</sub> was obtained with expected stoichiometry. Magnetic susceptibility curves as a function of temperature revealed ferrimagnetic feature of this material below the Néel temperature  $T_N$  of 14 K. Evidence of magnetic disorder was provided by the irreversibility observed in the zero-field-cooled and field-cooled responses of the susceptibility below  $T_{irr} = 169$  K. Analysis of the diffuse reflectance spectrum suggested that this material behaves as a semiconductor with energy gap  $E_g$  of 1.38 eV. Results of band structure and density-of-states calculations are in agreement with the interpretation of Sr<sub>2</sub>HoRuO<sub>6</sub> as a semiconductor. The ferrimagnetic behavior is interpreted as due to exchange mechanisms of  $d-f$  (Ru–O–Ho) electrons. The effective magnetic moment calculated from density functional theory was 93.5% of the experimental value obtained from Curie–Weiss fitting of the susceptibility curve.

**Key words:** Perovskite rare-earth ruthenate, crystalline structure, magnetic response, electronic structure

### INTRODUCTION

Since the first report of BaTiO<sub>3</sub> in 1945,<sup>1</sup> perovskite oxides with ideal formula ABO<sub>3</sub> have been widely studied because of the multiplicity of physical properties that they can exhibit on appropriate modification of the A and B cations. In its most basic structure, the A cation is coordinated with 12 oxygen anions while the B cation is coordinated with 6. It is thus expected that the ionic radius of cation A will be greater than that of cation B. For all ions to maintain a compact structure, it is expected that the relationship between their ionic

radii will be  $R_A + R_O = \tau 2^{1/2} \sqrt{2}(R_B + R_O)$ , where  $R_A$ ,  $R_B$ , and  $R_O$  represent the ionic radii of A, B, and O ions, and  $\tau$  is the tolerance factor that indicates the degree of stability of the perovskite, lying in the range  $0.8 < \tau < 1.0$ .<sup>2</sup> A subclass of perovskite-like compounds represented as A<sub>2</sub>BB'O<sub>6</sub> is also known as double perovskites.<sup>3</sup> In this structure, two cations, B and B', occupy the B sublattice, so if the difference between the ionic radius or electric charge of B and B' is sufficiently large, an ordered superstructure is formed with lattice parameter greater than in the case of the simple perovskite. When the ionic radius of cation A is sufficiently large and the ordering of B and B' is perfect, an NaCl-type substructure is seen in the B sublattice, and in this ideal case, the material adopts a cubic

(Received November 5, 2017; accepted February 22, 2018; published online March 8, 2018)

cell belonging to space group  $Fm\bar{3}m$ .<sup>4</sup> On the other hand, for smaller ionic radius of the A cation, rotations and tilts of the B–O<sub>6</sub> and B'–O<sub>6</sub> octahedra occur, giving rise to distortion of the superstructure, which results in more complex structures, including tetragonal, orthorhombic, monoclinic, and rhombohedral.<sup>5</sup> These perovskites offer great chemical flexibility, because it is possible to combine a variety of cations at the B and B' sites of the structure, making them excellent candidates for study of various mechanisms and physical properties of new materials. For this group of double perovskites, the tolerance factor is based on the average  $(R_B + R_{B'})/2$  for the corresponding sites of the B and B' cations.<sup>6</sup> One of the recent problems in solid-state chemistry has been to find a compound that exhibits strong superexchange interactions between its 4f electrons, which will lead to long-range magnetic ordering at relatively low and high temperatures. Ordered double perovskites containing lanthanide cation (A<sub>2</sub>LnMO<sub>6</sub>) appear to facilitate this type of study, because if M is a magnetic ion with *d* orbitals, the interaction between these orbitals and the *f* orbitals of Ln can be relevant. Considering the order of magnitude of the magnetic interactions between orbitals, viz.  $d-d > d-f > f-f$ , the interaction between *d-d* electrons through long M–O–Ln–O–M and M–O–O–M superexchange paths may also contribute to the macroscopic magnetic response of this family of double perovskites. This family of perovskites has been investigated for M = Ru, with the Ru and Ln cations in octahedral coordination with oxygen anions, giving rise to long-range magnetic ordering at low temperatures with a magnetic structure that depends on the nature of the superexchange interactions.<sup>7</sup> In the particular case of Ba<sub>2</sub>HoRuO<sub>6</sub>, reported as a cubic double perovskite,<sup>8,9</sup> two anomalies can be seen in susceptibility measurements as a function of temperature, being attributed to the magnetic interaction between 4f–Ho<sup>3+</sup> orbitals and antiferromagnetic ordering due to the 4d–Ru<sup>5+</sup> orbitals. The aim of the present investigation is to study the crystalline and electronic structure and magnetic response of Sr<sub>2</sub>HoRuO<sub>6</sub>. It is important to note that the major contribution of this paper is to report the structure of the electronic states, which determine the semiconducting character of the Sr<sub>2</sub>HoRuO<sub>6</sub> material, as well as the experimental determination of the energy gap, whose value corroborates predictions obtained from DFT calculations.

### EXPERIMENTAL PROCEDURES

The samples were synthesized by solid-state reaction of binary oxides Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, RuO<sub>2</sub>, and Sr<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> as precursors (99.9%, Aldrich). These powder oxides were weighed in stoichiometric proportions according to the composition in the formula Sr<sub>2</sub>HoRuO<sub>6</sub> then ground in an agate mortar until a homogeneous mixture with uniform granular appearance

was obtained. Subsequently, the powder was pressed into tablet form with diameter of  $9.0 \pm 0.1$  mm and thickness of  $2.0 \pm 0.1$  mm then subjected to thermal processing at 1250°C for 12 h. After regrinding and pressing the sample, sintering at 1450°C was carried out for 36 h. The sample was then cooled to room temperature in presence of oxygen flow. Crystalline analysis was performed by XRD using a PANalytical X'Pert PRO MPD diffractometer with Cu K<sub>α</sub> radiation at  $\lambda = 1.540598$  Å. Rietveld refinement of the experimental data was performed using the GSAS code.<sup>10</sup> The surface morphology of the material was examined by SEM (VEGA3), while the composition was studied using an energy-dispersive x-ray (EDX) microprobe coupled to the electron microscope. Zero-field-cooled (ZFC) and field-cooled (FC) measurements of the magnetic susceptibility as a function of temperature were performed using a semiconductor quantum interference device (SQUID) device (MPMS, Quantum Design). Diffuse reflectance experiments were performed using a VARIAN Cary 5000 ultraviolet–visible–near infrared (UV–Vis–NIR) spectrophotometer equipped with an integrating sphere and a PbS photomultiplier tube (PMT) detector.

### CALCULATION METHOD

The WIEN2k program,<sup>11</sup> based on DFT,<sup>12,13</sup> was applied to perform electronic structure calculations for the crystalline solids. WIEN2k works with the full-potential (linearized) augmented plane-wave (LAPW) + local orbital (lo) method, which is the most accurate for band structure calculations. The exchange correlation potential can be dealt with using several approximations within the framework of the generalized gradient approximation (GGA).<sup>14</sup> By seeking the energy minimum, we optimized the unitary cell volume and determined the lattice parameters. The muffin-tin radii used were 2.25 Å, 2.23 Å, 1.94 Å, and 1.72 Å for Sr, Ho, Ru, and O, respectively, with  $R_{MT} \times K_{max} = 8.0$ . We used 120 **k**-points over the irreducible Brillouin zone, and the maximum angular momentum inside the muffin-tin sphere was  $l = 10$ . The magnetic character of the system was induced by spin polarization in the GGA. From energy–volume DFT calculations, we determined the optimal structure for the Sr<sub>2</sub>HoRuO<sub>6</sub> system in space group  $P2_1/n$  (no. 14).

### RESULTS AND DISCUSSION

#### Microstructural Characterization

The characteristic diffraction pattern for the Sr<sub>2</sub>HoRuO<sub>6</sub> material is shown in Fig. 1. Experimental data were subjected to Rietveld refinement using the GSAS code. The main parameter values of the refinement were  $\chi^2 = 1.118$ ,  $R_F = 5.32\%$ ,  $R_{wp} = 3.77\%$ ,  $R_P = 2.79\%$ , and  $R_e = 3.38\%$ , suggesting high-quality Rietveld analysis, as shown in Fig. 1 through the good correspondence between the

theoretical diffraction pattern and the experimental diffractogram. These results show that the material crystallizes in monoclinic perovskite structure in space group  $P2_1/n$  (no. 14), as expected for the Sr<sub>2</sub>LnRuO<sub>6</sub> double perovskite family, where Ln is a lanthanide.<sup>15–18</sup> The notation for this space group indicates the following features of the structure: “P” = primitive, “2<sub>1</sub>” = 180° rotation of order two (screw axis) + translation of half lattice parameter in [010] direction, and “/n” = glide reflection plane perpendicular to [010] direction. The lattice parameters obtained from the refinement process were  $a = 5.7719(6)$  Å,  $b = 5.8784(5)$  Å, and  $c = 8.1651(9)$  Å, and the monoclinic angle was  $\beta = 90.034^\circ$ . A complete record of the crystallographic parameters and the atomic positions is presented in Table S1 in the Electronic Supplementary Material (ESM). In Glazer notation,<sup>19</sup> this structure corresponds to the  $a^-b^+a^-$  tilt system, which is characterized by the unit cell parameter  $a_p$ , such that the lattice parameters are given as  $a \approx b \approx \sqrt{2}a_p$  and  $c \approx 2a_p$ , being a nonisomorphic space group with two unit formulas in the unit cell. Glazer notation describes the octahedral tilting in terms of component tilts around the cubic axes of the aristotype. A superscript “0” indicates no tilt around an axis, “+” indicates in-phase tilt, and “-” indicates out-of-phase tilt. A notable result is the occurrence of reflections indexed to (004), (204), and (404), which identify the octahedral in-phase tilting (00*d*) along the direction of the *b* parameter and (330), which corresponds to atomic displacements (*dd*0). To properly describe the crystallographic structure, the concept of Wyckoff positions is used,<sup>20</sup> such that the Ho<sup>3+</sup> and Ru<sup>5+</sup> cations situated at Wyckoff positions 2c and 2d make up two HoO<sub>6</sub> and RuO<sub>6</sub> octahedra with alternating arrangement on two interleaved face-centered cubic (fcc) sublattices, while the O(1), O(2), and O(3) anions are located at the corners of the octahedra whereas Sr<sup>2+</sup> is located at the A-site of the A<sub>2</sub>BB'O<sub>6</sub> double perovskite structure, occupying the cavities built by the corner-sharing HoO<sub>6</sub> and RuO<sub>6</sub> octahedra, all at Wyckoff position 4e.

The differences between the ionic radii of the cations and anions give rise to rotations of the HoO<sub>6</sub> and RuO<sub>6</sub> octahedra and shifts of the Sr<sup>2+</sup> cations and the O anions that rotate the structure to fix the Ho<sup>3+</sup> and Ru<sup>5+</sup> cations at the B and B' sites of the double perovskite. Furthermore, the small size of the Sr<sup>2+</sup> cation results in large distortion from the ideal cubic symmetry. Consequently, the HoO<sub>6</sub> and RuO<sub>6</sub> octahedra are forced to maintain the union between their corners while supporting the tilt between them. This is why the structural factor (defined in the “Introduction”) is  $\tau = 0.9170$ , suggesting that this material exhibits rock-salt arrangement over the two nonequivalent HoO<sub>6</sub> and RuO<sub>6</sub> octahedral sites. As seen in Fig. 2, the ionic radius of the Ru<sup>5+</sup> cation is smaller than that

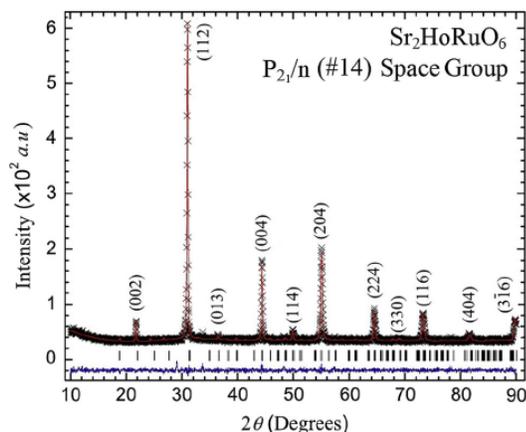


Fig. 1. Refined diffractogram for Sr<sub>2</sub>HoRuO<sub>6</sub> perovskite. Experimental diffraction data are represented by black symbols, continuous lines are the simulated pattern, and the base line is the difference between the experimental and calculated data.

of Ho<sup>3+</sup>, so the HoO<sub>6</sub> and RuO<sub>6</sub> octahedra are forced to tilt to increase the Ho–O interatomic bond lengths and reduce the closest Sr–O at the expense of the Ru–O lengths. The mean Ho–O–Ru angle  $\phi$  is 147.820° and 142.508°, and the mean tilt angle of the HoO<sub>6</sub> and RuO<sub>6</sub> octahedra, calculated as  $\Theta = (180 - \phi)/2$ , is  $\Theta = 16.090^\circ$  and  $18.746^\circ$ , respectively. These results are in agreement with the  $a^-b^+a^-$  tilt system determined by the Glazer notation.<sup>19</sup> Furthermore, in the crystalline structure of Sr<sub>2</sub>HoRuO<sub>6</sub>, the axial interatomic bonds are slightly longer than the equatorial ones, which entails tilting of the HoO<sub>6</sub> and RuO<sub>6</sub> octahedra. The interatomic bond length values of Ru–O = 1.97 Å and Ho–O = 2.28 Å suggest that the Ru cations are in pentavalent state<sup>8</sup> and that Sr<sub>2</sub>HoRuO<sub>6</sub> has higher oxidation states, since such states have smaller average interatomic bond lengths.<sup>21</sup>

The experimental crystallite size  $D$  was calculated from the Scherrer equation,<sup>22</sup> which is based on the broadening of the maximum-intensity peak of the XRD pattern due exclusively to particle size, defined as the ratio

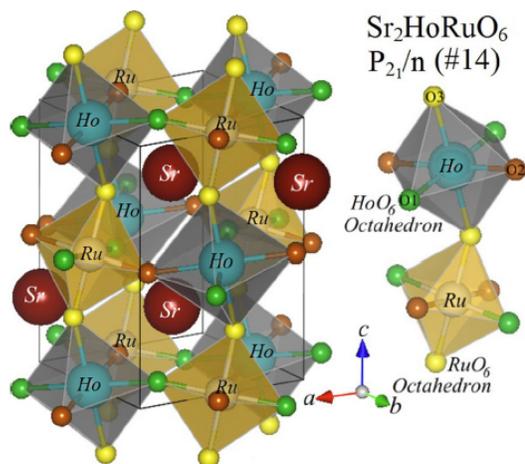
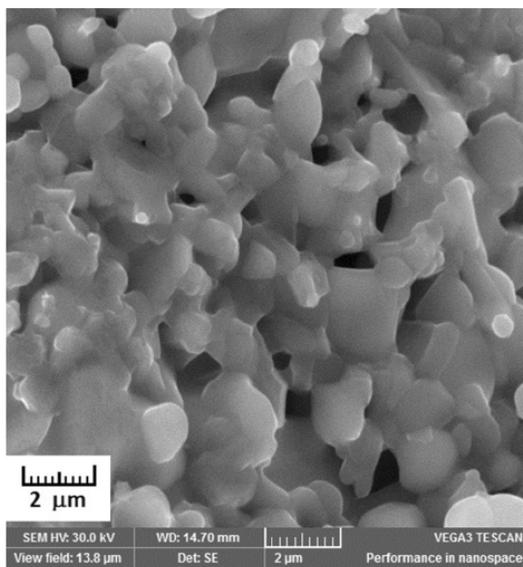
$$D_{hkl} = K\lambda/\text{FWHM} \cos \theta, \quad (1)$$

where  $D_{hkl}$  is the crystallite size and depends only on the  $hkl$  direction,  $\kappa$  is a dimensionless shape factor (typically 0.9),  $\lambda = 1.54056$  Å is the XRD wavelength, FWHM is the line broadening at half the maximum intensity, and  $\theta$  is the Bragg angle. The obtained mean crystallite size was  $D_{hkl} = 64.2 \pm 6.2$  nm.

Figure 3 shows an exemplary SEM image obtained at magnification of 16,250× for the Sr<sub>2</sub>HoRuO<sub>6</sub> material. The image shows a surface with granular and irregular nature, characterized by micron-sized grains strongly diffused into each

3424

Velásquez Moya, Cardona, Villa Hernández, Landínez Téllez, and Roa-Rojas

Fig. 2. Sr<sub>2</sub>HoRuO<sub>6</sub> structural arrangement in space group P<sub>21</sub>/n.Fig. 3. SEM image of surface topology for Sr<sub>2</sub>HoRuO<sub>6</sub> perovskite-like material.

other, but with a certain degree of porosity due to presence of cavities with submicrometric dimensions.

By coupling a Bruker x-ray gun to the VEGA3 TESCAN electron microscope, the EDX spectrum in Fig. 4 was obtained. This figure shows that the grains in the pure crystallographic phase of the Sr<sub>2</sub>HoRuO<sub>6</sub> consisted of only Sr, Ho, Ru, and O with the weight concentrations presented in Table I. The differences between the theoretical

and experimental weight percentage values for the individual elements obtained from stoichiometric calculations and the semiquantitative EDX experiments occur because oxygen has little weight for scattering of x-ray radiation.

### Magnetic Response

To analyze the magnetic response of this interesting material experimentally, the susceptibility was measured as a function of temperature at fixed applied field intensity of  $H = 50$  Oe. The susceptibility behavior obtained using the ZFC and FC methods is shown in Fig. 5. The first observation that can be made from this figure is the occurrence of irreversibility between the ZFC and FC curves below temperature of  $T_{irr} = 169$  K, as shown in the inset of Fig. 5. This behavior is characteristic of systems that have some kind of disorder. In perovskites, this irreversibility is usually attributed to the effects of disorder of magnetic cations in the crystal structure. Therefore, it is quite likely that the occurrence of irreversibility originates from the crystalline anisotropy resulting from the rotation and tilting of the HoO<sub>6</sub> and RuO<sub>6</sub> octahedra, which blocks the magnetic moments at low temperatures, making it difficult to target them in the ZFC procedure. At low temperatures, the ZFC curve shows a sporadic decreased susceptibility with increasing temperature up to  $T = 14$  K. The magnetization then increases slightly, up to  $T = 35$  K. Above this temperature, the system adopts a paramagnetic tendency up to room temperature, as shown in the inset of Fig. 5. On the other hand, when the temperature is decreased in the presence of a magnetic field, i.e., following the FC procedure, the characteristic susceptibility curve is clearly paramagnetic, increasing abruptly below  $T = 35$  K, reaching a maximum at  $T = 14$  K, and decreasing thereafter in a seemingly ferrimagnetic trend. This anomalous behavior of the ZFC and FC responses below  $T = 14$  K may be related to effects of weak ferromagnetism due to uncoupled magnetic domains between different grains of the compound.

Such seemingly anomalous behavior was also reported by Rao et al.<sup>23</sup> for single crystals and was attributed to the predominance of antiferromagnetic interactions in the material. On the other hand, in the same paper, the authors reported the occurrence of a small magnetic hysteresis, corresponding to weak ferromagnetism, which corroborates our interpretation of Sr<sub>2</sub>HoRuO<sub>6</sub> as a ferrimagnetic material. Also, in agreement with results previously reported by other authors,<sup>17</sup> we consider that the antiferromagnetic character exhibited by the material originates from superexchange interactions between Ru<sup>5+</sup> cations through their neighbors, the O<sup>2-</sup> anions (Ru–O–Ru along the diagonals of the faces of the unit cell of the structure) and even via intermediation of the Ho<sup>3+</sup> cations (Ru–O–Ho–O–Ru along the axes  $x$ ,  $y$ , and  $z$  of the structural cell).

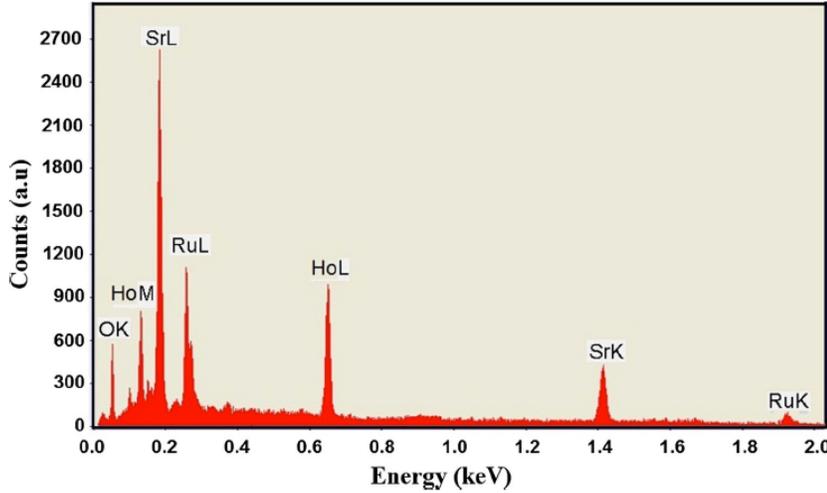


Fig. 4. EDX spectrum obtained for Sr<sub>2</sub>HoRuO<sub>6</sub> double perovskite.

Table I. Stoichiometric and EDX weight percentage of Sr<sub>2</sub>HoRuO<sub>6</sub> Samples

Element	Stoichiometric (wt.%)	Experimental (wt.%)
Sr	32.62	33.92
Ho	30.70	31.48
Ru	18.82	19.29
O	17.86	15.31

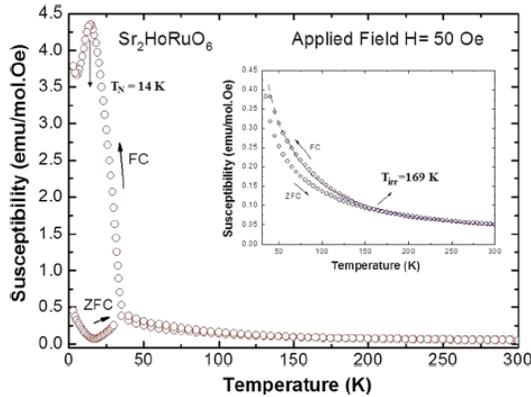


Fig. 5. Magnetic susceptibility as function of temperature for Sr<sub>2</sub>HoRuO<sub>6</sub> material. Inset shows detail of the irreversibility temperature.

Thus, both cationic disorder and structural distortions may induce anisotropies in the distribution of the magnetic moments of the Ru<sup>5+</sup> and Ho<sup>3+</sup> cations,

resulting in the appearance of magnetic anomalies and irreversibilities. To determine the characteristic magnetic parameters, fitting was carried out in the regime of paramagnetic behavior using the Curie–Weiss equation

$$\chi \approx \frac{C}{T + \Theta}, \quad (2)$$

where  $C = N\mu_{\text{eff}}^2/3K_B$  represents the Curie constant,  $N$  is Avogadro's number,  $\mu_{\text{eff}}$  is the effective magnetic moment ( $\mu_{\text{eff}} = P_{\text{eff}}\mu_B$ ),  $P_{\text{eff}}$  represents the effective Bohr magneton number,  $\mu_B$  is the Bohr magneton,  $K_B$  is the Boltzmann constant,  $T$  is the temperature, and  $\Theta$  is the Curie–Weiss temperature. From the Curie constant  $C$ , the effective magnetic moment for the Sr<sub>2</sub>HoRuO<sub>6</sub> material was calculated to be  $11.36\mu_B$ , in good agreement with the value expected based on Hund's rules,  $P_{\text{eff}} = g[J(J + 1)]^{1/2}$ , corresponding to  $\mu_{\text{Ho}^{3+}} = 10.60\mu_B$  and  $\mu_{\text{Ru}^{5+}} = 3.87\mu_B$ , i.e., the magnetic moments of the isolated Ho<sup>3+</sup> and Ru<sup>5+</sup> ions, respectively. Using  $\mu_{\text{eff}} = (\mu_{\text{Ho}^{3+}}^2 + \mu_{\text{Ru}^{5+}}^2)^{1/2}$ , the expected effective magnetic moment of Sr<sub>2</sub>HoRuO<sub>6</sub> is  $\mu_{\text{eff}} = 11.28\mu_B$ . The Curie–Weiss fitting was corroborated by the absolutely linear behavior of the inverse susceptibility as a function of temperature, as illustrated in Fig. 6. The purely paramagnetic character of the material above  $T = 35$  K can clearly be seen in this figure. From the extrapolation of the linear regime, the Weiss temperature was determined to be  $\theta = 12.67$  K, and the Néel temperature, which characterizes the ferrimagnetic behavior, was  $T_N = 14$  K. The difference between the expected theoretical and the experimental values of the effective magnetic moment can be attributed to additional magnetic effects due to hybridization of the  $4d$ -Ru and  $4f$ -Ho orbitals, nonpreferential spin

3426

Velásquez Moya, Cardona, Villa Hernández, Landínez Téllez, and Roa-Rojas

orientations in the HoO<sub>6</sub> and RuO<sub>6</sub> octahedra due to structural distortions, and the ferrimagnetic nature of the magnetic response. A relevant question arises regarding the role played by the oxygen content in the observed magnetic response. Eventual vacancies of oxygen could promote occurrence of Ho<sup>3+</sup> or Ru<sup>5+</sup> ions, whose magnetic moments would give rise to changes in the magnetic response with respect to material rich in oxygen,<sup>24</sup> with the probable emergence of clusters based on these ions, which could even facilitate the emergence of superparamagnetism, depending on the submicrometric size of the grains as well as the oxygen content.<sup>25</sup> However, the exhaustive structural analysis, as corroborated by the Rietveld refinement parameters, and the presence of a single crystallographic phase, confirms that the oxygen content of the studied sample is very close to the stoichiometric value expected for the double perovskite-type Sr<sub>2</sub>HoRuO<sub>6</sub>. This is why the possible effects of the oxygen content were not considered when analyzing the ferrimagnetic behavior of the material.

### Band Structure and Density of States

DFT has proved to be a useful tool for predicting physical properties determined by the electronic structure of various materials.<sup>26–28</sup> The band structure calculated for the spin-up and spin-down occupation of valence electrons in the energy levels close to the Fermi level is shown in Fig. 7 and in Fig. S1 of the ESM. In this representation, the Fermi level is labeled as  $E = 0$  eV. In the figure, it can be seen that this material exhibits a direct semiconductor bandgap for spin-up polarization along the  $\Gamma$  symmetry direction due to the 2s-O orbitals and along the M symmetry direction caused by the 4d-Ru electronic states. The calculated energy gap was  $E_{g-up} \approx 2.67$  eV. For the spin-down

orientation, a direct bandgap was observed between the  $\Gamma$  symmetry orientations, attributed to contributions of the 2s-O orbitals, and another along the X symmetry direction due to contributions of the 4f-Ho electronic levels ( $E_{g-down} \approx 0.90$  eV). The total and partial density of states (DOS) considering spin-up and spin-down polarizations are presented schematically in Fig. 8, showing the partial contributions of Sr (purple), Ru (green), Ho (blue), and O atoms (red), and the total DOS (black). In the valence band, it is clear that the greatest density of states corresponds to the 4f-Ho orbitals, which are situated between  $-4.10$  eV and  $-2.77$  eV for the spin-up configuration and between  $-1.00$  eV and  $-0.72$  eV for spin down. However, very close to the Fermi level for the spin-up orientation, there are significant contributions to the valence band from 2p-O orbitals from  $-0.74$  eV to  $-0.01$  eV and from 4d-Ru orbitals from  $-0.86$  eV to  $-0.01$  eV. Other contributions to the occupied states correspond to the O-2p orbitals at energies between  $-4.17$  eV and  $-1.30$  eV in the spin-up configuration and between  $-4.90$  eV and  $-0.71$  eV for the spin-down orientation. Similarly, between  $-4.95$  eV and  $-4.12$  eV, 4d-Ru states in spin-down configuration can be seen. The least important contribution to the valence band comes from the 5s-Sr orbitals, which contribute less than 3% of the total density of states. Close to the Fermi level, in the conduction band, the greater availability of states corresponds to the 4f-Ho orbitals in the spin-down configuration with energies between  $0.18$  eV and  $0.41$  eV and from  $0.52$  eV to  $0.68$  eV. In the same spin orientation, there are small contributions from the 2p-O orbital between  $0.20$  eV and  $1.31$  eV, 4d-Ru states from  $0.16$  eV to  $3.39$  eV, and 5s-Sr orbitals from  $0.55$  eV to  $1.29$  eV. Above the Fermi level, in the spin-up polarization, the majority of states correspond to 4f-Ho orbitals above  $4.22$  eV, 4d-Ru above  $2.73$  eV, and 2p-O above  $2.73$  eV. In the spin-down configuration, some available 4d-Ru, 2p-O, and 4f-Ho states appear above  $3.35$  eV. Based on the asymmetry between the spin-up and spin-down states close to the Fermi level, the total effective magnetic moment in the cell was calculated to be  $12.07\mu_B$ , 6.5% greater than the value obtained experimentally from the Curie–Weiss fitting to the magnetic susceptibility curves as a function of temperature and 4% greater than the value expected based on Hund's rules.

### Optical Determination of Bandgap

To determine the energy gap of this material experimentally, diffuse reflectance experiments were carried out; the results are shown in Fig. 9a as reflectance values at steps of 1 nm over the range from 300 nm to 2500 nm. From this UV–Vis–NIR absorption spectrum, it was observed that the molecules of the Sr<sub>2</sub>HoRuO<sub>6</sub> material cause weak excitation of electrons from ground to excited state.

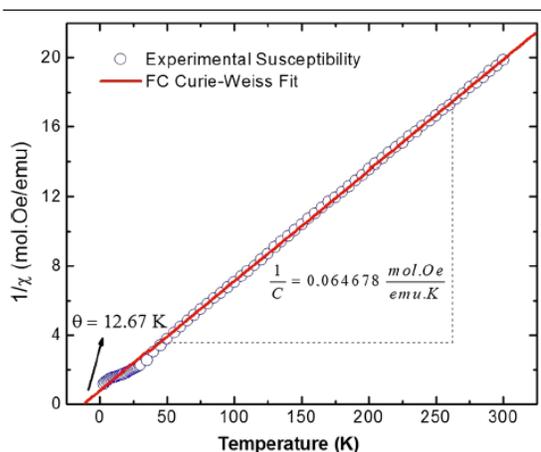


Fig. 6. Curie–Weiss fitting of inverse susceptibility as function of temperature.

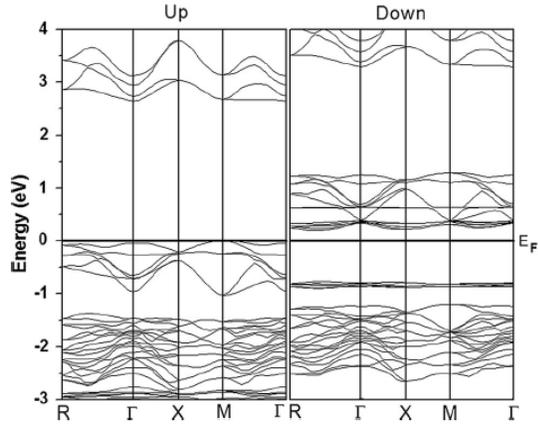


Fig. 7. Band structure calculated for Sr<sub>2</sub>HoRuO<sub>6</sub> double perovskite by considering both spin-up and spin-down polarizations.

In Fig. 9a, three defined reflectance peaks can be seen at wavelengths of  $\lambda_1 = 373$  nm,  $\lambda_2 = 664$  nm, and  $\lambda_3 = 842$  nm, corresponding to energies of  $E_1 = 3.33$  eV,  $E_2 = 1.87$  eV, and  $E_3 = 1.47$  eV, caused by electronic excitations corresponding to transitions from occupied valence-band states to available conduction-band states. In the reflectance spectrum for the Sr<sub>2</sub>HoRuO<sub>6</sub> double perovskite, the energies are closely linked with the symmetry of the atomic positions in the crystalline structure through the transitions  $O_{2p}$ - $Sr_{5s}$ ,  $O_{2p}$ - $Ho_{4f}$ , and  $O_{2p}$ - $Ru_{4d}$ <sup>29</sup> on the irreducible representation of vibrations given by

$$\Gamma = 5 \text{ RVM} + 7B_{1u} + 9B_{2u} + 9B_{3u}, \quad (3)$$

where the 5 RVM are five Raman vibration modes, and the  $7B_{1u}$ ,  $9B_{2u}$ , and  $9B_{3u}$  modes correspond to the three peaks observed in the UV-Vis-IR spectrum. To determine the energy gap experimentally, Kubelka-Munk analysis was carried out, following the method implemented by Kumar et al.<sup>30</sup> in which the absorption coefficient is given by

$$a_b = B(h\nu - E_g)^n/h\nu, \quad (4)$$

where  $h\nu$  is the absorbed energy,  $B$  is the absorption constant,  $E_g$  is the gap energy, and  $n = 1/2$  or  $n = 2$  for a direct or indirect semiconductor transition, respectively. The energy gap is equivalent to the absorbed energy when  $\alpha_R = \ln R$ , where  $R$  is the measured reflectivity relative to unity. The energy gap was obtained from the curve of  $[\ln|(R_{\max} - R_{\min})/(R - R_{\min})|]^2$  versus  $h\nu$ , as shown in Fig. 9b. The fit to the Kubelka-Munk equation yielded an energy gap for Sr<sub>2</sub>HoRuO<sub>6</sub> of 1.38 eV, larger than that predicted by the band structure calculations for the spin-down polarization ( $E_{g\text{-dn}} \approx 0.90$  eV) but lower than that calculated for the spin-up configuration ( $E_{g\text{-up}} \approx 2.67$  eV). The difference between the theoretical and experimental results occurs because, in

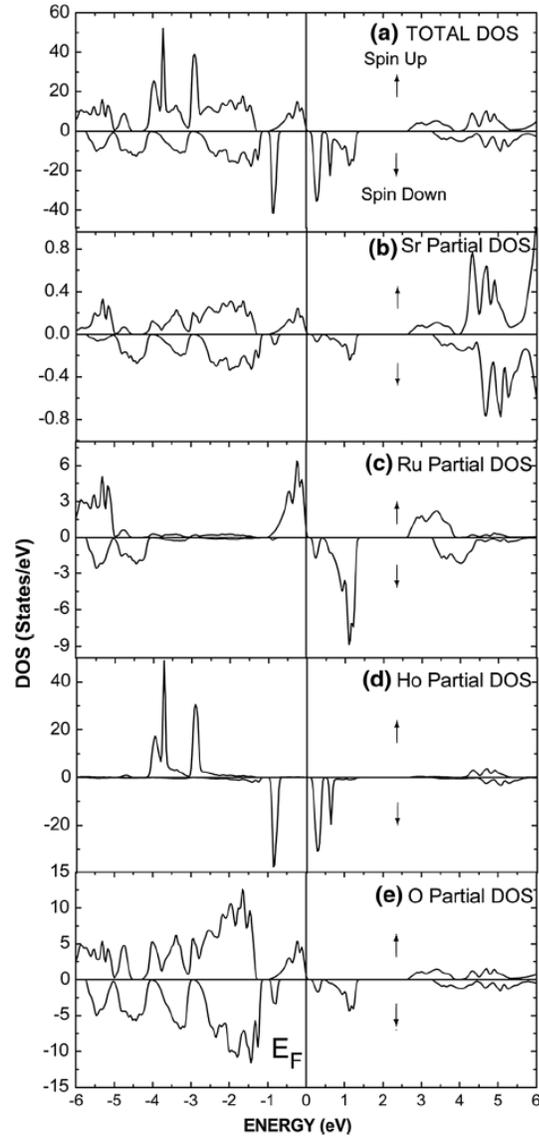


Fig. 8. Density of states calculated for up and down spin polarizations: (a) total DOS, and partial contributions of (b) Sr, (c) Ru, (d) Ho, and (e) O. The Fermi level is located at zero energy. Arrows identify spin-up and spin-down states.

the DFT calculations, the exchange and correlation potential according to Perdew, Burke, and Ernzerhof<sup>31,32</sup> gives a very good approximation for the valence and conduction density of states but is not very accurate for determining the energy gap of semiconductors, due to self-interaction errors,<sup>31,32</sup> for which it would be more interesting to use a potential specifically designed for this purpose that would use the local functional without the Hartree-Fock

3428

Velásquez Moya, Cardona, Villa Hernández, Landínez Téllez, and Roa-Rojas

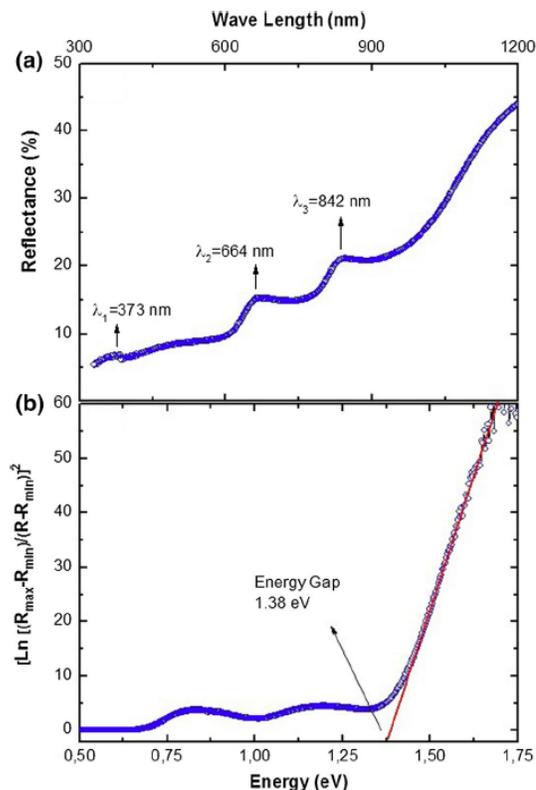


Fig. 9. Optical characterization of Sr<sub>2</sub>HoRuO<sub>6</sub> material: (a) reflectance curve (%) as function of wavelength and (b) graphical determination of energy gap by Kubelka–Munk analysis.

exchange.<sup>33,34</sup> Thus, considering the uncertainty inherent in calculating the exact value of the Fermi level, from the results shown in Figs. 8 (DOS) and 9b (Kubelka–Munk energy gap), it is clear that the material behaves like a semiconductor.

### CONCLUSIONS

Sr<sub>2</sub>HoRuO<sub>6</sub> samples were obtained by a solid-state reaction method. Structural analysis by Rietveld refinement of XRD data revealed that this material crystallizes in the more stable monoclinic perovskite structure in space group  $P2_1/n$  (no. 14), with strongly distorted HoO<sub>6</sub> and RuO<sub>6</sub> octahedra. SEM revealed the polycrystalline nature of the surface, formed by grains of micrometric size. EDX revealed no chemical components other than those expected from the stoichiometry of the material. The magnetic susceptibility as a function of temperature revealed a ferrimagnetic characteristic for this perovskite-like material below the Néel temperature ( $T_N = 14$  K), with strong evidence of irreversibility, attributed to magnetic frustration caused by disorder due to structural distortions

that give rise to magnetocrystalline anisotropy effects. The effective magnetic moment determined from Curie–Weiss fitting of the susceptibility data was 98% in agreement with the theoretical value expected based on Hund’s rules (11.36 $\mu_B$  versus 11.60 $\mu_B$ ). Diffuse reflectance measurements established the semiconducting behavior of the Sr<sub>2</sub>HoRuO<sub>6</sub> perovskite with an energy gap  $E_g$  of 1.38 eV. Calculations of the band structure and density of electronic states near the Fermi level revealed anisotropy between orbitals for the spin-up and spin-down polarizations in both the valence and conduction band, with energy gap of 2.67 eV for the spin-up configuration and 0.90 eV for spin down. Based on the density of states, the ferrimagnetic feature observed experimentally at low temperatures can be attributed to exchange mechanisms between 4d-Ru<sup>5+</sup> and 4f-Ho<sup>3+</sup> electrons mediated by 2p-O<sup>2-</sup> states. The effective magnetic moment obtained in the cell was 11.36 $\mu_B$ , 4% higher than that expected based on Hund’s rules, due to the interstitial contribution considered in the DFT calculations.

### ACKNOWLEDGEMENTS

This work was partially supported by the Division of Investigations (DIB) of the National University of Colombia. J.I.V.H. received support from the Departamento Administrativo de Ciencia y Tecnología “Francisco José de Caldas,” COLCIENCIAS.

### ELECTRONIC SUPPLEMENTARY MATERIAL

The online version of this article (<https://doi.org/10.1007/s11664-018-6167-z>) contains supplementary material, which is available to authorized users.

### REFERENCES

1. B. Mathias and A. von Hippel, *Phys. Rev. B* 73, 1378 (1948).
2. V.M. Goldschmidt, *Naturwissenschaften* 14, 477 (1926).
3. C.A. Triana, D.A. Landínez Téllez, J. Arbey Rodríguez, F. Fajardo, and J. Roa-Rojas, *Mater. Lett.* 82, 116 (2012).
4. Q. Madueño, D.A. Landínez Téllez, and J. Roa-Rojas, *Mod. Phys. Lett. B* 20, 427 (2006).
5. C.J. Howard, B.J. Kennedy, and P.M. Woodward, *Acta Cryst. B* 59, 463 (2003).
6. J.A. Cuervo Farfán, D.M. Aljure García, R. Cardona, J. Arbey Rodríguez, D.A. Landínez Téllez, and J. Roa Rojas, *J. Low Temp. Phys.* 186, 295 (2017).
7. S.H. Kim and P.D. Battle, *J. Solid State Chem.* 114, 174 (1995).
8. Y. Hinatsu, Y. Izumiyama, Y. Doi, A. Alemi, M. Wakeshima, A. Nakamura, and Y. Morii, *J. Solid State Chem.* 177, 38 (2004).
9. Y. Doi, Y. Hinatsu, K. Oikawa, Y. Shimojo, and Y. Morii, *J. Mater. Chem.* 10, 797 (2000).
10. A.C. Larson, R.B., Von Dreele, in *General Structure Analysis System (GSAS)*, Los Alamos National Laboratory Report LAUR (2000), pp. 86–748.

11. P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, in WIEN2k, An Aug-mented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria, 2001), ISBN: 3-9501031-1-2.
12. P. Hohenberg and W. Khon, *Phys. Rev.* 136, B864 (1964).
13. W. Khon and L.S. Sham, *Phys. Rev.* 140, A1133 (1965).
14. J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
15. L.T. Corredor, D.A. Landínez Téllez, J.L. Pimentel Jr, P. Pureur, and J. Roa-Rojas, *J. Mod. Phys.* 2, 154 (2011).
16. C.A. Triana, D.A. Landínez Téllez, and J. Roa-Rojas, *Mater. Charact.* 99, 128 (2015).
17. Y. Doi and Y. Hinatsu, *J. Phys. Condens. Matter* 11, 4813 (1999).
18. C.A. Triana, D.A. Landínez Téllez, and J. Roa-Rojas, *J. Alloys Compd.* 516, 179 (2012).
19. A.M. Glazer, *Acta Cryst. B* 28, 3384 (1972).
20. W. Wondratschek, in *International Tables for Crystallography*, vol. A, Chapter 8.3 (2006), pp. 732-740.
21. L. Li and B.J. Kennedy, *J. Solid State Chem.* 177, 3290 (2004).
22. P. Scherrer, *Göttinger Nachrichten Gesell* 2, 98 (1918).
23. S.M. Rao, K.J. Wang, N.Y. Yen, Y.Y. Chen, C.B. Tsai, S. Neeleshwar, M.K. Wu, J.K. Srivastava, M.C. Ling, H.L. Liu, and D.C. Ling, *Appl. Phys. Lett.* 89, 232509 (2006).
24. S. Guilin, S. Jian, N. Zhang, and C. Fanggao, *Physica B* 493, 47 (2016).
25. B. Raveau, M.D.M. Seikh, V. Pralong, and V. Caignaert, *Bull. Mater. Sci.* 32, 305 (2009).
26. M. Bonilla, D.A. Landínez Téllez, J. Arbey Rodríguez, J. Albino-Aguilar, and J. Roa-Rojas, *J. Magn. Mater.* 320, e397 (2008).
27. J.P. Peña Negrete, R. Cardona, D.A. Landínez Téllez, and J. Roa-Rojas, *J. Low Temp. Phys.* 178, 229 (2015).
28. R. Cardona, R. Moreno Mendoza, L.A. Carrero Bermúdez, D.A. Landínez Téllez, and J. Roa-Rojas, *J. Low Temp. Phys.* 182, 61 (2016).
29. M. Sorescu, T. Xu, and A. Hannan, *Am. J. Mater. Sci.* 1, 57 (2011).
30. V. Kumar, S.K. Sharma, T.P. Sharma, and V. Singh, *Opt. Mater.* 12, 115 (1999).
31. H. Einollahzadeh, R.S. Dariani, and S.M. Fazeli, *Solid State Commun.* 229, 1 (2016).
32. Y. Zhao and D.G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* 130, 074103/1-3 (2009).
33. T. Higuchi, T. Tsukamoto, N. Sata, M. Ishigame, Y. Tezuka, and S. Shin, *Phys. Rev. B* 57, 6978 (1998).
34. N. Kulagin, J. Dojilovic, and D. Popovic, *Cryogenics* 41, 745 (2001).

## Bibliografía

- [1] Azad, A. K., Zaini, J., Petra, P. I., Ming, L. C., Eriksson, S. (2016). Effect of Nd-doping on structural, thermal and electrochemical properties of  $\text{LaFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  perovskites. *Ceramics International*, 42, 4532 – 4538
- [2] Zaidia, N., Mnefguia, S., Dhahria J., Hlil, E. K. (2016). Electrical transport and specific heat properties of  $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.1}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$  ( $x=0.00, 0.05$  and  $0.15$ ) perovskites, *Ceramics International*, 42, 17687 - 17692
- [3] Matthias, B., Hippel, A. V. (1948). Domain Structure and Dielectric Response of Barium Titanate Single Crystals, *Phys. Rev. B*, 73, 1378
- [4] Goldschmidt, V. M. (1926). *Naturwissenschaften, Die Gesetze der Krystallochemie, Die Naturwissenschaften*, Volume 14, Issue 21.
- [5] Triana, C. A., Landínez Téllez, D. A., Arbey Rodríguez, J., Fajardo, F., Roa Rojas, J. (2012). Electronic, crystal structure and morphological properties of the  $\text{Sr}_2\text{DyRuO}_6$  double perovskite, *Materials Letters*, 82, 116.
- [6] Madueño, Q., Landínez Téllez, D. A., Roa Rojas, J. (2006). Production and Characterization of  $\text{Ba}_2\text{NdSbO}_6$  Complex Perovskite as a Substrate for  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , *Modern Physics Letters B*, Vol. 20, No. 8, 427
- [7] Howard, C. J., Kennedy, B. J., Woodward, P. M. (2003). Structures of ordered double perovskites – A group theoretical analysis, *Acta Cryst. B*, 59, 463-471.
- [8] Alp, U., Yilmaz, F., Uzun, O., Topal, U., Ergen, S., Kolemen, U. (2015). Mechanical Characterization of Ruthenocuprates by Nanoindentation Technique. *J. Supercond. Nov. Magn.* 28, 519
- [9] <https://www-scopus-com.ezproxy.unal.edu.co/term/analyzer.uri>
- [10] Macquart, R., Kim, S., Gemmill, W., Stalick, J., Lee, Y., Vogt, T., Zur, L. (2005) Synthesis, structure, and magnetic properties of  $\text{Sr}_2\text{NiOsO}_6$  and  $\text{Ca}_2\text{NiOsO}_6$ : Two new osmium-containing double perovskites. *Inorganic Chemistry*. Volumen 44. Issue 26. 9676-9683.

- [11] Lufaso, M., Zur L. (2005) Crystal structures and magnetic properties of mixed iridium-ruthenium triple perovskites. 1.  $\text{Ba}_3\text{MRuIrO}_9$  (M = lanthanide, Y). *Inorganic Chemistry*. Volumen 44. Issue 25. 9143-9153.
- [12] Kageyama, H., Kitano, T., Nakanishi, R., Yasuda, J., Oba, N., Baba, Y., Nishi, M., Ueda, Y., Ajiro, Y., Yoshimura, K., (2005)  $S = 1/2$  square-lattice antiferromagnets:  $(\text{CuX})\text{LaB}_2\text{O}_7$  and  $(\text{CuCl})\text{A}_2\text{B}_3\text{O}_{10}$  (X = Cl, Br; A = Ca, Sr; B = Nb, Ta). *Progress of Theoretical Physics Supplement*. Volumen 159. 39-47.
- [13] Volkova, O., Goodilin, E., Vasiliev, A., Khomskii, D., Tristan, N., Kerschl, P., Skourski, Y., Mueller, K., Buechner, B. (2005)  $\text{CaCuMn}_6\text{O}_{12}$  vs.  $\text{CaCu}_2\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ : A comparative study. *JETP Letters*. Volumen 82. Issue 10. 642-645.
- [14] Pinacca, R., Viola, M., Alonso, J., Pedregosa, J., Carbonio, R. (2005) On the new ferrimagnetic  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{UO}_9$  double perovskite with TC above room temperature: A neutron diffraction study. *Journal of Materials Chemistry*. Volumen 15. Issue 43. 4648-4653.
- [15] Willett, R., Gómez-García, C., Twamley, B. (2005) Structure and magnetic properties of  $[(\text{REDA})\text{Cl}]_2\text{CuCl}_4$  salts: A new series of ferromagnetic layer perovskites. *Polyhedron*. Volumen 24. Issue 16-17. 2293-2298.
- [16] Carvajal, E., Navarro, O., Allub, R., Avignon, M., Alascio, B. (2005) Ferromagnetic transition in ordered double perovskites and related alloys. *European Physical Journal B*. Volumen 48. Issue 2. 179-187.
- [17] Gupta, D. (2005) Diffusion in some perovskites: HTSC cuprates and a piezoelectric ceramic. *Diffusion Processes in Advanced Technological Materials*. 489-527.
- [18] Singh, K., Acharya, S., Atkare, D. (2005) Qualitative analysis of tolerance factor, electronegativity and chemical bonding of some ferroelectric perovskites through MOT. *Ferroelectrics*. Volume 315. 91-110.
- [19] Singh, K., Acharya, S., Atkare, D. (2005) Qualitative analysis of tolerance factor, electronegativity and chemical bonding of some ferroelectric perovskites through MOT. *Ferroelectrics*. Volume 315. 91-110.
- [20] Maunders, C., Whitfield, H., Radtke, G., Botton, G., Lazar, S., Etheridge, J. (2005) High resolution EELS investigation of hexagonal transition metal perovskites. *Microscopy and Microanalysis*. Volumen 11. Issue SUPPL. 2. 738-739.

- [21] Liu, Y., Withers, R. (2010) Structural disorder, polarisation and the normal to relaxor ferroelectric transition in BaTiO<sub>3</sub> based perovskites. *Ferroelectrics*. Volumen 402. Issue 1. 3-9
- [22] Sotomayor, M., Várez, A., Bucheli, W., Jimenez, R., Sanz, J. (2013) Structural characterisation and Li conductivity of Li<sub>1/2-x</sub>Sr<sub>2x</sub>La<sub>1/2-x</sub>TiO<sub>3</sub> (0<x<0.5) perovskites. *Ceramics International*. Volumen 39. Issue 8. 9619-9626.
- [23] Stojadinović, B., Dohčević-Mitrović, Z., Stepanenko, D., Rosić, M., Petronijević, I., Tasić, N., Ilić, N., Matović, B., Stojanović, B. (2017) Dielectric and ferroelectric properties of Ho-doped BiFeO<sub>3</sub> nanopowders across the structural phase transition. *Ceramics International*. Volumen 43. Issue 18. 16531-16538.
- [24] Cazorla, C., Stengel, M. (2015) Electrostatic engineering of strained ferroelectric perovskites from first principles. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. Volumen 92. Issue 21. Número de artículo 214108.
- [25] Morilla-Santos, C., Arruda, L., Silva, C., Lisboa-Filho, P. (2011) Magnetic interactions and spin-reversal mechanism in ErMn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> samples. *Journal of Electroceramics*. Volumen 27. Issue 3-4. 215-221.
- [26] Pang, D., He, C., Long, X. (2016) Ferroelectric and antiferromagnetic properties of a ternary multiferroic BiFeO<sub>3</sub>-Pb(Fe<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> single crystal. *Ceramics International*. Volumen 42. Issue 16. 19433-19436.
- [27] Narayan, J. (2012) Nanoscience to nanotechnology to manufacturing transition. *International Journal of Nanotechnology*. Volumen 9. Issue 10-12. 914-941.
- [28] Tian, R., Wan, C., Wang, Y., Wei, Q., Ishida, T., Yamamoto, A., Tsuruta, A., Shin, W., Li, S., Koumoto, K. (2017) A solution-processed TiS<sub>2</sub>/organic hybrid superlattice film towards flexible thermoelectric devices. *Journal of Materials Chemistry A*. Volumen 5. Issue 2. 564-570.
- [29] <https://www-scopus-com.ezproxy.unal.edu.co/term/analyzer.uri>
- [30] Novoa, G., Téllez, D. L., Roa-Rojas, J. (2012) Synthesis and structural and electrical characterization of new materials Bi<sub>3</sub>R<sub>2</sub>FeTi<sub>3</sub>O<sub>15</sub>. *Physica B: Condensed Matter*. Volumen 407. Issue 16. 3099-3101.
- [31] Téllez, D. L., Martínez, D., Cardona C. R., Barrera, E.W., Roa-Rojas, J. (2014) Crystalline structure, magnetic response and electronic properties of RE<sub>2</sub>MgTiO<sub>6</sub> (RE=Dy, Gd) double perovskites. *Journal of Molecular Structure*. Volumen 1067. Issue 1. 205-209.

- [32] Isaza-Zapata, V., Arias, A., Maya, C., Martínez, W., Agudelo, A., Alvarez, B., Gómez, A., Izquierdo, J. (2017) Ferroelectric response of  $\text{Na}_{0.9}\text{Li}_{0.1}\text{NbO}_3$  at room temperature. *Journal of Physics: Conference Series*. Volumen 850. Issue 1. Número de artículo 012009.
- [33] Billy, P. N., Sonia, G. J., Raigoza, C. (2014) Effect of  $\text{BiFeO}_3$  on the properties of the ferroelectric system lead free  $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$  [Efecto del  $\text{BiFeO}_3$  en las propiedades del sistema ferroeléctrico libre de plomo  $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ ]. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. Volumen 53. Issue 5. 240-248.
- [34] Casallas, F.M., Vera-López, E., Téllez, D. L., Mesa, D., Roa-Rojas, J. (2014) Magnetic feature, compositional and structural analysis of the  $\text{La}_2\text{SrFe}_2\text{CoO}_9$  complex perovskite. *Journal of Physics: Conference Series*. Volumen 480. Issue 1. Número de artículo 012034.
- [35] Arango, I. C., Ordonez, J. E., Dominguez, C., Arango, C., Gomez, M. E. (2017) Detailed study of the magnetic behaviour at low scale in  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ . *Journal of Physics: Conference Series*. Volumen 935. Issue 1. Número de artículo 012028.
- [36] <https://www-scopus-com.ezproxy.unal.edu.co/term/analyzer.uri>
- [37] <https://www-scopus-com.ezproxy.unal.edu.co/term/analyzer.uri>
- [38] Watarai, K., Yoshimatsu, K., Horiba, K., Kumigashira, H., Sakata, O., Ohtomo, A. (2016). Epitaxial synthesis and physical properties of double-perovskite oxide  $\text{Sr}_2\text{CoRuO}_6$  thin films. *J. Phys.: Condens. Matter*, 28, 436005, 7pp
- [39] Liua, Y. P., Fuhb, H. R., Wang, Y. K. (2014). Expansion research on half-metallic materials in double perovskites of  $\text{Sr}_2\text{BB}'\text{O}_6$  (B = Co, Cu, and Ni; B' = Mo, W, Tc, and Re; and  $\text{BB}' = \text{FeTc}$ ). *Computational Materials Science*, 92, 63–68
- [40] Parkinson, N. G., Hatton, P. D., Howard, J. A. K., Ritter, C., Ibberson, R. M., Wu, M. K. (2004). Variable temperature neutron powder diffraction study to determine the magnetic interactions in  $\text{Sr}_2\text{LnRuO}_6$  (Ln = Ho and Tb). *J. Phys.: Condens. Matter*, 16, 7611–7624
- [41] Nishiyama, A., Doi, Y., Hinatsu, Y. (2017). Magnetic interactions in rhenium-containing rare earth double perovskites  $\text{Sr}_2\text{LnReO}_6$  (Ln=rare earths). *Journal of Solid State Chemistry*, 248, 134–141
- [42] Triana, C. A., Landínez Téllez, D. A., Roa Rojas, J. (2015). General study on the crystal, electronic and band structures, the morphological characterization, and the magnetic properties of the  $\text{Sr}_2\text{DyRuO}_6$  complex perovskite. *Materials Characterization*, 99, 128–14

- [43] Kayser, P., Ranjbar, B., Kennedy, B. J. (2017). Maxim Avdeev The impact of chemical doping on the magnetic state of the  $\text{Sr}_2\text{YRuO}_6$  double perovskite, *Journal of Solid State Chemistry*, 249, 154–159
- [44] Corredor, L. T., Landinez Tellez, D. A., Martinez Buitrago, D., Albino Aguiar, J., Roa Rojas, J. (2012). Magnetic properties and structural characterization of  $\text{Sr}_2\text{RuHoO}_6$  complex perovskite. *Physica B*, 407, 3085–3088
- [45] Doi, Y., Hinatsu, Y., Oikawa, K., Shimojo, Y., Morii, Y. (2000). Magnetic and neutron diffraction study on the ordered perovskite  $\text{Sr}_2\text{HoRuO}_6$ . *J. Mater. Chem*, 10, 797-800
- [46] Triana, C. A., Landínez Téllez, D. A., Roa Rojas, J. (2013). Rotational and translational distortions of the crystal structure of the  $\text{Sr}_2\text{HrRuO}_6$  (Hr = Ho, Dy, Gd, Eu) complex perovskites. *Materials Chemistry and Physics*, 139, 953-962
- [47] Navrotsky A., Weidner D. J. (1989). Perovskite: A Structure of Great Interest to Geophysics and Materials Science. A. Navrotsky and D. J. Weidener (Eds), American Geophysics Union, Washington, DC, Vol. 45, p. xi.
- [48] Hazen, R. M. (1988). Perovskitas. *Investigación y Ciencia. Física del Estado Sólido*
- [49] Glazer A. M. (1975). Simple Ways of Determining Perovskite Structures. *Acta Cryst.*, A 31, 756
- [50] Mailadil S. (2008). *Dielectric Materials for Wireless Communication*. Gran Bretaña. Elsevier. Primera Edición
- [51] Galasso F. S. (1969). *Structure, Properties and Preparation of Perovskite-Type Compounds*. Hungaria. Pergamon Press. Primera Edición
- [52] Lozano, A. (2003). Estudio estructural y magnético de perovskitas de óxidos mixtos de Cobalto y Rutenio. Universidad de la Laguna. Tenerife (España). Tesis de Doctorado.
- [53] Tilley, R. J. (2016). *Perovskites: Structure–Property Relationships*. Reino Unido. John Wiley & Sons. Primera Edición.
- [54] González, P. K. (2014). Nuevas perovskitas dobles obtenidas en condiciones extremas de presión y temperatura. Universidad Complutense de Madrid. Madrid (España). Tesis de Doctorado.
- [55] Faik, A. (2009). Estudio de las estructuras cristalinas y de las transiciones de fase en nuevos materiales de wolframio ( $\text{Sr}_2\text{M}^{2+}\text{W}^{6+}\text{O}_6$ ) y de antimonio ( $\text{A}_2\text{M}^{3+}\text{Sb}^{5+}\text{O}_6$ ) con estructura de perovskita doble. Universidad del País Vasco. España. Tesis de Doctorado.
- [56] Howard, C. J. y Stokes, H. T. (1998). Group-Theoretical Analysis of Octahedral Tilting in Perovskites. *Acta Cryst.*, B 54, 782.

- [57] King, G. y Woodward, P.M. (2010). Cation ordering in perovskites. *Journal of Materials Chemistry.*, 20, 5785.
- [58] Cullity B. D., Graham C. D. (2009). *Introduction to Magnetic Materials*. New York. John Wiley & Sons. Segunda edición
- [59] Spaldin N. A. (2010). *Magnetic Materials: Fundamentals and Applications*. New York. Cambridge. Segunda Edición
- [60] Hummel R. E. (2012). *Electronic Properties of Materials*. New York. Springer. Cuarta Edición
- [61] McKeehan L.W. (1971). *Magnetismo*. México. Reverté
- [62] Buschow, K. H. J., De Boer, F. R. (2004). *Physics of Magnetism and Magnetic Materials*. New York. Kluwer Academic Publishers
- [63] Patterson, J., Bailey, B. (2010). *Solid-State Physics: Introduction to the Theory*. New York. Springer. Segunda Edición
- [64] Abella, J.M., Martínez, J.M. *Fundamentos de electrónica física y microelectrónica*. Madrid. Addison Wesley.
- [65] Callister, W. D., Rethwisch, D. G. (2010). *Materials Science and Engineering An Introduction*. Usa. Wiley.
- [66] Joong, S., Kang, L. (2005). *Sintering: Densification, Grain Growth, and Microstructure*. Gran Bretaña. Elsevier Butterworth-Heinemann
- [67] Boch, P., Niepce, J. C. (2007). *Ceramic Materials: Processes, Properties and Applications*. USA. ISTE
- [68] Callister, W. D., (2007). *Materials Science and Engineering: An Introduction*. New York. John Wiley & Sons, Inc.
- [69] Abella, J. M., (2003). *Láminas delgadas y recubrimientos: Preparación, Propiedades y Aplicaciones*. España. CSIC.
- [70] [http://www2.mpip-mainz.mpg.de/~andrienk/journal\\_club/xray.pdf](http://www2.mpip-mainz.mpg.de/~andrienk/journal_club/xray.pdf)
- [71] Mull, B. T., (2012). *Theory of XRD: The principles behind X-ray diffraction*. Panalytical.
- [72] Ferreira, M. L., *World Patent Information: Brief history of X-*
- [73] Hessenbruch, A., (2002). *Endeavour: A brief history of x-rays*. Vol.; 26. Issue 4.
- [74] Waseda, Y. Matsubara, E. Shinoda, K., (2011). *X-Ray Diffraction Crystallography: Introduction, Examples and Solved Problems*. SPRINGER, Alemania.

- [75] Reimer, L., (1998). Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis, Springer, Alemania.
- [76] Renau, J. Faura, M. (1994). Principios básicos del Microscopio Electrónico de Barrido. Centro de Investigación. Hospital la Fé. Valencia.
- [77] <http://science.howstuffworks.com/scanning-electron-microscope2.htm>
- [78] Servicio de Microscopia Electronica. SCAI. (2012). Microanálisis por dispersión de energías de rayos X. XEDS conceptos básicos. SCAI. Universidad de Malaga
- [79] Brower, P. (2010). Theory of XRF getting acquainted with the principles. PANALYTICAL
- [80] Manual de Espectrofotómetro UV-Vis-NIR
- [81] Brouchure equipo Cary WinUV 5000
- [82] Kerszulis, J. (2012). Cary UV/Vis/NIR 5000: User Guide and Tutorial for Using the Cary 500 in the Reynolds Research Group. Georgia Institute of Technology
- [83] Varian. UV-VIS-NIR: Cary 4000, 5000 and 6000i Spectrophotometers
- [84] Agilent Technologies. (2013). Agilent Diffuse Reflectance Accessories (dRAS) for the Cary 4000/5000/6000i UV-VIS-NIR Spectrophotometers. USA
- [85] Kirupakar, B.R., Vishwanath, B.A., Padma, M. (2016). Vibrating Sample Magnetometer and Its Application In Characterisation Of Magnetic Property Of The Anti Cancer Drug Magnetic Microspheres. International Journal Of Pharmaceutics & Drug Analysis. Vol.4 Issue 5.
- [86] Hussain, S.A. (2013). Vibrating Sample Magnetometry: Analysis and Construction. Pakistan. Syed Babar Ali School of Science and Engineering. Project.
- [87] Rosalesand, A., Rivera, J.A. (2007) Funcionamiento de un magnetómetro (VSM) revista colombiana de Física. A.38 N.2.
- [88] Martínez, R. (2012). Nuevos materiales para conversión y almacenamiento de energía: un paso hacia la economía del hidrógeno. Universidad Autónoma de Madrid. España. Tesis de Doctorado.
- [89] Nikolo, M. (1995) Superconductivity: A guide to alternating current susceptibility measurements and alternating current susceptometer design, Am. J. Phys. 63, 65
- [90] Lufaso, M. W. & Woodward, P. M. (2001) Prediction of the crystal structures of perovskites using the software program SPuDS. Acta Crystallographica Section B. B57, 725-738.

- [91] Glazer, A.M. (1972). The Classification of Tilted Octahedra in Perovskites. *Acta Crystallographica*. B28, 3384
- [92] Vittayakorn, N. & Wirunchit, S. (2007). Perovskite formation, dielectric and ferroelectric properties of  $\text{PbZrO}_3\text{-Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  ceramics via a columbite precursor synthetic route. *Smart Materials and Structures*. 16 851-857
- [93] Young, R. A. (1995). *The Rietveld Method*. Oxford University Press, New York.
- [94] Petrick, S. & Castillo, R. (2004). Método de Rietveld para el estudio de estructuras cristalinas
- [95] Amigó, J. M. (2005). Nociones de cristalografía básicas para el método de Rietveld. V escuela sobre el método Rietveld. Bancaixa: Fundació Caixa Castelló. Valencia
- [96] Ramón, M. L. (2007). Introducción al Método Rietveld. Centro de Investigación en Energía. Universidad Nacional Autónoma de México.
- [97] Larson, A. C. & Von Dreele, R. B. (2000). *General Structure Analysis System*. LANL. Los Alamos. LAUR Report. 86-748
- [98] Toby, B. H. (2001). EXPGUI a graphical user interface for GSAS. *J. Appl. Cryst.* 34. 210-213
- [99] Martienssen, W. & Warlimont, H. (2005). *Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data*. Springer. Alemania.
- [100] Goodenough, J. B. (2004). Electronic and ionic transport properties and other physical aspects of perovskites. *Reports On Progress In Physics*. 67. 915-1993
- [101] Wondratschek, W. (2006). *International Tables for Crystallography Vol. A, Chapter 8.3*, pp. 732-740
- [102] Li, L & Kennedy, B. J. (2004). Valence and structural transitions in the mixed Ru-Ir perovskites  $\text{Ba}_2\text{PrRu}_{1-x}\text{Ir}_x\text{O}_6$ . *Journal of Solid State Chemistry* 177. 3290-3300
- [103] Rendón, J.M. Almanza, O. Cardona, R. Landínez Téllez, D. A. Roa-Rojas, J. (2013). Structural, magnetic and electronic properties of the  $\text{Sr}_2\text{CoNbO}_6$  complex perovskite. *International Journal of Modern Physics B*. Vol. 27, No. 28. 1350171
- [104] Barón Oliveros, Jhon Harrison. (2016). Estudios ferroeléctricos, estructurales y magnéticos de la hexaferrita (Sr, Ca)  $\text{Co}_2\text{Zr}_2\text{Fe}_8\text{O}_{19}$  sintetizada por reacción de estado sólido. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá. Tesis de Maestría.
- [105] Velásquez, X., Cardona, R., Villa, J. I., Landínez, D. A. Roa-Rojas, J. (2018). Electronic and Crystalline Structure, Magnetic Response, and Optical Characterization of

Rare-Earth Ruthenate  $\text{Sr}_2\text{HoRuO}_6$ . Journal of Electronic Materials. Volumen 47. Issue 7. 3421–3429

[106] Cuervo Farfán, J. A. Aljure García, D. M. Cardona, R. Arbey Rodríguez, J. Landínez Téllez, D.A. Roa-Rojas, J. (2017). Journal of Low Temperature Physics 186, 295-315

[107] Sorescu, M. Xu, T. Hannan, A. (2011). Initial Stage Growth Mechanism of  $\text{LaFeO}_3$  Perovskite through Magnetomechanical Ball-Milling of Lanthanum and Iron Oxides. American Journal of Materials Science. 1. 57-66

[108] Kumar, V. Sharma, S. Sharma, T.P. Singh, V. (1999). Band gap determination in thick films from reflectance measurements. Optical Materials 12. 115-119