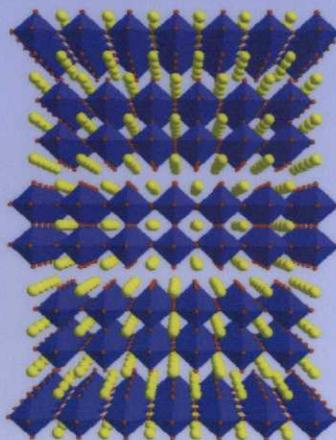
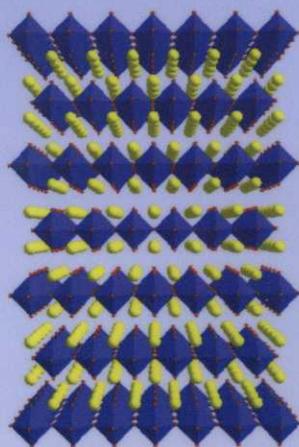


**UNIVERSIDADE DA CORUÑA**  
**FACULTAD DE CIENCIAS**

*DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL*  
*ÁREA DE QUÍMICA INORGÁNICA*



**FASES DE RUDDLESDEN-POPPER DE COBALTO  
Y MATERIALES RELACIONADOS: SÍNTESIS,  
CARACTERIZACIÓN Y PROPIEDADES DE  
MAGNETO-TRANSPORTE.**



**Manuel Sánchez Andújar**

A Coruña, Diciembre 2002

**UNIVERSIDADE DA CORUÑA**  
**FACULTAD DE CIENCIAS**

*DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL*  
*ÁREA DE QUÍMICA INORGÁNICA*



**FASES DE RUDDLESDEN-POPPER DE COBALTO  
Y MATERIALES RELACIONADOS: SÍNTESIS,  
CARACTERIZACIÓN Y PROPIEDADES DE  
MAGNETO-TRANSPORTE.**

**Manuel Sánchez Andújar**

A Coruña, Diciembre 2002

Memoria presentada en la Facultad  
de Ciencias de la Universidade da  
Coruña por D. Manuel Sánchez Andújar  
para obtener el Grado de Doctor en  
Química por la Universidade da Coruña

Diciembre, 2002



## UNIVERSIDADE DA CORUÑA

### DEPARTAMENTO QUÍMICA FUNDAMENTAL

Facultad de Ciencias  
Campus da Zapateira, s/n  
15071 La Coruña  
Teléfono 34-81-167000  
Fax 34-81-167065

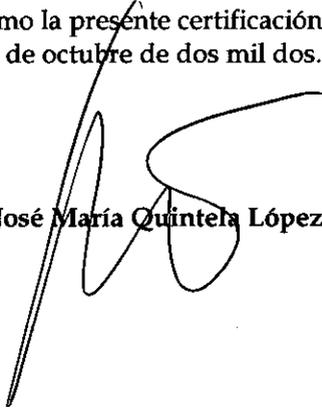
**D. JOSÉ MARÍA QUINTELA LÓPEZ**, Catedrático de Universidad y Director del Departamento de Química Fundamental de la Universidade da Coruña,

#### **CERTIFICA:**

Que la presente memoria titulada **“FASES DE RUDDLESDEN-POPPER DE COBALTO Y MATERIALES RELACIONADOS: SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y PROPIEDADES DE MAGNETO-TRANSPORTE”**, ha sido realizada por el Graduado en Química D. **MANUEL SÁNCHEZ ANDÚJAR** bajo la dirección de la Profesora Dra. Dña. **MARÍA ANTONIA SEÑARÍS RODRÍGUEZ** en el Área de Química Inorgánica dependiente del Departamento de Química Fundamental y constituye su Tesis Doctoral.

Y para que así conste, expido y firmo la presente certificación  
En A Coruña, a 9 de octubre de dos mil dos.

**José María Quintela López**





## UNIVERSIDADE DA CORUÑA

DEPARTAMENTO QUÍMICA FUNDAMENTAL

Facultad de Ciencias  
Campus da Zapateira, s/n  
15071 La Coruña  
Teléfono 34-81-167000  
Fax 34-81-167065

Dña. **MARÍA ANTONIA SEÑARÍS RODRÍGUEZ**, Profesora Titular de Universidad del Área de Química Inorgánica en la Facultad de Ciencias de la Universidade da Coruña,

### CERTIFICA:

Que la presente memoria titulada "FASES DE RUDDLESDEN-POPPER DE COBALTO Y MATERIALES RELACIONADOS: SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y PROPIEDADES DE MAGNETO-TRANSPORTE", ha sido realizada bajo su dirección por el Graduado en Química D. **MANUEL SÁNCHEZ ANDÚJAR** en el Área de Química Inorgánica dependiente del Departamento de Química Fundamental y, habiendo sido concluida, autoriza su presentación para optar al Grado de Doctor en Química.

Para que así conste, expide y firma la presente certificación  
En A Coruña, a 9 de octubre de dos mil dos.

**María Antonia Señaris Rodríguez**

La presente Tesis Doctoral ha sido subvencionada por el Ministerio de Ciencia y Tecnología a través de los proyectos MAT98-0416 y de una beca F.P.I. asociada al mismo.

## AGRADECIMIENTOS

En primer lugar me gustaría agradecer a mi directora María Antonia Señarís Rodríguez, por la oportunidad que me ha dado de realizar este trabajo en su grupo de investigación, por todo lo que he aprendido con ella. Igualmente agradecer a José Rivas, Jorge Mira y Alfonso Fondado por la ayuda prestada en la realización e interpretación de las medidas físicas que presenta este trabajo.

A Miguel Ángel Alario y Emilio Moran por su simpatía y por guiarme en el complejo mundo de la síntesis a alta presión.

A Roberto Caciuffo y Danielle Rinaldi por el buen trato recibido durante mi estancia en Italia y la ayuda prestada en las medidas a.c.

A José Antonio Alonso y M<sup>a</sup> Jesús Martínez por la amabilidad mostrada para la realización de experimentos de alta presión y reducción térmica.

A John B. Goodenough por perder horas de sueño para ayudarme con la interpretación de resultados.

A los Servicións Xerais de Apoio a Investigación da Universidade de A Coruña, por su apoyo técnico, especialmente a José Mahia.

Por último tengo que agradecer a los profesores del área de Química Inorgánica de la Universidade de A Coruña por su buena acogida y su apoyo.

Á miña familia

# INDICE

## PRÓLOGO

## I.-INTRODUCCIÓN

I.1.- ASPECTOS ESTRUCTURALES DE PEROVSKITAS Y FASES DE RUDDLESDEN-POPPER.....	1
I.2.-PROPIEDADES Y ESTRUCTURA ELECTRÓNICA: INFLUENCIA DE LA DIMENSIONALIDAD.....	10
I.3.-PROPIEDADES MAGNÉTICAS Y ELÉCTRICAS DE ÓXIDOS MIXTOS DE COBALTO.....	17
I.3.1.-Óxidos mixtos de cobalto con estructura perovskita $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ (Ln= La, Nd y Gd)	
I.3.2.-Óxidos mixtos de cobalto con estructura Ruddlesden-Popper	
I.4.-BIBLIOGRAFÍA.....	29

## II.-OBJETIVOS.....33

## III.-EXPERIMENTAL

III.1.-PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS.....	35
III.1.1.-Síntesis de los compuestos $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$ (Ln=La, Nd y Gd)	
III.1.2.-Síntesis de los compuestos $\text{Ln}_{2-x}\text{Sr}_{1+x}\text{Co}_2\text{O}_7$ (Ln= La, Nd, Sm y Gd)	
III.1.3.-Síntesis de los compuestos $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_7$	
III.1.4.-Síntesis del compuesto $\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{7-\delta}$	

<b>III.2.-ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD TÉRMICA Y CONTENIDO EN OXÍGENO.....</b>	<b>43</b>
<b>III.2.1.-Análisis termogravimétrico (ATG) y análisis térmico diferencial (ATD)</b>	
<b>III.2.2.-Contenido en oxígeno</b>	
III.2.2.1.-Reducción térmica	
III.2.2.2.-Iodometrías	
<b>III.3.-CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL.....</b>	<b>45</b>
<b>III.3.1.-Estructura promedio</b>	
II.3.1.1.-Difracción de rayos X	
II.3.1.2 Método Rietveld	
<b>III.3.2.-Estructura local</b>	
II.3.2.1.-Espectroscopía de infrarrojo	
<b>III.4.-CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL.....</b>	<b>47</b>
<b>III.4.1.-Microscopía electrónica de barrido (SEM)</b>	
<b>III.4.2.-Microscopía electrónica de transmisión (TEM) y difracción de electrones</b>	
<b>III.5.-ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES MAGNÉTICAS.....</b>	<b>49</b>
<b>III.5.1.-Medidas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura, <math>\chi_m</math> (T)</b>	
<b>III.5.2.-Medidas de magnetización en función del campo aplicado, M (H)</b>	

**III.6.- ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES DE TRANSPORTE.....51**

**III.6.1.-Resistividad eléctrica**

III.6.1.1.-Metodología de la medida

III.6.1.2.-Condiciones experimentales

**III.6.2.-Efecto Seebeck**

**III.7.-BIBLIOGRAFÍA.....55**

**IV.-RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

**IV.1.-INFLUENCIA DE LA DIMENSIONALIDAD SOBRE LAS PROPIEDADES DE ÓXIDOS MIXTOS DE COBALTO CON ESTRUCTURA DE RUDDLESLEN-POPPER**

**IV.1.1.-Compuestos con n=1:  $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$  ( $\text{Ln}=\text{La}^{+3}$ ,  $\text{Nd}^{+3}$  y  $\text{Gd}^{+3}$ )**

IV.1.1.1.-Síntesis y morfología de las muestras.....57

IV.1.1.2.-Estudio de la estabilidad térmica y contenido en oxígeno..61

IV.1.1.2.1.-Análisis termogravimétrico (ATG) y análisis térmico diferencial (ATD)

IV.1.1.2.2.-Contenido en oxígeno de los compuestos  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$

IV.1.1.3.-Caracterización estructural: Refinamiento Rietveld de los datos de difracción de rayos X en polvo.....68

IV.1.1.3.1.-Resultados de refinamiento Rietveld

IV.1.1.3.2.-Influencia del grado de dopaje

IV.1.1.3.3.-Influencia de la tierra rara

IV.1.1.4.-Caracterización microestructural.....87

IV.1.1.4.1.-Difracción de electrones

IV.1.1.4.2.-Microscopía de media resolución

IV.1.1.5.-Caracterización mediante espectroscopía de infrarrojo.....93

IV.1.1.6.- <u>Propiedades magnéticas, de transporte y magnetorresistencia</u> .....	98
IV.1.1.6.1.-Serie $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$ ( $0 \leq x \leq 0.4$ ).....	98
a) Magnetismo	
b) Propiedades de transporte	
c) Magnetorresistencia	
IV.1.1.6.2.-Serie $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$ ( $0 \leq x \leq 0.3$ ).....	123
a) Magnetismo	
b) Propiedades de transporte	
c) Magnetorresistencia	
IV.1.1.6.3.-Serie $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$ ( $0 \leq x \leq 0.2$ ).....	134
a) Magnetismo	
b) Propiedades de transporte	
c) Magnetorresistencia	
IV.1.1.6.4.-Influencia de la tierra rara sobre las propiedades magnéticas, de transporte y magnetorresistencia.....	143
a) Magnetismo	
b) Propiedades de transporte	
c) Magnetorresistencia	
IV.1.1.6.5.-Influencia de la dimensionalidad sobre las propiedades magnéticas y de transporte.....	148
a) Magnetismo	
b) Propiedades de transporte	
c) Magnetorresistencia	
IV.1.1.7.- <u>Conclusiones</u> .....	152
IV.1.1.8.- <u>Bibliografía</u> .....	155
<b>IV.1.2.-Compuestos con <math>n=2</math>: <math>\text{Ln}_{2-x}\text{Sr}_{1+x}\text{Co}_2\text{O}_7</math> (<math>\text{Ln} = \text{Gd}^{+3}</math> y <math>\text{Sm}^{+3}</math>)</b>	
IV.1.2.1.- <u>Síntesis y morfología de las muestras</u> .....	157
IV.1.2.2.- <u>Caracterización estructural: Refinamiento Rietveld de los datos de difracción de rayos X en polvo</u> .....	159

IV.1.2.3.- <u>Caracterización microestructural</u> .....	172
IV.1.2.3.1.-Difracción de electrones	
IV.1.2.3.2.-Microscopía de media resolución	
IV.1.2.4.- <u>Propiedades magnéticas, de transporte y magnetorresistencia</u>	
IV.1.2.4.1.-Serie $Gd_{2-x}Sr_{1+x}Co_2O_7$ ( $x=0.0$ y $0.2$ ).....	180
a) Magnetismo	
b) Propiedades de transporte	
c) Magnetorresistencia	
IV.1.2.4.2.-Influencia de la dimensionalidad sobre las propiedades magnéticas, transporte y magnetotransporte del sistema Gd-Sr-Co-O.....	188
IV.1.2.4.3.-Serie $Sm_{2-x}Sr_{1+x}Co_2O_7$ ( $x=0.0$ y $0.2$ ).....	191
a) Magnetismo	
b) Propiedades de transporte	
IV.1.2.5.- <u>Conclusiones</u> .....	196
IV.1.2.6.- <u>Bibliografía</u> .....	198

## IV.2.-INFLUENCIA DEL DOPAJE CON COBALTO SOBRE LAS PROPIEDADES MAGNETORRESISTIVAS DE FASES RUDDLESDEN-POPPER DE HIERRO Y MANGANESO CON $n=2$ .

### IV.2.1.-Compuestos $La_{1.2}Sr_{1.8}Mn_{2-x}Co_xO_7$

IV.2.1.1.-Introducción.....	199
IV.2.1.2.-Síntesis, morfología y contenido en oxígeno.....	202
IV.2.1.3.-Propiedades magnéticas.....	204
IV.2.1.4.-Propiedades de transporte.....	209
IV.2.1.5.-Magnetorresistencia.....	215
IV.2.1.6.-Conclusiones.....	219
IV.2.1.7.-Bibliografía.....	221

#### **IV.2.2. Compuesto $\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{7-\delta}$**

IV.2.2.1.-Introducción.....	223
IV.2.2.2.-Síntesis, morfología y contenido en oxígeno.....	226
IV.2.2.3.-Caracterización estructural: difracción de rayos X.....	227
IV.2.2.4.-Propiedades magnéticas.....	230
IV.2.2.5.-Propiedades de transporte.....	232
IV.2.2.6.-Magnoterresistencia.....	234
IV.2.2.7.-Conclusiones.....	241
IV.2.2.8.-Bibliografía.....	243

#### **V.-BRIEF SYMMARY WITH THE MAIN CONTRIBUTIONS OF THIS WORK**

## PRÓLOGO

Los óxidos de los metales de transición vienen siendo objeto de un gran esfuerzo investigador por parte de la comunidad científica internacional en las últimas décadas, ya que estos materiales están ligados a algunos de los avances más importantes de los últimos años en el campo de la Química y Física del Estado Sólido. De particular interés son los óxidos mixtos de la familia perovskita y estructuras relacionadas, tanto por su riqueza desde el punto de vista de la investigación básica como por su potencial utilidad tecnológica. Pero fueron dos acontecimientos recientes los que relanzaron el interés científico por el estudio de las propiedades magnéticas y transporte eléctrico de estos materiales: el descubrimiento en 1986 por Georg Bednorz y Alex Muller<sup>1</sup> de la Superconductividad de Alta Temperatura en óxidos mixtos de cobre con estructura derivada de la perovskita; y más recientemente los grandes valores de magnetorresistencia negativa descubiertos en 1993 por Von Helmolt et al.<sup>2</sup> en perovskitas de manganeso con valencia mixta.

¿Qué es la magnetorresistencia?

La magnetorresistencia (MR) es el cambio en la resistencia eléctrica de un material producido por la presencia de un campo magnético y se cuantifica normalmente como:

---

$$\text{MR (\%)} = \frac{\rho_{(H)} - \rho_{(0)}}{\rho_{(0)}} 100 \quad [\text{ec. 1}]$$

Aunque todos los metales tienen una MR inherente, debida a la fuerza de Lorentz, la magnitud de este fenómeno es relativamente pequeña <1 %.

En 1988 Mario N. Baibich y Albert Fert<sup>3</sup> encontraron que algunas superredes magnéticas formadas por sistemas multicapa de Fe y Cr, presentaban este efecto en un porcentaje mucho mayor del 30%. Se acuñó entonces el termino de magnetorresistencia gigante (GMR) y se generó una intensa actividad en este campo, debido a las potenciales aplicaciones como cabezas lectoras de soportes magnéticos<sup>4</sup>.

Posteriormente, en 1992 se amplió el panorama al encontrarse que materiales granulares, en los que granos ferromagnéticos se encuentran dispersos en una matriz metálica no magnética, también presentaban GMR y desde el punto de vista tecnológico estos materiales ofrecían grandes ventajas frente a las multicapas debidas a su fácil fabricación<sup>5</sup>.

En 1993 se produce un salto cualitativo importante, al descubrirse GMR en óxidos de manganeso con estructura perovskita  $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  (Ln= tierra rara; A= catión divalente), óxidos que por otra parte ya eran conocidos desde los años cincuenta<sup>6</sup>. La MR que presentan estos óxidos cerca de su temperatura de Curie ( $T_c$ ) es muy superior a la encontrada en los materiales de las primeras generaciones, por lo que el fenómeno pasó a llamarse "colosal" CMR, a la vista de su magnitud, del orden de 99 % a altos campos (8 T).

De las abundantes investigaciones llevadas a cabo en los últimos años se han podido establecer características generales y correlaciones entre propiedades magnéticas, eléctricas y estructurales de estos compuestos. No obstante, el origen de este fenómeno, diferente al que rige la respuesta magnetorresistiva en los compuestos granulares y multicapas, sigue sin comprenderse completamente. Aunque en un principio se atribuía únicamente a la influencia del campo magnético sobre el proceso de doble intercambio, pronto se vio que la explicación era insuficiente, tanto desde el

punto de vista teórico como experimental<sup>7</sup>, y que en el proceso parecían estar implicados otros mecanismos tales como el efecto Jahn-Teller<sup>8</sup> de los iones  $Mn^{+3}$  y la formación de polarones magnéticos<sup>9</sup>. Más recientemente también se ha propuesto que el origen de la MR de las perovskitas de manganeso está relacionado con la separación de fases electrónicas que existe en estos materiales<sup>10</sup>.

Desde el punto de vista tecnológico, aunque estos materiales son potencialmente muy atractivos, su aplicación industrial depende de la mejora de una serie de parámetros, entre los que podemos destacar:

- Sensibilidad a bajos campos magnéticos, habida cuenta que los altos campos necesarios para la manifestación apreciable de CMR imponen grandes limitaciones a la implantación de dispositivos y a su ámbito de aplicación.
- Intervalo de temperaturas en las que se observa CMR, para adecuarlas a las temperaturas de trabajo de los dispositivos. Muchos de los materiales con mejores valores de CMR presentan una  $T_c$  por debajo de temperatura ambiente.

Entre las distintas estrategias que se pueden utilizar para tratar de optimizar estos parámetros se encuentran:

1. Sustituciones químicas.
2. Variación del tamaño de partícula de los materiales policristalinos.
3. Búsqueda de este fenómeno en otros óxidos mixtos de elementos de transición diferente del manganeso, e incluso en otros materiales no oxídicos.
4. Búsqueda de nuevos compuestos de Mn con estructuras relacionadas con la perovskita, pero de menor dimensionalidad.

Esta última estrategia ha dado resultados muy prometedores<sup>11</sup>: la respuesta magnetorresistiva aumenta al pasar de una estructura perovskita tridimensional a otras fases de la llamada familia de Ruddlesden-Popper, estructuras en las que, la conectividad tridimensional de los octaedros de la perovskita aparece interrumpida por la presencia de planos tipo cloruro sódico. En este contexto se estudió fundamentalmente el sistema La-Sr-Mn-O, encontrándose que una menor dimensionalidad favorece al valor de la

---

CMR, si bien la temperatura crítica del material y la temperatura a la que la MR es máxima disminuyen.

Por su parte, dentro de la alternativa 1 y para lo que aquí nos interesa, se ha visto que en las perovskitas de manganeso que presentan efectos magnetorresistivos, su valor se incrementa para bajos grados de dopaje con cationes (Fe, Co, Mg, etc) en las posiciones del manganeso, si bien la temperatura a la que la MR es máxima disminuye.

Por otro lado, dentro de la estrategia 3 de tratar de buscar efectos MR en otros materiales alternativos, las perovskitas  $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{CoO}_3$  resultan muy atractivas. En efecto, sus propiedades eléctricas y magnéticas varían con el dopaje de un modo análogo a las perovskitas de manganeso. Mientras que los materiales sin dopar son aislantes y presentan interacciones antiferromagnéticas, para determinados intervalos de  $x$  los materiales se vuelven metálicos y ferromagnéticos (pasando previamente por comportamientos vidrio de espín, clusters de espín, etc.), y para dopajes adecuados aparece incluso un comportamiento semiconductor reentrante. Las propiedades electrónicas de estos materiales presentan una complejidad extra, ya que en ellos el cobalto trivalente ( $d^6$ ) experimenta una transición de espín activada térmicamente que hace variar las propiedades eléctricas y magnéticas en función de la temperatura<sup>12</sup>. Y recientemente se ha encontrado MR en estos sistemas<sup>13</sup>, sobre todo para valores bajos de  $x$  para los que estos materiales aún presentan comportamiento de vidrio de espín, si bien el efecto es mucho menor que en el caso de las perovskitas de Mn.

Por otro lado, al igual que en el caso del manganeso, se sabe que el cobalto puede formar óxidos mixtos de menor dimensionalidad, tipo fases de Ruddlesden-Popper. No obstante este ha sido un terreno muy poco explorado, tanto desde el punto de vista sintético y estructural, como del estudio de las propiedades magnéticas y de transporte de estos materiales y de la posible existencia en ellos de magnetorresistencia. Este último tema y la combinación sinérgica de las estrategias 1 y 4 son los aspectos en que se centrará esta memoria.

---

# **I.-INTRODUCCIÓN**

## I.1.- ASPECTOS ESTRUCTURALES DE PEROVSKITAS Y FASES DE RUDDLESDEN-POPPEL<sup>14-16</sup>

Dado que las fases tipo de Ruddlesden-Popper pueden considerarse derivadas de la estructura tipo perovskita comenzaremos refiriéndonos a ésta para luego pasar a presentar los aspectos más destacados de aquellas.

### Perovskitas

Las perovskitas constituyen una familia de compuestos de estructura cristalina similar a la del mineral del mismo nombre,  $\text{CaTiO}_3$ . Las perovskitas más abundantes son óxidos con estequiometría  $\text{ABO}_3$ , donde A es un catión grande y B es otro catión más pequeño.

Una de las características destacadas de las perovskitas es la gran variedad de sustituciones químicas que puede aceptar su estructura cristalográfica. Así, se conocen aproximadamente 25 átomos distintos que pueden ocupar la posición A, y casi 50 capaces de situarse en la posición B. Además, no sólo existen óxidos mixtos con estructura perovskita, sino que también se conocen fluoruros, cloruros o bromuros  $\text{ABX}_3$  ( $\text{X} = \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-$ ).

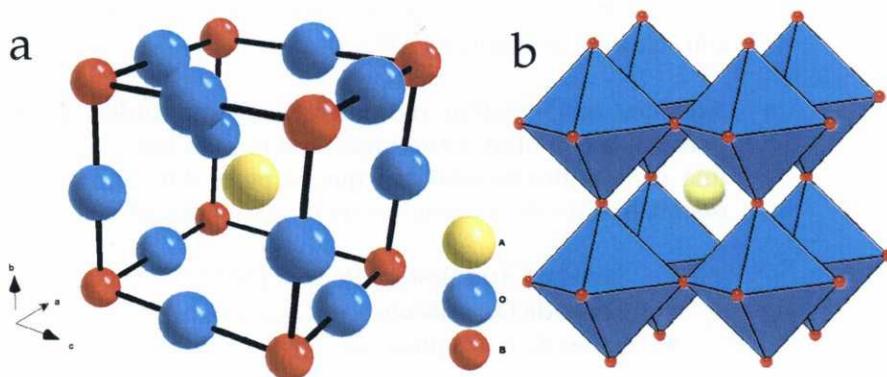


Figura I-1 a) Estructura ideal de la perovskita  $\text{ABO}_3$ , b) red de octaedros en la estructura perovskita.

La estructura ideal perovskita puede describirse como un empaquetamiento cúbico compacto de iones O y A, en proporción 3:1 (capas  $AO_3$ ), con los iones B ocupando la cuarta parte de los intersticios octaédricos no adyacentes a los cationes A. La celdilla unidad cúbica, perteneciente al grupo espacial  $Pm\bar{3}m$ , se muestra en la figura I-1. Convencionalmente, el origen se suele centrar en los iones B, como vemos en figura I-1, que ocupan los vértices del cubo, estando el ión A en el centro y los iones oxígeno en el punto medio de las aristas. Puede observarse que el ión B está hexacoordinado y el ión A dodecaordinado por los iones oxígeno. El esqueleto de la estructura está formado, de esta manera, por octaedros  $[BO_6]$  que comparten vértices en una disposición cúbica, con los iones A en los huecos cubooctaédricos.

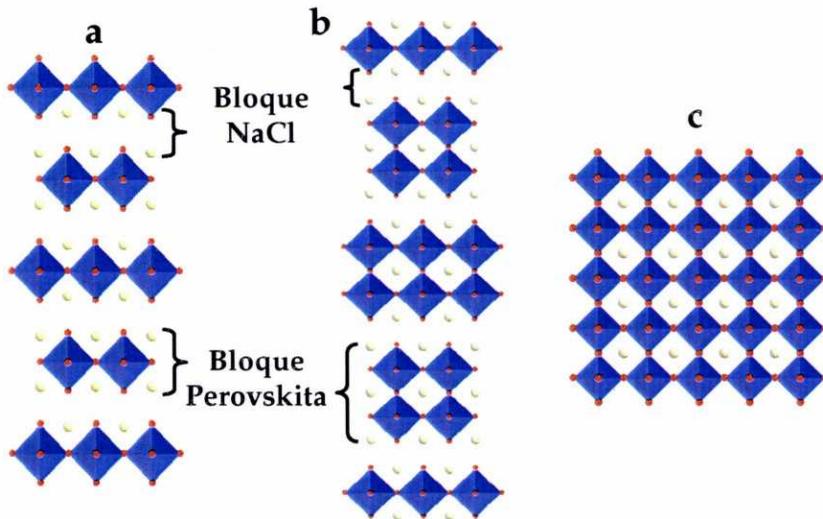
### Estructuras derivadas de la perovskita. Fases de Ruddlesden-Popper.

Existe una gran variedad de estructuras derivadas de la perovskita, que se pueden dividir en dos grandes grupos<sup>17,18</sup>:

- Estructuras que surgen por la presencia de vacantes catiónicas, sobre todo en posiciones A (por ejemplo, bronce  $A_{1-x}BO_3$ ), algunas veces en posiciones B (por ejemplo, estructura tipo  $K_2PtO_6$   $A_2BBO_6$ ) o de vacantes aniónicas, que pueden estar al azar u ordenarse dando lugar a superestructuras (por ejemplo estructura Brownmillerita  $ABO_{3-\delta}$ ).
- Aquellas que resultan del intercrecimiento ordenado de la perovskita con otras estructuras. Todas estas estructuras tienen una menor dimensionalidad que la perovskita y dan lugar a distintas series de compuestos de fórmula general:
  - Series de Ruddlesden-Popper  $(AO)(ABO_3)_n$ ,  $1 \leq n < \infty$
  - Series de Dion-Jacobson  $A(A_{n-1}B_nO_{3n+1})$ ,  $1 \leq n$
  - Series de Aurivillius  $(Bi_2O_2)(A_{n-1}B_nO_{3n+1})$ ,  $1 \leq n$

donde, al igual que en la estructura perovskita A es un catión grande y B un catión más pequeño.

En este trabajo nos centraremos en el estudio de compuestos de la serie de Ruddlesden-Popper<sup>19</sup> (RP) de fórmula general  $(AO)(ABO_3)_n$ . Los miembros de la familia Ruddlesden-Popper se caracterizan estructuralmente por presentar a lo largo del eje cristalográfico que se suele denominar  $c$  bloques perovskita -constituidos por  $n$  planos de octaedros  $[BO_6]$ - que aparecen separados por capas con estructura tipo cloruro sódico  $[A_2O_2]$ , apareciendo así, para  $n=1$  la fase  $A_2BO_4$ , para  $n=2$  la fase  $A_3B_2O_7$ , etc, véase figura I-2 (a y b). Cuando  $n=\infty$  nos encontramos con la estructura perovskita (véase figura I-2c).



**Figura I-2** Vistas a lo largo del eje cristalográfico  $c$  de diferentes familias de estructuras Ruddlesden-Popper. a)  $n=1$  b)  $n=2$  c)  $n=\infty$ .

La presencia de dichos planos  $[A_2O_2]$  destruyen la conformación tridimensional de la estructura perovskita e imponen tres características importantes a estos materiales<sup>20</sup>:

- Sus propiedades físicas son anisotrópicas y diferentes en el plano  $ab$  o a lo largo del eje cristalográfico  $c$ . Esto no es de

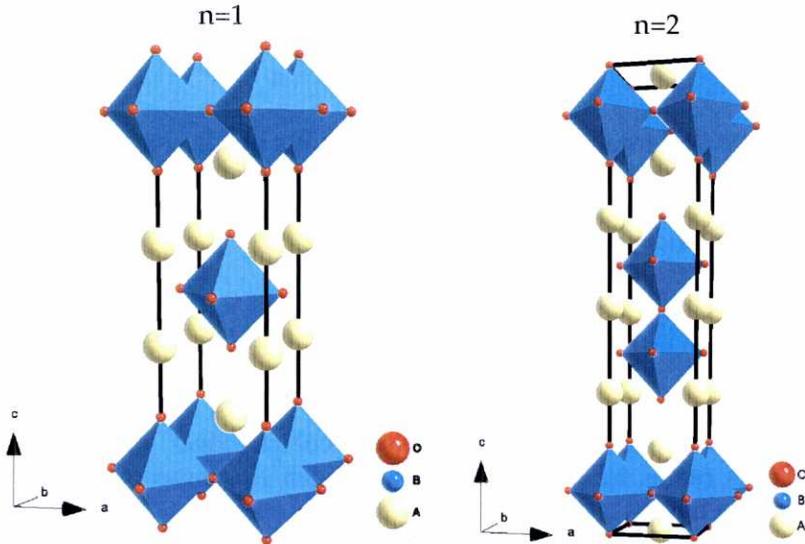
extrañar ya que, generalmente, los compuestos con anisotropía estructural presentan también una anisotropía electrónica.

- Los bloques están cargados eléctricamente de modo alterno. Así, por ejemplo, para un compuesto  $A_2^{+3}B^{+2}O_4$ , el plano de la perovskita  $[BO_2]$  soporta una carga formal de -2 mientras la capa tipo cloruro sódico  $[A_2O_2]$  soporta una carga +2. La existencia de este campo eléctrico interno provoca la estabilización de los niveles de energía electrónica en las zonas cargadas positivamente y la desestabilización de estos en las zonas con carga negativa.
- Cuando el radio iónico de los cationes A y B no es el ideal, para ajustarse al tamaño de los intersticios de la estructura se crean esfuerzos de tensión y compresión entre los diferentes bloques.

Los miembros  $n=1$ , óxidos mixtos con estequiometría  $A_2BO_4$ , son los compuestos de la familia de Ruddlesden-Popper más estudiados. La estructura cristalográfica ideal de estos materiales se conoce como estructura tipo  $K_2NiF_4$ . La celdilla unidad es tetragonal, perteneciendo al grupo espacial  $I4/mmm$ . Como podemos observar en la figura I-3, los cationes B se encuentran hexacoordinados y los cationes A nonacoordinados por los aniones oxígeno. En comparación con la estructura perovskita observamos que el catión A disminuye su coordinación.

Los miembros  $n=2$  son óxidos mixtos con estequiometría  $A_3B_2O_7$ . La estructura cristalográfica ideal de estos materiales se conoce como estructura tipo  $Sr_3Ti_2O_7$ , donde al igual que los compuestos  $n=1$ , la celdilla unidad es tetragonal, grupo espacial  $I4/mmm$ . En este caso, los cationes A presentan dos entornos de coordinación diferentes, uno nonacoordinado (en los bloques tipo NaCl) y otro dodecaordinado (en los bloques perovskita), véase figura I-3.

---



**Figura I-3** Estructura cristalográfica ideal de los miembros  $n=1$  y  $n=2$  de la serie de Ruddlesden -Popper.

La estabilidad de la estructura perovskita y sus estructuras relacionadas proviene, fundamentalmente, de la energía electrostática de Madelung debida a los cationes B situados en los huecos octaédricos, y viene determinada por la tendencia de este ión a una coordinación octaédrica y una carga iónica fuerte. El segundo requisito de estabilidad es que el catión A, que ocupa los huecos cubooctaédricos, tenga un tamaño grande.

Los límites inferiores para los radios de los cationes que pueden ocupar las posiciones catiónicas A y B son  $\Gamma_A > 0.9 \text{ \AA}$  y  $\Gamma_B > 0.51 \text{ \AA}$ . Si el radio del ión B es menor que dicho valor, este catión no alcanza la distancia óptima de separación con respecto al oxígeno, por lo que los octaedros no son estables y la estructura se estabilizaría mediante una coordinación menor.

Además, de la geometría de la estructura se deduce que en la estructura "ideal" la relación entre los radios de los iones A, B, O es la siguiente:

$$\Gamma_A + \Gamma_O = \sqrt{2}(\Gamma_B + \Gamma_O) \quad [\text{ec.2}]$$

No obstante, en la práctica se encuentra que la estructura es estable con iones que no cumplen esta relación exactamente, lo que se expresó mediante un "factor de tolerancia"  $t$  que Goldschmidt<sup>21</sup> introdujo en la ecuación anterior quedando:

$$t = \frac{\Gamma_A + \Gamma_O}{\sqrt{2}[\Gamma_B + \Gamma_O]} \quad [\text{ec.3}]$$

Si  $t=1$ , estamos ante la estructura cúbica "ideal" con tensión cero, donde los radios iónicos de A y B coinciden exactamente con el de sus respectivos huecos.

Al disminuir el valor de  $t$  la estructura empiezan a sufrir tensiones quedando los enlaces B-O sometidos a fuerzas de compresión y los enlaces A-O a fuerzas de tensión. Para aliviarlos se producen distorsiones en la estructura, que dan lugar a una disminución de su simetría.

Así, en el caso de la estructura perovskita -que es una estructura muy flexible- una pequeña variación en el factor de tolerancia provoca una disminución del ángulo Co-O-Co y las siguientes distorsiones:

- Cuando  $0.9 < t < 1.0$ , tiene lugar una ligera elongación de la celdilla cúbica a lo largo de la dirección  $\langle 111 \rangle$ , pasando la celdilla a ser romboédrica con parámetros reticulares  $a_R \approx 5.4 \text{ \AA}$  y  $\alpha \approx 60^\circ$ .
- Para  $0.75 < t < 0.9$ , se produce un giro cooperativo de los octaedros  $[\text{BO}_6]$ , dando lugar a una simetría ortorrómbica y parámetros reticulares  $\approx \sqrt{2}a_c \times \approx \sqrt{2}a_c \times \approx 2a_c$ .

Para  $t < 0.75$ , la estructura estable ya no es la perovskita sino la ilmenita. Y para valores de  $t > 1$  resultan estables las perovskitas de simetría hexagonal.

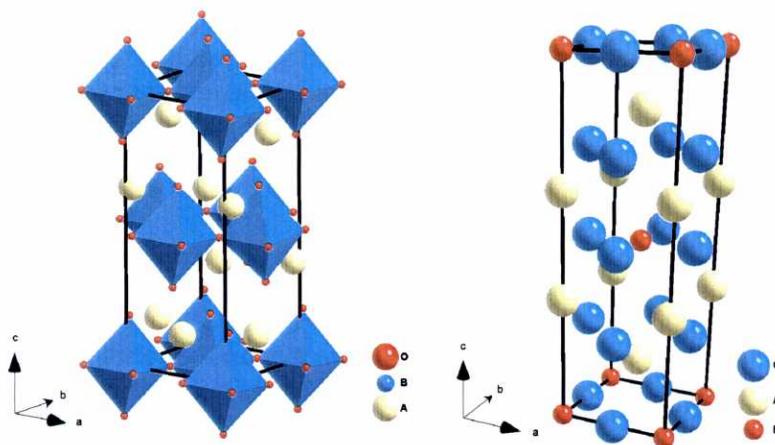
---

En el caso de la estructura tipo  $K_2NiF_4$ <sup>22,23</sup>, ésta es mucho más rígida, y son necesarias mayores desviaciones de la idealidad para observar variaciones del ángulo Co-O-Co. Este comportamiento está causado por la presencia de bloques con estructura tipo NaCl que proporciona una rigidez a los bloques de octaedros, dificultando la rotación de éstos. A pesar de estas dificultades, se observan las siguientes características al ir disminuyendo  $t$ :

- Cuando  $0.88 < t < 1$ , aparece la estructura tetragonal tipo  $K_2NiF_4$ , con grupo espacial  $I4/mmm$  manteniéndose el ángulo de enlace Co-O-Co =  $180^\circ$ . En ella se ha producido una distorsión del entorno octaédrico  $[BO_6]$  hacia un entorno tetragonal, disminuyendo la distancia de enlace B-O<sub>ecuat.</sub> (enlaces en el plano  $ab$ ) y aumentando la distancia de enlace B-O<sub>apical</sub> (enlace en la dirección  $c$ ).
- Para  $0.865 < t < 0.88$ , se produce una rotación cooperativa de los octaedros en la dirección  $\langle 110 \rangle$  dando lugar a una celda ortorrómbica de parámetros reticulares  $\approx \sqrt{2}a_t \times \approx \sqrt{2}a_t \times \approx c_t$  (figura I-4) con ángulo de enlace Co-O-Co  $\neq 180^\circ$ .
- Cuando  $0.83 < t < 0.865$ , se crea una nueva estructura tetragonal conocida como estructura tetragonal  $T'$  (figura I-4) que está formada por una estructura plano cuadrada de los iones  $[BO_2]$  separada por bloques con estructura fluorita  $[A_2O_2]$ .

Estos compuestos también presentan otra vía para la eliminación de tensiones: la introducción de oxígeno intersticial entre los planos AO de los bloques  $[A_2O_2]$ .

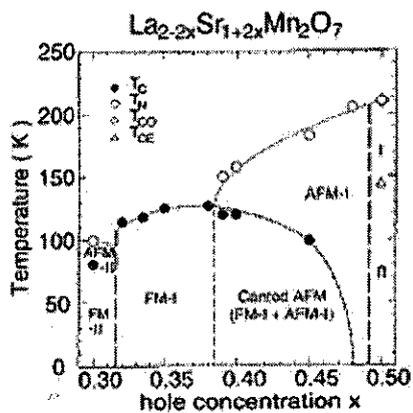
---



**Figura I-4** Estructura tipo  $K_2NiF_4$  con distorsión ortorrómbica y estructura tetragonal tipo  $T'$ .

Por su parte, los miembros de la serie de Ruddlesden-Popper con  $n \geq 2$  también presentan variaciones estructurales en función del factor de tolerancia, si bien sus distorsiones no han sido sistematizadas en función del factor de tolerancia.

Aparte de toda esta riqueza estructural, la gran versatilidad de la perovskita y sus estructuras relacionadas proviene del hecho de que permite la sustitución parcial de los cationes A y/o B por otros A' y/o B' de la misma valencia (sustituciones isovalentes) o de distinta valencia (sustituciones heterovalentes) y estas sustituciones pueden originar materiales con propiedades muy interesantes y diferentes del compuesto "madre", variando éstas con el grado de sustitución catiónica, (véase por ejemplo figura I-5).



**Figura I-5** Diagrama de fase de los compuestos  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  (tomado de la referencia<sup>24</sup>), donde se puede observar la compleja variación de las propiedades magnéticas en función del grado de sustitución catiónica.

## I.2.-PROPIEDADES Y ESTRUCTURA ELECTRÓNICA<sup>15,25-27</sup>:INFLUENCIA DE LA DIMENSIONALIDAD

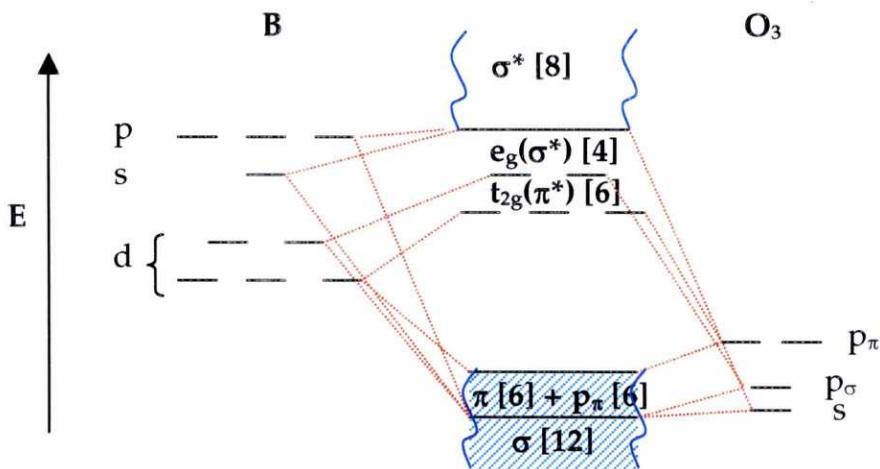
Dentro de las perovskita  $ABO_3$  y fases de Ruddlesden-Popper  $(AO)(ABO_3)_n$ , donde B es un metal de transición, aparecen una gran variedad de propiedades eléctricas y magnéticas.

Así, aparecen entre otros:

- Materiales metálicos con paramagnetismo de Pauli, por ejemplo  $LaNiO_3$ .
- Materiales metálicos y ferromagnéticos, por ejemplo  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$  y  $La_{1.2}Sr_{1.8}Mn_2O_7$ .
- Materiales aislantes y antiferromagnéticos, por ejemplo  $LaMnO_3$  y  $La_2CuO_4$ .
- Materiales aislantes y ferromagnéticos, por ejemplo  $BiMnO_3$ .
- Comportamiento de vidrios de espín, por ejemplo  $Sr_2FeRuO_6$ .
- Comportamiento superparamagnético, por ejemplo  $La_{0.95}Sr_{0.05}CoO_3$ .
- Materiales con orden de carga, por ejemplo  $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$  y  $La_{1.5}Sr_{0.5}NiO_4$ .
- Materiales superconductores, por ejemplo  $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ .

Toda esta diversidad de propiedades es consecuencia directa de las características de su estructura electrónica, que ha sido profusamente estudiada y brillantemente racionalizada por el Prof. J.B. Goodenough. En este contexto, los diagramas de energía monoeléctricos que ha propuesto para estos compuestos resultan muy reveladores.

---



**Figura I-6** Diagrama de orbitales moleculares del esqueleto  $\text{BO}_3$  de la perovskita.

Así, partiendo del caso en que el catión B se encuentre en un entorno octaédrico sin distorsionar:

Los orbitales de valencia p del oxígeno y, s y p del catión B forman una banda de valencia ( $\sigma + \pi$ ) que está separada por un "gap" de energía relativamente grande de una banda  $\sigma^*$  antienlazante de alta energía, como se indica esquemáticamente en la figura I-6, referida al esqueleto  $\text{BO}_3$  de la perovskita  $\text{ABO}_3$ , y en la que cada orbital aniónico representa en realidad tres idénticos a él.

Por su parte, los orbitales "d" de metal B, que se desdoblan en dos grupos de orbitales ( $t_{2g}$  y  $e_g$ ) por efecto del campo octaédrico que crean los oxígenos que lo rodean, interaccionan covalentemente con éstos, dando lugar a los niveles  $t_{2g}(\pi^*)$  -que resultan de la interacción entre orbitales de simetría  $\pi$ - y a los niveles  $e_g(\sigma^*)$  -que resultan de la interacción entre orbitales de simetría  $\sigma$ -, todos ellos de naturaleza antienlazante, y situados en la zona intermedia de energía.

La inclusión de los átomos A, que compiten con los B por los orbitales de simetría  $\pi$  del oxígeno, simplemente supone una desestabilización de la banda enlazante  $\pi$ , la estabilización de los niveles  $t_{2g}(\pi^*)$ , y la aparición de más niveles de energía en las bandas  $\sigma^*$  vacías.

Al colocar adecuadamente los correspondientes electrones del sistema en estos niveles de energía resulta que, mientras que la banda  $\sigma+\pi$  está completamente llena y la banda  $\sigma^*$  completamente vacía, los niveles  $t_{2g}(\pi^*)$  y  $e_g(\sigma^*)$  quedan parcialmente ocupados por un número  $n$  de electrones igual a la configuración  $d^n$  de B que se deduciría de su estado de oxidación formal en el compuesto.

Estos niveles, parcialmente ocupados, van a ser por tanto responsables de las propiedades eléctricas y magnéticas de los compuestos. Y aunque en la figura I-6 mostramos dichos niveles como "discretos" –representando así el límite de electrones "d" localizados– la existencia de interacciones entre electrones "d" vecinos, vía el oxígeno intermedio, puede hacer que éstos se transformen con relativa facilidad en bandas y que se produzca la deslocalización de los electrones "d" con la consiguiente variación en las propiedades eléctricas y magnéticas del compuesto.

En este sentido los parámetros que señalan el paso de un régimen electrónico localizado a otro itinerante son: el valor relativo de la energía de Hubbard ( $U$ ) –parámetro de repulsión interelectrónica intraatómica– frente al ancho de banda electrónica de los orbitales "d" ( $W$ ).

El ancho de banda  $W$  se cuantifica mediante la expresión<sup>27</sup>:

$$W \approx 2zb \quad [\text{ec.4}]$$

siendo  $b$  un parámetro crítico semiempírico que está relacionado con el grado de covalencia de los enlaces B-O, la naturaleza del catión B, su estado de oxidación, su estado de espín, la geometría del enlace B-O-B, etc. y  $z$  el número de cationes B más próximos a un catión B dado.

Cuando  $W < U$ , los  $n$  electrones "d" se encuentran localizados mientras que cuando  $W > U$ , los electrones "d" se encuentran deslocalizados,

pudiéndose darse también el caso de que mientras los electrones  $t_{2g}$  se encuentran localizados ( $w_{\pi} < U$ ) los  $e_g$  estén deslocalizados ( $w_{\pi} > U$ )<sup>26</sup>.

### **Influencia de la dimensionalidad en la estructura electrónica.**

A pesar de la importancia de la dimensionalidad sobre las propiedades de estos materiales, los estudios que se han realizado sobre este tema son mas bien escasos, siendo C.N.R. Rao probablemente el que más aportaciones ha realizado<sup>28,29</sup>.

También, hay que destacar que la mayoría de ellos se han llevado a cabo en sistemas con estructura Ruddlesden-Popper, ya que presentan una estructura "idónea" para la realización de este tipo de estudios. Así, mientras que el miembro  $n=\infty$  (estructura perovskita) tiene un comportamiento tridimensional (3D), el miembro  $n=1$  (estructura  $K_2NiF_4$ ) tiene un comportamiento bidimensional (2D), y los otros miembros de la serie RP tienen un comportamiento intermedio entre 3D y 2D, aumentando el carácter tridimensional con el valor de  $n$ .

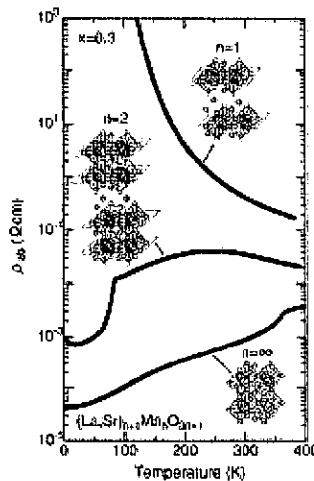
Para comprender cómo se ven afectadas las propiedades físicas de un material por su dimensionalidad estructural intrínseca, hay que tener presentes los efectos de la dimensionalidad sobre la estructura electrónica de los materiales.

Así, si nos fijamos en los parámetros anteriormente mencionados la energía de Hubbard  $U$  y el ancho de banda  $W$ :

- La energía de Hubbard  $U$  depende principalmente de la naturaleza del catión metálico y de su estado de oxidación.<sup>25</sup> Por lo tanto su valor es básicamente independiente de la dimensionalidad.
  - Por otra parte, el ancho de banda  $W$ , como hemos indicado anteriormente, se cuantifica como  $W \approx 2zb$ , decreciendo el valor de  $z$  al disminuir la dimensional. Así tenemos que  $z=6$  para los compuestos perovskita,  $z=5$  en los compuestos  $n=2$  y  $z=4$  en los compuestos  $n=1$ .
-

Por lo tanto, al disminuir la dimensionalidad de la estructura cristalina, el valor del ancho de banda  $W$  decrece mientras que el valor de la energía de Hubbard  $U$  permanece invariable, es decir aumenta la localización de los electrones "d".

Esto hace que al disminuir la dimensionalidad aumente la resistividad eléctrica. Por ejemplo: en la familia de compuestos  $(\text{La}/\text{Sr})_{n+1}\text{Mn}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n=1, 2, \text{ y } \infty$ )<sup>28,30,31</sup>, para un mismo grado de dopaje el compuesto perovskita presenta un comportamiento metálico, el compuesto  $n=1$  presenta un comportamiento semiconductor y el compuesto  $n=2$  presenta una transición metal-aislante y una resistividad intermedia entre los compuestos perovskita y  $n=1$ , véase figura I-7.



**Figura I-7** Evolución de la resistividad eléctrica del sistema  $(\text{La}/\text{Sr})_{n+1}\text{Mn}_n\text{O}_{3n+1}$  en función de la dimensionalidad del sistema, según la referencia<sup>30</sup>.

Por otro lado, la disminución de la dimensionalidad estructural también afecta a las propiedades magnéticas del material, sobre todo a los materiales ferromagnéticos.

Como se sabe, la temperatura de Curie se puede cuantificar mediante la expresión<sup>32</sup>:

$$T_c \approx \frac{2z S(S+1)J}{3k_B} \quad [\text{ec.5}]$$

siendo  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $S$  el momento angular de espín total,  $J$  la integral de intercambio que está relacionada con el grado de solapamiento de los orbitales de los átomos enlazados y  $z$  el número de cationes  $B$  más próximos a un catión  $B$  dado.

Para una misma familia de compuestos, sólo el parámetro  $z$  de la ecuación 5 depende de la dimensionalidad del material: como hemos comentado anteriormente, el valor de  $z$  decrece al disminuir la dimensionalidad. Por ello, el valor de la temperatura de Curie y las interacciones ferromagnéticas decrecen al disminuir la dimensionalidad.

Por ejemplo: en la familia de compuestos  $\text{Sr}_{n+1}\text{Ru}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n=1, 2$  y  $\infty$ )<sup>33</sup>, el compuesto tridimensional 3D con estructura perovskita  $\text{SrRuO}_3$  es ferromagnético con una  $T_c=160$  K, el compuesto cuasi-bidimensional  $n=2$   $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$  es FM con  $T_c=105$  K y el compuesto bidimensional 2D  $n=1$   $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  no presenta orden magnético.

Además, la dimensionalidad también afecta a aspectos tales como la configuración de espín. Como hemos comentado en la sección I.1, los compuestos  $n=1$  y  $n=2$  de la serie de RP presentan un entorno octaédrico distorsionado del catión metálico. En los compuestos  $n=1$ , esta distorsión puede ser lo suficientemente grande para estabilizar estados de espín poco habituales en los cationes metálicos<sup>34</sup>.

Por ejemplo: en la familia de compuestos  $\text{Sr}_{n+1}\text{Ru}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n=1, 2$  y  $\infty$ )<sup>33</sup> en los compuestos  $\text{SrRuO}_3$  y  $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$  el catión  $\text{Ru}^{+4}$  presenta una configuración de espín bajo  $t_{2g}^4$ , mientras que en el compuesto  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ , el catión  $\text{Ru}^{+4}$  presenta una configuración de espín alto  $t_{2g}^3 e_g^1$ .

Y de gran interés en el contexto de la magnetorresistencia, se ha observado que al disminuir la dimensionalidad de la estructura aumenta el valor máximo del efecto magnetorresistivo. Así, por ejemplo, el compuesto  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$  presenta un valor de  $\text{MR}_{\text{máx}}=99\%$  ( $T \approx T_c \approx 120\text{ K}$  y  $H=7\text{ T}$ ) mientras que el compuesto  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  presenta un valor de  $\text{MR}_{\text{máx}}=50\%$  ( $T \approx T_c \approx 350\text{ K}$  y  $H=7\text{ T}$ )<sup>11</sup>.

---

### I.3.-PROPIEDADES MAGNÉTICAS Y ELÉCTRICAS DE ÓXIDOS MIXTOS DE COBALTO

#### I.3.1.-Óxidos mixtos de cobalto con estructura perovskita de cobalto $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ (Ln= La, Nd y Gd)

El  $\text{LaCoO}_3$  y los cobaltatos de las tierras raras, en los que el cobalto está en estado de oxidación formal +3, presentan gran interés por el modo peculiar en que varían sus propiedades magnéticas y de transporte con la temperatura.

De todos estos compuestos, el más estudiado y el mejor caracterizado es la perovskita de lantano,  $\text{LaCoO}_3$ , de la que hablaremos en primer lugar.

$\text{LaCoO}_3$ <sup>35,36</sup>.

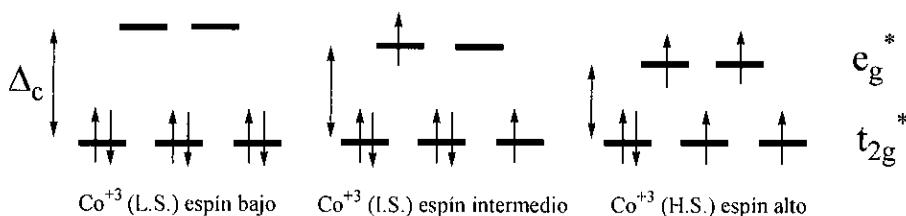
Tanto la susceptibilidad magnética como la resistividad presentan una variación muy anómala en función de la temperatura.

Estos comportamientos tan peculiares son consecuencia de la existencia en el compuesto de transiciones de espín inducidas térmicamente<sup>37</sup> en los iones cobalto, que pasan de presentar una configuración de bajo espín a otras de espín más alto, según estableció el Prof. J. B. Goodenough en trabajos realizados en los años 60.

En este contexto del estado de espín de los iones cobalto cabe recordar que en las perovskitas  $\text{ABO}_3$  los niveles de energía asociados fundamentalmente al cobalto son los  $t_{2g}^*$  y los  $e_g^*$ , que aparecen separados por la energía de desdoblamiento del campo ligando ( $\Delta_c$ ). En ellos se alojan los seis electrones "d" del ión  $\text{Co}^{+3}$ .

Dependiendo del valor relativo de dicha energía de desdoblamiento del campo ligando ( $\Delta_c$ ), frente a la energía de apareamiento (P), la ocupación de los orbitales  $t_{2g}$  y  $e_g$  varía, y con ello el estado de espín del sistema. Así:

1. Si la energía de desdoblamiento ( $\Delta_c$ ) es mayor que la energía de apareamiento ( $P$ ), ( $\Delta_c > P$ ), situación conocida como de "campo fuerte", los electrones ocupan los niveles  $t_{2g}$ , aún a costa de aparearse, antes que ocupar los orbitales  $e_g$ , resultando una configuración de espín bajo.
2. Si  $\Delta_c < P$ , situación conocida como de "campo débil", los electrones tenderán a mantenerse desapareados, aún a costa de ocupar los niveles de mayor energía  $e_g$ , resultando una configuración de espín alto.
3. Además, si  $P \approx \Delta_c$ , incluso es posible otra situación, conocida como de espín intermedio, que se conoce en algunos óxidos con estructura perovskita, en la que es igualmente favorable que se apairen electrones en los niveles  $t_{2g}$  semiocupados o que pasen a ocupar niveles  $e_g$ .



**Figura I-8** Posibles configuraciones de espín del catione  $\text{Co}^{+3}$  en función de la energía de desdoblamiento del campo cristalino  $\Delta_c$ .

En el  $\text{LaCoO}_3$ , aunque la configuración electrónica más estable para el catione  $\text{Co}^{+3}$  ( $d^6$ ) es de espín bajo a las temperaturas más bajas, dado que su diferencia de energía con la configuración de espín alto es tan solo 0.08 eV, al ir aumentando la temperatura se puede ir pasando de los estados de espín más bajo a los de espín más alto, con la consiguiente variación de las propiedades eléctricas y magnéticas del material.

Así, según uno de los modelos propuestos en el caso del  $\text{LaCoO}_3$  tenemos las siguientes configuraciones de espín en el ión cobalto en función de la temperatura:

- Entre  $0 < T(K) < 35$  estos iones están esencialmente en estado de bajo espín, Co(III).
- Entre  $35 < T(K) < 110$  la concentración de alto espín se incrementa progresivamente con la temperatura, siendo la concentración relativa  $[Co^{+3}] / [Co(III)] < 0.5$ .
- Entre  $110 < T(K) < 350$  hay una mezcla 50% espín alto y 50% espín bajo formándose una fase ordenada semiconductor.
- Entre  $350 < T(K) < 650$  los iones Co(III) en estado de espín bajo empiezan a pasar a una situación de espín intermedio, Co(III). Está presente una fase metálica que coexiste con una fase semiconductor ordenada.
- A partir de  $T \geq 650K$  hay una coexistencia de iones en alto espín y espín intermedio, aumentando el porcentaje de iones en espín alto con el incremento de la temperatura; los electrones dejan de estar localizados y pasan a tener carácter itinerante. A 650 K existe una fase homogénea metálica.

### **LnCoO<sub>3</sub>**<sup>38-40</sup>

Los cobaltatos de las tierras raras también presentan un comportamiento magnético y eléctrico peculiar, si bien no han sido tan intensamente estudiados como el LaCoO<sub>3</sub>.

Igual que en el LaCoO<sub>3</sub>, dichos comportamientos se deben a la existencia de transiciones de espín activadas térmicamente, pero como las temperaturas a las que se producen dependen de la naturaleza de la tierra rara, éstas varían de compuesto a compuesto. Así, distintos autores han encontrado experimentalmente que en general la temperatura a la cual comienza dicha transición aumenta al disminuir el tamaño de la tierra rara.

Dicha variación se ha interpretado como una consecuencia del aumento de  $\Delta_c$  al disminuir el tamaño de la tierra rara, y se ha racionalizado del siguiente modo: Al disminuir el tamaño de la tierra rara aumenta la distorsión estructural de la red (decrece el ángulo Co-O-Co) y disminuye la fortaleza del enlace covalente  $\sigma$  (Co-O), lo que provoca una ligera estabilización de los orbitales  $e_g$ . No obstante, el efecto predominante es la estabilización de los orbitales  $t_{2g}$  por debilitamiento de enlace  $\pi$  (Co-O),

---

debido a que al aumentar la acidez del ión  $\text{Ln}^{+3}$  se fortalece el enlace  $\sigma$  (Ln-O) que compete con aquél<sup>40</sup>.

### $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ <sup>12,41</sup>

Mientras que el  $\text{LaCoO}_3$  presenta alta resistividad eléctrica e interacciones de intercambio antiferromagnéticas, al sustituir parcialmente el  $\text{La}^{+3}$  por  $\text{Sr}^{+2}$  y adquirir el cobalto valencia mixta +3 y +4, los materiales  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  evolucionan hacia un comportamiento metálico y ferromagnético al aumentar el grado de dopaje  $x$ .

Esta evolución de las propiedades tiene lugar de un modo progresivo, apareciendo para distintos grados de dopaje diferentes tipos de comportamiento. Básicamente las propiedades de los distintos miembros de esta serie son las siguientes:

- Desde el punto de vista magnético, mientras que para  $0 < x < 0.1$  las muestras presentan un comportamiento tipo de vidrio de espín ("spin-glass"), y para  $0.1 < x \leq 0.2$  las muestras son superparamagnéticas cuando  $x > 0.2$  se establece un ferromagnetismo anómalo por debajo de  $T_c \approx 250$  K, que algunos autores denominan comportamiento de "cluster-glass"<sup>42</sup>.
- Desde el punto de vista eléctrico, las muestras  $0 \leq x \leq 0.2$  son semiconductoras, las muestras  $0.3 \leq x \leq 0.5$  son metálicas y algunos autores encuentran transiciones metal-aislante (M-I), en función de la temperatura, para grados de dopaje  $0.2 < x < 0.3$ <sup>12</sup>.

Según estudios recientes<sup>12</sup>, tales propiedades son consecuencia de la complejidad y heterogeneidad electrónica de este sistema que, no obstante, desde el punto de vista cristalográfico constituye una disolución sólida verdadera. Así, se ha propuesto que al sustituir parcialmente de  $\text{La}^{+3}$  por  $\text{Sr}^{+2}$  y producirse la oxidación de  $\text{Co}^{+3}$  a  $\text{Co}^{+4}$  o, lo que es equivalente, al introducir huecos en el sistema, se produce una segregación a nivel electrónico: aparecen regiones ricas en huecos (que presentan propiedades metálicas y ferromagnetismo), y regiones pobres en huecos, cuyas propiedades son muy parecidas al material sin dopar  $\text{LaCoO}_3$

---

(semiconductoras y con interacciones antiferromagnéticas) y en las que los iones cobalto sufren transiciones de espín activadas térmicamente.

El volumen de esas regiones metálicas y ferromagnéticas crece con el grado de dopaje  $x$ , existiendo unas concentraciones críticas de  $x$  para alcanzar la percolación magnética  $x=0.2$  y la percolación eléctrica  $x=0.3$ , si bien la coexistencia de las dos fases en todo el intervalo composicional es la responsable de los variados comportamientos eléctricos y magnéticos que presentan estas muestras.

Los sistemas  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ , además de poseer las interesantes propiedades magnéticas y eléctricas a las que nos acabamos de referir, también presentan comportamientos magnetorresistivos. Si bien, por el momento, las respuestas magnetorresistivas observadas no son tan grandes como en el caso de las perovskitas de manganeso  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ , a pesar de que ambos sistemas mantienen muchas semejanzas.

Así, según la bibliografía reciente la magnetorresistencia que presentan estos materiales para grados de dopaje medio y alto ( $x \geq 0.2$ )<sup>13,43</sup> es pequeña ( $\Delta\rho/\rho < -10\%$  bajo un campo magnético aplicado de 6 T). No obstante, para valores de dopajes menores ( $0 < x < 0.2$ ) su magnetorresistencia es mucho mayor y llega a ser  $\Delta\rho/\rho \approx -40\%$  para un campo magnético aplicado de 6 T<sup>13,44,45</sup>.

#### $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ <sup>46</sup> (Ln = tierra rara)

Nuevamente la tendencia general es que las propiedades eléctricas y magnéticas de estos materiales evolucionan hacia un comportamiento metálico y ferromagnético al aumentar el grado de dopaje. No obstante, al disminuir el tamaño de la tierra rara se produce una disminución de las interacciones ferromagnéticas y un descenso en el valor de la temperatura de Curie. Y también se observa un aumento de la resistencia eléctrica al disminuir el tamaño de la tierra rara.

De los distintos sistemas nos referiremos únicamente a los que tienen interés en el contexto de nuestro trabajo.

---

Así, en el caso de la serie  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ :

Las muestras presentan comportamiento ferromagnético para grados de dopaje  $x \geq 0.15$ ,  $T_c(x=0.3) = 180 \text{ K}$  y  $T_c(x=0.4) = 200 \text{ K}$ .

En cuanto a las propiedades eléctricas, las muestras  $x < 0.3$  son semiconductoras, si bien la resistencia eléctrica disminuye al aumentar el grado de dopaje. Para dopajes superiores ( $x \geq 0.3$ ) presentan transiciones metal-aislante en función de la temperatura.

Por su parte, en la serie  $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ :

Las muestras con  $x > 0.15$  son ferromagnéticas, siendo la temperatura de Curie en estos compuestos independiente del grado de dopaje  $T_c = 150 \text{ K}$ .

En cuanto a sus propiedades eléctricas, estos compuestos son semiconductores, si bien la resistencia eléctrica decrece al aumentar el grado de dopaje. Según estudios recientes<sup>47</sup>, los compuestos  $0.1 \leq x \leq 0.3$  presentan magnetorresistencia a baja temperatura  $T < 30 \text{ K}$ . La mayor respuesta magnetorresistiva se ha encontrado en el compuesto  $x = 0.1$ ,  $MR = -16 \%$  a  $T = 4.2 \text{ K}$  y bajo un campo magnético de  $40 \text{ KOe}$ .

---

### **I.3.2.- Óxidos mixtos de cobalto con estructura tipo Ruddlesden-Popper**

A pesar del gran número de estudios realizados sobre perovskitas de cobalto, existen relativamente muchos menos trabajos sobre fases tipo Ruddlesden-Popper de cobalto.

A continuación se resume la información bibliográfica más relevante sobre los compuestos de cobalto con fase tipo RP, que se refiere básicamente a compuestos de lantano laminares con  $n=1$ .

#### **Serie $\text{La}_{2-y}\text{Sr}_y\text{CoO}_4$ ( $0 \leq y \leq 2$ )**

Antes de referirnos a la estructura, propiedades magnéticas y de transporte de estos materiales vamos a comentar los diferentes estados de oxidación que puede presentar el catión cobalto en función del grado de dopaje. Así, en el compuesto sin dopar,  $\text{La}_2\text{CoO}_4$ , el catión cobalto se encuentra en un estado de oxidación formal +2. Y al sustituir parcialmente  $\text{La}^{+3}$  por  $\text{Sr}^{+2}$ , se está creando un material  $\text{La}_{2-y}\text{Sr}_y\text{CoO}_4$  en el que el cobalto tiene valencia mixta: para  $0 < y < 1$  el cobalto tiene valencia mixta +2 y +3, para  $y=1$  un estado de oxidación formal de +3 y para  $1 < y < 2$  valencia mixta +3 y +4. De todos ellos, a nosotros nos interesará el último caso, equivalente al de las perovskitas 3D  $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{CoO}_3$ .

Por ello y para que resulte más fácil la comparación con aquellos, cuando nos refiramos a nuestros resultados en esta memoria usaremos la nomenclatura alternativa  $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$  ( $x \geq 0.0$ ), ya que así para un valor dado de  $x$  los compuestos con estructura perovskita y  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  presentan un mismo estado de oxidación formal para el catión cobalto. No obstante, en esta introducción y determinados apartados del trabajo usamos la otra nomenclatura  $\text{Ln}_{2-y}\text{Sr}_y\text{CoO}_4$ .

#### **Estructura cristalográfica y contenido en oxígeno**

El óxido laminar de cobalto más estudiado es el  $\text{La}_2\text{CoO}_4$ . Este compuesto tiene una simetría ortorrómbica  $\text{Cmca}^{48}$ , a temperatura ambiente, y presenta los siguientes parámetros de celda:  $a=5.474 \text{ \AA}$   $b=5.614 \text{ \AA}$   $c=12.648 \text{ \AA}$ . Este compuesto presenta varios cambios de simetría con la

---

temperatura; Así, a temperaturas superiores a 850 K tiene una simetría tetragonal I4/mmm, mientras que a temperaturas inferiores a 135 K presenta una nueva simetría tetragonal (grupo espacial P4<sub>2</sub>/ncm).

En este compuesto, el lantano puede ser sustituido parcialmente por estroncio formándose una disolución sólida hasta un grado de dopaje de  $y=1.5$ <sup>49</sup>, obteniéndose la serie de compuestos La<sub>2-y</sub>Sr<sub>y</sub>CoO<sub>4+δ</sub>.

Los compuestos La<sub>2-y</sub>Sr<sub>y</sub>CoO<sub>4+δ</sub> ( $0.4 < y < 1.5$ ) presentan una estructura K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub> con simetría tetragonal I4/mmm, no observándose una variación de la simetría con el dopaje, pero sí una evolución de los parámetros de celda. Así, al aumentar la concentración de dopante disminuye el parámetro de celda *a*, mientras que el parámetro de celda *c* disminuye para  $y < 1$ , y aumenta para dopajes de  $y > 1$ .<sup>49,50</sup>

En cuanto al contenido en oxígeno, el compuesto La<sub>2</sub>CoO<sub>4+δ</sub> sintetizado al aire presenta un exceso de oxígeno<sup>51,52</sup>, estequiometría La<sub>2</sub>CoO<sub>4.28</sub>, presentando el ión cobalto un estado de oxidación formal de +2 y +3.

Por su parte, los materiales dopados con estroncio presentan un exceso en el contenido en oxígeno para un grado de dopaje  $y < 1$  y una deficiencia en el contenido en oxígeno para  $y > 1$ . Sólo el compuesto con  $y=1$  es estequiométrico en oxígeno.<sup>53,54</sup>

Es también interesante señalar que el compuesto LaSrCoO<sub>4</sub> ha sido reducido en atmósfera de nitrógeno con un 8% de hidrógeno a la temperatura de 450 °C formándose la fase estable LaSrCoO<sub>3.5</sub> y mediante estudios de difracción de neutrones se ha determinado que las vacantes de oxígeno están situadas en los planos de CoO<sub>2</sub>.<sup>55</sup>

### Propiedades magnéticas y eléctricas:

Los óxidos mixtos de cobalto laminares, al igual que los cobaltatos con estructura perovskita, presentan gran interés por el modo peculiar en que varían sus propiedades magnéticas y eléctricas con la temperatura. Estos materiales presentan muchas de las características de los compuestos con

estructura perovskita, aunque también presentan diferencias impuestas por el carácter bidimensional de la estructura.

### La<sub>2</sub>CoO<sub>4</sub>

Este compuesto laminar, en el que como ya hemos dicho el cobalto tiene un estado de oxidación formal +2, es antiferromagnético con una temperatura de Neel  $T_N = 275$  K, presentando el catión  $\text{Co}^{+2}$  un estado de espín alto. Desde el punto de vista eléctrico es un aislante, tipo transferencia de carga.

### La<sub>2-y</sub>Sr<sub>y</sub>CoO<sub>4</sub> (0 < y ≤ 2)

La evolución de las propiedades magnéticas y eléctricas de esta serie tiene lugar de un modo progresivo, apareciendo para diferentes grados de dopaje distintos tipos de comportamiento. Así, las propiedades de los distintos miembros de esta serie son los siguientes:

#### a) Desde el punto de vista magnético

En el rango de dopaje  $0.4 < y < 1$ , a bajas temperaturas  $T < 100$  K, estos compuestos presentan un comportamiento de vidrio de espín y a temperaturas superiores ( $100 < T \text{ (K)} < 300$ ) cumplen la ley de Curie-Weiss. A partir del valor del momento magnético, se ha determinado el estado de espín de los cationes cobalto. Así, para el rango de dopaje:  $0.4 < y < 0.6$  los cationes  $\text{Co}^{+2}$  y  $\text{Co}^{+3}$  se encuentran en espín alto; en el intervalo  $0.6 < y < 1$  el  $\text{Co}^{+2}$  continúa presentando un estado de espín alto, mientras, el  $\text{Co}^{+3}$  evoluciona hacia un estado de espín intermedio al aumentar el dopaje.<sup>56,57</sup>

En cuanto al comportamiento magnético del compuesto con  $y=1$   $\text{LaSrCoO}_4$ , no está nada claro, existiendo grandes discrepancias entre los distintos autores. Así se le ha atribuido distintos tipos de comportamiento: ferrimagnético<sup>58</sup>, ferromagnético ( $T_c=220$  K)<sup>59</sup>, vidrio de espín<sup>56</sup> y paramagnético<sup>50</sup>. Toda esta variedad de comportamientos magnéticos puede ser atribuida a la distinta calidad de las muestras, presencia de impurezas o distinta estequiometría en oxígeno.

---

Así, también existen discrepancias sobre el estado de espín del catión  $\text{Co}^{+3}$ . A temperatura ambiente, Moritomo et al.<sup>56</sup> y Rao et al.<sup>60</sup> consideran que el  $\text{Co}^{+3}$  se encuentra en un estado de espín intermedio y en torno a 600 K sufre una transición hacia una configuración de espín más alta. En cambio otros autores, Demazeau et al.<sup>50</sup>, consideran que este compuesto presenta a temperatura ambiente el 50 % de los iones cobalto en alto espín mientras que el otro 50 % se encuentra en bajo espín, al igual que el compuesto  $\text{LaCoO}_3$ <sup>35</sup>, siguiendo el tema completamente abierto.

Para grados de dopaje  $1 < y < 1.5$ , los materiales evolucionan hacia un comportamiento ferromagnético al aumentar el grado de dopaje<sup>60</sup>, siendo dicho comportamiento muy similar al observado en los materiales  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  con estructura perovskita.

Por otro lado, recientemente se han realizado estudios teóricos para predecir el comportamiento magnético y la configuración de espín más estable en estos sistemas en función del grado de dopaje<sup>61,62</sup>. Según dichos estudios, cabe esperar:

- Para  $0 < y < 0.39$ : interacciones antiferromagnéticas entre los iones cobalto y que los cationes  $\text{Co}^{+2}$  y  $\text{Co}^{+3}$  presentan una configuración de espín alto.
- Para  $0.39 < y < 0.52$ : interacciones ferromagnéticas entre iones cobalto y configuración de espín alto.
- Para  $0.52 < y < 1.1$ : interacciones ferromagnéticas y que en estos compuestos coexisten cationes cobalto con una configuración de espín alto y bajo.

Estos resultados teóricos coinciden con los resultados experimentales de Moritomo et al.<sup>56</sup>, excepto para los compuestos que poseen una mayor concentración de  $\text{Sr}^{+2}$  en los que los resultados experimentales indican una configuración de espín intermedio para el catión  $\text{Co}^{+3}$ , mientras que los estudios teóricos indican que la configuración de espín intermedio es energéticamente desfavorable respecto a la configuración de espín alto y bajo.

---

b) Desde el punto de vista eléctrico.

Estos compuestos presentan una alta anisotropía en sus propiedades eléctricas, siendo la resistencia a lo largo del eje cristalográfico largo  $c$  mil veces superior al plano  $ab$ <sup>56</sup>. Además, en todo el rango de dopajes estudiado ( $0 \leq y \leq 1.5$ ) se ha encontrado un comportamiento semiconductor, y una disminución de la resistencia eléctrica al aumentar el grado de dopaje<sup>49</sup>.

Mediante estudios de conductividad a.c. se ha determinado que los compuestos con un grado de dopaje  $y < 1.1$  presentan un mecanismo de conducción de pequeños polarones no-adiabáticos<sup>63</sup>.

Y, dentro de esta serie de compuestos, son de destacar las peculiaridades del compuesto  $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_4$ . Este compuesto presenta orden de carga a temperaturas inferiores a 750 K, encontrándose los iones  $\text{Co}^{+2}$  y  $\text{Co}^{+3}$  ordenados en el plano  $ab$ , en una conformación conocida como "tablero de ajedrez". Además, este es el único material conocido que presenta ordenamiento de carga independiente del ordenamiento magnético<sup>64</sup>.

Otros compuestos  $\text{Ln}_{2-y}\text{Sr}_y\text{CoO}_4$  ( $\text{Ln}$  = lantánidos)

Hay que indicar que los estudios realizados sobre compuestos de esta serie con lantánidos son muy escasos y limitados. Así, en la bibliografía encontramos información sobre los compuestos  $\text{Ln}_2\text{CoO}_4$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}^{+3}, \text{Nd}^{+3}$  y  $\text{Sm}^{+3}$ )<sup>65,66</sup> referida únicamente a su método de síntesis y datos estructurales (parámetros de celda).

Por otra parte, en lo referente a compuestos de lantánidos dopados con  $\text{Sr}^{+2}$  sólo encontramos información de la variación de los parámetros de celda en los compuestos  $\text{LnSrCoO}_4$  ( $\text{Ln} = \text{La}^{+3}, \text{Nd}^{+3}, \text{Sm}^{+3}, \text{Eu}^{+3}$  y  $\text{Gd}^{+3}$ )<sup>67</sup>. Y no aparece ningún estudio sobre las propiedades magnéticas y de transporte de estos sistemas.

Nuevamente, no existe ninguna información sobre cobaltatos laminares RP con  $n=1$  en los cuales el catión cobalto se encuentre en estado de oxidación formal +3 y +4.

---

Otros miembros de la familia Ruddlesden-Popper con n=2:  
 $\text{Ln}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Co}_2\text{O}_7$

Los únicos compuestos de cobalto conocidos con n=2 son el  $\text{Gd}_2\text{SrCo}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Sm}_2\text{SrCo}_2\text{O}_7$  y  $\text{Sm}_2\text{BaCo}_2\text{O}_7$ <sup>68</sup>, en los que el cobalto se encuentra en estado de oxidación formal +3.

Estos compuestos presentan una simetría tetragonal tipo  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  (grupo espacial  $I4/mmm$ ). Las propiedades magnéticas y eléctricas de estos compuestos fueron estudiadas en el intervalo de temperaturas  $300 < T(\text{K}) < 1100$ . A estas temperaturas, los compuestos presentan un comportamiento paramagnético, y al representar la inversa de la susceptibilidad frente a la temperatura se observa que existen dos intervalos de temperatura en los que los datos siguen una ley de Curie-Weiss pero con distinta pendiente, indicando la existencia de transiciones en el estado de espín de los cationes  $\text{Co}^{+3}$ .

En lo referente a las propiedades eléctricas, los compuestos  $\text{Gd}_2\text{SrCo}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Sm}_2\text{SrCo}_2\text{O}_7$  y  $\text{Sm}_2\text{BaCo}_2\text{O}_7$  presentan una transición metal-aislante a 1053 K, 1053 K y 593 K, respectivamente.

No existen datos de compuestos en los que el cobalto presente valencia mixta +3 y +4.

---

## I.4.-BIBLIOGRAFÍA

- <sup>1</sup> J.G. Bednorz y K.A. Muller, *Zeitschrift für Physik B* **64** 189 (1986)
  - <sup>2</sup> R. Von Hemolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultzy y K. Samwer, *Physical Review Letters* **71** 2331 (1993)
  - <sup>3</sup> M.N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dan, F. Petroff, P. Eitenne, G. Crenzet, A. Friederich y J. Chazelas, *Physical Review Letters* **61** 2472 (1988)
  - <sup>4</sup> G.A. Prinz, *Physics Today* **48** 24 (1995)
  - <sup>5</sup> A.E. Berkowitz, J. R. Mitchell, M.J. Carey, A.P. Young, S. Zhong, F.E. Spada, F. T. Parker, A. Klutten y G. Thomas, *Physical Review Letters* **68** 3745 (1992)
  - <sup>6</sup> G.H. Jonker y J.H. Van Santen, *Physica* **19** 120 (1953)
  - <sup>7</sup> A.J. Millis, P.B. Littlewood y B.I. Shraiman, *Physical Review Letters* **74** 5144 (1995)
  - <sup>8</sup> A.J. Millis, B.I. Shraiman y R. Mueller, *Physical Review Letters* **77** 175 (1996)
  - <sup>9</sup> J.M. de Teresa, M.I. Ibarra, P.A. Algarabel, C. Ritter, C. Marquina, J. Blasco, J. García, A. del Moral y Z. Arnold, *Nature* **386** 256 (1997)
  - <sup>10</sup> E. Dagotto, T. Hotta y A. Moreo, *Physics Reports* **344** 1 (2001)
  - <sup>11</sup> Y. Moritomo, A. Asamitsu, H. Kuwahara y Y. Tokura, *Nature* **380** 141 (1996)
  - <sup>12</sup> M. A. Señaris-Rodríguez y J. B. Goodenough, *Journal of Solid State Chemistry* **118** 323 (1995)
  - <sup>13</sup> R. Mahendiran y A.K. Raychaudhuri, *Physical Review B* **54** 16044 (1996)
  - <sup>14</sup> F.S. Galasso en "Structure, properties and preparation of perovskite-type compounds". Pergamon Press. Oxford (1969)
  - <sup>15</sup> J.B. Goodenough y J.M. Longo en "Landolt-Börnstein new series" (K.H. Hellwege y A.M. Hellwege, Editores) vol 4. Springer-Verlag. Berlin (1970)
  - <sup>16</sup> A.F. Wells en "Química Inorgánica Estructural". Ed. Reverte. Barcelona (1978)
  - <sup>17</sup> K.J. Aleksandrov y J. Bartolomé, *Journal of Physics: Condensed Matter* **6** 8219 (1994)
  - <sup>18</sup> R. E. Schaak y T. E. Mallouk, *Chemistry of Materials* **14** 1455 (2002)
  - <sup>19</sup> R.S. Ruddlesden y P. Popper, *Acta Crystallographica* **10** 528 (1957)
  - <sup>20</sup> J.B. Goodenough y A. Manthiram, *Journal of Solid State Chemistry* **88** 115 (1990)
-

- 21 V. M. Goldschmidt, T. Barth, G. Lundl y W. Zachariasen, PT. VII Skrifte Norske. Videnskaps-Akad, Oslo, I, Mat. Naturv. K. I. n°2 (1926)
  - 22 P. Ganguly y C.N.R. Rao, Journal of Solid State Chemistry 53 193 (1984)
  - 23 H. Wilhelm, G. Cros, E. Reny, G. Demazeau y M. Haufland, Journal of Solid State Chemistry 151 231 (2000)
  - 24 M.Kubota, H. Fujioka, K. Ohoyama, K. Hirota, Y. Moritomo, H. Yoshizawa y Y. Endoh, Journal of Physics and Chemistry of Solids 60 1161 (1999)
  - 25 P.A. Cox en "Transition Metal Oxides: An Introduction to their Electronic Structure and Properties" Clarendon Press. Oxford (1992)
  - 26 J.B. Goodenough, Progress in Solid State Chemistry 5 145 (1971)
  - 27 J.B. Goodenough en "Magnetism and the Chemical Bond" John Wiley & Sons, New York (1963)
  - 28 R.A. Mohan Ram, P. Ganguly y C.N.R. Rao, Journal of Solid State Chemistry 70 82 (1987)
  - 29 R.A. Mohan Ram, L.Ganapathi, P. Ganguly y C.N.R. Rao, Journal of Solid State Chemistry 63 138 (1986)
  - 30 T Kimura y Y. Tokura, Annual Reviews of Material Science 30 451 (2000)
  - 31 R. H. Heffner, D.E. MacLaughlin, G.J. Nieuwenhuys, T. Kimura, G.M. Luke, Y. Tokura y Y.J. Umera, Physical Review Letters 81 1706 (1998)
  - 32 C. Kittel en "Introducción a la Física del Estado Sólido" Ed. Reverte (1975)
  - 33 M. Itoh, M. Shikano y T. Shimura, Physical Review B 51 16432 (1995)
  - 34 G. Demazeau, B. Buffat, M. Pouchard y P. Hagenmuller, Journal of Solid State Chemistry 45 88 (1982)
  - 35 M. A. Señaris-Rodríguez y J. B. Goodenough, Journal of Solid State Chemistry 116 224 (1995)
  - 36 P. M. Raccah y J. B. Goodenough, Journal of Applied Physics 39 1209 (1968)
  - 37 P. M. Raccah y J. B. Goodenough, Physical Review 155 932 (1967)
  - 38 V.G. Bhide, D.S. Rajoria, G.R. Rao y C.N.R. Rao, Physical Review B 6 1021 (1972)
  - 39 G.Thornton, B.C. Tofield y D.E. Willians, Solid State Communications 44 1213 (1982)
  - 40 G. Demazeau, M. Pouchard y P. Hagenmuller, Journal of Solid State Chemistry 9 204 (1974)
  - 41 J. B. Goodenough, Material Research Bulletin 6 967 (1971)
-

- <sup>42</sup> M. Itoh, I. Natori, S. Kubota y K. Motoya, *Journal of the Physical Society of Japan* **63** 1486 (1994)
- <sup>43</sup> S. Yamaguchi, H. Taniguchi, H. Takagi, T. Akima y Y. Tokura, *Journal of the Physical Society of Japan* **64** 1885 (1995)
- <sup>44</sup> V. Golovanov, L. Mihaly y A.R. Moodenbaugh, *Physical Review B* **53** 8207 (1996)
- <sup>45</sup> R. Mahendiran, A. K. Raychanduri, A. Chainari y D.D. Sarma, *Review of Scientific Instruments* **66** 3071 (1995)
- <sup>46</sup> Carlos José Rey Cabezudo. Tesina de Licenciatura: "Síntesis, caracterización y estudio de las propiedades magnéticas y electricas de las perovskitas de cobalto  $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  ( $\text{Ln}=\text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}; 0 \leq x \leq 0.5$ )" Universidad de A Coruña (1998)
- <sup>47</sup> C. Rey Cabezudo, M. Sánchez Andújar, J. Mira, A. Fondado, J. Rivas y M.A. Señarís Rodríguez, *Chemistry of Materials* **14** 493 (2002)
- <sup>48</sup> K. Yamada, M. Matsuda, T. Endoh, B. Keiner, R.J. Birgeneau, S. Onodera, J. Mizusaki, T. Matsuura y G. Shirane, *Physical Review B* **39** 2336 (1989)
- <sup>49</sup> T. Matsuura, J. Tabuchi, J. Mizusaki, S. Yamauchi y K. Fueki, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **49** 1403 (1988)
- <sup>50</sup> G. Demazeau, Ph Courbin, G. Le Flem, M. Pouchard, P. Hagenmuller, J. L. Soubeyroux, I. G. Main y G. A. Robins, *Nouveau Journal de Chimie* **3** 171 (1979)
- <sup>51</sup> R. A. Mohan, P. Ganguly y C. N.R. Rao, *Materials Research Bulletin* **23** 501 (1988)
- <sup>52</sup> F. Girgsdies y R. Schöllhorn, *Solid State Communications* **91** 111 (1994)
- <sup>53</sup> T.R.S. Prasanna y A. Navrotsky, *Journal of Solid State Chemistry* **112** 192 (1994)
- <sup>54</sup> T.Nitadori, M. Muramatsu y M. Misono, *Chemistry of Materials* **1** 215 (1989)
- <sup>55</sup> M.A. Hayward y M.J. Rosseinsky, *Chemistry of Materials* **12** 2182 (2000)
- <sup>56</sup> Y. Moritomo, K. Higashi, K. Matsuda y A. Nakamura, *Physical Review B* **55** 14725 (1997)
- <sup>57</sup> M. Itoh, M. Mori, Y. Moritomo y A. Nakamura, *Physica B* **259-261** 997 (1999)
- <sup>58</sup> P. Ganguly y S. Ramasesha, *Magnetism Letters* **1** 131 (1980)
- <sup>59</sup> Y. Furukawa, S. Wada y Y. Yamaha, *Journal of the Physical Society of Japan* **62** 1127 (1993)
-

- 
- <sup>60</sup> C.N.R. Rao, P. Ganguly, K. K. Singh y R.A. Mohan Ram, *Journal of Solid State Chemistry* **72** 14 (1988)
- <sup>61</sup> J. Wang, Y.C. Tao, W. Zhang y Y.D. Xing, *Journal of Physics: Condensed Matter* **12** 7425 (2000)
- <sup>62</sup> J. Wang, W. Zhang y Y.D. Xing, *Physical Review B* **62** 14140 (2000)
- <sup>63</sup> E. Iguchi, H. Nakatsugawa y K. Futakuchi, *Journal of Solid State Chemistry* **139** 176 (1998)
- <sup>64</sup> I.A. Zaliznyak, J.P. Hill, J. M. Tranquada, R. Erwin y Y. Moritomo, *Physical Review Letters* **85** 4353 (2000)
- <sup>65</sup> M.V. Kniga, I.I. Vygovskii y E.E. Klementoviah, *Russian Journal of Inorganic Chemistry* **24** 652 (1979)
- <sup>66</sup> V.U. Lehmann y H. Muller-Buschbaun, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **470** 59 (1980)
- <sup>67</sup> G. Demazeau, P. Courbin, I.G. Main y G. Le Flem, *Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Academie des Sciences* **283** 61 (1976)
- <sup>68</sup> L. Siwen y R. Yufang, *Journal of Solid State Chemistry* **114** 286 (1995)
-

## **II.-OBJETIVOS**

Como ya se ha comentado en la introducción, en la bibliografía existen numerosos trabajos sobre las propiedades magnéticas, y de transporte y magnetorresistivas de las perovskitas de cobalto  $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{CoO}_3$ , en los que el cobalto presenta valencia mixta +3 y +4. Sin embargo, existe muy poca información sobre dichas propiedades en compuestos equivalentes de cobalto con estructuras de menor dimensionalidad. Por ello, el presente trabajo pretende explorar un campo muy poco conocido: la influencia de la dimensionalidad de la estructura sobre las propiedades de magnetotransporte de óxidos mixtos de cobalto en alto estado de oxidación ( $\geq +3$ ) con estructuras relacionadas con la perovskita. En dichos estudios también se explorará la posible aparición de nuevos fenómenos inducidos por la presencia de tierras raras con momento magnético.

Así, como materiales para la realización de este estudio se han utilizado compuestos de la familia de Ruddlesden-Popper: compuestos bidimensionales con  $n=1$   $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$  y compuestos cuasi-bidimensionales con  $n=2$   $\text{Ln}_{2-x}\text{Sr}_{1+x}\text{Co}_2\text{O}_7$ .

La realización del este trabajo ha implicado abordar los siguientes aspectos:

1. Búsqueda de métodos de síntesis adecuados para la preparación de los diferentes miembros de las series de RP como fases puras. Para ello se han utilizado métodos de química suave y, en los casos que pareció conveniente, técnicas de síntesis a alta presión.
2. Caracterización de los compuestos obtenidos: conocimiento de sus características estructurales, microestructurales, morfológicas, térmicas y su estequiometría en oxígeno.
3. Estudio de sus propiedades magnéticas, de transporte y de magnetorresistencia.

Los resultados más destacados se presentan en el apartado IV.1 de esta memoria.

---

Por otra parte, teniendo en cuenta que en perovskitas de otros elementos de transición el valor de la magnetorresistencia se ve incrementada por dopajes con cobalto y que, por otro lado, una disminución de la dimensionalidad también la favorece, hemos tratado de combinar sinérgicamente ambos efectos preparando fases de Ruddlesden-Popper, con  $n=2$ , de manganeso y hierro dopadas con este ión.

Las propiedades de estos compuestos y los elevados valores de magnetorresistencia así conseguidos se presentan en el apartado IV.2.

---

### **III.-EXPERIMENTAL**

### III.1.-PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

La síntesis de estos materiales no es fácil y tuvimos que realizar distintos intentos y utilizar distintos métodos de obtención hasta finalmente conseguir nuestro objetivo.

En cualquier caso, finalmente pudimos obtener los materiales de las series RP con  $n=1$  mediante el método de descomposición de nitratos con agente fundente ( $\text{KNO}_3$ ) y los materiales de las series RP con  $n=2$  mediante un método de sol-gel (técnica de Pechini).

A continuación nos referimos brevemente a las distintas estrategias empleadas y explicaremos los procedimientos y condiciones que nos permitieron obtener estas series.

#### III.1.1.- Síntesis de los compuestos $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$ ( $\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}$ y $\text{Gd}$ )

Para intentar preparar estas series de compuestos en particular la de  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$  se recurrió a distintos métodos de síntesis, tanto a presión atmosférica como a alta presión:

##### a) Síntesis a presión atmosférica

Para preparar los materiales  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$  comenzamos utilizando el método de descomposición de nitratos. Este método había sido utilizado con éxito por miembros de nuestro grupo de investigación para preparar la serie de compuestos  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) con estructura perovskita<sup>1</sup>.

Después de realizar diferentes tratamientos a diversas temperaturas y tiempos de síntesis, mediante esta técnica sólo conseguimos obtener fases puras hasta un grado de dopaje  $x=0.2$ . Con el objetivo de obtener materiales con mayores concentraciones de catión  $\text{Sr}^{+2}$  probamos otras técnicas de síntesis:

- Método sol-gel (técnica de Pechini): utilizando esta técnica de síntesis se han obtenido los mismos resultados que los obtenidos
-

con el método de descomposición de nitratos, sin conseguir mejorarlos.

- Método de coprecipitación: esta técnica había sido descrita en la bibliografía para la síntesis de los compuestos  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$  hasta un grado de dopaje de  $x=0.5$ <sup>2</sup>. Sin embargo, mediante este método, nosotros sólo hemos conseguido formar fases puras hasta un grado de dopaje de  $x=0.3$ .
- Método de descomposición de nitratos con agente fundente ( $\text{KNO}_3$ ): Revisando la bibliografía en búsqueda de otros métodos de síntesis alternativos encontramos que Mehta et al<sup>3</sup> habían descrito que el compuesto  $\text{YCoO}_3$  sólo se puede obtener como fase pura, a presión atmosférica, si se utiliza el  $\text{KNO}_3$  como agente fundente. En general, los agentes fundentes son compuestos con un bajo punto de fusión ( $\text{KNO}_3$ ,  $T_{\text{fus.}}=334^\circ\text{C}$ ) que permiten la obtención de un medio fluido en el que tienen lugar procesos ácido-base que son determinantes para la formación de determinados compuestos<sup>4</sup> y además, en este caso, el  $\text{KNO}_3$  es un compuesto oxidante, si bien su papel aún no se comprende totalmente. A la vista de estos antecedentes decidimos probar este método para obtener las fases  $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$  obteniendo los resultados más satisfactorios y el mayor rango de dopaje en todas las series  $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$ .

A continuación describimos en detalle el procedimiento de síntesis de los compuestos  $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$   $x \geq 0$  ( $\text{Ln}=\text{La}$ ,  $\text{Nd}$  y  $\text{Gd}$ ) mediante esta técnica de descomposición de nitratos con agente fundente ( $\text{KNO}_3$ ).

En la tabla III-1 se detallan las principales características de los reactivos empleados en el proceso de síntesis.

---

**Tabla III-1** Reactivos utilizados en la síntesis de las muestras.

Reactivo	Suministrador	Pureza %
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Aldrich	99.99
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Aldrich	99.99
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Aldrich	99.99
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	Aldrich	98
SrCO <sub>3</sub>	Aldrich	98
KNO <sub>3</sub>	Fluka	99

Previamente a su utilización, los óxidos de las tierras fueron tratados a 1000°C al menos durante cuatro horas, debido a la gran tendencia de los óxidos de los lantánidos a carbonatarse.

Para preparar las series Ln<sub>1-x</sub>Sr<sub>1+x</sub>CoO<sub>4</sub> (x≥0) mediante este método disolvimos las cantidades estequiométricas de (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), SrCO<sub>3</sub> y Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O en ácido nítrico al 30%. La disolución obtenida se sometió a una evaporación lenta para eliminar el disolvente. La mezcla de nitratos resultante fue molida y homogeneizada con KNO<sub>3</sub> (en cantidades equimolares con el compuesto a obtener). Esta mezcla fue tratada a 400°C durante una hora y posteriormente a 650°C durante 48 horas para descomponer los nitratos. A continuación se realizaron tratamientos térmicos a temperaturas elevadas, cuyos tiempos y temperaturas se establecieron a partir del análisis de los difractogramas de rayos X de las muestras obtenidas tras cada etapa de calentamiento. Así, tras una molienda los materiales precursores de todas las series (Ln=La, Nd y Gd) se trataron a 900°C durante 24 horas, se molieron nuevamente y se empastillaron bajo una presión de 3Tm/cm<sup>2</sup> durante un minuto. Por último se trataron a 975°C durante otras 24 horas.

Los tratamientos térmicos se realizaron en crisoles y navcillas de alúmina en un horno de mufla, y entre los distintos tratamientos térmicos se realizaron moliendas de los productos en mortero de ágata durante intervalos de 15-20 minutos.

Tras formarse los productos deseados, éstos se guardaron en desecadores debido a que son hidrocópicos y tienen tendencia a carbonatarse.

Mediante este proceso de síntesis se han conseguido obtener puros los siguientes de compuestos:

- $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4 : 0 \leq x \leq 0.4$
- $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4 : 0 \leq x \leq 0.3$
- $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4 : 0 \leq x \leq 0.2$

Estos son los compuestos utilizados en el estudio de propiedades estructurales, microestructurales y de magneto-transporte en la parte IV.1.1 de esta memoria.

#### b) Síntesis a alta presión

Aparte de haber probado distintos métodos de síntesis a presión atmosférica, para intentar ampliar el grado de dopaje de las muestras también se recurrió a la síntesis de estos materiales bajo presión, dado que esta técnica de síntesis permite la obtención de compuestos en los cuales el catión metálico presente en un alto estado de oxidación<sup>5</sup>.

Estos experimentos se realizaron en el laboratorio de Altas Presiones de la Universidad Complutense de Madrid y en el laboratorio de José Antonio Alonso y M<sup>a</sup> Carmen Martínez Lope del Instituto de Ciencia de los Materiales del CSIC en Madrid.

Pero a pesar de realizar experimentos en distintos tipos de hornos que permiten aplicar presiones (horno de presión de oxígeno, horno pistón-cilindro y horno tipo Belt), y utilizar distintas presiones (entre 200 bar y 60 kbar) en ningún caso conseguimos obtener las fases puras deseadas, sino que ésta siempre aparece impurificada con fase  $\text{SrCoO}_{2.5\pm\delta}$ .

En la siguiente tabla se resumen las condiciones de los experimentos realizados para intentar la síntesis del compuesto  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{CoO}_4$  mediante la aplicación de alta presión.

Presión aplicada	200 bar (Presión de oxígeno)	40 kbar	40 kbar	60 kbar
Temperatura del tratamiento	900°C	950°C	1100°C	1000°C
Duración del tratamiento	12 horas	30 min.	30 min	30 min.

### III.1.2-Síntesis de los compuestos RP con $n=2$ $\text{Ln}_{2-x}\text{Sr}_{1+x}\text{Co}_2\text{O}_7$ ( $\text{Ln}=\text{La}$ , $\text{Nd}$ , $\text{Sm}$ y $\text{Gd}$ )

En general, los compuestos  $n=2$  de las series Ruddlesden-Popper son muy difíciles de sintetizar y suelen aparecer impurificados con otros miembros de la familia RP. Experimentalmente se ha determinado que para la síntesis de los miembros  $n=2$ , el método de sol-gel presenta varias ventajas sobre otros procesos de síntesis más tradicionales<sup>6</sup>; por ejemplo, con el método sol-gel se consigue una mezcla homogénea de los componentes (mezcla a escala atómica) y se reducen en gran medida las temperaturas y tiempos de tratamiento, permitiendo la formación de compuestos RP con  $n=2$  que no se obtienen por métodos tradicionales.

Por ello, y aunque por Siwen et al.<sup>7</sup> habían conseguido obtener los compuestos  $\text{Gd}_2\text{SrCo}_2\text{O}_7$  y  $\text{Sm}_2\text{SrCo}_2\text{O}_7$  empleando el método cerámico, en este trabajo hemos optado por sintetizar las series de compuestos  $\text{Ln}_{2-x}\text{Sr}_{1+x}\text{Co}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln}=\text{La}$ ,  $\text{Nd}$ ,  $\text{Sm}$  y  $\text{Gd}$ )  $x \geq 0$  utilizando un método de sol-gel: llamada la técnica de Pechini<sup>8</sup>.

Este método se basa en disolver los reactivos (sales u óxidos de los cationes necesarios), en cantidades estequiométricas, en un medio donde puedan complejarse los distintos tipos de cationes metálicos por un mismo ligando. Éste suele ser una disolución concentrada de un ácido orgánico tanto con un número pequeño de átomos de carbono (ácido fórmico, acético, oxálico,...) como uno grande (ácido láctico, tartárico, cítrico,...).

Posteriormente se añade un polialcohol para producir la policondensación entre éste y el ácido orgánico. Al calentar la disolución a temperaturas entre 100-200°C se forma un residuo polimérico muy viscoso con la misma composición catiónica y uniformidad que la disolución inicial,

que al seguir calentándolo se transforma en una masa solidificada de las mismas características. A continuación se trata a una temperatura de 400°C para destruir la materia orgánica.

El polvo fino obtenido se muele y se le somete a los tratamientos térmicos adecuados.

El procedimiento utilizado fue el siguiente:

Se parte del óxido de la tierra rara ( $\text{Ln}_2\text{O}_3$ , Aldrich, pureza 99.99%), que previamente fue descarbonatado al menos durante cuatro horas a 1000°C debido a la gran tendencia de los óxidos de los lantánidos a carbonatarse.

Se pesan las cantidades estequiométricas de los reactivos iniciales para la obtención de un gramo de producto. Se disuelve el óxido de la tierra rara en una disolución de ácido nítrico ( $\approx 30\%$ ), que se evapora lentamente hasta la formación del nitrato debido a que los óxidos no son solubles en la disolución de ácido cítrico necesaria para la complejación de los iones  $\text{Ln}^{+3}$  o  $\text{Sr}^{+2}$ .

Posteriormente, se disuelve el nitrato y se le añade a la disolución formada por carbonato de estroncio (Aldrich, pureza 98 + %), nitrato de cobalto hexahidratado (Aldrich, pureza 98 + %) y 10 mL de ácido cítrico (Aldrich, pureza analítica) 1M.

Luego se añaden 10 mL de etilenglicol (Probus, pureza analítica) y se llevan a un volumen final de aproximadamente 100 mL. Esta disolución se comienza a evaporar lentamente a 200°C, hasta la formación de un gel viscoso de color marrón y se continúa evaporando a una temperatura  $\approx 110^\circ\text{C}$  hasta su solidificación.

El sólido formado se trata a 400°C durante una hora para eliminar la materia orgánica. Las cenizas resultantes de este tratamiento se muelen y posteriormente se someten a tratamientos térmicos. Se realiza un primer tratamiento térmico a 650°C durante 48 horas. Después de una nueva molienda, la muestra se trata a 900°C durante unas 24 horas en un horno tubular con corriente de oxígeno. El tratamiento final se realiza a 1100°C

---

durante otras 24 horas también en corriente de oxígeno. Y, para este tratamiento final, la muestra se compacta en forma de pastillas, que se obtienen en una prensa sometiendo la muestra en polvo a una presión de  $3\text{Tm}/\text{cm}^2$ .

Los tratamientos térmicos se realizaron en un horno tubular tipo **F79300 Thermolyne** usando navecillas y crisoles de alúmina y después de cada tratamiento térmico se hicieron moliendas de los productos en un mortero de ágata.

Tras formarse los productos deseados, éstos se guardaron en desecadores debido a que son hidroscópicos y tienen tendencia a carbonatarse.

Mediante este método sólo se han conseguido obtener puros los siguientes compuestos de las series de Sm y Gd, habiendo sido imposible obtener las de La y Nd.

- $\text{Sm}_{2-x}\text{Sr}_{1+x}\text{Co}_2\text{O}_7$  :  $x=0, 0.2$
- $\text{Gd}_{2-x}\text{Sr}_{1+x}\text{Co}_2\text{O}_7$  :  $x=0, 0.2$

En un intento de obtener los compuestos de La y Nd y de ampliar el grado de dopaje  $x$  de los compuestos de Sm y Gd se realizaron también otras síntesis mediante el método de nitrados con fundentes, usado para la síntesis de los miembros  $n=1$  de la serie RP. Sin embargo, este método no ha permitido ampliar el intervalo de dopaje.

En el caso particular de los compuestos de La, los intentos de síntesis se realizaron en diferentes atmósferas: las síntesis realizadas al aire o corriente de oxígeno dan lugar a la formación de fase perovskita y fase de RP con  $n=1$ , mientras que las síntesis realizadas en corriente de nitrógeno o argón dan lugar a la formación de fase de RP con  $n=1$  y SrO.

Así mismo, también se ha intentado la síntesis de la fase de lantano mediante la aplicación de alta presión (20 kbar y 40 kbar). Al igual que las síntesis realizadas en atmósfera oxidante, la aplicación de alta presión lleva a la formación de la fase perovskita y fase RP con  $n=1$ , se observa que la alta presión favorece la formación de la fase perovskita, fase más densa.

---

### III.1.3.-Síntesis de los compuestos $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_7$

Estas muestras fueron sintetizadas por el método de Pechini, al igual que los compuestos  $\text{Ln}_{2-x}\text{Sr}_{1+x}\text{Co}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}$  y  $\text{Gd}$ ).

Para la preparación de estos compuestos usamos un procedimiento similar al descrito en el aparatado anterior, aunque en este caso utilizamos como reactivos de partida:  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{MnCO}_3$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  así, como, ácido cítrico y etilenglicol. En este caso las cenizas precursoras fueron sometidas a los siguientes tratamientos térmicos en aire:  $700^\circ\text{C}$  durante 24 horas,  $900^\circ\text{C}$  durante 12 horas y  $1100^\circ\text{C}$  durante 24 horas. El tratamiento final requerido para la formación de estos compuestos se ha realizado a la temperatura de  $1300^\circ\text{C}$  durante 40 horas en aire. Mediante esta técnica de síntesis se han obtenido las fases puras con  $x=0, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1, 0.15, 0.2$ .

### III.1.4.-Síntesis del compuesto $\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{7.6}$

Aunque este tipo de muestras se venía obteniendo por métodos de alta presión<sup>9,10</sup> hemos conseguido sintetizarlos a presión atmosférica utilizando el método de Pechini.

Para ello hemos utilizado como reactivos de partida:  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , ácido cítrico y etilenglicol. En este caso las cenizas precursoras fueron sometidas a los siguientes tratamientos térmicos en aire:  $600^\circ\text{C}$  durante 24 horas,  $900^\circ\text{C}$  durante 12 horas y  $1100^\circ\text{C}$  durante 24 horas. El tratamiento final de estos compuestos se realizo en corriente de oxígeno a  $900^\circ\text{C}$  durante una hora, seguido de un enfriamiento lento (a  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ ) hasta  $500^\circ\text{C}$ , temperatura a la cual se mantuvo durante 6 horas y para ser después enfriada lentamente hasta temperatura ambiente (a  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ ).

## **III.2.-ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD TÉRMICA Y CONTENIDO EN OXÍGENO**

### **III.2.1.-Análisis termogravimétrico (ATG) y análisis térmico diferencial (ATD)**

La estabilidad térmica de los materiales se estudió mediante análisis termogravimétrico (ATG) y análisis térmico diferencial (ATD) en un equipo STD-2960, de la casa T. A. Instruments de los Servicios Generales de Apoyo a la Investigación (SXAIN) de la Universidad de A Coruña.

Las condiciones de medida fueron:

- Intervalo de temperaturas:  $20 \leq T (^{\circ}\text{C}) \leq 1000$ .
- Velocidad de barrido:  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  en subida y  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$  en bajada.

Atmósfera empleada: corriente de aire.

### **III.2.2.-Contenido en oxígeno**

Para conocer el contenido en oxígeno de las muestras, realizamos una reducción térmica de los compuestos en atmósfera reductora y/o valoraciones iodométricas.

#### **III.2.2.1.-Reducción térmica**

Mediante esta técnica, para determinar el contenido en oxígeno de las muestras hay que realizar un balance de materia: oxígeno de los compuestos de partida = oxígeno desprendido (pérdida de masa) + oxígeno presente en los productos finales. Teniendo en cuenta que en nuestras muestras la reducción en atmósfera de nitrógeno con un 15% de hidrógeno conduce a  $600^{\circ}\text{C}$  a la formación de los compuestos  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrO}$  y  $\text{Co}$  dicho balance es inmediato.

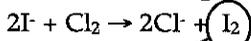
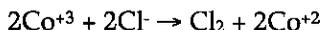
---

Estos experimentos fueron realizados en el Instituto de Ciencia de los Materiales del CSIC en Madrid en el grupo de investigación de José Antonio Alonso y M<sup>a</sup> Carmen Martínez Lope.

### III.2.2.2.-Iodometrías

Las valoraciones iodométricas se basan en la reducción de los iones cobalto de la muestra ( $\text{Co}^{+3}$ ,  $\text{Co}^{+4}$ ) a  $\text{Co}^{+2}$  por medio del yoduro ( $\text{I}^-$ ), que a su vez se oxida a yodo ( $\text{I}_2$ ). Este es valorado posteriormente con una disolución de tiosulfato sódico.

Las reacciones que tienen lugar son las siguientes:



Procedimiento experimental utilizado:

Las muestras se disuelven en ácido clorhídrico (5-6 M) y a la disolución resultante se añade yoduro potásico (en exceso de un 10%). Seguidamente el yodo formado se valora con una disolución 0.03M de tiosulfato sódico.

Debido a la alta concentración del  $\text{HCl}_{(\text{aq})}$  utilizado, las iodometrías deben realizarse en atmósfera inerte, y en nuestro caso las llevamos a cabo bajo corriente de argón. El indicador usado para ver el punto de equivalencia fue el almidón.

### III.3.-CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

#### III.3.1.-Estructura promedio

##### III.3.1.1.-Difracción de rayos X

La formación y evolución de las fases cristalinas durante las distintas etapas de síntesis, así como las características estructurales de los productos obtenidos, han sido estudiadas mediante la técnica de difracción de rayos X en polvo cristalino.

El equipo utilizado para tales fines ha sido un difractómetro automático Siemens D-5000 con radiación de Cu de longitud de onda  $\lambda$  ( $K_{\alpha}$ ) = 1.5418 Å y equipado con un monocromador de grafito, de los Servicios Xerais de Apoio a Investigación (SXIAN) de la Universidad de A Coruña.

Las condiciones de medida fueron: 40 kV, 3 mA, con un intervalo angular de medida de  $15^{\circ} \leq \Theta \leq 80^{\circ}$ , y se han utilizado dos velocidades de barrido:

- Barrido rápido: tamaño del paso  $0.05^{\circ}$ , y tiempo de espera de 4s, utilizado para seguir la evolución durante las diferentes etapas de síntesis.
- Barrido lento: tamaño de paso  $0.015^{\circ}$ , y tiempo de espera de 10s, utilizado para la realización de refinamiento Rietveld.

##### III.3.1.2 Método Rietveld

Para el ajuste de los difractogramas de RX por el método Rietveld hemos usado la versión 6.6 del programa **RIETICA** de C. J. Howard y B. A. Hunter (Australian Nuclear Science and Technology Organization, Lucas Heights Research Laboratories) que está basado en un programa de D. B.

---

Wiles y R. A. Young (Programa DBW3.2, Physics and Engineering Experimental Station, Atlanta, Georgia 30332, USA).

La forma de perfil usada fue la función Pseudo-Voigt asimétrica, que es una combinación lineal de una función gaussiana y una lorentziana.

Además hemos utilizado un factor térmico isotrópico (B).

### III.3.2.-Estructura local

#### III.3.2.1.-Espectroscopía de infrarrojo

La técnica de espectroscopía de infrarrojo (IR) es una de las técnicas de espectroscopía vibracional que permite obtener información sobre la estructura local de la red cristalina complementa los datos estructurales proporcionados por la difracción de rayos X en el estudio de muestras policristalinas.

Los espectros de infrarrojo se registraron en un espectrofotómetro de transformada de Fourier **BRUKER** modelo IFS 113v del Laboratoire des Millieux Désordonnés et Hétérogènes de la Université Pierre et Marie Curie de Paris. Los espectros de absorción FTIR se realizaron en el intervalo de 700 a 100  $\text{cm}^{-1}$  y las muestras se prepararon en pastillas de CsI.

Algunos de los espectros de infrarrojo de esta memoria se registraron en un espectrofotómetro **PERKIN-ELMER** modelo 1330 de los Servicios Generales de Apoyo a la Investigación (SXAIN) de la Universidad de A Coruña. El rango de trabajo del equipo es de 4000 a 300  $\text{cm}^{-1}$ . Las muestras se prepararon en pastillas de KBr.

---

### **III.4.-CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL**

#### **III.4.1.-Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

Se ha empleado esta técnica para estudiar la morfología, homogeneidad y el tamaño de partícula de las muestras policristalinas sintetizadas.

Para dicho estudio se usó un microscopio electrónico de barrido **JEOL**, modelo **JSM-6400** de los Servicios Generales de Apoyo a la Investigación (**SXAIN**) de la Universidad de A Coruña.

Dicho microscopio está equipado con un espectrómetro de dispersión de rayos X (**EDS**), que ha permitido realizar un estudio semicuantitativo de la composición de las muestras. En el caso de las muestras poco conductoras fue necesario realizar un recubrimiento de oro para mejorar la resolución del estudio.

#### **III.4.2.-Microscopía electrónica de transmisión (TEM) y difracción de electrones (ED)**

1. Preparación de las muestras para su estudio en el microscopio electrónico.

Para su estudio en el microscopio, una cantidad muy pequeña de muestra se muele y se dispersa en 2-propanol, depositándola posteriormente sobre una rejilla de cobre recubierta de una película de polivinilformol, sombreada con una capa fina de carbón.

2. Equipos utilizados

Para llevar a cabo estos estudios se ha empleado un microscopio electrónico de transmisión **JEOL**, modelo **JEM-2000** del Centro de Microscopía Luis Brú, de la Universidad Complutense Madrid y un **JEOL** modelo **JEM-2010** de la Universidad de Santiago de Compostela. Ambos equipos, cuyos filamentos son de  $\text{LaB}_6$  y trabajan a un potencial de

---

aceleración de 200 keV van equipados con un portamuestras de entrada lateral y de doble inclinación y un espectrómetro de dispersión de rayos X (EDS).

Para interpretar las imágenes de media resolución, que se obtuvieron en el microscopio Jeol 2010 se realizaron simulaciones de imágenes utilizando el programa EMS versión 3.20a creado por P. Stadelmann de la École Polytechnique Fédérale de Lausanne que se basa en el empleo del algoritmo de las multicapas.

Los parámetros fundamentales del microscopio que se han tenido en cuenta a la hora de obtener y simular las imágenes han sido:

- Aberración esférica de la lente objetivo:  $C_s=1\text{mm}$
- Dispersión del foco  $\approx 80 \text{ \AA}$
- Divergencia del haz:  $0.8 \text{ mrad}$
- Foco de Scherzer:  $613.3 \text{ \AA}$

Por su parte, los valores de los parámetros de celda y posiciones atómicas necesarios para realizar las simulaciones, se han tomado de los datos obtenidos mediante el refinamiento Rietveld de los difractogramas de RX.

---

### III.5.-ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES MAGNÉTICAS

Las medidas magnéticas (d.c.) se realizaron en un magnetómetro vibrante VSM modelo DMS-1600 del laboratorio de Magnetismo de la Universidad de Compostela, y en los magnetómetros SQUID Quantum Design de los Servicios Generales de dicha Universidad y de la Universidad Complutense de Madrid.

Para las medidas magnéticas a.c. se utilizó un susceptómetro a.c. modelo Lake Shore 7000 del laboratorio del profesor Roberto Caciuffo del Dipartimento de Scienze dei Materiali e della Terra de la Università di Ancona en Italia.

#### III.5.1.-Medidas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura, $\chi_m$ (T)

##### a) Experimentos realizados en el VSM:

Las medidas se realizaron en el rango de temperatura de  $77 \leq T(K) \leq 600$  y aplicando, en general, un campo magnético de 1000 Oe.

Se realizaron medidas en condiciones de enfriamiento sin campo ZFC (Zero Field Cool) y en condiciones de enfriamiento con campo FC (Field Cool), recogiendo los datos en intervalos de 10 K, y realizando diez medidas en cada temperatura y dando como valor su promedio.

##### b) Experimentos realizados en el SQUID:

Estas medidas se realizaron hasta temperaturas inferiores  $4.2 \leq T(K) \leq 300$  y aplicando un campo magnético de 1000 Oe.

Al igual que en el VSM realizamos medidas en condiciones ZFC y FC y tomamos los datos en intervalos de 10 K.

##### c) Medidas realizadas en el Lake Shore 7000:

En este aparato se midió la parte real  $\chi'$  y la parte imaginaria  $\chi''$  de la susceptibilidad compleja a.c. en función de la temperatura  $13 \leq T(K) \leq 300$ . Los datos fueron tomados en condiciones de ZFC y en intervalos de 2K bajo un campo aplicado de  $H_{a.c.} = 2.5$  Oe, con una frecuencia de oscilación máxima de 1kHz.

### III.5.2.-Medidas de magnetización en función del campo aplicado, M (H)

Estas medidas se realizaron en un magnetómetro SQUID. Para realizar estas medidas, se enfría hasta la temperatura a la que se desea realizar la medida, en nuestro caso 5 K, y en ausencia de campo magnético. Se le aplica entonces un campo magnético cuyo valor se varió así:

$$0 \text{ Oe} \rightarrow 50 \text{ kOe} \rightarrow 0 \text{ Oe} \rightarrow -50 \text{ kOe} \rightarrow 0 \text{ Oe} \rightarrow 50 \text{ kOe}$$

Por otra parte, las curvas de imanación inicial fueron realizadas en condiciones de ZFC a diversas temperaturas en el intervalo  $4.2 \leq T(K) \leq 230$  y aplicando un campo magnético cuyo valor se hizo variar desde 0 hasta 50kOe.

---

## III.6.- ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES DE TRANSPORTE

### III.6.1.-Resistividad eléctrica

Las medidas eléctricas se llevaron a cabo en el laboratorio de Magnetismo del Departamento de Física Aplicada de la Universidad de Santiago de Compostela.

Los equipos utilizados fueron los siguientes:

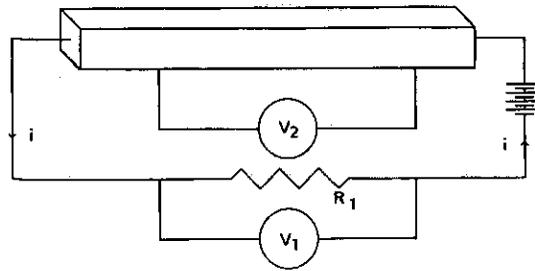
- Equipo diseñado por Dr. R.D. Sánchez, que permite medir la resistencia a distintas temperaturas  $77 < T(K) < 300$  y aplicar un campo magnético máximo de 0.8 T. Este equipo se utilizó para la realización de medidas  $R(T)$ .
- Equipo de Oxford Instruments, que permite realizar las medidas entre  $4.2 < T(K) < 300$  y aplicar un campo magnético máximo de 5 T. Este equipo se utilizó para la realización de medidas  $R(T)$ ,  $R_H(T)$  y  $R_T(H)$ .

#### III.6.1.1.-Metodología de la medida

El método utilizado para la realización de las medidas fue el método estándar de las cuatro puntas.

En este método se usa corriente continua.

---



**Figura III-1** Esquema del método de las cuatro puntas.

Su fundamento es el siguiente: mediante dos puntas externas se hace pasar una intensidad de corriente a través de la muestra, que puede ir en un sentido ( $i^+$ ) y en el contrario ( $i^-$ ) y mediante dos puntas internas se mide el potencial generado en la muestra al pasar la corriente.

$R_1$  es un resistor estándar que se usa para determinar la corriente que fluye a través de la muestra,  $i = V_1/R_1$ .

La resistencia de la muestra puede ser calculada por  $R_s = V_2/i$ .

La ventaja de este método es que la alta impedancia del voltímetro viene de la muestra y no de los contactos. Los errores debidos a la resistencia de los contactos son eliminados, pero esto no evita el voltaje térmico generado por las uniones de los cables con la muestra. Para evitar este efecto, la medida se hace a una temperatura determinada y se hace pasar una corriente de intensidad  $i^+$  por la muestra midiéndose el voltaje  $V_+$ ; a continuación se pasa una corriente de intensidad  $i^-$  y se mide de nuevo el voltaje  $V_-$ .

Finalmente el valor de la resistencia ( $R$ ) se calcula como:

$$R = \frac{|V_+ - V_-|}{|2i|} \quad [\text{ec.6}]$$

Esta operación se repite 10 veces y se toma el valor promedio,  $R_x$ , como valor de la resistencia de la muestra a esa temperatura determinada:

$$R_x = \frac{\sum_{i=1}^{10} R_i}{10} \quad [\text{ec.7}]$$

Para obtener datos que no dependen de la geometría de la muestra usaremos la resistividad ( $\rho$ ), que está relacionada con R mediante la expresión:

$$\rho = R \frac{A}{l} \quad [\text{ec.8}]$$

donde  $l$  es la distancia entre los dos puntos en que se mide el voltaje y  $A$  es el área de la sección perpendicular a la dirección de la corriente.

### III.6.1.2.-Condiciones experimentales

#### 1. Medidas $R(T)$ y $R_H(T)$

Las medidas  $R(T)$  se realizaron en ausencia de campo magnético desde la temperatura de 300 K hasta 77 K o 4.2K, según el equipo empleado. Y se hicieron las medidas de  $R_x(T)$  promediando las intensidades  $i^+$  y  $i^-$  en cada temperatura.

Por su parte, las medidas  $R_H(T)$  se realizaron aplicando un campo magnético constante de 40 kOe desde la temperatura de 250 K o 100 K (según la muestra) hasta la temperatura de 4.2 K.

#### 2. Medidas de magnetorresistencia $R_T(H)$

---

Con este tipo de medidas estudiamos cómo varía la resistencia de las muestras a una temperatura dada al someterlas a la influencia de un campo magnético externo. Para realizar estas medidas se eligieron aquellas temperaturas en las que existía una mayor diferencia entre las curvas de resistencia frente a temperatura  $R(T)$ , medidas en ausencia de campo magnético, y las medidas bajo campo magnético  $R_H(T)$ .

El campo magnético se aplicó a 10 kOe/min y siguiendo la secuencia: 0kOe→50kOe, 50kOe→ -50kOe, -50kOe→50kOe, 50kOe→0kOe.

Tanto en las medidas de  $R(T)$  como en las de magnetorresistencia, la intensidad de corriente aplicada se varió según la muestra y el rango de temperaturas medido, estando su valor comprendido entre  $10 \mu\text{A} \leq I \leq 10 \text{nA}$ .

### III.6.2.-Efecto Seebeck

Para el estudio del poder termoeléctrico (efecto Seebeck) de las muestras se utilizó un equipo del Laboratorio de Magnetismo de la Universidad de Santiago de Compostela.

Este equipo fue construido por el Dr. Alfonso Fondado a semejanza del equipo del Profesor J.B. Goodenough del Center for Materials Science and Engineering de la Universidad de Texas en Austin (EE.UU.)<sup>11</sup>.

Las medidas en este equipo se realizan del siguiente modo: La muestra, que tiene que estar enpastillada, se coloca entre dos láminas de cobre y se mide la diferencia de potencial generada al aplicar un gradiente de temperatura  $\Delta T=2$  entre las placas de cobre.

Las medidas se realizaron en el rango de temperaturas  $85 \leq T(\text{K}) \leq 450$ .

---

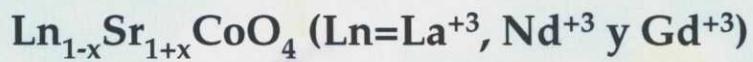
### III.7.-BIBLIOGRAFÍA

- <sup>1</sup> M<sup>a</sup> Paz Breijo Lopez. Tesis Doctoral: "Una contribución al estudio estructural, magnético y eléctrico de las perovskitas de cobalto  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $\text{M}^{+2}=\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Sr}^{+2}$  y  $\text{Ba}^{+2}$ ;  $0 \leq x \leq 0.50$ )". Santiago de Compostela, 2001
  - <sup>2</sup> C.N.R. Rao, P. Ganguly, K. K. Singh y R.A. Mohan Ram, *Journal of Solid State Chemistry* **72** 14 (1988)
  - <sup>3</sup> A. Purva Mehta, R. Berliner y R. W. Smith, *Journal of Solid State Chemistry* **130** 192 (1997)
  - <sup>4</sup> J.P. Deloume, J.P. Scharff, P. Marote, B. Durand y A. Abou-Jalil, *Journal of Materials Chemistry* **9** 107 (1999)
  - <sup>5</sup> C. N. R. Rao y J. Gopalakrishnam en "New directions in solid state chemistry". University Press. Cambridge (1997)
  - <sup>6</sup> I. D. Fawcett, J. E. Sunstrom IV, M. Greenblatt, M. Croft y K.V. Ramanujachary, *Chemistry of Materials* **10** 3643 (1998)
  - <sup>7</sup> L. Siwen y R. Yufang, *Journal of Solid State Chemistry* **114** 286 (1995)
  - <sup>8</sup> F. Licci y T. Besagni, *I.E.E.E. Transactions on Magnetics* **20** 1078 (1984)
  - <sup>9</sup> S. Ghosh y P. Alder, *Solid State Communications* **116** 585 (2000)
  - <sup>10</sup> Y. Bréah, C. Michel, A. Maignan y B. Raveau, *Solid State Communications* **118** 517 (2000)
  - <sup>11</sup> J.B. Goodenough, J. S. Zhou y J. Chan, *Physical Review B* **50** 3025 (1994)
-

## **IV.-RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

**IV.1.-INFLUENCIA DE LA  
DIMENSIONALIDAD  
SOBRE LAS  
PROPIEDADES DE  
ÓXIDOS MIXTOS DE  
COBALTO CON ES-  
TRUCTURA DE  
RUDDLESLEN-POPPER**

## **Compuestos con n=1:**



#### IV.1.1.-COMPUESTOS CON n=1: $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$ ( $\text{Ln}=\text{La}^{+3}, \text{Nd}^{+3}$ y $\text{Gd}^{+3}$ )

##### IV.1.1.1.-Síntesis y morfología de las muestras

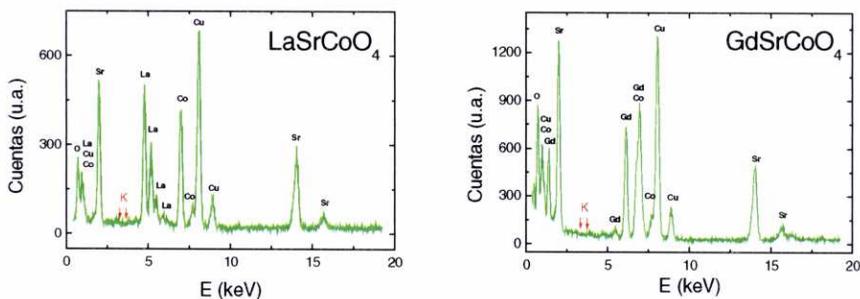
Como ya indicábamos en el apartado III.1.1, mediante el método de descomposición de nitratos con agente fundente ( $\text{KNO}_3$ ) se han conseguido formar las siguientes series de compuestos con n=1 como materiales policristalinos y monofásicos:

- $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$ :  $0 \leq x \leq 0.4$
- $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$ :  $0 \leq x \leq 0.3$
- $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$ :  $0 \leq x \leq 0.2$

Además, teniendo en cuenta que el método de síntesis empleado requiere de la utilización de un compuesto de potasio y que la presencia de este catión puede afectar a las propiedades de producto final, hemos comprobado que éste haya sido eliminado.

Con este fin hemos realizado microanálisis mediante espectroscopía de dispersión de rayos X (EDS) de las diferentes muestras en los microscopios electrónicos de barrido (SEM) y de transmisión (TEM) comprobando que todas las muestras estaban libres de potasio. Así, por ejemplo, en la figura III.1.1-1 se pueden observar los espectros EDS de los compuestos  $\text{LaSrCoO}_4$  y  $\text{GdSrCoO}_4$ , donde todos los picos son asignados a los elementos constituyentes de la fase y no se observan picos asignables al potasio que estas caerían en  $E(K_\alpha)=3.31$  KeV (intensidad 100) y  $E(K_\beta)=3.60$  KeV (intensidad 20).

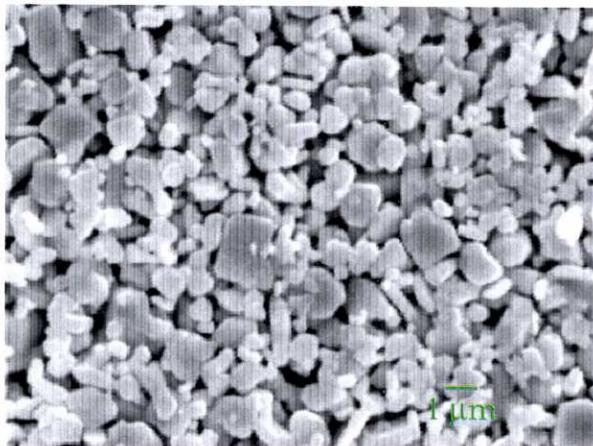
---



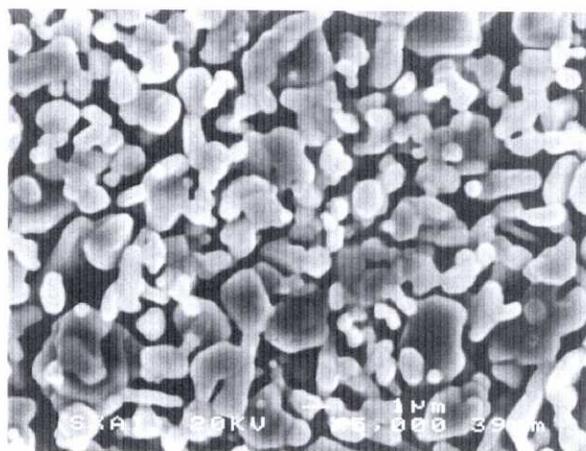
**Figura IV.1.1-1** Espectros EDS correspondientes a las muestras  $\text{LaSrCoO}_4$  y  $\text{GdSrCoO}_4$ .

En cuanto al tamaño de partícula y características morfológicas de las muestras obtenidas, en la serie de lantano los materiales están constituidos por plaquetas de tamaño de partícula poco uniforme, que varía desde  $d \approx 0.5$  nm (la mayoría) hasta otras de  $d \approx 3$  nm, véase figura IV.1.1-2.

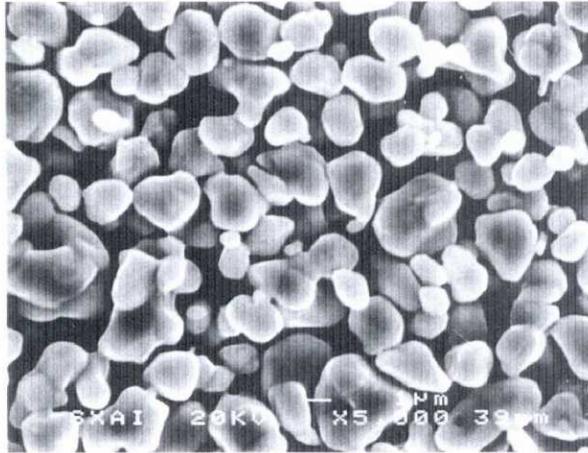
En cuanto a las series de Nd y Gd se observa que al disminuir el radio de la tierra rara aumenta el tamaño de partícula (véanse figuras IV.1.1-3 y IV.1.1-4), aunque todos los materiales hayan sido sintetizados mediante el mismo método y utilizando idénticos tratamientos térmicos. Así, las partículas de la serie de Gd son las más grandes:  $d \approx 2$  nm, véase figura IV.1.1-4.



**Figura IV.1.1-2** Micrografía SEM correspondiente a la muestra  $\text{LaSrCoO}_4$



**Figura IV.1.1-3** Micrografía SEM correspondiente a la muestra  $\text{NdSrCoO}_4$

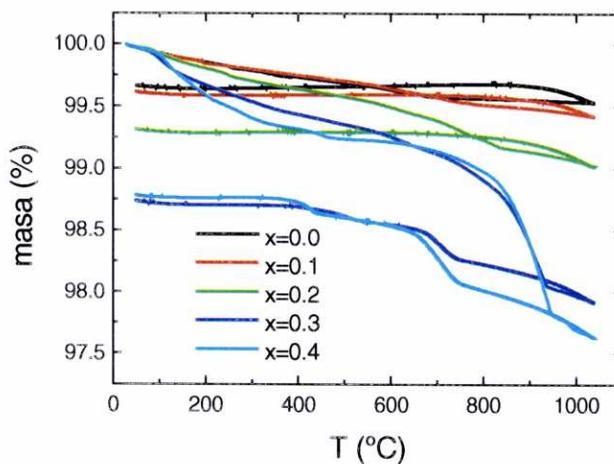


**Figura IV.1.1-4** Micrografía SEM correspondiente a la muestra  $\text{GdSrCoO}_4$

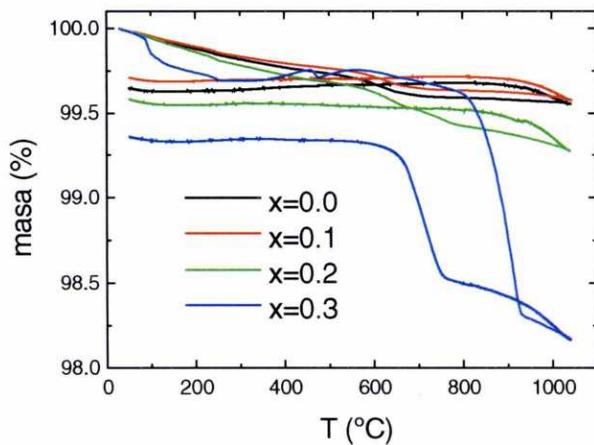
### IV.1.1.2.-Estudio de la estabilidad térmica y contenido en oxígeno

#### IV.1.1.2.1-Análisis termogravimétrico (ATG) y análisis térmico diferencial (ATD)

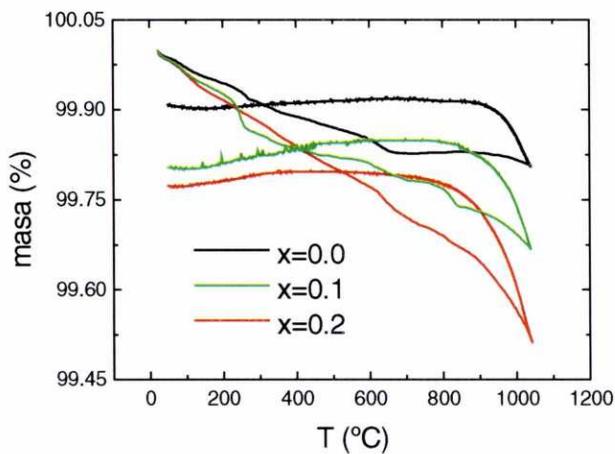
Los resultados de los estudios termogravimétricos (ATG) realizados en corriente de aire muestran que en las series de  $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$  se produce una continua pérdida de peso a medida que aumentamos la temperatura hasta  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ , siendo la pérdida mucho más acusada para las muestras más altamente dopadas ( $x>0.20$ ), como se puede observar en la figuras IV.1.1-5, IV.1.1-6 y IV.1.1-7.



**Figura IV.1.1-5** Curvas de ATG de las muestras  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$  realizadas en atmósfera de aire.



**Figura IV.1.1-6** Curvas de ATG de las muestras  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$  realizadas en atmósfera de aire.



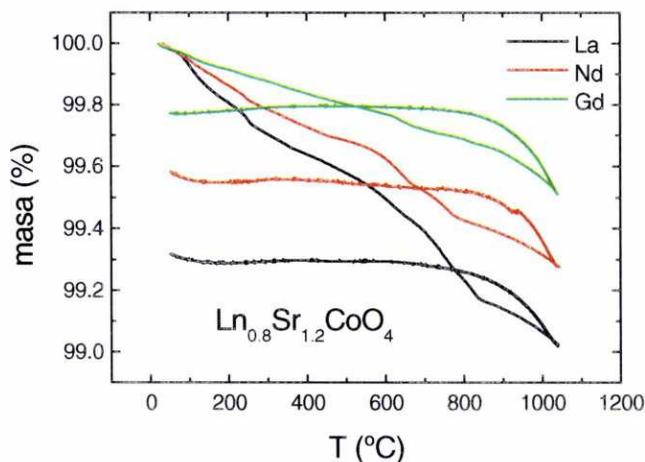
**Figura IV.1.1-7** Curvas de ATG de las muestras  $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$  realizadas en atmósfera de aire.

Si nos fijamos en la pérdida de peso a la temperatura de  $1000^\circ\text{C}$ , vemos que se podrían dividir las series en dos grupos:

- Para  $x \leq 0.20$ , la pérdida de masa es inferior a un 99%.
- Para  $x > 0.20$ , la pérdida de masa es superior a un 99%, siendo más pronunciada que para el grupo anterior.

Además, a pesar de realizar un enfriamiento lento,  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ , estos materiales no recuperan toda la masa perdida durante el proceso de calentamiento, salvo las menos dopadas que casi lo hacen.

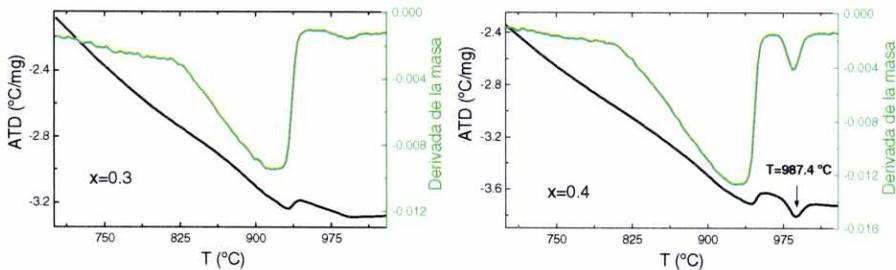
Y si comparamos la estabilidad térmica en función de la tierra rara observamos que al disminuir el tamaño de la tierra rara la pérdida de masa es menor, véase figura IV.1.1-8, observándose este comportamiento para cualquier grado de dopaje en cationes  $\text{Sr}^{+2}$ .



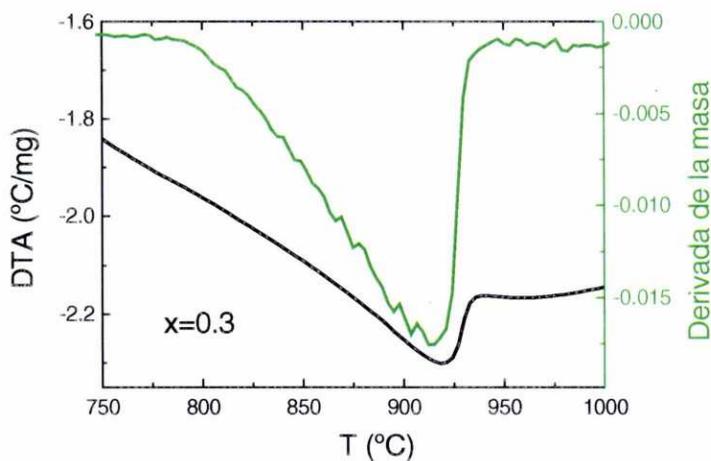
**Figura IV.1.1-8** Representación de las curvas de ATG de los compuestos  $\text{Ln}_{0.8}\text{Sr}_{1.2}\text{CoO}_4$  ( $\text{Ln}=\text{La}^{+3}, \text{Nd}^{+3}$  y  $\text{Gd}^{+3}$ )

Por otro lado, en las curvas del análisis térmico diferencial (ATD) de los compuestos con bajos grados de dopaje  $x \leq 0.2$  no aparece ningún pico. Sin embargo, los compuestos con un grado de dopaje  $x > 0.2$  presentan un pico endotérmico coincidiendo con la mayor pérdida de masa, como se puede observar en las figuras IV.1.1-9 y IV.1.1-10.

Además, y en el caso particular del compuesto  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{1.4}\text{CoO}_4$  ( $x=0.4$ ) aparece un segundo pico endotérmico a  $T=987^\circ\text{C}$  y los difractogramas de rayos X de la muestra tratada a esta temperatura presentan unos pequeños picos poco intensos que se corresponden con los de la fase  $\text{SrCoO}_{2.5+\delta}$ , por lo que hemos asignado esta segunda transición a la descomposición parcial del compuesto  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{1.4}\text{CoO}_4$  y la formación de la fase  $\text{SrCoO}_{2.5+\delta}$ .



**Figura IV.1.1-9** Representación de las curvas de ATD y la derivada de las curvas de ATG de los compuestos  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$  ( $x=0.3$  y  $x=0.4$ ).

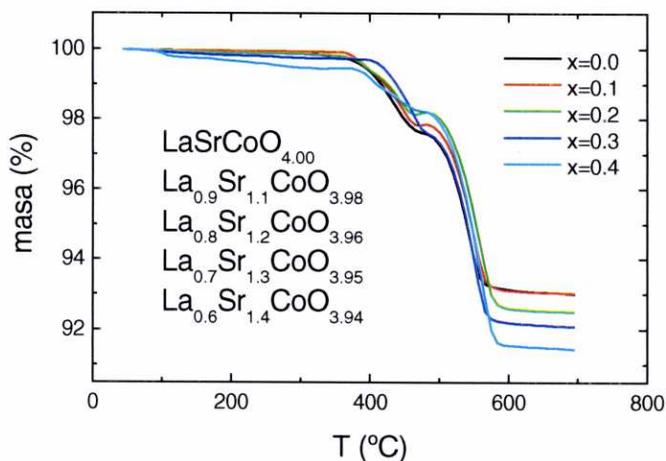


**Figura IV.1.1-10** Representación de las curvas de ATD y la derivada de las curvas de ATG del compuesto  $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{1.3}\text{CoO}_4$ .

A la vista de todos estos resultados, pensamos que mientras que en las muestras menos dopadas  $x \leq 0.2$  las pérdidas de peso se deben fundamentalmente a la eliminación de moléculas de agua y/o  $\text{CO}_2$  de la superficie, en las muestras más dopadas  $x > 0.2$ , además, a la temperatura donde la curva de ATD presentan un máximo se está perdiendo oxígeno:  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_{4-\delta} \rightarrow \text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_{4-\beta} + (\delta-\beta)/2 \text{O}_2$ .

#### IV.1.1.2.2.-Contenido en oxígeno de los compuestos $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$

En la figura IV.1.1-11 se muestra los resultados de la reducción térmica de los compuestos  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$  ( $0 \leq x \leq 0.4$ ) realizada en atmósfera reductora (atmósfera de nitrógeno con un 15 % de hidrógeno), y la estequiometría obtenida para cada miembro de la serie.



**Figura IV.1.1-11** Curvas de ATG de las muestras  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$  realizadas en atmósfera de nitrógeno con un 15% de hidrógeno.

En dicha figura se pueden observar dos tramos rectos: uno a temperaturas superiores a  $600^\circ\text{C}$ , que se corresponde con la completa reducción de los compuestos y la formación de  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrO}$  y  $\text{Co}$ , y otro a la temperatura de  $450^\circ\text{C}$  que se correspondería con la formación de la fase  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_{3.5}$ . El compuesto  $\text{LaSrCoO}_{3.5}$  ha sido descrito por M.A. Hayward y M.J. Rosseinsky<sup>1</sup> como una fase estable donde el cobalto se encuentra en valencia mixta +2 y +3 y las vacantes de oxígeno se encuentran en el plano  $[\text{CoO}_2]$ .

Por su parte, en lo referente a la estequiometría de estos materiales, como se puede observar en la figura IV.1.1-11, a medida que aumentamos el grado de dopaje en la serie las muestras tienden a presentar una mayor deficiencia en oxígeno, convirtiéndose en fases no estequiométricas, dada la poca tendencia que tiene el cobalto a estar en estado de oxidación formal cuatro.

En este contexto, al introducir el catión divalente  $\text{Sr}^{+2}$  sustituyendo al catión trivalente  $\text{La}^{+3}$ , estamos induciendo a que en el cobalto aparezca valencia mixta +3 y +4. Este aumento en la proporción de  $\text{Co}^{+4}$ , estado poco favorable, provoca que el sistema tienda a eliminar oxígeno de la estructura y da lugar a las fases  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_{4-\delta}$  donde el estado de oxidación del cobalto es menor.

Si comparamos este comportamiento con el que presentan las perovskitas de cobalto<sup>2</sup> observamos que en los compuestos con estructura  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  las deficiencias en oxígeno aparecen para grados de dopaje menor y en general son mayores que en los compuestos con estructura perovskita. Es decir, al disminuir la dimensionalidad aumenta la dificultad para estabilizar el cobalto en un estado de oxidación tan alto como el +4.

Por otro lado, no hemos podido realizar experimentos de reducción térmica de los compuestos de neodimio y gadolinio.

Por ello, también se ha intentado determinar su estequiometría en oxígeno mediante valoraciones iodométricas, según la técnica descrita en la parte experimental sección III.2.2.2. No obstante, los resultados obtenidos por esta técnica eran poco reproducibles, los contenidos en oxígeno obtenidos eran muy inferiores a los esperados debido a la descomposición parcial del medio acuoso en estos experimentos, por lo que este método no resultó válido.

---

### **IV.1.1.3.-Caracterización estructural: Refinamiento Rietveld de los datos de difracción de rayos X en polvo**

#### **IV.1.1.3.1.-Resultados del refinamiento Rietveld**

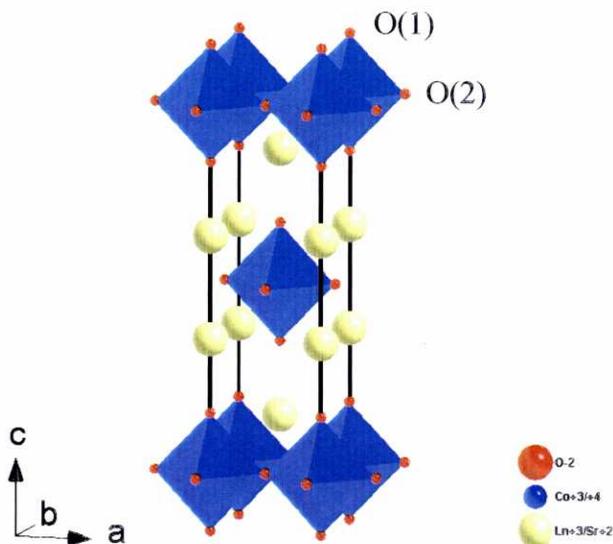
A la hora de realizar los ajustes de los difractogramas de RX en polvo mediante el método Rietveld debemos partir de una serie de información estructural inicial, debido a que este no es un método de determinación de estructuras "ab initio": se requiere un modelo estructural de partida. Dicho modelo debe dar información sobre el número de átomos en posiciones no equivalentes (unidad asimétrica), el número de unidades fórmula en la celda unidad ( $Z$ ), la posición de los distintos átomos, grado de ocupación, grupo espacial, etc.

Como modelo estructural de partida para el refinamiento de estos compuestos utilizamos una estructura tetragonal tipo  $K_2NiF_4$ , grupo espacial  $I4/mmm$  ( $n^\circ=139$ ) y  $Z=2$ , véase figura IV.1.1-12. Las coordenadas atómicas se muestran en la siguiente tabla IV.1.1-1:

**Tabla IV.1.1-1** Posiciones atómicas del modelo estructural de partida.

<b>Ión</b>	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>z</b>	<b>Ocupación</b>
$Ln^{+3}/Sr^{+2}$	0	0	z	$1-x/1+x$
$Co^{+3}/Co^{+4}$	0	0	0	1
$O^{-2}(1)$	0	0	z	2
$O^{-2}(2)$	0	0.5	0	2

Al realizar el ajuste se ha encontrado que las muestras presentan una orientación preferencial en el eje zona  $[0\ 0\ 1]$ . La presencia de esta orientación preferencial es muy común en compuestos estructuralmente anisotrópicos, como son estos materiales de la familia de RP. Los materiales con valores en los parámetros de celda muy dispares, presentan generalmente una mayor tendencia a crecer en la dirección del parámetro de celda de menor valor, formando compuestos en forma de plaqueta, como se ha observado mediante microscopía de barrido.

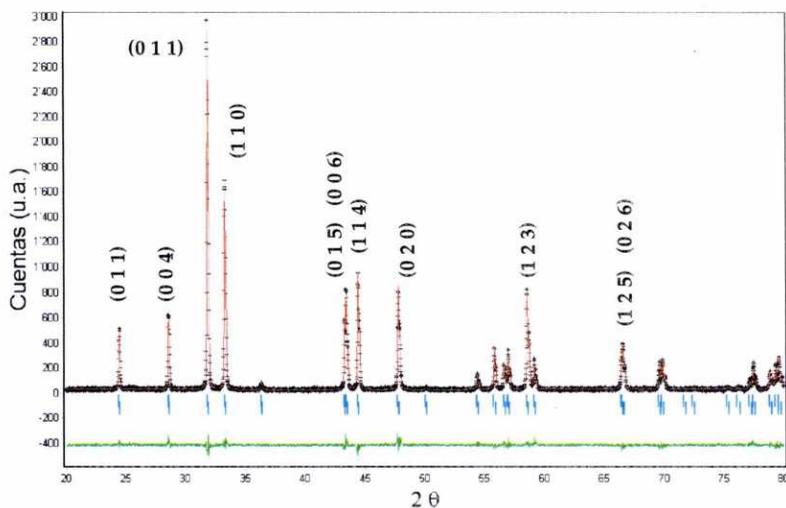


**Figura IV.1.1-12** Estructura tipo  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  en la que aparecen indicadas las distintas posiciones del oxígeno.

Partiendo del modelo estructural indicado anteriormente, y tras los correspondientes refinamientos, hemos llegado a buenos ajustes del perfil del difractograma como los que se muestran en las figuras IV.1.1-13, IV.1.1-14 y IV.1.1-15, por lo que concluimos que todos los compuestos de las series de  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$  ( $0 \leq x \leq 0.4$ ),  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ ) y  $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$  ( $0 \leq x \leq 0.2$ ) efectivamente muestran una estructura tetragonal tipo  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  (grupo espacial  $I4/mmm$ ), como por otro lado cabría esperar a la vista de los factores de tolerancia que presentan. Y hemos obtenido los valores de los parámetros de celda, posiciones atómicas de la unidad asimétrica y de las distancias de enlace, que se recogen en las siguientes tablas: IV.1.1-2, IV.1.1-3, IV.1.1-4, IV.1.1-5, IV.1.1-6 y IV.1.1-7. En dichas tablas también se muestran los valores de los índices de desacuerdo  $R_{wp}$ ,  $R_{exp}$  y G.O.F., que nos indican la bondad del ajuste realizado.

**Tabla IV.1.1-2** Parámetros estructurales a temperatura ambiente de los compuestos  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_4$  obtenidos mediante refinamiento Rietveld. Los números entre paréntesis representan la desviación estándar.

	<b>x=0.0</b>	<b>x=0.1</b>	<b>x=0.2</b>	<b>x=0.3</b>	<b>x=0.4</b>
<b>a</b> (Å)	3.80526(6)	3.80233(6)	3.80050(5)	3.80030(7)	3.80021(7)
<b>c</b> (Å)	12.4898(2)	12.5111(2)	12.5219(2)	12.5206(3)	12.5231(3)
<b>c/a</b>	3.282	3.290	3.295	3.295	3.295
<b>La/Sr</b> <b>z</b>	0.3604(1)	0.3593(3)	0.3593(4)	0.3592(4)	0.3594(3)
<b>O(1)</b> <b>z</b>	0.1630(4)	0.1626(4)	0.1620(4)	0.1610(5)	0.1605(5)
<b>R<sub>wp</sub></b>	13.45	13.87	13.27	15.59	15.83
<b>R<sub>exp</sub></b>	12.13	11.96	11.90	11.94	12.52
<b>G.O.F.</b>	1.23	1.35	1.24	1.71	1.60
<b>Orientación preferencial</b> <b>[0 0 1]</b>	0.87	0.82	0.89	0.99	0.97



**Figura IV.1.1-13** Ajuste Rietveld del difractograma de rayos X en polvo de la muestra  $\text{LaSrCoO}_4$ . Los símbolos + indican los valores experimentales, la línea roja los valores obtenidos en el ajuste, la línea verde la diferencia entre los valores experimentales y los valores reales y las barras azules las posiciones de las reflexiones ( $K_{\alpha 1}$  y  $K_{\alpha 2}$ ).

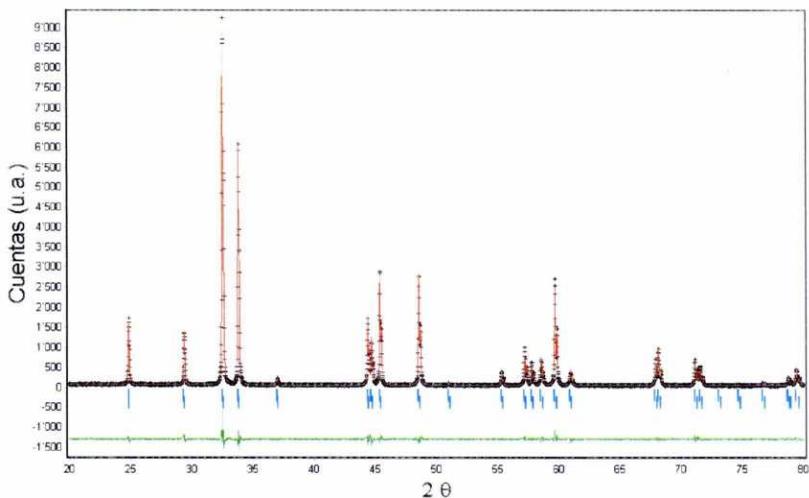
**Tabla IV.1.1-3** Distancias de enlace (en Å) obtenidas del refinamiento Rietveld de los difractogramas de rayos X de los compuestos  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$  (véase también figuras IV.1.1-16 y IV.1.1-17).

	x=0.0	x=0.1	x=0.2	x=0.3	x=0.4
Co-O(1)x2	2.0359(1)	2.0343(1)	2.0284(1)	2.0158(1)	2.0101(1)
Co-O(2)x4	1.9026(1)	1.9012(1)	1.9003(1)	1.9002(1)	1.9003(1)
$\sigma$	1.069	1.069	1.067	1.061	1.057
La/Sr-O(1 <sub>b</sub> )x1	2.4588(1)	2.4676(1)	2.4702(1)	2.4821(1)	2.4956(1)
La/Sr-O(1 <sub>a</sub> )x4	2.7072(1)	2.7033(1)	2.7005(1)	2.6991(1)	2.6984(1)
La/Sr-O(2)x4	2.5810(1)	2.5864(1)	2.5917(1)	2.5916(1)	2.5912(1)

$$\sigma = \frac{\text{Co-O}(1)_{\text{apical}}}{\text{Co-O}(2)_{\text{ecuatorial}}} \quad [\text{ec.9}]$$

**Tabla IV.1.1-4** Parámetros estructurales a temperatura ambiente de las muestras  $Gd_{1-x}Sr_{1+x}CoO_4$  ( $0 \leq x \leq 0.2$ ) obtenidos mediante refinamiento Rietveld.

	<b>x=0.0</b>	<b>x=0.1</b>	<b>x=0.2</b>
<b>a</b> (Å)	3.74819(4)	3.74904(6)	3.75021(7)
<b>c</b> (Å)	12.1607(1)	12.2306(2)	12.2702(2)
<b>c/a</b>	3.244	3.264	3.272
<b>Gd/Sr</b> <b>Z</b>	0.3606(1)	0.3597(1)	0.3592(1)
<b>O(1)</b> <b>Z</b>	0.1656(3)	0.1646(4)	0.1637(4)
<b>R<sub>wp</sub></b>	10.04	11.71	11.44
<b>R<sub>exp</sub></b>	8.04	8.11	8.58
<b>G.O.F.</b>	1.56	2.09	1.77
<b>Orientación preferencial</b> <b>[0 0 1]</b>	0.94	0.98	0.98



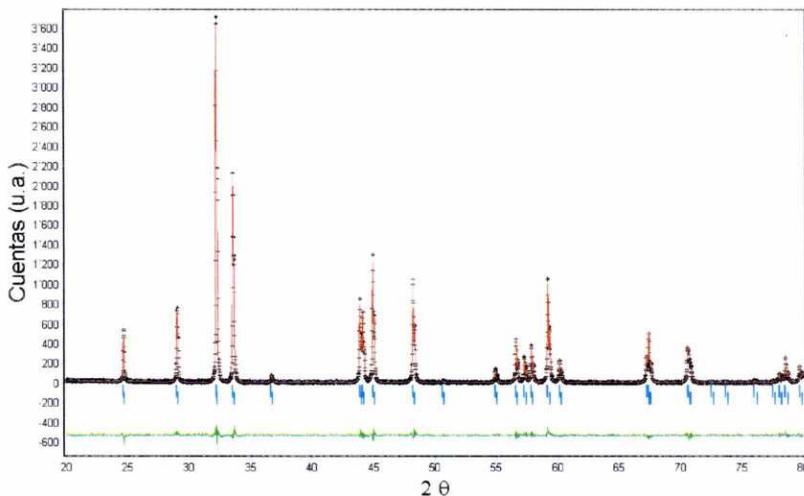
**Figura IV.1.1-14** Ajuste Rietveld del difractograma de rayos X de la muestra  $\text{GdSrCoO}_4$ .

**Tabla IV.1.1-5** Distancias de enlace (en Å) obtenidas del refinamiento Rietveld de los difractogramas de rayos X de los compuestos  $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$ .

	x=0.0	x=0.1	x=0.2
Co-O(1)x2	2.0134(1)	2.0132(1)	2.0090(1)
Co-O(2)x4	1.8741(1)	1.8745(1)	1.8751(1)
$\sigma$	1.074	1.074	1.071
Gd/Sr-O(1 <sub>b</sub> )x1	2.3714(1)	2.3860(1)	2.3989(1)
Gd/Sr-O(1 <sub>a</sub> )x4	2.6694(1)	2.6676(1)	2.6667(1)
Gd/Sr-O(2)x4	2.5273(1)	2.5415(1)	2.5494(1)

**Tabla IV.1.1-6** Parámetros estructurales a temperatura ambiente de las muestras  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_4$  obtenidos mediante refinamiento Rietveld.

	<b>x=0.0</b>	<b>x=0.1</b>	<b>x=0.2</b>	<b>x=0.3</b>
<b>a</b> (Å)	3.77285(5)	3.77185(5)	3.77277(8)	3.7739(1)
<b>c</b> (Å)	12.3049(1)	12.3593(3)	12.3816(3)	12.4040(5)
<b>c/a</b>	3.261	3.276	3.281	3.287
<b>Nd/Sr</b> <b>z</b>	0.3604(1)	0.3594(1)	0.3591(1)	0.3606(2)
<b>O(1)</b> <b>z</b>	0.1638(4)	0.1629(5)	0.1623(5)	0.1618(5)
<b>R<sub>wp</sub></b>	14.40	14.79	16.29	12.75
<b>R<sub>exp</sub></b>	13.14	12.13	14.18	10.16
<b>G.O.F.</b>	1.20	1.49	1.32	1.58
<b>Orientación preferencial</b> <b>[0 0 1]</b>	0.85	0.99	0.96	0.67

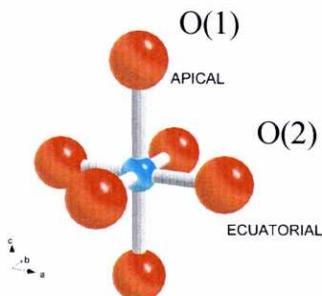


**Figura IV.1.1-15** Ajuste Rietveld del difractograma de rayos X de la muestra  $\text{NdSrCoO}_4$ .

**Tabla IV.1.1-7** Distancias de enlace (en Å) obtenidas del refinamiento Rietveld de los difractogramas de rayos X de los compuestos  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$ .

	x=0.0	x=0.1	x=0.2	x=0.3
Co-O(1)x2	2.0189(1)	2.0132(1)	2.0108(1)	2.0071(1)
Co-O(2)x4	1.8852(1)	1.8859(1)	1.8864(1)	1.8869(1)
$\sigma$	1.071	1.067	1.065	1.063
Nd/Sr-O(1 <sub>b</sub> )x1	2.4189(1)	2.4292(1)	2.4455(1)	2.4510(1)
Nd/Sr-O(1 <sub>a</sub> )x4	2.6845(1)	2.6813(1)	2.6822(1)	2.6805(1)
Nd/Sr-O(2)x4	2.5511(1)	2.5641(1)	2.5688(1)	2.5688(1)

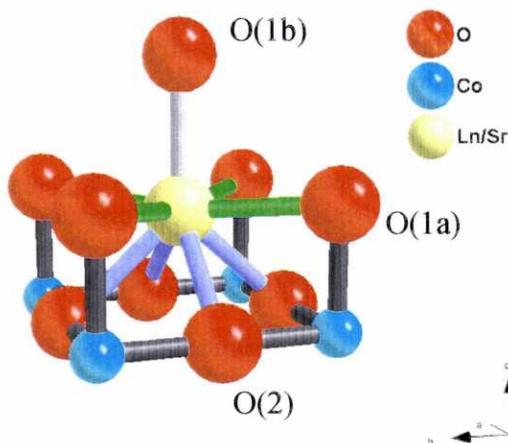
En estos compuestos, el catión cobalto se encuentra en un entorno octaédrico con distorsión tetragonal, presentando dos distancias de enlace Co-O distintas: distancia de enlace  $\text{Co-O}(2)_{\text{ecuatorial}}$  (en el plano  $ab$ ) más corta que la distancia  $\text{Co-O}(1)_{\text{apical}}$  (en la dirección del eje  $c$ ), véase figura IV.1.1-16.



**Figura IV.1.1-16.**-Entorno octaédrico distorsionado de los cationes cobalto.

Si comparamos las distancias de enlace Co-O obtenidas mediante el refinamiento Rietveld con las distancias calculadas a partir de los radios iónicos de las tablas de Shannon y Prewitt<sup>3</sup>,  $\text{Co}^{+3}$  (espín bajo)-O = 1.945 Å,  $\text{Co}^{+3}$  (espín alto)-O = 2.01 Å,  $\text{Co}^{+4}$ (espín alto)-O = 1.93 Å, observamos que no hay concordancia entre ellas. La razón de esta discrepancia son las tensiones que soporta la estructura cristalina. Las distancias de enlace Co-O(2)<sub>ecuatorial</sub> son más cortas de lo previsto, encontrándose este enlace sometido a fuerzas de compresión, mientras que las distancias de enlace Co-O(1)<sub>apical</sub> son mayores que las distancias Co-O teórica, estando este enlace sometido a fuerzas de tensión.

En lo referente a los cationes  $\text{Ln}^{+3}$  y  $\text{Sr}^{+2}$  se ha observado que se encuentran en un entorno nonacoordinado, donde se observan tres distancias de enlace diferentes Ln/Sr-O: enlace Ln/Sr-O(2) con los oxígenos ecuatoriales, enlace Ln/Sr-O(1a) con los átomos oxígeno apicales de un bloque perovskita y un enlace Ln/Sr-O(1b) con un átomo oxígeno apical del siguiente bloque perovskita (véase figura IV.1.1-17).



**Figura IV.1.1-17** Entorno no coordinado de los cationes  $\text{Ln}^{+3}/\text{Sr}^{+2}$  en la estructura tipo  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ .

Si comparamos las distancias de enlace  $\text{Ln}/\text{Sr}-\text{O}$  obtenidas experimentalmente mediante refinamiento Rietveld de los compuestos  $\text{LnSrCoO}_4$  y las distancias de enlace  $\text{Ln}/\text{Sr}-\text{O}_{\text{tabuladas}}$  calculadas mediante los valores de los radios iónicos de las tablas de Shannon y Prewitt<sup>3</sup>  $\text{La}/\text{Sr}-\text{O}=2.66 \text{ \AA}$ ,  $\text{Nd}/\text{Sr}-\text{O}=2.63 \text{ \AA}$  y  $\text{Gd}/\text{Sr}-\text{O}=2.60 \text{ \AA}$  observamos que: la distancia de enlace  $\text{Ln}/\text{Sr}-\text{O}(1a)$  es superior al valor teórico (enlace sometido a fuerzas de tensión),  $\text{Ln}/\text{Sr}-\text{O}(1b)$  y  $\text{Ln}/\text{Sr}-\text{O}(2)$  son inferiores a los valores teóricos (enlaces sometido a fuerzas de compresión).

#### IV.1.1.3.2.-Influencia del grado de dopaje

##### a) Variación de parámetros de celda

Los parámetros de celda se ven afectados por el grado de dopaje ya que:

- Al sustituir parcialmente los iones lantánido ( ${}^{\text{IX}}\Gamma_{\text{La}^{+3}}=1.216 \text{ \AA}$ ,  ${}^{\text{IX}}\Gamma_{\text{Nd}^{+3}}=1.163 \text{ \AA}$  y  ${}^{\text{IX}}\Gamma_{\text{Gd}^{+3}}=1.107 \text{ \AA}$ )<sup>3</sup> por el ión  $\text{Sr}^{+2}$ , de mayor tamaño ( ${}^{\text{IX}}\Gamma_{\text{Sr}^{+2}}=1.30 \text{ \AA}$ )<sup>3</sup>, la celda tenderá a expandirse.

- Por otro lado, al sustituir un ión trivalente por otro divalente estamos forzando la oxidación del cobalto trivalente a cobalto tetravalente, de menor tamaño ( ${}^{\text{VI}}\Gamma_{\text{Co}^{+3}(\text{L.S.})}=0.55 \text{ \AA}$ ,  ${}^{\text{VI}}\Gamma_{\text{Co}^{+3}(\text{H.S.})}=0.61 \text{ \AA}$ ,  ${}^{\text{VI}}\Gamma_{\text{Co}^{+4}(\text{H.S.})}=0.53 \text{ \AA}$ )<sup>3</sup>, lo que hará que la celda tienda a contraerse.
- Además, si como consecuencia de dicho dopaje se produce pérdida de oxígeno –como ocurre en estos compuestos- y formación de vacantes aniónicas, la celda tenderá a expandirse debido a repulsiones entre cationes del entorno de los defectos aniónicos.

El tipo de variación que experimenten los parámetros de celda de las estructuras depende, por tanto, de cual de estos factores predomine.

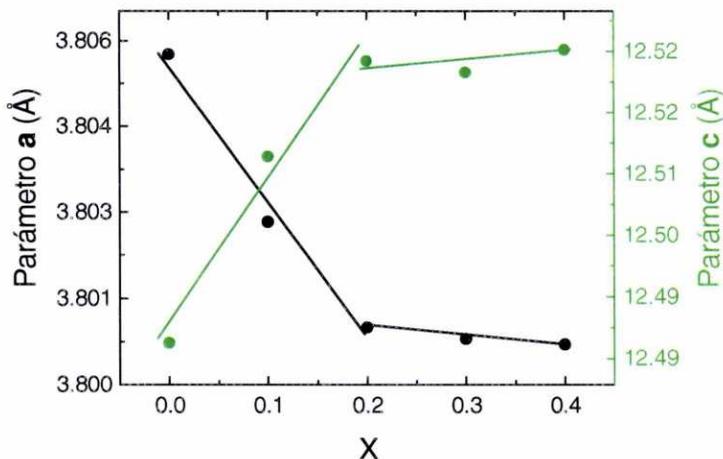
La tendencia general observada en la variación de los parámetros de celda con el grado de dopaje  $x$  de los compuestos  $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$  es la siguiente:

- El parámetro de celda  $c$  aumenta con el grado de dopaje  $x$ .
- El parámetro de celda  $a$  presenta variaciones muy pequeñas con el dopaje.

A continuación vamos a referirnos más en detalle a la variación de los parámetros de celda de cada una de las series  $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$  ( $\text{Ln}=\text{La}^{+3}$ ,  $\text{Nd}^{+3}$  y  $\text{Gd}^{+3}$ ).

#### 1. Serie $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$ ( $0 \leq x \leq 0.4$ )

En esta serie al representar los valores obtenidos para los parámetros de celda  $a$  y  $c$  frente al grado de dopaje, observamos que el parámetro  $c$  crece con el grado de dopaje (en este caso el primer factor es el dominante) mientras el parámetro  $a$  decrece ligeramente (predomina el segundo factor). Además, la variación más acusada tanto de  $c$  como de  $a$  se produce para grados de dopaje  $0 \leq x \leq 0.2$ , véase figura IV.1.1-18.

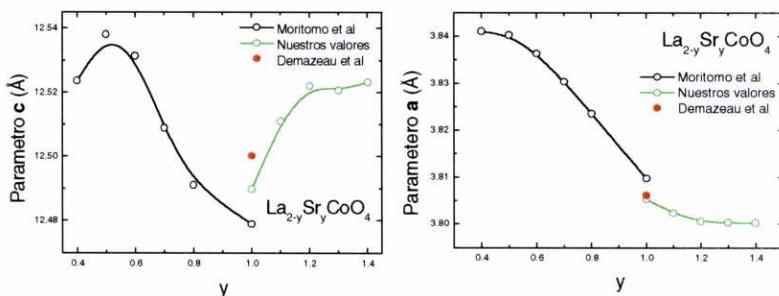


**Figura IV.1.1-18** Evolución de los parámetros de celda  $a$  y  $c$  de las muestras  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$  con el dopaje en cationes  $\text{Sr}^{+2}$ .

Por su parte, el volumen de la celda no varía con el dopaje: el descenso en el valor del parámetro  $a$  se ve compensado con el incremento de  $c$ .

En la figura IV.1.1-19, comparamos los valores de los parámetros de celda obtenidos con los encontrados en la bibliografía<sup>4,5</sup> que se refieren básicamente a muestras con menor contenido en estroncio y en las que el estado de oxidación del catión cobalto es +2 y +3. Y a pesar de que los métodos de síntesis y las técnicas de caracterización son diferentes, se observa una buena correlación entre todos ellos.

Como se puede ver en esta figura, en la que la composición de los materiales se indica como  $\text{La}_{2-y}\text{Sr}_y\text{CoO}_4$  para facilitar la comparación, el parámetro cristalino  $a$  decrece siempre al aumentar el grado de dopaje, predominando el segundo factor en todo el rango composicional. Por su parte, el parámetro  $c$  tiene un comportamiento más complejo: presenta un mínimo en el compuesto  $\text{LaSrCoO}_4$ .



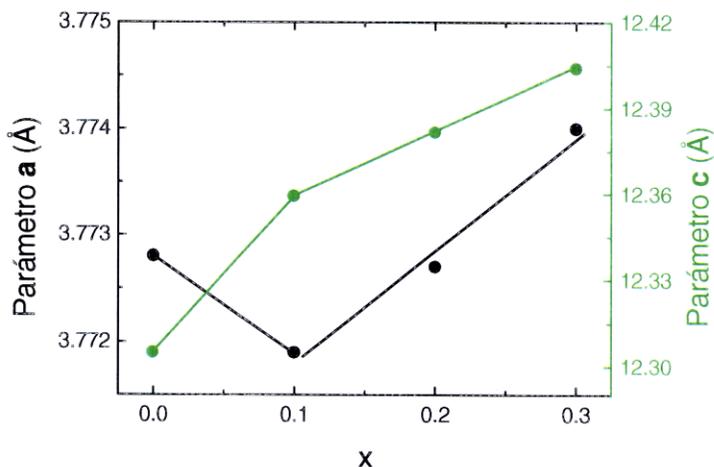
**Figura IV.1.1-19** Comparación de los parámetros de celda obtenidos en este trabajo con los encontrados en la bibliografía (la composición se indica como  $\text{La}_{2-y}\text{Sr}_y\text{CoO}_4$  para facilitar la comparación).

## 2. Serie $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$ ( $0 \leq x \leq 0.3$ )

En esta serie de compuestos, el parámetro de celda  $c$  nuevamente crece con el grado de dopaje, mientras que el parámetro  $a$  varía muy poco, disminuyendo inicialmente para luego presentar una ligera tendencia a crecer (véase figura IV.1.1-20).

En este caso, el volumen de la celda unidad aumenta con el dopaje. Por lo tanto, en estos compuestos el factor dominante es que al sustituir parcialmente los iones  $\text{Nd}^{+3}$  ( $r_{\text{Nd}^{+3}} = 1.163 \text{ \AA}$ )<sup>3</sup> por el ión  $\text{Sr}^{+2}$  ( $r_{\text{Sr}^{+2}} = 1.30 \text{ \AA}$ )<sup>3</sup>, de mayor tamaño, la celda tenderá a expandirse.

Si comparamos estos datos con el único que existe en la bibliografía referente al compuesto  $\text{NdSrCoO}_4$ <sup>6</sup>, se observa un buen acuerdo entre ellos.



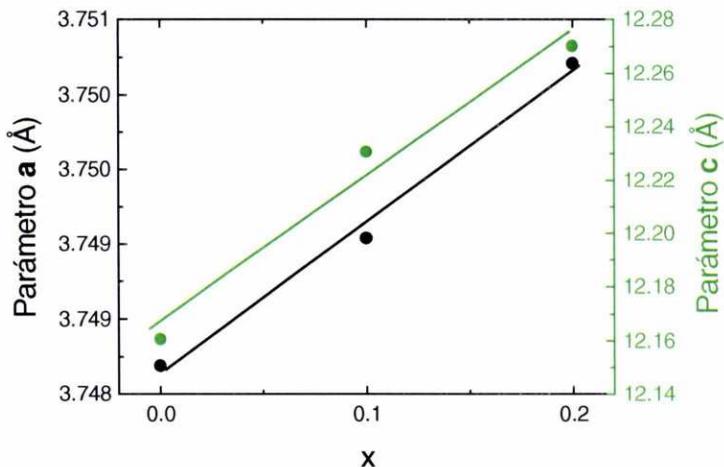
**Figura IV.1.1-20** Evolución de los parámetros de celda  $a$  y  $c$  de las muestras  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$  con el dopaje en cationes  $\text{Sr}^{+2}$ .

### 3. Serie $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$ ( $0 \leq x \leq 0.2$ )

Estas muestras presentan un aumento prácticamente lineal de los parámetros de celda frente al dopaje. Este comportamiento es el que cabría esperar en una disolución sólida en la que no hay cambio de fase cristalina (ley de Vegard).

En este caso, y al igual que los compuestos  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$ , al sustituir parcialmente los iones  $\text{Gd}^{+3}$  ( $r_{\text{Gd}^{+3}} = 1.107 \text{ \AA}$ )<sup>3</sup> por el ión  $\text{Sr}^{+2}$ , de mayor tamaño ( $r_{\text{Sr}^{+2}} = 1.30 \text{ \AA}$ )<sup>3</sup>, la celda tiende a expandirse y el efecto es aún más marcado al aumentar la diferencia de tamaños entre la tierra rara y el  $\text{Sr}^{+2}$ .

Los únicos datos que existen en la bibliografía para compuesto de esta serie, para el  $\text{GdSrCoO}_4$ , concuerdan bien con los aquí obtenidos.

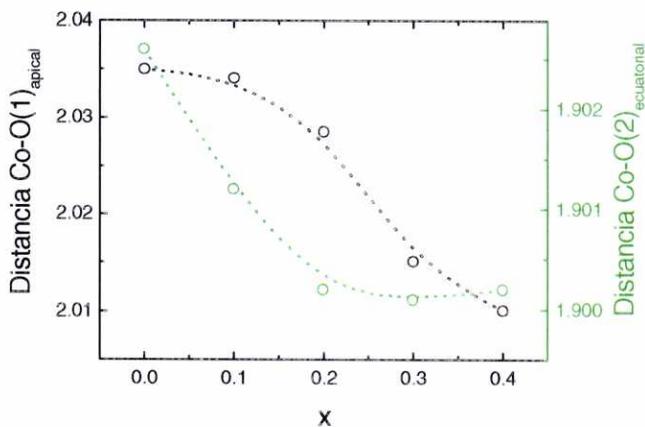


**Figura IV.1.1-21** Evolución de los parámetros de celda  $a$  y  $c$  de las muestras  $Gd_{1-x}Sr_{1+x}CoO_4$  con el dopaje en cationes  $Sr^{2+}$ .

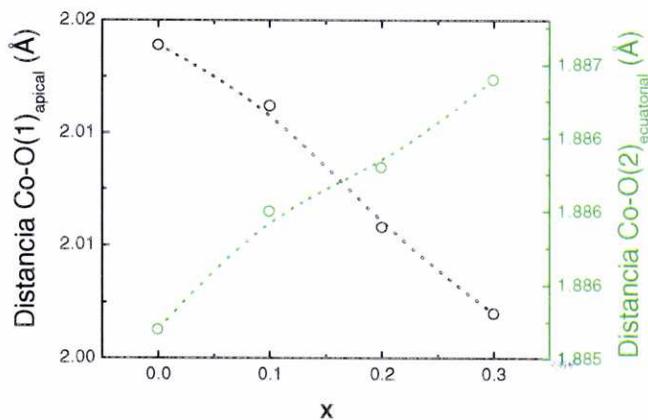
#### b) Variación de distancias de enlace Co-O

Como ya hemos comentado anteriormente, el catión cobalto se encuentra en un entorno octaédrico con distorsión tetragonal, presentando dos distancias de enlace Co-O distintas.

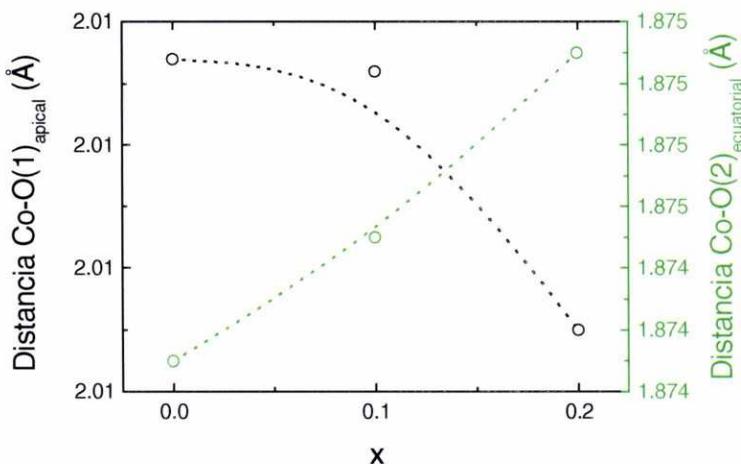
Al sustituir parcialmente cationes de la tierra rara por cationes estroncio, de mayor tamaño, se está aumentando el factor de tolerancia  $t$ . Esto quiere decir que están disminuyendo las tensiones que sufre la estructura. Al eliminar estas tensiones se observa una disminución de la distorsión del entorno octaédrico, aumentando la distancia  $Co-O(2)_{ecuatorial}$  y disminuyendo la distancia  $Co-O(1)_{apical}$ , véanse figuras IV.1.1-22, IV.1.1-23 y IV.1.1-24, y una disminución de la relación  $Co-O(1)_{apical}/Co-O(2)_{ecuatorial}$  véanse tablas IV.1.1-3, IV.1.1-5 y IV.1.1-7.



**Figura IV.1.1-22** Variación de las distancias de enlace  $\text{Co-O}(1)_{\text{apical}}$  y  $\text{Co-O}(2)_{\text{ecuatorial}}$  de las muestras  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$  con el dopaje en cationes  $\text{Sr}^{2+}$ .



**Figura IV.1.1-23** Variación de las distancias de enlace  $\text{Co-O}(1)_{\text{apical}}$  y  $\text{Co-O}(2)_{\text{ecuatorial}}$  de las muestras  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$  con el dopaje en cationes  $\text{Sr}^{2+}$ .



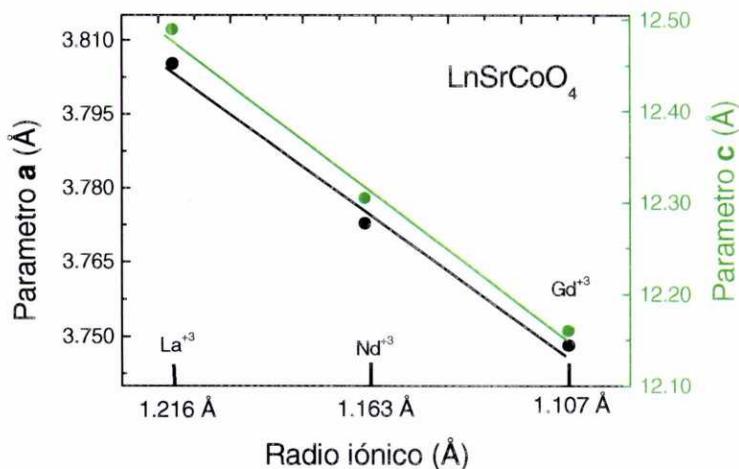
**Figura IV.1.1-24** Variación de las distancias de enlace Co-O(1)<sub>apical</sub> y Co-O(2)<sub>ecuatorial</sub> de las muestras Gd<sub>1-x</sub>Sr<sub>1+x</sub>CoO<sub>4</sub> con el dopaje en cationes Sr<sup>2+</sup>.

#### IV.1.1.3.3.-Influencia de la tierra rara

En este apartado, se muestra la evolución de los parámetros de celda, distancias de enlace Co-O y la distorsión del entorno octaédrico del cobalto en función del tamaño de la tierra rara. Como ya hemos indicado el radio iónico de las tierras raras empleadas decrece según la siguiente secuencia: La<sup>3+</sup> ( $r_{\text{La}^{3+}} = 1.216 \text{ \AA}$ ) > Nd<sup>3+</sup> ( $r_{\text{Nd}^{3+}} = 1.163 \text{ \AA}$ ) > Gd<sup>3+</sup> ( $r_{\text{Gd}^{3+}} = 1.107 \text{ \AA}$ )<sup>3</sup>.

##### 1. Parámetros de celda

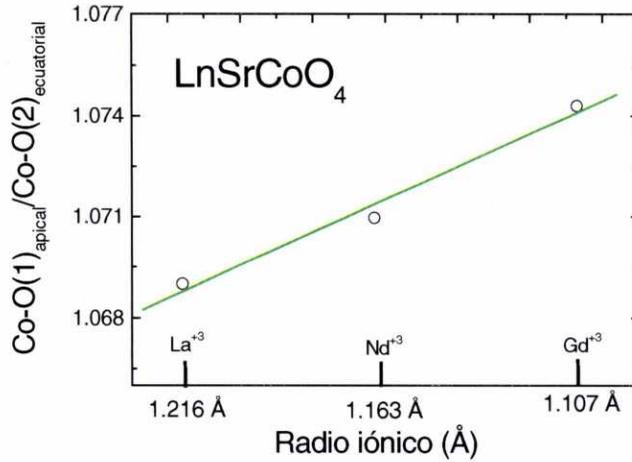
En la figura IV.1.1-25, se puede observar cómo los parámetros de celda *a* y *c* de los compuestos LnSrCoO<sub>4</sub> decrecen de forma aproximadamente lineal al disminuir el tamaño de la tierra rara. Los compuestos Ln<sub>1-x</sub>Sr<sub>1+x</sub>CoO<sub>4</sub> (x=0.1 y 0.2) presentan una evolución similar.



**Figura IV.1.1-25** Evolución de los parámetros de celda  $a$  y  $c$  en función del radio iónico de la tierra rara en las muestras  $\text{LnSrCoO}_4$ .

## 2. Distancias de enlace Co-O

Al disminuir el tamaño de la tierra rara las distancias de enlace  $\text{Co-O}(2)_{\text{ecuatorial}}$  y  $\text{Co-O}(1)_{\text{apical}}$  decrecen, pero la disminución del enlace apical es menor que la disminución del enlace ecuatorial, observándose un aumento en la relación  $\text{Co-O}(1)_{\text{apical}}/\text{Co-O}(2)_{\text{ecuatorial}}$ , véase figura IV.1.1-26. Así, al disminuir el tamaño de la tierra rara aumenta la distorsión tetragonal del entorno octaédrico.



**Figura IV.1.1-26** Variación de la relación  $\text{Co-O}(1)_{\text{apical}}/\text{Co-O}(2)_{\text{ecuatorial}}$  con el radio iónico de la tierra rara en las muestras  $\text{LnSrCoO}_4$ .

#### IV.1.1.4.-Caracterización microestructural

La difracción de electrones y la microscopía electrónica de media resolución son unas herramientas muy poderosas para poner de manifiesto y caracterizar fenómenos microestructurales tan abundantes en óxidos complejos tales como: desorden, defectos, inhomogeneidades locales, superestructuras, etc. <sup>7</sup>, que no son detectados por los experimentos de difracción de RX. Y dichos fenómenos microestructurales pueden afectar de modo importante a las propiedades magnéticas, transporte y magnetorresistencia de estos materiales.

##### IV.1.1.4.1.-Difracción de electrones

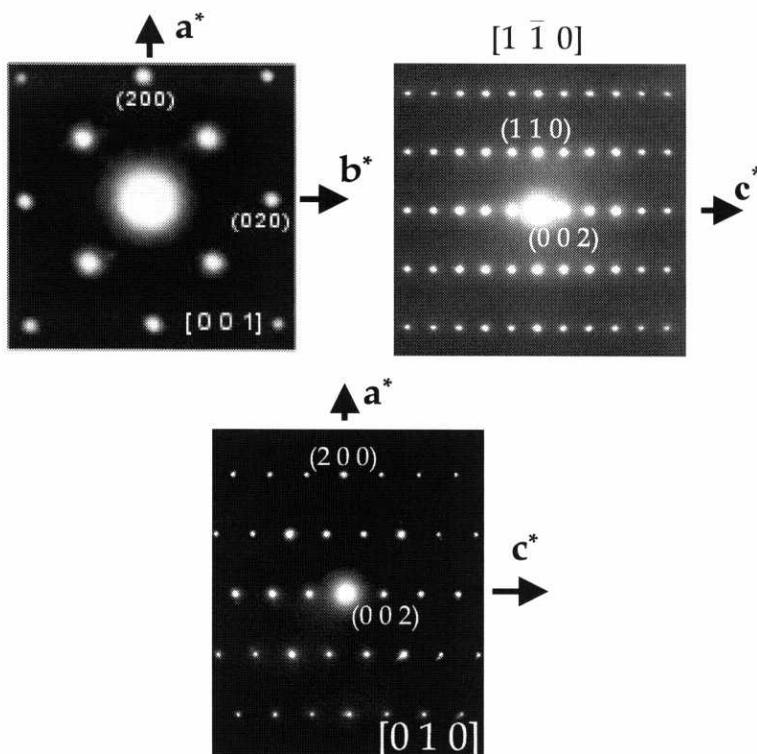
Mediante esta técnica se ha realizado una exploración de la red recíproca de los materiales  $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$  ( $\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}$  y Gd).

En todos los casos, los diagramas de difracción de electrones, obtenidos de distintos microcristales de estos compuestos y correspondientes a distintos ejes de zona, se han podido indexar basándose en la celda tetragonal obtenida mediante difracción de RX y apareciendo sólo las reflexiones permitidas por el grupo espacial  $I4/mmm$ .

Y no se ha detectado la aparición de máximos extra, ni "streaking", ni de nada anómalo.

A modo de ejemplo, en la figura IV.1.1-27 se recogen los diagramas de difracción de electrones de los principales ejes de zona  $[100]$ ,  $[1\bar{1}0]$  y  $[001]$  de estos compuestos.

---



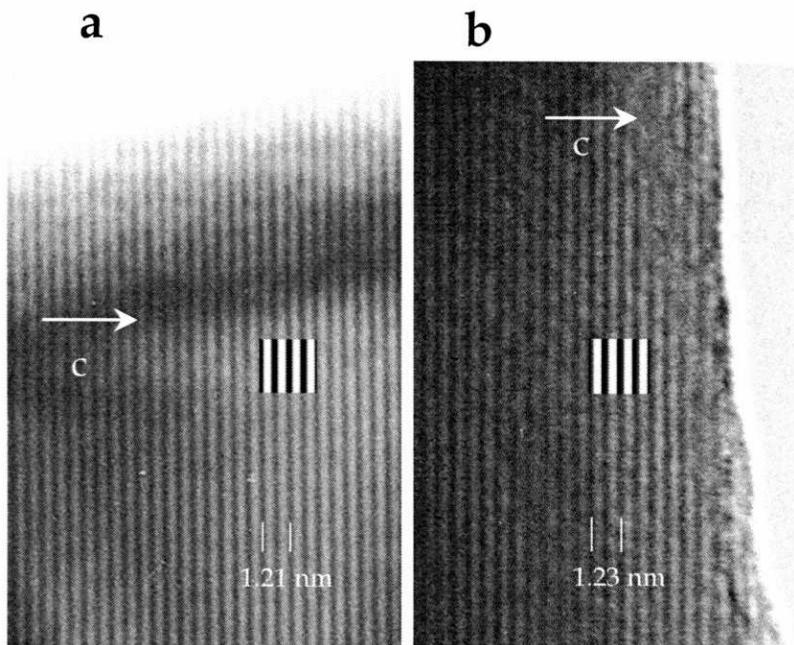
**Figura IV.1.1-27** Diagramas de difracción de electrones de los ejes de zona  $[0\ 0\ 1]$ ,  $[1\ \bar{1}\ 0]$  y  $[0\ 1\ 0]$  representativos de las muestras  $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$ .

#### IV.1.1.4.2.-Microscopía de media resolución

Mediante imagen de baja y media resolución se han estudiado los compuestos con  $x=0.0$   $\text{LaSrCoO}_4$ ,  $\text{NdSrCoO}_4$ ,  $\text{GdSrCoO}_4$  y el compuesto con  $x=0.4$   $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{1.4}\text{CoO}_4$ , centrándonos particularmente en orientaciones en las que el eje  $c$  de la estructura aparezca en el plano de proyección, para determinar si estos compuestos presentan intercrecimientos de fase perovskita u otros miembros de la serie RP.

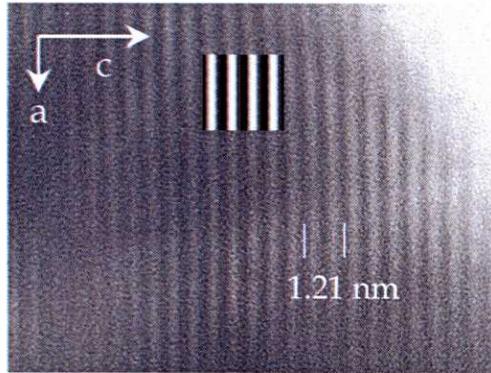
No obstante, en estas orientaciones era muy difícil encontrar zonas delgadas, ya que incluso en los bordes estos cristales se hacen enseguida demasiado gruesos. Esto redujo enormemente las regiones disponibles para hacer estudios y los limitó mucho.

En cualquier caso, en la figura IV.1.1-28 se muestran dos imágenes de baja/media resolución obtenidas a lo largo del eje del eje zona  $[1 \bar{1} 0]$  en las muestras  $\text{GdSrCoO}_4$  y  $\text{NdSrCoO}_4$ .

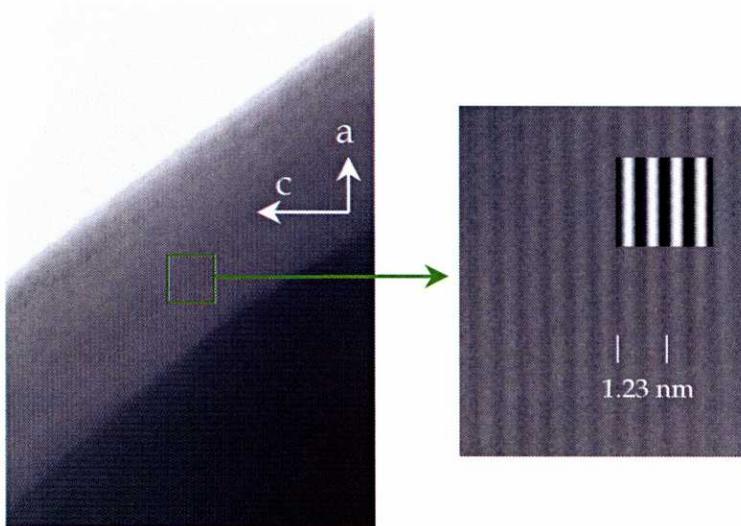


**Figura IV.1.1-28** Micrografías electrónicas TEM de cristales de las muestras  $\text{GdSrCoO}_4$  (a) y  $\text{NdSrCoO}_4$  (b) a largo del eje de zona  $[1 \bar{1} 0]$ . En la zona central de la figura se han introducido imágenes simuladas, estas fueron obtenidas con el programa EMS, considerando un espesor de muestra de 2.2 nm (4 celdas unidad) y un valor de foco de 60 nm.

Y en las figuras IV.1.1-29 y IV.1.1-30 se muestran imágenes, a lo largo del eje de zona  $[0 1 0]$ , de las muestras  $\text{GdSrCoO}_4$  y  $\text{NdSrCoO}_4$ .



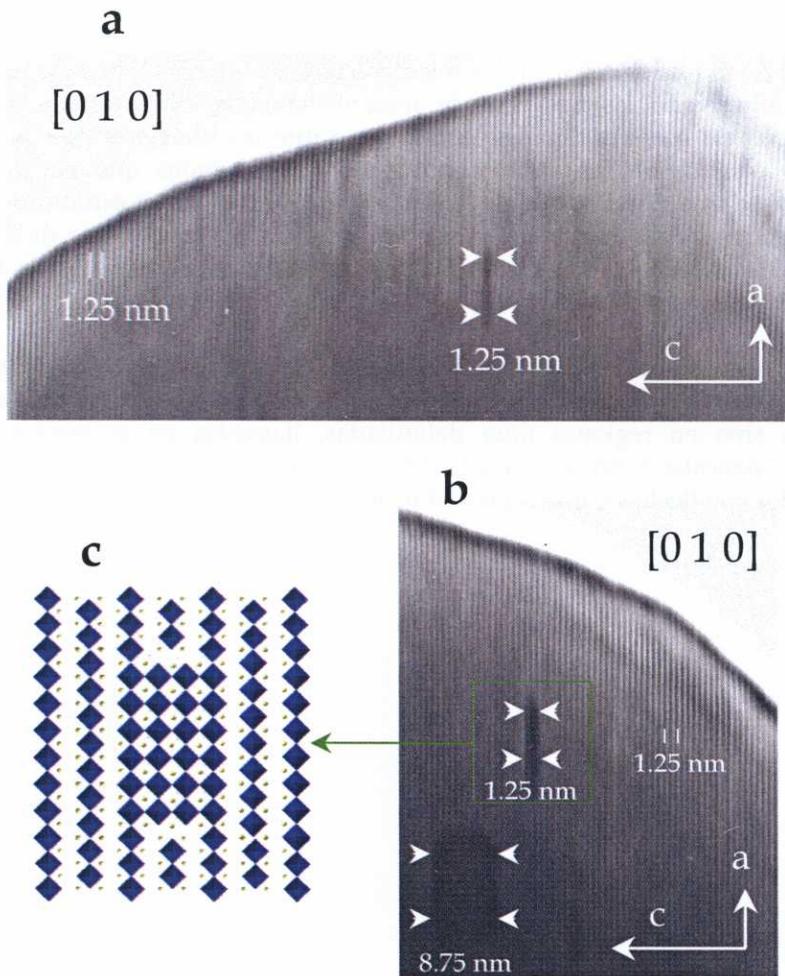
**Figura IV.1.1-29** Micrografía electrónica y simulación de un cristal de la muestra  $\text{GdSrCoO}_4$  a largo del eje de zona  $[0\ 1\ 0]$ . La simulación incluida en la micrografía ha sido realizada considerando un espesor de muestra de 2.2nm (6 celdas unidad) y un valor de foco de 64 nm.



**Figura IV.1.1-30** Micrografía electrónica y simulación de un cristal de la muestra  $\text{NdSrCoO}_4$  a largo del eje de zona  $[0\ 1\ 0]$ . La simulación incluida en la micrografía ha sido realizada considerando un espesor de muestra de 2.2nm (6 celdas unidad) y un valor de foco de 64 nm.

En todos los casos, en los microcristales de  $\text{LnSrCoO}_4$  estudiados no hemos observado la presencia de intercrecimientos. No obstante, estos resultados no son muy concluyentes, dado que las imágenes que hemos podido obtener de los microcristales son tan limitadas que no puede descartarse que sí existan. Y de hecho, como veremos, en el estudio de las propiedades magnéticas y de transporte de estos compuestos se detectan determinados comportamientos que parecen indicar la presencia de fase perovskita en estas muestras.

No obstante, en el compuesto  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{1,4}\text{CoO}_4$  sí que hemos observado la presencia de pequeños intercrecimientos de fase perovskita, no de forma extensa sino en regiones muy delimitadas, llamados en la bibliografía inglesa "pancake"<sup>8</sup>. En la figura IV.1.1-31 se puede observar estos defectos indicados con flechas y una representación ideal de un "pancake".



**Figura IV.1.1-31** Micrografías de cristales de la muestra  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{1.4}\text{CoO}_4$  a lo largo de la dirección  $[0\ 1\ 0]$  a) y b), donde se puede observar la presencia de intercrecimientos de fase perovskita. c) Representación esquemáticamente de los intercrecimientos.

### IV.1.1.5.-Caracterización estructural mediante espectroscopía de infrarrojo

Los espectros de IR de los compuestos  $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$  se muestran en las figuras IV.1.1.-32 y IV.1.1.-33.

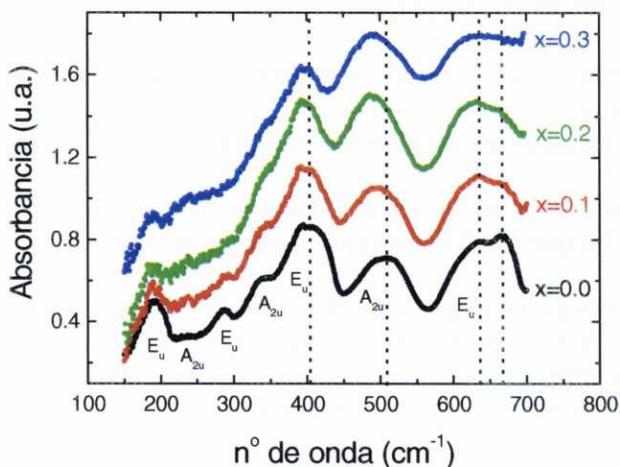


Figura IV.1.1-32 Espectros de IR de los compuestos  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$

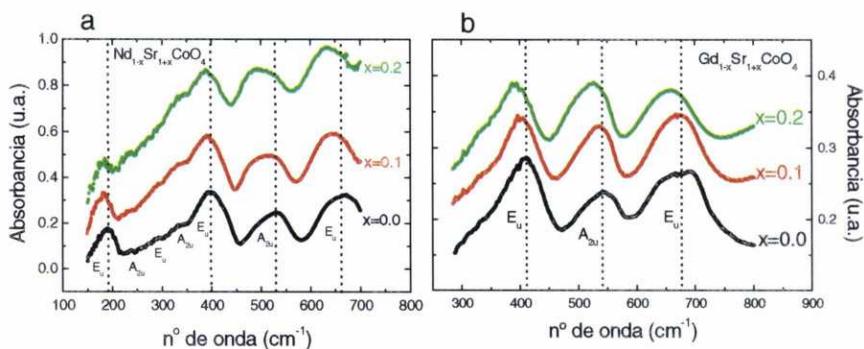


Figura IV.1.1-33 a) Espectros de IR de los compuestos  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$  b) Espectros de IR de los compuestos  $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$ .

Si estos compuestos pertenecen realmente al grupo espacial  $I4/mmm$  ( $D_{4h}^{17}$ ) presentarán siete modos de vibración activos en infrarrojo ( $3A_{2u} + 4E_u$ ). Los modos  $E_u$  son vibraciones en el plano cristalográfico  $ab$ , mientras los modos  $A_{2u}$  son vibraciones a largo al eje cristalográfico  $c$ . Daturi et al.<sup>9</sup> han clasificado las vibraciones de los compuestos con estructura tipo  $K_2NiF_4$  y similares en tres grupos:

- Vibraciones internas de los planos perovskita [ $BO_2$ ]: tres modos ( $2 E_u + A_{2u}$ ).
- Vibraciones internas de los bloques NaCl [ $A_2O_2$ ]: dos modos ( $E_u + A_{2u}$ ).
- Vibraciones de la red: movimiento de bloques perovskita respecto del bloque NaCl y viceversa, dos modos ( $E_u + A_{2u}$ ).

Comparando nuestros espectros de IR con los encontrados en la bibliografía<sup>9</sup> hemos podido hacer una asignación de todos los modos de vibración, véanse figuras IV.1.1.- 32 y IV.1.1.-33 y tabla IV.1.1-8, resultados que ratifican la simetría de estas muestras.

---

**Tabla IV.1.1-8** Frecuencias de vibración de los modos activos en IR de los compuestos LnSrCoO<sub>4</sub> (Ln=La<sup>+3</sup>, Nd<sup>+3</sup> y Gd<sup>+3</sup>)

simetría	$\nu$ (LaSrCoO <sub>4</sub> )	$\nu$ (NdSrCoO <sub>4</sub> )	$\nu$ (GdSrCoO <sub>4</sub> )	asignación
E <sub>u</sub>	670,640	666 ( <i>ancha</i> )	676 ( <i>ancha</i> )	vibración asimétrica de tensión del enlace Co-O(2)-Co
A <sub>2u</sub>	510	528	542	vibración de flexión (fuera del plano) del enlace Co-O(2)-Co
E <sub>u</sub>	400	397	408	vibración de flexión (en el plano) del enlace Co-O(2)-Co
A <sub>2u</sub>	350	344		vibración de tensión del enlace Ln-O(1)
E <sub>u</sub>	290	293		vibración de flexión del enlace Ln-O(1)
A <sub>2u</sub>	240	237		vibración de la red, donde el plano (Co-O <sub>2</sub> ) se mueven hacia el bloque [(Ln/Sr) <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ].
E <sub>u</sub>	190	190		vibración de la red, donde el plano (Co-O <sub>2</sub> ) se desliza respecto el bloque [(Ln/Sr) <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ].

Como se puede observar, las vibraciones que aparecen a  $\nu \geq 400 \text{ cm}^{-1}$  se corresponden con vibraciones del enlace Co-O-Co, mientras que las vibraciones a  $\nu \leq 400 \text{ cm}^{-1}$  se corresponden con vibraciones del enlace  $[(\text{Ln}/\text{Sr})_2\text{O}_2]$  y vibraciones de la red.

La única anomalía de estos espectros la observamos en la vibración asimétrica de tensión del enlace Co-O(2)-Co de los compuestos  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$ , ( $\nu \approx 650\text{-}700 \text{ cm}^{-1}$ ) donde el máximo aparece desdoblado. Como en el compuesto  $\text{LaCoO}_3$  este comportamiento se ha atribuido a una distorsión Jahn-Teller dinámica de los cationes  $\text{Co}^{+3}$  en espín intermedio<sup>10</sup>, sospechamos que en nuestros compuestos puede tener lugar un proceso similar.

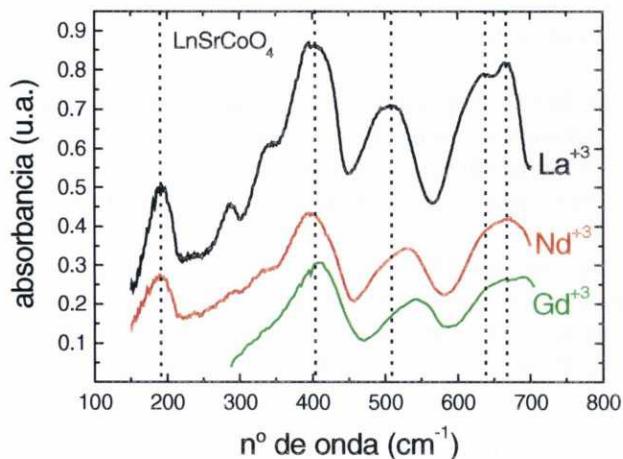
En cuanto a la influencia del dopaje en  $\text{Sr}^{+2}$  sobre los espectros de IR<sup>11</sup>:

- Al aumentar el dopaje en cationes  $\text{Sr}^{+2}$  se observa una disminución en la intensidad de las vibraciones, siendo ésta más acusada en las vibraciones  $E_u$ , (vibraciones en el plano *ab*) que en las vibraciones  $A_{2u}$  (vibraciones a lo largo de la dirección *c*). Este comportamiento ha sido encontrado en otros compuestos con estructura  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  y  $T'$ , por ejemplo en materiales que presentan superconductividad de alta temperatura<sup>12,13</sup>, y ha sido atribuida al aumento de la conductividad de los materiales. Por lo tanto, al dopar nuestros compuestos debe estar disminuyendo su resistividad eléctrica, y sobre todo en el plano *ab*.
- Al dopar con cationes  $\text{Sr}^{+2}$  se observa un desplazamiento de las vibraciones del enlace Co-O(2)-Co hacia números de onda menores. Esta variación se justificaría por un aumento en la distancia de enlace Co-O(2)<sub>ecuatorial</sub>, dado que el número de onda de la vibración es inversamente proporcional con la masa de los átomos que vibran y la distancia de enlace. Como hemos visto en sección IV.1.1.3 estos resultados de IR están en concordancia con los de RX.

En cuanto a la influencia de la tierra rara, si comparamos los espectros de los compuestos  $\text{LnSrCoO}_4$  observamos un desplazamiento de

---

las vibraciones del enlace Co-O-Co hacia números de onda tanto mayores cuanto menor es el tamaño de la tierra rara, véase figura IV.1.1-34. Este desplazamiento se puede justificar por la disminución de la distancia de enlace  $\text{Co-O}(2)_{\text{ecuatorial}}$  al disminuir el tamaño de la tierra, observándose nuevamente una concordancia entre los resultados de IR y de RX.



**Figura IV.1.1-34** Espectros de IR de los compuestos  $\text{LnSrCoO}_4$  ( $\text{Ln}=\text{La}^{+3}$ ,  $\text{Nd}^{+3}$  y  $\text{Gd}^{+3}$ ).

#### IV.1.1.6.- Propiedades magnéticas, de transporte y magnetorresistencia

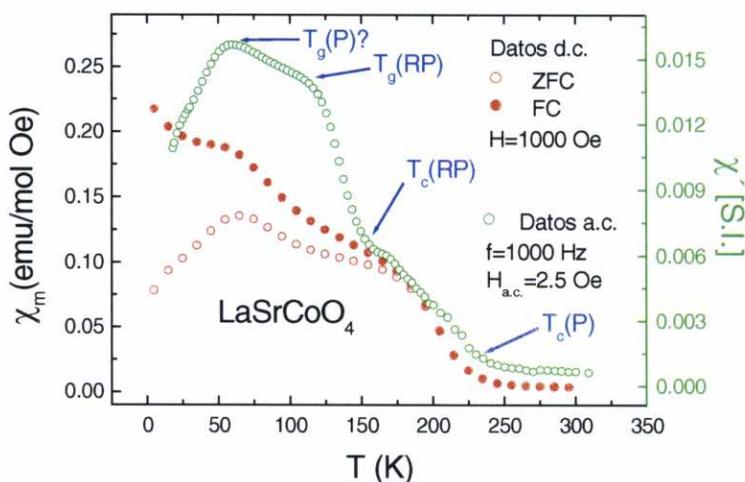
##### III.1.1.6.1.-Serie $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$ ( $0 \leq x \leq 0.4$ )

###### a) Propiedades magnéticas

- $\text{LaSrCoO}_4$

Como hemos explicado en la introducción (apartado I.3.2), se han encontrado diferentes comportamientos magnéticos para el compuesto  $\text{LaSrCoO}_4$ : ferrimagnetismo, ferromagnetismo ( $T_c=220$  K), paramagnetismo ( $4.2 < T(\text{K}) < 300$ ) y "spin-glass" a temperaturas inferiores a  $T < 100$  K.

En nuestro caso al medir las propiedades magnéticas de la muestra  $x=0.0$  obtenemos las complejas curvas de susceptibilidad molar d.c. y a.c. que se muestran en la figura IV.1.1.-35. Y los resultados de ajustar la inversa de la susceptibilidad d.c. a una ley de Curie-Weiss que se recogen en la tabla IV.1.1-9.



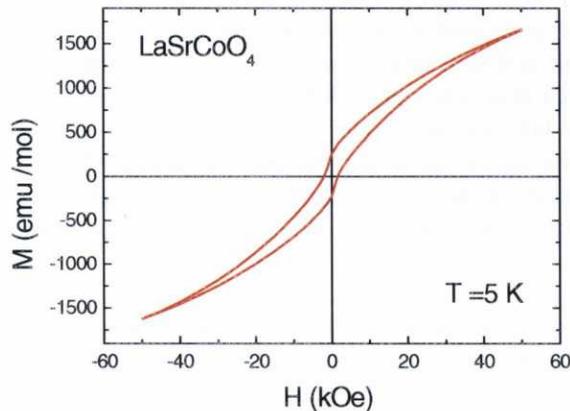
**Figura IV.1.1-35** Curvas de  $\chi_m(T)$  d.c. y a.c. del compuesto  $\text{LaSrCoO}_4$ . (P) fase perovskita y (RP) fase de Ruddlesden-Popper.

**Tabla IV.1.1-9** Momento magnético efectivo por ión cobalto y constante de Weiss del compuesto  $\text{LaSrCoO}_4$  obtenidos del ajuste de  $\chi^{-1}(T)$  a una ley de Curie-Weiss en el intervalo  $T_c (P) < T \leq 300$  K.

	$x=0.0$
$\mu_{\text{ef-Co}} (\mu_B)$	2.80
$\Theta$ (K)	-14

Como se puede observar en la tabla IV.1.1-9 el valor de la constante de Weiss  $\Theta$  es negativo y pequeño indicando la existencia en el material de interacciones AF débiles.

Por su parte, en la figura IV.1.1-36 mostramos las curvas de  $M(H)$  obtenidas a  $T=5$  K.



**Figura IV.1.1-36** Ciclos de histéresis  $M(H)$  de la muestra  $\text{LaSrCoO}_4$  realizados a  $T=5$  K.

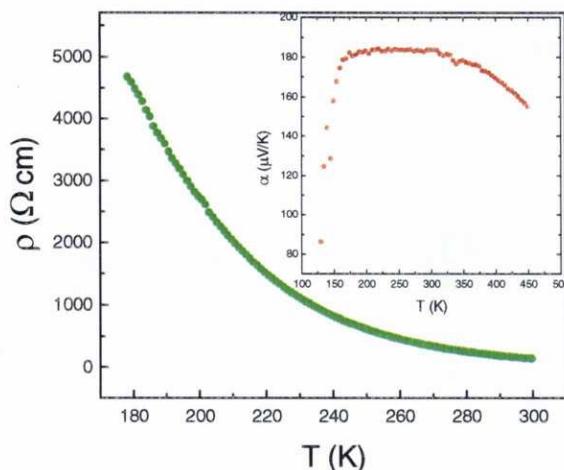
A la vista de estos resultados podríamos pensar en dar la razón a los autores que hablan del comportamiento ferromagnético anómalo de este compuesto. Pero en realidad sospechamos que el comportamiento que estamos observando no es el intrínseco del compuesto  $\text{LaSrCoO}_4$ ; estas curvas guardan demasiados aspectos en común con las de las fases perovskita con bajo contenido en dopante  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  ( $x < 0.15$ )<sup>14</sup>.

Así, la forma de las curvas y las temperaturas críticas que aparecen señaladas como  $T_c(P)$  y  $T_g(P)$  son de hecho las que también presenta las fases perovskita tipo  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_3$ <sup>14</sup>.

Por ello pensamos que aunque mediante difracción de rayos X, difracción de electrones y microscopía electrónica de transmisión no hemos detectado en esta muestra la presencia de impurezas perovskita, de hecho sí debe de existir en una pequeña proporción y es la responsable de parte de la señal magnética observada.

Queda por asignar en la curva de susceptibilidad a.c. el aumento de susceptibilidad que tiene lugar a la temperatura de  $\approx 150\text{K}$  y el máximo que aparece a  $\approx 125\text{K}$  –que no aparecen en las fases perovskita ni de mayor ni de menor grado de dopaje- y que, como veremos, se mantienen en las muestras  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$  con mayor concentración nominal en  $\text{Sr}^{+2}$ . Por ello sí pensamos que esas señales provienen de la fase laminar, aunque no del compuesto con  $x=0.0$ , sino de fase con  $x>0$ . En efecto, si se está formando como impureza una fase perovskita con bajo contenido en Sr cabe esperar que en la fase laminar, por contra, aumente éste, lo que supondría que ya tendríamos esta fase o parte de ella más dopada de la cuenta, y en vez de tener estrictamente todo el cobalto como  $\text{Co}^{+3}$ , parte de él ya tendría valencia +3 y +4. Es decir, es como si ya estuviésemos más adelantados en la serie  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$ .

Los resultados de las medidas de transporte (véase figura IV.1.1-37) nos reafirman en esta hipótesis. En efecto, aunque la resistividad del material es elevada, las medidas del coeficiente Seebeck (que dan información sobre el número y tipo de portadores de carga) resultan muy reveladores: su valor positivo mucho más bajo que lo cabría esperar para el compuesto sin dopar –en el  $\text{LaCoO}_3$  es más del doble<sup>15</sup>- nos informa de la presencia de un cierto dopaje en huecos en el material.



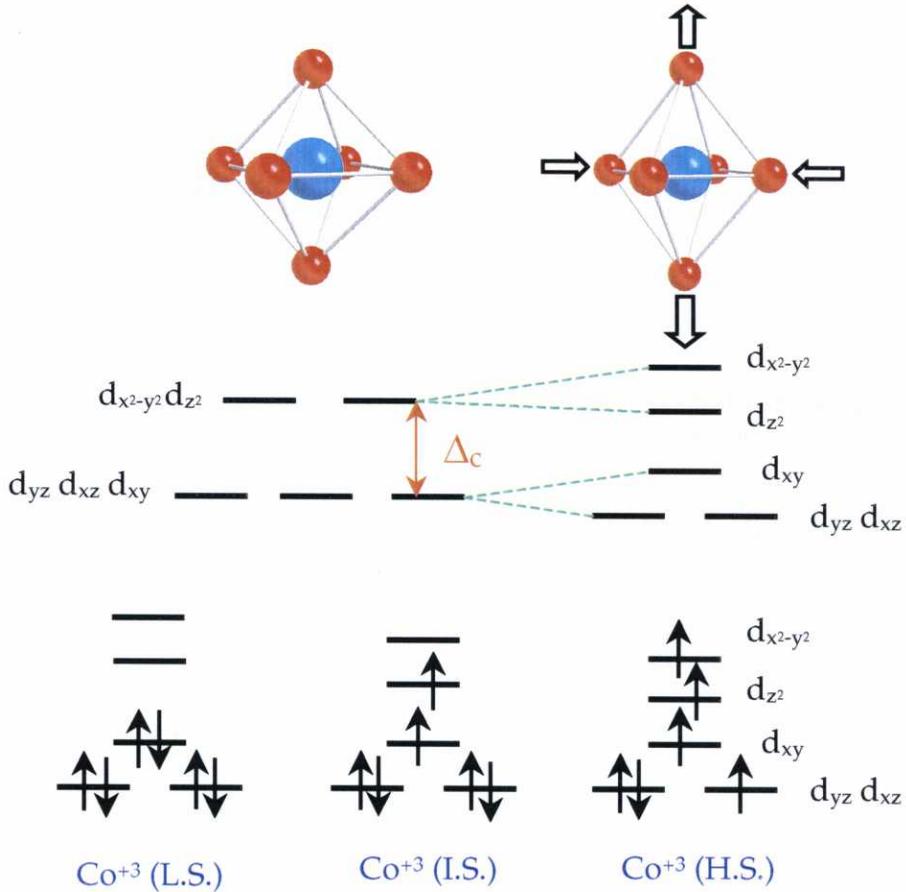
**Figura IV.1.1-37** Resistividad eléctrica de la muestra  $\text{LaSrCoO}_4$ . En la figura interior se muestra el coeficiente Seebeck de dicha muestra.

Por otro lado, si en el compuesto tuviésemos real y únicamente la fase deseada  $\text{LaSrCoO}_4$  ¿De dónde podrían proceder las interacciones ferromagnéticas que revelan las medidas de susceptibilidad d.c. y a.c.?

Como dijimos en la introducción, el  $\text{Co}^{+3}$  ( $d^6$ ) puede existir en distintos estados de espín. En este caso el cobalto está en un entorno octaédrico distorsionado tetragonalmente, en el que la distribución de niveles de energía es la que se indica en la figura IV.1.1-38, y podría adoptar las siguientes configuraciones de espín:

- Si todos estuviesen en estado de espín bajo el compuesto sería diamagnético.
- Si estuviesen en estado de espín alto darían lugar a interacciones antiferromagnéticas en el plano  $ab$  según las reglas de superintercambio, ya que los orbitales del cobalto que interactúan con los del oxígeno a  $180^\circ$  están semiocupados.

- Si estuviesen en estado de espín intermedio darían lugar a interacciones antiferromagnéticas en plano  $ab$ .



**Figura IV.1.1-38** Distribución de los niveles de energía en un entorno octaédrico regular y octaédrico con distorsión tetragonal. Así mismo también se representan las posibles configuraciones de espín del catión  $\text{Co}^{3+}$  en un entorno octaédrico con distorsión tetragonal.

En cualquier caso cabe esperar que estas interacciones AF sean débiles, incluso más que en el compuesto  $\text{LaCoO}_3$ , en el que de hecho no se llega a establecer un comportamiento AF<sup>15</sup>.

Por todo ello nosotros pensamos que, al igual que le debe de ocurrir a la mayor parte de los autores, no estamos viendo el comportamiento intrínseco del  $\text{LaSrCoO}_4$ . Y que debe de tener razón Demazeau et al.<sup>4</sup> cuando describe a este compuesto como paramagnético en todo el rango de temperaturas. No obstante, este comportamiento va a quedar oculto por el comportamiento tipo vidrio de espín de las impurezas perovskita y de la fase laminar más altamente dopada.

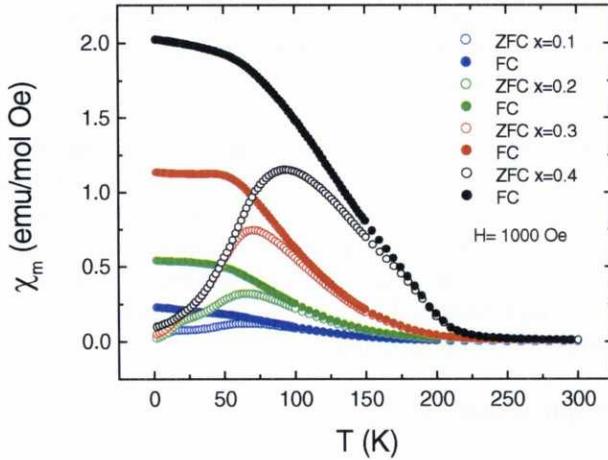
¿Y en qué estado de espín se encuentra realmente el  $\text{Co}^{3+}$  en esta fase?

A la vista de lo anteriormente dicho, y ante la más que posible presencia de la situación intrínsecamente inhomogénea explicada es complejo inferirlo a partir de los datos magnéticos que poseemos.

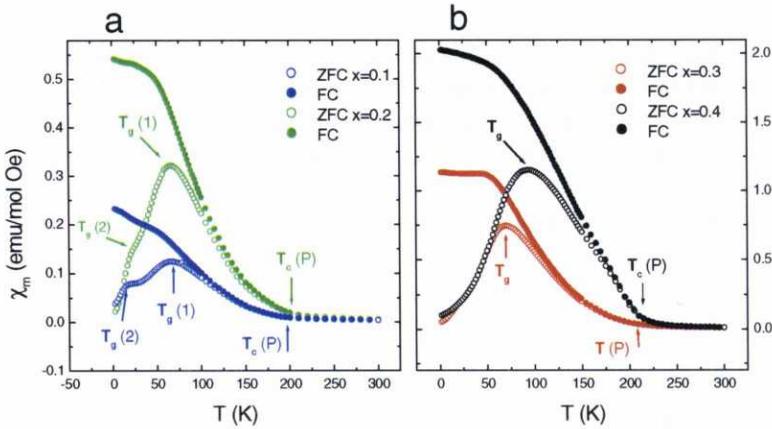
No obstante, teniendo en cuenta que el entorno distorsionado del cobalto en la estructura favorece la situación de espín intermedio –como se ha observado en compuestos con estructura tipo  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  como  $\text{La}_4\text{LiCoO}_8$ ,  $\text{Sr}_4\text{NbCoO}_8$  y  $\text{Sr}_4\text{TaCoO}_8$ <sup>16-</sup> y el valor obtenido para el momento magnético efectivo del cobalto, nos inclinamos por dicha situación, aunque necesitaríamos confirmarlo por otras técnicas.

- $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$  ( $0.1 \leq x \leq 0.4$ )

La dependencia de la susceptibilidad molar d.c. con la temperatura,  $\chi_m(T)$  de estas muestras se recoge, de forma comparativa, en la figura IV.1.1-39 y con más detalle en la figura IV.1.1-40.



**Figura IV.1.1-39** Comparación global de las curvas de  $\chi_m(T)$  d.c. realizadas en condiciones FC y ZFC de las muestras  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$  ( $0.1 \leq x \leq 0.4$ ).  $H=1000$  Oe.



**Figura IV.1.1-40** Curvas de  $\chi_m(T)$  de los materiales  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$  a)  $x=0.1$  y  $x=0.2$  y b)  $x=0.3$  y  $x=0.4$  donde aparecen indicadas las diferentes temperaturas de críticas. (P) fase perovskita y (RP) fase de Ruddlesden-Popper.

Además, para  $T > 220$  K la inversa de la susceptibilidad molar se ajusta a una ley de Curie-Weiss, obteniéndose los valores del momento magnético efectivo por ión cobalto ( $\mu_{\text{ef-Co}}$ ) y las constantes de Weiss ( $\Theta$ ) que se muestran en la tabla IV.1.1-10.

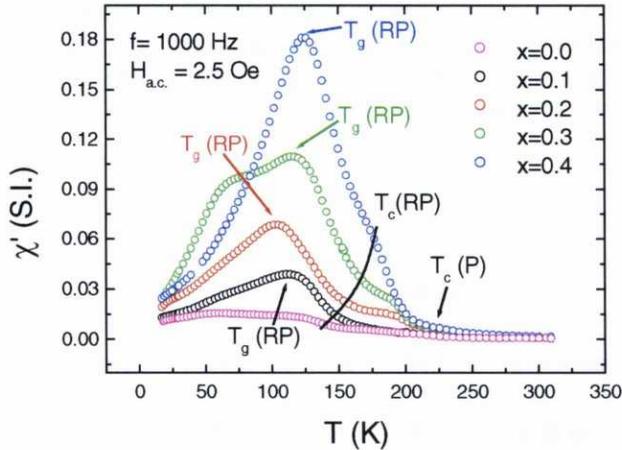
**Tabla IV.1.1-10** Momento magnético efectivo por ión cobalto y constante de Weiss de los compuestos  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$  calculados en el intervalo  $T_c(P) < T \leq 300$  K.

	$x=0.0$	$x=0.1$	$x=0.2$	$x=0.3$	$x=0.4$
$\mu_{\text{ef-Co}} (\mu_B)$	2.80	2.72	2.93	2.90	2.91
$\Theta$ (K)	-14	92	133.34	168.84	200

Como se puede observar, al sustituir el catión  $\text{La}^{3+}$  por el ión divalente  $\text{Sr}^{2+}$ , la susceptibilidad magnética de las muestras aumenta y los materiales evolucionan hacia un comportamiento ferromagnético anómalo, tipo "cluster-glass".

Nuevamente, estas curvas de  $\chi_m(T)$  nos recuerdan bastante a las que presentan las fases perovskita 3D: el aumento de la  $\chi_m(T)$  por debajo de  $\approx 220$  K, que es la  $T_c(P)$  de las fases perovskita  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ <sup>14</sup>. En lo referente a las temperaturas de bloqueo ( $T_g$ ), máximos en las curvas de ZFC, es difícil asignar a que fase pertenecen estas, especialmente en los compuestos de bajos grados de dopaje  $x \leq 0.2$  que presentan dos máximos en las curvas de ZFC.

Para profundizar y tratar de conocer más a fondo la naturaleza de las propiedades magnéticas de estos compuestos hemos recurrido a realizar medidas a.c. En la figura IV.1.1-41 mostramos los resultados correspondientes a la variación de la parte real de la susceptibilidad  $\chi'$  a.c. en función de la temperatura. Las curvas de  $\chi'$  a.c. se han realizado bajo un campo  $H_{a.c.} = 2.5$  Oe y una frecuencia de 125 Hz y 1000 Hz, no observando desplazamiento de los máximos de  $\chi'$  con la frecuencia.



**Figura IV.1.1-41** Curvas de  $\chi_m(T)$  a.c. de los materiales  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$

Nuevamente, por comparación con los datos de las curvas a.c. de las fases perovskita 3D  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  identificamos algunos aspectos en común de las mismas<sup>17,18</sup>: la primera subida entorno a 200-230 K se corresponde con la  $T_c(P)$  de las fases perovskita.

Pero, a diferencia de lo que ocurría en el caso de los datos de susceptibilidad d.c. estas curvas a.c. ponen de manifiesto la presencia de otras señales:

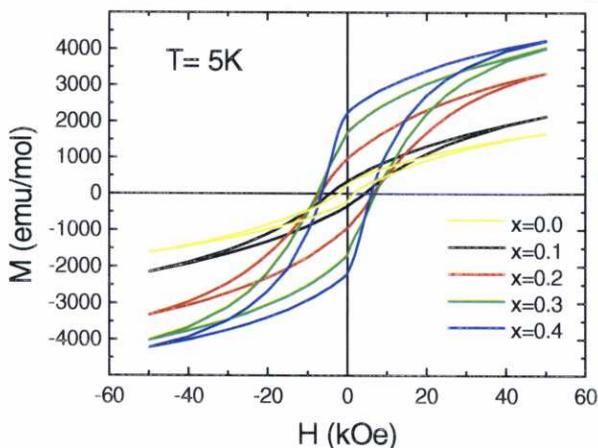
- La presencia de un hombro a la temperatura  $\approx 150$  K que marca el inicio de un nuevo aumento de la susceptibilidad al disminuir la temperatura. Este aumento no pertenece a la fase perovskita sino que deben de ser intrínseco a la fase laminar y ya aparecía en la curva a.c. de la fase de composición nominal  $\text{LaSrCoO}_4$ . Este hombro, que crece y se desplaza a temperaturas ligeramente mayores con el grado de dopaje, lo asignamos a un ordenamiento ferromagnético dentro de la fase laminar  $T_c(\text{RP})$ .
- El máximo más intenso que aparece a temperatura  $\approx 125$  K también es intrínseco de la fase laminar y lo asignamos a un

proceso de bloqueo que se produce dentro de dicha fase al descender la temperatura por debajo de  $T_g(\text{RP})$ .

Estos resultados muestran la gran potencialidad y utilidad de la susceptibilidad a.c. para poner de manifiesto y distinguir transiciones magnéticas en sistemas complejos como los que estamos estudiando y que pasan desapercibidos mediante otras técnicas.

Para conseguir una mejor caracterización magnética de estas muestras también hemos realizado medidas de  $M(H)$  a la temperatura más baja ( $T=5\text{K}$ ) y curvas de magnetización inicial a distintas temperaturas.

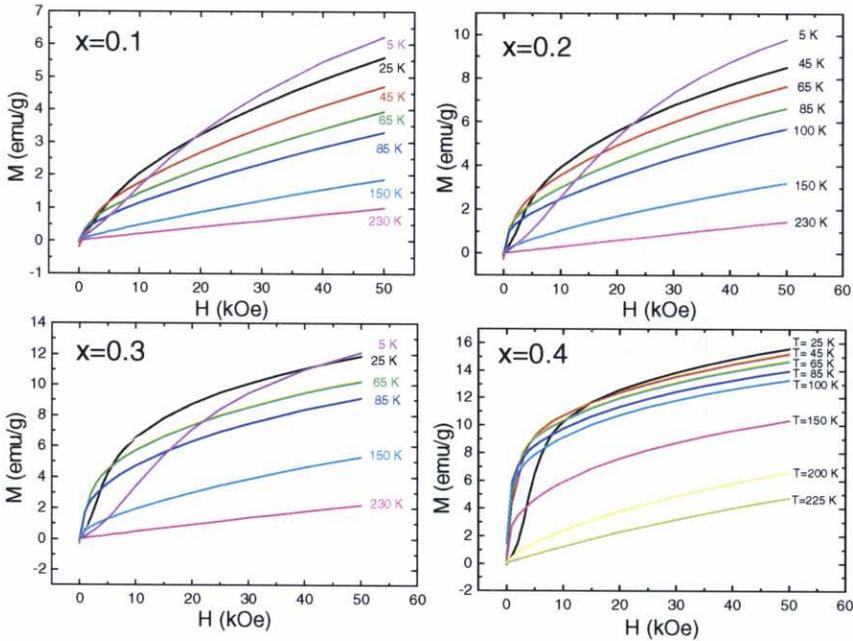
Los ciclos de histéresis  $M(H)$  de estos compuestos, que se muestran en la figura IV.1.1-42, dan a entender que a dicha temperatura los materiales presentan un comportamiento tipo vidrio de espín, no consiguiéndose la saturación de ninguna de las muestras bajo el campo magnético máximo aplicado de 50 kOe. Nuevamente, al igual que se observa en  $\chi_m$  d.c. y a.c. las curvas de la magnetización de las muestras aumenta con el grado de dopaje.



**Figura IV.1.1-42** Ciclos de histéresis  $M(H)$  de las muestras  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$  realizados a  $T=5\text{K}$ .

Por su parte, las curvas de magnetización inicial obtenidas a distintas temperaturas  $5 \leq T(\text{K}) \leq 230$  se muestran en la figura IV.1.1-43. La

forma de la curva varía en función de la temperatura, pudiendo distinguirse tres regiones en función de la temperatura.



**Figura IV.1.1-43** Curvas de magnetización inicial de las muestras  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$  ( $0.1 \leq x \leq 0.4$ ) obtenidas a diferentes temperaturas.

- Para  $T < 65\text{K}$ , la magnetización aumenta relativamente poco para pequeños campos magnéticos.
- Para  $65\text{K} < T < T_c(P)$ , la magnetización presenta un gran aumento para pequeños campos magnéticos.
- Para  $T > T_c(P)$ , las curvas presentan un comportamiento típico de un compuesto paramagnético.

Estos resultados nos reafirman en la hipótesis de que a bajas temperaturas, por debajo de la temperatura de bloqueo, tenemos todo el

material en una situación tipo vidrio de espín (tanto la impureza perovskita como la fase laminar).

¿Qué se podría estar bloqueando a baja temperatura?

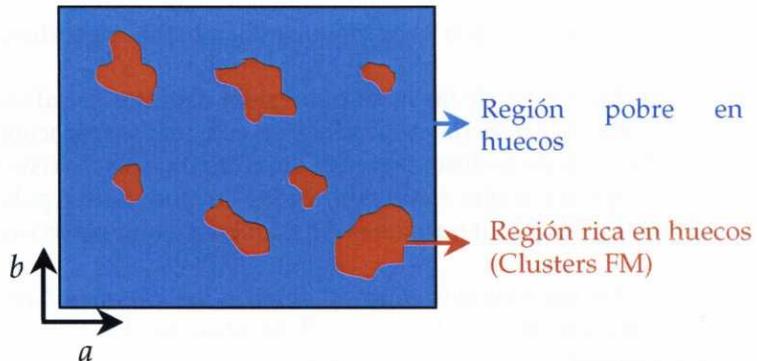
En el caso de las fases perovskita distintos estudios<sup>14</sup> han mostrado que al dopar el material se produce en éste una segregación de fases a nivel electrónico formándose regiones ricas en huecos "clusters" (metálicos y ferromagnéticos) que están embebidas en una matriz pobre en huecos de alta resistividad e interacciones AF (similar al compuesto sin dopar  $\text{LaCoO}_3$ ).

En las regiones ricas en huecos los cationes  $\text{Co}^{4+}$  presentan una configuración de espín bajo ( $t_{2g}^5 e_g^0$ ) mientras que los cationes  $\text{Co}^{3+}$  presentan una configuración de espín intermedio debido a la polarización de los cationes  $\text{Co}^{4+}$ . Dentro de estas regiones, las interacciones magnéticas entre átomos de cobalto, bien por superintercambio bien por doble intercambio, dan lugar a un acoplamiento ferromagnético, que es responsable del comportamiento superparamagnético observado a temperaturas inferiores de  $T_c$ . Al seguir disminuyendo la temperatura por debajo de  $T_c$  dichos clusters comienzan a interactuar entre sí, vía los iones  $\text{Co}^{3+}$  de la interfase y de la matriz pobre en huecos, influyendo en la fortaleza de dichas interacciones el estado de espín de los cationes  $\text{Co}^{3+}$  y cuando se alcanza una temperatura crítica  $T_g$  se produce una frustración y un congelamiento colectivo de los momentos de los clusters. Al aumentar el grado de dopaje aumenta el tamaño de los "clusters" alcanzándose la precolación magnética para un dopaje de  $x=0.2$ . Si bien la persistencia de una cierta proporción de matriz pobre en huecos incluso hasta  $x=0.5$  hace que estos materiales presenten un comportamiento ferromagnético anómalo, denominado "cluster-glass".

294

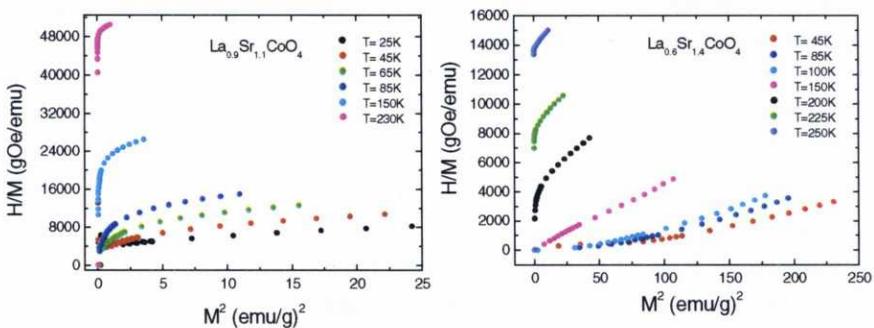
En los compuestos bidimensionales podría estar sucediendo algo similar, con la diferencia de que aquí se formarían clusters bidimensionales en los planos  $[\text{CoO}_2]$  (figura IV.1.1-44), las interacciones ferromagnéticas dentro de los clusters no se estarían estableciendo hasta  $T \approx 150\text{K}$ , y su bloqueo se produciría a temperaturas inferiores a  $125\text{K}$ . También hay que señalar que los resultados magnéticos parecen indicar que no existen interacciones magnéticas entre "clusters" de diferentes planos  $[\text{CoO}_2]$  y

tampoco se observan indicios de la existencia de una percolación magnética en los planos  $ab$ .



**Figura IV.1.1-44** Representación de la segregación electrónica que tiene lugar en los planos  $[\text{CoO}_2]$ .

Por otro lado, para caracterizar la naturaleza de la transición a 150 K, identificar si es de primero o segundo orden, se utilizó el criterio de Banerjee<sup>19</sup>. Dicho criterio establece que si al representar las curvas isotermas de  $H/M$  frente a  $M^2$  la pendiente de las curvas es negativa, la transición ferromagnética-paramagnética es de primer orden, mientras que si dicha pendiente es positiva la transición es de segundo orden.

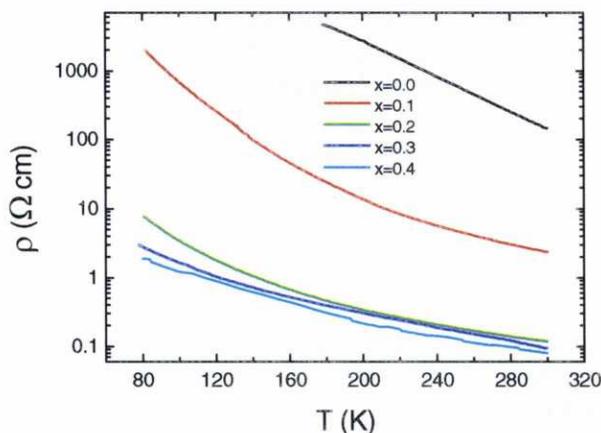


**Figura IV.1.1-45** Isotermas de Banerjee para varias muestras de la serie  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_4$ .

En nuestro caso, la pendiente que se encontró es positiva (figura IV.1.1-45). Por lo tanto siguiendo este criterio, podemos decir que la transición FM-PM de la fase laminar es de segundo orden, como también ocurre en la transición ferromagnética-paramagnética a  $T \approx 250$  K en los compuestos perovskita<sup>2</sup>.

### b) Propiedades de transporte

Las muestras pertenecientes a esta serie de compuestos son todas ellas semiconductoras y presentan resistividades elevadas que van disminuyendo al aumentar el grado de dopaje, véase figura IV.1.1-46.



**Figura IV.1.1-46** Variación de la resistividad de los compuestos  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$  en función de la temperatura.

El comportamiento semiconductor de estos materiales puede ser explicado, dependiendo del intervalo de temperaturas, en términos de un mecanismo de conducción de salto al azar (VRH) o mediante conducción por activación térmica de pequeños polarones.

Antes de realizar los ajustes de nuestros datos experimentales a los diferentes modelos teóricos vamos a realizar un pequeño resumen para explicar en qué consisten estos.

### Polarones<sup>20</sup>

Un polarón es una cuasi-partícula formada por una carga (electrón o hueco) y un fonón. También se puede ver al polarón como una carga moviéndose mediante activación térmica que produce una distorsión en su entorno. Dependiendo del tamaño de la distorsión se habla de pequeños y grandes polarones. Cuando la distorsión es del tamaño de la celda unidad, el polaron es pequeño, y se pueden distinguir dos tipos de pequeños polarones:

- Pequeños polarones adiabáticos (o modelo de Emin-Holstein): son aquellos en los cuales durante el proceso de salto, la carga puede ir y volver entre los dos lugares de salto, antes de la relajación del sistema. Para este tipo de polarones el comportamiento de la conductividad frente a la temperatura cumple la expresión:

$$\sigma = \frac{A}{T} e^{(-E_a / k_B T)} \quad [\text{ec.10}]$$

$$E_a = \Delta H_m + \frac{E_g}{2} \quad [\text{ec.11}]$$

siendo  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $A$  es el factor preexponencial que depende básicamente de la concentración de portadores y de la distancia de salto entre posiciones adyacentes y  $E_a$  la energía de activación que incluye: a  $\Delta H_m$  la entalpía de movilidad de los portadores de carga y  $E_g$  la energía del "gap" semiconductor.

- Pequeños polarones no adiabáticos (o modelo de Hostenin): el salto se produce en una sola dirección. Para este tipo de polarones el comportamiento de la conductividad frente a la temperatura cumple la expresión:

$$\sigma = \frac{A}{T^{3/2}} e^{(-E_a / k_B T)} \quad [\text{ec.12}]$$

Salto al azar<sup>20</sup>

El mecanismo de conducción por salto al azar de Mott o "variable range hopping"(VRH) se produce a temperaturas más bajas que la conducción por polarones y tiene lugar en compuestos que presentan un potencial irregular. En este modelo de conducción electrónica, el electrón o hueco no sólo puede saltar a sus vecinos más próximos, sino que pueden producirse saltos entre átomos que no están directamente enlazados. La conductividad frente la temperatura cumple la siguiente expresión:

$$\sigma = A e^{(-T_0 / T)^{1/n+1}} \quad [\text{ec.13}]$$

siendo  $n=2$  para sistemas de conducción bidimensionales y  $n=3$  para sistemas de conducción tridimensionales.

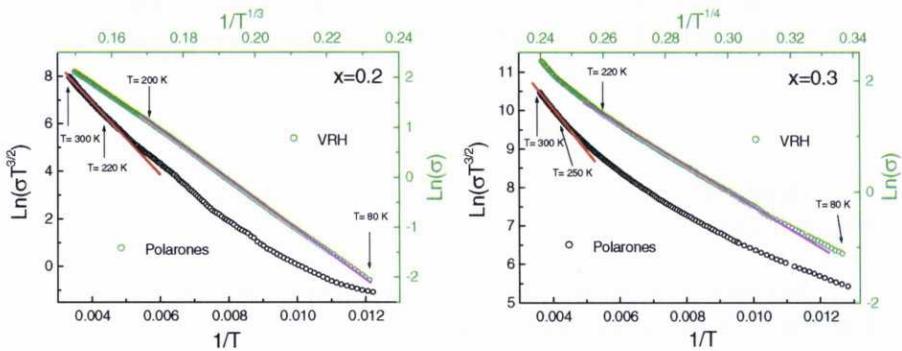
Después de realizar diferentes ajustes de los datos de conductividad a distintos modelos hemos encontrado que:

- A  $T > 220$  K todas las muestras presentan un comportamiento de pequeños polarones no adiabáticos.
- En el intervalo de temperaturas  $100 < T(\text{K}) < 200$  presentan un comportamiento de VRH.
- Para  $T < 100$  K los datos no se pueden ajustar satisfactoriamente a ningún modelo de conductividad.

También hemos encontrado una dependencia de la dimensionalidad de la conducción con la concentración de dopante. Así:

- Los compuestos  $x \leq 0.2$  tienen una conducción bidimensional: el mejor ajuste de VRH se obtiene para  $T^{1/3}$  (véase figuras IV.1.1-47), estos resultados se ven reforzados y corroborados por los de coeficiente Seebeck, véase más adelante figura IV.1.1-49.
- Por su parte, en los compuestos con  $x \geq 0.3$  se obtiene el mejor ajuste para  $T^{1/4}$ , que implica una conducción tridimensional (véase figura IV.1.1-47). Nuevamente estos resultados se ven corroborados por los de coeficiente Seebeck, véase más adelante figura IV.1.1.-49.

Este cambio de la dimensionalidad de la conducción en función de la composición no es un fenómeno nuevo ni exclusivo de estos materiales: se ha descrito previamente en otros compuestos, como por ejemplo, películas de  $\text{In}_2\text{O}_{3-x}$ <sup>21</sup> y materiales con superconductividad de alta temperatura<sup>22,23</sup>. Además, también se sabe que la aplicación de un campo magnético fuerte puede provocar este mismo cambio en la conductividad<sup>24</sup>.



**Figura IV.1.1-47** Ajuste de los datos de conductividad al modelo de conducción de pequeños polarones y VRH en los compuestos  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$  ( $x=0.2$  y  $x=0.3$ ).

En cuanto a los datos concretos que se obtienen de los distintos ajustes cabe destacar:

- Los valores de las energías de activación que se obtienen del ajuste a pequeños polarones en la región de  $T > 220$  K. Estos se resumen en la tabla IV.1.1-9, donde además se comparan con los encontrados en la bibliografía para compuestos similares con estructura perovskita 3D.

**Tabla IV.1.1-11** Energías de activación calculadas del ajuste a pequeños polarones no adiabáticos de los compuestos  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$  y  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3^{14}$ .

	$E_a(\text{m eV})$	$E_a(\text{m eV})$ perovskita
$x=0.0$	225	80
$x=0.1$	120	30
$x=0.2$	81	5
$x=0.3$	81	
$x=0.4$	80	

Como se puede observar, la  $E_a$  en compuestos 2D es más alta que en compuestos 3D, si bien al igual que en aquellos al aumentar el grado de dopaje disminuye  $E_a$ .

- b. Las relaciones de las superficies o volúmenes de localización de los huecos que se pueden obtener del ajuste a VRH de los datos de conductividad del intervalo  $100 < T(\text{K}) < 200$ . Dichas magnitudes se pueden calcular utilizando las siguientes expresiones<sup>20,25</sup>:

- Situación bidimensional (2D):

$$L_0^2 = \frac{27}{2\pi k_B N(E_F) T_0} \quad [\text{ec.14}]$$

siendo  $L_0^2$ : la superficie de localización de los huecos,  $k_B$ : la constante de la constante de Boltzmann y  $N(E_F)$ : la densidad de estados en el nivel de Fermi.

- Situación tridimensional (3D):

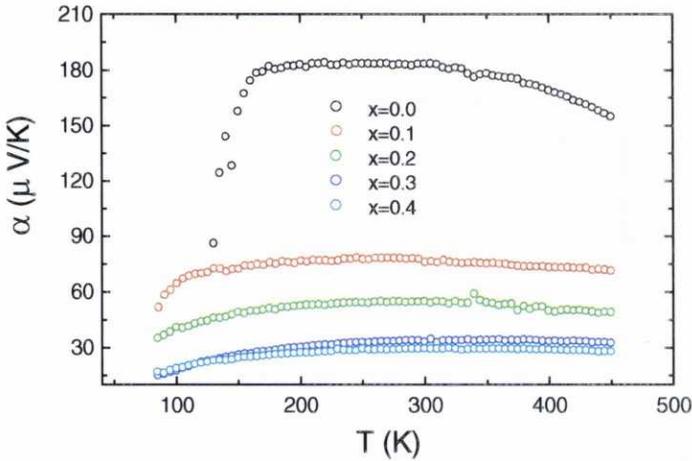
$$L_0^3 = \frac{18}{k_B N(E_F) T_0} \quad [\text{ec.15}]$$

siendo  $L_0^3$ : el volumen de localización de los huecos.

Suponiendo que el valor de la densidad de estados en el nivel de Fermi no varía con el grado de dopaje, a partir de los datos de  $T_0$  (obtenidos del ajuste a VRH [ec.13]) se puede calcular la relación entre las superficies o volúmenes de localización de compuestos con diferentes dopajes. Así, la superficie de localización del compuesto  $x=0.2$  es tres veces mayor que la del compuesto  $x=0.1$  [ $L_o^2(x=0.2)/L_o^2(x=0.1)]\approx 3$  y el volumen de localización del compuesto  $x=0.4$  es tres veces mayor que el del compuesto  $x=0.3$ , [ $L_o^3(x=0.4)/L_o^3(x=0.3)]\approx 3$ . Como acabamos de mostrar se producen aumentos relativamente grandes de la superficie y volumen de localización al aumentar el grado de dopaje.

Por otro lado, el comportamiento Seebeck de estos materiales se puede observar en la figura IV.1.1-48 y de estos resultados cabe resaltar los siguientes aspectos relevantes:

- Al aumentar el grado de dopaje de los materiales se produce una disminución en el valor del efecto Seebeck, lo que indica que se está aumentando el número de portadores.
  - El coeficiente Seebeck se mantiene positivo en todo el rango de composiciones y temperaturas estudiado, lo que indica que en estos materiales los portadores de carga son positivos, son huecos.
-



**Figura IV.1.1-48** Variación del coeficiente Seebeck en función de la temperatura en los compuestos  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$ .

De su dependencia con la temperatura se deduce y se corrobora que:

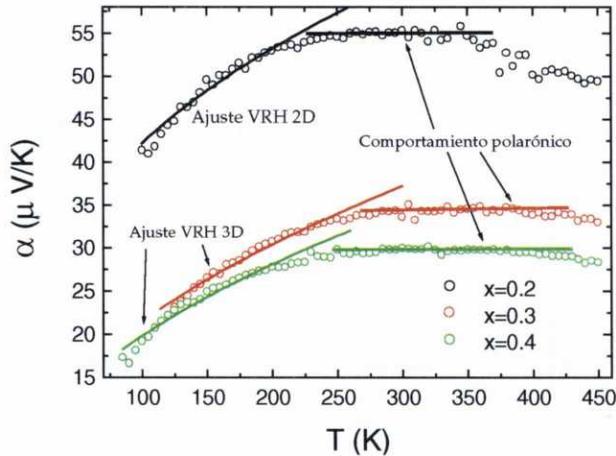
- Para  $T > 250$  K la conducción en estos materiales se produce por pequeños polarones.
- Para  $100 < T(\text{K}) < 200$  presentan un comportamiento de salto al azar (figura IV.1.1-49).

Nuevamente, en el tramo en que presentan comportamiento VRH se observan diferencias entre las muestras con  $x \leq 0.2$  y  $x \geq 0.3$ .

Así, para dopajes  $x \leq 0.2$  los mejores ajustes se obtienen para:  $\alpha = AT^{1/3}$  que corresponden a VRH bidimensional<sup>26</sup>.

Por su parte, para  $x \geq 0.3$  los mejores ajustes se obtienen para:  $\alpha = AT^{1/2}$  que corresponde a VRH tridimensional<sup>26,27</sup>.

Así, los datos de  $\alpha(T)$  complementan y completan a los de  $\rho(T)$  y confirman la validez de estos resultados.



**Figura IV.1.1-49** Valores de coeficiente Seebeck frente a la temperatura de las muestras  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$   $0.2 \leq x \leq 0.4$  ajustadas a VRH y pequeños polarones.

### c) Magnetorresistencia

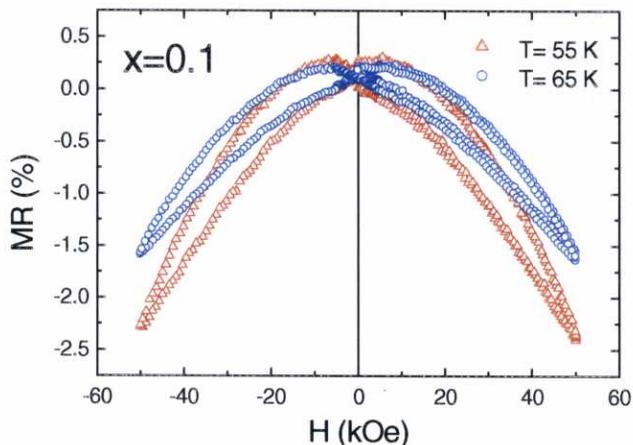
Como hemos comentado en la introducción de este trabajo, la magnetorresistencia (MR) es el cambio en la resistencia eléctrica de un material producida por la presencia de un campo magnético, que se suele definir como:

$$\text{MR} (\%) = \frac{\rho(H) - \rho(0)}{\rho(0)} 100$$

De forma muy resumida podemos indicar que en los compuestos  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$  ( $0.1 \leq x \leq 0.4$ ) encontramos respuesta magnetorresistiva negativa a bajas temperaturas ( $T < 40$  K), que se hace máxima para la composición  $x=0.2$  en la que llega a alcanzar un valor de  $-24\%$  a  $T=15$  K y bajo un campo aplicado de 50 kOe. Hay que indicar que los valores de MR de estas muestras son relativamente altos para compuestos con estructura  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ , los compuestos análogos de manganeso  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_4$  no presentan MR<sup>28</sup>.

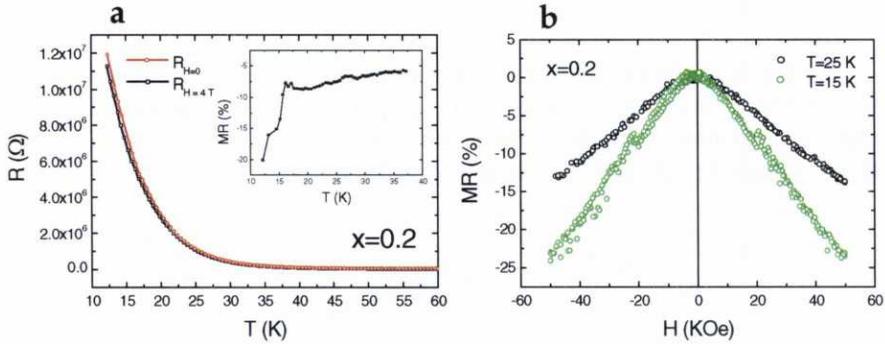
De forma más detallada, en función de la composición encontramos:

En la muestra con  $x=0.1$  –que presenta una alta resistencia a bajas temperaturas que hace que solo podamos medir para  $T > 55\text{K}$ – la magnetorresistencia es pequeña siendo de un  $-2.25\%$  a  $T=55\text{ K}$  bajo un campo magnético de  $50\text{ kOe}$ , véase figura IV.1.1-50.



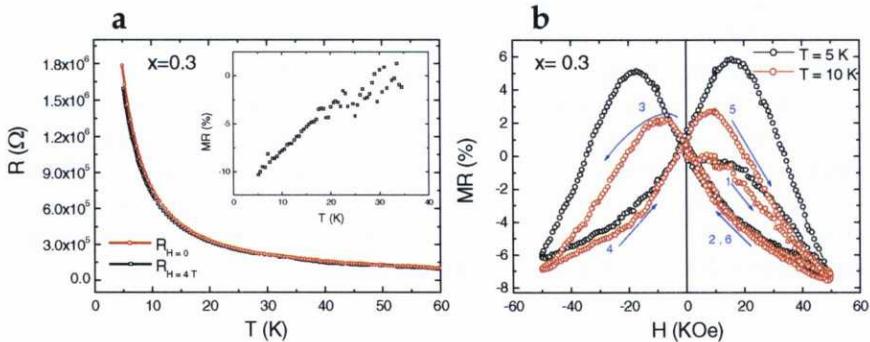
**Figura IV.1.1-50** MR (H) del compuesto  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$  a las temperaturas de  $55\text{K}$  y  $65\text{ K}$ .

En cuanto al material con  $x=0.2$ , en la figura IV.1.1-51a se muestra el comportamiento de su resistencia frente a la temperatura en ausencia de campo magnético y bajo un campo magnético aplicado de  $40\text{ kOe}$ . Como se puede observar a bajas temperaturas –cuando su resistencia es más alta– se produce una variación considerable de su resistividad al aplicar el campo magnético. Y en la figura IV.1.1-52b, se muestra la variación de su MR frente al campo aplicado a  $T=15\text{ K}$  y  $T=25\text{ K}$  presentando este compuesto una MR máxima de  $-24\%$  a la temperatura de  $15\text{ K}$  y un campo de  $50\text{ kOe}$ , siendo ésta la mayor MR encontrada en esta serie de compuestos.



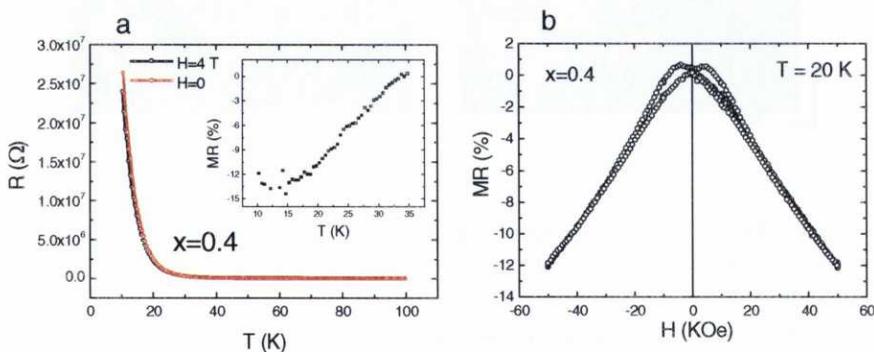
**Figura IV.1.1-51** a) Resistencia de la muestra  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{1.2}\text{CoO}_4$  en ausencia de campo magnético y aplicando un campo de 40 kOe. Figura interior: MR frente a la temperatura. b) Variación de MR con el campo magnético a las temperaturas de 15 K y 25 K.

El compuesto con  $x=0.3$  también presenta un efecto magnetorresistivo a bajas temperaturas,  $\text{MR}_{\text{máx.}} = -10\%$  a  $T=5\text{ K}$  y bajo un campo magnético de 50 kOe, véase figura IV.1.1-52b, destacando la gran histéresis que presentan estas curvas MR (H).



**Figura IV.1.1-52** a) Resistencia de la muestra  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{1.3}\text{CoO}_4$  en ausencia de campo magnético y aplicando un campo de 40 kOe. Figura interior: MR frente a la temperatura. b) Variación de MR con el campo magnético a las temperaturas de 5 K y 10 K.

Para el compuesto  $x=0.4$  -que a bajas temperaturas presenta una resistencia muy grande debida al mal sinterizado de las pastillas- también presentan MR a bajas temperaturas,  $\text{MR}_{\text{máx.}} = -12\%$  a  $T=20\text{ K}$  y  $H=50\text{ kOe}$  véase figura IV.1.1-53b.

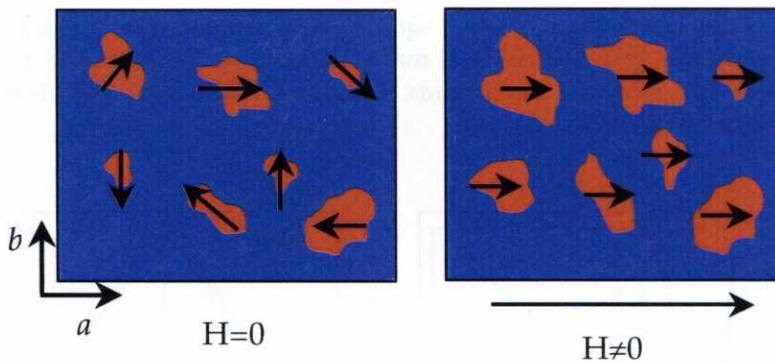


**Figura IV.1.1-53** a) Resistencia de la muestra  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{1.4}\text{CoO}_4$  en ausencia de campo magnético y aplicando un campo de 40 kOe. Figura interior: MR frente a la temperatura. b) Variación de MR con el campo magnético a la temperatura de 20 K.

¿Por qué estos materiales presentan magnetorresistencia?

En primer lugar hay que recordar que los efectos magnetorresistivos tienen lugar a bajas temperaturas  $T < 40\text{ K}$ , en donde decíamos que íbamos a tener una situación tipo vidrio de espín por bloqueo de los clusters ferromagnéticos.

En ausencia de campo magnético los "clusters" ferromagnéticos presentan una orientación aleatoria tanto más marcada cuanto menor sea la temperatura. Pero cuando se aplica un campo magnético fuerte, los "cluster" ferromagnéticos tenderán a orientarse en la dirección del campo y a aumentar su tamaño, véase figura IV.1.1-54. En esta última situación la probabilidad de salto de los portadores de carga aumentará por lo que la resistividad del material será menor que cuando los "cluster" tengan una orientación aleatoria, de ahí la presencia de MR.



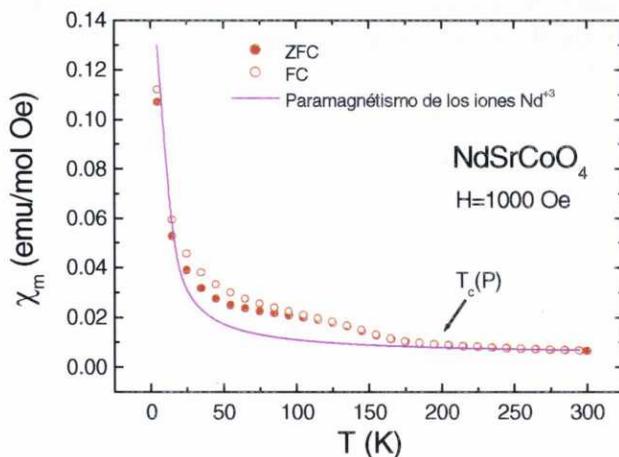
**Figura IV.1.1-54** Representación esquemática de la influencia del campo magnético en la segregación electrónica de estos materiales.

Además, la MR aumenta al descender la temperatura, cuanto mayor sea el desorden inicial de los clusters y más se note el efecto alineador del campo.

De todas las muestras, la de composición nominal  $x=0.2$   $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{1.2}\text{CoO}_4$  es la que presenta la mayor magnetorresistencia. Las razones de esta alta MR podrían ser un cambio en la dimensionalidad de la conductividad inducido por el campo magnético. En este sentido hemos de recordar que mientras que el compuesto  $x=0.2$  presenta una conducción bidimensional el compuesto  $x=0.3$  presenta ya una conducción tridimensional. Y que la aplicación de un campo magnético podría transformar la conducción 2D del compuestos  $x=0.2$  en una conducción 3D. En este contexto, en la bibliografía<sup>24</sup> se ha encontrado que aleaciones de Ge:As presentan una transición en la dimensionalidad de conducción inducida por un campo magnético, fenómeno que también podría estar ocurriendo aquí.

IV.1.1.6.2.-Serie  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ )a) Magnetismo

La dependencia de la susceptibilidad molar  $\chi_m(T)$  d.c. con la temperatura de la muestra  $\text{NdSrCoO}_4$  se recoge en la figura IV.1.1-55

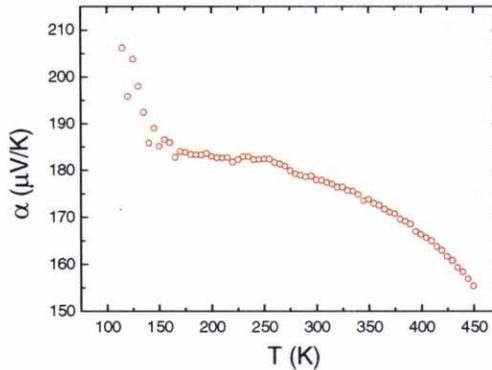


**Figura IV.1.1-55** Curvas de  $\chi_m(T)$  obtenidas en condiciones de ZFC y FC correspondientes al compuesto  $\text{NdSrCoO}_4$ . La línea continua representa el comportamiento paramagnético de los cationes  $\text{Nd}^{3+}$ .

Como se puede observar en esta figura, al disminuir la temperatura se produce un ligero incremento de la susceptibilidad magnética a la temperatura de 200 K y un nuevo aumento a temperaturas inferiores  $\approx 50$  K. Por similitud con los datos correspondientes a fase perovskita ( $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ), en los que el orden magnético se establece a  $150 < T(\text{K}) < 200$  cabe pensar que ese primer aumento se deba a la presencia de una pequeña cantidad de la fase tridimensional en este material. Es decir, que el compuesto  $\text{NdSrCoO}_4$ , al igual que el  $\text{LaSrCoO}_4$ , se encuentre impurificado con pequeñas cantidades de fase perovskita. Según el valor de la temperatura de Curie, la impureza de fase perovskita puede ser el compuesto  $\text{Nd}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CoO}_3$ <sup>29</sup>.

Por su parte, el aumento a  $T < 50$  K se debe a la señal paramagnética de los iones  $\text{Nd}^{+3}$ , ión que tiene  $L=3$  y  $S=3/2$ , y  $\mu_{\text{ef-Nd}^{+3}}=3.62 \mu_B^{30}$ .

También hay que señalar que, al igual que el compuesto de  $\text{LaSrCoO}_4$ , la presencia de fase perovskita altera el grado de dopaje de la fase  $\text{NdSrCoO}_4$  presentando este ya valencia mixta  $\text{Co}^{+3}$  y  $\text{Co}^{+4}$ . Nuevamente la presencia de valencia mixta en este compuesto se observa en los datos de coeficiente Seebeck, en los cuales el valor de  $\alpha$  observado es inferior al esperado si todo el cobalto estuviese como  $\text{Co}^{+3}$ .



**Figura IV.1.1-56** Coeficiente Seebeck de las muestras  $\text{NdSrCoO}_4$  en función de la temperatura.

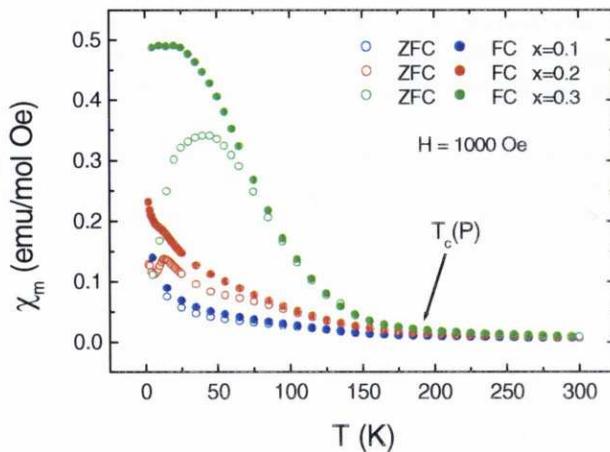
Los datos de  $\chi_m(T)$  d.c. del compuesto  $\text{NdSrCoO}_4$  se ajustan a la ley de Curie-Weiss en el intervalo de  $200 < T(K) \leq 300$ . En la siguiente tabla IV.1.1-12 se muestra los valores obtenidos para el momento magnético efectivo por ión cobalto y la constante de Weiss. Para obtener el valor de momento magnético efectivo del catión cobalto se ha restado la contribución del ión  $\text{Nd}^{+3}$  ( $\mu_{\text{ef-Nd}^{+3}}=3.62 \mu_B$ ).

**Tabla IV.1.1-12** Momento magnético efectivo por ión cobalto y constante de Weiss del compuesto  $\text{NdSrCoO}_4$ .

$x=0.0$	
$\mu_{\text{ef-Co}} (\mu_B)$	2.48
$\Theta (\text{K})$	-78.7

En lo referente al momento magnético del catión cobalto, observamos un valor ligeramente inferior al obtenido en los compuestos de lantano. Si realmente tuviésemos únicamente  $\text{NdSrCoO}_4$ , según el valor del momento magnético la configuración de espín del  $\text{Co}^{+3}$  en este compuesto podría ser de un 80 % de  $\text{Co}^{+3}$  (I.S.) y 20 % de  $\text{Co}^{+3}$  (L.S.). Es decir, estaría descendiendo ligeramente el estado de espín con respecto a los compuestos de lantano.

En el caso de las muestras con mayores concentraciones en estroncio  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$  ( $0.1 \leq x \leq 0.3$ ) la dependencia de su susceptibilidad molar  $\chi_m(T)$  d.c. con temperatura es la que se recoge en la figura IV.1.1-57.

**Figura IV.1.1-57** Curvas de  $\chi_m(T)$  d.c. realizadas en condiciones FC y ZFC de las muestras  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$ ,  $H=1000$  Oe.

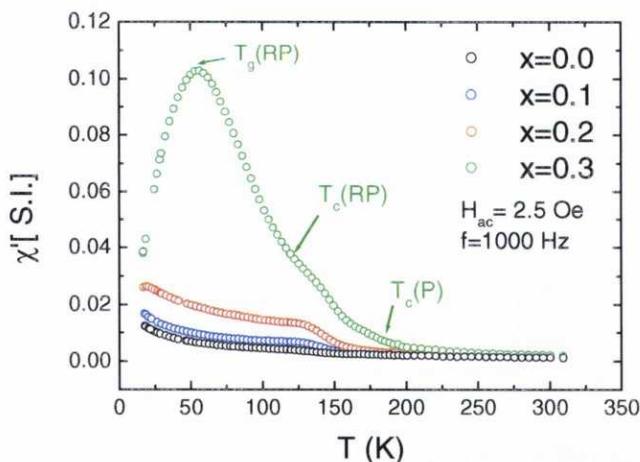
Los datos de  $\chi_m(T)$  d.c. se ajustan a la ley de Curie-Weiss en el intervalo de  $200 < T(K) \leq 300$ . En la tabla IV.1.1-13, se muestran los valores del momento magnético efectivo por ión cobalto y la constante de Weiss.

**Tabla IV.1.1-13** Momento magnético efectivo por ión cobalto y constante de Weiss de los compuestos  $Nd_{1-x}Sr_{1+x}CoO_4$ .

	<b>x=0.0</b>	<b>x=0.1</b>	<b>x=0.2</b>	<b>x=0.3</b>
$\mu_{\text{ef-Co}} (\mu_B)$	2.48	2.64	2.62	2.6
$\Theta$ (K)	-78.7	-35.6	30.4	91.2

Como se puede observar, al sustituir el catión  $Nd^{+3}$  por el ión divalente  $Sr^{+2}$ , la susceptibilidad magnética de las muestras aumenta y los materiales evolucionan hacia un comportamiento ferromagnético "anómalo", tipo cluster-glass. Los valores de la constante de Weiss  $\Theta$  reflejan este aumento de las interacciones ferromagnéticas con el grado de dopaje, aunque comparando con los valores de los compuestos de La (véase tabla IV.1.1-10) observamos que los compuestos de Nd presentan menores valores de la constante de Weiss que los de lantano, indicando que en los compuestos de Nd las interacciones FM son más débiles.

Para tratar de conocer más a fondo la naturaleza de las propiedades magnéticas de estos compuestos hemos recurrido a realizar medidas a.c. En la figura IV.1.1-58 mostramos la parte real de la susceptibilidad magnética  $\chi_m(T)$  a.c.

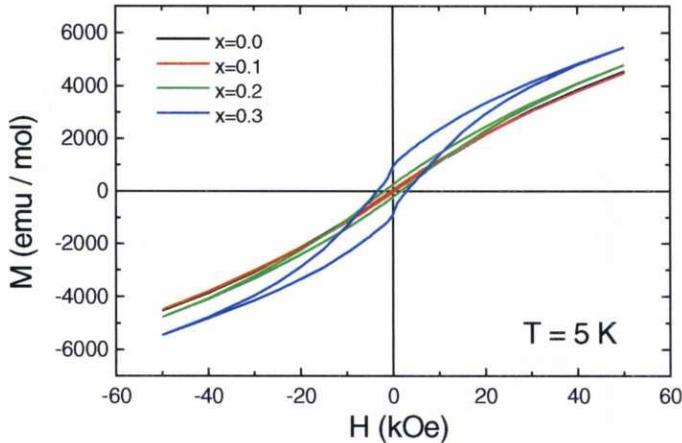


**Figura IV.1.1-58** Curvas de  $\chi_m(T)$  a.c. de los materiales  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$

Las curvas de susceptibilidad a.c. ponen de manifiesto que en el caso del compuesto con  $x=0.3$  aparte de la señal de la fase perovskita hay otras que corresponden a la fase laminar: se observa un pequeño hombro a la temperatura de 125K que corresponde con un ordenamiento ferromagnético de la fase laminar. Además también se observa un máximo intenso que aparece a  $T \approx 50$  K que se podría corresponder con una temperatura de bloqueo de los clusters de la fase laminar.

En los compuestos con grados de dopaje  $x \leq 0.2$  no podemos distinguir si hay señal magnética procedente de la fase laminar, aunque sospechamos de la presencia en ella de pequeños cluster FM si bien esta débil señal podría quedar oculta por la fase perovskita y el paramagnetismo de los cationes  $\text{Nd}^{+3}$ .

Por otro lado, los ciclos de histéresis,  $M(H)$ , de estos materiales son los que se recogen en la figura IV.1.1-59.



**Figura IV.1.1-59** Ciclos de histéresis  $M(H)$  de las muestras  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$  realizados a  $T=5$  K.

Los ciclos de histéresis  $M(H)$  de estos compuestos dan a entender que a la temperatura de 5K los materiales presentan un comportamiento tipo vidrio de espín, no consiguiéndose la saturación de ninguna de las muestras bajo el campo magnético máximo aplicado de 50 kOe.

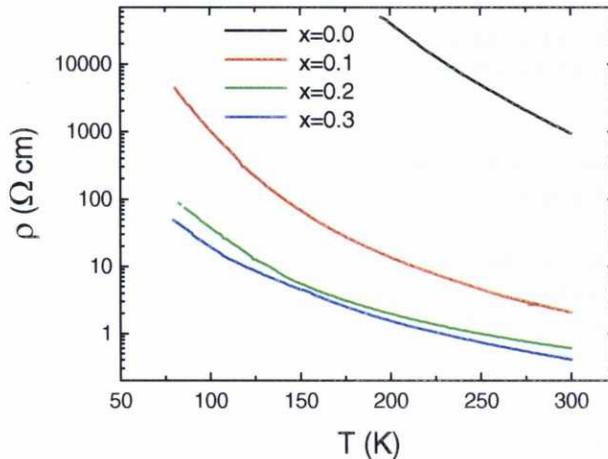
A la vista de las curvas de susceptibilidad y los ciclos de histéresis, y obviando la respuesta de la fase perovskita que aparece como impureza, se puede decir que el comportamiento magnético de estos compuestos es debido a la suma de dos contribuciones:

1. Contribución de la subred  $\text{Nd}^{+3}$ : Los iones  $\text{Nd}^{+3}$  tienen un momento magnético de  $3.62 \mu_B$ . Estos iones presentan en todo el intervalo de temperaturas estudiado un comportamiento paramagnético, siendo su contribución la predominante para bajos grados de dopaje y bajas temperaturas.
2. Contribución debida al orden magnético de los cationes cobalto, que se pone de manifiesto para grados de dopaje  $x > 0.2$  y sería un comportamiento similar al de los compuestos de lantano: en los que se estaría formando clusters ferromagnéticos a  $T < T_c(\text{RP})$  y que se estarían bloqueando a  $T < T_g(\text{RP})$  y que estaría embebidos en una

matriz pobre en huecos similar al compuesto sin dopar  $\text{NdSrCoO}_4$ . Comparando con los compuestos de lantano, observamos que las interacciones FM dentro de los cluster son más débiles y son necesarios mayores grados de dopaje para observar la presencia de interacciones FM en estos compuestos de neodimio.

### b) Propiedades de transporte

Todas las muestras son semiconductoras y presentan resistividades elevadas que van disminuyendo al aumentar el grado de dopaje ( $x$ ), figura IV.1.1-60, comportamiento similar al encontrado para los compuestos de lantano.

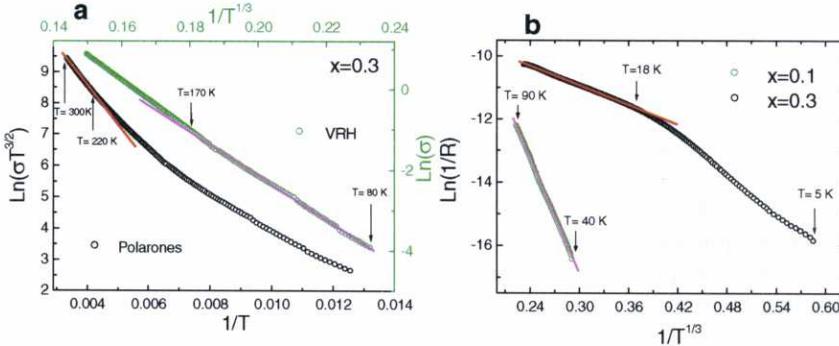


**Figura IV.1.1-60** Variación de la resistividad en función de la temperatura en los compuestos  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$ .

Después de realizar diferentes ajustes de los datos de conductividad hemos encontrado que:

- A  $T > 220$  K la conductividad de estos materiales tiene lugar a través de activación térmica de pequeño polarones no adiabáticos, véase figura IV.1.1-61.

- Para  $18 < T(K) < 180$ , la conductividad se realiza mediante un proceso de salto al azar bidimensional, figura IV.1.1-61.



**Figura IV.1.1-61** a) Ajuste a polarones y VRH del compuestos  $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{1.3}\text{CoO}_4$ . b) Ajuste a VRH a bajas temperaturas de las muestras  $x=0.1$  y  $x=0.3$ .

En cuanto a los datos concretos que se obtienen de los distintos ajustes cabe destacar:

- Del ajuste de los datos de conductividad al modelo de conducción de pequeños polarones no adiabáticos se obtienen los valores de la energía de activación, mostrados en la siguiente tabla IV.1.1-14.

**Tabla IV.1.1-14** Energías de activación calculadas del ajuste a pequeños polarones no adiabáticos de los compuestos  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$ ,  $T > 250$  K.

	$E_a$ (m eV)
$x=0.0$	220
$x=0.1$	130
$x=0.2$	90
$x=0.3$	100

Si se comparan estos datos con los de la tabla IV.1.1-11 se observa que para igual grado de dopaje  $x$  los valores de  $E_a$  de los compuestos de neodimio son ligeramente superiores a los de los compuestos de lantano.

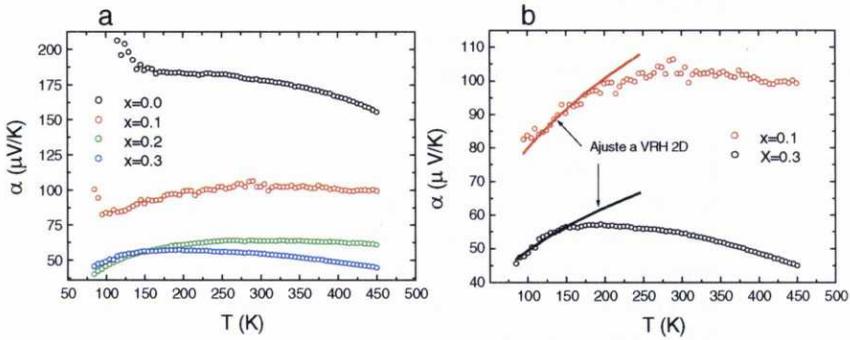
- b. Del ajuste a VRH de los datos de conductividad, para  $18 < T(\text{K}) < 180$ , obtenemos la relación de la superficie de localización entre compuestos con diferentes dopajes. La superficie de localización del compuesto  $x=0.2$  es 3.5 veces superior a la del compuesto  $x=0.1$  [ $L_o^2(x=0.2)/L_o^2(x=0.1)] \approx 3.5$  y la superficie de localización del compuesto  $x=0.3$  es 1.5 veces la del compuesto  $x=0.2$  [ $L_o^2(x=0.3)/L_o^2(x=0.2)] \approx 1.5$ . Como se puede observar las superficies de localización aumentan con el grado de dopaje, si bien lo van haciendo cada vez más lentamente.

Por su parte del comportamiento Seebeck de estos materiales (figura IV.1.1-62), que es muy parecido a los de los compuestos de lantano, cabe resaltar los siguientes aspectos relevantes:

- Al aumentar el grado de dopaje de los materiales se produce una disminución en el valor del coeficiente Seebeck, si bien para un  $x$  dado el valor es mayor que en el caso de los de lantano (menor número de portadores).
- El coeficiente Seebeck se mantiene positivo en todo el rango de composiciones y temperaturas estudiado.

De su dependencia con la temperatura se deduce y se corrobora que:

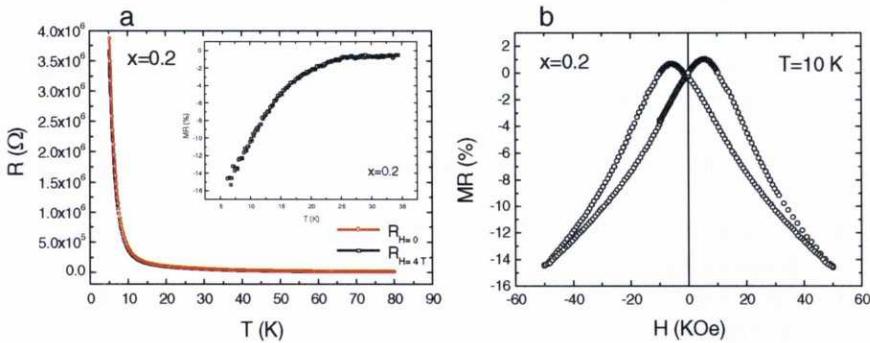
- Para  $T > 250$  K la conducción en estos materiales se produce por pequeños polarones.
  - Para  $100 < T(\text{K}) < 200$  presentan un comportamiento de salto al azar 2D (figura IV.1.1-62).
-



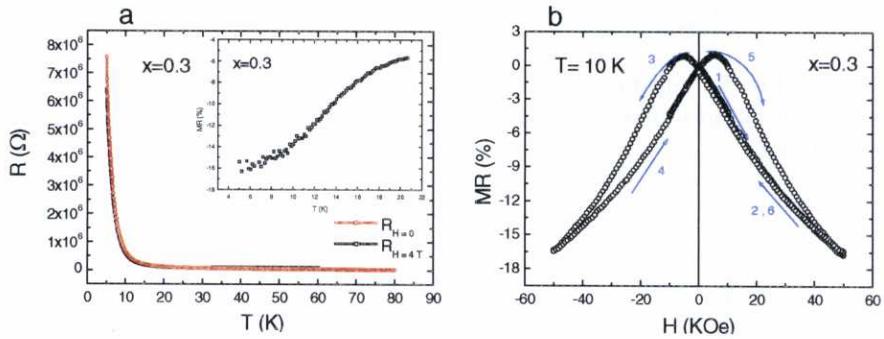
**Figura IV.1.1-62** a) Variación del coeficiente Seebeck en función de la temperatura en los compuestos  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$ . b) Ajuste a VRH de los datos de Seebeck a baja temperatura de los compuestos  $x=0.1$  y  $x=0.3$ .

### c) Magnetorresistencia

A bajas temperaturas, cuando la resistencia eléctrica es grande pero hay una concentración mínima de portadores ( $x \geq 0.2$ ) estos compuestos presentan MR (figuras IV.1.1-63 y IV.1.1-64), siendo su valor máximo  $\text{MR}_{(x=0.3)} \approx -16\%$  a  $T=10$  K y  $H=50$  kOe.



**Figura IV.1.1-63** a) Resistencia de la muestra  $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{1.2}\text{CoO}_4$  en ausencia de campo magnético y aplicando un campo de 40 kOe. Figura interior: MR frente a la temperatura. b) Variación de MR ( $H$ ) a la temperatura de 10 K.

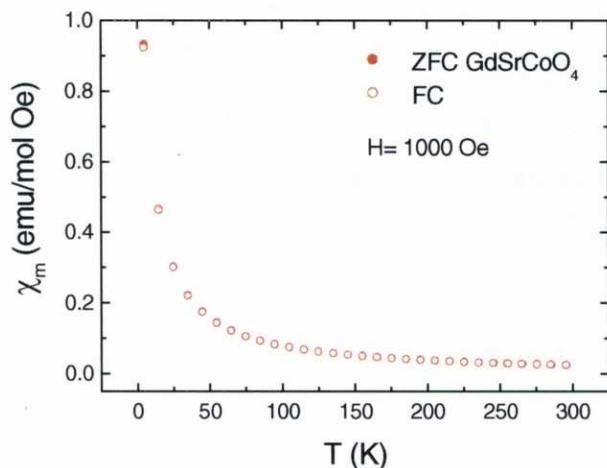


**Figura IV.1.1-64** a) Resistencia eléctrica de la muestra  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{1.3}\text{CoO}_4$  en ausencia de campo magnético y aplicando un campo de 40 KOe. Figura interior: MR frente a la temperatura. b) Variación de MR ( $H$ ) a la temperatura de 10 K.

### IV.1.1.6.3.-Serie $Gd_{1-x}Sr_{1+x}CoO_4$ ( $0 \leq x \leq 0.2$ )

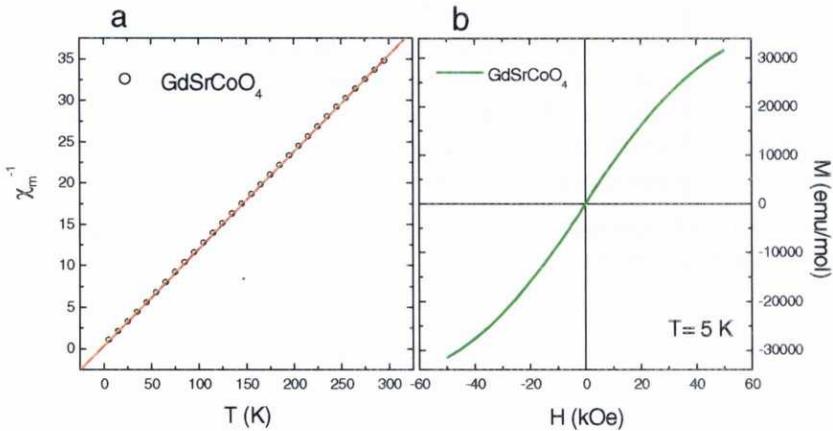
#### a) Magnetismo

En la figura IV.1.1-65, se muestra el comportamiento de la susceptibilidad molar  $\chi_m(T)$  d.c. en función de la temperatura del compuesto  $GdSrCoO_4$ .



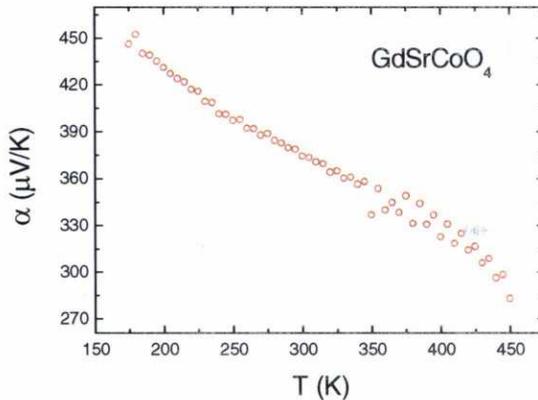
**Figura IV.1.1-65** Curvas de  $\chi_m(T)$  d.c. del material  $GdSrCoO_4$

El compuesto  $GdSrCoO_4$  tiene un comportamiento paramagnético en todo el rango de temperaturas estudiado  $5 \leq T(K) \leq 300$ , véase también figura IV.1.1-66. A diferencia de los compuestos de  $LnSrCoO_4$  ( $Ln=La$  y  $Nd$ ), en el compuesto de gadolinio no se observa la presencia de fase perovskita en las curvas de  $\chi_m(T)$ .



**Figura IV.1.1-66** a) Inverso de la  $\chi_m(T)$  frente a la temperatura b) Ciclo de histéresis del compuesto.

Además, como se puede observar en la figura IV.1.1-67, el valor de coeficiente Seebeck de este compuesto es muy superior al observado en los compuestos de  $(La/Nd)SrCoO_4$  indicativo de que el compuesto  $GdSrCoO_4$  no presenta valencia mixta.



**Figura IV.1.1-67** Variación del coeficiente Seebeck con la temperatura en el compuesto  $GdSrCoO_4$ .

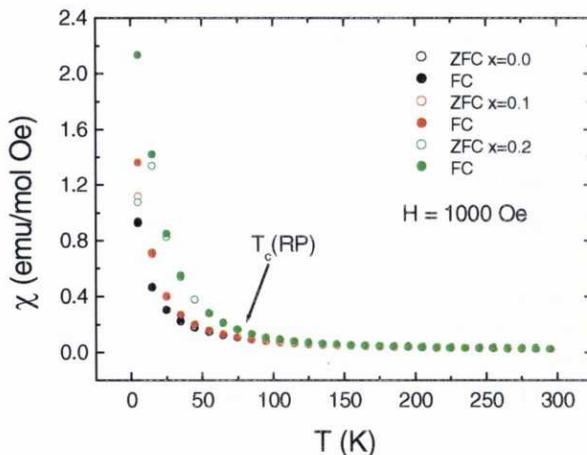
Del ajuste a ley de Curie-Weiss de los datos de  $\chi_m(T)$  d.c., en el intervalo de temperaturas  $5 \leq T(K) \leq 300$ , se han determinado los valores del momento magnético efectivo por ión cobalto y la constante de Weiss (tabla IV.1.1-15). Para obtener el valor de momento efectivo por ión cobalto, hemos sustraído la contribución de la tierra rara  $Gd^{+3}$ , que tiene  $L=0$  y  $S=7/2$  teniendo en cuenta que  $\mu_{ef-Gd} = 7.8 \mu_B^{31}$ .

**Tabla IV.1.1-15** Momento magnético efectivo por ión cobalto y constante de Weiss del compuesto  $GdSrCoO_4$ .

<b>x=0.0</b>	
$\mu_{ef-Co} (\mu_B)$	2.31
$\Theta (K)$	-3.85

Nuevamente al disminuir el tamaño de la tierra rara observamos que el momento magnético efectivo del cobalto decrece. Así, para este compuesto el valor del momento magnético sería compatible con la siguiente configuración de espín: 68 % de cationes  $Co^{+3}$  (I.S.) y 32 % de cationes  $Co^{+3}$  (L.S.). Es decir, disminuye la concentración de cationes  $Co^{+3}$  (I.S.) comparando con los compuestos de lantano y neodimio.

En la figura IV.1.1-68, se muestra el comportamiento de la susceptibilidad molar  $\chi_m(T)$  d.c. de los otros compuestos de la serie  $Gd_{1-x}Sr_{1+x}CoO_4$  ( $x=0.1$  y  $0.2$ ).



**Figura IV.1.1-68** Curvas de  $\chi_m(T)$  d.c. de los materiales  $Gd_{1-x}Sr_{1+x}CoO_4$ .

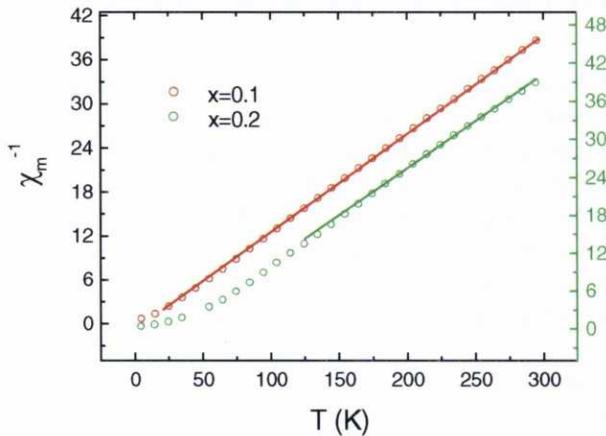
Como se puede ver en esta figura, la forma de las curvas es básicamente similar a la del compuesto de partida ( $x=0.0$ ), si bien se observa que al aumentar la concentración de los cationes  $Sr^{2+}$  se produce un ligero incremento de la susceptibilidad al descender la temperatura por debajo de  $\approx 90$  K. Interpretamos este aumento como debido a la aparición de pequeños "clusters" FM, como en los compuestos de La y Nd, aunque no se llega a observar claramente la presencia de un orden magnético como consecuencia de la señal paramagnética tan fuerte de los iones  $Gd^{3+}$ .

Del ajuste a ley de Curie-Weiss de los datos de  $\chi_m(T)$  d.c. se han determinado los valores del momento magnético efectivo por ión cobalto y la constante de Weiss, véase tabla IV.1.1-16. El compuesto con  $x=0.1$  cumple la ley de Curie-Weiss en el intervalo de temperaturas ( $50 \leq T(K) \leq 300$ ) mientras que el compuesto  $x=0.2$  lo hace en el intervalo ( $175 \leq T(K) \leq 300$ ), véase figura IV.1.1-72.

**Tabla IV.1.1-16** Momento magnético efectivo por ión cobalto y la constante de Weiss de los compuestos  $Gd_{1-x}Sr_{1+x}CoO_4$ .

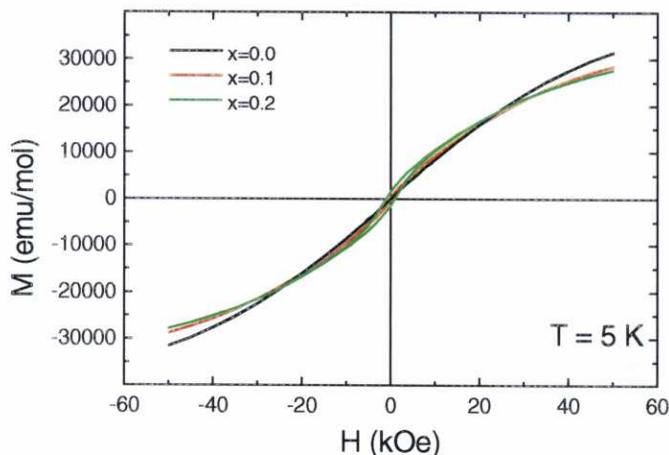
	x=0.0	x=0.1	x=0.2
$\mu_{\text{ef-Co}} (\mu_B)$	2.31	2.00	2.43
$\Theta$ (K)	-3.85	2.02	20.14

Como se puede observar, mientras que en el compuesto  $GdSrCoO_4$ , la constante de Weiss presenta un valor negativo y muy pequeño, en los compuestos  $x=0.1$  y  $x=0.2$  se hace positivo y aumenta con  $x$ , aunque más despacio que en la serie de neodimio y mucho más lentamente que en la de lantano.



**Figura IV.1.1-69** Representación del inverso de la  $\chi_m(T)$  de los compuestos  $Gd_{1-x}Sr_{1+x}CoO_4$  frente a la temperatura.

En la figura IV.1.1-70 se muestran los ciclos de histéresis  $M(H)$  de estas muestras, obtenidos a la temperatura de 5K.



**Figura IV.1.1-70** Ciclos de histéresis  $M(H)$  de las muestras  $Gd_{1-x}Sr_{1+x}CoO_4$  realizados a  $T=5\text{ K}$ .

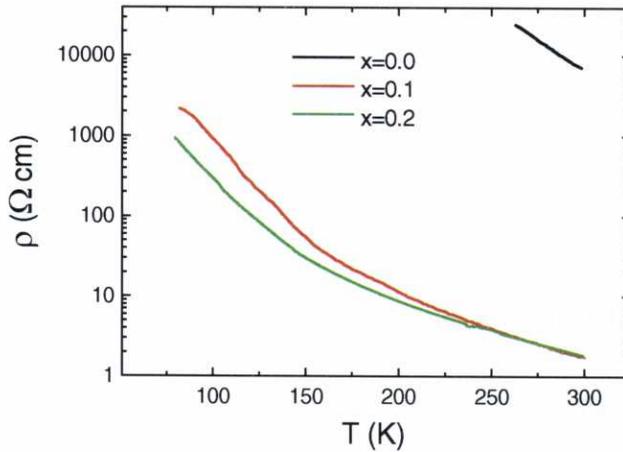
Los ciclos de histéresis de estos compuestos presentan dos zonas diferentes:

- Zona de  $0 \leq H(\text{Oe}) \leq 25\text{ kOe}$ : En esta zona la magnetización aumenta con el dopaje en cationes  $Sr^{2+}$  y pensamos que la respuesta magnética es debida principalmente a la subred de cationes cobalto.
- Zona de  $H(\text{Oe}) > 25\text{ kOe}$ ; En esta zona la magnetización desciende al aumentar el dopaje con cationes  $Sr^{2+}$  y creemos que la respuesta magnética es debida principalmente al paramagnetismo de los cationes  $Gd^{3+}$ .

#### b) Propiedades de transporte

Al igual que los compuestos de lantano y neodimio, todos los compuestos de la serie  $Gd_{1-x}Sr_{1+x}CoO_4$  tienen un comportamiento semiconductor disminuyendo su resistencia eléctrica al aumentar el grado de dopaje  $x$ , véase figura IV.1.1-71.

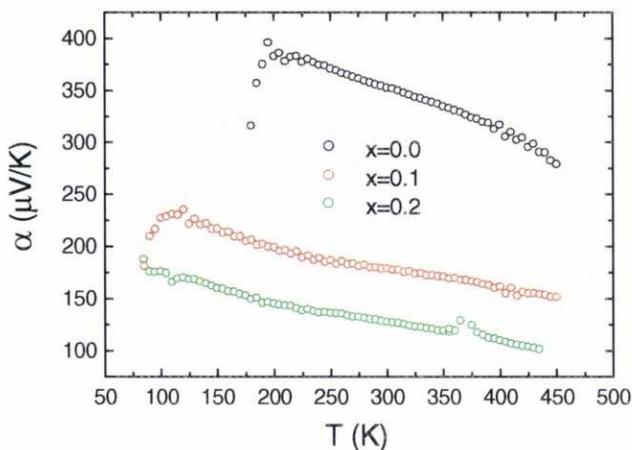
El mecanismo de conducción en estos compuestos no está claro: los datos de resistencia frente a la temperatura se ajustan al mecanismo de conducción de salto al azar, pero los datos de coeficiente Seebeck no se pueden ajustar a este mecanismo de conducción.



**Figura IV.1.1-71** Variación de la resistividad de los compuestos  $Gd_{1-x}Sr_{1+x}CoO_4$  en función de la temperatura.

La variación del coeficiente Seebeck frente a la temperatura de los compuestos  $Gd_{1-x}Sr_{1+x}CoO_4$  se muestra en la figura IV.1.1-72 y de estos resultados cabe resaltar los siguientes aspectos relevantes:

- Al aumentar el grado de dopaje de los materiales se produce una disminución en el valor del coeficiente Seebeck, si bien para un  $x$  dado los valores son mucho más elevados que en el caso de los compuestos de La y Nd.
- El coeficiente Seebeck se mantiene positivo en todo el rango de composiciones y temperaturas estudiado
- Su dependencia con la temperatura es distinta que en el caso de los compuestos de La o Nd y no se puede ajustar ni a VRH ni a polarones.



**Figura IV.1.1-72** Variación del coeficiente Seebeck de los compuestos  $Gd_{1-x}Sr_{1+x}CoO_4$  en función de la temperatura.

### c) Magnetorresistencia

Los compuestos con  $x=0$  y  $x=0.1$ , que tienen una alta resistencia, no presentan MR en el intervalo de temperaturas en que se ha podido medir la resistencia.

Sin embargo, el compuesto  $Gd_{0.8}Sr_{1.2}CoO_4$  presenta  $MR_{(x=0.2)} \approx -12\%$  a  $T=30K$  y bajo un campo magnético de 50 kOe, véase figura IV.1.1-73. Este es el valor más elevado medido a esta temperatura: ni el compuesto  $La_{0.8}Sr_{1.2}CoO_4$  que tiene el record de  $MR \approx -24\%$  a  $T=15K$  la supera a estas temperaturas  $MR(La_{0.8}Sr_{1.2}CoO_4) \approx -13\%$  a  $T=25K$ .

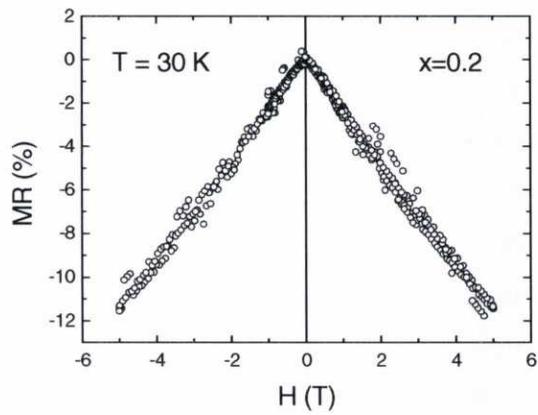


Figura IV.1.1-73 MR (H) de la muestra  $\text{Gd}_{0.8}\text{Sr}_{1.2}\text{CoO}_4$  a la temperatura de  $T=30\text{ K}$

#### IV.1.1.6.4.-Influencia de la tierra rara sobre las propiedades magnéticas, de transporte y magnetorresistencia.

En los apartados anteriores hemos mostrado separadamente los resultados correspondientes a las distintas series  $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$ . Si ahora los comparamos entre sí, en función de la tierra rara, observamos los siguientes aspectos más destacados:

##### a. Magnetismo

Al ir pasando de las series de lantano a las de neodimio y a las de gadolinio, respectivamente, se observa una disminución del valor del momento magnético del cobalto, lo que indica que este ión va tendiendo hacia configuración de espín cada vez más baja.

Así, si comparamos los compuestos con  $x=0$  encontramos:

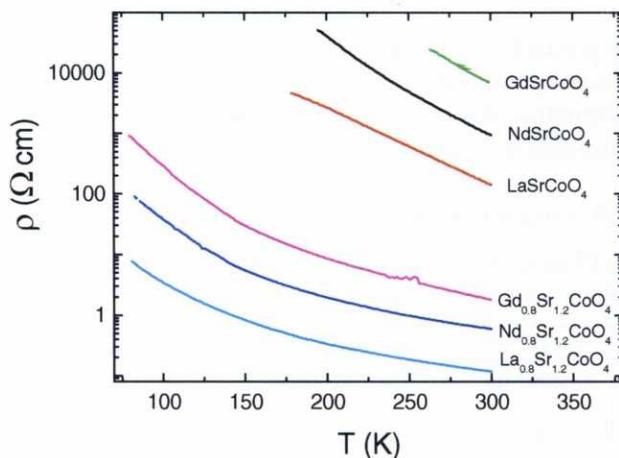
**Tabla IV.1.1-17** Momento magnético y posibles configuraciones de espín de los cationes  $\text{Co}^{+3}$  en los compuestos  $\text{LnSrCoO}_4$ .

$\text{LaSrCoO}_4$	$\text{NdSrCoO}_4$	$\text{GdSrCoO}_4$
2.80 $\mu_B$	2.48 $\mu_B$	2.31 $\mu_B$
100 % $\text{Co}^{+3}$ (I.S.)	80 % $\text{Co}^{+3}$ (I.S.) 20 % $\text{Co}^{+3}$ (L.S.)	68 % $\text{Co}^{+3}$ (I.S.) 32 % $\text{Co}^{+3}$ (L.S.)

Por otro lado, los resultados magnéticos obtenidos muestran que el ordenamiento magnético que se establece en estos materiales afecta únicamente a la subred del metal de transición, y que los iones  $\text{Ln}^{+3}$  no participan en el mismo. Sin embargo, la naturaleza de la tierra rara afecta marcadamente a las interacciones magnéticas entre los cationes cobalto. Así, al disminuir el tamaño de la tierra rara tiene lugar un debilitamiento de dichas interacciones (disminución de la temperatura de Curie y constante de Weiss) y el establecimiento de orden magnético se produce a mayores grados de dopaje.

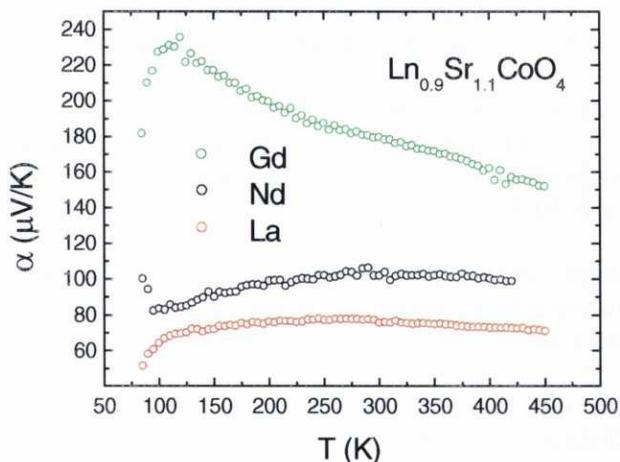
### b. Propiedades de transporte

La variación de la resistividad frente a la temperatura y la dependencia de ésta con el dopaje es similar en todos los compuestos de las series  $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$  : todos los materiales son semiconductores y al aumentar el dopaje disminuye su resistencia eléctrica. Sin embargo, como se puede observar en la figura IV.1.1-74, el valor de la resistividad varía en función de la tierra rara: para compuestos con igual grado de dopaje, la resistividad aumenta al disminuir el tamaño de la tierra rara.



**Figura IV.1.1-74** Para un mismo grado de dopaje en cationes  $\text{Sr}^{+2}$  evolución de la resistividad en función de la tierra rara.

Por su parte, en lo referente al coeficiente Seebeck, observamos que en compuestos con igual grado de dopaje en cationes  $\text{Sr}^{+2}$  pero diferente tierra rara, el valor del coeficiente Seebeck aumenta al disminuir el tamaño de la tierra rara, véase figura IV.1.1-75, lo que está indicando un menor número de portadores de carga y/o un menor grado de deslocalización de éstos.



**Figura IV.1.1-75** Variación del coeficiente Seebeck en función de la tierra rara.

### c) Magnetorresistencia

Estos compuestos  $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$  presentan magnetorresistencia negativa a bajas temperaturas  $T < 40 \text{ K}$ , y mirando en conjunto todos los datos se observa que ésta es mayor relativamente en los compuestos de  $\text{Gd}^{+3} > \text{Nd}^{+3} > \text{La}^{+3}$ .

Todos estos resultados nos están indicando que el ión lantánido está influyendo sobre las características de los niveles de energía más externos parcialmente ocupados en estos compuestos, en los que participa fundamentalmente el cobalto aunque también hay una importante contribución del oxígeno. En efecto, dichos iones  $\text{Ln}^{+3}$  van a competir con el cobalto, por enlazarse al oxígeno y lo harán tanto más eficazmente cuanto más ácidos sean, es decir, cuanto mayor sea su relación carga/radio ( $\phi = q/r$ ), que crece en el sentido  $\phi(\text{La}^{+3}) < \phi(\text{Nd}^{+3}) < \phi(\text{Gd}^{+3})$  y ello va a tener repercusiones importantes sobre las propiedades electrónicas de estos compuestos ya que:

- Cuanto más intensa sea la interacción Ln-O, más se estrecharán las bandas Co-O favoreciéndose un régimen localizado<sup>32</sup>.
- Cuanto más intensa sea la interacción Ln-O más se debilitarán las interacciones Co-O y se favorecerá un estado de espín más bajo en el cobalto, como explicaremos más en detalle un poco más adelante.

Y dentro del modelo de sistemas electrónicos inhomogéneos esto afectará a su vez a las propiedades de las regiones ricas en huecos y pobres en huecos, así como a las interacciones magnéticas y eléctricas entre ellas.

Desde este contexto general vamos a ir analizando ahora más en detalle los distintos aspectos:

Hemos dicho que al variar la tierra rara el cobalto tiende hacia una configuración de espín más baja. A la vista del desdoblamiento de los niveles de energía "d" del cobalto en el entorno octaédrico distorsionado en el que se encuentra en esta estructura, este hecho se puede entender como debido a un aumento en la energía de desdoblamiento del campo ligando  $\Delta_c$  en el sentido  $\Delta_c(\text{La}^{+3}) < \Delta_c(\text{Nd}^{+3}) < \Delta_c(\text{Gd}^{+3})$ , causado fundamentalmente por la estabilización de los orbitales que en un campo octaédrico regular serían  $t_{2g}^*$ , véase figura IV.1.1-38.

La estabilización de dichos niveles se debería al debilitamiento del enlace  $\pi$  entre el cobalto y el oxígeno causado por el fortalecimiento del enlace "competidor"  $\sigma_{(\text{Ln-O})}$  al aumentar la acidez del ión  $\text{Ln}^{+3}$ .

A ese efecto habría que añadir también el aumento simultáneo de la diferencia de energía entre los orbitales "d" de menor energía los  $d_{yz}$   $d_{xz}$  y el orbital "d" de mayor energía el  $d_{x^2-y^2}$  debido a una mayor distorsión del entorno octaédrico al disminuir el tamaño de la tierra rara, que también favorecería la evolución hacia estados de espín más bajos al pasar de las series de lantano, a las de neodimio, y a las de gadolinio, respectivamente.

Esto hará que, por un lado, el estado de espín de la matriz irá descendiendo al disminuir el tamaño de la tierra rara, y será más difícil su

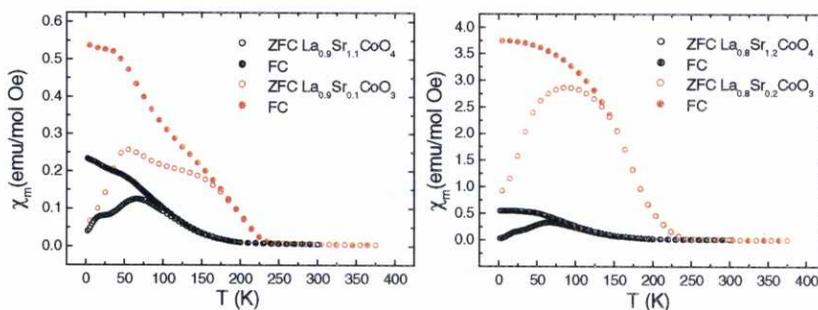
transición térmica a otros estados de espín más elevados; Y por otro, que la estabilización de estados de espín altos o intermedios en las regiones ricas en huecos también estará cada vez más impedida.

Como consecuencia la matriz se irá haciendo cada vez más diamagnética y aislante y actuará como barrera a las conexiones magnéticas y eléctricas entre las regiones ricas en huecos. Esto, junto al hecho de que en las regiones ricas en huecos la conductividad por movimiento de huecos será cada vez peor y las interacciones ferromagnéticas cada vez más débiles explican por qué al ir pasando de las series de lantano a las de neodimio y las de gadolinio, progresivamente, los valores de susceptibilidad se van haciendo menores y la conductividad disminuye.

Pero aparte de todo esto, en el caso de las tierras raras con momento magnético, éste puede jugar también su papel y añadir nuevos aspectos a las propiedades de magnetotransporte de estos materiales.

Así, en el caso de los sistemas con  $\text{Nd}^{+3}$  ( $L=3$  y  $S=3/2$ ) y  $\text{Gd}^{+3}$  ( $L=0$  y  $S=7/2$ ) observamos que aunque no se produce ordenamiento magnético en la subred de la tierra rara estos iones sí favorecen la magnetorresistencia observada a bajas temperatura, especialmente el gadolinio. Así, al aplicar un campo magnético, la tierra rara que posea momento magnético y éste sea fácilmente orientable polarizará a los iones cobalto de los clusters superparamagnéticos provocando un aumento en el tamaño de las regiones ricas en huecos y de la probabilidad de salto haciendo disminuir la resistividad de la muestra. Por ello, los efectos magnetorresistivos aumentan según la secuencia  $\text{Gd}^{+3} > \text{Nd}^{+3} > \text{La}^{+3}$ .

---

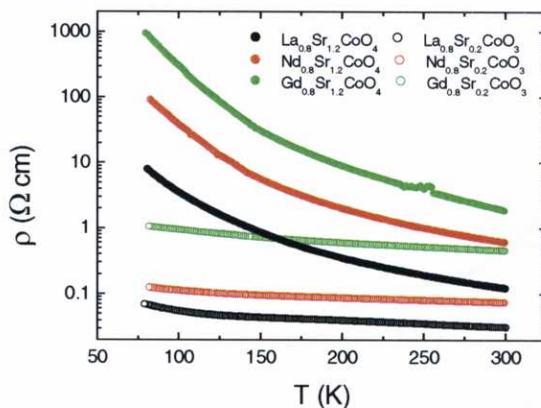


**Figura IV.1.1-76** Curvas de  $\chi_m(T)$  de los compuestos con  $x=0.1$  y  $x=0.2$  (RP con  $n=1$  y perovskita) obtenidas en conducciones de ZFC y FC. (Datos de las perovskitas tomados de la referencia<sup>2</sup>).

#### b. Propiedades de transporte

Comparando las propiedades de transporte de materiales con igual grado de dopaje y diferente dimensionalidad observamos que los compuestos de menor dimensionalidad presentan una mayor resistencia eléctrica, véase figura IV.1.1-77.

Y nuevamente, mientras que en los compuestos de lantano tridimensionales para  $x>0.3$  las muestras se llegan a hacer metálicas aquí en ningún caso se consigue.

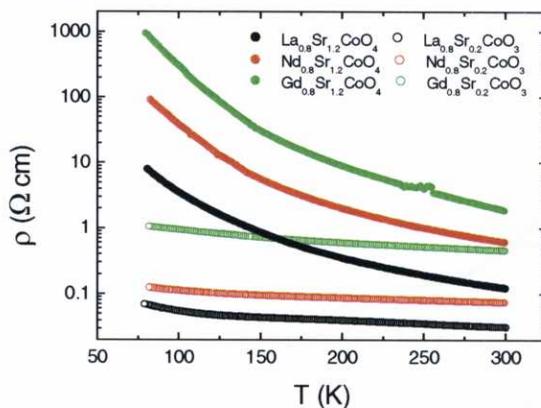


**Figura IV.1.1-77** Variación de la resistividad en diferentes compuestos con estructura  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  y las correspondientes perovskitas. (Datos de los perovskitas tomados de las referencias<sup>2,29</sup>).

Todos estos resultados están en la línea de los encontrados al estudiar la influencia de la dimensionalidad realizados en otros compuestos de la familia RP  $n=1$  y  $n=\infty$ , como se resumió en la sección I.2 y obedecen a las razones allí explicadas.

Además y desde el punto de vista de la segregación electrónica que se propone para estos materiales también hay diferencias: Así, al dopar con cationes divalentes en los compuestos tridimensionales se forman clusters tridimensionales ferromagnéticos y metálicos, los cuales aumentan de tamaño con el grado de dopaje y en algunas series llegan a alcanzar la percolación magnética y eléctrica. Además, ambas percolaciones no tienen lugar a un mismo grado de dopaje produciéndose la percolación magnética antes que la eléctrica.

No obstante, en los compuestos bidimensionales debido a la propia estructura cristalina los clusters que se formarían serían bidimensionales y no llegan a alcanzar la percolación para ninguno de los grados de dopaje estudiados.



**Figura IV.1.1-77** Variación de la resistividad en diferentes compuestos con estructura  $K_2NiF_4$  y las correspondientes perovskitas. (Datos de los perovskitas tomados de las referencias<sup>2,29</sup>).

Todos estos resultados están en la línea de los encontrados al estudiar la influencia de la dimensionalidad realizados en otros compuestos de la familia RP  $n=1$  y  $n=\infty$ , como se resumió en la sección I.2 y obedecen a las razones allí explicadas.

Además y desde el punto de vista de la segregación electrónica que se propone para estos materiales también hay diferencias: Así, al dopar con cationes divalentes en los compuestos tridimensionales se forman clusters tridimensionales ferromagnéticos y metálicos, los cuales aumentan de tamaño con el grado de dopaje y en algunas series llegan a alcanzar la percolación magnética y eléctrica. Además, ambas percolaciones no tienen lugar a un mismo grado de dopaje produciéndose la percolación magnética antes que la eléctrica.

No obstante, en los compuestos bidimensionales debido a la propia estructura cristalina los clusters que se formarían serían bidimensionales y no llegan a alcanzar la percolación para ninguno de los grados de dopaje estudiados.

### c. Magnetorresistencia

Para comparar los efectos de la dimensionalidad en la magnetorresistencia nos centraremos en los compuestos de La-Sr-Co-O dado que en los compuestos perovskita la MR se ha estudiado fundamentalmente en estos compuestos. Así no disponemos de datos de MR en las perovskitas de neodimio y los efectos de la dimensionalidad en compuestos de Gd-Sr-Co-O los comentaremos en una sección posterior.

La magnetorresistencia de las perovskitas  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  se puede clasificar en dos grupos:

- Para  $x < 0.2$ , los compuestos son semiconductores y presentan un comportamiento superparamagnético o vidrio de espín. Estos compuestos presentan valores relativamente altos de MR a bajas temperaturas siendo máxima en el compuesto  $x=0.07$   $\text{MR}=-40\%$  a  $T=40$  K y  $H=60$  kOe<sup>33</sup>.
- Para  $x \geq 0.2$ , cuando los compuestos son metálicos y ferromagnéticos, presentan MR en la temperatura de Curie siendo ésta máxima en el compuesto  $x=0.2$   $\text{MR}_{\text{max}}=-12.5\%$  a  $T=190$  K y  $H=80$  kOe<sup>34</sup>.

Si comparamos estos resultados con los obtenidos en los compuestos  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$  observamos que para el primer grupo  $x < 0.2$ , los compuestos perovskita presentan valores de MR más elevados que en los compuesto RP. No obstante, también hay que indicar que los estudios en los compuestos RP está muy limitado por la alta resistencia de estos materiales sobre todo a bajas temperaturas donde era de esperar que se manifestase el efecto magnetorresistivo más intenso.

Por su parte en lo referente a los compuestos del grupo  $x \geq 0.2$  observamos que los valores de MR son más elevados en los compuestos RP que en los compuestos perovskita, si bien la temperatura a la que la MR es máxima disminuye.

---

#### IV.1.1.7.-Conclusiones

A continuación se resumen las principales aportaciones y conclusiones del estudio realizado en los compuestos  $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$  ( $\text{Ln}=\text{La}$ ,  $\text{Nd}$  y  $\text{Gd}$ ):

- Se han preparado compuestos de la serie  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$  ( $0 \leq x \leq 0.4$ ),  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ ) y  $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$  ( $0 \leq x \leq 0.2$ ) como materiales policristalinos monofásicos utilizando la técnica de descomposición de nitratos con agente fundente ( $\text{KNO}_3$ ). Algunos de estos compuestos se han sintetizado por primera vez en este trabajo.
  - Se ha encontrado que al disminuir el tamaño de la tierra rara se hace cada vez más difícil la sustitución parcial de esta por estroncio, por lo que los grados de dopaje máximo disminuyen  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4 > \text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4 > \text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$ .
  - Mediante refinamiento Rietveld de los difractogramas de rayos X se ha determinado que estos compuestos presentan una estructura tetragonal con grupo espacial  $I4/mmm$ . Asimismo, mediante esta técnica se ha determinado que el catión cobalto se encuentra en un entorno octaédrico con distorsión tetragonal. Esta distorsión varía con el radio de tierra rara, aumentando al disminuir el radio del ión lantánido.
  - Los resultados de difracción de electrones confirman los resultados obtenidos por difracción de rayos X. No obstante, las imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de transmisión muestran, como en determinados microcristales, aparecen pequeños y aislados intercrecimientos perovskita embebidos en la fase laminar mayoritaria.
  - En los compuestos de lantano, al aumentar el dopaje en cationes  $\text{Sr}^{2+}$ , los compuestos evolucionan hacia un comportamiento ferromagnético anómalo, denominado "cluster-glass". En estos materiales se ha determinado que la respuesta magnética es debida
-

a dos contribuciones: una señal débil a  $T \approx 220\text{K}$  debida a la presencia de fase perovskita que esta intercrecida en la fase laminar, y la contribución principal a  $T \approx 150\text{K}$  proveniente de la fase mayoritaria con estructura  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ . Los compuestos de la serie de neodimio y gadolinio también evolucionan hacia un comportamiento tipo "cluster-glass" con el grado de dopaje. Si bien a medida que la tierra rara se hace más pequeña y ácida las interacciones ferromagnéticas se debilitan y el orden FM de la subred cobalto de la fase laminar tiene lugar a mayores grados de dopaje y la temperatura de Curie decrece.

- A partir del valor del momento magnético se ha determinado la configuración de espín de los cationes cobalto. En los compuestos de lantano, la configuración de espín de los cationes  $\text{Co}^{+3}$  parece ser de espín intermedio ( $t_{2g}^5 e_g^1$ ), la distorsión tetragonal del entorno de los cationes  $\text{Co}^{+3}$  favorece esta configuración. A medida que la tierra rara se hace más pequeña disminuye el valor del momento magnético, es decir el cobalto tiende hacia estados de espín más bajos.
  - Todos los materiales estudiados presentan un comportamiento semiconductor, aunque el valor la resistividad disminuye al aumentar la grado de dopaje ( $x$ ). Además, para un  $x$  dado la resistividad aumenta al disminuir el radio de la tierra rara. El mecanismo de conducción de estos materiales varía en función de la temperatura: en general para temperaturas próximas a ambiente el mecanismo de conducción es por polarones pequeños no adiabáticos, mientras que a bajas temperaturas la conducción se realiza por un mecanismo de salto al azar. En los compuestos de lantano se observa un cambio en la dimensionalidad de la conducción: para  $x \leq 0.2$  la conducción se produce por un salto al azar bidimensional, mientras que para  $x > 0.2$  la conducción se produce por un salto al azar tridimensional. El coeficiente Seebeck de estos materiales indica que los portadores de carga en estos materiales aumentan con  $x$  y son huecos.
-

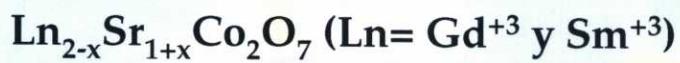
- Si se comparan los compuestos 2D con los compuestos analogos 3D, se observa que los compuestos 2D presentan interacciones magnéticas más débiles (menores valores de  $\chi$  y  $T_c$ ) y que la resistividad eléctrica es mayor en estos materiales.
  - Estos compuestos  $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$  presentan magnetorresistencia negativa a bajas temperaturas  $T < 40$  K. Los mayores efectos magnetorresistivos se ha observado en el compuesto de lantano a  $T = 15$  K  $\text{MR}_{\text{máx}}(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{1.2}\text{CoO}_4) = -24$  % y  $H_{\text{máx}} = 50$  kOe y en el compuesto de gadolinio a  $T = 30$  K  $\text{MR}_{\text{máx}}(\text{Gd}_{0.8}\text{Sr}_{1.2}\text{CoO}_4) \approx -12$  % y  $H_{\text{máx}} = 50$  kOe.
  - Las propiedades de magneto-transporte de estos materiales hace suponer que estos materiales presentan una segregación de fase a nivel electrónico en los planos  $[\text{Co-O}_2]$ . Al igual que en los compuestos con estructura perovskita, al sustituir  $\text{Ln}^{+3}$  por  $\text{Sr}^{+2}$  y oxidar parte de los iones cobalto en estado de oxidación  $\text{Co}^{+3}$  a estado de oxidación  $\text{Co}^{+4}$ , se produce una segregación de fases en el material a nivel electrónico: se forman regiones ricas en huecos (ferromagnéticas y alta conductividad eléctrica) dentro de una matriz pobre en huecos similar al compuesto sin dopar  $\text{LnSrCoO}_4$  (con interacciones AFM y baja conductividad eléctrica). En los compuestos de neodimio y gadolinio, el momento magnético de estos cationes también influye en las propiedades de magnetorresistencia de estos materiales.
-

**IV.1.1.8.-Bibliografía**

- <sup>1</sup> M.A. Hayward y M.J. Rosseinsky, *Chemistry of Materials* **12** 2182 (2000)
  - <sup>2</sup> M<sup>a</sup> Paz Breijo Lopez. Tesis Doctoral: "Una contribución al estudio estructural, magnético y eléctrico de las perovskitas de cobalto  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $\text{M}^{+2}=\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Sr}^{+2}$  y  $\text{Ba}^{+2}$ ;  $0 \leq x \leq 0.50$ )" Santiago de Compostela (2001)
  - <sup>3</sup> R.D. Shannon y C.T. Prewitt, *Acta Crystallographica Section B* **25** 925 (1969)
  - <sup>4</sup> G. Demazeau, Ph Courbin, G. Le Flem, M. Pouchard, P. Hagemuller, J. L. Soubeyroux, I. G. Main y G. A. Robins, *Nouveau Journal de Chimie* **3** 171 (1979)
  - <sup>5</sup> Y. Moritomo, K. Higashi, K. Matsuda y A. Nakamura, *Physical Review B* **55** 14725 (1997)
  - <sup>6</sup> G. Demazeau, P. Courbin, I.G. Main y G. Le Flem, *Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences* **283** 61 (1976)
  - <sup>7</sup> G. Van Tendeloo, *Journal of Materials Chemistry* **8** 797 (1998)
  - <sup>8</sup> C. Autret, R. Retoux, M. Hervieu y B. Raveau, *Chemistry of Materials* **13** 4745 (2001)
  - <sup>9</sup> M. Daturi, G. Busca, E. Magnone y M. Ferretti, *Journal of Solid State Chemistry* **119** 36 (1995)
  - <sup>10</sup> S. Yamaguchi, Y. Okimoto y Y. Tokura, *Physical Review B* **55** 8666 (1997)
  - <sup>11</sup> S. Castro, M. Sánchez Andujar, C. Rey Cabezudo, M.A. Señarís Rodríguez y J. Julien, *Journal of Alloys and Compounds* **323-324** 710 (2001)
  - <sup>12</sup> F. Gervais, P. Echegut, J.M. Bassat y P. Odier, *Physical Review B* **37** 9364 (1988)
  - <sup>13</sup> M. K. Crawford, G. Burns, G.V. Chandrashekar, F.H. Dacol, W.E. Farneth, E.M. McCarron III and R.J. Smalley, *Physical Review B* **41** 8933 (1990)
  - <sup>14</sup> M. A. Señarís-Rodríguez y J. B. Goodenough, *Journal Solid State Chemistry* **118** 323 (1995)
  - <sup>15</sup> M. A. Señarís-Rodríguez y J. B. Goodenough, *Journal of Solid State Chemistry* **116** 224 (1995)
  - <sup>15</sup> C.N.R. Rao, P. Ganguly, K. K. Singh y R.A. Mohan Ram, *Journal of Solid State Chemistry* **72** 14 (1988)
  - <sup>16</sup> R.A. Mohan Ram, K. K. Singh, W. H. Madhusudan, P. Ganguly y C.N.R. Rao, *Materials Research Bulletin* **18** 703 (1983)
  - <sup>17</sup> G.Baio, G.Barucca, R.Caciuffo, D. Rinaldi, J. Mira, J.Rivas, M.A. Señarís Rodríguez y D. Fiorani, *Journal of Physics: Condensed Matter* **12** 1 (2000)
-

- 18 R.Caciuffo, D. Rinaldi, G. Barucca, J. Mira, J. Rivas, M.A. Señaris Rodríguez, P.G. Radaelli, D. Fiorani y J.B. Goodenough, *Physical Review B* **59** 1068 (1999)
  - 19 S.K. Banerjee, *Physics Letters* **12** 16 (1964)
  - 20 N. Mott en "Conduction in non-crystalline materials" Clarendon Press, Oxford (1993)
  - 21 D. Shahar y Z. Ovadyahu, *Physical Review Letters* **64** 2293 (1990)
  - 22 B.Ellman, H. M. Jaeger, D.P. Katz, T.F. Rosenbaum, A.S. Cooper y G.P. Espinosa, *Physical Review B* **39** 9012 (1989)
  - 23 P.Mandal, A. Poddar, B. Ghosh y P. Choudhury, *Physical Review B* **43** 13102 (1991)
  - 24 I. Shlimak, M. Kaveh, M. Yosefin, M.Lea y P. Fozooni, *Physical Review Letters* **68** 3076 (1992)
  - 25 P. Poddar, P. Mandal, A.N. Das, B. Ghosh y P. Choudhury, *Physical Review B* **44** 2757 (1991)
  - 26 B. Fisher, J. Genosar, L. Patlagan, G.M. Reisner, C.K. Subramaniam y A.B. Kaiser, *Physical Review B* **50** 4118 (1994)
  - 27 T. Kawahara, S. Tamura, H. Inai, Y. Okamoto y J. Moritomo, *Journal of Materials Research* **14** 1200 (1999)
  - 28 Y. Moritomo, Y. Tomioka, A. Asamitsu y Y. Tokura, *Physical Review B* **51** 3297 (1995)
  - 29 Carlos José Rey Cabezudo. Tesina de Licenciatura: "Síntesis, caracterización y estudio de las propiedades magnéticas y electricas de las perovskitas de cobalto  $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  (Ln=Pr, Nd, Gd;  $0 \leq x \leq 0.5$ )" Universidade de A Coruña (1998)
  - 30 A. H. Morrish "The Physical Principles of Magnetism". Ed. John Wiley & Sons, INC. New York, 1965
  - 31 W.H. Madhusudan, K. Jagannathan, P. Ganguly, C.N.R. Rao, *Journal of the Chemical Society: Dalton Transactions* 1397 (1980)
  - 32 J.B. Goodenough, *Progress in Solid State Chemistry* **5** 145 (1971)
  - 33 R. Mahendiran y A.K. Raychaudhuri, *Physical Review B* **54** 16044 (1996)
  - 34 S. Yamaguchi, H. Taniguchi, H. Takagi, T. Akima y Y. Tokura, *Journal of the Physical Society of Japan* **64** 1885 (1995)
-

## **Compuestos con n=2:**



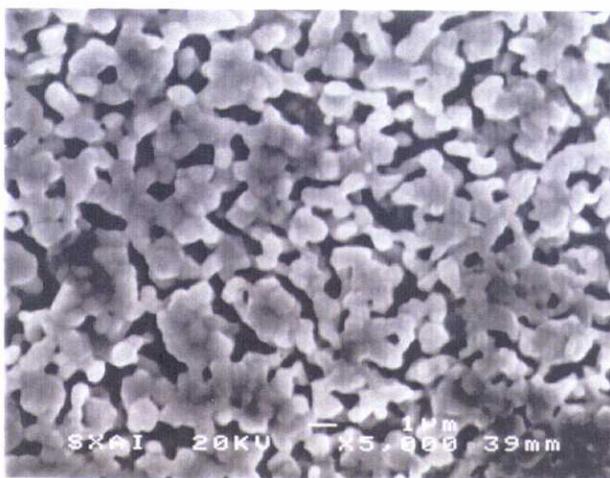
#### IV.1.2.-COMPUESTOS CON n=2: $\text{Ln}_{2-x}\text{Sr}_{1+x}\text{Co}_2\text{O}_7$ ( $\text{Ln} = \text{Gd}^{+3}$ y $\text{Sm}^{+3}$ )

##### IV.1.2.1.-Síntesis y morfología de las muestras

Mediante un método de sol-gel (técnica de Pechini) se han conseguido preparar como materiales monofásicos las siguientes series de materiales policristalinos:

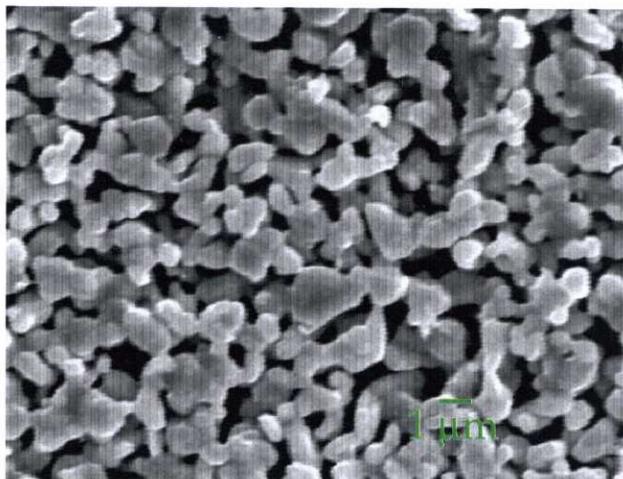
- $\text{Gd}_{2-x}\text{Sr}_{1+x}\text{Co}_2\text{O}_7$  ( $x=0.0$  y  $0.2$ )
- $\text{Sm}_{2-x}\text{Sr}_{1+x}\text{Co}_2\text{O}_7$  ( $x=0.0$  y  $0.2$ ).

Las micrografías SEM revelan que los materiales  $\text{Gd}_{2-x}\text{Sr}_{1+x}\text{Co}_2\text{O}_7$  están constituidos por partículas homogéneas de un tamaño  $d \approx 0.8 \mu\text{m}$  que están empezando a sinterizar, como se observa en la figura IV.1.2-1.



**Figura IV.1.2-1** Micrografía SEM representativa de los compuestos  $\text{Gd}_{2-x}\text{Sr}_{1+x}\text{Co}_2\text{O}_7$

Por su parte, las muestras de  $\text{Sm}_{2-x}\text{Sr}_{1+x}\text{Co}_2\text{O}_7$  (véase figura IV.1.2-2) presentan un tamaño de partícula  $d \approx 1 \mu\text{m}$  ligeramente superior al que presentan los compuestos de gadolinio.



**Figura IV.1.2-2** Micrografía SEM representativa de los compuestos  $\text{Sm}_{2-x}\text{Sr}_{1+x}\text{Co}_2\text{O}_7$

#### IV.1.2.2.- Caracterización estructural: Refinamiento Rietveld de los datos de difracción de rayos X en polvo

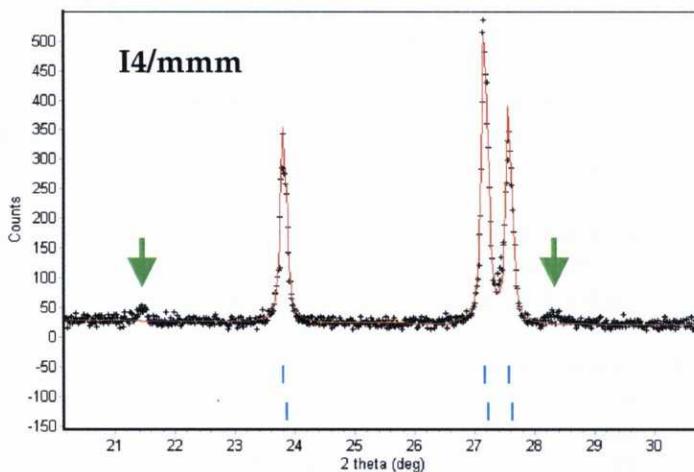
Antes de nada hay que señalar que, en general, el refinamiento Rietveld de datos de difracción de RX convencionales de los compuestos con  $n=2$   $\text{Ln}_{3-x}\text{Sr}_x\text{B}_2\text{O}_7$  (B= elemento de transición) es muy complejo debido a que:

1. La presencia de intercrecimientos de otros miembros de la serie de RP producen cambios en las intensidades y aumentan el ancho de determinados picos de difracción<sup>1</sup>.
2. Existe la posibilidad de que distintas distribuciones de cationes  $\text{Sr}^{+2}$  y  $\text{Ln}^{+3}$  den lugar a distintas fases con parámetros estructurales muy próximos<sup>2</sup> que también anchean los picos. No obstante, los detalles de esta diferente distribución cationica no se pueden determinar mediante difracción de rayos de X "convencional" sino que es necesario recurrir a difracción de neutrones o difracción de rayos de X de sincrotrón.

Además, en este caso particular, los picos de difracción van a aparecer ancheados debido a que estos materiales presentan un tamaño de partícula muy pequeño, lo que complicará todavía más su análisis.

En cualquier caso, intentamos refinar los datos de RX correspondientes a los compuestos  $\text{Gd}_2\text{SrCo}_2\text{O}_7$  y  $\text{Gd}_{1.8}\text{Sr}_{1.2}\text{Co}_2\text{O}_7$  utilizando como primer modelo estructural una estructura tetragonal tipo  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ , grupo espacial  $I4/mmm$  ( $n^\circ=139$ ) y  $Z=2$ , con la que Siwen et al<sup>3</sup> habían descrito los compuestos  $\text{Gd}_2\text{SrCo}_2\text{O}_7$  y  $\text{Sm}_2\text{SrCo}_2\text{O}_7$ .

No obstante, nos encontramos con que este modelo no era capaz predecir ciertos picos de difracción muy débiles, indicados en la figura IV.1.2-3 con una flecha.



**Figura IV.1.2-3** Difractograma de RX de la muestra  $Gd_2SrCo_2O_7$  donde se puede observar la presencia de difracciones débiles que no predice el modelo tetragonal  $I4/mmm$ .

Estas reflexiones pueden ser debidas a una impureza o pueden ser propias del compuesto, si éste presenta una simetría menor. Para analizar este último caso, probamos otros modelos estructurales, como el descrito para los compuestos  $Rb_2LaNb_2O_7$ ,  $LaCa_2Mn_2O_7$ <sup>4</sup> y  $Sr_3Sn_2O_7$ <sup>5</sup>, que fue de hecho el que proporcionó un mejor ajuste de nuestros datos.

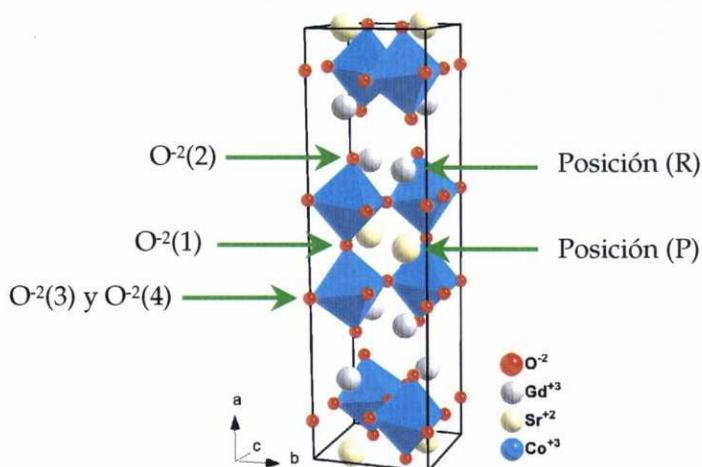
Dicho modelo estructural de partida se basa en una estructura ortorrómbica  $\approx 19.5 \text{ \AA} \times \approx 5.4 \text{ \AA} (\sqrt{2}a_p) \times \approx 5.4 \text{ \AA} (\sqrt{2}a_p)$ , grupo espacial  $Cmcm$  ( $n^\circ=63$ ) y  $Z=4$  y las coordenadas atómicas que se muestran en la tabla IV.1.2-1:

**Tabla IV.1.2-1** Posiciones atómicas del modelo ortorrómbico Cmc<sub>m</sub>.

Ión	x	y	z	Ocupación
$\text{Ln}^{+3}/\text{Sr}^{+2}$ (R)	x	y	0.75	2
$\text{Ln}^{+3}/\text{Sr}^{+2}$ (P)	0.5	y	0.75	1
$\text{Co}^{+3}/\text{Co}^{+4}$	x	y	0.75	2
$\text{O}^{2-}$ (1)	0.5	y	0.75	1
$\text{O}^{2-}$ (2)	x	y	0.75	2
$\text{O}^{2-}$ (3)	x	0	0	2
$\text{O}^{2-}$ (4)	x	0.5	0	2

Hay que resaltar que tal como está definida la celda unidad, el eje largo de la estructura es el  $a$  y no el eje  $c$  como suele ser habitual y hemos venido considerando hasta ahora.

En esta estructura los cationes  $\text{Ln}^{+3}$  y  $\text{Sr}^{+2}$  pueden ocupar dos posiciones diferentes: dentro de los bloques perovskita (posiciones P) o dentro de los bloques NaCl (posiciones R), que se muestran gráficamente, en la figura IV.1.2-4.

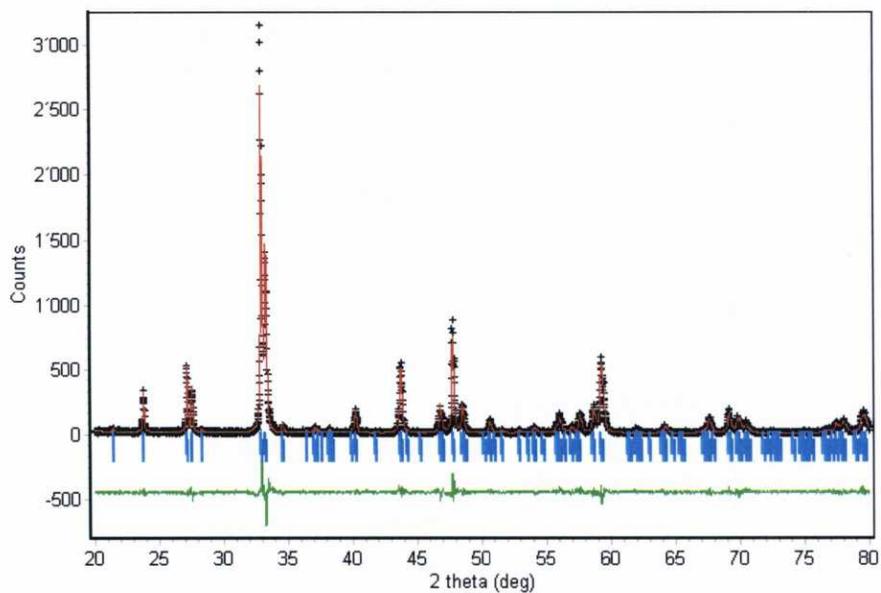


**Figura IV.1.2-4** Celda unidad del compuesto  $Gd_2SrCo_2O_7$  construida a partir de los resultados del refinamiento Rietveld de los datos de RX y extrapolable a los demás compuestos  $Ln_{2-x}Sr_{1+x}Co_2O_7$ .

Partiendo del modelo estructural indicado anteriormente, y tras los correspondientes refinamientos (véase figuras IV.1.2-5 y IV.1.2-6), hemos obtenido los resultados para los parámetros de celda, las posiciones atómicas de la unidad asimétrica y los valores de  $R_{wp}$ ,  $R_{exp}$  y G.O.F. que se recogen en las tablas IV.1.2-2 y IV.1.2-3:

**Tabla IV.1.2-2** Parámetros de celda, posiciones atómicas e índices de desacuerdo obtenidos tras el ajuste Rietveld de los difractogramas de RX de los compuestos Gd<sub>2-x</sub>Sr<sub>1+x</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

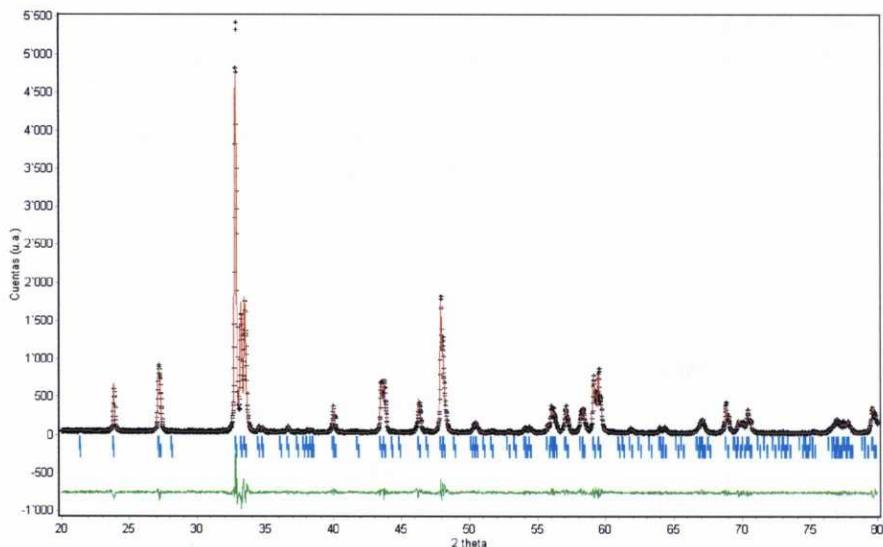
	Gd <sub>2</sub> SrCo <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Gd <sub>1.8</sub> Sr <sub>1.2</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
<i>a</i> (Å)	19.3988(7)	19.4970(2)
<i>b</i> (Å)	5.3873(2)	5.3792(8)
<i>c</i> (Å)	5.3776(2)	5.3696(9)
Gd(R) (x,y,0.75)		
x	0.6804(1)	0.6804(2)
y	0.2688(4)	0.2662(9)
Sr(P) (0.5,y,0.75)		
y	0.2532(9)	0.2491(9)
Co (x,y,0.75)		
x	0.5986(1)	0.5970(3)
y	0.7550(3)	0.7530(3)
O(1) (0.5,y,0.75)		
y	0.7689(7)	0.7674(9)
O(2) (x,y,0.75)		
x	0.7022(6)	0.7013(9)
y	0.6965(3)	0.738(7)
O(3) (x,0.0,0.0)		
x	0.3862(6)	0.3888(9)
O(4) (x,0.5,0.0)		
x	0.5937(6)	0.5954(8)
R <sub>exp</sub>	12.88	15.50
R <sub>wp</sub>	17.02	18.41
G.O.F.	1.74	1.41



**Figura IV.1.2-5** Ajuste Rietveld del difractograma de rayos X de la muestra  $Gd_2SrCo_2O_7$ .

**Tabla IV.1.2-3** Parámetros de celda, posiciones atómicas e índices de desacuerdo obtenidos tras el ajuste Rietveld de los difractogramas de RX de los compuestos Sm<sub>2-x</sub>Sr<sub>1+x</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

	Sm <sub>2</sub> SrCo <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Sm <sub>1.8</sub> Sr <sub>1.2</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
<i>a</i> (Å)	19.6130(5)	19.6099(9)
<i>b</i> (Å)	5.3902(1)	5.3909(3)
<i>c</i> (Å)	5.3460(1)	5.3447(3)
Sm (R) (x,y,0.75)		
x	0.6806(1)	0.6806(1)
y	0.2372(5)	0.254(1)
Sm(P) (0.5,y,0.75)		
y	0.2524(5)	0.2482(1)
Sr(P) (0.5,y,0.75)		
y	0.258(1)	0.2482(1)
Sr (R) (x,y,0.75)		
x	0.6806(1)	0.6800(1)
y	0.2611(6)	0.2498(6)
Co (x,y,0.75)		
x	0.5975(1)	0.5976(2)
y	0.7493(3)	0.7550(3)
O(1) (0.5,y,0.75)		
y	0.727(5)	0.706(6)
O(2) (x,y,0.75)		
x	0.7032(5)	0.7058(9)
y	0.783(3)	0.773(5)
O(3) (x,0.0,0.0)		
x	0.4072(7)	0.400(1)
O(4) (x,0.5,0.0)		
x	0.6078(6)	0.603(1)
R <sub>exp</sub>	9.49	16.70
R <sub>wp</sub>	12.54	18.67
G.O.F.	1.74	1.25



**Figura IV.1.2-6** Ajuste Rietveld del difractograma de rayos X de la muestra  $\text{Sm}_2\text{SrCo}_2\text{O}_7$ .

Aunque nuestros difractogramas no presentan a priori indicios de fase perovskita hemos introducido esta fase en los refinamientos, no observándose mejora significativa en los parámetros de ajuste. Sólo en el difractograma del compuesto  $\text{Gd}_{1.8}\text{Sr}_{1.2}\text{Co}_2\text{O}_7$  hemos observado impurezas de fase  $n=1$  en un 3%.

Como se puede observar en la figura IV.1.2-4 en principio en esta estructura los cationes  $\text{Ln}^{+3}$  y  $\text{Sr}^{+2}$  pueden ocupar dos posiciones diferentes: una posición dentro de los bloques perovskita presentando coordinación dodecaédrica [posición (P)] y otra dentro de los bloques NaCl presentado coordinación nonaédrica [posición (R)]. Por ello para determinar la ocupación de estas dos posiciones refinamos los factores de ocupación de los cationes  $\text{Ln}^{+3}$  y  $\text{Sr}^{+2}$  encontrando que en los compuestos de gadolinio todos los cationes  $\text{Gd}^{+3}$  se encuentran en las posiciones tipo R, mientras que todos los cationes  $\text{Sr}^{+2}$  se encuentran en las posiciones tipo P. Es decir, los cationes de menor tamaño (cationes  $\text{Gd}^{+3}$   $r_{\text{Gd}^{+3}} = 1.107 \text{ \AA}$ )<sup>6</sup> ocupan la posición de

menor coordinación mientras que los cationes de mayor tamaño (cationes Sr<sup>+2</sup> <sup>XII</sup>Γ<sub>Sr<sup>+2</sup></sub> = 1.44 Å)<sup>6</sup> ocupan las posiciones de mayor coordinación.

En cambio, en los compuestos de samario (véase tabla IV.1.2-4) no se produce una completa ordenación de los cationes Sm<sup>+3</sup> y Sr<sup>+2</sup> en las posiciones P y R, aunque sí se observa la tendencia de que los cationes más pequeños, Sm<sup>+3</sup> (<sup>IX</sup>Γ<sub>Sm<sup>+3</sup></sub> = 1.132 Å y <sup>XII</sup>Γ<sub>Sm<sup>+3</sup></sub> = 1.24 Å)<sup>6</sup> a ocupar las posiciones de menor coordinación y de los cationes más grandes Sr<sup>+2</sup> (<sup>XII</sup>Γ<sub>Sr<sup>+2</sup></sub> = 1.44 Å)<sup>6</sup> a ocupar las posiciones de mayor coordinación.

**Tabla IV.1.2-4** Porcentaje de distribución de los cationes Sm<sup>+3</sup> y Sr<sup>+2</sup> en las posiciones P y R en el compuesto Sm<sub>2</sub>SrCo<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

	Posición P	Posición R
Sm <sup>+3</sup>	26 %	87 %
Sr <sup>+2</sup>	74 %	13 %

Hay que indicar que cuanto mayor es la relación  $\Gamma_{\text{catión grande}}/\Gamma_{\text{catión pequeño}}$  mayor es la probabilidad de un ordenamiento de los cationes. Por ello el grado de ordenamiento de cationes es mayor en los compuestos de Gd que en los de Sm.

En cuanto a las principales distancias y ángulos de enlaces de los compuestos Ln<sub>2-x</sub>Sr<sub>1+x</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Ln= Gd<sup>+3</sup> y Sm<sup>+3</sup>) obtenidas mediante el refinamiento Rietveld de los difractogramas de rayos X éstas se muestran en las tablas IV.1.2-5 y IV.1.2-6.

**Tabla IV.1.2-5** Distancias (en Å) y ángulos de enlace de los compuestos  $Gd_{2-x}Sr_{1+x}Co_2O_7$ .

	$Gd_2SrCo_2O_7$	$Gd_{1.8}Sr_{1.2}Co_2O_7$
Co-O(1)	1.9133(1)	1.8945(2)
Co-O(2)	2.0349(1)	2.0338(2)
Co-O(3) x 2	1.9072(1)	1.9201(1)
Co-O(4) x 2	1.9244(1)	1.9004(1)
Sr-O(1a)	2.7780(1)	2.7880(4)
Sr-O(1b)	2.6093(1)	2.5912(4)
Sr-O(1c) x 2	2.6914(1)	2.6863(5)
Sr-O(3) x 4	2.9229(1)	2.8809(2)
Sr-O(4) x 4	2.6232(1)	2.6612(1)
Gd-O(2c) x 2	2.3429(1)	2.5750(4)
Gd-O(2a)	2.3106(1)	2.3111(3)
Gd-O(2b) x 2	2.7282(1)	2.8658(4)
Gd-O(3) x 2	2.3606(1)	2.3818(1)
Gd-O(4) x 2	2.4871(1)	2.4764(1)
<O(1)-Co-O(2)>	172.4	178.86
<O(1)-Co-O(3)>	96.74	97.27
<O(1)-Co-O(4)>	90.05	91.02
<O(2)-Co-O(3)>	88.53	82.92
<O(2)-Co-O(4)>	84.42	89.79
<O(3)-Co-O(3)>	91.93	88.71
<O(3)-Co-O(4)>	90.41	90.47
<O(4)-Co-O(4)>	86.40	89.88

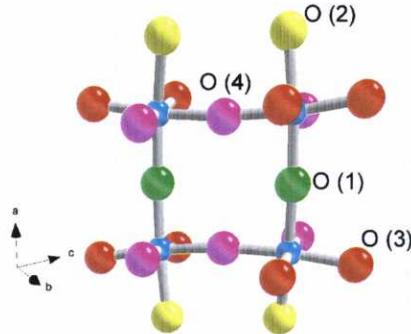
**Tabla IV.1.2-6** Distancias (en Å) y ángulos de enlace de los compuestos Sm<sub>2-x</sub>Sr<sub>1+x</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

	Sm <sub>2</sub> SrCo <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Sm <sub>1.8</sub> Sr <sub>1.2</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
Co-O(1)	1.9157(1)	1.9259(1)
Co-O(2)	2.0816(1)	2.0678(1)
Co-O(3) x 2	1.9028(1)	1.8996(1)
Co-O(4) x 2	1.9060(1)	1.8994(1)
Sr(P)-O(1a)	2.7813(1)	2.9754(1)
Sr(P)-O(1b)	2.6089(1)	2.4155(1)
Sr(P)-O(1c) x 2	2.6775(1)	2.6791(1)
Sr(P)-O(3) x 4	2.6130(1)	2.7402(1)
Sr(P)-O(4) x 4	2.8573(1)	2.7503(1)
Sm(R)-O(2b) x 2	2.7117(1)	2.7115(1)
Sm(R)-O(2a)	2.2913(1)	2.2905(1)
Sm(R)-O(2c) x 2	2.7315(1)	2.7305(1)
Sm(R)-O(3) x 2	2.5271(1)	2.4917(1)
Sm(R)-O(4) x 2	2.4156(1)	2.4206(1)
<O(1)-Co-O(2)>	178.43	176.70
<O(1)-Co-O(3)>	89.74	95.93
<O(1)-Co-O(4)>	93.60	88.35
<O(2)-Co-O(3)>	89.14	86.41
<O(2)-Co-O(4)>	87.52	89.30
<O(3)-Co-O(3)>	91.93	89.40
<O(3)-Co-O(4)>	89.24	90.43
<O(4)-Co-O(4)>	89.05	89.41

Según se deduce de estos datos, los cationes cobalto se encuentran en un entorno octaédrico distorsionado presentando cuatro distancias de enlace Co-O diferentes: dos distancias de enlace Co-O(3) y Co-O(4) en el plano *bc*, una distancia de enlace Co-O(1) a lo largo del eje *a* dentro del bloque perovskita y una distancia de enlace Co-O(2) a lo largo del eje *a* en dirección al bloque tipo NaCl, véase figura IV.1.2-7.

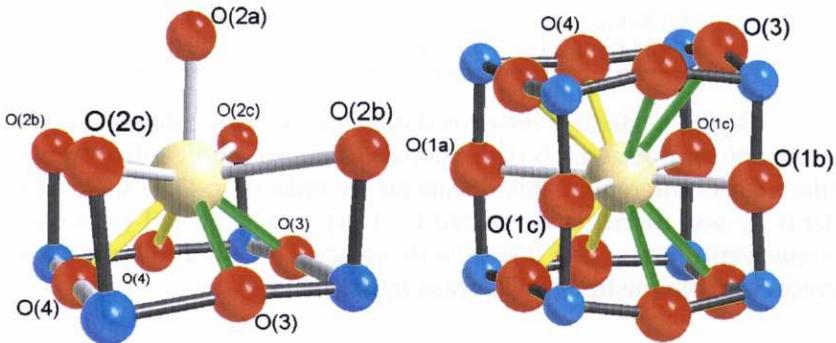
Hay que destacar que la distancia de enlace Co-O(1), distancia apical dentro del bloque perovskita, es muy similar a las distancias de enlace Co-O(3) y Co-O(4) en el plano *bc*, mientras que la distancia de enlace Co-O(2),

distancia apical hacia los planos tipo NaCl, es mayor que las otras distancias de enlace.



**Figura IV.1.2-7** Representación de las diferentes distancias de enlace Co-O en los compuestos  $n=2$ .

Por su parte, los cationes  $Sr^{+2}$  y  $Gd^{+3}$  o  $Sm^{+3}$  que se encuentran en las posiciones P y R, presentan cinco distancias de enlace (Ln/Sr)-O diferentes, véase figura IV.1.2-8.



**Figura IV.1.2-8** Entorno de los cationes  $Sr^{+2}$  y  $Ln^{+3}$  en las posiciones R y P. Los átomos de oxígeno aparecen indicados con letras para distinguir las diferentes distancias de enlace, véanse tablas IV.1.2-5 y IV.1.2-6.

En cuanto a los ángulos de enlace cabe destacar que en compuestos de samario tienen valores más próximos a los ideales (de 180° y 90°) que los compuestos de gadolinio. Pero en contrapartida, y para eliminar las tensiones estructurales, en los compuestos de samario se produce una mayor distorsión del entorno octaédrico del cobalto que en el caso de los compuestos de gadolinio.

Dicha distorsión del entorno octaédrico se puede cuantificar mediante la siguiente expresión:

$$\sigma = \frac{[d[\text{Co-O}(1)] + d[\text{Co-O}(2)]]}{[d[\text{Co-O}(3)] + d[\text{Co-O}(4)]]} \quad [\text{ec.16}]$$

que indica que  $\sigma=1$  en los compuestos sin distorsión, que  $\sigma < 1$  cuando las distancias Co-O basales (en el plano *bc*) son más largas que las apicales (a lo largo del eje *a*) y que  $\sigma > 1$  cuando se da la situación contraria. Teniendo en cuenta que estos compuestos en cuestión tienen  $\sigma=1.03$  (muestras de gadolinio) y  $\sigma=1.05$  (muestras de samario) nos encontramos dentro de la última situación: octaedros distorsionados y alargados a lo largo del eje *a*, siendo los compuestos de samario los más distorsionados. En cualquier caso las distorsiones de los compuestos de RP con n=2 es menor que la de los compuestos RP con =1.

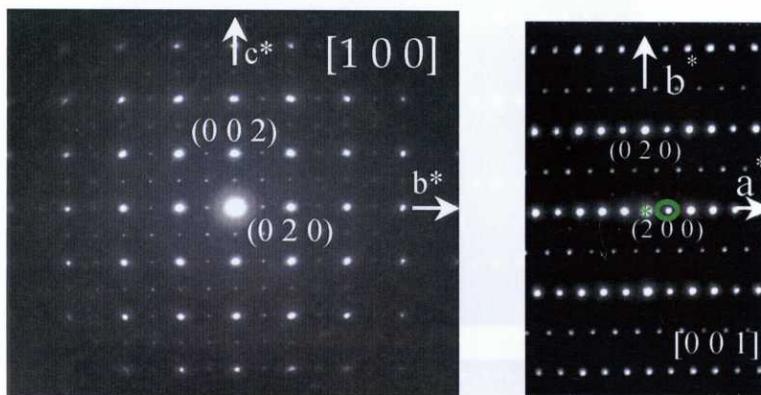
### IV.1.2.3.-Caracterización microestructural

#### IV.1.2.3.1.-Difracción de electrones

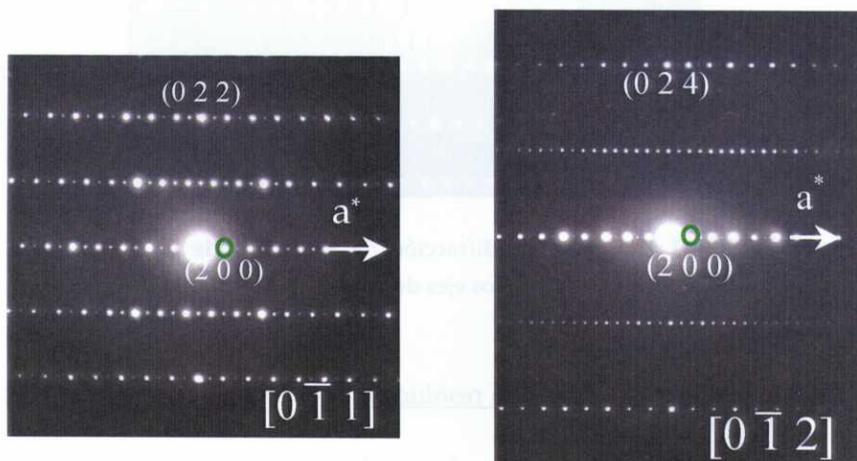
Los diagramas de difracción de electrones obtenidos de distintos microcristales de las muestras  $(\text{Gd}/\text{Sm})_{2-x}\text{Sr}_{1+x}\text{Co}_2\text{O}_7$  ( $x=0.0$  y  $x=0.2$ ) y correspondientes a distintos ejes de zona presentan las siguientes características generales (véanse figuras IV.1.2-9, IV.1.2-10 y IV.1.2-11):

- Todos ellos se pueden indexar basándose en una celda ortorrómbica  $\approx 19.5 \text{ \AA} \times \approx \sqrt{2}a_p \times \approx \sqrt{2}a_p$ , como indican los resultados de difracción de rayos X.
  - Si nos fijamos en la intensidad de las reflexiones se observan reflexiones más intensas, que se corresponden con las reflexiones permitidas por el grupo espacial Cmcm determinado por difracción de RX, y reflexiones más débiles correspondientes a reflexiones no permitidas por dicho grupo espacial. En este sentido, las reflexiones permitidas por el grupo espacial Cmcm son: (hkl) para  $h+k=2n$ , (0kl) para  $k=2n$ , (hk0) para  $h+k=2n$  y (h0l) para  $h=2n$  y  $l=2n$ .
  - Los compuestos de gadolinio presentan un mayor número de reflexiones no permitidas que los compuestos de samario. Además en los compuestos de gadolinio se observa una pequeña distorsión monoclinica ( $\angle a^*c^*=89^\circ$ ). Estos resultados parecen indicar que la simetría de estos compuestos puede ser menor de la predicha por difracción de RX o que coexistan diferentes fases con diferentes simetrías.
  - Los microcristales se encuentran maclados como se observa del desdoblamiento de los máximos de difracción, y también se observan ligeras desorientaciones en la dirección de eje  $a$ , sobre todo en los compuestos de samario.
-

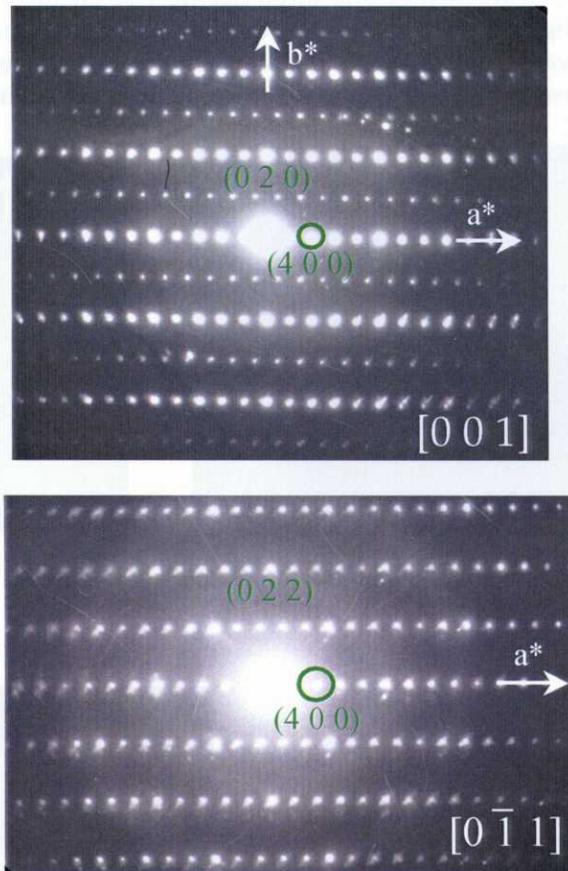
- Con frecuencia a lo largo del eje  $a$  se encuentran periodicidades ligeramente diferentes, que en cualquier caso son muy parecidas, véase figura IV.1.2-11, lo que indica la existencia de diferentes regiones con parámetros de celda no exactamente iguales.



**Figura IV.1.2-9** Diagrama de difracción de electrones del compuesto  $\text{Gd}_2\text{SrCo}_2\text{O}_7$ , ejes de zona  $[1\ 0\ 0]$  y  $[0\ 0\ 1]$ .



**Figura IV.1.2-10** Diagrama de difracción de electrones de un cristal de la muestra  $\text{Gd}_2\text{SrCo}_2\text{O}_7$  a lo largo de los ejes de zona  $[0\ \bar{1}\ 1]$  y  $[0\ \bar{1}\ 2]$ .



**Figura IV.1.2-11** Diagrama de difracción de electrones de un cristal de la muestra  $\text{Sm}_2\text{SrCo}_2\text{O}_7$  a lo largo de los ejes de zona  $[0 \bar{1} 1]$  y  $[0 0 1]$ .

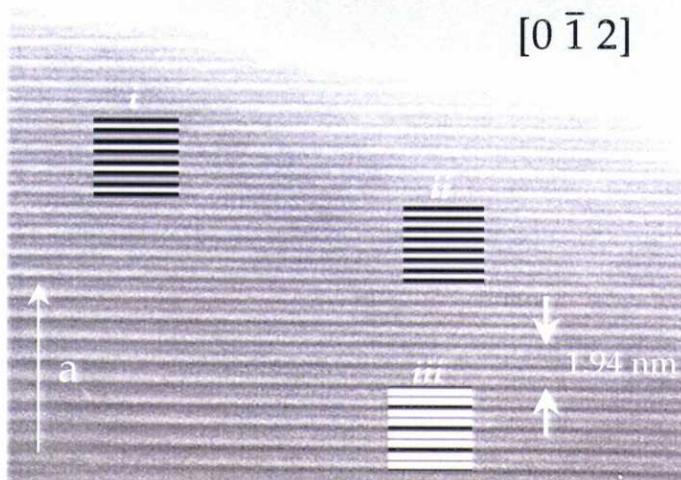
#### IV.1.2.3.2.-Microscopía de media resolución

El estudio de imagen de media resolución se ha centrado fundamentalmente en orientaciones en las que el eje largo de la estructura,  $a$ , aparezca en el plano de proyección, ya que cabe esperar que estas

orientaciones permitan determinar si estos compuestos presentan intercrecimientos de fase perovskita u otros miembros de la serie RP.

Nuevamente, al igual que en los compuestos con n=1, en estas orientaciones los cristales estudiados presentaban un gran grosor y sólo era posible obtener imágenes en el borde de los cristales, que no obstante se hacía grueso muy rápidamente, lo que limitó la calidad de las imágenes obtenidas.

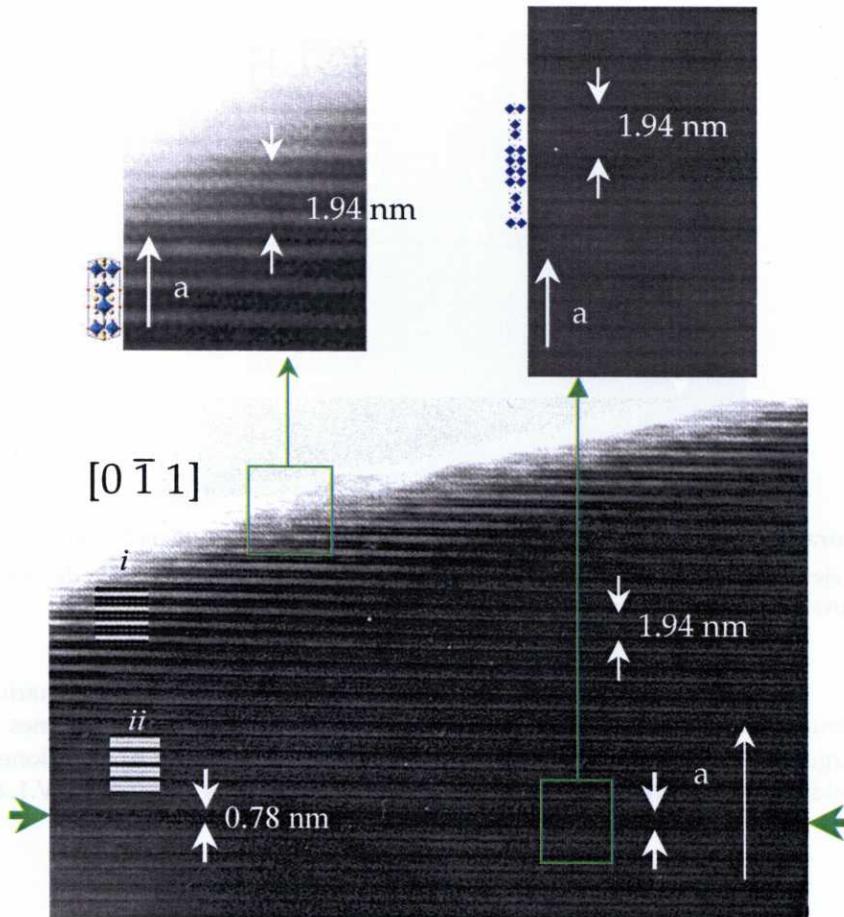
A pesar de todo se han podido obtener imágenes de calidad aceptable para poder extraer algunas conclusiones y observándose en general que los cristales de samario son mucho más defectuosos que los de gadolinio. Así, en el caso de las muestras de gadolinio muchos de los microcristales están libres de defectos, véase por ejemplo figura IV.1.2-12.



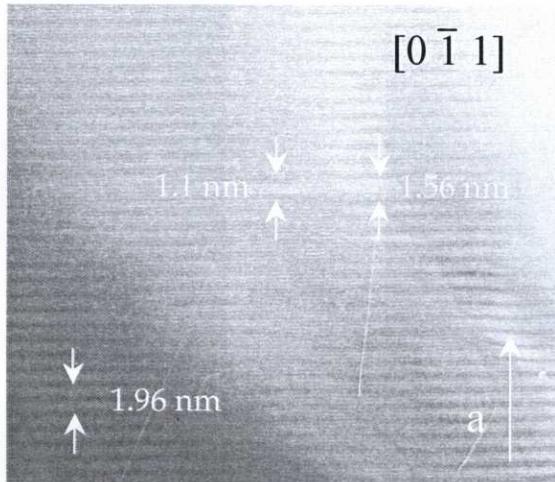
**Figura IV.1.2-12** Imagen de un cristal de la muestra  $\text{Gd}_2\text{SrCo}_2\text{O}_7$  a lo largo del eje de zona  $[0 \bar{1} 2]$  mostrando una estructura regular libre de defectos. Las imágenes simuladas se han realizado suponiendo: (i) un espesor de muestra de 1.2 nm y valor de foco de 70 nm, (ii) espesor de la muestra 2.4 nm y valor de foco de 70 nm y (iii) espesor de la muestra 6 nm y valor de foco de 74 nm.

Pero además, en algunos microcristales de gadolinio y la mayoría de los de samario aparecen defectos. Por ejemplo, a lo largo del eje  $a$ , aparte de la periodicidad de 19.4 Å aparecen defectos extensos de 7.8 Å y 15.6 Å (véase figuras IV.1.1-13 y IV.1.1-14) que se correspondería con la presencia de intercrecimientos con 2 ó 4 bloques perovskita a lo largo de dicho eje, tipo de defectos habituales en los compuestos  $A_3B_2O_7$ <sup>7-9</sup>. En estas figuras se muestran imágenes de media resolución de los compuestos  $Gd_2SrCo_2O_7$  y  $Sm_{1.8}Sr_{1.2}Co_2O_7$ , respectivamente, en las cuales se puede observar la presencia dichos intercrecimientos.

---

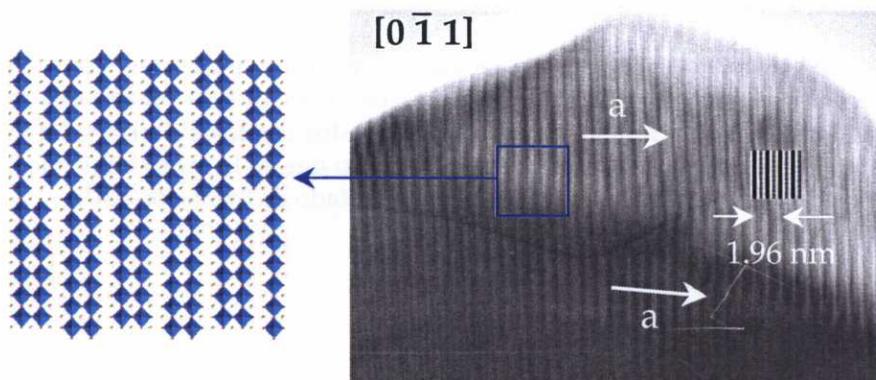


**Figura IV.1.2-13** Imagen de un cristal del compuesto  $\text{Gd}_2\text{SrCo}_2\text{O}_7$  a lo largo del eje de zona  $[0 \bar{1} 1]$ . En la zona de mayor grosor se puede observar un intercrecimiento de fase perovskita. Para las imágenes simuladas se ha considerado: (i) un espesor de 3 nm (4 celdas unidad) y un valor de foco de 64 nm y (ii) espesor de muestra 7.6 nm (10 celdas unidad) y un valor de foco de 74 nm.



**Figura IV.1.2-14** Imagen de un cristal de la muestra  $\text{Sm}_{1.8}\text{Sr}_{1.2}\text{Co}_2\text{O}_7$  a lo largo del eje de zona  $[0 \bar{1} 1]$ . Las flechas señalan una zona de intercrecimiento de fase perovskita.

Además, estos compuestos, principalmente los de samario, presentan también otro tipo de defectos como son ligeras desorientaciones a lo largo del eje  $a$ , y defectos de apilamiento que dan lugar a situaciones parecidas a las de fronteras de antifase, etc (véanse figuras IV.1.2-14 y IV.1.2-15).



**Figura IV.1.2-15** Imagen de un cristal de la muestra  $\text{Sm}_2\text{SrCo}_2\text{O}_7$  a lo largo del eje de zona  $[0 \bar{1} 1]$  y representación esquemática y simplificada del tipo de defecto. La imagen simulada se ha realizado suponiendo un espesor de 3nm (4 celdas unidad) y un valor de foco de -64 nm.

Como resumen de estos estudios mediante difracción de electrones y microscopía electrónica podemos decir que la microestructura de estos compuestos con  $n=2$  es bastante más compleja de lo determinado por difracción de rayos X. Estos compuestos son bastante defectuosos sobre todo los de samario: presentan algunos intercrecimientos, maclas, zonas desorientadas e incluso es posible que en distintas regiones del cristal el ordenamiento de los cationes varíe. Y tendría mucho interés estudiarlos mediante microscopía de más alta resolución para poder profundizar más en todos estos aspectos. En cualquier caso estos resultados no son de extrañar a la vista de los resultados encontrados, por ejemplo, por Battle et al. en compuestos similares de manganeso  $\text{Ln}_{1+x}\text{Sr}_{2-x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}^{+3}$  y  $\text{Gd}^{+3}$ )<sup>2</sup>.

#### IV.1.2.4.- Propiedades magnéticas, de transporte y magnetorresistencia.

Antes de describir las propiedades de estos materiales conviene recordar que mientras que en los compuestos  $\text{Ln}_2\text{SrCo}_2\text{O}_7$  el cobalto está en estado de oxidación formal +3, en los compuestos con  $x=0.2$   $\text{Ln}_{1.8}\text{Sr}_{1.2}\text{Co}_2\text{O}_7$  se han introducido 0.2 huecos por fórmula, o lo que es lo mismo, 0.1 hueco por ión cobalto, es decir, aquí este ión está en estado de oxidación +3.1.

##### IV.1.2.4.1.-Serie $\text{Gd}_{2-x}\text{Sr}_{1+x}\text{Co}_2\text{O}_7$ ( $x=0.0$ y $0.2$ )

###### a) Magnetismo

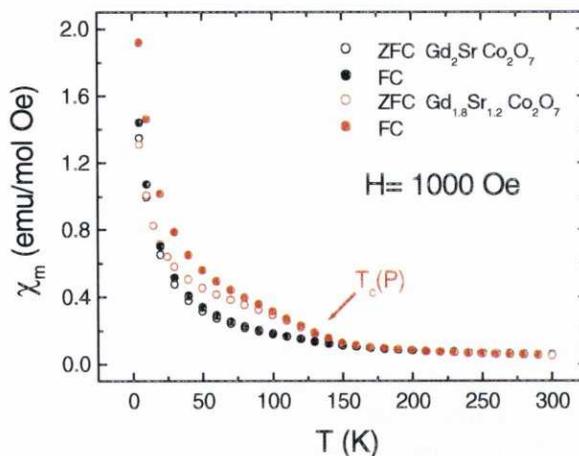
La dependencia de la susceptibilidad molar  $\chi_m$  d.c. con la temperatura de estas muestras se recoge en las figuras IV.1.2-16 y IV.1.2-17.

La curva de  $\chi_m(T)$  del compuesto de partida  $\text{Gd}_2\text{SrCo}_2\text{O}_7$  es básicamente la típica de un comportamiento paramagnético.

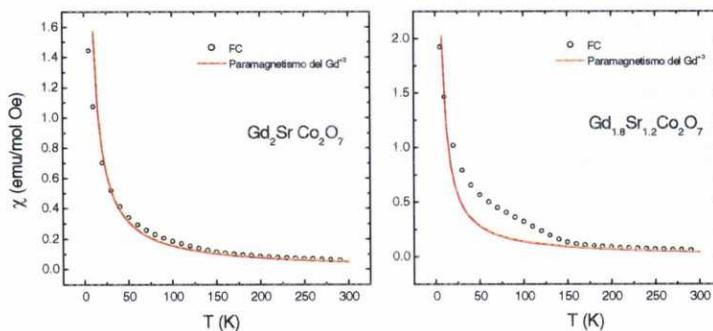
Por su parte, de las curvas de  $\chi_m(T)$  del compuesto  $\text{Gd}_{1.8}\text{Sr}_{1.2}\text{Co}_2\text{O}_7$  cabe destacar los siguientes aspectos:

- Aumento de la susceptibilidad entorno a  $T \approx 150$  K, que podemos adscribir a la presencia de una pequeña impureza de fase perovskita, teniendo en cuenta que en la serie  $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  el orden magnético se produce  $T_c \approx 150$  K<sup>10</sup>.
- Aumento muy marcado de la susceptibilidad a temperaturas inferiores a 50 K que podemos asociar al comportamiento paramagnético de los cationes  $\text{Gd}^{+3}$  (véase figura IV.1.2-17).

No podemos distinguir si hay señal magnética procedente de la fase  $n=2$ , porque de producirse esta sería a temperaturas inferiores a 150K relativamente débil y quedaría oculta por la señal de la fase perovskita y el paramagnetismo del ión  $\text{Gd}^{+3}$ .



**Figura IV.1.2-16** Curvas de  $\chi_m(T)$  obtenidas en condiciones de ZFC y FC en los compuestos  $\text{Gd}_{2-x}\text{Sr}_{1+x}\text{Co}_2\text{O}_7$ .



**Figura IV.1.2-17** Comparación de la curva de  $\chi_m(T)$  obtenida en condiciones FC (puntos) con la curva simulada de un comportamiento paramagnético de los cationes  $\text{Gd}^{+3}$  (curva roja).

La inversa de la susceptibilidad magnética de estos compuestos se ajusta a la ley de Curie-Weiss en el intervalo  $150 < T(\text{K}) \leq 300$ , véase figura IV.1.2-18. De dichos ajustes se han determinado los valores del momento

magnético efectivo por ión cobalto (sustrayendo previamente la contribución de la tierra rara) y la constante de Weiss.

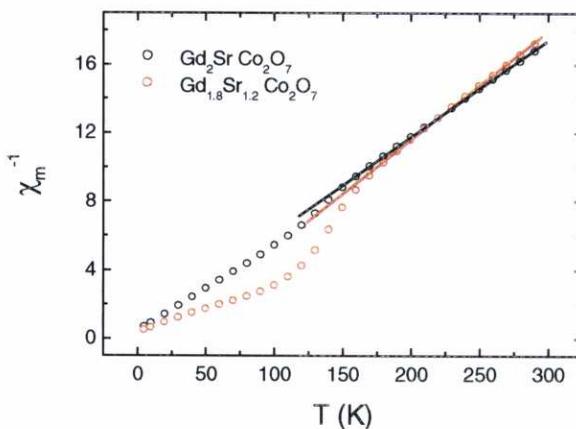
**Tabla IV.1.2-7** Momento magnético efectivo por ión cobalto y constante de Weiss de los compuestos  $Gd_{2-x}Sr_{1+x}Co_2O_7$ .

	$\mu_{Co\text{ ef}} (\mu_B)$	$\Theta$ (K)
$Gd_2SrCo_2O_7$	3.00	-10.72
$Gd_{1.8}Sr_{1.2}Co_2O_7$	2.73	9.06

Si comparamos estos valores de la constante de Weiss con los obtenidos para los compuestos con  $n=1$  (véase tabla IV.1.1-17) observamos que los valores son ligeramente superiores en los compuestos con  $n=2$ , indicando que estos compuestos presentan interacciones FM más fuertes.

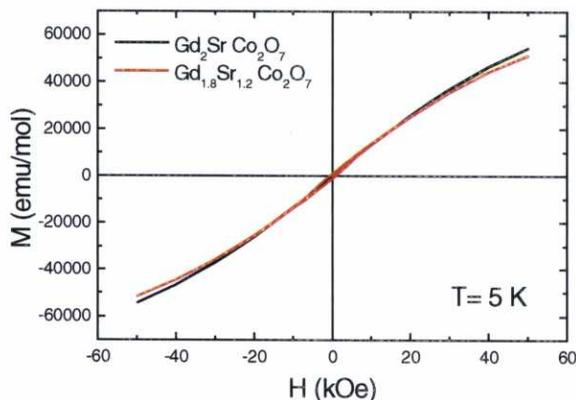
También cabe destacar el valor relativamente alto que presenta el momento magnético efectivo por ión cobalto, que es superior al encontrando en otros compuestos de la familia RP Gd-Sr-Co-O con  $n=1$  y  $n=\infty$ .

Dado que el entorno distorsionado del cobalto parece favorecer la configuración de espín intermedio, el valor experimental del compuesto  $Gd_2SrCo_2O_7$  se puede explicar suponiendo la siguiente configuración de estado de espín: un 93% de cationes  $Co^{+3}$  (I.S.) y un 7% de cationes  $Co^{+3}$  (H.S.).



**Figura IV.1.2-18** Inversa de la susceptibilidad frente a la temperatura en los compuestos  $\text{Gd}_{2-x}\text{Sr}_{1+x}\text{Co}_2\text{O}_7$ .

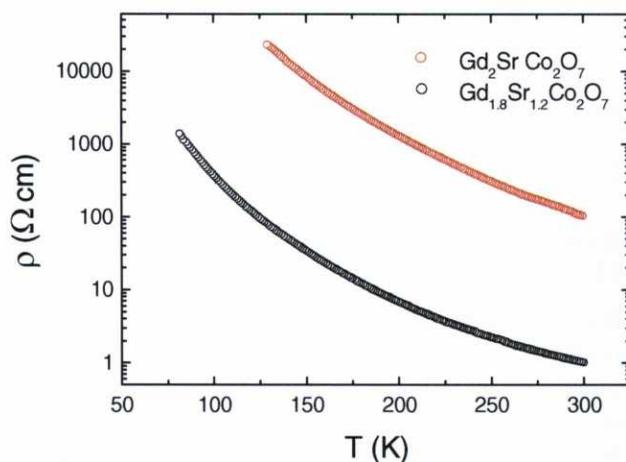
Por otro lado, los ciclos de histéresis  $M(H)$  de estos compuestos se muestran en la figura IV.1.2-19. A la temperatura de  $T=5\text{K}$  y bajo un campo magnético máximo de 50 kOe, los compuestos no presentan saturación de la magnetización y la respuesta que se observa es fundamentalmente del paramagnetismo de los iones  $\text{Gd}^{+3}$ , más una pequeña contribución de la subred cobalto que da lugar a un pequeño ciclo.



**Figura IV.1.2-19** Ciclos de histéresis de los compuestos  $\text{Gd}_{2-x}\text{Sr}_{1+x}\text{Co}_2\text{O}_7$ .

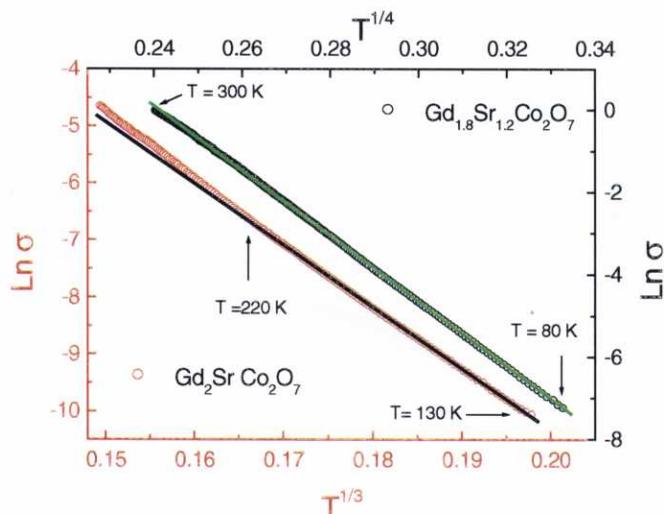
b) Propiedades de transporte y magnetotransporte.

En la figura IV.1.2-20 se muestra la variación de la resistividad en función de la temperatura para estos compuestos. Como se puede observar, al aumentar grado de dopaje se produce una disminución de la resistividad, si bien la muestra sigue siendo semiconductora.



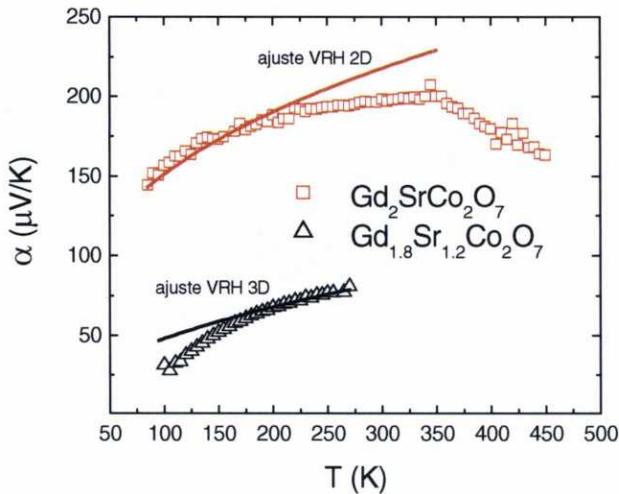
**Figura IV.1.2-20** Variación de la resistividad en función de la temperatura en los compuestos  $\text{Gd}_{2-x}\text{Sr}_{1+x}\text{Co}_2\text{O}_7$ .

Estos datos de resistividad se han intentado ajustar a diferentes modelos, obteniéndose el mayor grado de acuerdo para un mecanismo de conducción por salto al azar, que sería bidimensional para el compuesto con  $x=0.0$  ( $T < 220$  K) y tridimensional para el compuesto con  $x=0.2$  ( $T < 250$  K), véase figura IV.1.2-21.



**Figura IV.1.2-21** Ajuste de los datos de conductividad al modelo de conducción de salto al azar en los compuestos  $\text{Gd}_{2-x}\text{Sr}_{1+x}\text{Co}_2\text{O}_7$ .

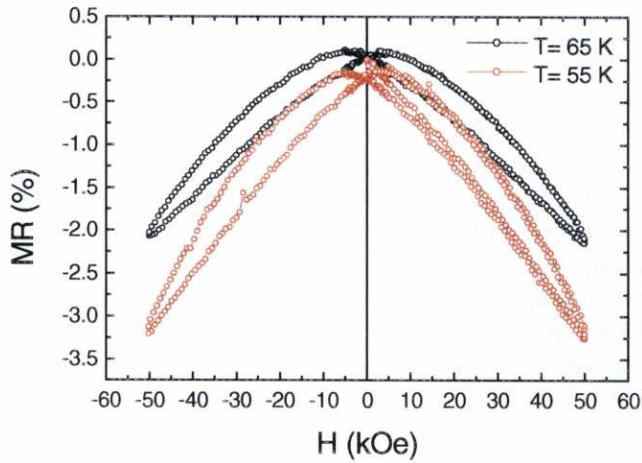
En cuanto al coeficiente Seebeck de estos compuestos, su valor es positivo en ambos y disminuye al aumentar el grado de dopaje. Además las medidas de coeficiente Seebeck muestran un resultado similar al encontrando en las medidas de conductividad: los datos del compuesto  $\text{Gd}_2\text{SrCo}_2\text{O}_7$  se ajustan a un modelo de VRH bidimensional mientras que los datos de compuesto  $\text{Gd}_{1.8}\text{Sr}_{1.2}\text{Co}_2\text{O}_7$  se ajusta a un modelo de VRH tridimensional, véase figura IV.1.2-22.



**Figura IV.1.2-22** Variación del coeficiente Seebeck frente a la temperatura en los compuestos  $\text{Gd}_{2-x}\text{Sr}_{1+x}\text{Co}_2\text{O}_7$  (símbolos) y ajuste de los valores experimentales a un modelo de VRH (línea).

### c) Magnetorresistencia

Dada la alta resistencia de compuesto  $\text{Gd}_2\text{SrCo}_2\text{O}_7$  sólo se han podido realizar medidas de MR en el compuesto  $\text{Gd}_{1.8}\text{Sr}_{1.2}\text{Co}_2\text{O}_7$ . Este, por su parte, también presenta una resistencia muy alta a temperaturas inferiores a 50 K, por lo que hemos tenido que realizar las medidas de MR a las temperaturas mínimas de 55 K y 65 K. Como se puede observar en la figura IV.1.2-23 se ha encontrado  $\text{MR}_{\text{max}}(x=0.2) = -3.25\%$  a  $T=55\text{K}$  y  $H=50\text{ kOe}$ .



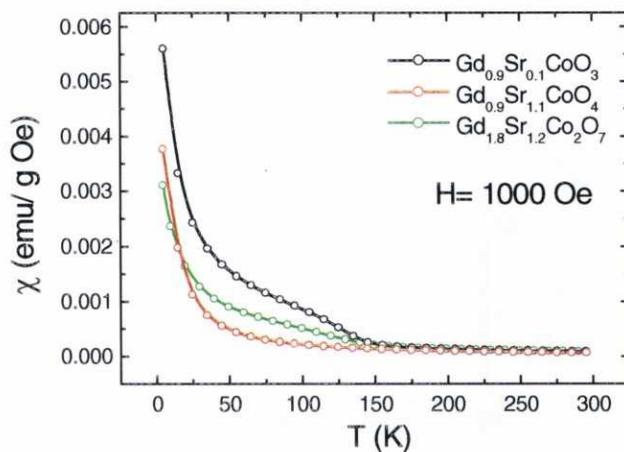
**Figura IV.1.2-23** MR (H) del compuesto  $\text{Gd}_{1.8}\text{Sr}_{1.2}\text{Co}_2\text{O}_7$  a las temperaturas de 55K y 65 K.

#### IV.1.2.4.2.-Influencia de la dimensionalidad sobre las propiedades magnéticas, transporte y magnetotransporte del sistema Gd-Sr-Co-O.

Del sistema Gd-Sr-Co-O hemos conseguido preparar compuestos  $n=1$  y  $2$  de la serie de RP y se conoce el compuesto con  $n=\infty$ . Esto nos va a permitir comparar las propiedades de compuestos con estructura bidimensionales ( $n=1$ ), cuasi-bidimensionales ( $n=2$ ) y tridimensionales ( $n=\infty$ )<sup>11</sup>. En este apartado vamos hacer un resumen de las propiedades físicas de estos compuestos y de cómo la dimensionalidad influye en éstas. Los compuestos susceptibles de ser comparados son aquellos que presenta el catión cobalto en el mismo estado de oxidación, así tenemos:  $\text{Co}^{+3}$  en los compuestos  $\text{GdCoO}_3$ ,  $\text{GdSrCoO}_4$  y  $\text{Gd}_2\text{SrCo}_2\text{O}_7$  y  $\text{Co}^{+3.1}$  en los compuestos  $\text{Gd}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_3$ ,  $\text{Gd}_{0.9}\text{Sr}_{1.1}\text{CoO}_4$  y  $\text{Gd}_{1.8}\text{Sr}_{1.2}\text{Co}_2\text{O}_7$ .

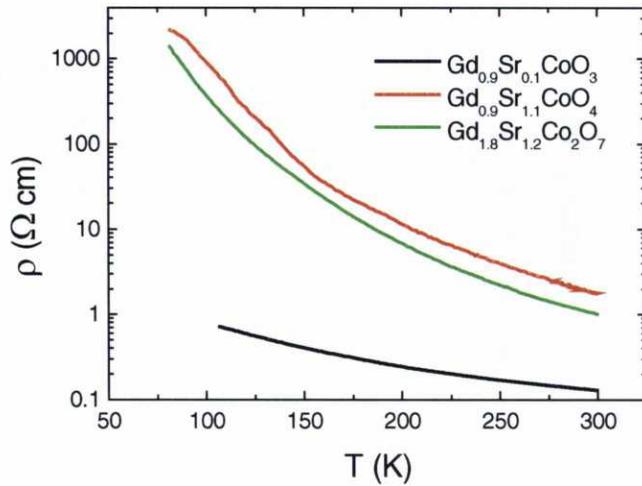
Como se ha comentado a lo largo de este trabajo, la dimensionalidad influye en las propiedades magnéticas y de transporte de estos. A continuación se resume cómo la dimensionalidad afecta al sistema Gd-Sr-Co-O:

1. Influencia sobre las interacciones magnéticas en la subred del cobalto: La susceptibilidad magnética disminuye al decrecer la dimensionalidad del material. Como se puede observar en la figura IV.1.2-24 en la que se muestra la susceptibilidad, obtenida en condiciones FC, de los compuestos  $\text{Gd}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_3$ ,  $\text{Gd}_{0.9}\text{Sr}_{1.1}\text{CoO}_4$  y  $\text{Gd}_{1.8}\text{Sr}_{1.2}\text{Co}_2\text{O}_7$ . La disminución de las interacciones FM también se pone de manifiesto en los valores de la temperatura de Curie y la constante de Weiss, cuyos valores decrecen al disminuir la dimensionalidad.
2. Influencia sobre la configuración de espín de los cationes  $\text{Co}^{+3}$ : Los compuestos de la familia RP presentan los cationes cobalto en una configuración de espín más alta que los compuestos con estructura perovskita, y dentro de los compuestos RP los compuestos con  $n=2$  son los que la tienen más alta.



**Figura IV.1.2-24** Susceptibilidad magnética obtenida en condiciones de FC en los compuestos  $\text{Gd}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_3$ <sup>11</sup>,  $\text{Gd}_{0.9}\text{Sr}_{1.1}\text{CoO}_4$  y  $\text{Gd}_{1.8}\text{Sr}_{1.2}\text{Co}_2\text{O}_7$ .

3. En la figura de IV.1.2-25, se muestra la variación de la resistividad de los compuestos  $\text{Gd}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_3$ ,  $\text{Gd}_{0.9}\text{Sr}_{1.1}\text{CoO}_4$  y  $\text{Gd}_{1.8}\text{Sr}_{1.2}\text{Co}_2\text{O}_7$ , compuestos con igual grado de dopaje, observándose que al disminuir la dimensionalidad se produce un aumento de la resistividad eléctrica.



**Figura IV.1.2-25** Variación de la resistividad en función de la dimensionalidad del material para los compuestos  $\text{Gd}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_3$ <sup>11</sup>,  $\text{Gd}_{0.9}\text{Sr}_{1.1}\text{CoO}_4$  y  $\text{Gd}_{1.8}\text{Sr}_{1.2}\text{Co}_2\text{O}_7$ .

- Por último en lo referente a la magnetorresistencia, se observa que estos materiales presentan MR a bajas temperaturas y que al disminuir la dimensionalidad de los materiales se produce un aumento de la MR. Así, los compuestos RP presentan un valor máximo en el compuesto con  $n=1$   $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{1.2}\text{CoO}_4$   $\text{MR}_{\text{max}}=-12\%$  a  $T=30$  K y aplicando un campo magnético de 50 kOe, valores que cabe esperar que sea mayor, a esa temperatura, que en los compuestos perovskita que presentan a  $T=4.2$  K una  $\text{MR}_{\text{max}}(x=0.1)=-16\%$  y un campo magnético de 40 kOe<sup>11</sup>.

#### IV.1.2.4.3.-Serie $\text{Sm}_{2-x}\text{Sr}_{1+x}\text{Co}_2\text{O}_7$ ( $x=0.0$ y $0.2$ )

##### a) Magnetismo

La dependencia de la susceptibilidad molar d.c.  $\chi_m(T)$  en función de la temperatura de estos compuestos se recoge en las figuras IV.1.2-26 y IV.1.2-27. De estos datos cabe destacar en primer lugar el bajo valor de susceptibilidad magnética que presentan estos compuestos, en especial el  $\text{Sm}_2\text{SrCo}_2\text{O}_7$ .

La curva de susceptibilidad frente a la temperatura de los cationes  $\text{Sm}^{+3}$  presenta un comportamiento inusual, y a bajas temperaturas la susceptibilidad decrece rápidamente. Este comportamiento es debido a que este catión no solo presenta población en su nivel energético fundamental, sino que en todos aquellos cuya diferencia de energía con el estado fundamental sea menor de  $k_B T$ . Por consiguiente este catión no sigue la ley de Curie-Weiss.

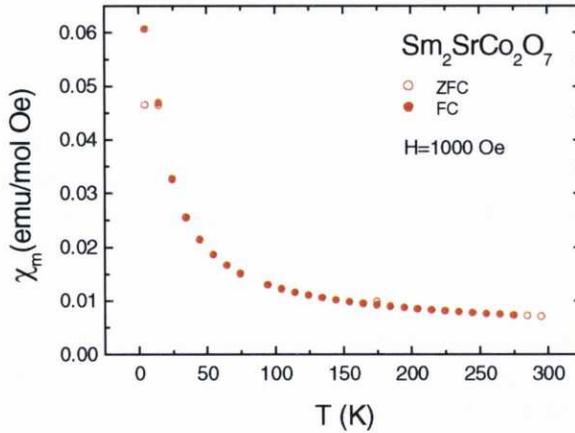
En este caso para restar la contribución de los cationes  $\text{Sm}^{+3}$  y obtener el valor del momento magnético de los cationes cobalto se ha considerado que la susceptibilidad de los cationes  $\text{Sm}^{+3}$  se rige por la siguiente expresión<sup>12</sup>:

$$\chi_{\text{molar}} = \frac{0.1241}{xT} \left[ \frac{2.14x + 3.67 + (429x + 0.82)e^{-7x} + (142x - 0.33)e^{16x} + \dots}{3 + 4e^{-7x} + 5e^{-16x} + 6e^{-27x} + \dots} \right] \quad [\text{ec.17}]$$

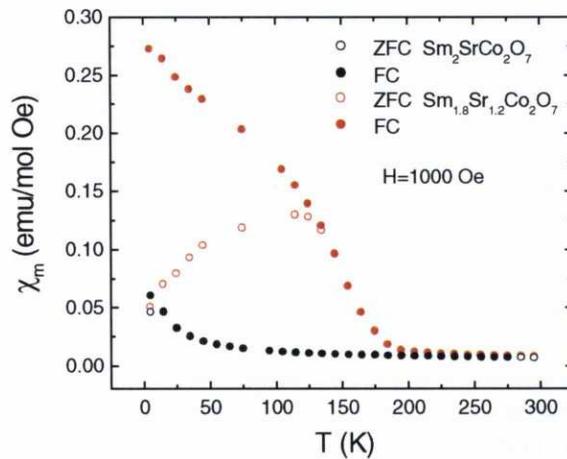
siendo  $x=220/T$

Las curvas de  $\chi_m(T)$  del compuesto  $\text{Sm}_2\text{SrCo}_2\text{O}_7$  parecen indicar que éste no presenta orden magnético de largo alcance. Sin embargo, una vez restada la contribución del  $\text{Sm}^{+3}$  al representar la inversa de la susceptibilidad frente a la temperatura (véase figura IV.1.2-28) se observa que en realidad este material sólo presenta comportamiento paramagnético a  $T > 175\text{K}$ , y que de hecho a  $T=5\text{K}$  aparece un pequeño ciclo de histéresis (véase figura IV.1.2-29). Estos hechos nos hacen sospechar del ordenamiento

FM de los intercrecimientos de fase perovskita observados mediante microscopía electrónica de transmisión.

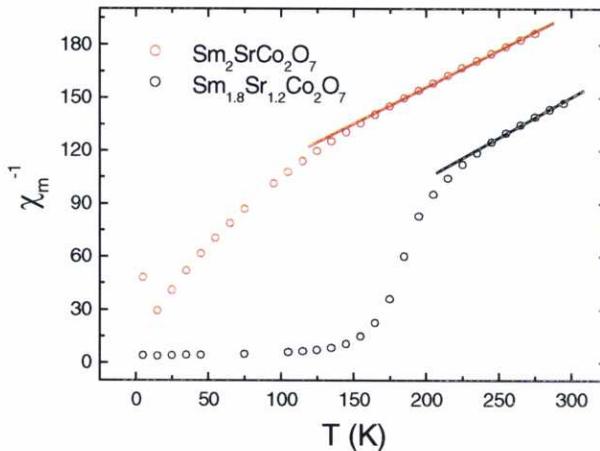


**Figura IV.1.2-26** Curva de  $\chi_m(T)$  obtenidas en condiciones de ZFC y FC en el compuesto  $\text{Sm}_2\text{SrCo}_2\text{O}_7$ .



**Figura IV.1.2-27** Curvas de  $\chi_m(T)$  obtenidas en condiciones de ZFC y FC en los compuestos  $\text{Sm}_{2-x}\text{Sr}_{1+x}\text{Co}_2\text{O}_7$ .

Para el compuesto  $\text{Sm}_{1.8}\text{Sr}_{1.2}\text{Co}_2\text{O}_7$ , las curvas de ZFC y FC presentan un aumento de la susceptibilidad a la temperatura de 175 K, que podemos adscribir a la presencia de una pequeña impureza de fase perovskita, teniendo en cuenta que en la serie  $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  el orden magnético se produce  $T_c \approx 175 \text{ K}$ <sup>13</sup>.



**Figura IV.1.2-28** Inversa de la susceptibilidad frente a la temperatura en los compuestos  $\text{Sm}_{2-x}\text{Sr}_{1+x}\text{Co}_2\text{O}_7$ . En estas curvas ha sido sustraída la contribución del catión  $\text{Sm}^{+3}$ .

Restada la contribución de los iones  $\text{Sm}^{+3}$ , se observa que el compuesto  $x=0.0$  cumple la ley de Curie-Weiss en el intervalo  $175 < T(\text{K}) \leq 300$  y el compuesto  $x=0.2$  en el intervalo  $250 < T(\text{K}) \leq 300$ , véase figura IV.1.2-28. Del ajuste se han determinado los valores de valores del momento magnético efectivo por ión cobalto y la constante de Weiss.

**Tabla IV.1.2-8** Momento magnético efectivo por ión cobalto y constante de Weiss de los compuestos  $\text{Sm}_{2-x}\text{Sr}_{1+x}\text{Co}_2\text{O}_7$ .

	$\mu_{\text{Co ef}} (\mu_{\text{B}})$	$\Theta (\text{K})$
$\text{Sm}_2\text{SrCo}_2\text{O}_7$	3.1	-176
$\text{Sm}_{1.8}\text{Sr}_{1.2}\text{Co}_2\text{O}_7$	3.1	-51

Ambos compuestos tienen un valor negativo y elevado de la constante de Weiss. El valor de momento magnético es compatible con la siguiente configuración de espín: 90% de  $\text{Co}^{3+}$  (I.S.) y 10 % de  $\text{Co}^{3+}$  (H.S.), configuración muy similar a la encontrada en los compuestos de Gd.

En la figura IV.1.2-29, se recogen los ciclos de histéresis de estos materiales, observándose que la magnetización remanente y el campo coercitivo crecen con el grado de dopaje.

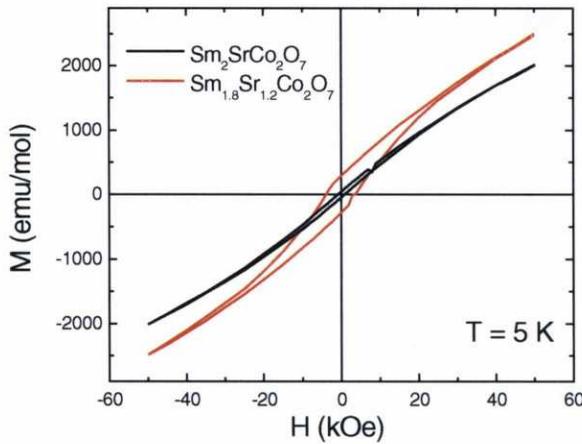
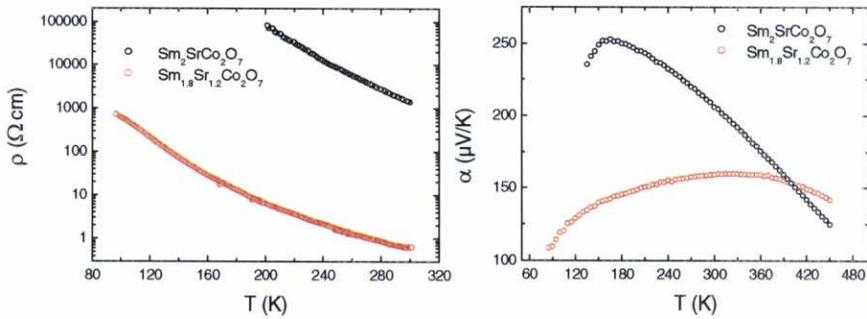


Figura IV.1.2-29 Ciclos de histéresis de los compuestos  $\text{Sm}_{2-x}\text{Sr}_{1+x}\text{Co}_2\text{O}_7$ .

#### b) Propiedades de transporte

El valor de la resistividad y del coeficiente Seebeck de los compuestos  $\text{Sm}_{2-x}\text{Sr}_{1+x}\text{Co}_2\text{O}_7$  decrece al aumentar la concentración del catión  $\text{Sr}^{2+}$ . Para el compuesto  $\text{Sm}_{1.8}\text{Sr}_{1.2}\text{Co}_2\text{O}_7$  se ha determinado un mecanismo de conducción de VRH tridimensional, al igual que el compuesto  $\text{Gd}_{1.8}\text{Sr}_{1.2}\text{Co}_2\text{O}_7$ . Sin embargo para el compuestos  $\text{Sm}_2\text{SrCo}_2\text{O}_7$  los datos de resistividad y coeficiente Seebeck no se han podido ajustar a ningún modelo.



**Figura IV.1.2-28** Variación de la resistividad y coeficiente Seebeck frente a la temperatura en los compuestos  $\text{Sm}_{2-x}\text{Sr}_{1+x}\text{Co}_2\text{O}_7$ .

#### IV.1.2.5.-Conclusiones

A continuación se resumen las principales aportaciones y conclusiones del estudio realizado en los compuestos  $\text{Ln}_{2-x}\text{Sr}_{1+x}\text{Co}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln}=\text{Sm}$  y  $\text{Gd}$ ):

- Se han preparado compuestos de la serie  $\text{Gd}_{2-x}\text{Sr}_{1+x}\text{Co}_2\text{O}_7$  ( $x=0$  y  $x=0.2$ ) y  $\text{Sm}_{2-x}\text{Sr}_{1+x}\text{Co}_2\text{O}_7$  ( $x=0$  y  $x=0.2$ ) como materiales policristalinos utilizando una técnica de sol-gel (técnica de Pechini). Algunos de estos compuestos se han sintetizado por primera vez en este trabajo.
  - Mediante refinamiento Rietveld de los difractogramas de rayos X se ha determinado que estos compuestos presentan una estructura ortorrómbica ( $\approx 19.5 \text{ \AA} \times \approx 5.4 \text{ \AA} \times \approx 5.4 \text{ \AA}$ ) con grupo espacial Cmcm. En los compuestos de gadolinio los cationes  $\text{Gd}^{+3}$ , de menor tamaño, se encuentran en las posiciones R en un entorno nonacoordinado mientras que los cationes  $\text{Sr}^{+2}$ , de mayor tamaño, se encuentran en las posiciones P en un entorno dodecoordinado. En los compuestos de samario no se observa este ordenamiento de los cationes, aunque el catión de mayor tamaño  $\text{Sr}^{+2}$  se encuentran preferentemente en la posición de mayor coordinación (posición P) y el catión de menor tamaño se encuentra preferentemente en la posición de menor coordinación (posición R).
  - Al igual que los miembros  $n=1$  de la serie de RP, los cationes cobalto se encuentran en un entorno octaédrico con distorsión tetragonal. La distorsión en estos compuestos es menor que en los compuestos de  $n=1$ .
  - La difracción de electrones y la microscopía electrónica de transmisión han puesto de manifiesto que estos materiales presentan una microestructura compleja: intercrecimientos de fase perovskita, maclas, zonas desorientadas e incluso es posible que en distintas regiones del cristal el ordenamiento de los cationes varíe.
-

- Para estos bajos grados de dopaje, la respuesta magnética de estos compuestos predomina el comportamiento paramagnético de los cationes de las tierras raras y en los compuestos  $\text{Ln}_{1.8}\text{Sr}_{1.2}\text{Co}_2\text{O}_7$  aparece señal también de pequeñas impurezas de fase perovskita. No podemos distinguir si hay señal magnética procedente de la fase  $n=2$  porque, de producirse sería débil y podría quedar oculta por las otras dos señales.
  - Todos los materiales estudiados presentan un comportamiento semiconductor, aunque la conductividad, debida al movimiento de huecos, aumenta con el grado de dopaje ( $x$ ).
  - En el compuesto  $\text{Gd}_{1.8}\text{Sr}_{1.2}\text{Co}_2\text{O}_7$  se han encontrado efectos magnetorresistivos a temperaturas relativamente altas a  $T=55\text{K}$   $\text{MR}_{\text{max}}(x=0.2) = -3.25\%$  y bajo un campo magnético  $H= 50 \text{ kOe}$ .
-

#### IV.1.2.6.-Bibliografía

- <sup>1</sup> R. Seshadri, M. Hervieu, C. Martín, A. Maignan, Domenges, R. Raveau y A.N. Fitch, *Chemistry of Materials* **9** 1778 (1997)
  - <sup>2</sup> P.D. Battle, M.A. Green, N.S. Laskey, J.E. Millburn, P.G. Radaelli, M.J. Rosseinsky, S.P. Sullivan y J.F. Vente, *Physical Review B* **54** 15967 (1996)
  - <sup>3</sup> L. Siwen y R. Yufang, *Journal of Solid State Chemistry* **114** 286 (1995)
  - <sup>4</sup> M.A. Green y D.A. Neumann, *Chemistry of Materials* **12** 90 (2000)
  - <sup>5</sup> M.A. Green, K. Prassides, P. Day y D.A. Neumann, *International Journal of Inorganic Materials* **2** 35 (2000)
  - <sup>6</sup> R.D. Shannon y C.T. Prewitt, *Acta Crystallographica Section B* **25** 925 (1969)
  - <sup>7</sup> J. Sloan, P.D. Battle, M.A. Green, M.J. Rosseinsky, y J.F. Vente, *Journal of Solid State Chemistry* **138** 135 (1998)
  - <sup>8</sup> P.Laffez, G. Van Tendeloo, R. Seshadri, M. Hervieu, C. Martín, A. Maignan y B. Raveau, *Journal of Applied Physics* **80** 5850 (1996)
  - <sup>9</sup> C.H. Shen, R.S. Liu, S.F. Hu, J.G. Lin, C. Y. Huang y H.S. Sep, *Journal of Applied Physics* **86** 2178 (1999)
  - <sup>10</sup> A. Fondado, J. Mira, J. Rivas, C. Rey, M.P. Breijo y M. A. Señarís Rodríguez, *Journal of Applied Physics* **87** 5612 (2000)
  - <sup>11</sup> C. Rey Cabezudo, M. Sánchez Andújar, J. Mira, A. Fondado, J. Rivas y M.A. Señarís Rodríguez, *Chemistry of Materials* **14** 493 (2002)
  - <sup>12</sup> A. Frank, *Physical Review* **39** 119 (1932)
  - <sup>13</sup> K. Yoshii, A. Abe y A. Nakamura, *Materials Research Bulletin* **36** 1447 (2001)
-

## AGRADECEMENTOS II

Xa sei que os agradecementos non deberían estar aquí pero espero que así lle deades un vistazo a todo o traballo. Esta Tese foi un proxecto moi longo 🍷 que non se chegaría a realizar sen a axuda dun gran numero de persoas, por iso quero agradecer profundamente a toda aquela xente que participou directa ou indirectamente na realización desta tese. Evidentemente non vai ser posible recordar a todos, polo que antes de nada quería pedir desculpas a todos aqueles que deberían estar aquí pero por culpa da miña limitada memoria foron esquecidos.

En primeiro lugar agradecer a tódolos [compañeir@s](#) de aventuras e desventuras do laboratorio de Química Inorgánica:

A xente de Macrociclos: Andrés, Maite, Fernando 🖤, Carlos Ag, Dani, Cova, Susana, Leti, Ana, Marina: a nai do sucesor de Pau Gasol, Raquel: que tortillas máis ricas fas, Marta: a betanceira que non se perde ningunha das festas, Victor: que te recuperes pronto da túa lesión, Tere: a "danzarina" de ritmos caribeños e O Doutor David 🦇 o "showman" gracias polas numerosas risas.

A xente de Ciclometalación: Antonio, Alberto, Marga, Jotas: algún día celebraremos una Champions league do Barça, A Sam: 🖤 o "bomboncito" o home que lle fai enquisas telefónicas ás rapazas ¡¡que pillín!!, Dini: 🍷 a "leona" espero que algún día nos sorprendas e te vexamos en OT ou GH, Esther ¿onde estas? Fai moito tempo que non nos visitas, Roberto: moitas gracias polo té inglés, que Deus cho pague con moitos...(aquí pos o que ti queiras), Merino: "o terror de San Ciprian" cuios movementos de cadeiras levantan pasións, Juan: o "roqueiro" que sempre nos pinchaba boa música, Raquel: non é preciso que te automanques para asistir a tese, "San" Vaider: 🖤 o home con máis paciencia do mundo, loitaremos pola túa canonización e a Mar, para quen unha comida sen calamares non é unha comida.

E por suposto ós compañeiros de Estado Solido: A Tona que gracias á súa enorme capacidade científica e á paciencia mostrada comigo fixo

posible esta Tese, a Suki: polo seu optimismo e alegría, por certo non te esquezas de que temos un asunto pendente, retornar a Noruega, Mari Paz:  a mestra que me ensinou a desenvolverme polo laboratorio, Carlos:  o “inífugo” con quen comecei fai xa moito tempo esta aventura, que teñas moita sorte e que non se queime nada, Diego: , o gran deportista, cunha perna recién operada e con muletas aínda nos dá leccións de como xogar ó fútbol, es un “crack”, Bea:  aínda que estés en Santiago non me esquezo de ti, tamén me lembro de que che debo unha tortilla, sigue insistindo algún día aprenderei a facelas, gracias por axudarme tantas veces, Ada:  “energizer” tes unhas baterías de litio inagotables, gracias por esas conversas tan interesantes e por compartir todas esas cuncas de té e café, sen o teu apoio estes últimos meses serían moito máis duros e a última fichaxe a Susana decirlle que fixo unha boa elección neste laboratorio, vai aprender moito e facer grandes amizades.

A Anita Ardá, a viaxeira, aínda que esta en orgánica aproveita os mellores momentos dos inorgánicos (festas, casa rural, etc) para cambiarse de bando.

Agradecer ós compañeiros da Universidade de Santiago de Compostela Carlos, Fran e Luis, que levan moitos anos (dende a Tesiña) apoiándome e axudándome.

Tamén quero agradecer a toda a xente que coñecín facendo unha estancia e me axudou para que me sentise coma na casa. Ós compañeiros de Madrid: Susana, Ainoa, Miriam, Gallardo, Adrián e a Raul e os de Ancona: : Vesna, Tatiana, Luigi, Luigi Gobbi, Paolo, Adriano, Gianni e Liliana.

Dar as gracias ó equipo de baloncesto  de Baio por permitirme ir adestrar con eles, o partido de basket dos venres foi unha boa terapia para eliminar o estrés acumulado durante toda a semá. Por certo, Diego síntoo pero sempre che acabo dando algún golpe espero que algún día o sair do adestramento estes enteiro.

Tamén teño que darlle moitas grazas a Pablo 🐼 “ese amigo del alma” con quen levo moitos anos compartindo aventuras, ánimo para o teu novo reto, 42 Km non son nada para ti. Eses miles de discos que me pasaches foron a banda sonora desta Tese, o que fixo mais amena a súa composición. Agora tócalle a Jorge, que se pode dicir de el, pois moitas cousas boas, que calculou a temperatura do ceo e inferno, que fala moitos idiomas, etc pero si o vedes pola praia armado cun boomerang por favor escápade, é moi perigoso.

En último lugar darlle as grazas á miña familia, especialmente ós meus pais polo seu apoio incondicional e permitir que realizase os meus proxectos. Igualmente tamén quero darlle as grazas ás miñas irmas as “canarias” Bea e Tete (+ sobriño) polo seu apoio. A meus tíos, Rosa e Lito, por permitirme estar de okupa no seu piso. A Marta 🐼 quen me fixo un adicto ós “Don Pacos” e que voltase a sentirme coma un “teenager” e a Delmi grazas por estar sempre aí axudando.

E por suposto, a Mary 🐼 son moitísimas as cousas que teño que agradecerche, pero sobre todas destaca a túa infinita paciencia, grazas por estar ata as tantas da mañá axudándome a facer as medidas en helio, por animarme nos malos momentos, etc.

**IV.2.-INFLUENCIA DEL  
DOPAJE CON COBALTO  
SOBRE LAS  
PROPIEDADES  
MAGNETORRESISTIVAS  
DE FASES  
RUDDLESDEN-POPPER  
DE HIERRO Y  
MANGANESO CON  $n=2$ .**

**Compuestos**



## IV.2.1.-COMPUESTOS $\text{La}_{1,2}\text{Sr}_{1,8}\text{Mn}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_7$

### IV.2.1.1.-Introducción

A lo largo de ese apartado vamos a mostrar el efecto del dopaje con cationes cobalto en la posición del manganeso en el compuesto  $\text{La}_{1,2}\text{Sr}_{1,8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ . Hemos elegido este compuesto por ser el que presenta el mayor efecto magnetorresistivo y a temperatura más alta dentro de la familia de compuestos RP  $\text{La}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_2\text{O}_7$ <sup>1</sup>.

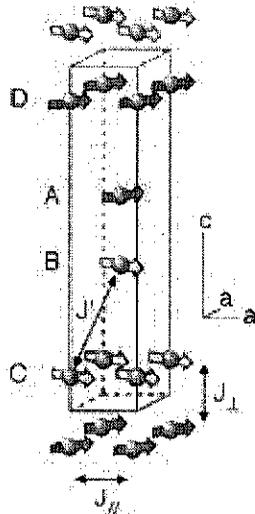
Antes de presentar los estudios realizados, vamos a hacer una pequeña introducción sobre el compuesto sin dopar  $\text{La}_{1,2}\text{Sr}_{1,8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ :

Desde que Moritomo et al<sup>1</sup> descubrieron en él CMR este compuesto ha recibido una atención considerable por parte de la comunidad científica debido a las interesantes e inusuales propiedades que presenta.

Este compuesto, que es un miembro  $n=2$  de la serie de Ruddlesden-Popper de manganeso, presenta una estructura tipo  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  simetría tetragonal con grupo espacial  $I4/mmm$ <sup>2</sup>.

Desde el punto de vista magnético<sup>3,4</sup>, en las curvas de  $\chi_m(T)$  aparecen dos transiciones magnéticas:

- $T_c(2D) \approx 220$  K que se ha atribuido a un orden ferromagnético bidimensional dentro de los bloques perovskita<sup>1</sup>. No obstante, según algunos autores se debe a la presencia de pequeños clusters superparamagnéticos<sup>5</sup> o a la presencia de intercrecimientos de otros miembros de la serie de RP (incluso en compuestos monocristalinos)<sup>6,7</sup>.
- $T_c(3D) \approx 120$  K que se ha atribuido a un ordenamiento FM tridimensional dentro de los bloques perovskita y entre los diferentes bloques perovskita. Mediante difracción de neutrones se ha determinado que este ordenamiento no es perfectamente ferromagnético, como se puede observar en la figura IV.2.1-1, hay un pequeño canteo de los momentos<sup>8</sup>.



**Figura IV.2.1-1** Orientación de los momentos magnéticos en el compuesto  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$  (de referencia <sup>8</sup>).

Este comportamiento magnético tan complejo es consecuencia de la existencia y competición en el compuesto de interacciones de doble intercambio, ferromagnéticas, y de interacciones de superintercambio, antiferromagnéticas.

Desde el punto de vista de las propiedades de transporte, este compuesto presenta una transición metal-aislante (M-I) a temperaturas próximas a  $T_c(3D) \approx 120$  K, y un comportamiento semiconductor a temperaturas superiores a  $T_{M-I}$  y metálico a temperaturas inferiores. A bajas temperaturas,  $T < 30$  K se observa un nuevo comportamiento semiconductor que se suele denominar "semiconductor reentrante".

En lo referente a la magnetorresistencia, este compuesto presenta CMR en la transición metal-aislante. Así, Moritomo et al<sup>1</sup> encontraron en un monocristal de  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$  una  $MR \approx -99\%$  a  $T=129$  K y  $H=7$  T. Esta MR se denomina magnetorresistencia intrínseca, porque es debida a la propia naturaleza los compuestos, al igual que ocurre en las manganitas

$\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ . Y como hemos indicado en el prólogo del presente trabajo el origen de este fenómeno sigue sin comprenderse completamente

Además, los compuestos policristalinos  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ , aparte de la MR intrínseca presentan también MR intergranular<sup>9,10</sup> a bajas temperaturas. El origen de esta MR son las barreras intergranulares de los diferentes granos o partículas que forman un material policristalino. Este tipo de comportamiento, que no es exclusivo de los óxidos mixtos de Mn, suele aparecer en compuestos denominados "half-metallic", compuestos metálicos donde la polarización del espín de los electrones es del 100%, como por ejemplo en los siguientes materiales  $\text{CrO}_2$ ,  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ ,....

En esta MR intergranular tiene mucha influencia el tamaño de partícula, aumentando la resistencia eléctrica y la magnetorresistencia al disminuir el tamaño de partícula, como se ha determinado óxidos de manganeso con estructura perovskita<sup>9</sup>.

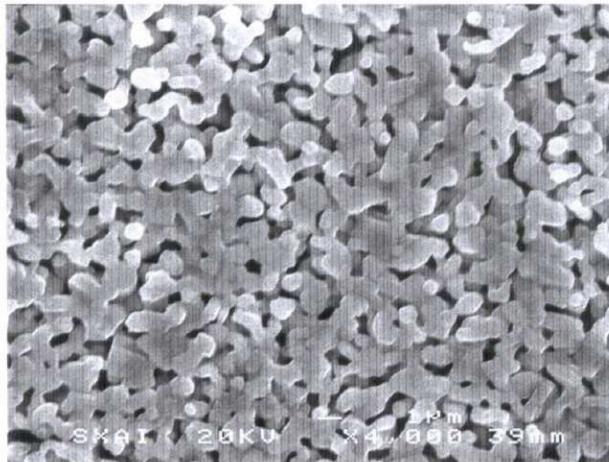
---

#### IV.2.1.2.-Síntesis, morfología y contenido en oxígeno

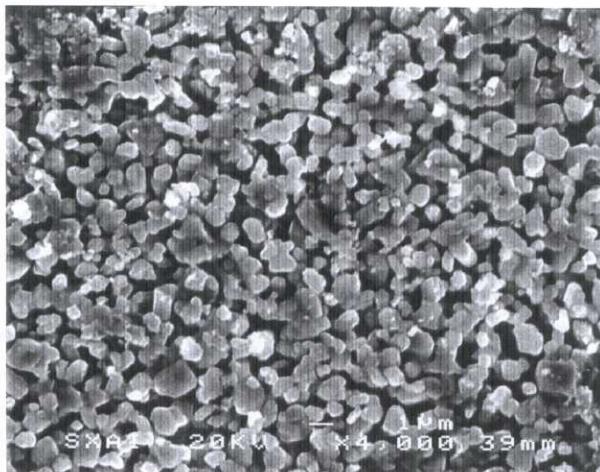
Estas muestras fueron sintetizadas por un método de sol-gel (técnica de Pechini) obteniéndose materiales policristalinos monofásicos con grados de dopaje  $x=0.025, 0.05, 0.075, 0.1, 0.15$  y  $0.2$ .

Mediante microscopía electrónica de barrido se ha determinado que estas muestras policristalinas están constituidas por partículas de tamaño bastante uniforme, de aproximadamente  $1\ \mu\text{m}$  de diámetro y forma ovoidal, véase figura IV.2.1-2.

Al aumentar la concentración de cobalto observamos una disminución en el tamaño de partícula y un menor grado de sinterizado (Figura IV.2.1-3).



**Figura IV.2.1-2** Micrografía (SEM) de la muestra de  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ .

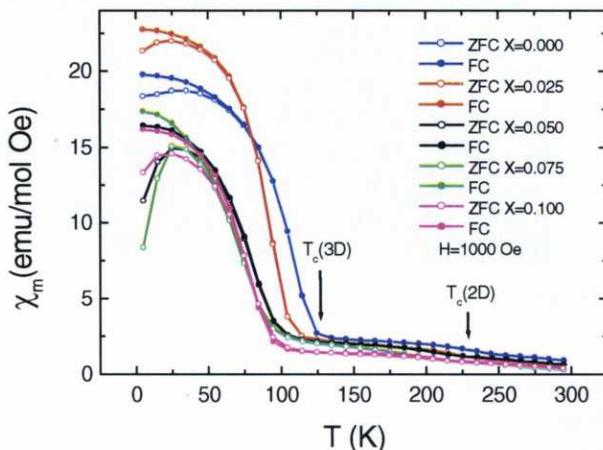


**Figura IV.2.1-3** Micrografía (SEM) de la muestra  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_7$ .

La estequiometría en oxígeno de los compuestos se determinó mediante valoraciones iodométricas. Los valores obtenidos confirman la estequiometría correcta en oxígeno para las muestras sintetizadas, no observándose deficiencia ni exceso del mismo.

### IV.2.1.3.-Propiedades magnéticas

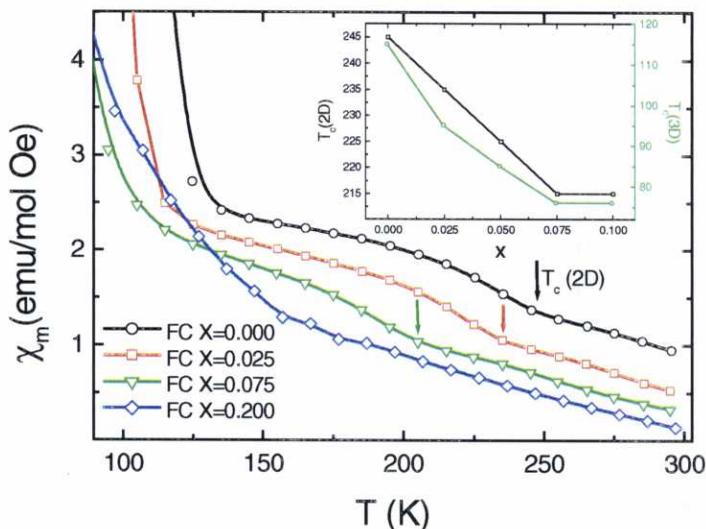
En la figura IV.2.1-4 se recoge el comportamiento general de la susceptibilidad molar  $\chi_m$  (d.c.) de estos compuestos en función de la temperatura.



**Figura IV.2.1-4** Curvas de susceptibilidad (FC y ZFC) medidas a 1000 Oe de los compuestos  $\text{La}_{1,2}\text{Sr}_{1,8}\text{Mn}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_7$  ( $0 \leq x \leq 0.1$ ).

Como era de esperar el compuesto sin dopar  $x=0.0$  presenta el comportamiento magnético descrito en la bibliografía y al dopar con cobalto la susceptibilidad en general disminuye y las muestras evolucionan hacia un comportamiento tipo vidrio de espín.

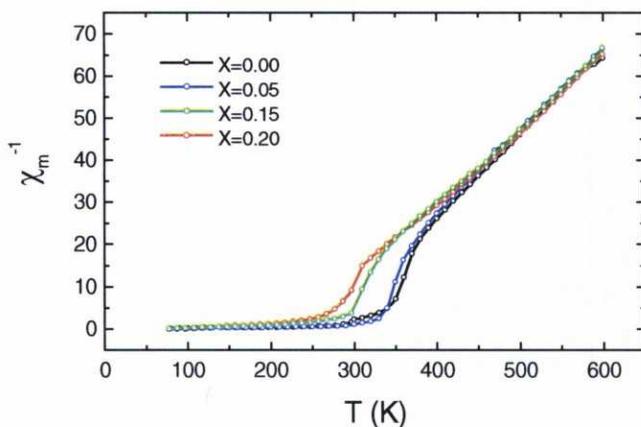
Para analizar más en detalle los efectos del dopaje, en primer lugar nos centraremos en la transición ferromagnética  $T_c$  (2D) que tiene lugar a la temperatura de  $\approx 220$  K. Como se puede observar en la figura IV.2.1-5, al aumentar el grado de dopaje se produce una disminución de la temperatura de Curie (véase figura IV.2.1-5) y la transición se va desdibujando, y ya no se observa en el compuesto con  $x=0.2$ .



**Figura IV.2.1-5** Curvas de susceptibilidad FC medidas a 1000 Oe de los compuestos  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_7$ . En la figura interior se muestra la variación de  $T_c(3D)$  y  $T_c(2D)$  con el grado de dopaje.

Por su parte, en la transición ferromagnética  $T_c(3D) \approx 120$  K al sustituir cationes Mn por Co, también se observa una disminución de la temperatura de Curie (véase figura IV.2.1-5), siendo esta bajada más acentuada para compuestos con bajos grados de dopaje. Igualmente el valor de la susceptibilidad disminuye con el dopaje, excepto en el compuesto  $x=0.025$  que aumenta ligeramente respecto al compuesto sin dopar, véase figura IV.2.1-1, quizás debido a la eliminación del canteo de los momentos magnéticos que presenta el compuesto sin dopar  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ . Este descenso general de la temperatura de Curie y la susceptibilidad magnética al aumentar el grado de dopaje se debe al debilitamiento del proceso de doble intercambio.

En cuanto a la inversa de la susceptibilidad magnética con la temperatura, los datos no se ajustan a una ley de Curie-Weiss hasta temperaturas muy superiores a  $T_c(2D)$ ,  $T > 400$  K, fenómeno que también se produce en perovskitas de manganeso y que ha sido atribuido a la presencia de pequeños clusters ferromagnéticos hasta temperaturas  $T > 1.8 T_c$ <sup>11</sup>, situación que también podría producirse aquí.



**Figura IV.2.1-6** Inversa de la susceptibilidad frente a la temperatura.

Y del intervalo ajustado obtenemos los datos del momento magnético efectivo por ión de transición y la constante de Weiss ( $\Theta$ ) que se muestran en la tabla IV.2.1-1.

**Tabla IV.2.1-1** Momento magnético efectivo por ión de transición y constante de Weiss de los compuestos  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_7$ .

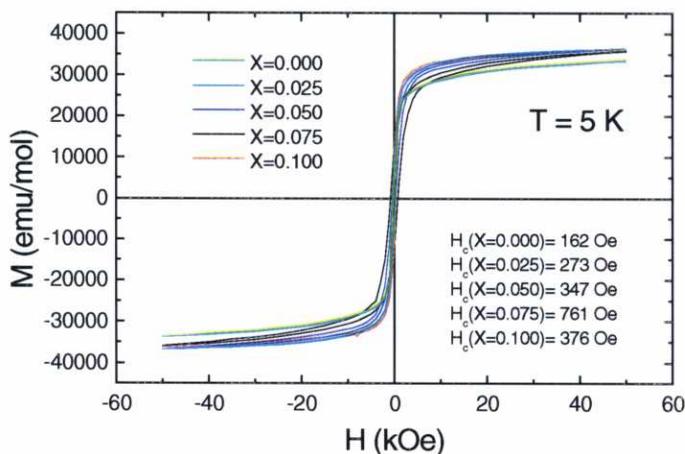
	$\mu_{\text{ef-Mn/Co}} (\mu_{\text{B}})$	$\Theta$ (K)
0.000	4.52	264.4
0.025	4.55	276.8
0.050	4.55	255.5
0.075	4.69	262.3
0.100	4.84	255.8
0.150	4.64	245.3
0.200	4.67	245.7

A pesar de no observarse una variación continua de los valores, al aumentar el grado de dopaje el momento magnético tiende a aumentar ligeramente mientras que la constante de Weiss disminuye.

El aumento del momento magnético podría estar indicando la formación de una cierta proporción de cationes  $\text{Co}^{+2}$  que podrían provenir de una reacción:  $\text{Mn}^{+3} + \text{Co}^{+3} \leftrightarrow \text{Mn}^{+4} + \text{Co}^{+2}$ , aunque hay que indicar que la determinación del estado de oxidación y espín en óxidos mixtos de Mn/Co es una tarea muy compleja, que necesitaríamos más datos para apoyar esta hipótesis y que los resultados que se suelen encontrar en la bibliografía al respecto son contradictorios<sup>12,13</sup>.

Por su parte, la disminución de la constante de Weiss con el grado de dopaje indica el debilitamiento de las interacciones ferromagnéticas al aumentar  $x$ , aunque en estos compuestos la disminución de las interacciones FM es menos acusada que la observada en los compuestos perovskita<sup>14</sup>.

Por otro lado, los ciclos de histéresis  $M(H)$  de estos compuestos se muestran en la figura IV.2.1-7.



**Figura IV.2.1-7** Ciclos de histéresis de los compuestos  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_7$  ( $0 \leq x \leq 0.1$ ) realizados a la temperatura de 5 K.

De ellos cabe destacar los siguientes aspectos:

1. La magnetización aumenta al dopar los compuestos con cobalto, manteniéndose el valor bastante insensible al grado de dopaje.

2. A la temperatura de 5K y aplicando un campo magnético máximo de 50 kOe la magnetización no alcanza una saturación completa.
3. Los procesos son muy reversibles: la magnetización remanente y el campo coercitivo son muy pequeños.

Como resumen del estudio de las propiedades magnéticas podemos concluir: que el dopaje con cationes cobalto afecta fundamentalmente a las interacciones FM del compuesto de partida. Debilitando las interacciones de doble intercambio  $Mn^{+3}$ -  $Mn^{+4}$ , lo que se manifiesta en el descenso de la temperatura de Curie y la constante de Weiss.

Además, en los compuestos con bajo grado de dopaje predomina su efecto sobre las interacciones antiferromagnéticas de superintercambio  $t^3$ - $p\pi$ - $t^3$  haciendo que la susceptibilidad aumente.

---

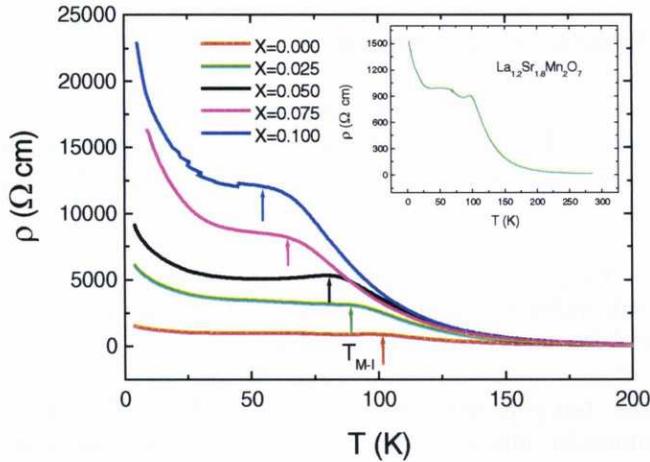
#### IV.2.1.4.-Propiedades de transporte

En la figura IV.2.1-8 se muestra la variación de la resistividad frente a la temperatura de estos compuestos  $0 \leq x \leq 0.1$  para temperaturas inferiores a  $T < 200$  K. En estas medidas de resistividad se pueden distinguir tres regiones:

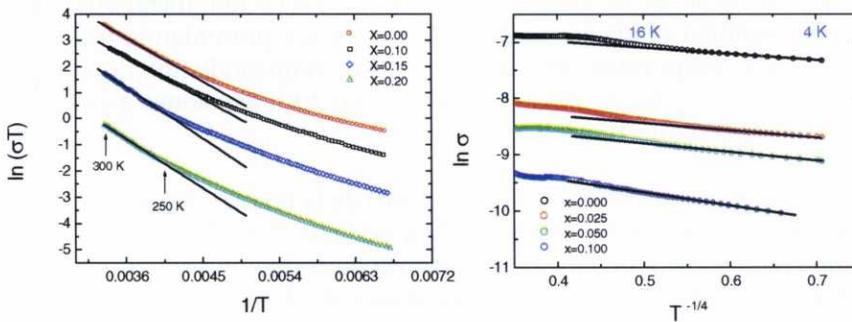
1. A  $T > T_c(3D)$  las muestras presentan un comportamiento semiconductor que se puede ajustar a pequeños polarones adiabáticos, véase figura IV.2.1-9.
2. Para temperaturas próximas a  $T_c(3D) \approx 120\text{K}$  se observa una transición metal-aislante  $T_{M-I}$ . No obstante, en nuestro caso al presentar estos compuestos un pequeño tamaño de partícula y una elevada resistencia intergranular la transición M-I no es tan brusca como en materiales monocristalinos o cerámicos. Además al aumentar el dopaje se observa un descenso de  $T_{M-I}$ , transición que desaparece para  $x > 0.1$ .
3. A  $T < 30$  K se observa una nueva transición metal-aislante que también es intrínseca de estos materiales, presentando nuevamente los compuestos un comportamiento semiconductor que se puede ajustar a un modelo de salto al azar tridimensional, para  $T < 16$  K, véase figura IV.2.1-9.

Si ahora nos fijamos en los valores de la resistencia observamos que ésta aumenta al sustituir cationes Mn por Co. Esto se puede interpretar como consecuencia de la introducción de desorden en los compuestos y la progresiva destrucción de las interacciones de doble intercambio entre los cationes  $\text{Mn}^{+3}$  y  $\text{Mn}^{+4}$ .

---



**Figura IV.2.1-8** Representación de la resistividad frente a la temperatura de los compuestos  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_7$  ( $0 \leq x \leq 0.1$ ). En la figura interior se muestra la resistividad frente a la temperatura del compuesto sin dopar.

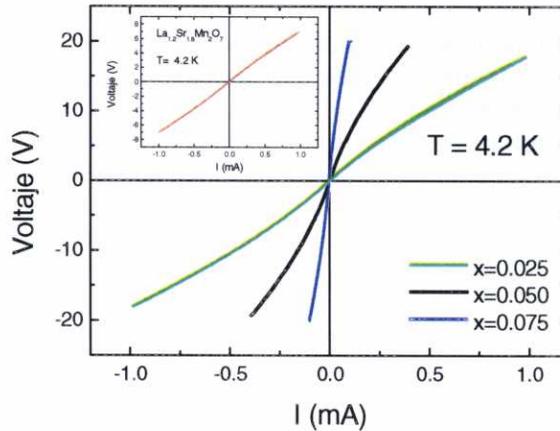


**Figura IV.2.1-9** Ajuste a pequeños polarones adiabáticos de la conductividad en la región de alta temperatura  $T > 250$  K y ajusta a VRH tridimensional de la conductividad a baja temperatura  $T < 16$  K.

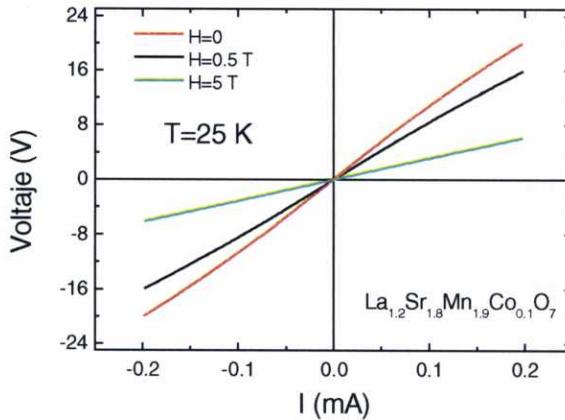
Por otro lado, todos estos compuestos presentan un comportamiento no óhmico (comportamiento no lineal del voltaje frente a la intensidad) a temperaturas inferiores a la temperatura de Curie tridimensional. Este comportamiento no óhmico se hace más apreciable al aumentar el grado de dopaje, y con ello la resistencia eléctrica de material, véase figura IV.2.1-10.

Los efectos no óhmicos que también se producen en magnitas<sup>15</sup> se manifiestan en muestras que presentan un pequeño tamaño de partícula y a bajas temperaturas debido a la presencia de barreras intergranulares, estas son regiones muy estrechas del orden de unos pocos nm que presentan una alta resistencia eléctrica dificultando la conducción intergranular.

Por otra parte, el campo magnético aplicado hace que las muestras tiendan a volverse óhmicas, y que la dependencia de V con I se vuelva lineal, véase figura IV.2.1-11.



**Figura IV.2.1-10** Variación del voltaje frente a la intensidad de los compuestos  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_7$  ( $0 \leq x \leq 0.075$ ) a la temperatura de 4.2 K. En la figura interior se muestra el comportamiento del compuesto sin dopar.



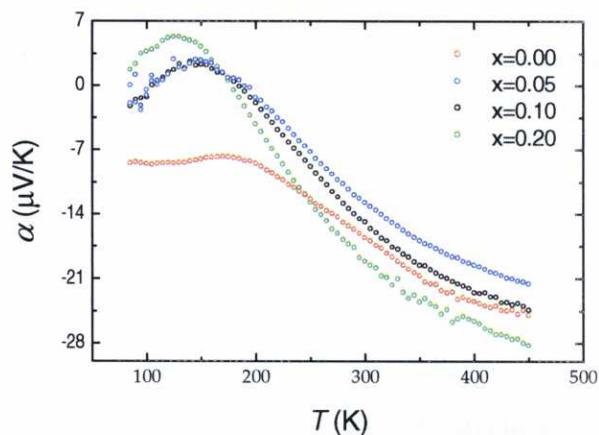
**Figura IV.2.1-11** Influencia del campo magnético sobre las curvas I-V del compuesto  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_{1.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_7$  a la temperatura de 25 K.

En lo referente al valor del coeficiente Seebeck observamos como a temperaturas intermedias entre las temperaturas de Curie 2D y 3D aparece un máximo, véase figura IV.2.1-12, y para  $T > 250$  K todas las curvas de coeficiente Seebeck presentan un comportamiento de polarones pequeños, coincidiendo con los resultados obtenidos por conductividad.

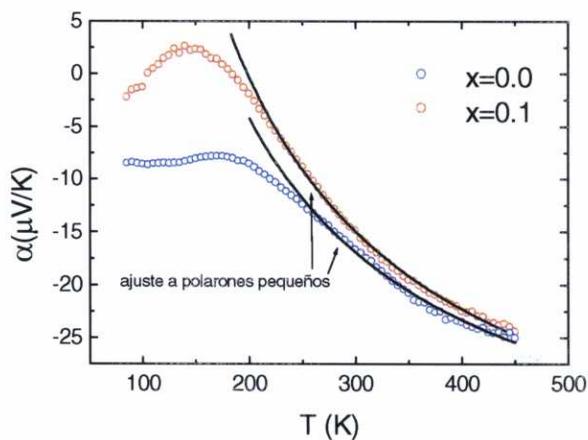
En la figura IV.2.1-13 se muestra el ajuste de las muestras  $x=0.0$  y  $x=0.1$  a la expresión de polarones pequeños<sup>16</sup>.

$$\alpha = \frac{k_B}{e} \left[ \frac{E_g}{k_B T} + \alpha_0 \right] \quad [\text{ec.18}]$$

siendo  $E_g$  la energía del "gap" semiconductor y  $\alpha_0$  una constante que depende del compuesto.



**Figura IV.2.1-12** Coeficiente Seebeck de las muestras  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_7$  ( $0 \leq x \leq 0.2$ ).



**Figura IV.2.1-13** Curvas experimentales del coeficiente de Seebeck de los compuestos  $x=0.0$  y  $x=0.1$  y curvas teóricas de ajuste a polarones pequeños.

Del ajuste de los datos de conductividad y coeficiente Seebeck a polarones pequeños se han obtenido las energías de activación y las energías del "gap" semiconductor mostradas en la tabla IV.2.1-2.

**Tabla IV.2.1-2** Valores de la energía de activación obtenidos mediante datos de conductividad y coeficiente Seebeck.

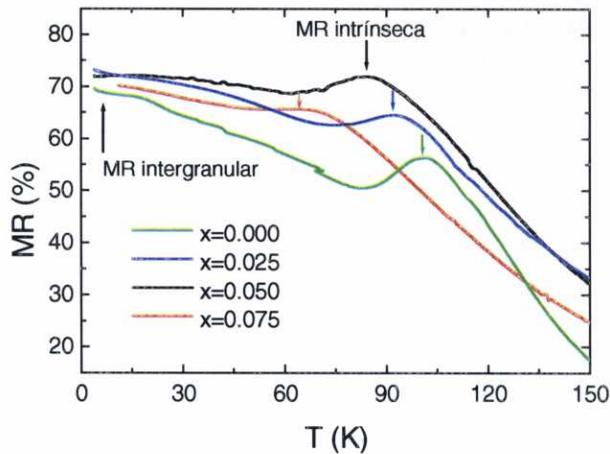
x	$E_a$ (meV)	$E_g$ (meV)
0.00	159	7.65
0.05	189	8.15
0.10	153	8.77
0.15	213	8.83
0.20	177	8.56

Como se puede observar en la tabla IV.2.1-2 al aumentar el dopaje en cationes cobalto crece el valor de  $E_a$  y  $E_g$ . Comparando con los compuestos con estructura perovskita<sup>17</sup> observamos que  $E_g$  apenas varía con la dimensionalidad, pero que sin embargo la entalpía de movilidad  $E_a = \Delta H_m + (E_g/2)$  [ec.11] aumenta al disminuir la dimensionalidad de los compuestos.

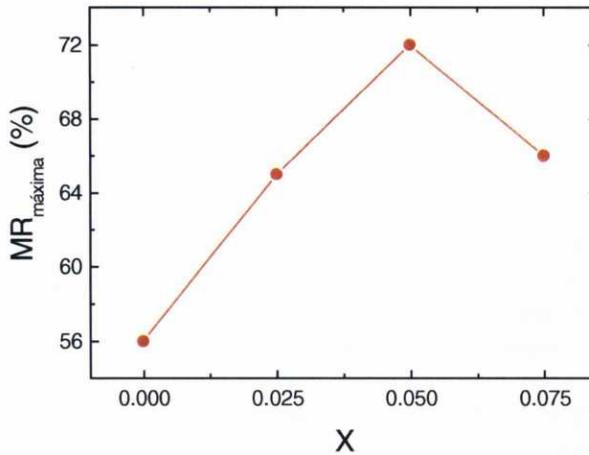
#### IV.2.1.5.-Magnetorresistencia

En la figura IV.2.1-15 se muestra la variación de la MR frente a la temperatura aplicando un campo constante de 40 kOe. De estas curvas cabe destacar los siguientes aspectos:

- La MR de estos compuestos siempre presenta dos máximos: uno a temperaturas próximas a  $T_c(3D)$  (MR intrínseca) y otro a bajas temperaturas (MR extrínseca o intergranular) que se ve favorecida por el pequeño tamaño de grano de estos compuestos.
- Al dopar ligeramente el compuesto  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$  con cobalto se produce un aumento de la MR intrínseca, siendo ésta máxima para el compuesto con  $x=0.05$  (véase figura IV.2.1-16): un 16 % mayor que el compuesto sin dopar. No obstante, la temperatura a la que la MR es máxima disminuye con el grado de dopaje. Por su parte, la MR intergranular es casi independiente del dopaje con cationes cobalto.



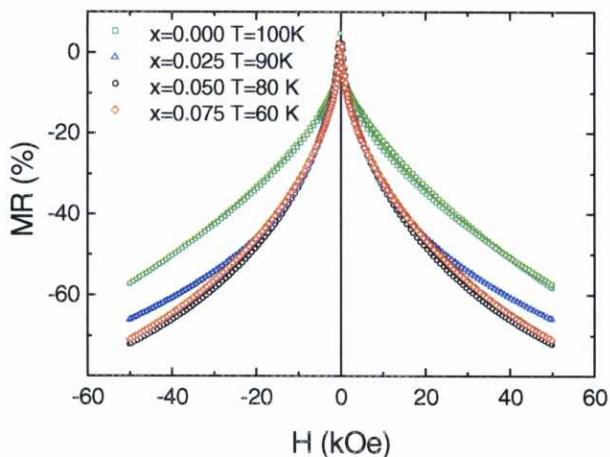
**Figura IV.2.1-15** Variación de la MR en función de la temperatura para los compuestos  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_7$  ( $0 \leq x \leq 0.075$ ), el campo aplicado fue de 40 kOe.



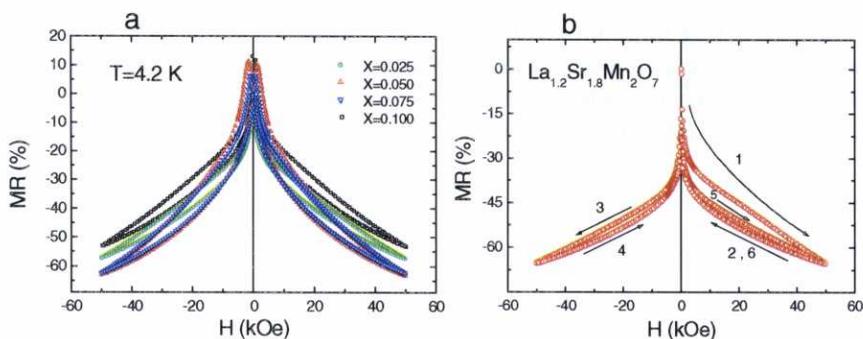
**Figura IV.2.1-16** Evolución de la MR intrínseca máxima de los compuestos  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_7$  ( $0 \leq x \leq 0.075$ ) con el grado de dopaje.

En las temperaturas en las que las curvas  $\text{MR}(T)$  presentan un máximo realizamos medidas de la variación de la MR frente al campo magnético, véase figura IV.2.1-17. Como se puede observar los compuestos dopados con cobalto presentan una mayor MR y además dicho aumento es especialmente marcado para campos magnéticos pequeños. Este comportamiento es muy importante desde el punto de vista de la búsqueda de materiales útiles para sensores magnetorresistivos.

En la figura IV.2.1-18 se muestra la MR de estos materiales a la temperatura de 4.2 K observándose nuevamente que el compuesto con  $x=0.05$  presenta la MR máxima y que las curvas presentan una pequeña histéresis. En el compuesto sin dopar se observa una pequeña relajación al aplicar por primera vez el campo, como también se ha observado en el compuesto  $\text{La}_{1.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ <sup>18</sup>.



**Figura IV.2.1-17** Variación de la MR frente el campo magnético aplicado a la temperatura donde las curvas de MR (T) presentan un máximo.



**Figura IV.2.1-18** Variación de la MR frente el campo magnético aplicado a la temperatura de 4.2 K.

¿Por qué al introducir cationes cobalto se produce un aumento de la MR?

Al sustituir cationes manganeso por cationes cobalto, cationes que no participan en el proceso de doble intercambio, se está destruyendo parte

de las interacciones ferromagnéticas del compuesto de partida, aumentando el desorden magnético y disminuyendo la conductividad. Por ello, en ausencia de campo magnético externo este desorden magnético provoca un aumento de la resistencia eléctrica. Pero cuando se aplica un campo magnético fuerte, se mejora el orden magnético aumentando la probabilidad de salto de los portadores de carga por lo que la resistividad del material será menor que cuando el material se encuentra desordenado, de ahí la magnetorresistencia.

El efecto es máximo para bajo grados de dopaje, y al seguir aumentando  $x$  e incrementando el desorden el poder ordenador del campo va disminuyendo, relativamente, y por ello después de un máximo para  $x=0.05$  la magnetorresistencia vuelve a disminuir.

Estos resultados apuntan en la misma línea que los obtenidos por otros autores al dopar con éste u otros cationes que no participan en el proceso de doble intercambio, por ejemplo Co y Fe, en perovskitas de manganeso <sup>14</sup> o en algunos casos también fases RP con  $n=2^{19-22}$ : este tipo de cationes debilitan las interacciones ferromagnéticas, aumentan la resistividad y la magnetorresistencia. En cambio, si dicho dopaje se realiza con cationes que sí participan en el proceso de doble intercambio, por ejemplo  $Cr^{+3}$ , apenas alteran las interacciones FM, aumenta la resistividad y la magnetorresistencia disminuye ligeramente con el grado de dopaje.

---

#### IV.2.1.6.-Conclusiones

A continuación se resumen las principales aportaciones y conclusiones del estudio realizado en los compuestos  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_7$ :

- Se han preparado compuestos de la serie  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_7$  ( $0 \leq x \leq 0.2$ ) como materiales policristalinos monofásicos utilizando una técnica de sol-gel (técnica de Pechini). El empleo de esta técnica de química "suave" nos ha permitido obtener partículas homogéneas de  $d \approx 1 \mu\text{m}$ .
  - El dopaje con cationes cobalto afecta fundamentalmente a las interacciones ferromagnéticas del compuesto sin dopar: al aumentar el grado de dopaje se produce un debilitamiento de las interacciones de doble intercambio entre los cationes  $\text{Mn}^{3+}$  y  $\text{Mn}^{4+}$  que se manifiesta en el descenso de la susceptibilidad, de la temperatura de Curie y la constante de Weiss. No obstante, en los compuestos con muy bajo grado de dopaje predomina el efecto del dopaje sobre las interacciones antiferromagnéticas de superintercambio  $t^3$ - $p\pi$ - $t^3$ , que hace que la susceptibilidad magnética aumente ligeramente.
  - Si nos fijamos en los valores de la resistencia eléctrica observamos que ésta aumenta con el grado de dopaje. Estos compuestos presentan dos transiciones metal-aislante: una  $T_{M-1}$  a temperaturas próximas a la temperatura de Curie (3D) cuyo valor disminuye al aumentar el grado de dopaje, y otra  $T_{M-2}$  a temperaturas inferiores a 30K que es independiente del dopaje.
  - La magnetorresistencia de estos compuestos presenta dos máximos: uno a temperaturas próximas a  $T_c(3D)$  (MR intrínseca) y otro a bajas temperaturas (MR extrínseca o intergranular) que se ve favorecida por el pequeño tamaño de grano de estos materiales. Al dopar ligeramente el compuesto  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$  con cobalto se produce un aumento de la MR intrínseca, siendo ésta máxima para el compuesto con  $x=0.05$ :  $MR=-73\%$  a  $T=80$  K y  $H=50$  kOe, un 16 % mayor que la MR máxima del compuesto sin dopar. No obstante, la temperatura a la que la MR es máxima disminuye con el grado de dopaje. Por su
-

parte, la MR intergranular es practicamente independiente del dopaje con cationes cobalto.

---

**IV.2.1.7.-Bibliografía**

- <sup>1</sup> Y.Moritomo, A. Asamitsu, H. Kuwahara y Y. Tokura, *Nature* **380** 141 (1996)
  - <sup>2</sup> R. Seshadri, C. Martín, M. Hervieu y B. Raveau, *Chemistry of Materials* **9** 270 (1997)
  - <sup>3</sup> T.G. Perring, G. Aeppli, Y. Moritomo y Y. Tokura, *Physical Review Letters* **78** 3197 (1997)
  - <sup>4</sup> R.P. Sharma, P. Fournier, R.L. Greene, T. Venkatesan, J.F. Mitchell y D. Miller, *Journal of Applied Physics* **83** 7351 (1998)
  - <sup>5</sup> J.S. Zhou, J.B. Goodenough y J.F. Mitchell, *Physical Review B* **58** 579 (1998)
  - <sup>6</sup> S.D. Bader, R. M. Osgood III, D.J. Miller, J.F. Mitchell y J.S. Jiang, *Journal of Applied Physics* **83** 6385 (1998)
  - <sup>7</sup> N.O. Moreno, P.G. Pagliuso, C. Rettori, J.S. Gardner, J.L. Sarrao, J.D. Thompson, D.L. Huber, J.F. Mitchell, J.J. Martinez y S.B. Oseroff, *Physical Review B* **63** 174413 (2001)
  - <sup>8</sup> K.Hirota, Y. Moritomo, H. Fujioka, M. Kubota, H. Yoshizwa y Y. Endoh, *Journal of Physical Society of Japan* **67** 3380 (1998)
  - <sup>9</sup> A. Gupta y J.Z. Sun, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **200** 24 (1999)
  - <sup>10</sup> J.S. Modera y G. Mathon, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **200** 248 (1999)
  - <sup>11</sup> J.M. de Teresa, M.I. Ibarra, P.A. Algarabel, C. Ritter, C.Marquina, J. Blasco, J. García, A. del Moral y Z. Arnold, *Nature* **386** 256 (1997)
  - <sup>12</sup> J.B. Goodenough, A. Wold, R.J. Arnott y N. Menyuk, *Physical Review* **124** 373 (1961)
  - <sup>13</sup> I.O. Troyanchuk, L.S. Lobanovsky, D.D. Khalyavin, S.N. Pastushonok y H. Szymczak, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **210** 63 (2000)
  - <sup>14</sup> F.Rivadulla, M.A. López Quintela, L.E. Hueso, P. Sande, J. Rivas y R.D. Sánchez, *Physical Review B* **62** 5678 (2000)
  - <sup>15</sup> R.Gross, L.Alff, B.Büchner, B.H. Freitag, C. Höfener, J.Klein, Y. Lu, W. Mader, J.B. Philipp, M.S.R. Rao, P. Reuther, S. Ritter, S. Thienhaus, S. Uhlenbruck y B. Wiedenhorst, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **211** 150 (2000)
  - <sup>16</sup> N. Mott en "Conduction in non-crystalline materials" Clarendon Press Oxford (1993)
  - <sup>17</sup> M.B. Salamon y M. Jaime *Review Modern Physical* **73** 583 (2001)
-

- 
- <sup>18</sup> K. Dörr, K.H. Müller, L. Schultz, K. Ruck y G. Krabbes, *Journal of Applied Physics* **87** 814 (2000)
  - <sup>19</sup> J.Zhang, Q. Yan, F. Wang, P. Yuan, P. Zhang, *Journal of Physics: Condensed Matter* **12** 1981 (2000)
  - <sup>20</sup> R. Gundakaram, J.G. Lin, F.Y. Lee, M.F. Tai, C.H. Shen, R.S. Liu y C. Y. Huang, *Journal of Physics: Condensed Matter* **11** 5187 (1999)
  - <sup>21</sup> J.Zhang, F. Wang, P. Zhang y Q. Yan, *Journal of Applied Physics* **86** 1604 (1999)
  - <sup>22</sup> C.L. Yuan, T. Yu, W.H. Song, S.L. Le, S.G. Wang, J.M. Dai y Y.P. Sun, *Physica Status Solidi A* **178** 771 (2000)
-

**Compuesto**



## IV.2.2. COMPUESTO $\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{7.5}$

### IV.2.2.1.-Introducción

Dentro del estudio de los compuestos con magnetorresistencia recientemente se ha encontrado esta interesante propiedad en compuestos  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7.5}$ : óxidos mixtos de Fe(IV), ión que es un  $3d^4$  o sea es isoelectrónico con el catión  $\text{Mn}^{3+}$ . Estos compuestos de Fe(IV) son relativamente poco conocidos entre la comunidad científica ya que su síntesis está limitada por el hecho de que normalmente se han sintetizado bajo alta presión de oxígeno para estabilizar el hierro en este estado de oxidación tan alto y obtener muestras estequiométricas.

Al igual que en el caso del Mn los óxidos mixtos de Fe(IV) forman perovskitas tridimensionales, por ejemplo, las más conocidas son,  $\text{CaFeO}_3$  y  $\text{SrFeO}_3$ <sup>1,2</sup>. Y también fases de Ruddlesden-Popper: fases con  $n=1$  (tipo  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ )  $\text{A}_2\text{FeO}_4$  ( $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}$ )<sup>3</sup> y fase con  $n=2$   $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7.5}$ <sup>4</sup> que exhibe un gran rango de no estequiometría en oxígeno  $0 \leq \delta \leq 1$ .

Las propiedades electrónicas de estos ferratos, en los que el Fe(IV) está en configuración de espín alto:  $t_{2g}^3 e_g^1$ , son bastante complejas debido, como en el caso de las manganitas, a un equilibrio muy sutil entre los efectos que tienden a localizar los electrones y aquellos que tienden a deslocalizarlos y a la competición entre interacciones de intercambio ferromagnéticas y antiferromagnéticas<sup>5</sup>.

Por ejemplo, mientras que el  $\text{SrFeO}_3$  es metálico y antiferromagnético ( $T_N=130$  K), con una estructura de espín helicoidal<sup>2,6</sup>, el compuesto  $\text{CaFeO}_3$  también presenta orden por debajo de  $\approx 120$  K pero es semiconductor debido a la existencia de un proceso de desproporción del tipo  $2\text{Fe}^{+4} \rightarrow \text{Fe}^{+3} + \text{Fe}^{+5}$ <sup>1,7</sup>.

Al disminuir la dimensionalidad de 3D a 2D, el compuesto  $\text{Sr}_2\text{FeO}_4$  es un semiconductor tipo Mott antiferromagnético, con una temperatura de Neel mucho más baja ( $T_N \approx 60$  K)<sup>8</sup>.

Por su parte, el  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$  es un semiconductor que se ordena antiferromagnéticamente a bajas temperaturas, para todo el rango de no estequiometría en oxígeno, y que también experimenta desproporción<sup>9</sup>.

Aparte de estos compuestos se conocen otros ferratos en los que el hierro se sustituye parcialmente por otros elementos de transición. En este contexto, la sustitución parcial de hierro por cobalto es especialmente interesante, ya que se ha encontrado que aumenta la conductividad de estos materiales y fortalece las interacciones ferromagnéticas, como se ha demostrado en compuestos  $\text{SrFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ <sup>10,11</sup> y  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$ <sup>12</sup>.

Y recientemente se han descrito efectos MR en óxidos mixtos de hierro y cobalto sintetizados bajo alta presión de oxígeno, aunque hasta ahora hay relativamente poco estudios sobre el tema. Estos efectos se descubrieron inicialmente en compuestos  $\text{SrFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$   $\text{MR}_{\text{máx.}}(x=0.1)=-12\%$  a  $T=4\text{ K}$  y bajo un campo aplicado de  $12\text{ kOe}$ <sup>13,14</sup> y más recientemente en miembros  $n=2$  de la serie de Ruddlesden-Popper  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$  en la que, al igual que ocurre en manganitas, la disminución de la dimensionalidad de la estructura también aumenta los valores de MR ( $\text{MR}_{(x=0.4)}=-45\%$   $T=5\text{ K}$   $H=90\text{ kOe}$ <sup>15</sup> y  $\text{MR}_{(x=1)}=-24\%$   $T=10\text{ K}$   $H=70\text{ kOe}$ <sup>16</sup>).

A la vista de estos resultados –muy prometedores– de los escasos trabajos sobre el tema y la falta de explicación del fenómeno decidimos centrarnos en el sistema  $n=2$   $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$ .

Para ello, y conociendo de que otros autores<sup>12</sup> habían descrito la síntesis de otras fases Ruddlesden-Popper a presión atmosférica, si bien con una pequeña deficiencia en oxígeno, decidimos centrarnos en el compuesto de esta serie que nos parecía el mejor candidato para presentar una MR muy alta: el compuesto con  $x=0.5$  deficiente en oxígeno, de fórmula general  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{7-\delta}$ .

Aunque las propiedades de este compuesto  $x=0.5$ , en particular, no se habían descrito antes, a la vista de la tendencia general de la serie cabría esperar que presentase un comportamiento magnético tipo vidrio de espín, una resistencia relativamente elevada, aunque intermedia entre la presentada por muestras de mayor y menor contenido en dopante.

---

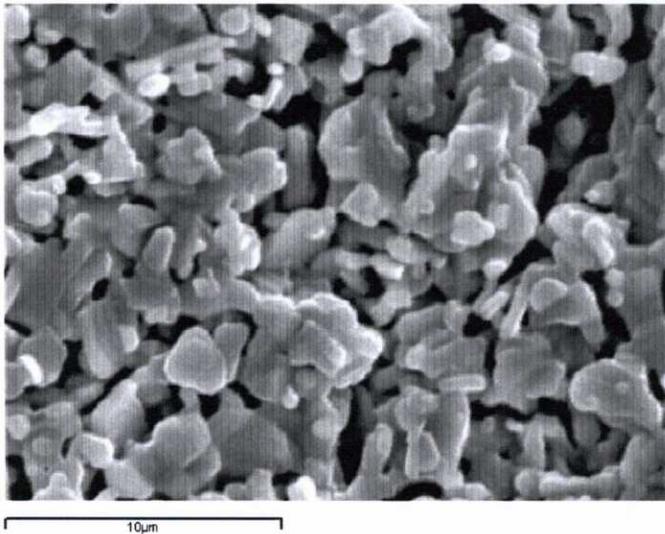
Por otro lado interesaría que la mayor parte de los iones de transición presenten el estado de oxidación formal +4, pero que también presentase un cierto número de vacantes de oxígeno que ayudase a localizar los electrones de conducción. Y además, por similitud con las manganitas, su MR aumentaría si fuésemos capaces de favorecer los efectos MR intergranulares preparando una muestra policristalina con tamaño de partícula pequeño mediante métodos de química suave.

De esta manera, y como mostraremos a continuación conseguimos obtener una muestra con valores de MR "record" para este sistema:  $\text{MR}_{\text{máx}} = -47\%$  a  $T = 5\text{ K}$  y bajo  $H_{\text{máx}} = 50\text{ kOe}$ .

#### IV.2.2.2.-Síntesis, morfología y contenido en oxígeno

Como hemos descrito en el apartado III.1.4, esta muestra fue sintetizada por un método de sol-gel (técnica de Pechini) obteniéndose un material policristalino monofásico.

En cuanto la morfología y tamaño de partícula, la microscopía electrónica de barrido indica que está constituido de plaquetas, de diámetro medio 1-2 $\mu\text{m}$ , véase figura IV.2.2.1.



**Figura IV.2.2-1** Micrografía (SEM) de la muestra de  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_7$ .

Su contenido en oxígeno se analizó mediante valoraciones iodométricas, obteniéndose una estequiometría  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{6.67\pm 0.01}$  o lo que es lo mismo una deficiencia en oxígeno  $\delta=0.33$  y estado de oxidación formal promedio de los iones de transición +3.67.

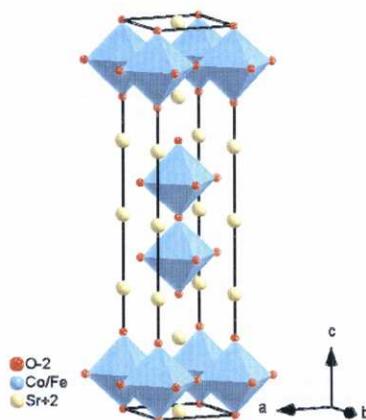
### IV.2.2.3.-Caracterización estructural: difracción de rayos X

Aunque la muestra se deteriora por exposición prolongada al aire, pudimos obtener datos de difracción de rayos X en polvo suficientemente buenos como para poder refinarlos mediante el método Rietveld.

Como modelo estructural de partida utilizamos una estructura tetragonal tipo  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ , grupo espacial  $I4/mmm$  ( $n^\circ=139$ ) y  $Z=2$ , véase figura IV.2.2-2. Las coordenadas atómicas se muestran en la siguiente tabla IV.2.2-1

**Tabla IV.2.2-1** Posiciones atómicas del modelo estructural de partida.

Ión	x	y	z	Ocupación
Fe/Co	0	0	z	1.5/0.5
Sr (P)	0	0	0.5	1
Sr (R)	0	0	z	2
O(1)	0	0	0	1
O(2)	0	0.5	z	4
O(3)	0	0	z	2



**Figura IV.2.2-2** Estructura tetragonal tipo  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ .

Partiendo del modelo estructural indicado anteriormente, y tras los correspondientes refinamientos, hemos llegado a ajustes del perfil del difractograma como el que se muestra en la figura IV.2.2-3. Los valores obtenidos para los parámetros de celda, posiciones atómicas de la unidad asimétrica y ocupación de los diferentes cationes se recogen en la tabla IV.2.2-2, y las distancias de enlace y ángulos en la tabla IV.2.2-3.

**Tabla IV.2.2-2** Parámetros estructurales del compuesto obtenidos del refinamiento Rietveld de los difractogramas de RX en polvo a temperatura ambiente.

	x	y	z	Ocupación
Fe/Co	0	0	0.0981(2)	100%
Sr (P)	0	0	0.5	100%
Sr (R)	0	0	0.3174(1)	100%
O1	0	0	0	82.7%
O2	0	0.5	0.0918(2)	100%
O3	0	0	0.8078(6)	100%

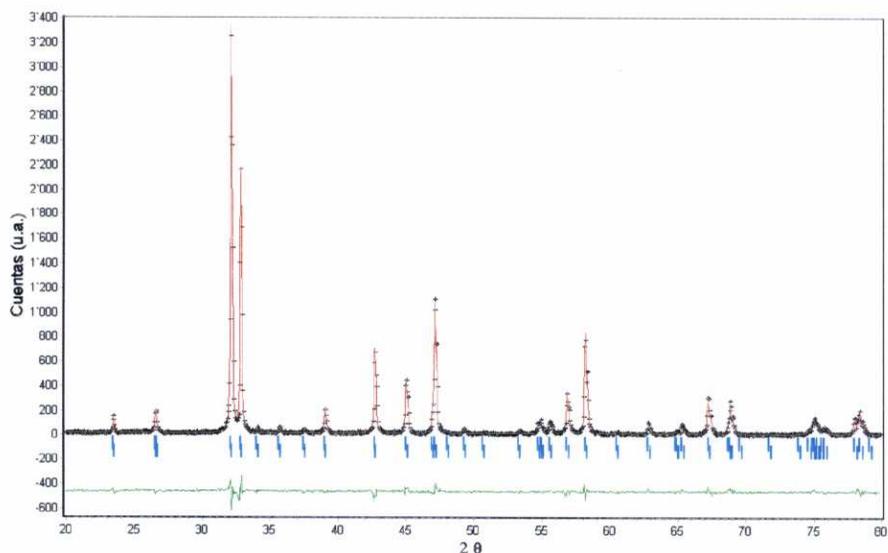
$$a=3.8535(1) \text{ \AA} \quad c=20.114(1) \text{ \AA} \quad V=298.68 \text{ \AA}^3$$

$$R_{wp}=15.28, R_{exp}=12.88 \text{ y G.O.F.}=1.41$$

**Tabla IV.2.2-3** Distancias de enlace obtenidos del refinamiento Rietveld de los difractogramas de rayos X.

Distancias de enlace	
Fe-O(1)	1.9728(1) x 1
Fe-O(2)	1.9309(1) x 4
Fe-O(3)	1.8925(1) x 1
Sr(P)-O(1)	2.7249(1) x 4
Sr(P)-O(2)	2.6691(1) x 8
Sr(R)-O(2)	2.6548(1) x 4
Sr(R)-O(3)	2.7316(1) x 4
Sr(R)-O(3)	2.5185(1) x 1

Ángulos de enlace:  $\langle \text{Fe/Co-O(1)-Fe/Co} \rangle = 180^\circ$   
y  $\langle \text{Fe/Co-O(2)-Fe/Co} \rangle = 180^\circ$

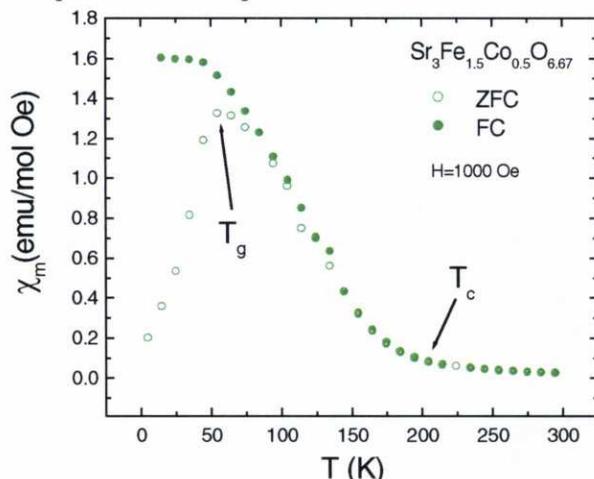


**Figura IV.2.2-3** Ajuste Rietveld del difractograma de rayos X de polvo de la muestra  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{6.67}$ .

Como este compuesto presenta vacantes de oxígeno se ha intentado refinar la ocupación de dichos átomos. Y aunque es bien sabido que los rayos X no son muy sensibles a átomos ligeros como el oxígeno observamos que los refinamientos Rietveld mejoran claramente al cambiar el grado de ocupación de las distintas posiciones del oxígeno en la estructura. Así, el mejor ajuste, que es el que aparece recogido en la tabla IV.2.1-2, se obtiene cuando se supone que más de la mitad de las vacantes de oxígeno se concentran en las posiciones O(1), en la posición apical dentro del bloque perovskita, de forma que en esas regiones deficientes en oxígeno los octaedros que compartían vértices pasar a transformarse en pirámides de base cuadrada. Este resultado está en concordancia con experimentos de neutrones anteriores realizados sobre el compuesto sin dopar  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7.8}$ <sup>4</sup> y que encontraron que el oxígeno se perdía preferencialmente de esas posiciones.

#### IV.2.2.4.-Propiedades magnéticas

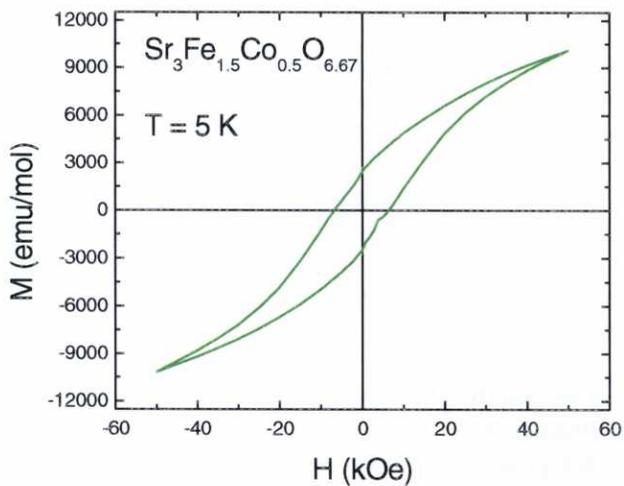
En la figura IV.2.2-4 se recoge el comportamiento de la susceptibilidad molar  $\chi_m$  (d.c.) en función de la temperatura de este compuesto que proporciona evidencia de un comportamiento magnético tipo vidrio de espín en este compuesto.



**Figura IV.2.2-4** Curvas de  $\chi_m(T)$  obtenidas en condiciones de ZFC y FC.

Como se puede observar se produce un ligero aumento de la  $\chi_m$  a temperaturas inferiores de  $T_c \approx 200$  K y aparece un máximo agudo en la curva de ZFC a la temperatura de  $T_g \approx 60$  K  $< T_c$ , y la susceptibilidad de la curva FC es independiente de la temperatura para  $T < T_g$ .

Además, en la curva de  $M(H)$ , mostrada en la figura IV.2.2-4, medida a  $T=5$  K se ve que la magnetización no satura bajo el campo máximo utilizado de 50 kOe.



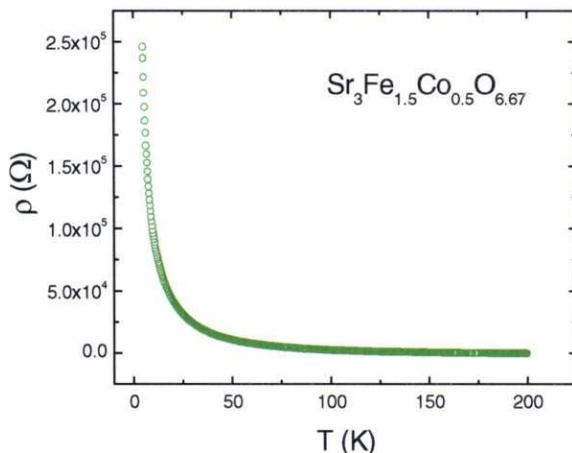
**Figura IV.2.2-5** Ciclos de histéresis  $M(H)$  de la muestra  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{6.67}$  realizados a  $T=5\text{K}$ .

#### IV.2.2.5.-Propiedades de transporte

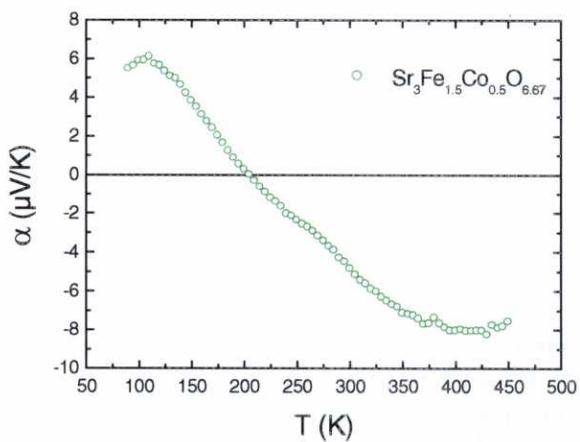
Desde el punto de vista eléctrico esta muestra es semiconductor, su resistencia aumenta al disminuir la temperatura y el incremento es especialmente pronunciado por debajo de  $T < 30$  K, véase figura IV.2.2-6.

El mejor ajuste de los datos de conductividad, que en cualquier caso no es demasiado bueno, se obtiene para un mecanismo de conducción por salto al azar tridimensional. Sin embargo, este comportamiento no se observa en los datos de coeficiente Seebeck (véase figura IV.2.2-7), lo que nos hace descartar este mecanismo.

Como se puede observar en esta figura, los datos de coeficiente Seebeck son negativos en la región de temperatura superiores a 200 K y presenta valores positivos, portadores de carga huecos, para temperaturas inferiores a 200 K, indicando un cambio en el tipo de los portadores predominantes a dicha temperatura.



**Figura IV.2.2-6** Variación de la resistividad del compuesto  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{6.67}$  en función de la temperatura.



**Figura IV.2.2-7** Variación del coeficiente Seebeck del compuesto  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{6.67}$  en función de la temperatura.

#### IV.2.2.6.-Magnoterresistencia

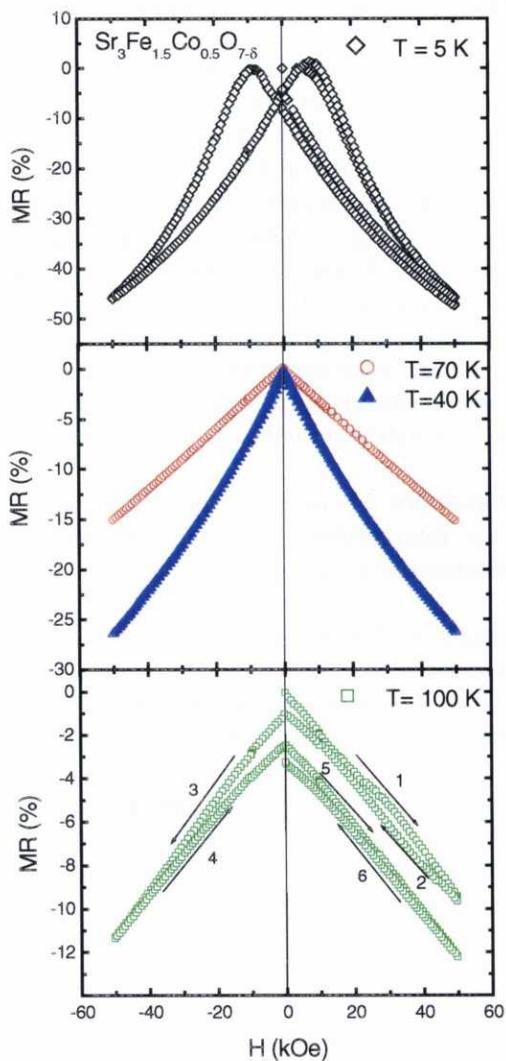
Las características más destacadas son los fuertes efectos magnetorresistivos que presenta este compuesto a bajas temperaturas.

El efecto más grande lo encontramos a  $T=5$  K y luego va disminuyendo con la temperatura. Así, a  $T=5$  K  $MR_{m\acute{a}x}=-47$  % bajo  $H_{m\acute{a}x}=50$  kOe, véase figura IV.2.2-8. Este valor es un 17% mayor que el más alto encontrado hasta ahora en muestras de este sistema<sup>17</sup>. Además también cabe resaltar, que la variación de la resistencia bajo la acción del campo magnético no muestra ningún indicio de saturación con el campo máximo utilizado. Y que las características de esta curva, que presenta mucha histéresis, máximos para valores de campo magnético similares al campo coercitivo y en la que la pequeña disminución de resistencia para campos bajos se continúa con un efecto mayor a altos campos, recuerdan mucho a las que presentan las manganitas policristalinas, y que han sido atribuidas a efectos MR intergranulares.

Al aumentar la temperatura, la respuesta MR de estos compuestos disminuye, aunque se siguen encontrando valores elevados de MR a  $T=40$  K ( $MR_{m\acute{a}x}\approx -26.5$  %,  $H_{m\acute{a}x}=50$  kOe) y a  $T=70$  K ( $MR_{m\acute{a}x}=-15$  %,  $H_{m\acute{a}x}=50$  kOe). Y a diferencia con el comportamiento que aparece en  $T=5$  K, en estos casos las curvas de MR no presentan histéresis. También cabe señalar la dependencia casi lineal de MR con el campo magnético a  $T=70$  K.

Si seguimos aumentando la temperatura, a  $T=100$  K se encuentra un comportamiento muy distinto: en esta caso superpuesto con el hecho de que la aplicación del campo magnético hace disminuir la resistencia de las muestras hay un segundo efecto que es una disminución continua de la resistencia al seguir variado el campo entre  $-50$  y  $50$  kOe.

---



**Figura IV.2.2-8** Variación de la MR del compuesto  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{6.67}$  en función del campo aplicado a diferentes temperaturas.

¿Por qué los compuestos  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-3}$  presentan magnetorresistencia?

Para intentar comprender las propiedades exhibidas por esta muestra  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{6.67}$  conviene referirse primero a la estructura electrónica y características del compuesto sin dopar  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$ : Este compuesto laminar, en el cual el  $\text{Fe}^{+4}$  está en estado de espín alto, es un semiconductor en el que los tres electrones en estados  $\pi^*$  antienlazantes están localizados, mientras que los orbitales  $\sigma^*$  forman una banda estrecha<sup>9</sup>. La banda  $\sigma^*$  tiene un ancho de banda intermedio, por lo que resulta que  $W$  es aproximadamente igual que  $U$  lo que hace que este compuesto sea susceptible de experimentar procesos de dismutación<sup>5,9</sup>. En cuanto a sus propiedades magnéticas (estructura de espín helicoidal orden AF por debajo de  $T_N=100$  K, aunque existen correlaciones FM por encima de temperatura ambiente), éstas vienen determinadas por la competición entre:

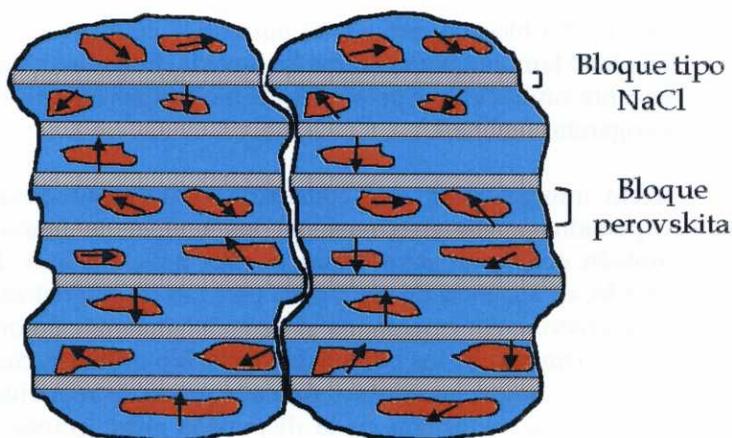
- Interacciones AF, que dominan por debajo de  $T_N$  y que surgen de las interacciones de superintercambio entre orbitales  $\pi^*$  semiocupados y localizados.
- Interacciones FM que proceden de la tendencia a deslocalizar los electrones  $\sigma^*$  en el sólido, proceso que es más favorable si la dirección de los espines en iones adyacentes es paralela proceso similar al del mecanismo de doble intercambio.

Por otro lado, cuando en este compuesto se sustituye parcialmente el hierro por cobalto, las interacciones covalentes M-O-M ((Fe,Co)-O-(Fe,Co)) se ven reforzados localmente y el ancho de banda  $\sigma^*$  aumenta<sup>18</sup>. Esto tiene importantes consecuencias:

1. Se evita el problema de la dismutación, una vez que se alcanza un ancho de banda crítico.
2. La conductividad de las muestras aumenta
3. En los alrededores de los iones cobalto, las interacciones ferromagnéticas M-O-M se hacen mayores a medida que la tendencia a deslocalizar los electrones  $\sigma^*$  aumenta y gracias a que el cobalto (bien como  $\text{Co}^{+3}$  bien como  $\text{Co}^{+4}$ ) ayuda en tal

deslocalización por doble intercambio. Esto probablemente da lugar a la formación entorno a los iones cobalto, de clusters FM que dan lugar al aumento de la magnetización de la muestra por debajo de  $T_c$ . No obstante, la presencia de interacciones AF en la matriz Fe-O-Fe da lugar al comportamiento vidrio de espín a temperaturas inferiores a  $T_g < T_c$  ( $T_g \approx 60$  K)

A la vista de estos resultados y los obtenidos por otros autores en más muestras de este sistema  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7.8}$  podemos visualizar estos materiales, con un modelo muy simplificado, como estructuras laminares que contienen planos Sr-O no magnéticos y aislantes que separan zonas en las que en una matriz Fe-O (AF y muy resistiva) la presencia de iones Co induce la creación de islas ferromagnéticas de mayor conductividad, véase figura IV.2.2.9.



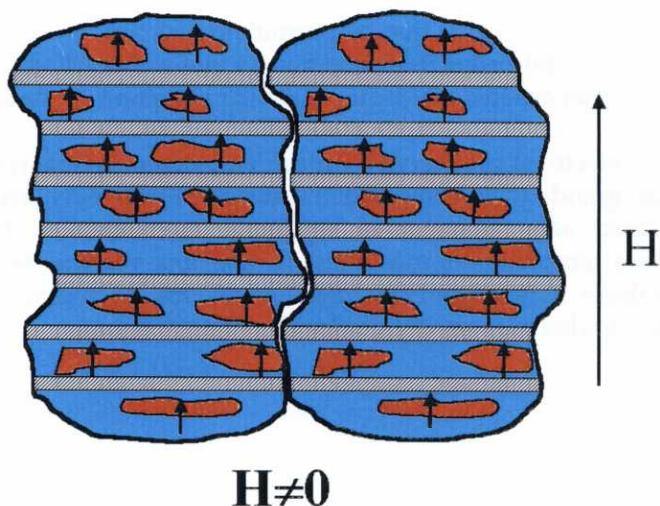
**H=0**

**Figura IV.2.2-9** Representación esquemática y muy simplificada de los principales características estructurales y magnéticas de compuestos  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{6.67}$  en ausencia de campo magnético externo. Las zonas rojas son ricas en cobalto y las zonas azules son ricas en hierro.

Además, la presencia de vacantes oxígeno –que parecen concentrarse dentro del bloque perovskita en la posición apical- reduce localmente la dimensionalidad de la estructura en las áreas defectuosas impidiendo las interacciones a lo largo del eje  $c$ , aumentando la localización de los portadores de carga y debilitando las interacciones magnéticas.

Con este modelo podemos explicar la alta MR exhibida por estas muestras en base a dos contribuciones:

1. Efectos intragranulares: que consistirán en una reducción de la dispersión de los electrones en las fronteras entre regiones FM y la matriz AF bajo la aplicación del campo magnético, debido a una mejor alineación de los momentos de los clusters magnéticos, (véanse figuras IV.2.2-9 y IV.2.2-10). Ello produciría, fundamentalmente una mejora en la conductividad en el plano (dentro del bloque perovskita) aunque la conductividad fuera del plano también podría verse favorecida. Este mecanismo sería bastante similar al que presentan las multicapas magnéticas o las manganitas laminares.
  2. Efecto intergranular: que consistiría en una reducción en la dispersión de los electrones en los bordes de grano, como también ocurre en perovskitas de Mn policristalinas. En este sentido, en ausencia de campo los vectores de magnetización de cada grano están orientados al azar, además del desorden de espín intrínseco de los bordes de grano. No obstante, cuando se aplica un campo los espines de cada grano se reorientan y se produce una reducción en la dispersión entre granos, lo que hace disminuir la resistencia. Hay que señalar que el tamaño de partícula relativamente pequeño de esta muestra favorecerá este efecto.
-



**Figura IV.2.2-10** Representación esquemática de los principales rasgos estructurales y magnéticos de compuestos  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{6.67}$  en presencia de campo magnético externo.

Un último punto al que conviene referirse es a la relajación que se observa en las medidas de MR realizadas a  $T=100$  K. A pesar de que puede parecer algo más complejo, pensamos que se trata simplemente de un proceso clásico de relajación del exceso de carga eléctrica en una superficie conductora, efecto que puede ser observado cuando el tiempo de relajación para alcanza el equilibrio electrostático y el tiempo de medida son del mismo orden.

En este sentido, el tiempo de relajación se define como<sup>19</sup>:

$$t = \left( \frac{\varepsilon}{4\pi} \right) \rho \quad [\text{ec.18}]$$

siendo  $\varepsilon$  la permitividad (constante dieléctrica) de la muestra y  $\rho$  resistividad.

Teniendo en cuenta que las permitividades típicas para este tipo de compuestos son del orden 1-10 obtenemos que a  $T=100\text{K}$  los tiempos de relajación son del orden de 20 s, que es similar al tiempo de medida.

Este efecto no se observa a  $T$  más bajas, ya que la resistividad se hace mucho más grande y los tiempos de relajación se hace muy largos y puede llevar incluso años alcanzar el equilibrio electrostático. Tampoco se observarán a temperaturas más altas, ya que una vez que la resistividad alcanza valores suficientemente bajos los efectos de relajación se hacen demasiado rápidos para ser detectados con nuestro equipo.

---

#### IV.2.2.7.-Conclusiones

A continuación se resumen las principales aportaciones y conclusiones del estudio realizado en el compuesto  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{6.67}$ :

- Se ha preparado el compuesto  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{6.67}$  como material policristalino monofásico utilizando la técnica de sol-gel (técnica de Pechini). El empleo de esta técnica de química "suave" nos ha permitido obtener partículas homogéneas de diámetro medio 1-2 $\mu\text{m}$ . Así mismo, al realizar la síntesis a presión atmosférica obtenemos un compuesto con una pequeña deficiencia en oxígeno:  $\delta=0.33\pm 0.01$ .
  - El compuesto  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{6.67}$  presenta una estructura tetragonal con grupo espacial  $I4/mmm$ . Las vacantes de oxígeno no se distribuyen al azar sino que se concentran en las posiciones O(1), en la posición apical dentro del bloque perovskita.
  - En este compuesto, que es semiconductor y tiene un comportamiento tipo vidrio de espín, la confluencia de una reducida dimensionalidad, el pequeño tamaño de partícula y la estequiometría seleccionada da lugar a un valor de MR "record" en este tipo de compuestos a bajas temperaturas:  $\text{MR}_{\text{máx}}=-47\%$  a  $T=5\text{K}$  y bajo  $H_{\text{máx}}=50\text{ kOe}$ .
  - Este compuesto puede visualizarse como estructura laminar que contienen planos Sr-O no magnéticos y aislantes que separan zonas en las que en una matriz Fe-O (AF y muy resistiva) la presencia de iones Co induce la creación de islas ferromagnéticas de mayor conductividad.
  - El efecto magnetorresistivo en este compuesto se puede explicar en base a dos contribuciones: una intragranular que consiste en una reducción de la dispersión de los electrones en las fronteras entre regiones FM y la matriz AF bajo la aplicación del campo magnético y una contribución intergranular que consiste en una
-

reducción en la dispersión de los electrones en los bordes de grano al orientarse los espines de cada grano al aplicar un campo magnético.

---

**IV.2.2.8.-Bibliografía**

- <sup>1</sup> M. Takano, N. Nakanishi, Y. Takeda, S. Naka y T. Takada, *Materials Research Bulletin* **12** 923 (1977)
  - <sup>2</sup> J.B. MacChesney y R.C. Sherwood, *Journal of Chemical Physics* **43** 1907 (1965)
  - <sup>3</sup> R. Scholder, H.V. Bunsen y W. Zeiss, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **283** 330 (1956)
  - <sup>4</sup> S.E. Dann, M.T. Sélter y D.B. Curie, *Journal of Solid State Chemistry* **97** 179 (1992)
  - <sup>5</sup> J. B. Goodenough, en. "Localized to Itinerant Electronic Transition in Perovskite Oxides" , *Structure & Bonding* **98**, Springer Verlag, Berlin (2001)
  - <sup>6</sup> T. Takada, Y. Yamaguchi y H. Watanabe, , *Journal of the Physical Society of Japan* **33** 967 (1972)
  - <sup>7</sup> Y. Takeda, S. Naka, M. Takano, T. Shinjo, T. Takada y M. Shimada, *Materials Research Bulletin* **13** 61 (1978)
  - <sup>8</sup> P. Adler, *Journal of Solid State Chemistry* **108** 275 (1994)
  - <sup>9</sup> P. Adler, *Journal of Solid State Chemistry* **130** 129 (1997)
  - <sup>10</sup> T. Takeda y H. Watanabe, *Journal of the Physical Society of Japan* **33** 973 (1972)
  - <sup>11</sup> S. Kawasaki, M. Takano y Y. Takeda, *Solid State Ionics* **108** 221 (1998)
  - <sup>12</sup> F. Prado y A. Manthiram, *Journal of Solid State Chemistry* **158** 307 (2001)
  - <sup>13</sup> P.D. Battle, M.A. Green, J. Lago, A. Mihut, M.J. Rosseinsky, L.E. Spring, J. Singleton y J.F. Vente, *Chemical Communications* 987 (1998)
  - <sup>14</sup> A. Maignan, C. Martin, N. Nguyen y B. Raveau, *Solid State Sciences* **3** 57 (2001)
  - <sup>15</sup> S. Ghosh y P. Adler, *Solid State Communications* **116** 585 (2000)
  - <sup>16</sup> Y. Breard, C. Michel, A. Maignan y B. Raveau, *Solid State Communications* **118** 517 (2001)
  - <sup>17</sup> S. Ghosh y P. Adler, *Journal of Materials Chemistry* **12** 511 (2002)
  - <sup>18</sup> J.B. Goodenough, *Progress in Solid State Chemistry* **5** 145 (1971)
  - <sup>19</sup> J.R. Reitz, F.J. Milford, R.W. Christy en "Foundations of Electromagnetic Theory" 4th ed., Addison-Wesley, Massachusetts (1993).
-

**V.-BRIEF SUMMARY  
WITH THE MAIN  
CONTRIBUTIONS OF  
THIS WORK**

## MOTIVATION AND ASPECTS COVERED IN THIS DISSERTATION

The interesting magnetic, transport and magnetotransport properties of cobalt perovskites  $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{CoO}_3$ , in which the cobalt ions are in the formal states +3, +4 have attracted a lot of attention. Nevertheless very few investigations have focused on the properties of related Co-compounds with reduced dimensionality. Therefore, in this work we have tried to deepen in this less-explored field: the influence of the dimensionality of the structure on the magneto-transport properties of cobalt oxides (formal oxidation state of cobalt  $\geq +3$ ) with Ruddlesden-Popper structure  $(\text{AO})(\text{ABO}_3)_n$ . In these studies we have also been interested in the possibility of finding new magneto-transport phenomena associated to the magnetism of the rare-earths.

For this purpose, we have focused in the following Ruddlesden-Popper series: the bidimensional compounds  $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$  with  $n=1$  and the quasi-bidimensional systems  $\text{Ln}_{2-x}\text{Sr}_{1+x}\text{Co}_2\text{O}_7$  (with  $n=2$ ).

To carry out this research work, we had to address the following points:

- We had to find the right synthetic method that allows us to prepare the different samples as pure phases. For this purpose we have tried different techniques, both at ambient pressure and under high pressure.
  - We had to characterize the obtained materials to get to know their thermal stability, (we have used TGA and DTA) their oxygen content (by means of iodometric titrations) and their structural and microstructural features. For these two last aspects we have used X-ray diffraction and Transmission electron microscopy (TEM), electron diffraction and medium resolution images.
-

- We had to systematically study their magnetic and transport properties as well as their potential magnetoresistance. We have made these studies by means of a.c. and d.c. magnetometry, electrical resistivity and Seebeck coefficient and magnetoresistance measurements

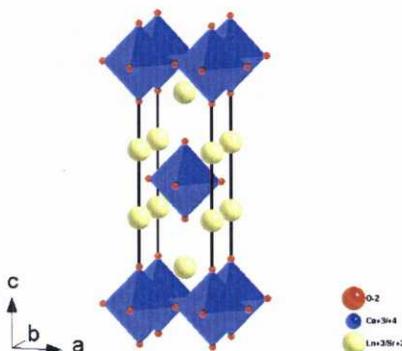
On the other hand, we have also explored the possibility of enhance the colossal magnetoresistance (CMR) exhibited by other mixed-oxides of iron and manganese, with Ruddlesden-Popper structures with  $n=2$ , by doping them with cobalt. Those systems have been the following:  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_7$  and  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$ .

## MAIN CONTRIBUTIONS OF THIS WORK

In the follow lines, we summarize the main contributions of this work:

### a) Properties of cobalt Ruddlesden-Popper phases $(\text{SrO})(\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3)_n$ .

#### 1. Compounds with $n=1$ $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$



- After trying different synthetic methods both at atmospheric pressure and under high pressure, we have been able to prepare the following compounds as pure phases by decomposing a mixture of nitrates in the presence of  $\text{KNO}_3$ :  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$  ( $0 \leq x \leq 0.4$ ),  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ ) and  $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$  ( $0 \leq x \leq 0.2$ ). Some of these materials are

synthesized in this work for the first time.

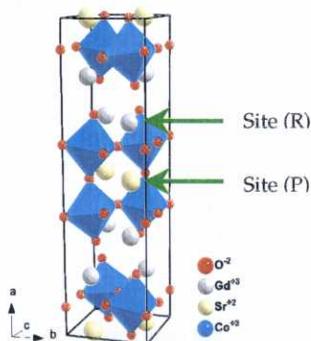
- These compounds crystallize in the tetragonal  $K_2NiF_4$  structure, space group  $I4/mmm$  and are single phase materials according to X-ray diffraction. This structure can be thought to consist of perovskite layer separated by a rock-salt type  $(Ln/Sr)_2O_2$  layer along the c-axis (see figure). By Rietveld refinement we have studied their structural characteristics and we have observed that the cobalt ions are in a tetragonally-distorted octahedral environment. Images obtained by TEM show that in some of the microcrystals, small and isolated perovskite slabs are intergrown with the predominant  $K_2NiF_4$  structure.
  - In the La series upon  $Sr^{+2}$  doping the materials evolve towards an anomalous FM behaviour, "cluster-glass"-like. And their  $\chi_m$  (a.c.) curves, that show a complex behaviour, reveal that in these materials there are two magnetic contributions: one small at  $T \approx 200$  K, that corresponds to the intergrown perovskite phase -observed by TEM- and the main one at  $100 \leq T(K) \leq 125$  which come from the predominant  $K_2NiF_4$ -type structure. The Nd and Gd series, in which the rare earth ions give a paramagnetic contribution in all the temperature range studied, a similar evolution of properties is observed upon doping. Nevertheless as the rare earth ion becomes smaller and more acidic the ferromagnetic interactions get weakened and the magnetic ordering in the Co-O array appears for higher doping degrees and at lower temperatures.
  - In the La compounds, the spin state configuration of the  $Co^{+3}$  ions seems to be intermediate (I.S.) ( $t_{2g}^5 e_g^1$ ), the tetragonal distortion of the octahedral site favoring this configuration; and as the rare earths became smaller and more acidic, they favor a lower-spin configuration, so that I.S. ions coexist with L.S. ( $t_{2g}^6 e_g^0$ ) in the Nd and Gd series.
  - From the electrical point of view, the resistivity of these materials decreases upon doping. In any case, in the whole compositional interval studied the samples remain all semiconducting. In the case of La and Nd compounds, for  $T > 250$  K, the electrical conduction and the Seebeck coefficient are dominated by small-polaron holes; meanwhile
-

at lower temperatures ( $T < 200$  K) the conduction occurs by variable-range-hopping (VRH). The La-compounds also show a crossover from a 2D and 3D VRH as the doping degree increases: while the  $x \leq 0.2$  compounds show (2D) VRH, for  $x > 0.2$  they exhibit (3D) VRH.

- If we compare these  $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$  series with the corresponding 3D perovskites, the ferromagnetic interactions that set in these bidimensional systems are much weaker (smaller values of  $\chi_m$  and smaller  $T_c$ s) and the conductivity lower than in the 3D analogs.
  - Most interestingly, at low temperature these bidimensional compounds show rather large MR: the highest effect are found at  $T=30\text{K}$  in the Gd series  $\text{MR}_{\text{m}\acute{\text{a}}\text{x}}(\text{Gd}_{0.8}\text{Sr}_{1.2}\text{CoO}_4)=-12\%$  and  $H_{\text{m}\acute{\text{a}}\text{x}}=50$  kOe and at  $T=15$  K in the La series  $\text{MR}_{\text{m}\acute{\text{a}}\text{x}}(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{1.2}\text{CoO}_4)=-24\%$  and  $H_{\text{m}\acute{\text{a}}\text{x}}=50$  kOe.
  - All these magneto-transport properties are explained on the basis of the inhomogeneous electronic structure of these compounds. Similarly to  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  perovskites, we propose that upon doping the materials segregate into hole-rich regions, that are ferromagnetic and show higher conductivity, and a hole-poor matrix of lower conductivity and with AFM interactions. Nevertheless the ferromagnetic interactions and degree of delocalization in those hole-rich regions are much lower than in the 3D samples. And in the case of the Nd and Gd series the magnetism associated with the rare earth ion also plays a role, and enhances the MR response.
-

## 2. Compounds with $n=2$ $\text{Ln}_{2-x}\text{Sr}_{1+x}\text{Co}_2\text{O}_7$

- After trying different synthetic methods both at atmospheric pressure and under high pressure, we have been able to prepare the following compounds by the so-called “liquid-mix” method:  $\text{Gd}_{2-x}\text{Sr}_{1+x}\text{Co}_2\text{O}_7$  ( $x=0$  and  $x=0.2$ ) and  $\text{Sm}_{2-x}\text{Sr}_{1+x}\text{Co}_2\text{O}_7$  ( $x=0$  and  $x=0.2$ ). Some of these materials are synthesized in this work for the first time.



- These compounds crystallize in an orthorhombic structure space group  $\text{Cmcm}$ . This structure can be thought to consist of two perovskite layer separated by a rock-salt type layer along  $c$ -axes. The cobalt ions are also in a tetragonally-distorted octahedral environment. We have observed an ordering of the  $\text{Ln}/\text{Sr}$  cations: the

larger  $\text{Sr}^{2+}$  ions tend to adopt the twelve-coordinated site within the perovskite blocks while the smaller  $\text{Gd}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$  ions are located in nine-coordinate sites in the rock salt layer (see figure). Nevertheless, in the  $\text{Sm}$  compounds, the ordering of these cations is not complete. On the other hand images obtained by TEM show that: specially the  $\text{Sm}$  compounds show a complex microstructure with defects such as intergrowths, misalignments, etc.

- For these very low doping degrees, the magnetic response of these materials comes mainly from the paramagnetic behaviour of the  $\text{Ln}^{+3}$  ions and from the contribution of a small impurity of the perovskite phase. And we do not detect any kind of ordering coming from the  $\text{Co-O}$  array of the bilayer phase, even if should it exist, it would be covered by the other two stronger signals.
- From the electrical point of view, these materials are all semiconducting and their resistivity decreases as the doping degree

increases. Very remarkably, the sample  $\text{Gd}_{1.8}\text{Sr}_{1.2}\text{Co}_2\text{O}_7$ , which is highly resistive, shows a small magnetoresistance at  $T=55\text{ K}$   $\text{MR}=-3.2\%$  under  $H_{\text{max}}=50\text{ kOe}$ .

Influence of the dimensionality of the structure on the properties of Ln-Sr-Co-O systems.

When we analyze the influence of the dimensionality of the structure on the properties of Ln-Sr-Co-O. We find that in general reducing the dimensionality of the structure decreases the strength of the magnetic interactions, increases the electronic localization and at low temperature gives rise to an enhancement of the MR properties. If we compare the MR values exhibited by those Co-systems with those of the corresponding manganese oxides we find that they are much smaller than the ones of the CMR 3D and  $n=2$  "manganites" in the case of the  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -type compounds the Co systems show a rather high MR value while the Mn analogs don't show any.

**b) Influence of cobalt doping on the magnetoresistance of Ruddlesden-Popper phases of Fe and Mn with  $n=2$ .**

1. Compounds  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_7$  ( $0 \leq x \leq 0.2$ )

We have been able to prepare the compounds  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_7$  ( $0 \leq x \leq 0.2$ ) using the liquid-mix method. Cobalt doping mainly weakens the ferromagnetic  $\text{Mn}^{+3}\text{-Mn}^{+4}$  interactions giving rise to a small decrease in the value of  $T_c$ , an increase in the sample's resistivity and the disappearance of the M-I transition of the parent compound for  $x \geq 0.10$ . And most interestingly, low Co doping ( $0 < x \leq 0.1$ ) enhances their CMR around  $T_c$ :  $\text{MR}_{\text{max}}(x=0.05)=-72\%$  at  $T=80\text{ K}$  and  $H=50\text{ kOe}$ , a value that is 28% higher than in the undoped compound.

2. Compounds  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$

We have prepared the Ruddlesden-Popper material  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{6.67}$  (a compound usually obtained under high-pressure conditions) by a simpler-normal-pressure liquid-mix method and have made its structural

characterization by means of X-ray powder diffraction. Upon Co-doping the AF interactions of the parent compound are weakened while the ferromagnetic ones are enhanced, resulting in a cluster-glass type of behaviour, and an increase in the electronic conductivity of the sample. It is observed that the confluence of the reduced dimensionality of the structure compared to 3D perovskites, the small grain size obtained by our synthesis method, and the selected stoichiometry, results in a record magnetoresistance in these kind of compounds, -47% at  $T= 5$  K and  $H= 50$  kOe, result that is explained on the basis of intragranular and intergranular effects.

---



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

UNIVERSIDADE DA CORUÑA  
Servicio de Bibliotecas



1700759565