

Universidad de la República  
**PEDECIBA**

Tesis de Doctorado en Química  
"Caracterización estructural y magnética de compuestos  
 $\text{REBaCuCoO}_{5+\delta}$   
de tipo perovskita 112 (RE = tierra rara o ytrio)"

**Leopoldo Suescun Pereyra**

Profesores patrocinantes: Alvaro W. Mombrú y Raúl A. Mariezcurrena  
Facultad de Química - Diciembre de 2003.



**A mi Maestra Sylvia y mi Profesor Gerardo  
que me han enseñado más que conceptos...**



## **Agradecimientos:**

Este trabajo de tesis ha contado con la colaboración de un gran número de personas que, desinteresadamente, hicieron medidas, coordinaron y sugirieron experimentos, discutieron resultados, aconsejaron sobre el encare de distintas etapas del trabajo e hicieron papeleo. Deseo agradecerles en forma general a todos, pero desearía mencionar especialmente a:

Mis profesores Raúl A. Mariezcurrena y Álvaro W. Mombrú por haber codirigido este trabajo. Especialmente Raúl por haberme acercado a la temática que ha resultado mi vocación y muy especialmente a Álvaro por haberme orientado, contra viento y marea, hacia el área de materiales, y por haber restado horas de atención a su familia para que esta tesis haya llegado a buen puerto.

Mis compañeras y amigas Helena Pardo y Silvia Russi, por haber estado presentes en todas las horas en que se precisó aliento, ayuda y haber tapado mis agujeros cada vez que estuve ausente del Laboratorio. También por haber colaborado en la realización de las síntesis y varias medidas de difracción. Adicionalmente a Helena por haber salvado tantas veces el horno y por haber discutido y aportado sus conocimientos y experiencia a la hora de programar medidas e interpretar resultados.

Los compañeros de Cristalografía Ricardo Faccio, Inés Eluén y Federico Rabuffetti por haber colaborado con algunas de las actividades de síntesis, procesamiento y obtención de diagramas y por haber brindado un constante apoyo a mi trabajo a través de actividades concretas o solo compartiéndolo con alegría.

A los compañeros de la Cátedra de Física, Ruben Behak, Ricardo Leone, María Inés Maissonneuve y María José del Campo por haberme estimulado y ayudado en mi desarrollo como docente y como persona y haber tapado también los agujeros dejados.

A los colaboradores honorarios y ayudantes César A. Rodríguez, Gonzalo Cerrutti, Andrés Pandolfo, Mauricio Rodríguez y Luciana Fernández quienes han servido de estímulo para seguir adelante en momentos de duda y ayudarme a recordar las energías que tenía al empezar.

Al Prof. Fernando M. Araújo-Moreira del DF – UFSCar, gracias a quien se han realizado la mayoría de los experimentos de caracterización física de las muestras y sin

cuya colaboración en 1997 hubiera sido imposible obtener tiempo de medida en el NIST y a su alumno Alexandre J. de C. Lanfredi por haber realizado las medidas de transporte.

Al Dr. Claudio Cardoso del DF – UFSCar por haber realizado las medidas magnéticas y haber participado en la discusión de resultados y proposición de experimentos adicionales con gran voluntad y pericia y al Prof. Oscar F. de Lima del IFGW – UNICAMP por haber puesto a disposición el equipamiento de su laboratorio.

A la Dra. Camille Y. Jones del NCNR - NIST quien condujo la totalidad de las medidas de difracción de neutrones con y sin mi presencia y propuso la realización de medidas de difracción magnética y nuclear adicionales. Su aporte a la extensión y completitud de esta tesis es invaluable. Al Dr. Brian H. Toby y al Dr. Jeffrey Lynn de la misma institución por haber colaborado asignando tiempos de medida suficientes a los proyectos presentados.

Al Dr. Stefan Kycia del LNLS quien colaboró en la obtención de diagramas de difracción de rayos X con radiación sincrotrón y participó en discusiones relativas a la forma de pico de algunas muestras. También al Dr. Wilson de Carvalho y al Sr. Joao Victor quienes colaboraron permanentemente durante mis estadias y con el desarrollo de los experimentos en el LNLS.

Al Prof. Ernesto Estévez-Rams y los Lic. Cristy Azanza, Julio Martínez y Jorge Martínez del IMRE – UH, quienes han colaborado con la interpretación de los diagramas de difracción de muestras con comportamientos inesperados y me han dado una lección de cómo conducirse científicamente ante la más absoluta adversidad socio-económica y política.

Al Prof. Jorge Castiglioni quien realizó las medidas de termogravimetría atendiendo a la urgencia con que fueron solicitadas y colaborando con su interpretación.

A los integrantes del DEC, especialmente al Prof. Carlos Kremer y su grupo por el préstamo de equipos, reactivos y un lugar de trabajo para la realización de parte del trabajo de síntesis; a los integrantes de la Cátedra de Análisis Instrumental.

A los integrantes del DQO, especialmente al Prof. Gustavo Seoane por el préstamo de equipos para las primeras etapas de síntesis.

A los integrantes del SeMic – Facultad de Ciencias por los diagramas de microscopía electrónica y estudios de EDS.

A los integrantes del Taller de Instrumentos, especialmente a Alvaro Gancharov y Luis Mussio por la pericia demostrada a la hora de reparar el equipamiento del laboratorio.

A Ana Laura Suescun, por el diseño de las carátulas de este trabajo.

Agradezco especialmente el apoyo financiero recibido -sin el cual hubiera sido imposible realizar esta tesis- por parte de las siguientes instituciones:

PEDECIBA, a través de una beca de Doctorado que me otorgó desde abril de 2000 hasta julio de 2002 y el financiamiento de una pasantía en Brasil en 2000.

CONICYT a través del Proyecto 6045 del Fondo Profesor Clemente Estable 2000 que permitió financiar los viajes realizados entre 2001 y 2003 y gran parte del material de laboratorio y reactivos utilizados.

Laboratorio Nacional de Luz Síncrotron a través del Programa de Auxilio a Investigadores del LNLS que me financió pasaje y estadía para concurrir a ese centro en tres oportunidades en 2002 y 2003 y al Prof. A.W. Mombrú en 2003 para realizar medidas y presentar resultados correspondientes a este trabajo.

Universidad de la República a través de la Comisión Central de Dedicación Total y la CSIC por haberme reconocido con el ingreso al Régimen de Dedicación Total Docente desde agosto de 2002.

Finalmente deseo agradecer a mi compañera de todas las horas y esposa Fabiana quien ha vivido, sufrido, disfrutado y acompañado el desarrollo de este trabajo de tesis, y sin cuyo amor esto seguro que no podría haberse realizado. A mis padres Gerardo y Sylvia por su comprensión, paciencia y ayuda y a mi hijo, Alfredo, que aunque nació junto con el comienzo de este trabajo, está aprendiendo ya de las separaciones y ausencias que implica hacer y escribir una tesis. Espero que en un futuro pueda leer estas líneas y recordar con alegría sus experiencias de estos últimos meses.





<b>Capítulo Primero: Introducción</b>	1
1.1 Respecto a esta Tesis	3
1.2 Estructura de compuestos tipo perovskita 112	6
1.3 Comportamiento estructural y magnético de cationes RE <sup>3+</sup>	12
1.4 Comportamiento estructural y magnético de cationes Cu(I), Cu(II) y Cu(III)	14
1.5 Comportamiento estructural y magnético de cationes Co(III) y Co(IV)	15
1.6 Caracterización estructural y magnética de compuestos REBaCuCoO <sub>5+δ</sub> de tipo perovskita 112 (RE = tierra rara o ytrio):	16
Referencias del capítulo primero	18
<b>Capítulo Segundo: Marco teórico.</b>	21
2.1 Introducción.	23
2.2 El estado cristalino.	23
2.2.1 Periodicidad y celda unidad.	23
2.2.2 Simetría de la red periódica.	24
2.3 Propiedades magnéticas de la materia.	26
2.3.1 Teoría macroscópica del magnetismo.	27
2.3.2 Teoría microscópica del magnetismo.	28
2.3.2.1 Diamagnetismo (DM).	30
2.3.2.2 Paramagnetismo (PM).	31
2.3.2.3 Ferromagnetismo (FM).	33
2.3.2.4 Antiferromagnetismo (AFM).	35
2.3.2.5 Ferrimagnetismo (FIM) y estructuras magnéticas complejas.	37
2.3.2.6 Spin-glass (SG).	37
2.3.3 Modelos teóricos de magnetismo en cerámicos.	39
2.3.3.1 Sistemas magnéticamente diluidos.	39
2.3.3.2 Sistemas magnéticamente concentrados.	39
2.3.3.3 Modelo del Campo Medio.	40
2.3.3.4 Modelos de Heisenberg.	41
2.4 Simetría de las propiedades físicas.	42
2.4.1 Simetría bicolor y operaciones de antisimetría.	42
2.4.2 Momentos magnéticos y simetría de Shubnikov.	45

2.5 Medidas magnéticas en materiales.	47
2.6 El método de Polvo.	49
2.6.1 Polvo policristalino.	49
2.6.2 Condiciones de difracción: posición de los máximos.	50
2.6.3 Intensidad de los máximos de difracción.	53
2.6.3.1 Interacción entre los rayos X y la red cristalina.	53
2.6.3.2 Interacción entre los neutrones y la red cristalina.	59
2.6.3.3 Dispersión de neutrones por los núcleos.	59
2.6.3.4 Dispersión de neutrones por el momento magnético del átomo.	62
2.6.4 Forma de los máximos de difracción.	65
2.6.4.1 Ensanchamiento debido a la muestra ( <i>f</i> ).	66
2.6.4.2 Ensanchamiento debido a factores instrumentales ( <i>g</i> ).	69
2.6.4.3. Asimetría en los picos de difracción.	70
2.6.5. Geometría del experimento de difracción.	72
2.6.5.1 Geometría de reflexión para-focalizante (Bragg-Brentano).	75
2.6.5.2. Geometría de reflexión con haz paralelo.	76
2.6.5.3 Geometría de transmisión con haz incidente paralelo.	77
2.6.6 Estrategias de colección de datos.	77
2.6.6.1 Métodos de colección continua.	78
2.6.6.2 Métodos de colección paso a paso.	79
2.6.6.3 Selección del tiempo de conteo en estrategias de colección paso a paso.	83
2.7 Análisis estructural a partir de datos de difracción de polvo – El método de Rietveld.	85
2.7.1 Historia y estado actual.	85
2.7.2 El modelo.	88
2.7.3 Criterios de Ajuste.	91
2.7.4 Parámetros a ajustar.	95
2.7.4.1 Parámetros globales del diagrama.	95
2.7.4.2 Parámetros de pico.	100
2.7.4.3 Modelo estructural:	102
2.7.5 Criterios de convergencia:	104

2.7.6 Alcances del método de Rietveld:	104
Referencias del capítulo segundo.	106
<b>Capítulo Tercero: Actividades y Métodos Experimentales.</b>	<b>109</b>
3.1 Introducción.	111
3.2 Síntesis.	111
3.2.1 Técnicas de preparación de muestras.	111
3.2.1.1 Reacción al estado sólido.	111
3.2.1.2 Método de Sol-gel.	112
3.2.1.3: Comparación entre los métodos	112
3.2.2 Materiales, reactivos y equipos utilizados para síntesis de muestras.	114
3.2.2.1 Materiales.	114
3.2.2.2 Reactivos.	114
3.2.2.3 Equipos utilizados (localización o procedencia).	114
3.2.3 Muestras Preparadas.	116
3.2.3.1 YBaCuCoO <sub>5</sub> .	116
3.2.3.2 LaBaCuCoO <sub>5</sub> .	117
3.2.3.3 CeBaCuCoO <sub>5</sub> :	117
3.2.3.4 PrBaCuCoO <sub>5</sub> :	117
3.2.3.5 NdBaCuCoO <sub>5</sub> :	117
3.2.3.6 SmBaCuCoO <sub>5</sub> :	118
3.2.3.7 EuBaCuCoO <sub>5</sub> :	118
3.2.3.8 DyBaCuCoO <sub>5</sub> :	118
3.2.3.9 ErBaCuCoO <sub>5</sub> :	118
3.2.3.10 TmBaCuCoO <sub>5</sub> :	118
3.2.3.11 LuBaCuCoO <sub>5</sub> :	118
3.2.3.12 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> patrón:	118
3.3 Experimentos de difracción realizados.	119
3.3.1 Difracción de rayos X convencional (CXPB).	119
3.3.2 Difracción de rayos X de sincrotrón (SXPB).	122
3.3.2.1 Primera Etapa.	124
3.3.2.2 Segunda Etapa.	126
3.3.2.3 Tercera Etapa.	129

3.3.3 Difracción de neutrones (NPD).	132
3.3.4 Difracción magnética de neutrones (MNPD).	139
3.4 Técnicas complementarias de análisis estructural.	141
3.4.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM).	141
3.4.2 Espectroscopía de dispersión de rayos X (EDS).	144
3.4.3 Análisis termogravimétrico (TGA).	145
3.5 Técnicas caracterización física.	147
3.5.1 Medidas magnéticas.	147
3.5.2 Medidas eléctricas.	150
Referencias del capítulo tercero	152

**Capítulo Cuarto: Estructura y magnetismo de REBaCuCoO<sub>5</sub>  
(RE=Y, Dy, Er y Tm).**

<b>(RE=Y, Dy, Er y Tm).</b>	153
4.1 Introducción.	155
4.2 YBaCuCoO <sub>5</sub> .	155
4.2.1 Modelos estructurales.	155
4.2.2 Caracterización estructural de YBaCuCoO <sub>5</sub> a temperatura ambiente.	158
4.2.3 Caracterización estructural y magnética de YBaCuCoO <sub>5</sub> a 30 K.	170
4.3 ErBaCuCoO <sub>5</sub> .	180
4.3.1 Caracterización estructural de ErBaCuCoO <sub>5</sub> a temperatura ambiente.	180
4.3.2 Caracterización magnética de ErBaCuCoO <sub>5</sub> entre 31 y 600 K.	186
4.4 TmBaCuCoO <sub>5</sub> .	190
4.4.1 Caracterización estructural y magnética de TmBaCuCoO <sub>5</sub> a temperatura ambiente.	191
4.4.2 Caracterización magnética de TmBaCuCoO <sub>5</sub> entre 4 y 40 K.	197
4.5 DyBaCuCoO <sub>5</sub> .	201
4.5.1 Caracterización estructural y magnética de DyBaCuCoO <sub>5</sub> a temperatura ambiente.	202
4.6 Discusión de resultados.	206

4.6.1 Análisis estructural.	206
4.6.1 Análisis Magnético.	212
Referencias del capítulo cuarto	217
<b>Capítulo Quinto: Defectos microestructurales en REBaCuCoO<sub>5+δ</sub></b>	
<b>(RE = Pr, Nd, Sm y Eu).</b>	219
5.1 Introducción.	221
5.2 Caracterización de PrBaCuCoO <sub>5+δ</sub> y NdBaCuCoO <sub>5+δ</sub> .	221
5.2.1 Análisis estructural preliminar.	222
5.2.2 Estudio estructural de PrBaCuCoO <sub>5+δ</sub> a temperatura ambiente.	225
5.2.3: Estudio estructural de NdBaCuCoO <sub>5+δ</sub> a temperatura ambiente.	235
5.2.4 Estudio estructural y magnético de PrBaCuCoO <sub>5+δ</sub> y NdBaCuCoO <sub>5+δ</sub> a baja temperatura.	239
5.3 Estudio estructural de SmBaCuCoO <sub>5+δ</sub> y EuBaCuCoO <sub>5+δ</sub> a temperatura ambiente.	245
5.4 Discusión y comparación de resultados.	252
Referencias del capítulo quinto	256
<b>Capítulo Sexto: Estudio estructural y magnético de LaBaCuCoO<sub>5+δ</sub>.</b>	257
6.1 Introducción.	259
6.2 Modelos estructurales.	259
6.3 Caracterización estructural de LaBaCuCoO <sub>5+δ</sub> por difracción de rayos X y SEM a temperatura ambiente.	261
6.4 Caracterización estructural de LaBaCuCoO <sub>5+δ</sub> por NPD y SXPd a temperatura ambiente.	265
6.5 Caracterización magnética de LaBaCuCoO <sub>5+δ</sub> entre 7.5 y 300 K.	284
6.6 Estudios de conductividad de LaBaCuCoO <sub>5+δ</sub> a bajas temperaturas.	294
6.6 Conclusiones.	295
Referencias del capítulo sexto	297
<b>Capítulo Séptimo: Conclusiones generales y perspectivas.</b>	299
7.1 Conclusiones generales.	301
7.1.1 Estructura de compuestos REBaCuCoO <sub>5+δ</sub> .	301

7.1.2 Propiedades magnéticas de REBaCuCoO <sub>5+δ</sub> .	311
7.1.3 Comentarios sobre el artículo “Magnetic interactions in Cu-based layered transition metal oxides”.	317
7.1.4 Sobre la validez del método de Rietveld aplicado a los estudios realizados	319
7.2 Perspectivas.	321
7.2.1 Actividades en curso y estudios a corto plazo.	322
7.2.2 Actividades planificadas a mediano plazo.	323
7.2.3 Actividades planificadas a largo plazo.	323
Referencias del capítulo séptimo	325

## Resumen:

En esta Tesis se describe la estructura y comportamiento magnético de los materiales cerámicos REBaCuCoO<sub>5+δ</sub> (RE = Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Dy, Er y Tm) obtenidas por difracción de rayos X y neutrones de polvo policristalino y medidas de susceptibilidad magnética. Se refinaron las estructuras nuclear y magnética por el método de Rietveld combinando diagramas de difracción de neutrones y rayos X obteniéndose, en algunos casos, parámetros estructurales de alta precisión. Los compuestos con RE = Y, Dy, Er y Tm resultaron isoestructurales y fueron refinados en una estructura tetragonal P4/mmm típica de perovskitas 112 donde el Cu y el Co ocupan sitios distintos en la celda, observándose distancias Cu-O y Co-O consistentes con una pirámide CuO<sub>5</sub> elongada en z y una pirámide CoO<sub>5</sub> más simétrica. Los momentos magnéticos de los átomos de Cu(II) y Co(III) en estado IS se ordenan antiferromagnéticamente por debajo de la temperatura de Néel, que se estima está entre 500 y 600 K. El ordenamiento puede describirse mediante un grupo espacial bicolor I4'm'm con  $\mathbf{a}_M = \sqrt{2} \mathbf{a}$  y  $\mathbf{c}_M = 2\mathbf{c}$ . Los momentos magnéticos orientados según  $\mathbf{c}$ , se ordenan antiferromagnéticamente en el plano xy adquiriendo un ordenamiento +|-+ en z donde el acoplamiento a través del oxígeno apical de las pirámides es antiferromagnético. Los compuestos con RE = Sm y Eu, presentan una estructura tetragonal idéntica a los anteriores, excepto por la inclusión de cantidades apreciables de oxígeno no estequiométrico que aumenta al pasar de Dy a Eu y de Eu a Sm como lo hace el radio iónico de RE. Los compuestos con RE = Pr y Nd se describen mediante una estructura P4/mmm. La aparición de defectos de apilamiento en ambos compuestos produce formas de pico inusuales que son imposibles de ajustar con los algoritmos disponibles en la actualidad. El alto contenido de oxígeno no estequiométrico encontrado ( $\delta \approx 0.5$ ), produce cambios en el estado de oxidación de Cu(II) que pasa a Cu(III) lo que se asocian a una estructura magnética distinta, que puede describirse en base al grupo bicolor I4'm'm con  $\mathbf{a}_M = \sqrt{2} \mathbf{a}$  y  $\mathbf{c}_M = \mathbf{c}$ . El compuesto LaBaCuCoO<sub>5+δ</sub> presenta una estructura diferente, dominada por un arreglo pseudo-cúbico de átomos que fue descrita por el grupo espacial ortorrómbico Pmmm, con una celda  $1 \times 1 \times 3\mathbf{a}_P$  siendo  $\mathbf{a}_P$  el parámetro de celda de la perovskita cúbica y  $\delta \approx 0.5$ . El comportamiento magnético de este compuesto es aparentemente similar al de los que contienen Pr y Nd, pudiendo observarse una aparente relación entre la temperatura de transición y el cambio de tierra rara, reduciéndose  $T_N$  al aumentar el radio iónico de RE.

## Abstract:

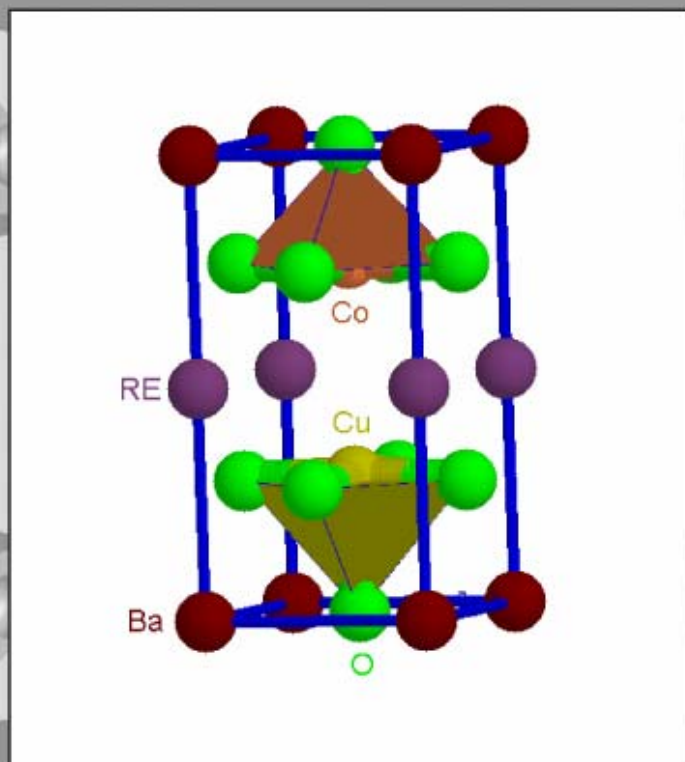
This thesis work describes the structure and magnetism of the REBaCuCoO<sub>5+δ</sub> compounds with RE = Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Dy, Er and Tm as determined by synchrotron X rays and neutron powder diffraction and susceptibility measurements. Combined neutron and X-rays Rietveld refinement has been applied to obtain structural parameters that have shown to be extremely precise in some cases. The compounds with RE = Y, Dy, Er and Tm are isostructural and were refined in the typical 112 perovskite type tetragonal space group P4/mmm. Both Cu and Co occupy different positions in the cell displaying Cu-O and Co-O bond distances consistent with elongated CuO<sub>5</sub> and almost symmetric CoO<sub>5</sub> pyramids. The magnetic moments of Cu(II) and LS-Co(III) atoms display antiferromagnetic ordering below the Néel temperature that was estimated to lie between 500 and 600K. The magnetic structure could be described by the bicolour I4'm'm space group with  $\mathbf{a}_M = \sqrt{2} \mathbf{a}$  y  $\mathbf{c}_M = 2\mathbf{c}$ . This is consistent with magnetic moments aligned in the c-axis direction with an antiferromagnetic arrangement along xy plane and a +|-+ arrangement along the z direction, which implies an antiferromagnetic coupling of atoms linked by the apical oxygen atom. The RE = Eu and Sm compounds, were described in the same structural arrangement but they display a bigger amount of nonstoichiometric oxygen, which tends to increase with the increasing size of the RE cation when going from Dy to Eu and from Eu to Sm. The RE = Pr and Nd compounds are also tetragonal with a P4/mmm structural arrangement. Stacking faults apparently affect the shapes and positions of the peaks, being impossible to adjust them with the algorithms already implemented to model this phenomenon. For this reason the structure are poorly determined. The presence of an important amount of nonstoichiometric oxygen ( $\delta \approx 0.5$ ) makes Cu(II) to oxidize to Cu(III) and this is associated with a change in the magnetic structure of these compounds being described in the bicolour I4'm'm space group with  $\mathbf{a}_M = \sqrt{2} \mathbf{a}$  y  $\mathbf{c}_M = \mathbf{c}$ . The LaBaCuCoO<sub>5+δ</sub> compound displays a different structure, dominated by a pseudo-cubic arrangement of atoms which could be modelled in a orthorhombic Pmmm structure with  $1 \times 1 \times 3 \mathbf{c}_P$  unit cell being  $\mathbf{a}_P$  the typical perovskite cubic cell and the oxygen concentration  $\delta = 0.5$ . The magnetic behaviour of this compound is similar to the one observed for Pr and Nd compounds. It is apparently possible to associate a decrease in the Néel temperature with the increase in the RE ionic radii.



# Introducción

## CAPÍTULO I

---



## Índice parcial del Capítulo Primero:

1.1 Respecto a esta Tesis.	3
1.2 Estructura de compuestos tipo perovskita 112.	6
1.3 Comportamiento estructural y magnético de cationes RE <sup>3+</sup> .	12
1.4 Comportamiento estructural y magnético de cationes Cu(I), Cu(II) y Cu(III).	14
1.5 Comportamiento estructural y magnético de cationes Co(III) y Co(IV).	15
1.6 Caracterización estructural y magnética de compuestos REBaCuCoO <sub>5+δ</sub> de tipo perovskita 112 (RE=tierra rara o ytrio).	16
Referencias.	18

## 1.1 Respecto a esta Tesis:

El estudio estructural y magnético de óxidos mixtos de tierras raras con metales de transición es uno de los tópicos más relevantes de las últimas dos décadas, luego del descubrimiento de la superconductividad con altas temperaturas críticas ( $T_C > 30$  K) en el sistema  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  en 1986 [1.1], con una estructura de tipo perovskita distorsionada.

El compuesto que más se destacó en los primeros años de crecimiento explosivo del área fue el  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , también conocido como 123 o YBCO, que fue el primero en superar “la barrera del  $\text{N}_2$  líquido” (77 K) presentando una temperatura crítica de 92 K [1.2]. La simplicidad de su preparación por técnicas de síntesis al estado sólido combinadas con su temperatura crítica alta, accesible en laboratorios que no disponen de He líquido, lo han vuelto el compuesto más emblemático de los superconductores cerámicos, existiendo miles de trabajos publicados al respecto de sus propiedades físicas, su estructura y sus características cristalinas. Una búsqueda en la versión de Julio de 2003 de la ICSD [1.3] por la fórmula  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  da como resultado 402 trabajos publicados desde 1987 a 2000. En ellos se realiza un análisis cristalográfico de este compuesto, superando en número, por ejemplo, a compuestos de fórmula  $\text{SiO}_x$  (354 artículos desde 1925), no incluyéndose en esta base de datos artículos sólo dedicados a sus propiedades. Ampliando la búsqueda a compuestos conteniendo Y, Ba, Cu y O se alcanza el número de 922 artículos, sólo uno de los cuales es previo a 1987.

El estudio de las propiedades de este compuesto llevó rápidamente a doparlo por otros cationes en sus diferentes sitios cristalográficos. Los dopados en los sitios de Cu para obtener compuestos de tipo  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_7$  donde  $M = \text{Mn, Co, Fe, Ni, Zn, Cd}$  y otros metales de transición d fueron decisivos para comprender la importancia de los planos  $\text{CuO}_2$ , presentes en la estructura, para la superconductividad. Cualquier intento de sustitución de Cu en estos planos, produce el descenso de  $T_c$  o simplemente la desaparición de la fase superconductora [1.4].

El dopado con Fe enriquecido con  $^{57}\text{Fe}$  permitió realizar, por ejemplo, estudios de estructura local por espectroscopía Mössbauer sobre la fase no superconductora, al comprenderse rápidamente que existe una fuerte correlación entre la estructura, las propiedades magnéticas y la superconductividad [1.4]. Fue a partir de este dopado, que se descubrió, en 1988, como fase secundaria del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_7$ , el  $\text{YBaCuFeO}_5$  [1.5],

compuesto originario de una serie de compuestos de tipo  $(RE)(AE)M_2O_x$  frecuentemente designados como de tipo perovskita 112, donde RE = tierra rara o Y, AE = metal alcalino-térreo y M = metal de transición d.

El establecimiento de la importancia de los planos  $CuO_2$  en la superconductividad de los cerámicos con alta temperatura crítica, convirtió prontamente al  $YBaCuFeO_5$  y otros  $YBaCuMO_5$  (M = Mn, Co) y  $REBaCuMO_5$  en materiales de testeo de comportamiento y estructura, capaces de aportar información que pudiera ser relevante, en la comprensión del fenómeno de la superconductividad.

Los estudios realizados sobre el  $YBaCuFeO_5$  y otros  $REBaCuFeO_{5+\delta}$  (RE = La, Pr, Nd, Eu, Gd, Dy, Er, Tm y Lu) por el grupo de trabajo del CSSC-Lab. [1.6–1.14] y otros autores [1.15–1.24] han permitido describir un variado conjunto de comportamientos magnéticos, basados en la misma estructura básica tipo 112. Estos son función del tamaño de la tierra rara y el contenido de oxígeno no estequiométrico ( $\delta$ ) que se introduce en la estructura al influjo del aumento del tamaño de  $RE^{3+}$ . El comportamiento magnético complejo del  $YBaCuFeO_5$ , este sistema está basado en una estructura cuyas características aún permanecen en discusión ya que no se ha establecido con precisión si el sistema consiste de capas  $CuO_2$  y  $FeO_2$  [1.6–1.8, 1.14, 1.16, 1.18] alternadas o de capas Cu/ $FeO_2$  desordenadas [1.17, 1.19–1.23]. Se ha encontrado que el  $LaBaCuFeO_{5+\delta}$  -a pesar de presentar una composición similar a los demás compuestos de la serie- presenta una estructura algo diferente, fruto del desorden de los cationes  $Ba^{2+}$  y  $RE^{3+}$  y de las vacancias de oxígeno [1.6, 1.9, 1.12–1.13]. Las posibilidades de realizar estudios en este sistema solamente no están agotadas aún, puesto que compuestos de tipo  $RE1_{1-x}RE2_xBaCuFeO_{5+\delta}$  siendo RE1 y RE2 dos tierras raras (o Y) han demostrado ser de interés [1.9–1.11].

Análogamente, se ha preparado y caracterizado el compuesto  $YBaCuCoO_5$  [1.25–1.26] con características estructurales muy similares a  $YBaCuFeO_5$  pero con diferencias notables en sus propiedades magnéticas. También se han preparado y caracterizado eléctricamente algunos  $REBaCuCoO_{5+\delta}$  (RE = Pr, Nd, Sm, Dy, Gd, Ho y Er) [1.27], que han resultado ser semiconductores clásicos. No se ha realizado una caracterización estructural o magnética de los mismos ni del  $LaBaCuCoO_{5+\delta}$ .

Las posibilidades encontradas en algunos de los compuestos mencionados, de introducir una proporción importante de oxígeno no estequiométrico en forma reversible, han sido establecidas a través de estudios sobre las series

$\text{YBaCuCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$  e  $\text{YBaCu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{CoO}_{5+\delta}$  [1.28 - 1.30]. Estos estudios han demostrado que la capacidad del Co de oxidarse o reducirse reversiblemente de Co(II) a Co(III) o Co(IV) es alta en este tipo de compuestos, observándose, a consecuencia de esto, variadas posibilidades de interacciones magnéticas. En forma análoga, la serie de compuestos  $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$  [3.31] presenta un interesante comportamiento magnético donde la variación de  $x$  y  $\delta$  causan variación de la orientación y amplitud del momento magnético del Co, a través de cambios en su estado de oxidación y de configuración de espín.

El descubrimiento de magnetorresistencia en manganitas  $\text{RE}_{1-x}\text{AE}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  [1.32] y cobaltitas  $\text{RE}_{1-x}\text{AE}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  [1.33] ha llevado a prestar atención a las propiedades de compuestos como los  $\text{REBaM}_2\text{O}_{5+\delta}$  con  $M = \text{Mn, Co o Fe}$  puros [1.34–1.38]. De esta manera, se ha determinado que los compuestos  $\text{REBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  presentan magnetorresistencia para las tierras raras de mayor tamaño ( $\text{RE} = \text{Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb y Dy}$ ) [1.34] y que la dependencia de esta propiedad con  $\delta$  es dramática, pudiendo desaparecer la magnetorresistencia con la sola oxidación o reducción del compuesto. Así mismo, no se han encontrado propiedades de interés en los compuestos  $\text{REBaFe}_2\text{O}_{5+\delta}$  que solo han podido ser aislados para  $\text{RE} = \text{Nd y Sm}$  [1.36] mientras que los  $\text{REBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$  han resultado ser ferromagnéticos, con temperaturas de transición próximas a la ambiente y dependientes de RE, entre otras propiedades [1.37–1.38].

Inicialmente como banco de prueba para determinar efectos estructurales y magnéticos concernientes con los superconductores de alta temperatura crítica ( $\text{REBaCuFeO}_{5+\delta}$  e  $\text{YBaCuCoO}_5$ ), luego como posibles electrolitos en celdas combustibles de óxido sólido (SOFC) [1.39] ( $\text{YBa}(\text{Co,Fe,Cu})_2\text{O}_{5+\delta}$ ) y finalmente como materiales magnetorresistentes ( $\text{REBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ), los materiales de tipo perovskita deficiente en oxígeno tipo 112 han cobrado valor científico y técnico por ellos mismos. Adicionalmente, se ha descubierto superconductividad en compuestos conteniendo capas  $\text{CoO}_2$  de fórmula  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ , con temperaturas críticas inferiores a 5 K y en un rango de  $x$  e  $y$  muy estrecho [1.40], lo que reaviva el interés por el estudio de compuestos conteniendo este tipo de capas.

Se han realizado además cálculos teóricos de densidad de estados, ocupación de bandas, configuración de espín, energía de Fermi, etc., de este tipo de compuestos [1.24–1.35] que abonan la teoría de un comportamiento muy complejo a causa de la

multiplicidad de configuraciones electrónicas posibles para los M y muy dependiente de la concentración de oxígeno no estequiométrico.

## 1.2 Estructura de compuestos tipo perovskita 112:

La estructura base de los compuestos estudiados en este trabajo de tesis es la del mineral perovskita,  $\text{CaTiO}_3$  descrita (en términos cristalográficos) por primera vez en 1925 [1.41] en varios sistemas cristalinos pseudo-cúbicos, dependiendo del investigador que la estudió y el origen de la roca en particular. La celda unidad, aceptada actualmente por los geólogos, fue determinada en 1957 y corresponde a un sistema cristalino ortorrómbico de dimensiones  $a = 5.44 \text{ \AA}$ ,  $b = 7.64 \text{ \AA}$  y  $c = 5.38 \text{ \AA}$  [1.42]. Es un mineral poco común en la naturaleza, encontrándose generalmente, impurificado con tierras raras y Nb [1.43].

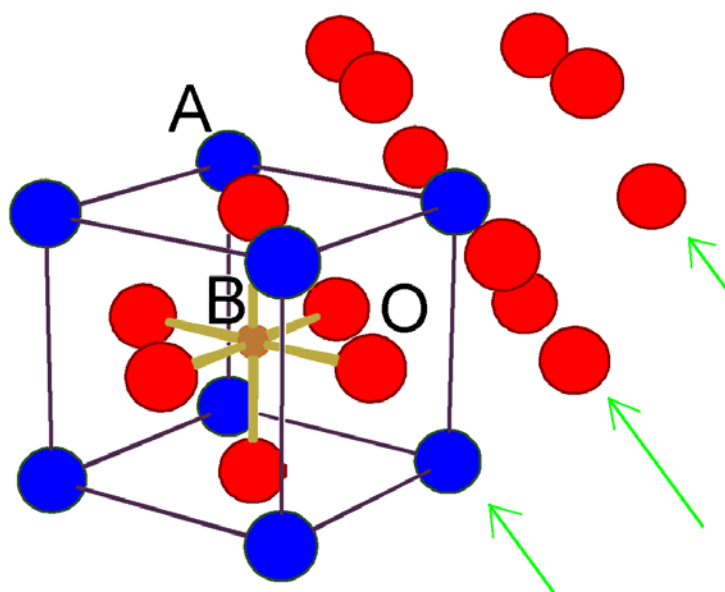


Figura 1.1: Estructura tipo perovskita  $\text{ABO}_3$  (A: esferas azules, B: esferas marrones, O: esferas rojas). El entorno octaédrico de B está marcado con los enlaces B-O. El entorno de coordinación 12 de A se indica mediante los átomos O coplanares con A en dirección normal a la diagonal del cubo, tres por encima y tres por debajo. Las flechas verdes indican los planos hexagonales de composición  $\text{AO}_3$  que forman el empaquetamiento fcc.<sup>1</sup>

El ordenamiento atómico en este mineral, puede describirse como un empaquetamiento fcc de cationes A y aniones O voluminosos con un catión pequeño B ocupando los huecos octaédricos generados por los aniones. En base a esta descripción es que se suele representar a la estructura de tipo perovskita como  $\text{ABO}_3$  y asignarle una

<sup>1</sup> La totalidad de las figuras de estructuras y empaquetamientos fueron obtenidas con el programa ORTEP3 [1.44].

celda cúbica simple, en cuyo origen se coloca el catión voluminoso A, en los centros de las caras los aniones O y en el centro de la celda al catión pequeño B. El índice de coordinación del catión pequeño será por lo tanto seis, mientras que el del catión voluminoso será 12 (Figura 1.1).

El balance de cargas indica que los estados de oxidación de A y B deben sumar 6, pudiendo observarse estructuras de tipo perovskita  $A^I B^V O_3$ ,  $A^{II} B^{IV} O_3$  y  $A^{III} B^{III} O_3$  y raramente  $A^{IV} B^{II} O_3$  ya que es muy difícil encontrar en la naturaleza cationes con estado de oxidación IV de tamaño suficiente para conformar con las condiciones geométricas de la estructura. Ejemplos de los tres primeros son  $NaNbO_3$ ,  $CaTiO_3$ ,  $LaCoO_3$  encontrándose del cuarto compuestos de Ce(IV), U(IV) o Th(IV). Es muy frecuente también en la naturaleza el dopado de los sitios A y B con cationes de cargas distintas, pero manteniendo la neutralidad. De esta manera, es frecuente encontrar perovskitas  $Ca_{1-x}Ce_xTiO_3$ , donde el Ti(IV) se reduce a Ti(II) al ingresar Ce(IV) en la estructura. Este proceso natural, llevado al laboratorio de síntesis, permite preparar compuestos de tipo perovskita con fórmulas tipo  $(A_1A_2)BO_3$ ,  $A(B_1B_2)O_3$  y  $(A_1A_2)(B_1B_2)O_3$  etc., siendo posible designar como perovskitas a una gran variedad de compuestos cuyas estructuras están basadas en el empaquetamiento fcc mencionado [1.45]. Cuando las deformaciones de la estructura cúbica básica son en una dirección suele describirse la estructura como el apilamiento de capas normales a la dirección especial. De esta manera una estructura de perovskita con elongación en un eje (distorsión tetragonal) estará formada por capas AO (en la base de la celda unidad) y capas  $BO_2$  (por el centro de la celda unidad) que se repiten en el espacio en un arreglo  $[AO-BO_2]_{\infty}$ . Esta descripción servirá luego para analizar el ordenamiento de las vacancias de oxígeno presentes en las estructuras estudiadas en este trabajo.

Existen en la naturaleza estructuras de tipo perovskita deficientes en cationes o aniones, en rocas formadas en procesos violentos de calentamiento y enfriamiento, siendo excepcional encontrar composiciones que se aparten mucho de  $ABO_3$ . Sin embargo, se han preparado un gran número de compuestos cuya base estructural es la de perovskita, con deficiencias de oxígeno del orden hasta del 30 %. Estas son las llamadas perovskitas oxígeno-deficientes, cuya fórmula general es  $ABO_{3-\delta}$ . En ellas, la suma de estados de oxidación de A y B es menor que  $6+$ , generándose un desbalance de carga que se neutraliza mediante la eliminación de un número de átomos de oxígeno equivalente.

El grupo de perovskitas deficiente en oxígeno más estudiado, es el de los compuestos tipo 112, donde los sitios A son ocupados por dos cationes voluminosos en estado de oxidación II y III (generalmente metales alcalinotérreos y tierras raras respectivamente) y los sitios B por uno o más elementos de transición en estados de oxidación II y III para dar una estructura tipo  $ABO_{3-\delta}$  de fórmula  $(RE,AE)MO_{3-\delta}$ . El valor de  $\delta$ , en este tipo de compuestos, asumiendo estrictamente estados de oxidación II y III para los M, asciende a 0.5 pudiéndose escribir la fórmula, con el conjunto más pequeño de números primos entre sí como  $(RE)(AE)M_2O_5$ . Comúnmente, aunque no siempre, la imposición de vacancias de oxígeno y la presencia de dos cationes voluminosos de tamaños diferentes, permite la generación de una estructura ordenada de vacancias, en planos o líneas, que redunda en la multiplicación de las dimensiones mínimas de traslación de la red hacia estructuras doble o triple perovskita en una o más direcciones.

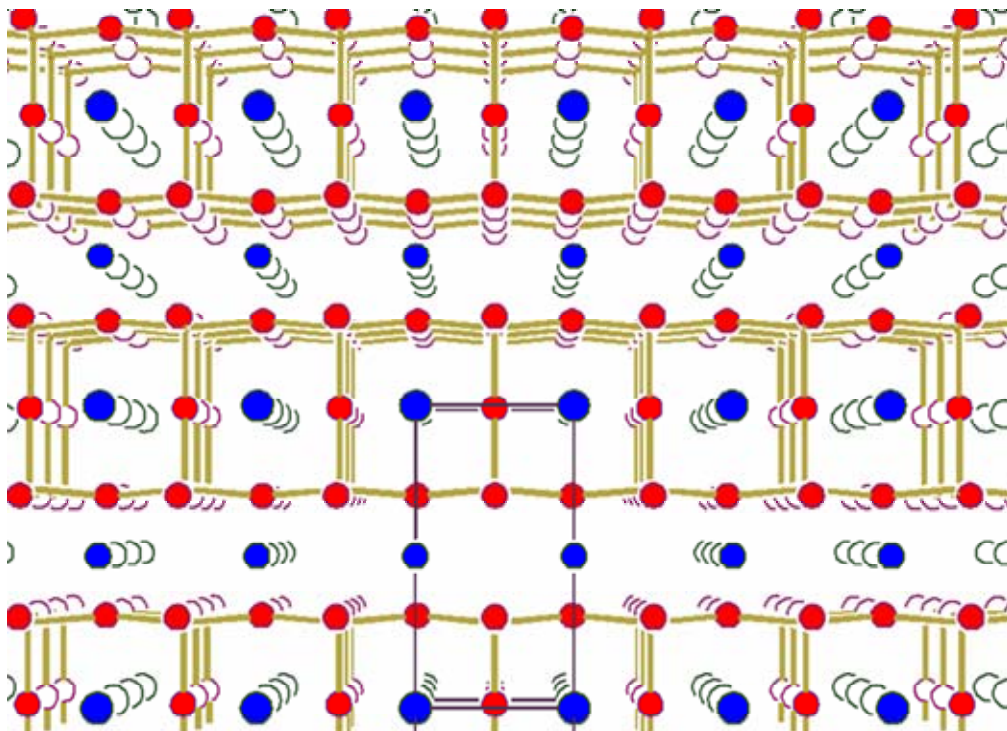


Figura 1.2: Empaquetamiento correspondiente a un compuesto tipo perovskita deficiente en oxígeno con fórmula  $(A_1A_2)BO_{3-\delta}$  donde  $\delta = 0.5$  y las deficiencias de oxígeno se localizan en planos que contienen al menor de los A, como en  $REBaM_2O_5$ .

En los compuestos mencionados, la tendencia de los cationes  $RE^{3+}$  por adquirir entornos de coordinación de orden 8 (como cubos o anti-prismas cúbicos) favorece el ordenamiento de las vacancias de oxígeno en planos. De esta manera, la estructura de



perovskita original se ve modificada al colocarse los cationes  $RE^{3+}$  todos en un mismo plano que carece de átomos de oxígeno, produciéndose un ordenamiento como el que se muestra en la figura 1.2. La estructura puede describirse ahora mediante el arreglo periódico de capas  $[BaO-MO_2-RE-MO_2]_{\infty}$  habiéndose producido una duplicación en la longitud de periodicidad a lo largo de una dirección que llamaremos en general  $c$ . Cuando las combinaciones de cationes voluminosos y cationes pequeños aumentan en complejidad, la estructura de capas se vuelve más útil para describir a los compuestos que se forman. Este es el caso del superconductor  $YBa_2Cu_3O_7$  y su precursor no oxigenado  $YBa_2Cu_3O_6$ . Ambas estructuras pueden ser descritas como perovskitas deficientes en oxígeno, formadas por capas  $[BaO-CuO_2-Y-CuO_2-BaO-CuO]_{\infty}$  y  $[BaO-CuO_2-Y-CuO_2-BaO-Cu]_{\infty}$  respectivamente, donde puede verse que se ha triplicado la base de perovskita (ya que hay tres pares  $AO-BO_2$ ) y se han generado vacancias de oxígeno, en las capas  $AO$  donde  $A$  es  $Y$  y en las capas  $BO_2$  donde  $B$  es uno de los tres átomos de  $Cu$  de la estructura. El balance de cargas requiere que en las capas  $BO_2$  con deficiencias en oxígeno se localicen átomos de  $Cu(III)$  y  $Cu(I)$  respectivamente.

La transformación del YBCO-6 en YBCO-7 es un proceso reversible, existiendo fases intermedias de composición  $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$  donde el oxígeno no estequiométrico se coloca en la última capa representada, generándose una estructura  $[BaO-CuO_2-Y-CuO_2-BaO-CuO_{\delta}]_{\infty}$ . La figura 1.3 muestra un esquema de la estructura del YBCO-7 al lado de un conjunto de tres celdas de perovskita apiladas y se indica cuáles átomos de oxígeno están ausentes en el YBCO-6.

Como se dijo, ocurre con cierta frecuencia que los dos cationes que ocupan el sitio  $A$  se colocan desordenados en la estructura, siendo innecesario el ordenamiento de las vacancias de oxígeno. Esto reduce la anisotropía en la estructura, manteniéndose en general una simetría global cúbica y la celda básica de perovskita. También en estos casos es frecuente la aparición de superestructuras pseudo-cúbicas, análogas al mismo  $CaTiO_3$  natural.

La variedad de estructuras observadas es grande, las más significativas son las mencionadas tipo  $1 \times 1 \times 2a_P$  para los compuestos tipo 112 o la  $1 \times 1 \times 3a_P$  para el 123. La celda del  $CaTiO_3$  [1.41] al igual que la del  $LaBaCuFeO_{5+\delta}$  [1.10] pueden describirse, por ejemplo, como  $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 2a_P$  siendo el primer compuesto estequiométrico y el segundo deficiente en oxígeno.

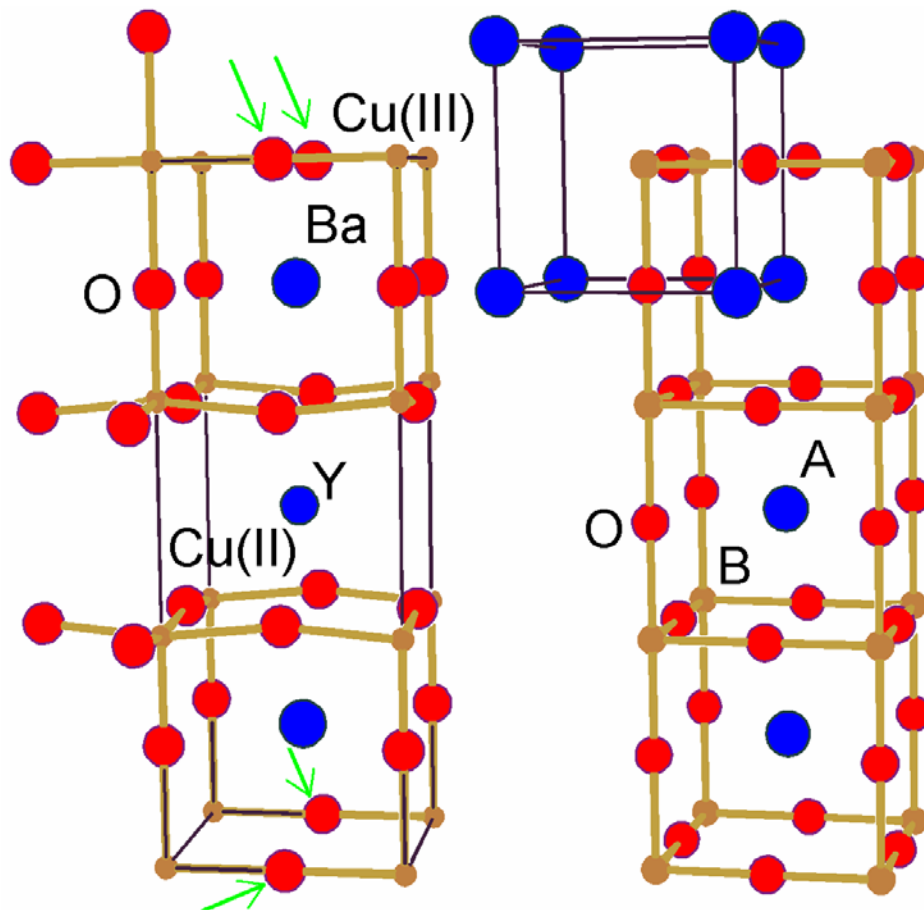


Figura 1.3: Estructura de tipo perovskita  $1 \times 1 \times 3$  de: a.- YBCO-7. b.- Tres celdas de perovskita. Se ha representado la celda de perovskita original para resaltar el cambio de origen en la representación convencional del YBCO. Las flechas verdes indican cuales son los átomos de oxígeno ausentes en el YBCO-6.

En cuanto a la simetría de la red, las distorsiones por anisotropía en una dirección pueden afectar o no a las restantes, manteniéndose una base idéntica a la de perovskita o produciéndose una ruptura de la simetría de orden 4 original. De esta manera las estructuras pueden presentarse tetragonales, con  $\mathbf{a} = \mathbf{b} = \mathbf{a}_P$  u ortorrómbicas, con  $\mathbf{a} \approx \mathbf{b} \approx \mathbf{a}_P$  (o sus múltiplos en la diagonal de cara como en el  $\text{CaTiO}_3$ ). A partir de grupo espacial cúbico centrosimétrico  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$  de la celda ideal, se pueden obtener los grupos tetragonales  $\text{P4/mmm}$  (centrosimétricos) o  $\text{P4mm}$  (no centrosimétrico) aplicados a las estructuras de  $\text{REBaM}_2\text{O}_{5+\delta}$  y  $\text{REBaCuFeO}_{5+\delta}$  respectivamente o los ortorrómbicos  $\text{Pmmm}$  aplicado al YBCO-7 o  $\text{Immm}$  al  $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$  (detalles sobre estos grupos espaciales mencionados, se brindan en tablas correspondientes a las secciones donde son utilizados).

Se ha afirmado, en todo caso, que el grupo espacial  $\text{P4/mmm}$  es el característico de los compuestos 112 [1.28], lo cual parece controvertido al existir varios modelos

P4mm aplicados a compuestos REBaCuFeO<sub>5+δ</sub>, sin embargo las características de los compuestos y de las técnicas de análisis utilizadas permiten adoptar este modelo (con variantes) para aplicarlo sobre la mayor parte de los compuestos 112, excepto para los que tiene RE = La.

La estructura tetragonal, con deficiencias de oxígeno ordenadas en capas indica que el entorno de coordinación de los cationes AE contiene 12 átomos de oxígeno dispuestos en forma análoga al arreglo observado en la perovskita original para el sitio A. El entorno del átomo RE, está formado por 8 átomos de oxígeno en una disposición de cubo levemente aplastado en dirección paralela a una cara y los M se encuentran colocados en un entorno con forma de pirámide de base cuadrada. El arreglo presenta, por lo dicho, una bi-capa de pirámides unidas por el ápice, que contienen a los átomos de Ba, separados por una capa de RE pudiendo sintetizarse el arreglo [BaO-MO<sub>2</sub>-REO<sub>δ</sub>-MO<sub>2</sub>]<sub>∞</sub> en uno [(BaM<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)-REO<sub>δ</sub>]<sub>∞</sub> donde las capas [BaM<sub>2</sub>O<sub>5</sub>]<sup>(3-2δ)-</sup> son comunes a una serie donde solo varía RE y el contenido de oxígeno no estequiométrico. La figura 1.4 muestra el arreglo de capas de pirámides unidas por el vértice conteniendo al átomo de Ba.

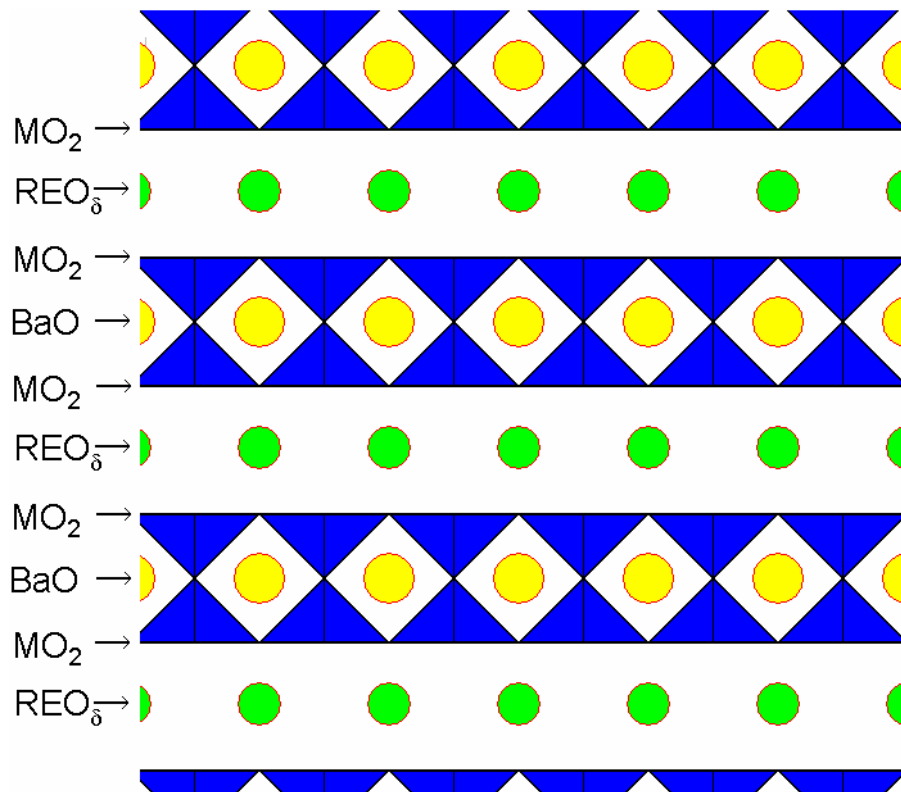


Figura 1.4: Arreglo de pirámides MO<sub>5</sub> (M círculo azul pequeño) unidas por el ápice en dobles capas que contienen al Ba (círculo amarillo grande), separadas por capas de RE (círculo verde) que pueden alojar oxígeno no estequiométrico.

### 1.3 Comportamiento estructural y magnético de cationes RE<sup>3+</sup>:

Las tierras raras (o lantánidos) son los elementos de la primera serie de transición interna, donde al crecer  $Z$  se llena la capa de orbitales 4f [1.46]. La configuración electrónica general de estos elementos, en estado neutro es de tipo RE:  $[\text{Xe}]4f^n5d^16s^2$  con  $0 \leq n \leq 14$  siendo el primero ( $n = 0$ ) el  $_{57}\text{La}$  y el último ( $n = 15$ ) el  $_{71}\text{Lu}$ . Existen excepciones a la configuración electrónica general dada, en aquellos casos en que por obtener una capa semillena un electrón se agrega o quita a la capa f. Debido a que los electrones 4f son relativamente exteriores, el apantallamiento que produce un electrón de la capa f a otro de la misma, muy pequeño, por lo tanto, el aumento de la carga nuclear al pasar de una tierra rara a otra se transforma en un aumento de la carga efectiva que afecta a estos electrones. Esto genera un fenómeno de contracción en el radio atómico al avanzar en la serie, alcanzándose, en su extremo final, radios atómicos similares a los de los metales de transición 4d. De esta manera el  $_{39}\text{Y}$  presenta un radio atómico similar a los últimos miembros de la serie por lo que, siendo su configuración electrónica  $[\text{Kr}]4d^15s^2$  tiene un comportamiento muy similar a las tierras raras encontrándose, junto a éstas en la naturaleza.

El catión más común que forman estos elementos es el RE<sup>3+</sup>, al perder los dos electrones 6s y el 5d alcanzando, en el caso del La<sup>3+</sup> la configuración de gas noble  $[\text{Xe}]$  análoga al Y<sup>3+</sup> ( $[\text{Kr}]$ ). Las excepciones que se observan a un estado de oxidación III son el  $_{58}\text{Ce}$ , que muy difícilmente forma cationes Ce<sup>3+</sup>, ya que perdiendo un electrón extra alcanza la configuración de gas noble  $[\text{Xe}]$ , el  $_{63}\text{Eu}$  que perdiendo dos cargas logra una configuración de capa semillena  $[\text{Xe}]4f^7$  por lo que se encuentra frecuentemente como Eu<sup>2+</sup> y como Eu<sup>3+</sup>, el  $_{65}\text{Tb}$  que perdiendo cuatro electrones, también adquiere configuración de capa semillena y puede encontrarse como Tb<sup>3+</sup> y Tb<sup>4+</sup> y el  $_{70}\text{Yb}$  que perdiendo solo dos electrones adquiere configuración de capa cerrada  $[\text{Xe}]f^{14}$ .

Los cationes trivalentes RE<sup>3+</sup>, suelen coordinar con 8 átomos de oxígeno en redes compactas o 9 en compuestos organometálicos, en geometrías tipo cubo o antiprisma cúbico (con índice de coordinación 8) o antiprisma cúbico coronado (IC = 9), aunque existen toda clase de excepciones [1.46]. Sus radios iónicos [1.47], determinados para esta carga e IC = 8, evolucionan de igual manera que los radios atómicos, contrayéndose al aumentar  $Z$ , encontrándose que Y<sup>3+</sup> y Ho<sup>3+</sup> tienen radios iónicos casi idénticos como se muestra en la tabla 1.1.

Tabla 1.1: Configuración electrónica y radio iónico [ $\text{\AA}$ ] de cationes  $\text{RE}^{3+}$  (incluyendo  $\text{Y}^{3+}$ ) y  $\text{Ba}^{2+}$ . Para los  $\text{RE}^{3+}$  el radio corresponde a un IC = 8, para el  $\text{Ba}^{2+}$  es IC = 12.

Catión	Configuración electrónica	Radio iónico
$\text{Ba}^{2+}$	[Xe]	1.56
$\text{La}^{3+}$	[Xe]	1.300
$\text{Pr}^{3+}$	[Xe]4f <sup>2</sup>	1.266
$\text{Nd}^{3+}$	[Xe]4f <sup>3</sup>	1.249
$\text{Sm}^{3+}$	[Xe]4f <sup>5</sup>	1.219
$\text{Eu}^{3+}$	[Xe]4f <sup>6</sup>	1.206
$\text{Gd}^{3+}$	[Xe]4f <sup>7</sup>	1.193
$\text{Tb}^{3+}$	[Xe]4f <sup>8</sup>	1.180
$\text{Dy}^{3+}$	[Xe]4f <sup>9</sup>	1.167
$\text{Ho}^{3+}$	[Xe]4f <sup>10</sup>	1.155
$\text{Y}^{3+}$	[Kr]	1.159
$\text{Er}^{3+}$	[Xe]4f <sup>11</sup>	1.144
$\text{Tm}^{3+}$	[Xe]4f <sup>12</sup>	1.134
$\text{Yb}^{3+}$	[Xe]4f <sup>13</sup>	1.125
$\text{Lu}^{3+}$	[Xe]4f <sup>14</sup>	1.117

A partir de las configuraciones electrónicas de los iones trivalentes, es posible concluir que todos ellos, excepto La y Lu (e Y) son magnéticos, presentando entre 1 y 7 electrones desapareados. A partir de números cuánticos de espín de entre 1/2 y 7/2 cabría esperar grandes aportes al momento magnético total de la red, por parte de algunos de estos cationes y participación activa en fases magnéticas ordenadas que puedan existir a su alrededor. Sin embargo un muy importante acoplamiento L-S reduce apreciablemente el momento efectivo de estos iones. Como consecuencia de esto, es muy raro observar la participación de los  $\text{RE}^{3+}$  en el ordenamiento magnético de metales de transición d, excepto a temperaturas muy bajas (< 15–20 K), donde frecuentemente se observa un ordenamiento independiente de los  $\text{RE}^{3+}$ .

## 1.4 Comportamiento estructural y magnético de cationes Cu(I), Cu(II) y Cu(III):

El cobre puede encontrarse en óxidos mixtos en estados de oxidación I, II y III presentando, en cada caso, comportamientos radicalmente distintos.

El estado de oxidación más frecuente e interesante es el II, siendo probablemente el responsable de la superconductividad en los cerámicos de alta temperatura crítica, entre otros fenómenos de interés. Su configuración electrónica  $[\text{Ar}]3d^9$  lo transforma en un ión magnético y afectado por el efecto Jahn-Teller ante un entorno simétrico [1.48]. La conformación que adopta su entorno de coordinación es de octaedros o pirámides elongadas en una dirección (llamémosla z) y arreglos cuadrados (extremo de elongación de un octaedro) consistentes con una configuración electrónica de sus electrones d:  $3d_{xy,zz,yz}^6, 3d_{z^2}^2, 3d_{x^2-y^2}^1$  muy estable, presentando siempre un electrón desapareado ( $S = 1/2$ ). El  $\text{Cu}^{2+}$  es, por lo tanto, un ión magnético, que suele formar, junto con otros cationes 3d estructuras magnéticas tridimensionales ordenadas, que pueden ser estudiadas por difracción.

En cambio los cationes mono y trivalentes de Cu, son relativamente inertes presentando entornos de coordinación aparentemente rígidos (en cuanto a número de vecinos y geometría). El Cu(I) suele encontrarse con IC = 2 en arreglos lineales O-Cu-O-Cu mientras que el Cu(III) suele hacerlo con IC = 4 en arreglos cuadrado-planos formando láminas  $\text{CuO}_2$  a las que también se ha asignado marcada trascendencia en los superconductores de alta temperatura crítica.

Ambos iones carecen de momento magnético neto, al presentar configuraciones electrónicas con todos los electrones apareados Cu(I):  $[\text{Ar}]3d^{10}$  y Cu(III):  $[\text{Ar}]3d^8$ , con una configuración electrónica dentro de la capa 3d así:  $3d_{xy,xz,yz}^6, 3d_{z^2}^2, 3d_{x^2-y^2}^0$  debido a su entorno de coordinación cuadrada plana.

La definición de un radio iónico es muy difícil para un catión con las características del Cu(II) por lo que también es muy relativo su valor. No obstante se ha calculado, [1.47] para una coordinación octaédrica valiendo  $0.87 \text{ \AA}$  cumpliendo con la necesidad de ser de pequeño tamaño para ocupar el sitio B, en materiales con estructura tipo perovskita.

## 1.5 Comportamiento estructural y magnético de cationes Co(III) y Co(IV):

El cobalto es, de todos los participantes en los compuestos en estudio, el que más posibles estados de oxidación, configuración electrónica y de espín presenta. Es frecuente encontrar en bibliografía estudios de la configuración de espín de compuestos conteniendo Co(II), Co(III) y hasta Co(IV) en compuestos REBaM<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub> [1.31] debido a la variedad de comportamientos observados. Por las características de los compuestos estudiados en este trabajo, los estados de oxidación posibles para Co son (III) y (IV) por lo que solamente haremos mención a ellos.

El Co trivalente presenta una configuración electrónica [Ar]3d<sup>6</sup> a partir de esta configuración y analizando el efecto del campo ligando sobre los iones d se puede concluir que existen varias configuraciones de espín dependientes de la energía de estabilización del campo cristalino y la energía de intercambio entre electrones con espines paralelos. Los entornos de coordinación más observados para Co(III) son de tipo octaédrico y tetraédrico, aunque este último es poco frecuente en materiales cerámicos, adoptándose preferentemente el octaédrico o piramidal de base cuadrada. En entornos simétricos con gran interacción entre los ligandos y el metal, es de esperar una configuración electrónica  $3t_{2g}^6, 2e_g^0$  con momento neto nulo, al estar apareados todos los electrones (configuración de bajo espín LS). En el caso en que las distorsiones en el arreglo de coordinación lo permitan, puede producirse la promoción de un electrón desde los orbitales  $t_{2g}$  hacia uno de los  $e_g$  estabilizados, produciéndose un estado de espín correspondiente a dos electrones desapareados  $S = 1$  (espín intermedio, IS). La deformación del entorno que favorece a esta configuración electrónica, es la elongación del octaedro o la formación de una pirámide, estabilizándose así los orbitales  $3d_{xz}, 3d_{yz}, 3d_{z^2}$  frente a los  $3d_{xy}, 3d_{x^2-y^2}$  obteniéndose una configuración electrónica  $3d_{xz}^2, 3d_{yz}^2, 3d_{xy}^1, 3d_{z^2}^1, 3d_{x^2-y^2}^0$ . El estado de espín intermedio es incompatible con un entorno simétrico de ligandos debido a la aparición de efecto Jahn-Teller.

Finalmente, si la energía de intercambio fuera muy superior a la de estabilización del campo ligando, tendremos una situación de alto espín, donde cuatro electrones se encontrarían desapareados generando un número de espín  $S = 2$ . Esto último ocurrirá probablemente cuando la distorsión en el entorno de coordinación del Co

produzca la elevación de energía de los orbitales  $3d_{xz}, 3d_{yz}, 3d_{z^2}$  y una estabilización relativa de los  $3d_{xy}, 3d_{x^2-y^2}$ , que en términos de ligandos iguales correspondería a un aplastamiento del octaedro o pirámide de coordinación, lográndose una configuración electrónica  $3d_{xy}^2, 3d_{xz}^1, 3d_{yz}^1, 3d_{x^2-y^2}^1, 3d_{z^2}^1$  de alto espín (HS).

El radio iónico del Co(III) es muy dependiente de su estado de espín, observándose para entornos de coordinación hexagonales que vale 0.685 Å para el estado LS mientras que 0.75 Å para el HS [1.47], respondiendo nuevamente a la necesidad de un tamaño pequeño para ocupar la posición B de la perovskita.

El Co(IV) ha sido descrito en pocos compuestos sintéticos, algunos de tipo perovskita con cationes divalentes principalmente Ba(II) y Bi(II) por ejemplo en BaCoO<sub>3</sub> (ICSD #88670) [1.49] donde la estructura cúbica de perovskita sufre una deformación trigonal. La coordinación del Co(IV) es octaédrica con distorsión trigonal y el empaquetamiento tiene simetría hexagonal. La configuración electrónica de este catión, que también puede presentar varios estados de espín, ha sido muy poco estudiada, por lo que, razonando por analogía se tendrían estados de LS (ahora con  $S = 1/2$ ), IS ( $S = 3/2$ ) y HS ( $S = 5/2$ ) en función del tipo de estructura en el que esté inmerso. Este catión, como se ha dicho, presenta preferencia por los entornos de coordinación octaédricos con leve deformación por efecto Jahn-Teller. Su radio iónico no se encuentra en los trabajos de Shannon [1.47] pero a juzgar por las distancias de enlace en el BaCoO<sub>3</sub> ( $d_{\text{Co(IV)-O}} = 1.856$  a  $1.892$  Å) comparadas con el LaCoO<sub>3</sub> (ICSD #201763) [1.50] conteniendo Co(III) ( $d_{\text{Co(III)-O}} = 1.932$  Å) sería entre un 3 y 5 % menor, aunque la covalencia de un enlace Co(IV)-O debe ser muy fuerte.

## **1.6 Caracterización estructural y magnética de compuestos REBaCuCoO<sub>5+δ</sub> de tipo perovskita 112 (RE = tierra rara o ytrio):**

En base a todo lo discutido y a los métodos experimentales que se discutirán en los capítulos segundo y tercero se presenta este trabajo de tesis que propone completar el estudio estructural y físico de la serie de compuestos REBaCuCoO<sub>5+δ</sub>.



El principal objetivo es proporcionar parámetros estructurales precisos para los átomos involucrados, pero principalmente para el Co, el Cu y el O, por ser éstos los que determinan las propiedades de todos los compuestos  $REBaM_2O_{5+\delta}$ .

Adicionalmente se estudiará la estructura magnética de los  $REBaCuCoO_5$  similares al  $YBaCuCoO_5$  ya caracterizado y la de los  $REBaCuCoO_{5+\delta}$  aún no caracterizados magnéticamente.

Finalmente, se intentará plantear correlaciones estructura-propiedades que aporten a la comprensión de los complejos comportamientos observados en los distintos materiales de esta familia.

## Referencias del Capítulo Primero

- 1.1- Bednordz J.G., Müller K.A. (1986), *Z. Phys. B*, 64, 189-193.
- 1.2- Wu M.K., Ashburn J.R., Torng C.J., Hor P.H., Meng R.L., Gao L., Huang Z.J., Wang Y.Q & Chu C.W. (1987), *Phys. Rev. Lett.* 58, 908-910.
- 1.3- Inorganic Crystal Structure Database - Version July 2003. Fachinformationszentrum Karlsruhe (FIZ) and National Institute of Standards and Technology (NIST).
- 1.4- Poole C.P.Jr., Farach H.A. & Creswick R.J. (1995), "Superconductivity", Academic Press, Inc. ISBN 0-12-561455-1.
- 1.5- Er-Rakho L., Michel C., Lacorre P & Raveau B. (1988), *J. Sol. State Chem.*, 73, 531-538.
- 1.6- Mombrú A. W. (1994) Master of Philosophy Thesis Work, The University of Sussex.
- 1.7- Mombrú A.W., Christides C., Lappas A., Prassides K., Pissas M., Mitros C. & Niarchos D. (1994), *Inorg. Chem.*, 33, 1255-1258.
- 1.8- Mombrú A.W., Christides C., Lappas A., Prassides K., Pissas M., Mitros C. & Niarchos D. (1998), *J. Phys.: Condens. Matter*, 10, 1247-1258.
- 1.9- Pardo H. (1999) Tesis de Magister en Química, Universidad de la República/PEDECIBA.
- 1.10- Pardo H., Ortiz W.A., Araújo-Moreira F.M., Suescun L., Toby B.H., Quagliata E., Negreira C.A., Prassides K. & Mombrú A.W. (1999) *Physica C* 313, 105-114.
- 1.11- Ortiz W.A., Pardo H., Araújo-Moreira F.M., Quagliata E., Prassides K., Mariezcurrena R. & Mombrú A.W. (1999), *Mat. Sci. Forum*, 302, 353-357.
- 1.12- Mombrú A. W. (1999) Tesis de Doctorado en Física, PEDECIBA/Universidad de la República.
- 1.13- Mombrú A.W., Pardo H., Suescun L., Toby B.H., Ortiz W.A., Negreira C. & Araújo-Moreira F.M. (2001), *Physica C*, 356, 149-159.
- 1.14- Mombrú A.W., Goeta A.E., Pardo H., Lisboa-Filho P.N., Suescun L., Mariezcurrena R.A., Ventura O.N., Behak R., Andersen K.H. & Araújo-Moreira F.M. (2002), *J. Sol. State Chem.*, 166, 251-258.
- 1.15- Meyer C., Hartmann-Boutron F., Gros Y. & Strobel P. (1990), *Sol. State Commun.*, 76, 163.

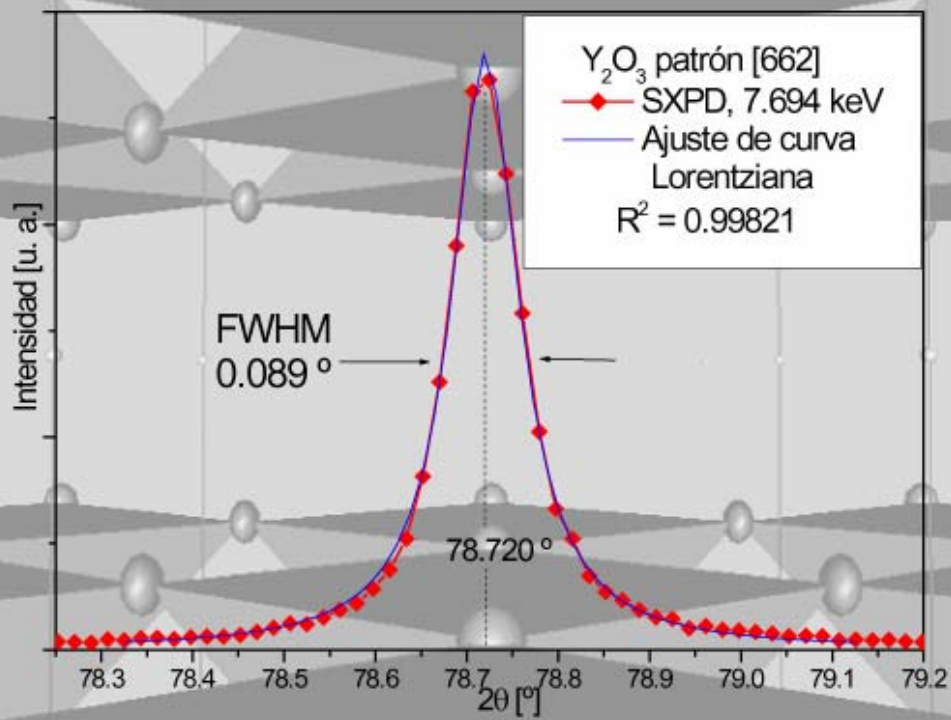
- 1.16- Vaughey J.T. & Poeppelmeier K.R. (1991), "Proceedings of the Internacional Electron Ceramics Conference, NIST Special Publication 804" p. 419.
- 1.17- Pissas M., Mitros C., Kallias G., Psycharis V., Simopoulos A., Kostikas A. & Niarchos D. (1992), *Physica C*, 192, 35-43.
- 1.18- Atanassova Y.K., Popov V.N., Bogachev G.G., Iliev M.N., Mitros C., Psycharis V. & Pissas M. (1993), *Phys. Rev. B*, 47, 15201-15213.
- 1.19- Ruiz-Aragón M., Amador U., Morán E. & Andersen N.H. (1994), *Physica C*, 1609, 235-240.
- 1.20- Caignaert V., Mirebeau I., Bourée F., Nguyen N., Ducouret A., Grenèche J.M. & Raveau B. (1995), 114, 24-36.
- 1.21- Ruiz-Aragón M. , Morán E., Sáez-Puche, Menéndez N. & Tornero J.D. (1996), *J. Supercond.*, 9, 155-165.
- 1.22- Pissas M., Kallias G., Psycharis V., Gamari-Seale H., Niarchos D. and Simopoulos A.(1997), *Phys. Rev. B*, 55, 397-408.
- 1.23- Ruiz-Aragón M. , Morán E., Amador U., Martínez J.L., Andersen N.H. & Ehrenberg (1998), *Phys. Rev. B*, 58, 6291-6299.
- 1.24- Tzavellas A. & Trohidou K.N. (2001), *J. Appl. Phys*, 89, 7317-7319.
- 1.25- Barbey L., Nguyen V, Caignaert M, Hervieu M & Raveau B. (1992), *Mat. Res. Bull.*, 27, 295-301.
- 1.26- Huang Q., Karen P., Karen V.L., Kjekshus A., Lynn J.W., Mighell A.D., Natali Sora I., Rosov N. & Santoro A. (1994), *J. Sol. State Chem.*, 108, 80-86.
- 1.27- Shivakumara C., Hegde M.S., Subbanna G.N. (1996), *Bull. Mat. Sci.* 4, 224.
- 1.28- Barbey L., Nguyen N., Ducouret A., Caignaert V., Grenèche J.M. & Raveau B. (1995), *J. Sol. State Chem.*, 115, 514-520.
- 1.29- Rentschler T. & Sazama U. (1996), *J. Therm. Analysis*, 47, 349-335.
- 1.30- Rentschler T (1996), *J. All. Comp.*, 232, 43-52.
- 1.31- Barbey L., Nguyen N., Caignaert V., Studer F. & Raveau B. (1994), *J. Sol. State Chem.*, 112, 148-156.
- 1.32- Von Helmholt R., Wecker J., Holzapfel B., Schultz L., & Samwer K. (1993), *Phys. Rev. Lett.*, 71, 2331-2351.
- 1.33- Yamaguchi S., Taniguchi H., Takagi H., Arima T. & Tokura Y. (1995), *J. Phys. Soc. Jpn.*, 54, 1885-1893.
- 1.34- Maignan A., Martin C., Pelloquin D, Nguyen N. & Raveau B. (1999), *J. Sol. State Chem.*, 142, 247-260.

- 1.35- Kwon S.K., Park J.H. & Min B.I (2000), Phys. Rev. B, 62, 14637-14640.
- 1.36- Karen P. & Woodward P.M. (1999), J. Mater. Chem., 9, 789-797.
- 1.37- McAllister J.A. & Attfield J.P. (1998), Mat. Sci. Forum, 281, 744-749.
- 1.38- Pardo H. Tesis de Doctorado en Química – Facultad de Química (a presentar).
- 1.39- “Fuel Cell Systems”, Edited by Blomem LJMJ & Muegerwa MN (1994), Kluwer Academic Publishers.
- 1.40- Takada K., Sakurai H., Takayama-Muromachi E., Izumi F., Dilanian R.A. & Sasaki T. (2003), Nature, 422, 53-55.
- 1.41- Barth, T. (1925), Norsk Geologisk Tidsskrift, 8, 201-216. (ICSD #31865)
- 1.42- Kay, H.F.;Bailey, P.C. (1957), Acta Cryst., 10, 219-226. (ICSD #16688)
- 1.43- <http://www.mindat.org/min-3166.html>.
- 1.44- Farrugia L.J. (1997), J. Appl. Cryst, 30, 565. ORTEP3 for Windows - Version 1.076.
- 1.45- Rao C.N.R. & Raveau B., (1998), “Transition Metal Oxides – Structure, Properties, and Synthesis of Ceramic Oxides”. John Wiley & Sons, Inc. ISBN 0-471-18971-5.
- 1.46- Douglas B., McDaniel D. & Alexander J.J. (1983), “Concepts and Models of Inorganic Chemistry”, John Wiley & Sons, Inc. ISBN 0-471-21984-3.
- 1.47- Shannon R.D. (1976), Acta Cryst. A32, 751.
- 1.48- “Electron-phonon dynamics and Jahn-Teller Effect”. Proceedings of the XIV International Symposium. (1999) editado por G Bevilacqua, L Martinelli & N Terzi ISBN 981-02-3900-9.
- 1.49- Felser C., Yamaura K. & Cava, R.J.(1999), J. Sol. State Chem., 146, 411-417
- 1.50- Thornton G., Tofield B.C. & Hewat, A.W. (1986), J. Sol. State Chem., 61, 301-307.

# Marco Teórico

## CAPÍTULO II

---



## Índice parcial de Capítulo Segundo:

2.1 Introducción.	23
2.2 El estado cristalino.	23
2.2.1 Periodicidad y celda unidad.	23
2.2.2 Simetría de la red periódica.	24
2.3 Propiedades magnéticas de la materia.	26
2.3.1 Teoría macroscópica del magnetismo.	27
2.3.2 Teoría microscópica del magnetismo.	29
2.3.3 Modelos teóricos de magnetismo en cerámicos.	39
2.4 Simetría de las propiedades físicas.	42
2.4.1 Simetría bicolor y operaciones de antisimetría.	42
2.4.2 Momentos magnéticos y simetría de Shubnikov.	45
2.5 Medidas magnéticas en materiales.	47
2.6 El método de Polvo.	49
2.6.1 Polvo policristalino.	49
2.6.2 Condiciones de difracción: posición de los máximos.	50
2.6.3 Intensidad de los máximos de difracción.	53
2.6.4 Forma de los máximos de difracción.	65
2.6.5. Geometría del experimento de difracción.	72
2.6.6 Estrategias de colección de datos.	77
2.7 Análisis estructural a partir de datos de difracción de polvo – El método de Rietveld.	85
2.7.1 Historia y estado actual.	85
2.7.2 El modelo.	88
2.7.3 Criterios de Ajuste.	91
2.7.4 Parámetros a ajustar.	95
2.7.5 Criterios de convergencia:	104
2.7.6 Alcances del método de Rietveld:	104
Referencias	106

## **2.1 Introducción:**

En el presente capítulo, se presentan los conceptos fundamentales necesarios para comprender las técnicas experimentales utilizadas en este trabajo de tesis y las conclusiones alcanzadas. También son descritas las propias técnicas de análisis de resultados. Los temas puntuales abordados son el estado cristalino, las propiedades magnéticas de la materia, la difracción de polvo de rayos X y neutrones y el análisis estructural y magnético por el método de Rietveld.

## **2.2 El estado cristalino:**

Dentro del estado sólido, podemos encontrar materiales ordenados y desordenados, antiguamente asociados con cristalinos y amorfos. Esta clasificación, sin embargo, es casi arbitraria luego del descubrimiento de los cristales aperiódicos o cuasicristales o los líquidos sobre-enfriados (vidrios) [2.1]. Ha surgido, entonces, la necesidad de una mayor precisión de términos a la hora de clasificar y definir los estados condensados de la materia. El presente trabajo de tesis se ha realizado sobre material en estado cristalino, que definiremos a continuación.

### **2.2.1 Periodicidad y celda unidad:**

Idealmente, el estado cristalino es aquel que puede describirse mediante la definición de una red tridimensional periódica de puntos, (cuyo entorno es idéntico e indistinguible) llamados nodos, dentro de la cual se encuentran átomos dispuestos en forma ordenada (en función de fuerzas de interacción variadas) y repetitiva. El paralelepípedo más pequeño que puede formarse mediante 8 nodos se llama celda unidad y dentro de ella se encuentran la mínima porción de información que permite describir el total del material cristalino.

Se llama cristal, a una porción de material que cumple con esta condición y que está formado por un número muy grande ( $\sim 10^6$  a  $10^{30}$ ) de celdas unidades colocadas en forma ordenada, en las tres direcciones del espacio.

La red periódica tridimensional mencionada, sirve como sistema de coordenadas natural del cristal. Eligiendo arbitrariamente un nodo como origen (O) del sistema se suelen definir a los tres vectores no coplanares más cortos definidos por O y otro nodo como  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  y  $\vec{c}$ . A estos tres vectores se los llama ejes de la celda unidad.

Dado el contenido y dimensiones de una celda unidad colocada en el origen de coordenadas, es posible reconstruir todo el cristal mediante traslaciones de magnitud  $\vec{R} = n\vec{a} + m\vec{b} + p\vec{c}$  siendo n, m y p tres números enteros limitados por las dimensiones del cristal.

El contenido de la celda unidad (los átomos) también puede representarse mediante vectores que describen la posición de cada átomo con respecto al origen de la misma:

$$\vec{r}_j = x_j\vec{a} + y_j\vec{b} + z_j\vec{c} \quad (2.1)$$

siendo  $x_j$ ,  $y_j$  y  $z_j$  tres números reales que representan las coordenadas fraccionarias del átomo j en el sistema de coordenadas de la celda unidad.

Frecuentemente se utilizan las dimensiones y relaciones espaciales entre los ejes de la celda para clasificarla. Existen 7 clases de celdas unidades que se listan en la tabla 2.1. Los elementos básicos de la notación tensorial de la métrica de la celda unidad y sus transformaciones se describen en [2.2 – 2.3].

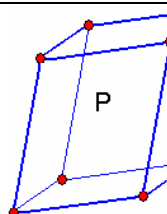
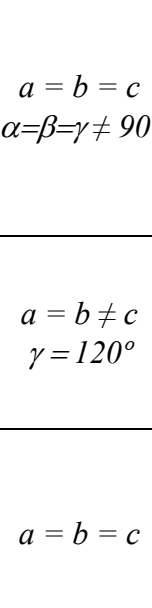
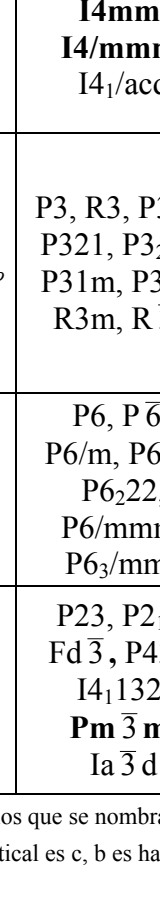
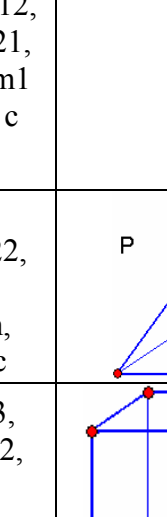
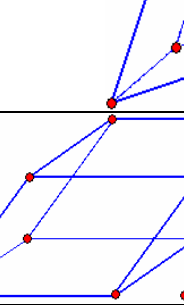
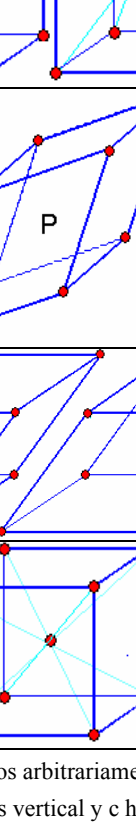
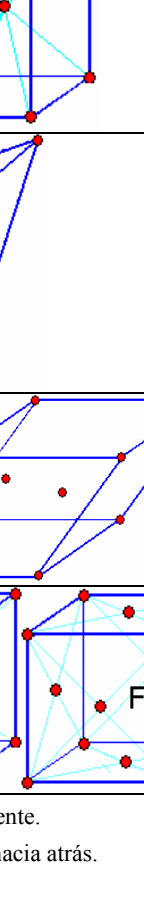
### 2.2.2 Simetría de la red periódica:

La celda unidad, es la mínima porción del espacio necesaria para describir a la totalidad de un cristal ideal utilizando la traslación ( $\vec{R}$ ), sin embargo dentro de ésta pueden existir partes que se relacionan entre sí por elementos de simetría espacial.

La simetría presente en una celda unidad, debido a la periodicidad del sistema, debe también estar presente en la red. De esta manera, se puede observar que además de las traslaciones  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  y  $\vec{c}$ , las operaciones de simetría son características de los cristales, y se atribuye a ambos aspectos la morfología tan llamativa de los mismos (caras planas formando ángulos fijos, aristas paralelas, etc.). La simetría de un cristal juega un papel fundamental en las propiedades físicas del mismo, como se verá más adelante para el caso del magnetismo. La clasificación de celda unidad por las dimensiones de sus ejes tiene su base en la simetría de la red, como se evidencia también en la tabla 2.1 donde se incluye la máxima simetría consistente con el tipo de celda.



Tabla 2.1: Los 7 sistemas cristalinos y las Redes de Bravais.

Nombre	Celda	Grupos espaciales <sup>a</sup>	Celda y tipos de centrado <sup>b</sup>
<b>Triclínico</b>	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	<b>P1</b> , P1	
<b>Monoclínico</b>	$a \neq b \neq c$ $\beta \neq 90^\circ$	P2, P2 <sub>1</sub> , C2, Pm, Pc, Cm, Cc, P2/m, P2 <sub>1</sub> /c, I2/m, C2/c	
<b>Ortorrómico</b>	$a \neq b \neq c$	P222, Pmm2, <b>Pmmm</b> , Pbca, <b>Immm</b> , Ibca, Fdd2, <b>Fmmm</b> , Imma	
<b>Tetragonal</b>	$a = b \neq c$	P4/m, <b>P4mm</b> , <b>P4/mmm</b> , <b>I4mm</b> , <b>I4/mmm</b> , I4 <sub>1</sub> /acd	
<b>Trigonal</b>	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	P3, R3, P312, P321, P321, P31m, P3m1, R3m, R3c	
<b>Hexagonal</b>	$a = b \neq c$ $\gamma = 120^\circ$	P6, P6, P6/m, P622, P622, P6/mmm, P63/mmc	
<b>Cúbico</b>	$a = b = c$	P23, P213, Fd3, P432, I4132, <b>Pm3m</b> , Ia3d	

<sup>a</sup> Los símbolos en negrita son los que se nombran en el texto, los otros fueron escogidos arbitrariamente.

<sup>b</sup> El eje horizontal es a y el vertical es c, b es hacia atrás salvo en hexagonal donde b es vertical y c hacia atrás.

El conjunto de elementos de simetría y traslaciones existentes en un cristal tiene una coherencia interna que permite clasificar a los elementos de simetría dentro de la Teoría de Grupos. Utilizando esta formulación de la simetría tridimensional de un cristal, ha sido posible deducir que existen 230 combinaciones de elementos de simetría compatibles con una red periódica tridimensional, denominados grupos espaciales. Las Tablas Internacionales de Cristalografía, Volumen A [2.2] contienen la formulación matemática y geométrica de los mismos.

Cada uno de los compuestos cristalinos naturales o sintéticos (considerando la definición de cristal dada en 2.2.1) pueden ser clasificados dentro de uno de estos 230 grupos espaciales en función de los tipos de simetría que presenta la estructura. La tabla 2.1 muestra los grupos espaciales asignados a las estructuras analizadas en este trabajo de tesis.

Una descripción matemática extensiva del tema puede encontrarse en [2.1] y [2.2] y una descripción geométrica en [2.2] y [2.4]. Algunas relaciones matemáticas significativas entre parámetros de la estructura y la simetría pueden encontrarse en [2.3].

### **2.3 Propiedades magnéticas de la materia:**

El magnetismo en sólidos es uno de los fenómenos físicos más antiguamente conocidos y estudiados. Sin embargo, la comprensión de su origen a nivel microscópico fue posible recién después de la proposición de la mecánica cuántica al estar originado en el espín y el movimiento orbital del electrón.

A partir del estudio de las propiedades magnéticas de la materia, es posible extraer importante información química y física de la misma, principalmente relacionada con la configuración electrónica de los átomos y por lo tanto con la energía de las interacciones interatómicas en un cristal. Ejemplo de esto es la utilidad que ha tenido el estudio magnético de compuesto de metales de transición 3d para el establecimiento de las teorías de campo cristalino y del campo ligando así como para la teoría de orbitales moleculares.

Adicionalmente, las propiedades magnéticas de la materia tienen un valor técnico particular y son utilizadas para la construcción de instrumentos y dispositivos que juegan y han jugado un papel decisivo en la tecnificación y el desarrollo del

conocimiento científico de la humanidad en el siglo XX. Sólo dos ejemplos bastan para validar esta afirmación: el núcleo de hierro dulce del motor eléctrico y las bobinas superconductoras de los tomógrafos de resonancia magnética nuclear.

### 2.3.1 Teoría macroscópica del magnetismo:

Cuando se coloca un material dentro de un campo magnético  $\vec{H}$  éste desarrolla cierta magnetización  $\vec{M}$ .

La relación que vincula  $\vec{M}$  con las corrientes de magnetización ( $i_{magn}$ ) inducidas por el campo externo en los distintos dominios del material es:

$$\oint \vec{M} \cdot d\vec{l} = i_{magn} \quad (2.2)$$

La respuesta de un material lineal al campo externo puede representarse mediante:

$$\vec{M} = \chi \vec{H} \quad (2.3)$$

siendo  $\chi$  la denominada susceptibilidad magnética del material.

Cuando el material en estudio es un cristal, es posible demostrar que  $\chi$  es una magnitud tensorial, es decir que la dirección de  $\vec{M}$  dependerá de la dirección relativa de  $\vec{H}$  respecto a los vectores  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  y  $\vec{c}$  de la celda unidad. En materiales isótropos (líquidos, sólidos amorfos) o desordenados (polvo policristalino) no es evidente el carácter tensorial de  $\chi$  observándose su valor medio direccional. En estos casos  $\vec{M}$  es colineal con  $\vec{H}$ .

La inducción magnética total  $\vec{B}$  dentro del material (lineal) está relacionado con la magnetización y el campo externo según:

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) = \mu_0 (1 + \chi) \vec{H} = \mu \vec{H} \quad (2.4)$$

Donde  $\mu$  es la permeabilidad magnética del material y  $\mu_0$  es la permeabilidad magnética del vacío, relacionadas según:

$$\mu = (1 + \chi) \mu_0 \quad (2.5)$$

Un material isótropo colocado en un campo magnético uniforme no sufrirá fuerzas magnéticas sobre sí, pero al ser colocado en un campo no uniforme, experimentará una fuerza paralela a la dirección de variación del campo (paralela al gradiente de  $\vec{H}$ ) de magnitud:

$$|F| = \vec{M} \cdot \nabla \vec{H} \quad (2.6)$$

Monitoreando experimentalmente esa fuerza es posible obtener información sobre la reacción del material al campo y su magnetización.

Las definiciones anteriores y los experimentos diseñados a partir de la ecuación 2.6 han permitido clasificar a los elementos en cuatro categorías, según su respuesta a un campo externo a una temperatura dada:

Materiales con respuesta lineal:

Diamagnéticos:  $\chi < 0$  ( $\mu < \mu_0$ ), el material sufre una fuerza de pequeña magnitud que lo impulsa hacia la zona de menor campo..

Paramagnéticos:  $\chi > 0$  ( $\mu > \mu_0$ ), el material es levemente atraído hacia la zona de mayor campo.

Materiales con respuesta no lineal:

Ferromagnéticos:  $\chi \gg 0$  ( $\mu \gg \mu_0$ ), el material es fuertemente atraído hacia la zona de mayor campo y experimenta magnetización permanente luego de retirado de esta zona.

Ferrimagnéticos:  $\chi > 0$  ( $\mu > \mu_0$ ), el material es levemente atraído hacia la zona de campo y experimenta una leve magnetización permanente luego de retirado de esta zona.

Antiferromagnéticos:  $\chi > 0$  ( $\mu > \mu_0$ ), el material tiene un comportamiento débilmente paramagnético excepto en una estrecha zona donde tiene una reacción no lineal.

En los materiales no lineales la definición de la ecuación 2.3 para la susceptibilidad magnética deja de ser válida ya que  $\chi$  depende del campo aplicado y de otros factores. La definición correcta será:

$$\chi = \frac{\partial \vec{H}}{\partial \vec{M}} \quad (2.3')$$

Si se estudia la variación de la respuesta de un material a un campo externo en función de la temperatura, la clasificación anterior comienza a ser incompleta ya que existen materiales que cambian su reacción frente al campo en función de ella.

Mediante la teoría macroscópica es imposible describir las diferencias fundamentales entre estos cinco tipos de materiales. Veremos como explicar su existencia, mediante una teoría microscópica del magnetismo y aparecerán al plantearla una enorme variedad de situaciones diferentes a las descritas, lo que dejará en claro la enorme complejidad y riqueza del magnetismo.

Estrictamente, los materiales antiferromagnéticos fueron descritos posteriormente al planteo de la teoría microscópica del magnetismo. Han sido incluidos en la clasificación anterior para resaltar su comportamiento similar a materiales paramagnéticos, excepto cerca de la temperatura de transición.

### 2.3.2 Teoría microscópica del magnetismo:

El espín del electrón es una propiedad cuántica cuya descripción clásica adolece de serias deficiencias. Sin embargo puede simplificarse la descripción asimilando al electrón a una partícula cargada que gira sobre sí misma. De esta visión clásica surge automáticamente que el electrón genera a su alrededor un campo magnético, cuya orientación está relacionada con su sentido y velocidad de giro.

Debido a esto se asocia al espín del electrón un momento magnético intrínseco, cuya dirección refleja “el sentido de giro de la partícula clásica cargada”. La realidad muestra que el espín está cuantizado y por lo tanto también el momento magnético del electrón. El valor del momento magnético del electrón libre es aproximadamente igual al llamado magnetón de Bohr  $\mu_B$  que se define como:

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} \quad (2.7)$$

donde  $e$  es la carga y  $m_e$  la masa del electrón en reposo y  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$  siendo  $h$  la constante de Planck.

También desde una perspectiva clásica, el electrón se encuentra girando alrededor del núcleo atómico en una región del espacio limitada por el orbital al que pertenece. Este movimiento de traslación del electrón puede asociarse a la circulación de una corriente en una espira, lo que inmediatamente permite proponer la aparición de un campo magnético inducido, no relacionado con el espín del electrón.

Desde el punto de vista cuántico, es el momento angular orbital el que permite cuantificar este aporte magnético de un electrón.

El momento magnético total de un átomo, luego de considerar el aporte de espín y orbital de cada electrón que lo compone, será:

$$\mu = \gamma \hbar J = -g \mu_B J \quad (2.8)$$

(no confundir el momento magnético microscópico  $\mu$  con la permeabilidad magnética  $\mu$  macroscópica del material) donde  $\hbar J$  representa el momento angular total del átomo, que es la suma del momento angular orbital total  $\hbar L$  y el momento angular de espín total  $\hbar S$ ,  $\gamma$  es la relación giromagnética del electrón (cociente entre el momento angular y el momento magnético) y  $g$  es el factor espectroscópico de Landé:

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (2.9)$$

cuyo valor es aproximadamente 2 para el electrón libre al ser en este caso  $L = 0$ .

Luego de esta descripción, es posible comprender que cada átomo del material, por estar compuesto por electrones, presenta una respuesta de tipo magnético a un campo externo, por interacción de los momentos de espín y orbital con  $\vec{H}$ . Las próximas secciones describen el comportamiento magnético de los materiales en base a su estructura microscópica. Se describirá la interacción entre un campo externo y un material cristalino y se hará especial énfasis en estados ordenados de magnetismo y en particular en el antiferromagnetismo, que es el observado en los compuestos estudiados en este trabajo. Una descripción termodinámica completa de las transiciones de fase magnéticas puede encontrarse en [2.5].

La carga y el espín del protón y hasta el espín del neutrón permiten asociar a los núcleos atómicos un momento magnético de espín, sin embargo, los efectos del magnetismo nuclear no son detectables mediante estudios macroscópicos como los descritos en 2.3.1. Por esta razón en la presente sección discutiremos únicamente el magnetismo electrónico. La Resonancia Magnética Nuclear es una técnica de análisis estructural de gran valor para el químico, pero no fue utilizada en el presente trabajo de tesis por lo que no será descrita.

### 2.3.2.1 Diamagnetismo (DM):

Cuando todos los átomos de un material tienen un número cuántico orbital total nulo éste será diamagnético. Para lograr que un átomo tenga  $J = 0$  basta que tenga configuración electrónica de capa cerrada ( $s^2, p^6, d^{10}, f^{14}$ ).

Los electrones dispuestos en capas cerradas reaccionan ante un campo externo como lo predice la ley de Lenz. Si se hace variar el flujo magnético sobre una espira, en ésta se genera una corriente que intenta compensar la variación ocurrida. Los electrones en movimiento actúan como espiras y se genera un pequeño momento inducido, opuesto al campo externo. Este momento es proporcional al campo y desaparece al desaparecer aquel. La magnetización generada en el material es opuesta al campo externo:

$$\vec{M} < 0, \mu < \mu_0 \text{ y } \chi < 0 \Rightarrow |\vec{B}| < \mu_0 |\vec{H}| \text{ dentro del material.}$$

Este efecto es independiente de la temperatura y está presente en cualquier átomo (a excepción del H) ya que los electrones que forman el core del mismo tienen configuración de capa cerrada por lo tanto reaccionan en forma diamagnética frente al campo externo. La figura 2.1.a muestra un esquema del comportamiento de este tipo de materiales.

### 2.3.2.2 Paramagnetismo (PM):

La presencia de momento angular total no nulo en algunos átomos de la red, permite suponer que su momento magnético será distinto de cero, por lo tanto podrá interactuar con un campo externo en forma diferente que los átomos diamagnéticos.

Existen infinitud de combinaciones de  $S$  y  $L$  que producen momentos netos en los átomos y está por fuera del propósito de esta sección discutirlos en detalle, sin embargo, es necesario mencionar que se puede observar paramagnetismo en infinitud de sistemas cristalinos [2.6] siendo algunos ejemplos:

- 1- Átomos, moléculas o defectos reticulares que poseen un número impar de electrones, donde es imposible que el momento total de espín sea nulo.
- 2- Átomos con capas electrónicas internas semi-llenas: elementos de transición, tierras raras y actínidos como  $\text{Mn}^{2+}$  ( $[\text{Ar}]3d^5$ ),  $\text{Gd}^{3+}$  ( $[\text{Xe}]4f^7$ ), o  $\text{U}^{4+}$  ( $[\text{Rn}]5f^2$ ) que forman parte de redes cristalinas.
- 3- Metales y aleaciones como aceros y bronces.

En el estado paramagnético, los momentos magnéticos de los átomos se encuentran orientados al azar y cambiando su orientación al impulso de la energía térmica de la red, por lo que, la magnetización total del material es nula. La aplicación

de un campo magnético externo generará dos estados cuantizados posibles para el momento del átomo, paralelo o anti-paralelo, el primero de ellos de menor energía. La población de ambos niveles dependerá de la energía térmica disponible en el sistema y la magnetización total de la muestra será proporcional a la diferencia de poblaciones de los dos estados paralelo o anti-paralelo. En ausencia de otras perturbaciones, los momentos tenderán a alinearse con  $\vec{H}$ . Sin embargo, la energía térmica de la red es del mismo orden que la diferencia de energía entre los dos estados de espín y permanentemente producirá inversiones del momento de ciertos átomos impidiendo su alineación total.

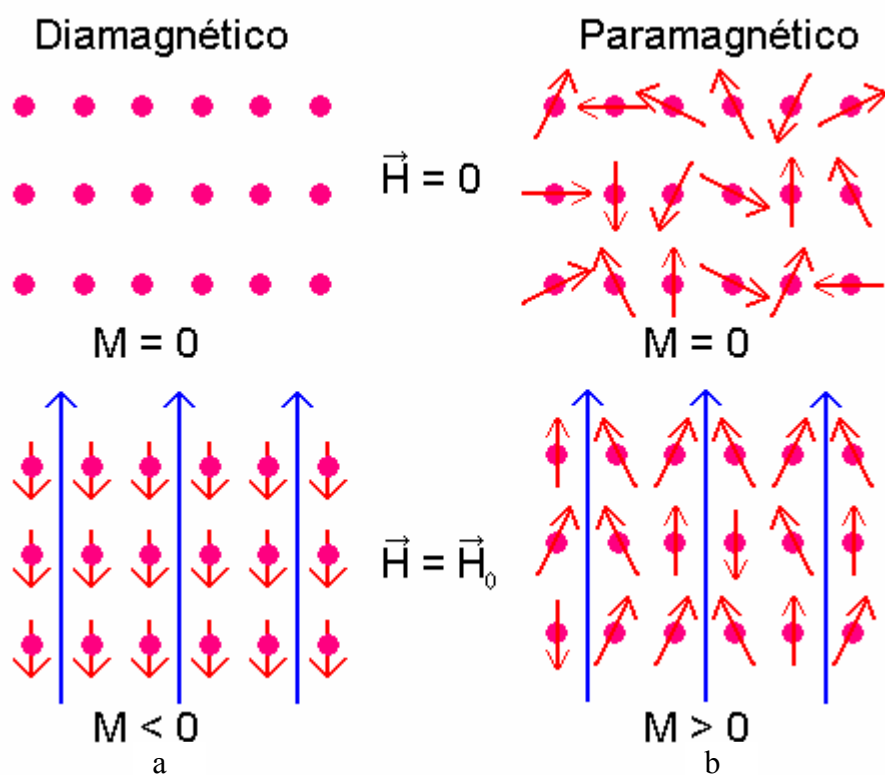


Figura 2.1: Modelos magnéticos de un cristal: a.- Diamagnético. b.- Paramagnético. Y la respuesta de ambos a un campo externo uniforme. Los momentos magnéticos no se representan a escala. En el caso paramagnético se representa el ordenamiento de momentos anterior a la saturación.

El aumento de temperatura de la muestra, tenderá a igualar las poblaciones de ambos niveles reduciendo la respuesta de la muestra al campo externo. La Ley de Curie describe esta relación:

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (2.10)$$

siendo C la constante de Curie que toma el valor:



$$C = \frac{Np^2\mu_B^2}{3k_B} \quad (2.11)$$

con  $N$  = número total de átomos magnéticos en el material,  $p$  = número efectivo de magnetones de Bohr ( $\mu_B$ ) de la muestra y  $k_B$  la constante de Boltzmann.

La aplicación de campos sucesivamente más intensos termina por lograr que la totalidad de los espines se coloquen paralelos a  $\vec{H}$  y la respuesta del material deja de ser lineal llegándose a la saturación, en un valor de magnetización máxima  $\vec{M}_{saturación}$ .

La eliminación del campo externo en un material paramagnético, producirá la inmediata desaparición de la magnetización de la muestra, al desaparecer la diferencia de energía entre las dos orientaciones de espín.

La susceptibilidad magnética de los materiales paramagnéticos, es por lo general, tres órdenes de magnitud superior que la diamagnética, por lo tanto, siempre prevalece sobre la segunda. La realización de cálculos exactos para la obtención del momento magnético total de cierto átomo magnético en un compuesto, requiere la corrección por efecto diamagnético de sus capas electrónicas completas (*core*) y el del resto de los átomos del compuesto.

### 2.3.2.3 Ferromagnetismo (FM):

En el estado paramagnético la orientación del momento atómico respecto al campo externo es independiente, es decir, no existen interacciones entre átomos vecinos. Cuando se tienen átomos magnéticos cercanos en redes tridimensionales, la interacción entre vecinos es inevitable, produciéndose efectos de magnetismo cooperativos.

En estos casos la aplicación de un campo externo, sumada a la interacción entre los vecinos, permiten la alineación del total de los momentos de la red en la dirección del campo externo lográndose un estado magnético ordenado en las 3 direcciones.

Este efecto produce una gran atracción del material por el campo magnético, produciendo valores de  $\chi$  del orden de  $10^3$  a  $10^6$  veces mayores que en los materiales paramagnéticos.

La energía de intercambio entre átomos vecinos permite, en estos casos y a ciertas temperaturas, que la energía térmica no sea suficiente para destruir el estado ordenado, que persiste luego de eliminado el campo externo. Entonces, el material produce su propio campo magnético conservando su ordenación de momentos.

La característica fundamental de un material ferromagnético será entonces la existencia de un estado ordenado, donde los momentos magnéticos de los átomos se encuentran paralelos en toda la red.

Sin embargo, el aumento de la energía térmica de la red con la temperatura termina, finalmente, superando a la energía de intercambio magnético y se destruye el estado ordenado de largo alcance, pasando el material a un estado paramagnético.

La respuesta del material en el estado desordenado volverá a ser decreciente con la temperatura debido al efecto térmico, sin embargo, las interacciones de corto alcance entre momentos pueden seguir siendo apreciables produciendo un cambio en la relación de  $\chi$  y T.

En estos casos el comportamiento del material en el estado paramagnético ya no sigue la ley de Curie, pues si vamos reduciendo la temperatura de la muestra en presencia de un campo externo a partir de la temperatura de transición (llamada temperatura de Curie,  $T_C$ ) los espines se ordenan y la susceptibilidad se vuelve muy grande y casi constante hasta 0 K.

La nueva ley que gobierna el comportamiento del estado paramagnético es la llamada Ley de Curie-Weiss:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad (2.12)$$

siendo C la constante de Curie de la ecuación 2.11 y  $\theta$  la temperatura de Weiss.

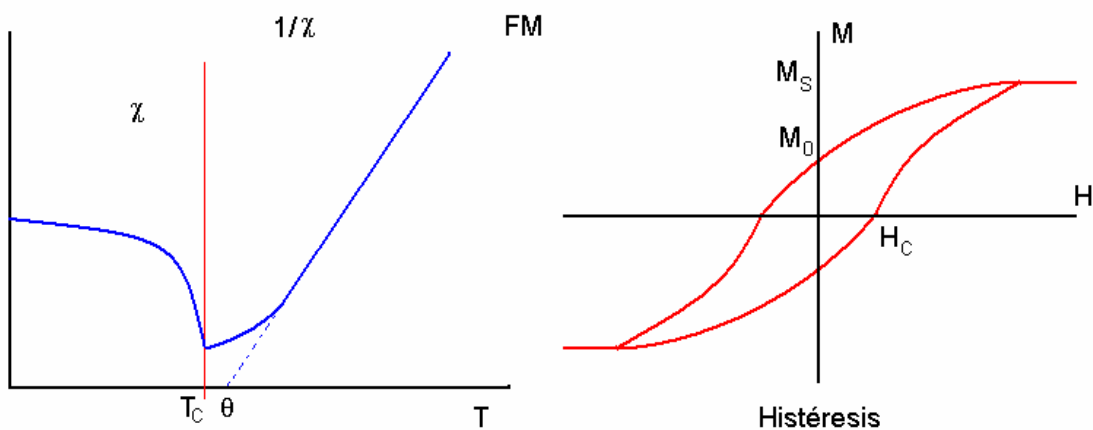


Figura 2.2: a- Comportamiento típico de  $1/\chi$  vs. T según Curie-Weiss para materiales FM, . b.- histéresis de FM. Las representaciones son esquemas del comportamiento observado no correspondiendo a ningún material en particular.

La remanencia de magnetización al quitar el campo externo, implica la existencia de un ciclo de histéresis en la curva  $\vec{M}$  vs.  $\vec{H}$  para los materiales ferromagnéticos puesto que para lograr  $\vec{M} = 0$  se debe aplicar un  $\vec{H}$  opuesto al inicial (figura 2.2.b).

En ausencia de campo externo, un material ferromagnético que se enfría desde su estado paramagnético hasta una temperatura menor que  $T_C$ , presenta una magnetización neta nula. Esto se debe a que, en ausencia de un campo coercitivo se forman dominios magnéticos de pequeñas dimensiones cuyas orientaciones relativas de  $\vec{M}$  son arbitrarias, produciendo un momento magnético macroscópico nulo. Este estado que presenta dominios magnéticos tiene mayor entropía que el estado formado por un único dominio magnético y es por lo tanto más estable. Se ha encontrado además, que el estado de múltiples dominios es el que tiene un material ferromagnético con el tiempo produciéndose la reducción del momento total o desmagnetización del material. La aplicación de un campo externo de suficiente intensidad restaura el estado de dominio único, restaurando la magnetización neta del material (figura 2.3.b).

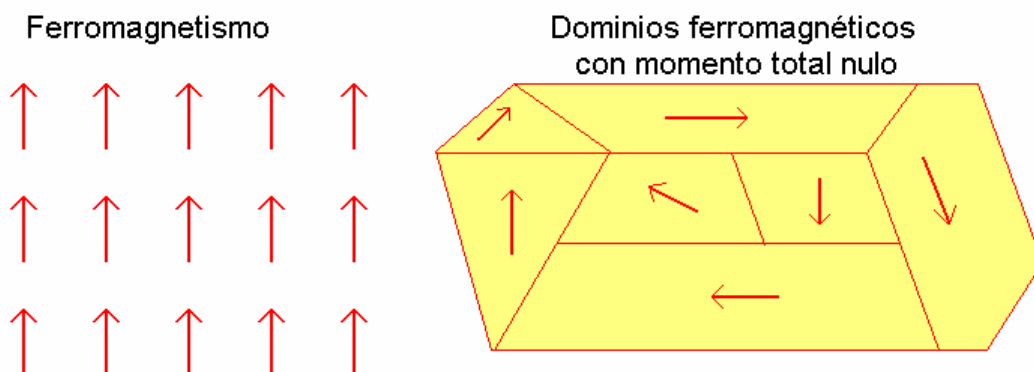


Figura 2.3.a- Ordenamiento ferromagnético de momentos en una región del cristal. b- Dominios ferromagnéticos en un material cuya magnetización neta es nula a pesar de ser ferromagnético.

#### 2.3.2.4 Antiferromagnetismo (AFM):

En ciertas circunstancias el intercambio magnético entre momentos vecinos es más estable si éstos se disponen en forma anti-paralela. En estos casos se dice que el material está en un estado antiferromagnético, cuyas características (en cuanto al ordenamiento tridimensional) son análogas al ferromagnético. La principal diferencia

entre el estado AFM y el FM es que un material AFM no es atraído por un campo externo, presentando un comportamiento similar al paramagnético con  $\chi > 0$ .

Existe también en estos materiales una temperatura para la cual el ordenamiento se rompe y el material tiene comportamiento paramagnético. La ley de Curie-Weiss (Ecuación 2.12) describe adecuadamente la susceptibilidad magnética en el estado PM encontrándose sistemáticamente valores de  $\theta$  menores que cero. Se denomina Temperatura de Néel ( $T_N$ ) a la de transición del estado AFM a PM. En la región cercana a la  $T_N$  pueden observarse comportamientos distintos al aparentemente paramagnético, extremo que depende de la configuración particular de momentos en la estructura.

Existen distintos tipos ordenamientos AFM en las redes cristalinas, ya que la obtención de un estado con momento magnético neto puede lograrse de varias maneras. La estructura AFM global más simple es aquella donde dos vecinos próximos presentan momentos opuestos en las tres direcciones del espacio. A esta estructura simple suele designársela como de tipo G y es observada en sistemas donde los mecanismos de interacción entre átomos magnéticos son del mismo tipo en todas direcciones.

Típicamente se observan estructuras de grupos de átomos con acoplamiento FM en líneas o planos, que en conjunto se acoplan en forma AFM.

La determinación del ordenamiento magnético observado en los compuestos AFM se realizó mediante la difracción magnética de neutrones que describiremos más adelante (sección 2.6.3.2).

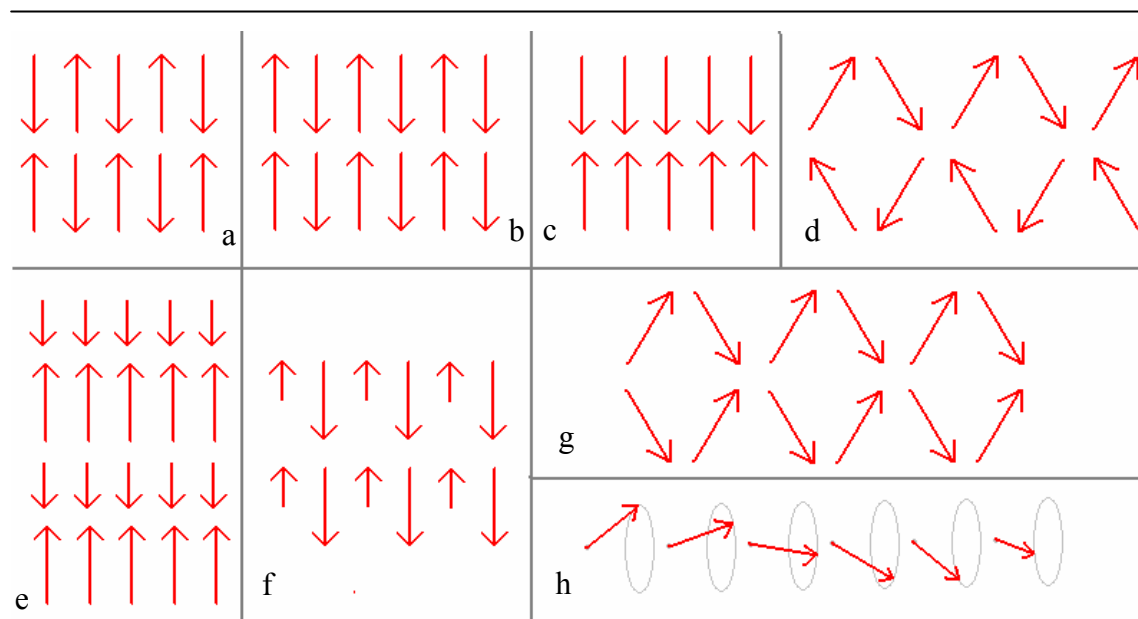


Figura 2.4: Estructuras magnéticas bidimensionales típicas a.- d.- cuatro tipos de AFM, e.- g.-tres tipos de FM. h.- Helimagnetismo. (d. y f. canted AFM y FIM.). El modelo a es la representación bidimensional del tipo G tridimensional.

### 2.3.2.5 Ferrimagnetismo (FIM) y estructuras magnéticas complejas:

Algunos materiales compuestos por dos o más tipos de átomos magnéticos (o un mismo tipo de átomo en dos configuraciones electrónicas distintas con momentos magnéticos distintos) presentan estructuras cuya reacción a un campo magnético es de tipo FM pero de menor intensidad, exhibiendo magnetización permanente e histéresis.

Si dos conjuntos de átomos, con distinto momento magnético se disponen en un arreglo FM entre átomos iguales pero AFM entre átomos distintos (Figura 2.2) el momento magnético resultante será no nulo y el material tendrá un comportamiento de tipo ferromagnético, pero de menor intensidad.

Este arreglo antiferromagnético de dos sub-retículos ferromagnéticos de distinto momento, puede sustituirse por un arreglo antiferromagnético de momentos inclinados en la misma dirección, produciendo en una dirección un momento magnético neto (canted ferrimagnetism).

Existen además estructuras de momentos magnéticos de tipo ferrimagnético donde los momentos se inclinan respecto a una dirección del espacio y cambian su orientación en el plano normal, manteniendo fija la inclinación. Se han observado estas estructuras de tipo helicoidal en compuestos conteniendo tierras raras.

En este tipo de estructuras FIM también se observa un comportamiento de tipo Curie-Weiss con valores de  $\theta$  característicos por ser positivos y de valor menor a la temperatura de transición  $T_C$ . La figura 2.2.b y c muestra varios tipos de estructuras FIM y más complejas observadas.

### 2.3.2.6 Spin-Glass (SG):

En los estados ordenados ferromagnético, antiferromagnético y ferrimagnético existen condiciones de periodicidad del arreglo de momentos magnéticos en la red o lo que se llama orden de largo alcance (LRO: *long range order*). Existe un estado donde el orden solo puede encontrarse en regiones limitadas del espacio sin relación definible a largo alcance. El estado donde se encuentra ordenamiento del corto alcance (SRO: *short range order*) es llamado vidrio de momentos o vidrio de espín (*Spin Glass*) por su similitud con el ordenamiento de corto alcance observado en los materiales amorfos del tipo del vidrio. El momento magnético neto de un material en estado spin-glass es nulo siendo su comportamiento indistinguible del antiferromagnético en la mayoría de los experimentos magnéticos convencionales. La difracción magnética de neutrones distingue entre un estado antiferromagnético y uno spin-glass ya que el primero

presenta LRO que produce dispersión coherente de neutrones, mientras que el segundo produce una dispersión incoherente que puede detectarse en algunos casos como un aumento del background a ángulos bajo. La susceptibilidad magnética con campo externo variable (susceptibilidad AC) permiten distinguirlos también. La reacción al cambio en el módulo del campo externo con el tiempo produce reacciones distintas en ambos materiales ya que la isotropía propia del spin-glass lo diferencia de la anisotropía de los antiferromagnetos.

Los materiales con comportamiento tipo spin-glass suelen presentar irreversibilidad magnética al ser enfriados desde el estado paramagnético en presencia o ausencia de campo externo. Cuando un material SG se enfría en ausencia de campo el momento total del mismo es nulo, la aplicación de un campo externo produce una reacción idéntica a la que sufre un material paramagnético o antiferromagnético generándose una pequeña magnetización que desaparece al retirar el campo externo. Pero cuando se enfría desde el estado paramagnético en presencia de campo externo, la fase ordenada obtenida presenta momento neto y se comporta como un débil ferrimagneto, o por el contrario puede adquirir otra estructura ordenada dependiendo de la dirección del campo y su intensidad (ver figura 2.5).

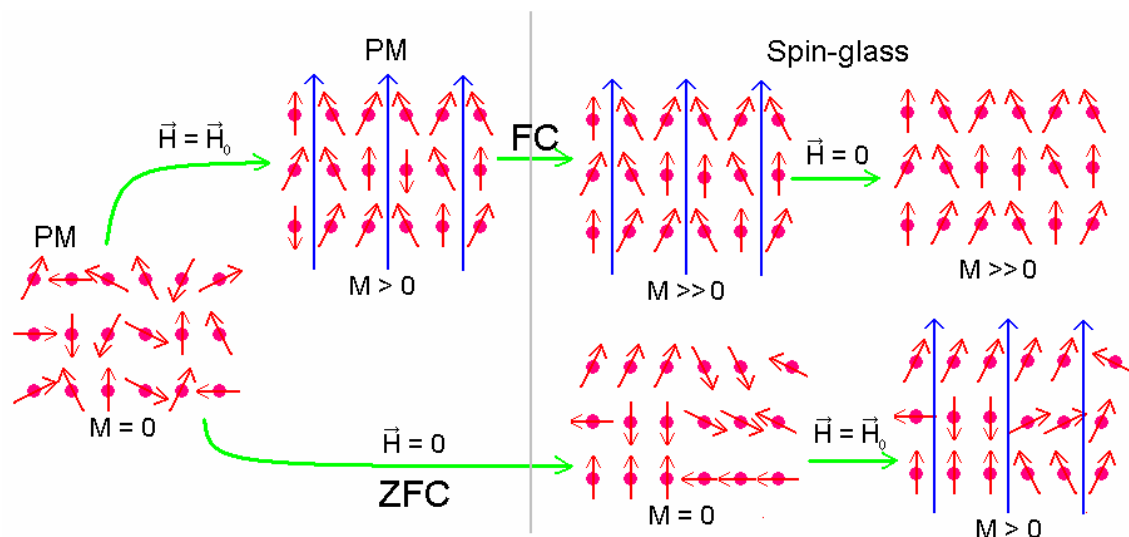


Figura 2.5: Un material paramagnético es enfriado en presencia de campo (FC) hasta un estado spin-glass. Al retirar el campo externo el material permanece magnetizado. Si se enfría el material en ausencia de campo (ZFC) el material alcanza el estado spin-glass sin momento neto, que aparece en pequeña magnitud al aplicar un campo externo. La diferencia en el esquema entre el material PM y el SG es que en el SG se representan conjuntos de momentos orientados en la misma dirección representando el fenómeno SRO mientras que en el PM los momentos próximos tienen orientaciones aleatorias en ausencia de campo. Los distintos estados SG dependen de la presencia o no de campo externo en el momento de su formación.

### 2.3.3 Modelos teóricos de magnetismo en cerámicos.

En esta sección se comentarán las formulaciones teóricas que permiten describir con precisión el comportamiento de los materiales en estado ordenado y desordenado.

#### 2.3.3.1 Sistemas magnéticamente diluidos:

La formulación más aplicada a estos sistemas, es la ecuación de Van Vleck, que mediante cálculos basados en la visión cuántica permite determinar con precisión los momentos magnéticos de los átomos en el estado paramagnético y por tanto ajustar con relativa precisión las curvas de  $1/\chi$  vs. T o  $\chi T$  vs. T que se basan en la ley de Curie [2.7]. Esta formulación, también permite determinar las componentes del tensor  $\chi$  y estudiar la anisotropía magnética de los átomos.

Los sistemas a los que se aplica con éxito esta formulación son los denominados magnéticamente diluidos, donde la densidad de átomos magnéticos es muy baja, típicamente 1 átomo magnético por cada  $500 \text{ \AA}^3$  con distancias M – M de primeros vecinos variando entre 6 y  $15 \text{ \AA}$ . Adicionalmente los átomos magnéticos se encuentran conectados mediante múltiples átomos no magnéticos en cadenas covalentes (típicamente carboxilos) o directamente sin conexión química. La magnitud de las interacciones en estos sistemas, produce temperaturas típicas de transición del estado ordenado al PM, inferiores a 30 K y comportamientos típicos en el estado ordenado.

#### 2.3.3.2 Sistemas magnéticamente concentrados:

En sistemas cerámicos, como los estudiados en este trabajo de tesis, los supuestos de la formulación de Van Vleck no se cumplen. La densidad de átomos magnéticos es de 1 cada  $70 \text{ \AA}^3$  y las distancias que separan a los primeros vecinos son menores a  $5 \text{ \AA}$  (6 vecinos a  $\sim 3.9 \text{ \AA}$  en compuestos  $\text{REBaM}_2\text{O}_5$ ). Normalmente, los centros magnéticos están conectados por un átomo de oxígeno que se une a ellos mediante enlaces con cierto carácter covalente. La magnitud de las interacciones en estos materiales produce temperaturas de transición del estado ordenado al desordenado típicamente de cientos de K (70 a 600 K en la serie  $\text{REBaCuFeO}_5$ ).

Adicionalmente, por debajo de la temperatura de transición el comportamiento de la magnetización suele ser complejo, pues se observan comportamientos irreversibles

al realizar medidas con y sin campo aplicado e incluso la aparición de sub-estructuras magnéticas con cambios en la orientación del momento, etc.

Existen 2 tipos de modelos principales para describir el comportamiento magnético de este tipo de materiales magnéticos. La formulación de campo medio (mean field model) y la de Heisenberg.

### 2.3.3.3 Modelo del Campo Medio:

El modelo del campo medio es de tipo fenomenológico, propone que existe, dentro del material, un campo magnético de intercambio, cuyo origen se atribuye a la distribución uniforme de momentos magnéticos ordenados en la red, pero cuya magnitud no puede determinarse a partir de ellos. Este campo de intercambio fuerza a los momentos a alinearse en forma FM o AFM en cada sitio. El campo externo capaz de producir el mismo efecto sobre los momentos magnéticos atómicos debería ser del orden de  $10^3$  T, algunos ordenes de magnitud superior al campo local producido por cada dipolo individual. Por esta razón se considera que el modelo está basado en la propiedad observada y no en las causas de la misma, por lo tanto es fenomenológico.

Este campo, compite con la energía térmica de la red, que tiende a desordenar los momentos.

Existen gran cantidad de materiales que presentan un comportamiento acorde a este modelo. Para temperaturas menores que la de transición es muy frecuente la aplicación de funciones derivadas de la Función de Brillouin para modelar el comportamiento magnético entre 0 y la temperatura de transición, como:

$$M = M(0) \left( \frac{J+1}{3} \right) \cdot \left( \frac{T}{T_C} \right)^\eta \quad (2.13)$$

siendo  $M(0)$  la magnetización a 0 K,  $J$  el número cuántico de momento angular medio de los centros magnéticos y el exponente  $\eta$ :

$$\eta = g\mu_B \frac{H_{ext} + \lambda M}{k_B T} \quad (2.14)$$

mientras que para las temperaturas mayores a la de transición:



$$M \propto \frac{1}{(T - T_C)^\gamma} \quad (2.15).$$

donde  $\gamma = 1$  en el modelo de campo medio, lo que vuelve a esta relación igual a la ley de Curie-Weiss donde  $T_C = \theta$ .

Estas dos ecuaciones son válidas tanto para ordenamientos FM como AFM y por extensión a FIM y otros.

### 2.3.3.4 Modelos de Heisenberg

En la formulación de Heisenberg, basada en la cuantificación de la energía de intercambio de pares de momentos de átomos vecinos, se plantea que la interacción reduce la energía del sistema y se logra cuantificar la magnetización del material ordenado.

La energía de interacción entre momentos atómicos vecinos, en la que se basa este modelo es:

$$U = -2JS_i S_j \quad (2.16)$$

donde  $J$  es la constante de intercambio que debe determinarse para cuantificar  $\bar{M}$ .

La ecuación que describe la variación de la magnetización con la temperatura en el estado ordenado, depende del número de interacciones descritas por 2.16 que se incluyan en el modelo. Cuando las interacciones incluidas provienen de los vecinos más próximos en el plano se habla de un modelo bidimensional o X-Y, y cuando éstas provienen de los vecinos en las tres direcciones se habla de un modelo Heisenberg 3D.

La determinación del modelo más adecuado para cada sistema es empírica y se basa en el ajuste del exponente de la ecuación:

$$\mu = \mu(0) \left( 1 - \frac{T}{T_{C/N}} \right)^\beta \quad (2.17)$$

donde  $\mu$  representa el momento magnético medio de los átomos magnéticos y  $\mu(0)$  el momento magnético a 0 K.

En el modelo de campo medio  $\beta = 0.5$ , en el de Heisenberg tridimensional  $\beta \approx 0.367$  mientras que en el X-Y,  $\beta \approx 0.345$ . Existe además un modelo que se aplica principalmente a materiales con interacciones unidimensionales que describe en forma deficiente (comparada con los modelos de Heisenberg) a los materiales cerámicos, llamado modelo de Ising, donde  $\beta \approx 0.326$  [2.8].

Es frecuente que los ajustes realizados a partir de la ecuación 2.16 produzcan exponentes menores a los mencionados, lo que es consecuencia de perturbaciones imposibles de modelar teóricamente, fruto de fenómenos de frustración magnética u otros.

## **2.4 Simetría de las propiedades físicas:**

La simetría de un cristal es una propiedad que determina no solo el ordenamiento de los átomos en la red, sino también el resto de sus propiedades. Son conocidas las consecuencias de la simetría en las propiedades ópticas de los cristales, que permitieron a Pasteur separar la forma levógira (L) de la forma dextrógira (D) de cristales de tartrato de sodio y amonio y así descubrir el carácter enantiomérico de las sustancias orgánicas de origen biológico. La formación de cristales de compuestos ópticamente puros se verifica en grupos espaciales carentes de simetría de inversión, ya que elementos de este tipo implicarían la coexistencia en el cristal de ambos enantiómeros, y las mezclas racémicas (equimolares de ambos enantiómeros) de compuestos cristalizan casi exclusivamente en cristales centrosimétricos.

Fenómenos físicos como la piezoelectricidad, basados en la inducción de campos eléctricos permanentes en el material al ser éste comprimido, solo pueden producirse en ausencia de centros de inversión. Existiendo éste, el desplazamiento de los iones relacionados por la inversión sería en sentido opuesto, manteniéndose los centros de gravedad de las cargas positivas y negativas en el mismo lugar, impidiendo la formación de un dipolo eléctrico y por lo tanto de la piezoelectricidad.

En la presente sección discutiremos la simetría de las propiedades magnéticas con énfasis en la descripción de estructuras antiferromagnéticas. Introduciremos el concepto de simetría bicolor y discutiremos la formulación de Shubnikov [2.9-2.10] de esta simetría.

### **2.4.1 Simetría bicolor y operaciones de antisimetría:**

El arreglo de átomos en un cristal permite la definición de operaciones de simetría que los relacionan. De esta manera las traslaciones, giros, inversiones, giro-

inversiones y giro-traslaciones relacionan a los átomos de la red en función de sus posiciones.

La presencia de átomos con una propiedad física determinada, como es el momento magnético puede producir un cambio en la simetría total de la red si consideramos no solo la posición sino también la propiedad física que acompaña al átomo. A modo de ejemplo, si los momentos de dos átomos relacionados por un vector de centrado (traslación) de la red presentan momentos magnéticos opuestos, es posible afirmar que esa operación ya no es una simetría de la red, pues no transforma al átomo con sus propiedades en otro idéntico. La definición de una operación que además de realizar la traslación invierta el momento magnético permite restaurar una relación de simetría entre los átomos mencionados. A esta operación se la suele llamar de

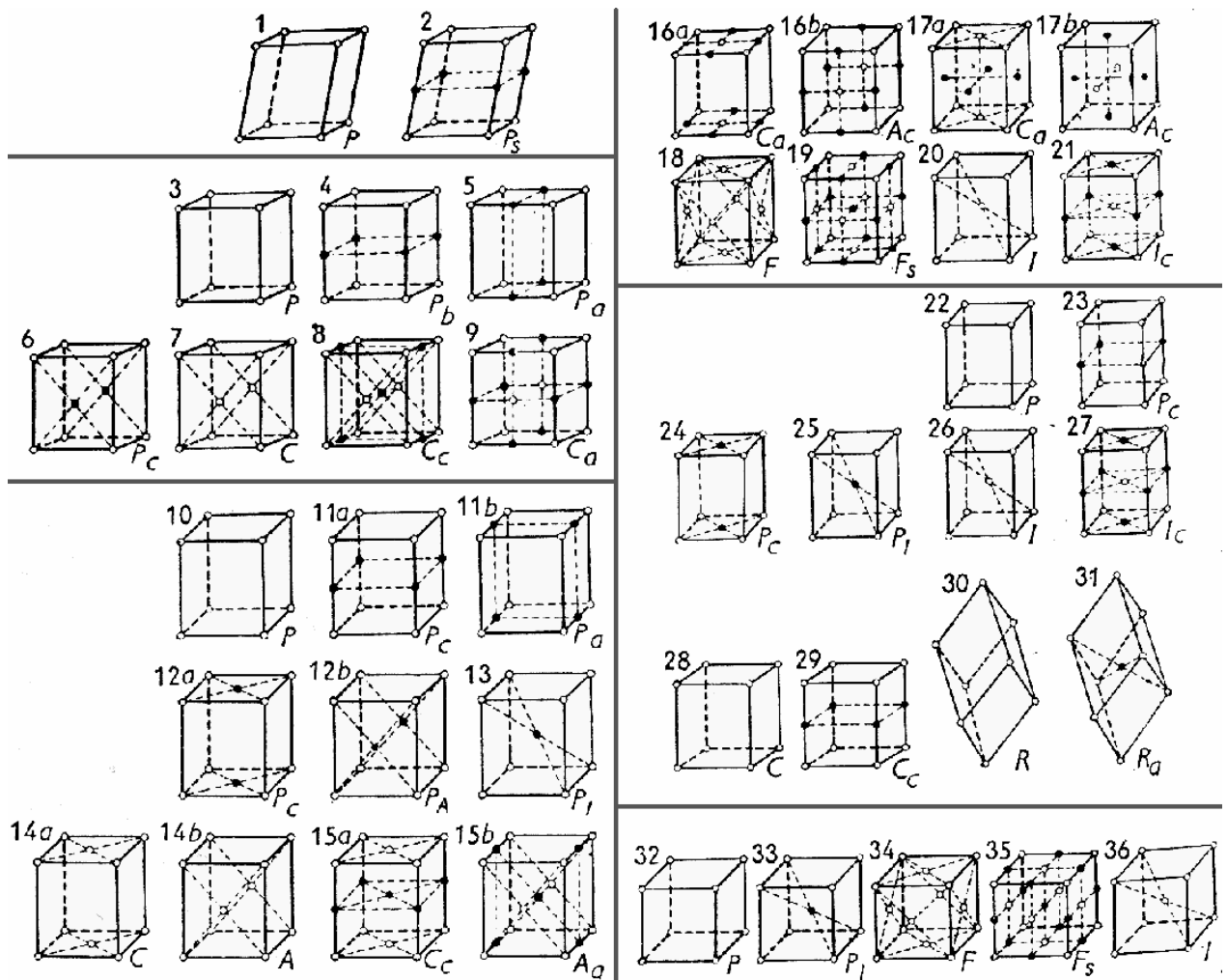


Figura 2.6: Las 36 redes de Bravais bicolores tridimensionales derivadas de las 14 redes monocromáticas. 1-2: Triclínicas, 3-9: Monoclínicas, 10-15: Ortorrómicas, 16-21: Tetraonales, 22-31: Trigonales y Hexagonales, 32-36: Cúbicas. Extraído de [2.10].

antisimetría ya que cambia el valor de una propiedad (el momento magnético) por su opuesta, manteniendo las relaciones de posiciones igual que en la operación de simetría original.

El concepto de simetría bicolor es más intuitivo que el de antisimetría, aunque es fundamentalmente idéntico. Imaginemos un arreglo tridimensional periódico de elementos geoméricamente idénticos que se diferencian por una propiedad que varía en forma binaria, existen elementos blancos y elementos negros. Se pueden definir en este espacio bicolor, operadores de simetría convencionales o incoloros, que relacionan elementos de colores iguales, es decir elementos negros con negros y elementos blancos con blancos. Pero también podrán definirse operadores que relacionen elementos negros con blancos y viceversa. A estos últimos se los llama operadores de simetría bicolor o antisimetría ya que transforman una propiedad en la otra.

La figura 2.6 muestra los 32 retículos que pueden formarse si se toman los 14 retículos de Bravais monocromáticos (listados en la tabla 2.1) y se los combina con elementos bicolors. La visión más compleja, pero interesante, es considerar que una red bicolor tridimensional es la proyección en un espacio tridimensional de una red convencional de cuatro dimensiones, siendo el color una propiedad determinada, por ejemplo, por el signo del cuarto elemento que al ser proyectado pierde su significado.

Tabla 2.2: Dos operaciones de simetría ( $m \perp a$  y  $\bar{1}$  en O) de un espacio convencional y de un espacio bicolor ( $m'$  y  $\bar{1}$ ) junto con el vector de posición o posición/propiedad.

Álgebra sin propiedad física	Álgebra incluyendo propiedad física
$\vec{r} = X \cdot A = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \cdot (\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$	$\vec{r} = X \cdot A = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \\ \mu \end{pmatrix} \cdot (\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$
$S_{m'} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$S_{m'}' = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$
$S_{\bar{1}} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$	$S_{\bar{1}}' = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$

Note que la operación anti-espejo tiene un -1 en el elemento  $s_{44}$  mientras que la operación  $\bar{1}$  un 1 debido a que la última no es una anti-inversión.

Utilizando el álgebra tensorial [2.3] la inclusión de una propiedad a ciertos átomos de la red requerirá agregar un elemento más al vector posición, que ahora será vector posición-propiedad y por lo tanto requerirá de operadores de simetría de  $4 \times 4$ , lo que en definitiva viene a representar un espacio de 4 dimensiones. La tabla 2.2 muestra algunas relaciones que ejemplifican lo dicho.

#### 2.4.2 Momentos magnéticos y simetría de Shubnikov:

La descripción de estructuras con propiedades magnéticas caracterizadas por el ordenamiento tridimensional periódico de momentos magnéticos de ciertos átomos en la red, puede hacerse mediante el concepto de simetría bicolor y la introducción de operadores de anti-simetría en la descripción de la estructura.

Los momentos magnéticos son vectores polares que se transforman al aplicarles una operación de simetría determinada, en base a sus características de construcción como se muestra en la figura 2.7.a.

Para lograr que los momentos magnéticos en una estructura ordenada cualquiera puedan ser incluidos en la representación geométrica se definen las operaciones de anti-simetría (representadas agregando una comilla al símbolo de la operación de simetría convencional original) que se muestran en la figura 2.7.b. Es posible observar en ambas figuras como ciertas orientaciones de momentos magnéticos son incompatibles con ciertos operadores de simetría.

Partiendo de los 230 grupos espaciales de simetría monocromática, introduciendo elementos de anti-simetría y ampliando el número de retículos de 14 monocromáticos a 32 bicolors se obtienen 1651 grupos espaciales bicolors. Como antes, cada estructura podía clasificarse en uno de los 230 grupos espaciales, ahora cada compuesto FI, AFM, FIM o con otro ordenamiento magnético conmensurable puede clasificarse por su simetría incluyendo la propiedad física en uno de los 1651 grupos espaciales de Shubnikov.

La tabla 2.3 muestra algunos grupos espaciales de Shubnikov derivados del grupo espacial convencional  $I4/mmm$  que serán utilizados en el capítulo 4.

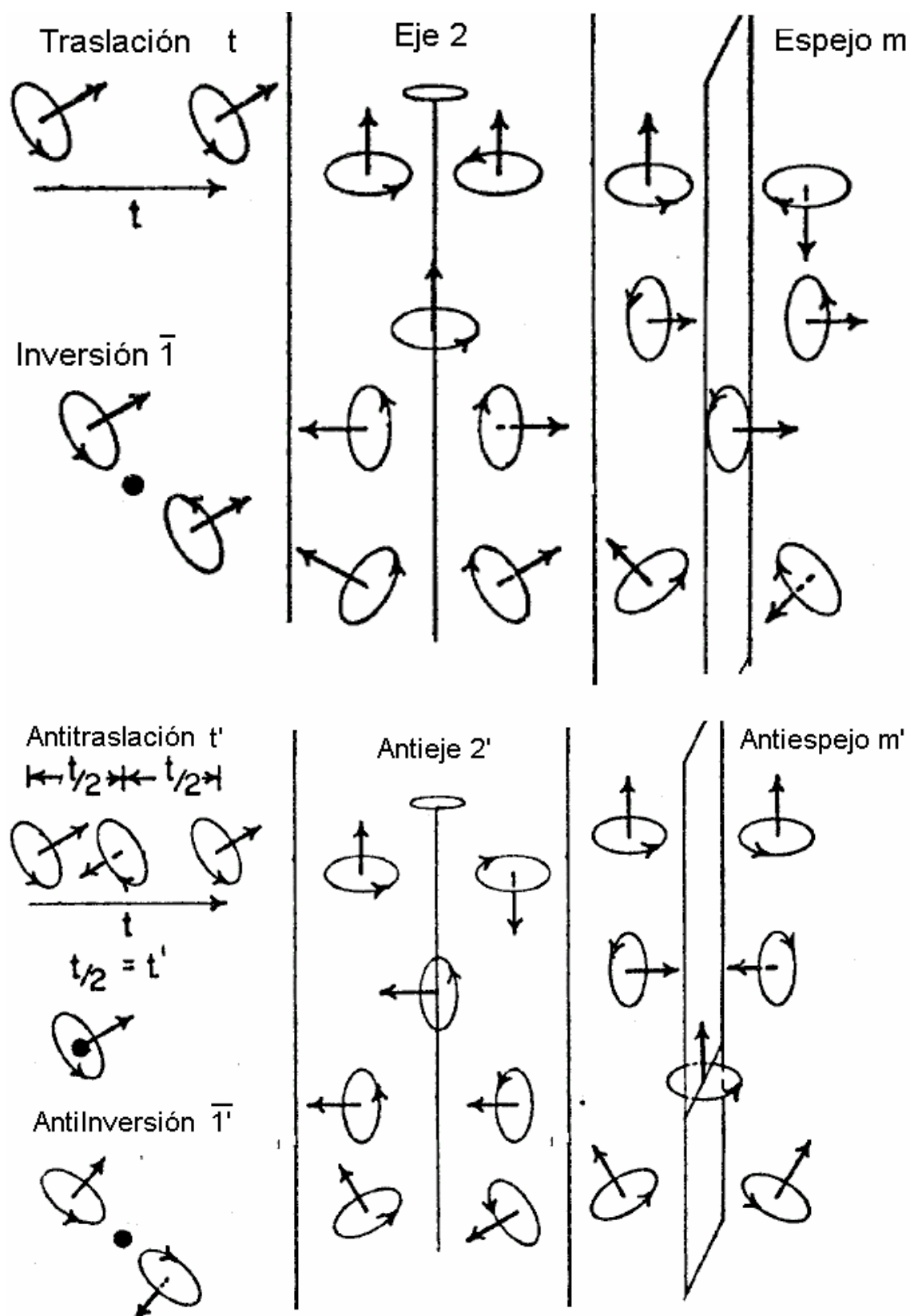


Figura 2.7: Operaciones de simetría y antisimetría aplicadas sobre momentos magnéticos. a.- Operadores convencionales  $t$ ,  $\bar{1}$ , 2 y  $m$ . b.- Operadores de Shubnikov o antisimetría  $t'$ ,  $\bar{1}'$ ,  $2'$  y  $m'$ . Nótese como átomos con momento magnético colocados sobre los operadores ven limitadas las orientaciones posibles de  $\mu$ .

Tabla 2.3: Grupos espaciales de Shubnikov derivados del grupo espacial convencional I4/mmm:

Grupo espacial:	<b>I4/mmm (#143) [2.2]</b>
Operadores que generan el grupo:	<b>Traslación <math>t_1</math> (1/2, 1/2, 1/2)</b> <b>Eje 4 // c</b> <b>Espejo <math>m \perp c</math></b> <b>Espejo <math>m \perp a</math></b> <b>Espejo <math>m \perp</math> diagonal de cara a,b</b>

Grupos espaciales bicolors asociados y detalle:

<b>I4/mmm (#531)<sup>a</sup></b>	Todas las operaciones son monocromáticas.
<b>I4/mmm1' (#532)<sup>a</sup></b>	Existe la operación anti-identidad (grupo gris).
<b>I4/m'mm (#533)<sup>a</sup></b>	$m \perp c$ es un antiespejo.
<b>I4'/mm'm (#534)<sup>a</sup></b>	$m \perp a$ es un antiespejo, esto obliga al eje 4 a ser un antieje.
<b>I4'/mmm' (#535)<sup>a</sup></b>	Idem. #534 pero $m \perp$ diagonal de cara a,b es el antiespejo.
<b>I4'/m'm'm (#536)<sup>a</sup></b>	$m \perp a$ y $m \perp c$ son antiespejos y el eje 4 es un antieje como #535.
<b>I4/mm'm' (#537)<sup>a</sup></b>	$m \perp a$ y $m \perp$ diagonal de cara a,b son antiespejos, el eje 4 contenido por ambos es monocromático.
<b>I4'/m'mm' (#538)<sup>a</sup></b>	Idem. #535 con adición de $m \perp c$ antiespejo.
<b>I4/m'm'm' (#539)<sup>a</sup></b>	Los tres m son antiespejos, el eje 4 es monocromático
<b>Ic4/mmm (#540)<sup>a</sup></b>	La traslación es la única operación bicolor.

<sup>a</sup> Referencia [2.9]

## 2.5 Medidas magnéticas en materiales:

La determinación de la susceptibilidad magnética de un material, o magnitudes relacionadas como la magnetización, se puede realizar mediante diversos procedimientos experimentales.

Para realizar los estudios magnéticos se utilizó un sistema que permitió determinar M vs. T en el rango 4 a 350 K con o sin campo aplicado.

El sistema SQUID (superconducting quantum-interference device) es el más sensible disponible para medidas magnéticas permitiendo detectar flujos magnéticos del mismo orden que el cuanto de flujo  $\phi_0 = 2.0678 \times 10^{-15} \text{ Tm}^2$ . Consiste en un sistema de 2 semicírculos superconductores unidos entre si a través de junturas de Josephson. Se hace circular una corriente de un semicírculo a otro a través de las junturas, midiéndose la diferencia de potencial entre los extremos del sistema. Las junturas de Josephson

reaccionan a cambios en el flujo magnético a través de la espira, generando variaciones de potencial entre los semicírculos superconductores. El cambio de potencial es amplificado y medido obteniendo así el valor del flujo magnético en la espira superconductora. Cuando se coloca una muestra y se aplica un campo constante se puede medir la reacción de la muestra al campo al variar la temperatura, midiendo las variaciones del flujo en el sistema [2.11].

Los métodos tradicionales de medida de magnetización son los que se basan en la fuerza que sufre la muestra al ser expuesta al campo externo (ecuación 2.6) o los que miden el cambio de la constante de mutua inducción entre dos bobinas acopladas. Se introduce la muestra dentro de la bobina secundaria o se colocan ambas bobinas con su extremo común cercano a la muestra en estudio. Se aplica corriente a la bobina primaria y se mide la respuesta en la secundaria. La diferencia de respuestas con y sin muestra es proporcional a la magnetización en la muestra y el sistema de control del instrumento determina  $\chi$  o  $M$ .

En general, la bobina primaria y secundaria son de dimensiones muy reducidas por lo que la corriente excitadora que se utiliza es muy pequeña y la sensibilidad del sistema es muy grande aunque varios ordenes de magnitud menor que la de un SQUID. Todo el sistema se coloca dentro de un recipiente termostatzado o se coloca un dedo frío en contacto con la muestra de forma de regular la temperatura. La temperatura se puede regular mediante un sistema de circuito cerrado de He o mediante la utilización de He líquido cada vez que se realiza el experimento. Las bobinas superconductoras funcionan a la temperatura de ebullición del He (4.2 K) por lo tanto, el sistema requiere de refrigeración permanente mientras está funcionando. El sistema completo descrito puede estar también colocado dentro de una bobina superconductora de campo magnético variable y controlado que permite aplicar campos unidireccionales variables.

El instrumento particular utilizado en este trabajo se describe en el capítulo tercero (sección 3.5.1).



## 2.6 El método de Polvo:

La caracterización estructural de las muestras preparadas se realizó mediante diversos experimentos de difracción. En la presente sección se describen algunos de los aspectos fundamentales de la difracción de rayos X y neutrones por polvo policristalino. Se define polvo policristalino, se describen las condiciones geométricas de difracción, la interacción entre radiación y materia para explicar las intensidades de difracción y los factores que afectan a la forma de los máximos en un diagrama de polvo. Posteriormente se describen algunos arreglos experimentales utilizados para la realización de experimentos de difracción de polvo, las estrategias más comunes de obtención de datos para el análisis estructural y el Método de Rietveld utilizado para el análisis estructural.

### 2.6.1 Polvo policristalino:

Una muestra adecuada para un experimento de difracción de polvo debe estar compuesta por infinidad de partículas, cada una de ellas un pequeñísimo cristal o agregado de cristales, de tamaño uniforme y orientadas al azar con respecto a la dirección de la radiación incidente [2.12].

El crecimiento de cristales en una muestra es un fenómeno afectado por gran número de variables de difícil o imposible control experimental por lo que frecuentemente una muestra no cumple con las condiciones ideales de un material policristalino.

Existen muchas acciones que pueden tomarse para mejorar las características de una muestra policristalina con el fin de adecuarla a los requerimientos mencionados: molienda para reducir/homogeneizar el tamaño de granos; tamizado/decantación para seleccionar tamaños uniformes; optimización de condiciones de preparación para ajustar el tamaño o calidad de los cristales; etc. Sin embargo, son muchos los sistemas que se comportan como ideales a la hora de realizar un experimento de difracción, casi sin necesidad de cuidados especiales en su preparación. En particular, los materiales cerámicos presentan las características adecuadas para la utilización de esta técnica de análisis estructural.

Se considera que el tamaño ideal para realizar experimentos de difracción es entre 1 y 10  $\mu\text{m}$  y la forma de los cristales debe ser tal que ninguna de sus dimensiones supere a otras en un orden de magnitud, para evitar efectos que producen variación de intensidad y forma de los máximos de difracción, que se discutirán más adelante.

### 2.6.2 Condiciones de difracción: posición de los máximos:

Existen varias formulaciones para la determinación de la posición de los máximos de difracción de un compuesto, sin embargo la más sencilla de utilizar para explicar la geometría de la difracción, es la Ley de Bragg:

$$\lambda = 2d_{hkl} \cdot \text{sen}(\theta) \quad (2.18)$$

Esta ecuación relaciona las distancias entre los planos reticulares del cristal cuya dirección en el espacio está dada por los índices de Miller (hkl), con la dirección y longitud de onda de la radiación incidente, permitiendo calcular cual es la dirección de la radiación difractada.

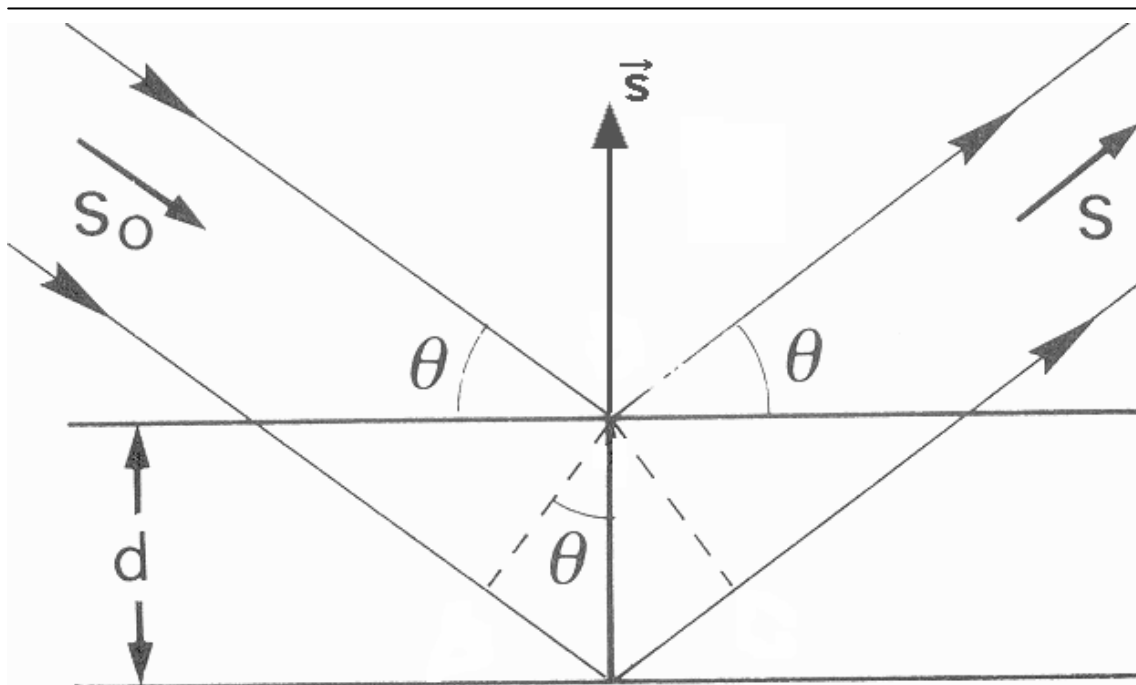


Figura 2.8: La Ley de Bragg. En la figura se indican los vectores unitarios asociados al haz incidente  $\mathbf{S}_0$  y al haz difractado  $\mathbf{S}$  en relación con el vector de dispersión  $\vec{s}$  normal a los planos de Bragg. Extraída de [2.1] y modificada.

De esta ecuación es posible extraer que el haz difractado forma un ángulo  $2\theta$  con el haz incidente, consideración que se utiliza para el diseño de instrumentos de registro de diagramas de difracción. La figura 2.8 muestra la relación geométrica entre radiación incidente y los planos reticulares de un cristal colocado de forma tal que está difractando [2.1].

Utilizando el concepto de espacio recíproco es posible formular la condición geométrica de difracción de forma vectorial. En esta formulación se entiende al proceso de difracción como el intercambio de momento lineal entre la radiación incidente ( $\vec{k}_0$ ) y la red cristalina para dar una onda difractada ( $\vec{k}$ ). Su dirección es aquella que permite verificar el cumplimiento de la conservación del momento del sistema y su energía es idéntica a la de la onda incidente (módulos de  $\vec{k}$  y  $\vec{k}_0$  idénticos). La interacción radiación-red cristalina producirá difracción solamente cuando la segunda sea capaz de absorber parte del momento lineal de la radiación sin cambiar su energía (a este proceso se lo llama dispersión elástica). En la mayoría de los casos, el proceso de interacción será inelástico produciéndose dispersión de energía en la red mediante excitaciones de tipo vibracional, es decir, la creación o destrucción de fonones en el cristal. La dispersión elástica producirá difracción y la ecuación que describe el proceso es:

$$\vec{k} - \vec{k}_0 = \vec{Q} \quad (2.19)$$

donde el vector  $\vec{Q}$  representa la transferencia de momento lineal que realiza la radiación a la red [2.6].

Si se revisa la formulación clásica de la difracción de rayos X hecha por von Laue [2.13] se tiene que, dados los 3 vectores que representan la periodicidad de la red cristalina  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  y  $\vec{c}$ , se producirá difracción si se cumplen simultáneamente las tres ecuaciones bautizadas con su nombre:

$$\text{Ecuaciones de von Laue:} \quad \begin{cases} \vec{a} \cdot \vec{s} = h \\ \vec{b} \cdot \vec{s} = k \\ \vec{c} \cdot \vec{s} = l \end{cases} \quad (2.20)$$

Siendo h, k y l tres números enteros cuya relación con los índices de Miller es evidente y  $\vec{s}$  el llamado vector de dispersión, cuya construcción se muestra superpuesta a la representación de la Ley de Bragg de la figura 2.8.

$$\vec{s} = \frac{\hat{S} - \hat{S}_0}{\lambda} \quad (2.21)$$

donde  $\hat{S}$  y  $\hat{S}_0$  son vectores unitarios con la dirección del haz difractado e incidente respectivamente y sus sentidos los de propagación de la radiación. La relación (2.21) se deriva sencillamente de la construcción de la difracción en el espacio recíproco planteada por primera vez por Ewald [2.14] con el nombre de esfera de reflexión.

La construcción de Bragg permite rápidamente determinar el módulo, la dirección y el sentido de  $\vec{s}$  que es normal a los planos de Bragg y contrario que la radiación incidente. El módulo será:

$$s = \frac{2\text{sen}(\theta)}{\lambda} \quad (2.22)$$

Recordando que, por definición, el módulo de  $\vec{k}$  es  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$  y su dirección y sentido los de la propagación de la radiación, es posible ver que, multiplicando la ecuación 2.4 por  $2\pi$  se obtiene:

$$2\pi \cdot \vec{s} = \frac{2\pi(\hat{S} - \hat{S}_0)}{\lambda} = \vec{k} - \vec{k}_0 = \vec{Q} \quad (2.23)$$

ya que los vectores  $\hat{S}$  y  $\hat{S}_0$  son unitarios. Esto permite determinar que el módulo del cambio de momento lineal de la red cristalina durante el proceso de difracción vale:

$$Q = \frac{4\pi \cdot \text{sen}(\theta)}{\lambda} \quad (2.24)$$

Incluyendo la expresión 2.18 en nuestro cálculo, es posible ver que la distancia entre los planos de Bragg, representa la periodicidad de la red en la dirección normal al plano en el cual se produce el proceso de difracción (ya que los vectores  $\vec{s}$  y  $\vec{k}$  mencionados tienen un punto en común por lo que son coplanares, junto con  $\vec{s}$  y  $\vec{Q}$ ) y que el vector  $\vec{Q}$  representa el “número de onda” de la red en la dirección de intercambio de momento lineal. De esta forma:

$$Q = \frac{2\pi}{d} = \frac{4\pi \cdot \text{sen}(\theta)}{\lambda} \quad (2.25)$$

Utilizando relaciones vectoriales adecuadas, resulta posible determinar el valor de la distancia interplanar  $d_{hkl}$  a partir de los vectores de la red cristalina  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  y  $\vec{c}$  y los índices de Miller (hkl) de la familia de planos según:

$$d_{hkl} = \sqrt{h^2 \vec{a} \cdot \vec{a} + k^2 \vec{b} \cdot \vec{b} + l^2 \vec{c} \cdot \vec{c} - hk\vec{a} \cdot \vec{b} - hl\vec{a} \cdot \vec{c} - kl\vec{b} \cdot \vec{c}} \quad (2.26)$$

Por lo tanto se llega a una relación geométrica directa entre las direcciones de propagación de los rayos X incidentes y difractados con los vectores de la red cristalina.

La definición de familias de planos llamados de Bragg permite establecer también una relación entre los índices de Miller y las ecuaciones de von Laue (2.20). Por lo que la perspectiva geométrica del fenómeno es idéntica que la puramente física. Adicionalmente, las relaciones vectoriales planteadas, tiene un significado físico claramente establecido, que permite entender el fenómeno de difracción como el intercambio de momento entre la radiación y la red cristalina.

A través de cualquiera de las relaciones 2.18, 2.19, 2.20 y 2.25 es posible determinar cuál es la dirección de los haces difractados conociendo la dirección de la radiación incidente y la orientación del retículo cristalino. Esto permite afirmar que la posición de los máximos de difracción está únicamente determinada por la relación geométrica entre el haz incidente y la orientación del/los cristales.

### 2.6.3 Intensidad de los máximos de difracción:

Las condiciones geométricas de la difracción fueron presentadas sin explicitar el tipo de radiación incidente ni las propiedades de la red dispersora. En esta sección presentaremos la interacción entre los rayos X y los neutrones con una red cristalina para sentar las bases de las técnicas de análisis cristalográfico utilizadas en este trabajo.

#### 2.6.3.1 Interacción entre los rayos X y la red cristalina:

La intensidad relativa de los máximos de difracción de rayos X está relacionada con el contenido y disposición de los átomos en la celda unidad. Thomson probó que son los electrones de los átomos los que interactúan en mayor proporción con la radiación electromagnética del orden de energía de los rayos X incidentes, por tener una relación carga/masa adecuada [2.1]. La dispersión de rayos X por el núcleo atómico es al menos  $(1837)^2$  veces menos intensa al ser esa la relación carga/masa del protón respecto del electrón. Queda automáticamente limitada la discusión de la difracción de rayos X a la densidad electrónica del cristal, siendo los núcleos “invisibles” para los rayos X.

El factor de estructura ( $F_{hkl}$ ) correspondiente a los índices de Miller que describen a la familia de planos caracterizada por  $d_{hkl}$  determina el valor de la intensidad difractada por estos planos,  $I_{hkl}$ :

$$I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2 \quad (2.27)$$

con 
$$F_{hkl} = \sum_j f_j \exp(2\pi i \vec{s} \cdot \vec{r}_j) \quad (2.28)$$

donde  $f_j$  representa el poder de dispersión del átomo  $j$  cuya posición en la celda unidad es  $\vec{r}_j$  y  $\vec{s}$  es el vector de dispersión correspondiente a  $d_{hkl}$ :

$$s = \frac{2 \operatorname{sen}(\theta)}{\lambda} = \frac{1}{d_{hkl}} \quad (2.29)$$

Sin tener en cuenta correcciones que seguidamente se describirán el factor de dispersión atómica puede considerarse como un número que representa el poder de dispersión de un conjunto de  $Z$  (número atómico o de protones/electrones del átomo) electrones libres confinados en una región del espacio con geometría esférica y con densidad electrónica variable según la configuración electrónica correspondiente a ese número de electrones, con respecto al poder de dispersión de un electrón en el origen (representado mediante la función  $\delta$  de Dirac) [2.1]. La variación de  $f$  con el ángulo de dispersión ( $2\theta$  o  $s$ ), se debe a que la longitud de onda de los rayos X ( $0.5 < \lambda < 2.5 \text{ \AA}$ ) es del mismo orden de magnitud que el elemento dispersor (la densidad electrónica del átomo,  $r_{\text{átomo}} \approx 1 \text{ \AA}$ ).

La figura 2.9 muestra la forma y el valor característico del módulo de  $f$  con respecto al módulo del vector de dispersión para átomos significativos para este trabajo.

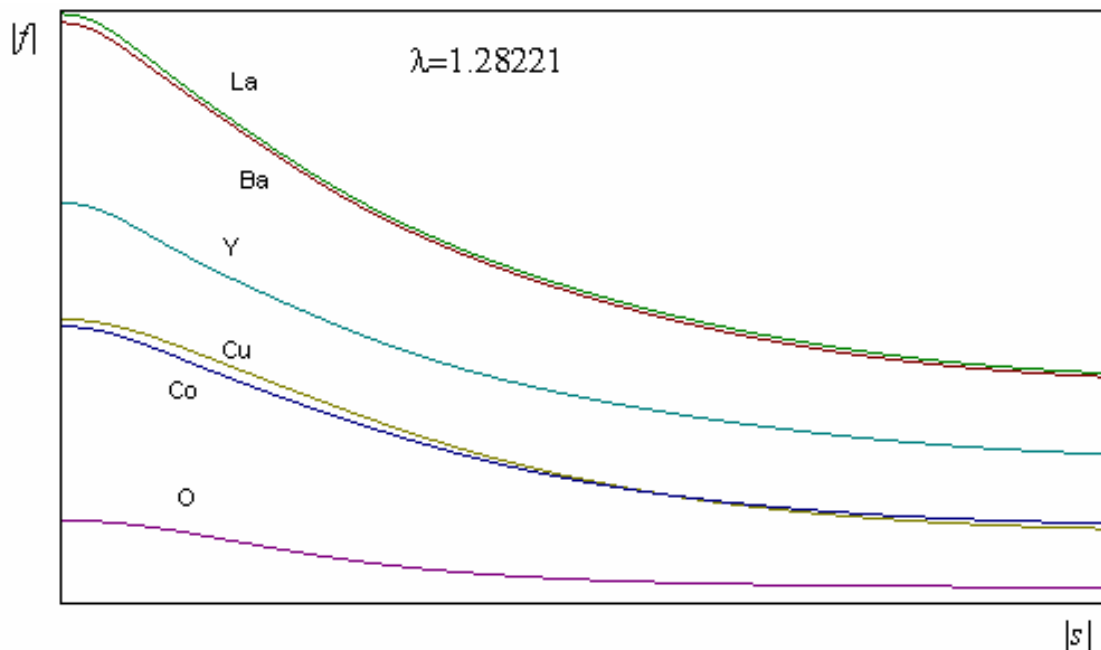


Figura 2.9: Factores de dispersión atómica de La, Ba, Y, Cu, Co y O en función del módulo del vector de dispersión correspondientes a una energía de radiación incidente tal que pueden despreciarse otros efectos. Es de notar que cuando  $s = 0$ ,  $f \propto Z$ . La figura fue obtenidas utilizando el programa FPrime [2.15].

Debido a que las energías de ligadura de los electrones en el átomo son del mismo orden que las de los rayos X es necesario introducir correcciones al factor de dispersión atómica,  $f_0$ , por absorción ( $f'$ ) y dispersión fuera de fase ( $f''$ ) de la radiación dispersada según:

$$f = f_0 + f' + if'' \quad (2.30)$$

siendo  $f_0$  el poder de dispersión del átomo ideal.

La absorción de un cuanto de energía para hacer pasar un electrón interno del átomo a un nivel electrónico vacío (ionizarlo), hace que este átomo re-emita una porción menor de energía que los átomos en los que no se produce absorción. Ocurre, por lo tanto, una modificación del poder de dispersión total del átomo. Este fenómeno produce, además de la reducción de amplitud de la onda dispersada, modificación en su fase, respecto a los átomos que dispersan en forma normal. Este fenómeno se representa a través de los términos  $f'$  y  $f''$  denominados comúnmente factores real e imaginario de dispersión anómala [2.16].

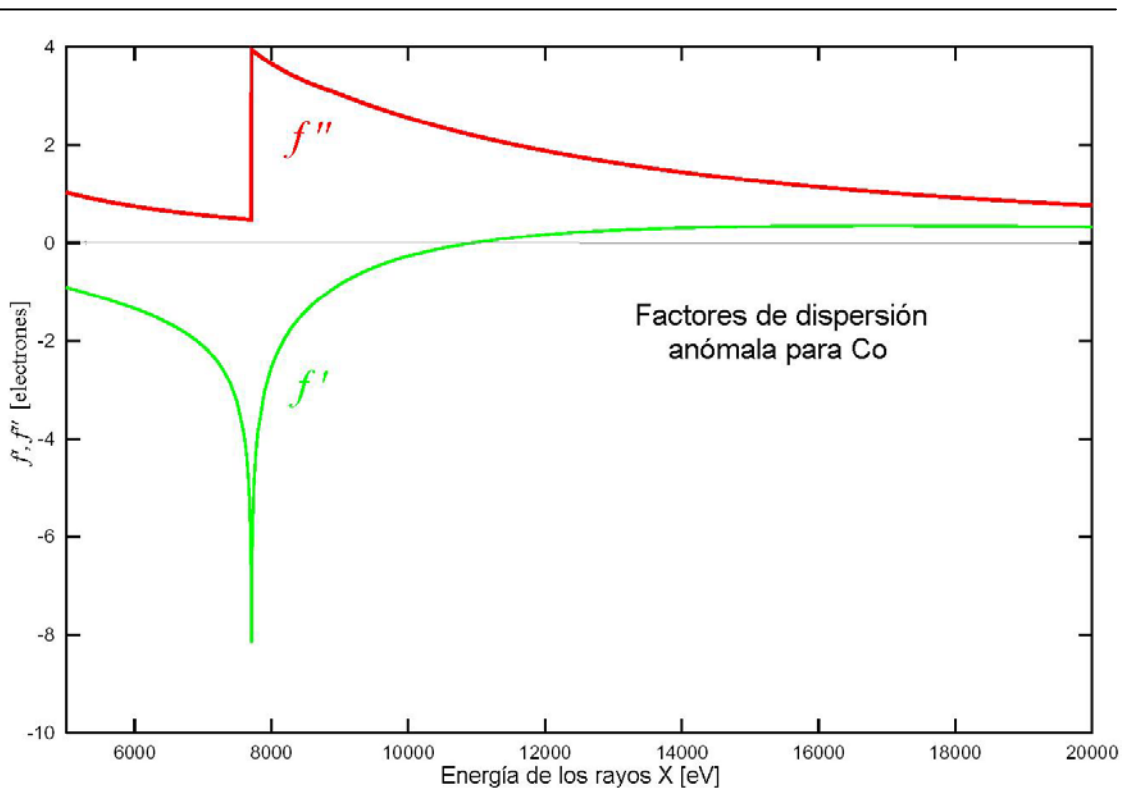


Figura 2.10: Términos  $f'$  y  $f''$  de dispersión anómala del Co en función de la energía del haz de rayos X incidente. Nótese el salto abrupto de  $f''$  al pasar de energías menores a mayores que el borde de absorción. Curva obtenida de [2.17].

Cuando la energía de la radiación incidente se aproxima a la del borde de absorción del átomo, el término  $f'$  se hace negativo mientras que el  $f''$  se hace cercano a cero por debajo del borde y crece abruptamente en el borde volviéndose apreciable por encima (Figura 2.10). Es entonces que, trabajando con energías cercanas pero menores que la del borde de absorción de un átomo, se puede hacer que esté presente un factor de dispersión atómica  $f$  significativamente menor que a otras energías, permitiendo diferenciar entre átomos con similar número de electrones o modificando la contribución del átomo pesado al factor de estructura, para obtener ecuaciones complementarias a la hora de resolver cierta estructura.

La figura 2.11 muestra las curvas de  $|f|$  vs.  $s$  para los mismos átomos de la figura 2.9 calculadas para 2 energías distintas, una de ellas cercana y por debajo del borde de absorción de uno de ellos.

Si bien existen tablas de valores teóricos de  $f'$  y  $f''$  para todos los átomos de la tabla periódica [2.16-2.17], estos están basados en el cálculos mecano-cuánticos referentes al átomo neutro libre. Se ha comprobado experimentalmente que estos valores dependen del estado de oxidación y el entorno de coordinación particular de cada átomo. El borde de absorción atómico cambia de posición (varía su energía exacta) y la forma del escalón de  $f''$  es oscilante cerca del borde, como se ha determinado por técnicas espectroscópicas como EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) o XANES (X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy) [2.18] que permitirían determinar los valores exactos de  $f'$  y  $f''$  para cierto átomo en cierta estructura. Pero es impracticable realizar esta determinación en cada caso particular por lo que los valores teóricos tabulados son los generalmente utilizados.

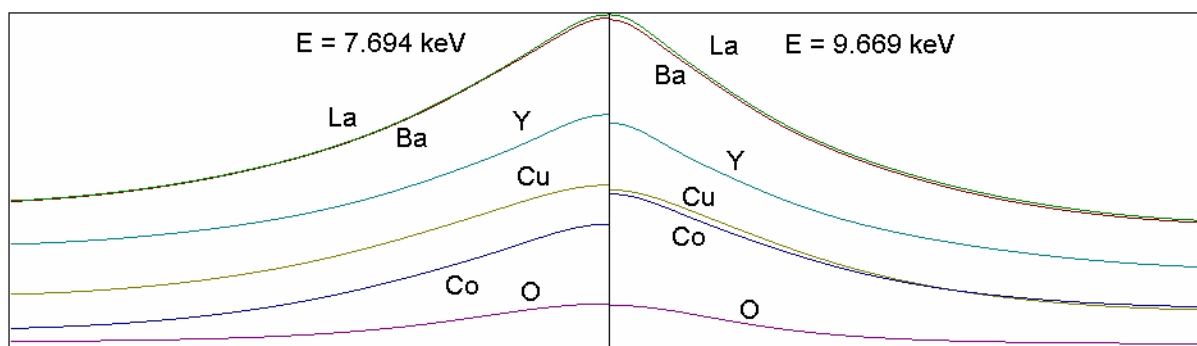


Figura 2.11: Comparación de  $f$  de La, Ba, Cu, Co y O entre energías cercana (izquierda) y lejana (derecha) al borde de absorción de Co. Note como  $f_{Co}$  se reduce en presencia de dispersión anómala y deja de cumplirse que  $f \propto Z$  cuando  $|s| = 0$ . Las figuras fueron obtenidas utilizando el programa FPrime [2.15].



La tabla 2.4 muestra los valores de  $f'$  y  $f''$  para los átomos involucrados en este trabajo a las energías utilizadas para los experimentos de difracción realizados.

Tabla 2.4: Valores de corrección por dispersión anómala ( $f'$  y  $f''$ ) para los átomos componentes de los compuestos estudiados y a las energías de radiación incidente utilizadas en este trabajo.

Átomo		Energía (keV)				
		7.694	8.048*	8.718	9.669	10.959
O	$f'$	0.050	0.046	0.040	0.033	0.026
	$f''$	0.035	0.032	0.027	0.022	0.017
Co	$f'$	-6.071	-2.414	-1.178	-0.471	-0.051
	$f''$	0.475	3.614	3.189	2.696	2.190
Cu	$f'$	-1.743	-2.023	-3.194	-1.780	-0.616
	$f''$	0.638	0.589	0.510	3.414	2.796
Y	$f'$	-0.325	-0.387	-0.504	-0.662	-0.885
	$f''$	2.189	2.024	1.760	1.464	1.169
Ba	$f'$	-1.702	-1.333	-0.865	-0.510	-0.318
	$f''$	9.092	8.459	7.430	6.266	5.084
La	$f'$	-2.183	-1.715	-1.123	-0.663	-0.398
	$f''$	9.706	9.034	7.942	6.703	5.445
Pr	$f'$	-3.506	-2.732	-1.785	-1.051	-0.594
	$f''$	11.037	10.282	9.050	7.650	6.225
Nd	$f'$	-4.465	-3.437	-2.230	-1.311	-0.733
	$f''$	11.728	10.931	9.629	8.146	6.635
Sm	$f'$	-8.290	-5.675	-3.476	-2.016	-1.107
	$f''$	11.412	12.309	10.866	9.210	7.516
Eu	$f'$	-9.819	-9.350	-4.356	-2.479	-1.348
	$f''$	12.235	11.271	11.516	9.771	7.983
Dy	$f'$	-12.378	-10.220	-9.002	4.689	-2.406
	$f''$	3.743	9.853	11.836	11.581	9.497
Er	$f'$	-8.252	-9.901	-9.719	-7.930	-3.527
	$f''$	4.232	3.937	9.620	11.171	10.600
Tm	$f'$	-7.507	-8.523	-12.958	-10.096	-4.324
	$f''$	2.189	4.181	10.291	11.910	11.175

\* Correspondiente a radiación de Cu- $K_{\alpha 1}$

Debido a que los átomos en una estructura no se encuentran estáticos, sino que vibran en forma permanente en torno a su posición promedio, el factor de dispersión atómica incluido en 2.28 es en realidad la combinación de un término debido propiamente a los electrones del átomo estático y otro, llamado factor de temperatura o de Debye-Waller, que representa al efecto de vibración térmica.

$$f = f^0 \exp\left(-\frac{UQ^2}{2}\right) \quad (2.31)$$

donde  $f^0$  representa al factor de dispersión estático (aún a 0 K existe vibración de punto cero determinada por el principio de incertidumbre por lo que  $f^0$  no es  $f$  en el cero absoluto) y  $U$  es el valor medio en el espacio del desplazamiento cuadrático medio del átomo ( $U(0\text{ K}) \neq 0$ ) [2.1].

La expresión 2.31 es adecuada para describir átomos cuya vibración térmica es isotrópica, es decir, con amplitud idéntica en todas las direcciones del espacio. Esto es cierto sólo en estructuras compactas donde el entorno de cada átomo es un poliedro regular. Sin embargo, en estructuras donde los entornos atómicos son irregulares las fuerzas que controlan el movimiento vibracional del átomo cambian según la dirección y por lo tanto también lo hace la amplitud de vibración. Más importante aún es la anisotropía del movimiento cuando existen enlaces covalentes, que vuelven rígido en ciertas direcciones a un arreglo de átomos. Por lo tanto, en el experimento, es necesario tener en cuenta la anisotropía del factor de temperatura que se representa por una matriz simétrica  $\mathbf{U}$  de  $3 \times 3$  y cuyos elementos  $U_{11}$ ,  $U_{22}$ ,  $U_{33}$ ,  $U_{12}$ ,  $U_{13}$  y  $U_{23}$  representan las amplitudes cuadráticas de vibración en las direcciones  $x$ ,  $y$ ,  $z$  y sus diagonales [2.3].

La representación de un átomo en una red, luego de incluir el factor de temperatura anisotrópico, deja de ser una esfera para ser un elipsoide, cuya forma depende de la simetría del sitio cristalográfico ocupado por el átomo (lo que impone restricciones a  $U_{ij}$ ) y de las fuerzas de enlace y empaquetamiento que actúan sobre el mismo.

El efecto del factor de temperatura sobre el poder de dispersión de un átomo es siempre de reducirlo, ya que el término exponencial que lo describe tiene un valor 1 en  $2\theta = 0$  y se reduce cuando  $2\theta$  crece.

La absorción lineal de la radiación por la red cristalina, produciendo efectos de disipación térmica en la red deben también analizarse a la hora de realizar un experimento de difracción de rayos X. Esta absorción no es producida necesariamente por átomos particulares sino por toda la densidad electrónica del cristal y afecta tanto a la radiación incidente como a la difractada que debe atravesar una porción de la muestra determinada, para entrar o salir del cristal. Considerando que la absorción de radiación es lineal en un material de densidad uniforme, si un haz de radiación con intensidad  $I_0$

atraviesa un material de longitud  $\tau$  con coeficiente de absorción lineal  $u$  la intensidad de salida será:

$$I = I_0 \exp(-\tau \cdot u) \quad (2.32)$$

Como el fenómeno de difracción implica orientaciones distintas de los haces difractados respecto a los incidentes, la longitud del material atravesado por distintos haces en distintas direcciones será distinta para cada uno y se producirá un efecto indeseado en las intensidades colectadas. Discutiremos cuáles son los problemas de absorción referidos a las geometrías utilizadas para obtener los diagramas y a los coeficientes de absorción lineal de las muestras y veremos que en general existen fórmulas para la corrección de los efectos indeseados de la absorción, por lo que no será necesario profundizar en este tema aquí.

### **2.6.3.2 Interacción entre los neutrones y la red cristalina:**

Si la radiación incidente es un haz de neutrones térmicos ( $0.7 < \lambda < 7 \text{ \AA}$  aproximadamente [2.19]) se ha observado que existen dos tipos de interacciones de magnitudes similares, pero de características muy distintas. Una es la interacción entre los neutrones y los núcleos debida a la similitud de sus momentos lineales, la otra es entre el momento magnético de los neutrones y el momento magnético total del átomo. En lo que sigue describiremos ambas interacciones.

### **2.6.3.3 Dispersión de neutrones por los núcleos:**

La dispersión de neutrones por los núcleos de una red presenta complejidades debidas a las características del sistema núcleo-neutrón y a la propia existencia de periodicidad. Una descripción exhaustiva de esta interacción puede encontrarse en [2.18-2.20]. Los términos significativos para este trabajo pueden limitarse a dos: longitud de dispersión coherente ( $b$ ), y sección de absorción ( $\sigma$ ) de neutrones (*coherent scattering length* y *absorption cross-section* respectivamente). El término  $b$  es el que se asocia a  $f$  de rayos X y es el resultado de una combinación de factores como del espín nuclear, el estado de polarización de los neutrones y la composición isotópica del átomo a lo largo de la red. El término  $\sigma$  es el que se asocia directamente a la absorción de neutrones por los núcleos, siendo pequeño para la enorme mayoría de los nucleidos, pero tremendamente grande para otros que tienden a absorber neutrones para formar

otros nucleidos ( $^{59}\text{Co} + ^1_0\text{n} \rightarrow ^{60}\text{Co} + \text{h}\nu$ ).

Tabla 2.5: Longitud de dispersión de neutrones de algunos elementos significativos para este trabajo de tesis.

Se lista el valor medio de  $b$  y de  $\sigma$  para la distribución isotópica natural y los valores de  $b$  de algunos nucleidos cuya abundancia es significativa. El \* en la última columna indica cual es el nucleido que más contribuye al alto valor de  $\langle\sigma\rangle$  (datos extraídos de [2.14] y [2.15]).

Elemento	$\langle b \rangle$ [fm]	$\langle \sigma \rangle$ [fm]	Nucleidos	% Abund.	$b$ [fm]
<b>O</b>	<b>5.803(4)</b>	<b><math>1.9(2) \times 10^{-4}</math></b>	$^{16}\text{O}$	99.76	5.803(4)
			$^{18}\text{O}$	0.20	5.84(7)
<b>Co</b>	<b>2.49(2)</b>	<b>37.18(6)</b>	$^{59}\text{Co}$	100	2.49(2)*
<b>Cu</b>	<b>7.718(4)</b>	<b>3.78(2)</b>	$^{63}\text{Cu}$	69.17	6.43(15)
			$^{65}\text{Cu}$	30.83	10.61(19)
<b>Y</b>	<b>7.75(2)</b>	<b>1.28(2)</b>	$^{89}\text{Y}$	100	7.75(2)
<b>Ba</b>	<b>5.07(3)</b>	<b>1.1(1)</b>	$^{134}\text{Ba}$	2.42	5.7(1)
			$^{135}\text{Ba}$	6.59	4.67(10)
			$^{136}\text{Ba}$	7.85	4.91(8)
			$^{137}\text{Ba}$	11.23	6.83(10)
<b>La</b>	<b>8.24(4)</b>	<b>8.97(4)</b>	$^{138}\text{La}$	0.09	8(2)
			$^{139}\text{La}$	99.91	8.24(4)
<b>Pr</b>	<b>4.58(5)</b>	<b>11.5(3)</b>	$^{141}\text{Pr}$	100	4.58(5)
<b>Nd</b>	<b>7.69(5)</b>	<b>50.5(12)</b>	$^{142}\text{Nd}$	27.16	7.7(3)
			$^{143}\text{Nd}$	12.18	14(2)
			$^{144}\text{Nd}$	23.80	2.8(3)
			$^{145}\text{Nd}$	8.29	14(2)
			$^{146}\text{Nd}$	17.19	8.7(2)
			$^{148}\text{Nd}$	5.75	5.7(3)
<b>Sm</b>	<b><math>0.80(2) - 1.65(2)i</math></b>	<b>5922(56)</b>	$^{144}\text{Sm}$	3.1	-3(4)
			$^{147}\text{Sm}$	15.1	14(3)
			$^{148}\text{Sm}$	11.3	-3(4)
			$^{149}\text{Sm}$	13.9	-19.2(1) - 11.7(1) $i$ *
			$^{150}\text{Sm}$	7.4	14(3)
			$^{152}\text{Sm}$	26.6	-5.0(6)
			$^{154}\text{Sm}$	22.6	9.3(10)
<b>Eu</b>	<b><math>7.22(2) - 1.26(1)i</math></b>	<b>4530(40)</b>	$^{151}\text{Eu}$	47.8	6.13(14) - 2.53(3) $i$ *
			$^{153}\text{Eu}$	52.2	8.22(12)
<b>Dy</b>	<b><math>16.9(2) - 0.276(4)i</math></b>	<b>994(13)</b>	$^{160}\text{Dy}$	2.34	6.7(4)
			$^{161}\text{Dy}$	19.0	10.3(4)
			$^{162}\text{Dy}$	25.5	-1.4(5)
			$^{163}\text{Dy}$	24.9	5.0(4)
			$^{164}\text{Dy}$	28.1	49.2(4) - 0.79(1) $i$ *
<b>Er</b>	<b>7.79(2)</b>	<b>159(4)</b>	$^{164}\text{Er}$	1.56	8.2(2)
			$^{166}\text{Er}$	33.4	10.6(2)
			$^{167}\text{Er}$	22.9	3.0(3)
			$^{168}\text{Er}$	27.1	7.4(4)
<b>Tm</b>	<b>7.07(3)</b>	<b>100(2)</b>	$^{169}\text{Tm}$	14.9	9.6(5)
			$^{170}\text{Tm}$	100	7.07(3)

En ciertos casos el segundo término es de tal magnitud, que es imposible observar intensidad difractada y el experimento es inviable. En la mayor parte de los casos, la absorción es despreciable o corregible en función de la geometría del sistema, para lo cual se aplica la ecuación 2.32 al igual que para rayos X (donde  $u$  depende de  $\sigma$ ,  $\lambda$  y la geometría del sistema).

La intensidad del haz difractado se puede calcular en forma idéntica a la intensidad de difracción de rayos X siendo las ecuaciones 2.27 y 2.28 perfectamente válidas cambiando  $f_j$  por  $b_j$ .

Es importante destacar que  $b$  no depende de  $Z$  ni de  $A$  (números atómico y de nucleones respectivamente) del átomo, como se ha dicho, por lo tanto su variación al movernos en la tabla periódica es casi arbitraria. La figura 2.12 muestra el poder de dispersión coherente de algunos átomos en función del peso atómico. La tabla 2.5 muestra algunas longitudes de dispersión de neutrones para átomos significativos para este trabajo junto con la sección de absorción.

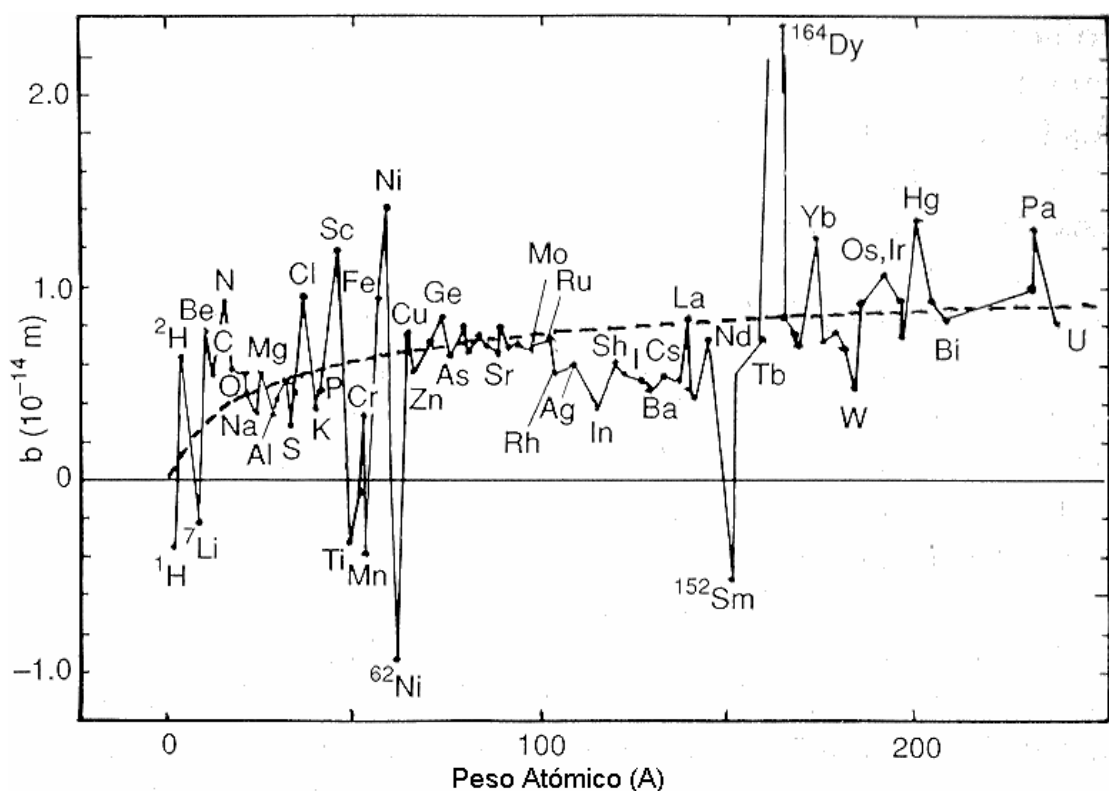


Figura 2.12: Longitud de dispersión de neutrones en función del peso atómico para algunos elementos o nucleidos (imagen extraída de [2.16], pp. 15).

La longitud de dispersión de neutrones presenta características diferentes a las del factor de dispersión de rayos X ( $f$ ) ya que se origina al interactuar una radiación de

longitud de onda  $\lambda$  del orden de  $1 \text{ \AA}$  ( $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$ ) con un elemento dispersor de dimensiones entre 4 y 5 órdenes de magnitud inferior ( $r_{\text{núcleo}} \approx 10^{-15} \text{ m} = 1 \text{ fm}$ ). Esto produce que, a diferencia de  $f$ ,  $b$  es constante respecto a  $2\theta$ . Esto hace que los diagramas de difracción de neutrones presenten máximos de intensidad apreciable aún a ángulos cercanos a  $180^\circ$  lo que permite determinar con gran precisión el factor de agitación térmica de los átomos. La figura 2.13 muestra un diagrama de difracción de rayos X superpuesto con uno de difracción de neutrones para una misma muestra.

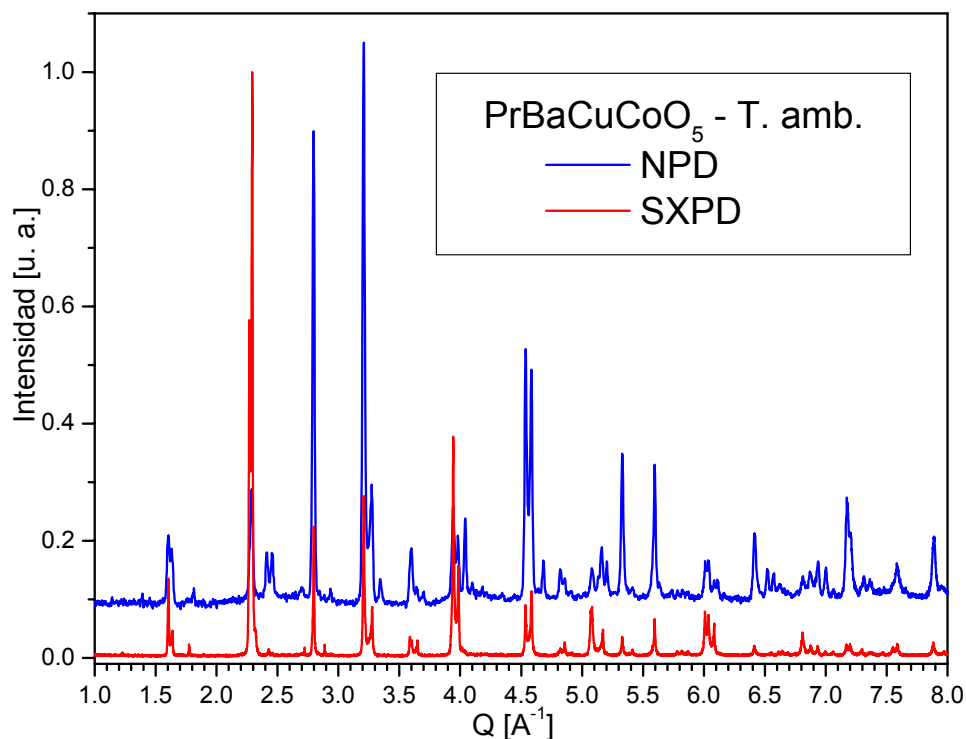


Figura 2.13: Diagramas de  $\text{PrBaCuCoO}_5$  obtenidos por difracción de rayos X y de neutrones. Es de notar la diferencia en las intensidades relativas para los mismos índices de Miller y la gran diferencia entre las intensidades valores de  $Q$  altos, donde los rayos X no son prácticamente difractados mientras que los neutrones conservan gran intensidad. La curva azul fue movida artificialmente hacia arriba por claridad.

El efecto del factor de temperatura sobre el poder de dispersión de neutrones de un átomo es idéntico al explicado para rayos X debido a que el movimiento de vibración afecta tanto a los electrones como al núcleo atómico.

#### 2.6.3.4 Dispersión de neutrones por el momento magnético del átomo:

Cuando los neutrones se aproximan a un átomo que presenta un momento magnético neto, se produce una interacción entre el momento magnético asociado al

espín del neutrón con el momento total atómico. Esta interacción es del mismo orden de magnitud que la interacción entre los neutrones y los núcleos, debido al gran rango de cobertura espacial que tienen los electrones portadores del momento magnético del átomo comparado con el del núcleo.

La interacción tiene las características de la interacción neutrón-núcleo en lo que refiere a su dependencia con la orientación de los momentos involucrados mientras que tiene las características de la interacción rayos X-electrones en lo que refiere a las dimensiones relativas de la longitud de onda y el elemento dispersor.

Cuando los momentos magnéticos en la red se encuentran desordenados (estado PM) la dispersión de neutrones adquiere características incoherentes, observándose un aumento en el background, pero si los momentos están alineados en alguna de las estructuras descritas, se producirá difracción y se observarán máximos claramente definidos en un diagrama.

Se define para la dispersión magnética un factor de forma magnética normalizado  $f_M$  cuya dependencia con  $2\theta$  es análoga a las de  $f$  (para rayos X), ya que ambas son dependientes de la distribución de la densidad electrónica del átomo magnético. Sin embargo  $f_M$  decae más rápido que  $f$  con  $s$  puesto que representa la densidad de espín de electrones de valencia, exteriores al core del átomo y de capas con número cuántico principal mayores o iguales a 3 (corresponde a la densidad electrónica de los electrones 3d a 5d para los metales de transición o 4f y 5f para los lantánidos y actínidos).

Este factor de forma se combina con un factor geométrico que indica la relación entre las direcciones de los momentos del neutrón y del átomo para dar el factor de dispersión magnético  $p_M$  dependiente de la dirección de dispersión:

$$p_M(\vec{s}) = 0.269\vec{\sigma} \cdot \vec{q}\mu f_M(\vec{s}) \quad (2.32)$$

donde  $\vec{\sigma}$  es un vector unitario en la dirección y sentido del espín del neutrón,  $\mu$  es el momento magnético total del átomo y  $\vec{q}$  es el llamado vector de Halpern:

$$\vec{q} = \frac{\vec{s}(\vec{s} \cdot \vec{\mu})}{s^2\mu} - \frac{\vec{\mu}}{\mu} \quad (2.33)$$

siendo  $\vec{s}$  el vector de dispersión y  $\vec{\mu}$  el vector momento magnético del átomo, cuyo módulo, dirección y sentido se desean determinar.

Es posible observar a partir del vector de Halpern que si el vector de dispersión y el momento magnético tienen la misma dirección el producto escalar  $(\vec{s} \cdot \vec{\mu}) = s\mu$ , y el

primer término queda  $\frac{\vec{s}(\mu)}{s^2 \mu} = \frac{\vec{s}}{s}$  que es un vector unitario en la dirección de  $\vec{s}$  al igual

que  $\frac{\vec{\mu}}{\mu}$  que se dijo es paralelo a  $\vec{s}$ , por lo tanto  $\vec{q} = \frac{\vec{s}}{s} - \frac{\vec{\mu}}{\mu} = 0$  y la amplitud de

dispersión será nula. Análogamente puede verse que  $q = 1$  en la dirección de  $\vec{\mu}$  cuando  $\vec{s}$  y  $\vec{\mu}$  sean normales, obteniéndose la situación más favorable. Adicionalmente, cuando el vector de Halpern sea normal a la dirección del espín del neutrón, será el factor de dispersión  $p_M$  el que se anule.

Si el experimento de difracción se realiza con neutrones no polarizados la probabilidad de que se anule  $p_M$  es independiente de la dirección del vector de dispersión. Por lo tanto, es posible determinar la orientación de los momentos magnéticos en un cristal solamente por inspección de las direcciones para las cuales se cumple la ley de Bragg pero no se observa intensidad de difracción magnética.

Sin embargo, debe tenerse en cuenta que la rápida caída de  $f_M$  con  $2\theta$  impide la visualización de máximos magnéticos ya a valores intermedios de  $2\theta$  limitando la utilización de la relación geométrica dada.

Las características del ordenamiento son determinantes de la posición de los posibles máximos de difracción magnética. Es frecuente definir un conjunto de vectores de red  $\vec{a}_M$ ,  $\vec{b}_M$  y  $\vec{c}_M$ , correspondientes a las direcciones de periodicidad del arreglo de momentos magnéticos atómicos y utilizar los conceptos de simetría de Shubnikov a partir de la base de traslaciones  $\vec{a}_M$ ,  $\vec{b}_M$  y  $\vec{c}_M$  para definir el tipo de estructura bicolor correspondiente a la estructura.

Para materiales FM, la periodicidad nuclear y magnética coinciden por estar todos los momentos alineados, por lo tanto los máximos de difracción magnética tienen las mismas posiciones que los máximos de difracción nuclear (los vectores de la celda magnética  $\vec{a}_M$ ,  $\vec{b}_M$  y  $\vec{c}_M$  coinciden con los de la celda nuclear  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  y  $\vec{c}$  satisfaciéndose las condiciones de difracción para las mismas direcciones). Podría pensarse esto imposibilita la observación de los máximos de difracción magnética de un material FM, sin embargo, la dependencia de  $b$  con el estado de polarización de los neutrones y de los núcleos permite “anular” la dispersión nuclear, observándose solamente la magnética.

Cuando se tienen estructuras magnéticas AFM, FIM o más complejas es muy frecuente que la celda magnética sea de dimensiones mayores que la celda nuclear. Por



lo tanto, las condiciones geométricas de difracción producen la aparición de picos magnéticos en posiciones prohibidas para los picos nucleares, generándose en este caso picos de origen magnético exclusivamente. Asimismo las estructuras de tipo *spin-glass* presentan una huella típica en los diagramas de difracción de neutrones que permite caracterizarlas aunque el fenómeno que produce estas huellas no pueda describirse estrictamente como difracción.

El estudio de la posición e intensidad de los máximos de difracción magnética es una herramienta única para la determinación de las características particulares de los arreglos de momentos magnéticos en estructuras AFM, FIM , helicoidales, etc..

#### 2.6.4 Forma de los máximos de difracción:

Se ha verificado, experimentalmente, que la forma de los máximos de difracción de un diagrama de polvo es producto de la superposición de todos los factores que participan en el proceso de obtención del mismo.

Estos factores pueden clasificarse en 2 grupos: 1- los debidos a las características físicas de la muestra y 2- los debidos a las características físicas y geométricas del sistema utilizado para la obtención del diagrama.

La combinación de todos los fenómenos produce una forma de pico específica para cada muestra en cada instrumento (inclusive para cada tratamiento previo o proceso sintético seguido) por lo que la complejidad del análisis puede llevarse hasta el límite que el experimentador desee.

Se suelen agrupar todos los factores instrumentales que afectan a la forma de pico en una función  $g$  y a todos los factores intrínsecos de la muestra en otra  $f$ . La forma de pico experimental ( $h$ ) estará dada por la convolución de ambas funciones según:

$$h = g * f \quad (2.34)$$

Las formas de pico observadas más frecuentemente en los experimentos de difracción de polvo son Gaussiana ( $G$ ), Lorentziana ( $L$ ) y pseudo-Voigt ( $pV$ ) (ecuaciones 2.35 a 2.37 respectivamente) [2.21]. La tercera es el resultado de realizar una convolución entre una curva gaussiana y una lorentziana.

$$\mathbf{G} = \frac{2}{H} \sqrt{\frac{\ln(2)}{\pi}} \exp\left(-\frac{2 \ln(2)(\Delta 2\theta)^2}{H^2}\right) \quad (2.35)$$

$$\mathbf{L} = \frac{2}{\pi \cdot H} \frac{1}{\left[1 + 4 \frac{(\Delta 2\theta)^2}{H^2}\right]} \quad (2.36)$$

$$pV = (1-\eta)\mathbf{G} + \eta\mathbf{L} \quad (2.37)$$

siendo  $H$  el ancho a media altura del pico ( $H = \text{FWHM} = \text{Full Width at Half Maximum}$ ),  $\Delta 2\theta$  la separación entre el máximo del pico y el punto donde se está representando la función, ( $\Delta 2\theta = 2\theta_i - 2\theta_{hkl}$ ) y  $\eta$ , el factor de mezcla de la función pseudo-Voigt [2.22]. La figura 2.14.a muestra los perfiles típicos para las tres funciones mencionadas.

El ancho a media altura ( $H$ ) suele utilizarse en el modelado de los máximos de difracción por ser directamente extraíble de los picos cualquiera sea la función que los describa, sin embargo, el significado físico del mismo no tiene una interpretación uniforme para las distintas formas de pico. El ancho integral,  $\beta$  (integral breadth), de un pico es el ancho de un rectángulo de igual área que el pico y con igual intensidad máxima (Ver figura 2.14.b y c). Se calcula como el área bajo la curva dividida por la intensidad del punto máximo, por lo que se requiere realizar un ajuste al pico para integrar la función analítica ajustada o realizar una integración numérica del área (a veces imposible si hay superposición de picos). Las unidades de  $\beta$  y  $H$  son idénticas sin embargo el parámetro  $\beta$  contiene información física sobre las dimensiones medias de los cristales en la dirección de difracción por unidad de volumen. Por lo tanto el parámetro  $H$  es más asociado a la combinación muestra-instrumento mientras que  $\beta$  directamente a la muestra.

#### 2.6.4.1 Ensanchamiento debido a la muestra ( $f$ ):

Asumiendo que a cada cristal componente de la muestra llega radiación incidente en forma de una onda plana y monocromática y que el cristal es perfecto es posible demostrar que los máximos de difracción no van a ser funciones  $\delta$  sino que van a tener la forma de un pico con un área proporcional a la intensidad determinada por el factor de estructura ( $F_{hkl}$ ) y al volumen del cristal (el número de celdas que están difractando). El ancho de los picos estará dado por la distribución de espaciados  $d_{hkl}$  que se producen por efectos térmicos, e incluso a 0 K debido al principio de incertidumbre.

Pero además, la forma del pico estará determinada por la micro-estructura del polvo policristalino.

Se denomina micro-estructura a las características del cristal que no dependen directamente de la composición de la muestra ni de la estructura promedio de la misma (composición media y posiciones medias de los átomos en la celda unitaria). Se suele considerar que la micro-estructura no afecta al valor de la intensidad difractada sino sólo a la forma de los máximos observados.

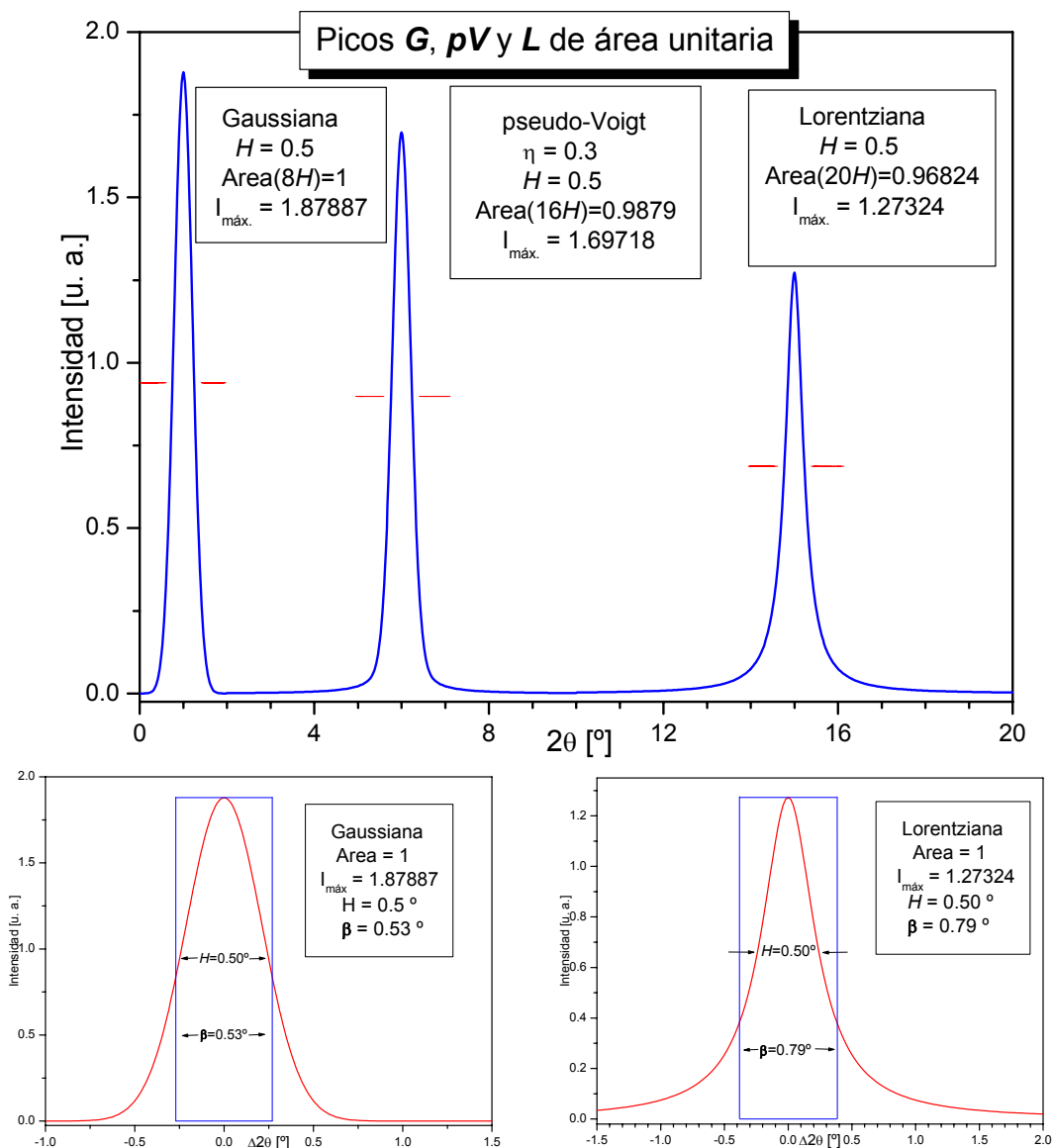


Figura 2.14: a.- Formas de pico típicas para los perfiles de difracción, gaussiana lorentziana y pseudo-Voigt con  $\eta = 0.3$ . Las tres curvas fueron calculadas de forma de que tengan área 1. Nótese que integrando en un rango  $2\theta_{hkl} \pm 10H$  aún no se ha cubierto el 97 % de la curva total para un pico **L** pero ya se ha cubierto el 100% del área en  $2\theta_{hkl} \pm 4H$  para un pico **G**. Para el pico **pV** la situación es intermedia. b.- Anchos integrales de los picos con forma **G** y **L** de la parte a. comparados con  $H$ .

Se describen dentro de la micro-estructura del polvo el tamaño y forma de los granos (cristales), la presencia de tensiones reticulares debidos a esfuerzos de deformación ejercidos sobre los cristales y la presencia de defectos de apilamiento y crecimiento. La ocurrencia de orientación preferencial de granos puede estar asociada a algunas de las características de la muestra mencionadas, pero cambia la intensidad de los máximos.

Los efectos de ensanchamiento de pico atribuibles a la micro-estructura se suelen clasificar según estén relacionados con una deformación de la celda unitaria o no.

Se llama ensanchamiento por tamaño (size broadening) al producido por el tamaño finito y la forma de los cristales que producen la difracción. Este ensanchamiento no está asociado con deformaciones de la celda unidad por lo que puede modelarse e interpretarse independientemente del conocimiento de la estructura del material. Generalmente el tipo de perfil característico de muestras cuyo ensanchamiento es dominado por este fenómeno es Lorentziano y puede presentar características anisotrópicas, es decir, el ancho depende de la dirección del vector de dispersión  $\vec{s}$  correspondiente a ese pico. En estos casos, familias de picos (con índices particulares,  $00l$  por ejemplo) presentan anchos superiores o inferiores a la media de los picos cercanos. Idealmente en cristales esféricos se tiene un ensanchamiento isotrópico y el ancho de pico es inversamente proporcional al tamaño del cristal. Diagramas de  $H$  o  $\beta$  en función de  $s$  suelen denunciar la ocurrencia de anisotropía de tamaños y por lo tanto permiten asociar a las muestras el ensanchamiento Lorentziano típico.

El ensanchamiento por tensión (strain broadening) es el que se debe a deformaciones de la red por fallas de apilamiento, inclusiones, tensiones residuales o gradientes de concentración. Este tipo de ensanchamientos engloba fenómenos de características diferentes y muy particulares y suele separarse en sus distintas componentes para su análisis. La deformación de los máximos por tensiones residuales producto de esfuerzos aplicados sobre los cristales durante la síntesis, molienda o tratamiento previo a la obtención del diagrama de difracción suelen tener características gaussianas. Cuando ésta es la única causa de ensanchamiento por tensión el efecto puede separarse de otros. El efecto de ensanchamiento es por sus características anisotrópico ya que no todas los planos cristalinos son afectados por esfuerzos aplicados en una dirección determinada. Existen métodos de determinación del módulo de la tensión que está siendo aplicada sobre el cristal y es posible obtener mapas de

distribución de tensión, sin embargo, se requiere una muestra donde la separación de la componente gaussiana debida exclusivamente a este fenómeno sea realizable [2.23].

Los ensanchamientos por inclusiones o gradientes de concentración son de difícil tratamiento general, dependen en gran medida de la muestra en estudio y requieren de un conocimiento muy fino de sus características y de los posibles componentes que pueden causar las inclusiones o que puedan distribuirse en gradientes de concentración. Suelen causar ensanchamientos de tipo  $G$  anisotrópico, aunque esta afirmación es menos general que en el caso anterior.

Los efectos producidos sobre los picos debido a fallas de apilamiento y crecimiento (*stacking/twin faults*) han sido profusamente estudiados debido a que suelen producir deformaciones de picos difíciles de ajustar a curvas como las mencionadas. Frecuentemente la presencia de fallas de apilamiento en un cristal trae aparejado no solo el ensanchamiento asimétrico de los máximos sino también el corrimiento de los máximos de difracción [2.24-2.25].

En general, en una muestra donde no se observan grandes deformaciones por tensiones o fallas estructurales y el tamaño de cristal es razonable la forma de los máximos  $g$  tiene características  $pV$  muy cercanas a  $L$  ( $\eta \approx 1$ ).

#### **2.6.4.2 Ensanchamiento debido a factores instrumentales ( $g$ ):**

Se incluyen dentro de las deformaciones debidas al sistema experimental ( $g$ ) a la distribución espectral de la radiación incidente, los fenómenos de absorción y rugosidad superficial de la muestra (ya que éstos están íntimamente relacionados con la geometría del sistema y no con las características propias de la muestra, pudiendo variar al cambiar la primera), las aberraciones instrumentales (defectos de alineado, etc.) y finalmente los efectos producidos por espejos, colimadores, monocromadores y rendijas sobre el haz incidente y difractado.

La distribución espectral de la radiación incidente es la principal componente de  $g$ . Ésta, está determinada por la fuente de radiación y el sistema de monocromatización. Frecuentemente las fuentes que utilizan cristales monocromadores (simples o dobles, focalizantes o planos) presentan máximos de alta pureza espectral (eliminación de componente  $K_{\alpha 2}$  de radiación emitida con ánodos metálicos) y forma lorentziana. Los monocromadores de haz difractado también introducen una componente  $L$  en  $g$ . Sin embargo, las rendijas de divergencia o recepción suelen introducir una componente  $G$  al perfil del máximo de difracción.

Habitualmente, en instrumentos donde la presencia de múltiples rendijas es necesaria para lograr reducir la divergencia del haz incidente, la radiación difractada fuera de foco y la radiación de fondo, la componente instrumental del perfil es de tipo  $pV$  dependiendo fuertemente de la distribución espectral de la radiación incidente.

Los instrumentos que hacen llegar a la muestra haces paralelos focalizados y monocromatizados en múltiples reflexiones, y que no precisan de rendijas receptoras debido al paralelismo de los haces incidente y difractado presentan formas de pico puramente  $L$  [2.24]. Este tipo de instrumento es el que opera en estaciones de difracción de polvo, que utilizan radiación sincrotrón.

También se debe notar que los instrumentos utilizados para realizar difracción de neutrones presentan características diferentes a los de rayos X por utilizar sistemas de monocromatización y colimación adecuados a las características de la radiación incidente. En la mayor parte de los instrumentos que utilizan radiación monocromática de neutrones se encuentra que la componente  $g$  es puramente  $G$ .

#### **2.6.4.3. Asimetría en los picos de difracción:**

Es necesario mencionar que tanto la componente  $g$  de un diagrama como la componente  $f$  del mismo pueden presentar asimetrías. Es frecuente que las fallas de apilamiento o los gradientes de concentración produzcan picos con formas claramente asimétricas y anisotrópicas, es decir el grado de asimetría varía con  $hkl$ . A su vez la implementación de algunos sistemas de colección de datos introducen asimetría en los máximos de difracción que por sus características no pueden ser eliminados (por ejemplo el espectro de intensidad exponencial en experimentos de difracción de neutrones TOF). Esto implica que las curvas de tipo  $L$ ,  $G$  o  $pV$  descritas no son adecuadas para la descripción de los perfiles.

Existen modificaciones matemáticas a las ecuaciones 2.35 y 2.36 que permiten introducir asimetría a las curvas manteniendo una respuesta global del mismo tipo que las curvas simétricas. Se han implementado descripciones más complejas de los máximos de difracción, que utilizan una función tipo  $pV$  para modelar la región de ángulos bajos del pico y otra  $pV$  distinta para la región de ángulos altos de todos los picos del diagrama. También se utilizan otras funciones para la descripción de picos asimétricos, como por ejemplo la split-Pearson (con una filosofía igual a la mencionada antes pero con otra función de pico). Estos abordajes del ajuste de los máximos son muy útiles si el único objetivo del experimentador es lograr ajustar el pico de la mejor

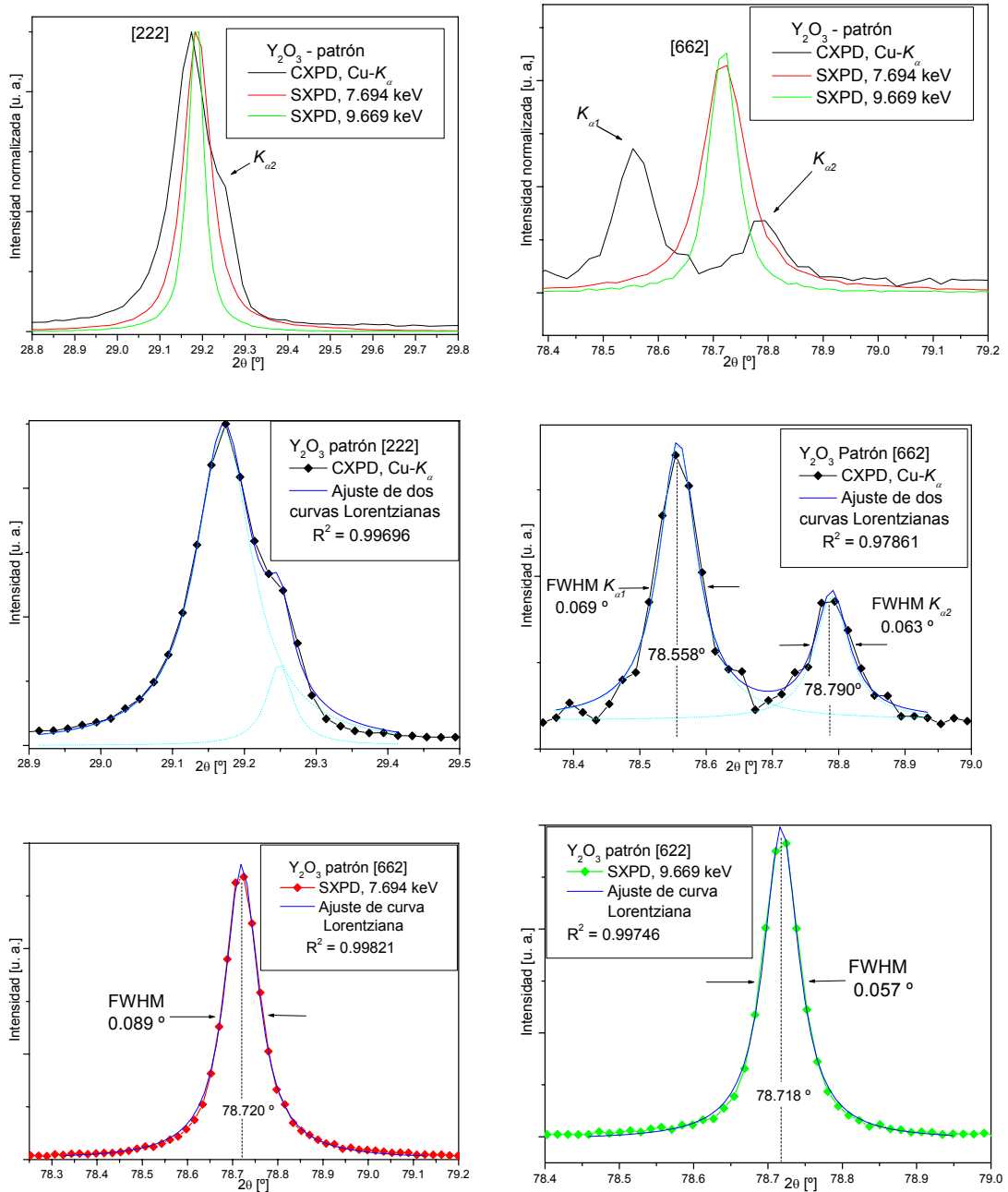


Figura 2.15: Picos 222 y 662 de  $Y_2O_3$  patrón de difracción obtenidos utilizando el Difractómetro SEIFERT Scintag PAD II del CSSC-Lab. con radiación filtrada de  $Cu-K_{\alpha}$  (negro) y el difractómetro de 6 ejes Huber de la estación D12A-XRD1 del LNL5 utilizando radiación de energías 7.694 keV (rojo) y 9.669 keV (verde)\*. a.- máximo principal (familia de planos [222]) b.- máximo de ángulos altos (familia de planos [662]). c.- Máximo [222] de diagrama de difracción convencional ajustado con 2 curvas lorentzianas. d., e., f.- Máximos 662 ajustados con curvas lorentzianas. Se muestran los anchos a media altura de los picos individuales. La calidad de los ajustes se evidencia en el valor de  $R^2$  del ajuste. La relación entre la intensidad de las dos líneas  $K_{\alpha 1}$  y  $K_{\alpha 2}$  no es igual en los ajustes de los máximos [222] y [662] lo que denuncia defectos en el método de ajuste. Los máximos individuales presentan una forma de pico tipo Pseudo-Voigt. La diferencia de FWHM entre los diagramas obtenidos a 7.694 y 9.669 keV se debe al solo ajuste del ángulo del monocromador para cambiar la energía.

\* Los diagramas de SXP fueron puestos a la escala de la radiación de  $Cu-K_{\alpha}$ .

manera posible, sin embargo, su utilización no permite obtener conclusiones sobre las propiedades físicas de la muestra. En los únicos casos en que estos abordajes permiten concluir sobre el ensanchamiento intrínseco de la muestra, es en aquellos donde la función especial utilizada pueda incluirse totalmente en la componente instrumental,  $g$ , del perfil, de forma que la componente  $f$  siga siendo  $G$ ,  $L$  o  $pV$  (inclusive sus versiones modificadas por asimetría).

De la discusión anterior resulta claro que en la mayor parte de los diagramas de difracción experimentales, la forma de los máximos será de tipo  $pV$  ya que las componentes  $G$  y  $L$  están presentes tanto en el perfil  $g$  como en el  $f$ . Sin embargo es frecuente encontrar en diagramas obtenidos en laboratorios que utilizan radiación sincrotrón de muestras que no presentan ensanchamientos por tensión, que los perfiles son puramente  $L$  o  $pV$  con  $\eta \approx 1$ . Análogamente los diagramas de difracción obtenidos con radiación de neutrones con longitud de onda constante sobre muestras que presentan tamaños de grano cercanos al límite superior mencionado en la sección 2.6.1 presentan formas de pico puramente  $G$  o  $pV$  con  $\eta \approx 0$ .

La figura 2.15 muestra algunos máximos de difracción correspondientes al compuesto  $Y_2O_3$  utilizado como patrón de difracción, obtenidos mediante un difractómetro convencional y mediante un difractómetro que utiliza radiación sincrotrón con 2 longitudes de onda distintas. Las diferencias en la forma de pico  $h$  pueden atribuirse únicamente a la componente  $g$  (inherente al sistema utilizado para hacer el experimento) ya que la componente  $f$  (inherente a las características micro-estructurales de la muestra) es común a los 3 diagramas. La utilización de radiación incidente cuya distribución espectral es compleja (doblete  $Cu-K_{\alpha}$ ) produce formas de máximos de difícil ajuste a ángulos bajos y un doblete con ambos elementos claramente separados a ángulos altos. Esta característica de los diagramas obtenidos con radiación filtrada (no monocromática) se transforma frecuentemente en una gran dificultad experimental a la hora de realizar el análisis de micro-estructura de la muestra.

### 2.6.5. Geometría del experimento de difracción:

Teniendo en cuenta la ley de Bragg y la orientación al azar de los cristales en el polvo policristalino el proceso de difracción puede limitarse a un plano donde se ubican



el haz incidente, la muestra y el haz difractado. Las orientaciones de los haces incidente y difractado están determinadas por el ángulo de Bragg siendo siempre  $2\theta$  el ángulo entre el haz difractado y el incidente. La muestra puede colocarse de forma tal que el haz incidente y difractado deban atravesarla (modo de transmisión) o que el haz difractado se forme en una superficie a la que llega el haz incidente (modo de reflexión). El tipo de fuente de radiación utilizada es el elemento principal a tener en cuenta para seleccionar una u otra geometría.

Comúnmente los instrumentos de difracción de rayos X de polvo convencionales que operan con radiación de  $\text{Cu-K}\alpha$ , utilizan la geometría de reflexión (llamada Bragg-Brentano). Las características divergentes del haz incidente requieren la utilización de muestras de gran tamaño (o al menos gran superficie). La geometría de transmisión es solo viable cuando el haz incidente es convergente hacia la muestra o paralelo por lo que necesariamente debe provenir de una fuente con un sistema de espejos o cristales focalizadores. Adicionalmente, el estudio de materiales altamente absorbentes se ve favorecido por la geometría de reflexión frente a la de transmisión.

Es frecuente encontrar sistemas de transmisión en laboratorios que utilizan radiación sincrotrón, ya que la alta intensidad de la radiación y la posibilidad de trabajar con longitudes de onda muy cortas reduce el problema de absorción. Esta geometría permite utilizar múltiples detectores (o detectores de área) para la colección de datos, reduciendo significativamente los tiempos de colección de datos y permitiendo realizar estudios con resolución temporal. La posibilidad de generar radiación incidente convergente a partir de radiación divergente proveniente de una fuente convencional, (utilizando espejos o cristales focalizadores) permite utilizar la geometría de transmisión.

La principal desventaja del método de reflexión es que el montaje de la muestra induce fenómenos de orientación preferencial que pueden reducirse y hasta eliminarse en algunas geometrías de transmisión, donde se utiliza un tubo capilar de pequeño tamaño para el montaje de la misma.

Debido a la debilidad de la interacción entre los neutrones y la materia, los experimentos de difracción de neutrones se realizan exclusivamente en modo de transmisión, ya que en esta geometría se logra que un gran volumen de muestra quede expuesta a la radiación. Las dimensiones de la muestra deben superar en varios órdenes de magnitud a las de difracción de rayos X, sin embargo, la geometría del sistema es análoga. Es necesario aclarar que las afirmaciones acerca de limitaciones de ciertos

métodos debidos a insuficiente intensidad o precisión, previsiblemente sean pesimistas en un futuro próximo, ya que el desarrollo de equipos y sistemas más modernos permite que mes a mes se superen escollos aparentemente insalvables en épocas anteriores.

Una descripción amplia de geometrías de difracción de rayos X y neutrones se puede encontrar en el Volumen C de las Tablas Internacionales de Cristalografía [2.26].

### 2.6.5.1 Geometría de reflexión para-focalizante (Bragg-Brentano):

En esta geometría, los rayos X emitidos por un foco lineal colocado perpendicular al plano de difracción, atraviesan una rendija de salida que limita su ángulo de divergencia a un valor seleccionado y llegan a la muestra que se coloca con su superficie paralela al foco lineal formando un ángulo  $\omega$  con respecto a la bisectriz del haz de rayos emitido por el ánodo (ver figura 2.16). Los rayos X difractados, cuando  $\omega$  coincide con  $\theta$  de Bragg, son emitidos por la muestra en forma convergente hacia una línea donde se coloca la rendija de recepción del detector. El haz difractado forma un ángulo  $2\theta$  respecto del haz incidente por lo que la muestra y el detector deben

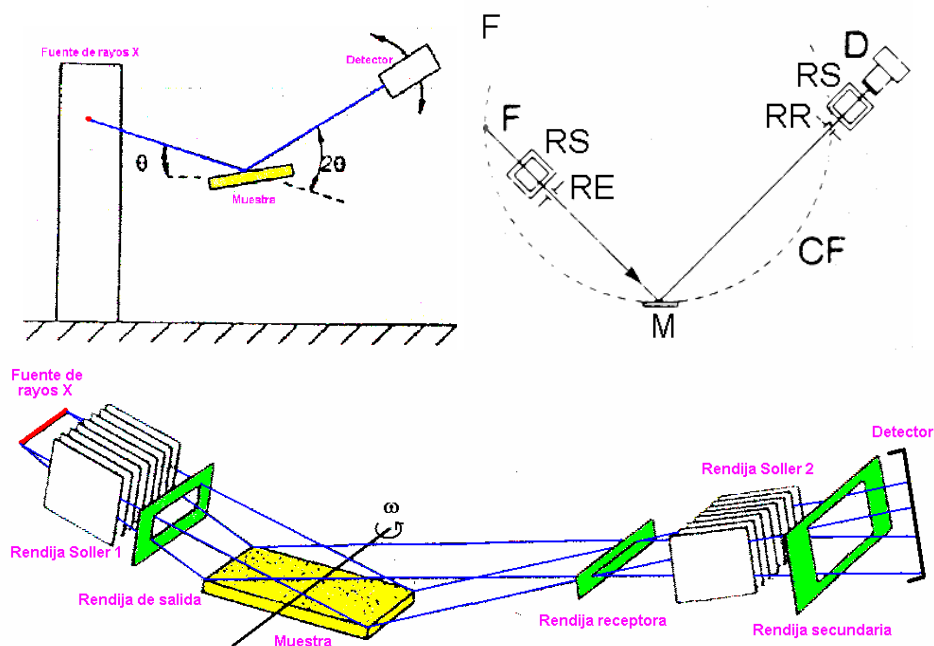


Figura 2.16: a.- Esquemas de difractómetro con geometría Bragg-Brentano y radiación de tubo sellado sin monocromador. b.- Relación geométrica entre los elementos del sistema y el círculo de focalización de la muestra (F: Foco, RS: rendijas Soller, RE: rendija de divergencia o de salida, RR: rendija receptora y CF: círculo de focalización de la muestra)\*. c.- Geometría de difracción y sistema de rendijas utilizadas en el difractómetro SEIFERT Scintag PAD II. Se muestra además el eje de giro de la muestra. \* Imagen extraída de referencia [2.26].

mantenerse siempre en relación  $\theta$ - $2\theta$  de forma de que el detector se encuentre en el sitio correcto para detectar la radiación difractada cuando ésta se produzca.

Cuando el sistema se encuentra perfectamente alineado se logra la máxima resolución angular del instrumento. Esta situación se logra cuando los puntos de divergencia y convergencia de los haces de rayos X, junto con el punto de giro de la muestra forman una circunferencia tangente en el centro de la misma (circunferencia focalizante).

La contribución instrumental a la forma y el ancho de los máximos de difracción en este sistema, está determinada principalmente por la distribución espectral de la radiación emitida por el ánodo (incluyendo el sistema de filtrado/monocromatización) y el ancho de la rendija receptora.

La distancia entre el foco y la muestra determina la resolución angular del instrumento, siendo mayor cuanto mayor sea ésta. Sin embargo la selección de grandes distancias foco-muestra traen aparejados algunos problemas. El principal es que para ángulos bajos la proyección de la muestra sobre el haz incidente es más pequeña que éste, mientras que para ángulos mayores es mayor. A causa de esto, a ángulos bajos la cantidad de radiación que recibe la muestra es menor que a ángulos altos, haciendo que algunos máximos de difracción estén fuera de escala con respecto a otros. Debido a la divergencia del haz incidente, la selección de distancias muy grandes foco-muestra agrava esta situación, debiéndose aumentar la superficie de la muestra o realizar una corrección de intensidad en ángulos bajos. Este problema puede paliarse reduciendo el ancho de la rendija de divergencia, sin embargo, esto puede producir una pérdida inaceptable de intensidad de difracción, haciendo que la ganancia a ángulos bajos sea una gran pérdida a ángulos altos, donde la intensidad de difracción es baja y una gran intensidad del haz incidente puede permitir mejorar su visualización. La figura 2.17 muestra este efecto.

Los errores de alineación más comunes en este tipo de instrumentos son la discordancia entre  $\omega$  y  $2\theta$ , el corrimiento vertical de la muestra respecto al eje de giro del sistema y el corrimiento entre el cero mecánico del instrumento y el cero electrónico del sistema de control del ángulo  $2\theta$ . El primer error produce ensanchamiento y corrimiento de los máximos. El segundo produce un corrimiento sistemático de los máximos hacia ángulos mayores o menores de  $2\theta$  dependiendo de si la muestra está corrida hacia arriba o hacia abajo del punto ideal. Este corrimiento no es constante con

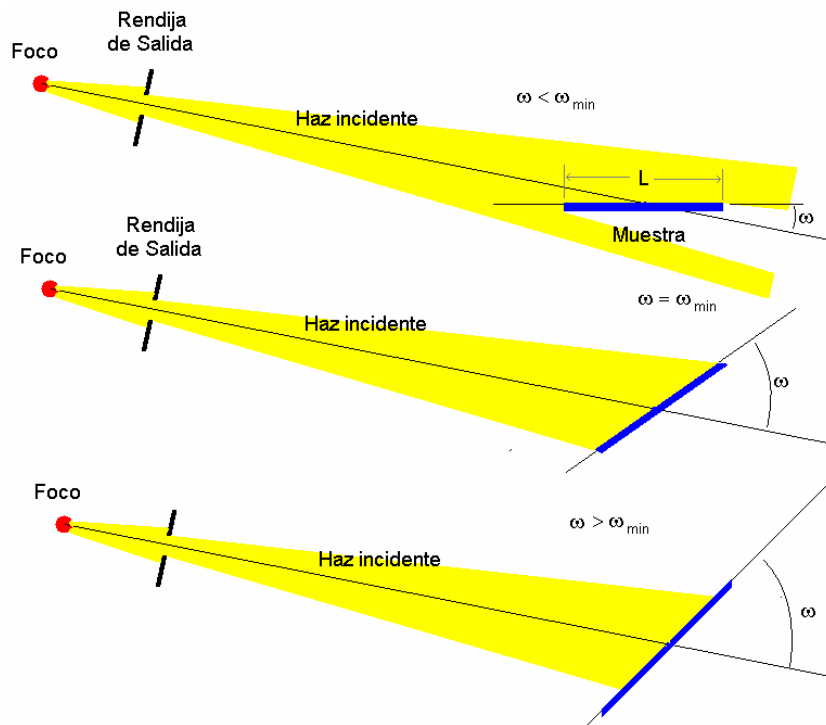


Figura 2.17: Representación del error en la intensidad total de iluminación de la muestra para distintos ángulos. a.- cuando  $\omega < \omega_{\min}$ , la proyección de la muestra sobre el haz es menor que el ancho de éste. b.- cuando se alcanza el ángulo mínimo la muestra es iluminada por todo el haz, c.- La totalidad del haz ilumina a la muestra luego de que  $\omega$  supera  $\omega_{\min}$ . Los ángulos y los tamaños de los elementos han sido exagerados por claridad.

el ángulo y es más evidente para reflexiones de ángulos bajos ya que su dependencia es con el coseno de  $\theta$  y la distancia entre el foco y la muestra ( $R$ ):

$$\Delta 2\theta = \frac{s \cdot \cos(\theta)}{R} \quad (2.38)$$

El tercer error de alineación produce el corrimiento de los máximos de difracción en una cantidad constante  $\Delta 2\theta$  para todo el diagrama.

### 2.6.5.2. Geometría de reflexión con haz paralelo.

Cuando el haz incidente sobre la muestra es paralelo (foco en el infinito) no existe el círculo focalizante de la muestra y la distancia muestra-detector y la altura de la muestra dejan de ser factores de error en los diagramas. Es posible obtener haces paralelos a partir de haces divergentes mediante la utilización de espejos focalizantes de Rhodio u otros metales. Son comunes en las estaciones de laboratorios sincrotrón, aunque se encuentran en el mercado difractómetros convencionales que los utilizan. La eliminación de la divergencia del haz elimina gran parte de los factores de aberración

descritos permitiendo obtener diagramas de mayor calidad, con anchos de pico menores y mayor reproducibilidad de las medidas.

### **2.6.5.3 Geometría de transmisión con haz incidente paralelo:**

En los experimentos de difracción de neutrones térmicos se utiliza un haz paralelo de neutrones monocromáticos (se monocromatiza la radiación mediante difracción en un monocristal adecuado). El haz tiene dimensiones que varían entre 0.5 y 3 cm de ancho y un alto de entre 6 y 9 cm, permitiendo irradiar un gran volumen de muestra.

La inexistencia de una superficie de reflexión hace que todas las direcciones son útiles para coleccionar los neutrones difractados por lo que se suelen utilizar arreglos de múltiples detectores, para realizar la colección de datos en forma simultánea a distintos valores de  $2\theta$ . De esta manera se reduce el tiempo total de colección.

La principal fuente de error en estos sistemas, es la posición de la muestra, sin embargo la dispersión incoherente y la absorción son los fenómenos físicos intrínsecos de la muestra que no pueden ser evitados y que más afectan a los datos de difracción. Existen fórmulas para la corrección del error en la posición y la absorción cuando es pequeña, pero es imposible corregir por dispersión incoherente lo que limita el tipo de átomos que pueden ser incluidos en las muestras estudiadas por difracción de neutrones (Tabla 2.5).

Las dimensiones de estos instrumentos son formidables frente a los instrumentos de difracción de rayos X.

### **2.6.6 Estrategias de colección de datos:**

El diseño del experimento de difracción debe incluir la estrategia a utilizar para obtener los datos de difracción. El uso que se va a dar a los datos es el principal elemento a tener en cuenta al diseñar esta estrategia. El diagrama de difracción típico donde se representa intensidad colectada en función del ángulo del detector ( $I$  vs.  $2\theta$ ) puede ser construido mediante la medida de  $I$  para algunos puntos de valor  $2\theta$  conocido o mediante el registro continuo de  $I$  al variar  $2\theta$ . En cada caso existen ventajas y desventajas, algunas de las cuales son discutidas en esta sección. La selección del tiempo de conteo en cada punto en caso de utilizar colección paso a paso también debe

ser considerada, ya que frecuentemente deben realizarse correcciones a los datos medidos para obtener los datos finales.

Con el objetivo de acotar la discusión solo se describirán estrategias de colección de datos para sistemas que utilizan radiación de longitud de onda monocromática constante. No describiremos estrategias de colección de intensidad vs. energía de la radiación incidente (energy dispersive X rays diffraction) o intensidad vs. tiempo de vuelo (TOF: *time of flight*) de neutrones ya que ninguna de estas técnicas fue aplicada durante el trabajo de tesis.

#### **2.6.6.1 Métodos de colección continua:**

El antiguo método de determinación de patrones de difracción de polvo en película fotográfica (utilizando la cámara de Debye-Scherrer [2.12]) es el mejor ejemplo de construcción continua del diagrama de difracción. Existe una resolución angular mínima finita en este sistema de registro, dada por la granularidad de las partículas fotosensibles en la película. El tamaño de estos granos en la película, es varios órdenes de magnitud inferior a la resolución angular necesaria para representar adecuadamente la intensidad difractada, por lo tanto, se considera al método fotográfico como un continuo.

Actualmente, en los equipos que utilizan un detector de radiación, para cualquiera de las geometrías descritas, es posible realizar un registro continuo de la intensidad de difracción en función del ángulo. Esto se logra moviendo el detector a velocidad angular constante (y la muestra si corresponde manteniendo la relación necesaria, por ejemplo  $\theta$ - $2\theta$  para Bragg-Brentano) desde el ángulo inicia hasta el final manteniendo encendido el detector que registra instantáneamente la intensidad. La información es volcada a un gráfico analógico (directamente a una registradora en papel) o digital (archivo de imagen) de resolución adecuada para el registro del diagrama de difracción. La velocidad de respuesta del detector, medida como el tiempo que tarda éste en detectar un cambio de la intensidad, hace que los datos sean determinados en pasos finitos. Sin embargo el tiempo de respuesta de los detectores convencionales es muy pequeño por lo que los pasos se pueden considerar infinitesimales y a este método también como de registro continuo.

Las técnicas más modernas y refinadas utilizan detectores de área (*image plates*) y detectores sensibles a la posición (PSD: *position sensitive detector*) para obtener registros continuos de intensidad difractada. Un arreglo extendido de fotodiodos

independientes o detectores equivalentes, colocados alrededor de la muestra en la geometría adecuada, registra la intensidad difractada que se vuelca en forma digital en una imagen bidimensional. Este método de detección es análogo al de registro con película fotográfica. La resolución angular del detector está dada por el tamaño de los fotodiodos individuales y la distancia del detector a la muestra, siendo en la mayoría de los casos muy inferior a la resolución angular necesaria para la observación de los detalles más finos del diagrama de difracción.

La implementación del último método ha demostrado por el momento ser rentable únicamente en equipos donde la resolución angular, la precisión del sistema de colección de datos y la exigencia de reducción del tiempo de colección son extremas. Los instrumentos que lo utilizan están localizados únicamente en algunos laboratorios donde se utiliza radiación sincrotrón a lo largo del mundo.

En aquellos sistemas donde se obtiene todo el diagrama en forma simultánea (película o detector de área) la fuente de radiación puede presentar intensidad variable con el tiempo. La determinación continua del diagrama utilizando un detector que se desplaza a velocidad constante requiere una fuente de intensidad constante para operar efectivamente, por esta razón es utilizado casi únicamente en laboratorios con fuentes convencionales de radiación. La implementación de correcciones por variación de intensidad incidente en esos sistemas los vuelve poco precisos frente a métodos de colección paso a paso.

En ningún caso durante el desarrollo de este trabajo de tesis se colectaron datos utilizando estos métodos por lo tanto no se abundará sobre sus ventajas o desventajas [2.21, 2.26].

#### **2.6.6.2 Métodos de colección paso a paso:**

El método de colección paso a paso, se basa en la medida de la intensidad integrada durante un intervalo de tiempo determinado para posiciones de  $2\theta$  fijas en función de cierto criterio de colección de datos.

El método más frecuente de colección de datos paso a paso es la medida de la intensidad de difracción durante cierto tiempo fijo en puntos separados una distancia constante  $\Delta 2\theta$  entre un ángulo inicial y otro final. El detector se coloca en un punto  $2\theta$  inicial y se determina la intensidad que llega al detector durante el tiempo de conteo, registrándose posición del detector e intensidad en un archivo o gráfico. Luego se

desplaza el detector una cantidad  $\Delta 2\theta$  y se vuelve a contar repitiendo el proceso hasta alcanzar el ángulo final. De esta manera se obtiene un listado  $2\theta$ -I que permite reconstruir el diagrama de difracción.

El largo de paso ( $\Delta 2\theta$ ) puede ser variable a lo largo del diagrama según algún criterio que se considere ventajoso a la hora de realizar la colección de datos. Una opción alternativa al uso de pasos constantes en  $2\theta$  es el uso de paso constante en otras unidades, por ejemplo  $d$  o  $Q$  (ver ecuaciones 2.18 y 2.24).

Los diagramas donde se utilizan pasos  $\Delta d$  constantes son los que se obtienen utilizando radiación de energía variable de rayos X o de TOF de neutrones por lo que no serán discutidos aquí.

La selección de paso constante en unidades de transferencia de momento ( $[Q]=\text{\AA}^{-1}$ ) es un método de colección de intensidades físicamente más significativo que la colección en pasos constantes de  $2\theta$  y que permite reducir el tiempo total de colección sin reducir la calidad de los datos obtenidos. El paso  $\Delta Q$  fijo representa un paso  $\Delta 2\theta$  que aumenta al crecer  $2\theta$  o  $Q$ .

Otro método es seleccionar, en forma arbitraria, un tamaño de paso para ciertas regiones y otro distinto para otras. Así sería posible coleccionar intensidades utilizando pasos cortos en las regiones donde existen máximos de difracción y pasos largos en las zonas donde solo se observa background. Este tipo de colecciones de datos, requiere un conocimiento muy preciso de la muestra en estudio y un diseño muy cuidadoso por lo que es muy excepcionalmente utilizado.

La mayor parte de los programas utilizados para análisis estructural por el método de Rietveld, especialmente los que están basados en el algoritmo original creado por Hugo Rietveld [2.27] solo leen archivos con datos de difracción representados con paso constante de colección en  $2\theta$ . Debido a que la mayor parte de los datos extraídos de estaciones experimentales como el LNLS o el NCNR son analizados por este método (aunque existe otros programas con mayor flexibilidad en el ingreso de los datos) es frecuente que los programas de control de los instrumentos produzcan por defecto diagramas con paso constante en  $2\theta$  o en su defecto en unidades de TOF. Este es, por lo tanto, el formato más utilizado.

La selección del largo de paso fijo, ya sea en  $2\theta$ ,  $Q$  o TOF, debe realizarse teniendo en cuenta principalmente el ancho de los máximos de difracción del diagrama. La determinación de la forma de pico en base a un número insuficiente de puntos en el



pico es generalmente ambigua y dificulta el ajuste posterior de los datos. La utilización de pasos muy pequeños, que producen decenas de puntos en cada pico resultan en datos redundantes que no aportan significativamente a la calidad del diagrama. Adicionalmente, un número muy grande de puntos debe colectarse en un tiempo muy grande, lo que generalmente no es posible. La relación de compromiso debe producir máximos de difracción correctamente descritos por un número de puntos mínimo posible para reducir el tiempo de colección sin perder calidad. La relación aceptada como más adecuada para la colección de datos con paso constante, es que haya 5 puntos medidos en la mitad superior del pico (siempre que este tenga una forma típica como las descritas en la sección 2.6.4 [2.28]. Esta condición, llevada a ecuaciones implica:

$$\Delta 2\theta / \Delta Q / \Delta d \leq H_{\min} / 5 \quad (2.39)$$

donde  $H_{\min}$  es el ancho a mitad de altura del pico más angosto del diagrama medido en las unidades adecuadas ( $^{\circ}/\text{\AA}^{-1}/\text{\AA}$  respectivamente). Para las muestras donde  $H$  es isotrópico es suficiente analizar los primeros máximos del diagrama para determinar  $H_{\min}$  y proceder a la elección del paso que satisfaga la relación 2.39. Para muestras que presentan ensanchamiento anisotrópico de los máximos de difracción debe observarse con cuidado que familia presenta los anchos mínimos y seleccionar el paso en función de ellos.

Es necesario hacer notar además, que el ancho de los máximos de difracción medidos en grados es directamente proporcional a la longitud de onda de la radiación incidente. Por lo tanto dos diagramas obtenidos con longitudes de onda diferentes deberían ser colectados con pasos constantes en  $2\theta$  diferentes si se desea mantener el número de puntos por pico.

Es en base al ensanchamiento de los máximos de difracción con  $2\theta$  y a la dependencia de  $H$ , medido en unidades de ángulo, con  $\lambda$  que se vuelve útil la colección de datos utilizando unidades de  $Q$ . Observando la ecuación 2.8 es posible ver que los valores de  $Q$  para los máximos de difracción son constantes e independientes de  $\lambda$ . Luego, el ancho de los picos es también constante en unidades de  $Q$  ya que no hay expansiones o contracciones del diagrama por cambios en la longitud de onda. Esto hace que el valor de  $\Delta Q$  adecuado según la ecuación 2.39 puede ser utilizado para colectar datos utilizando cualquier  $\lambda$ .

Existe una ventaja adicional a la utilización de pasos constantes en  $Q$  respecto a pasos constantes en  $2\theta$  y está referida al ensanchamiento natural de los máximos de difracción al aumentar el ángulo de Bragg. Se ha observado experimentalmente que para picos de forma lorentziana  $H$  aumenta en proporción directa con  $\text{tg}(\theta)$  mientras que para picos de forma gaussiana lo hace con  $\text{tg}^2(\theta)$  [2.22]. A su vez un paso  $\Delta Q$  fijo aumenta su valor en proporción directa a  $\text{sen}(\theta)$  cuando se transforma en  $\Delta 2\theta$ . Por lo tanto el ensanchamiento natural de los máximos de difracción con el ángulo de Bragg es acompañado naturalmente por el crecimiento de paso  $\Delta Q$  medido en  $2\theta$ . De esta manera, los máximos de ángulos altos son determinados con un número de puntos análogo a los de ángulos bajos. Si se tiene en cuenta que la mayor información estructural de un diagrama de difracción de rayos X, se obtiene de los máximos de ángulos bajos (debido al poder de dispersión decreciente de los átomos) se concluye que con paso constante en  $2\theta$  se sobre-determinan los máximos de difracción que menos información aportan a la hora del análisis estructural.

Estando en condiciones, entonces, de realizar medidas utilizando paso constante en  $2\theta$  o paso constante en  $Q$  resulta claro que las medidas en el segundo caso presentan un valor mayor de calidad contra tiempo invertido. La principal desventaja de la colección de datos en pasos constantes de  $Q$  es que la posición de los motores del instrumento a utilizar se miden en unidades angulares (grados o radianes) y no en  $\text{\AA}^{-1}$ , por lo tanto, el instrumento debe determinar cual es el valor de  $2\theta$  que corresponde al valor de  $Q$  donde se desea posicionar el detector. Solo un motor con alta sensibilidad (frecuentemente se requiere una resolución angular de  $0.0005^\circ$  o menor en  $2\theta$ ) es capaz de posicionarse con exactitud en los valores de  $2\theta$  calculados sin introducir un error sistemático en la posición. Adicionalmente, la única forma en que el instrumento que colecta los datos puede determinar los valores de  $2\theta$  correspondientes al  $Q$  deseado es conociendo  $\lambda$ . En los laboratorios sincrotrón, la determinación exacta de  $\lambda$  experimental no es siempre previa a la colección de datos, frecuentemente se realiza un experimento de difracción sobre una muestra patrón que luego de un refinamiento de Rietveld permite determinar  $\lambda$  con precisión. Esto obliga a realizar la colección de datos con un valor de  $Q$  estimado. El valor de  $Q$  absoluto puede ser determinado luego de conocida la longitud de onda real del experimento mediante una simple regla de tres:

$$Q_{real} = \frac{\lambda_{real} Q_{estimada}}{\lambda_{estimada}} \quad (2.40)$$

### 2.6.6.3 Selección del tiempo de conteo en estrategias de colección paso a paso:

La selección de una estrategia adecuada de tiempo de conteo, en cada paso de  $2\theta$  o  $Q$  utilizado para obtener un diagrama de difracción puede, en muchos casos, simplificar el procesamiento de los datos y evitar errores sistemáticos en los mismos.

Cuando la fuente de rayos X utilizada emite radiación de intensidad constante, no existe ninguna duda sobre la conveniencia de utilizar un tiempo de conteo fijo en cada paso de la medida. Este es el caso de las fuentes convencionales de rayos X y muy frecuentemente de los reactores nucleares que proveen neutrones para difracción, por lo tanto se suele coleccionar radiación durante un tiempo fijo en cada paso.

Las fuentes de radiación sincrotrón y las de dispersión de neutrones, presentan un decaimiento exponencial de intensidad de la radiación emitida que está directamente ligada al proceso de pérdida de coherencia de los paquetes de electrones que se desplazan dentro del anillo generador de radiación sincrotrón. Si la radiación que incide sobre la muestra cambia su intensidad con el tiempo, el factor de escala aplicable a cada punto del diagrama también cambia con  $2\theta$ . La condición fundamental que debe cumplir un diagrama de difracción para representar el poder de dispersión de la muestra con el ángulo de Bragg es justamente que los máximos se presenten todos en la misma escala. Debe, por lo tanto, en estos casos, aplicarse una corrección por intensidad del haz incidente a las cuentas coleccionadas o seleccionarse tiempo de colección de datos variables que contrarresten este fenómeno.

En caso de utilizarse tiempos de conteo constantes durante la colección de datos, es necesario registrar la intensidad del haz incidente que llega a la muestra. Esto se logra colocando una cámara de ionización en el camino óptico del haz incidente. La cámara de ionización funciona como monitor de radiación, registrando la intensidad del haz incidente en función del tiempo. De esta manera, los datos crudos luego de la corrección deben incluir además de la posición y la intensidad difractada, la intensidad incidente. Es posible obtener un conjunto de datos normalizados, dividiendo la intensidad difractada entre la intensidad incidente:

$$I_{normalizada}(2\theta) = \frac{I_{medida}(2\theta)}{f \cdot I_{monitor}(2\theta)} \quad (2.41)$$

La inclusión de un factor  $f$  permite obtener valores de  $I_{normalizada}$  con cierto significado físico ya que la intensidad del haz incidente es siempre mayor que la del haz difractado, lo que produciría valores de  $I_{normalizada}$  menores que 1.

La desviación estándar de la intensidad medida se calcula como la raíz cuadrada del número de cuentas colectadas:

$$\sigma_I(2\theta) = [I_{medida}(2\theta)]^{1/2} \quad (2.42)$$

por lo tanto la desviación estándar de la intensidad normalizada debe calcularse según:

$$\sigma_{I_{normalizada}}(2\theta) = \frac{\sigma_I(2\theta)}{f \cdot I_{monitor}(2\theta)} \quad (2.43)$$

luego, la utilización de los datos obtenidos para un análisis cristalográfico por el método de Rietveld requerirá incluir además de las intensidades de difracción, las desviaciones estándar de las mismas en forma explícita, en el archivo de ingreso al programa que se vaya a utilizar.

Esto resulta imposible en algunos programas que asumen que  $\sigma_I$  se puede determinar a partir de la intensidad ingresada según la ecuación 2.42 (ver sección 2.7.3 para una discusión fundamentada de este asunto).

Una forma de reducir este inconveniente es seleccionar  $f$  de la ecuación 2.41 para que las intensidades normalizadas se aproximen a las medidas. Esto puede ser muy poco efectivo si la intensidad del haz incidente varía en gran proporción durante el tiempo de colección (es frecuente que un diagrama comience a realizarse con cierta intensidad y finalice con la mitad o menos). De esta manera se suele seleccionar  $f$  para que  $\text{máx.}[I_{normalizada}(2\theta)] = \text{máx.}[I_{medida}(2\theta)]$ , es decir  $f = \{\text{máx.}[I_{medida}(2\theta)]\}^{-1}$  y no corregir las desviaciones estándar.

La estrategia alternativa es coleccionar los datos de difracción utilizando tiempo variable en cada paso. Para determinar el tiempo en cada paso se debe medir un número constante de cuentas en el monitor del haz de entrada (CMC, constant monitor counts) Cuando se alcanza el número de cuentas fijado el difractor recibe la orden de pasar al paso siguiente, en el que permanece hasta que el monitor vuelva a registrar el número de cuentas necesario. De esta forma, la cantidad de radiación total que alcanza a la muestra en cada paso es una constante por lo que la radiación total difractada en cada paso está referida a la misma cantidad de radiación incidente.

Esta estrategia requiere de un sistema de control muy rápido ya que frecuentemente los tiempos de colección son inferiores a 1 s.

La principal ventaja de este método es, que las intensidades difractadas son colectadas como si el haz incidente fuera constante en intensidad, por lo tanto no deben

ser corregidas a posteriori y las desviaciones estándar de la intensidad son efectivamente como las salidas de la ecuación 2.42.

En los sistemas de colección basados en radiación sincrotrón la estabilidad y correcta calibración de la cámara de ionización que funciona como monitor de radiación son fundamentales a la hora de coleccionar la intensidad difractada, sin embargo esto es aún más crítico en el procedimiento de colección basado en cuentas de monitor constante [2.21].

## **2.7 Análisis estructural a partir de datos de difracción de polvo – El método de Rietveld:**

### 2.7.1 Historia y estado actual:

La difracción de polvo se utiliza como técnica analítica desde el descubrimiento de la difracción de rayos X. Sin embargo, no fue hasta 1969, luego del artículo publicado por Hugo Rietveld en *Journal of Applied Crystallography* [2.27], que se comenzó a considerar a la difracción de polvo como potencialmente tan útil como la difracción de monocristal.

El estudio estructural a partir de técnicas de monocristal se realiza mediante la obtención de datos de intensidad integrada en función de los índices de Miller ( $hkl$ ). Los datos se utilizan en forma de lista  $I$  vs. ( $hkl$ ) donde  $I$  representa la intensidad integrada para el punto del retículo recíproco cuyos índices representan a  $\vec{s}$  [2.1]. El trabajo con datos de difracción de polvo hasta 1969 se realizaba de manera idéntica. Sin embargo las características de los diagramas de polvo, donde la superposición de máximos con espaciados interplanares similares es inevitable, impedía la correcta determinación de  $I$  para un número suficiente de valores de ( $hkl$ ). El conjunto de datos, incompleto y con intensidades determinadas con muy baja precisión hacía que los datos obtenidos a través del método de polvo fuera inútiles para resolver o refinar una estructura.

Además de las características de los diagramas de difracción de polvo, las características de las muestras causaban frecuentemente dificultades insalvables a la hora de intentar determinar las intensidades de difracción integradas. La presencia de formas de pico variables (dependientes de múltiples factores tal como se describió en la

sección 2.6.4) y de fenómenos de orientación preferencial, entre otros, volvía en muchos casos inútiles los esfuerzos de los cristalógrafos.

Hasta ese momento, por lo tanto, el método de polvo era considerado un excelente método de análisis cualitativo y semi-cuantitativo y en caso favorables un buen método cuantitativo, dependiendo esto de factores tales como la superposición de máximos de difracción de los componentes, etc.

Rietveld introdujo una nueva forma de trabajo a partir de los datos de difracción de polvo. Su propuesta fue utilizar todo el diagrama de difracción como insumo de trabajo, considerando que la información estructural no está solamente contenida en los máximos de difracción integrados, sino también en los puntos de background, donde la ausencia de máximos implica la limitación a las posibles estructuras correspondientes. De esta manera, utilizando difracción de neutrones de polvo de mediana resolución, logró ajustar las intensidades observadas a un modelo, que incluía los parámetros estructurales necesarios para describir al compuesto en estudio y parámetros que describían la forma del background, la forma de los máximos, y algunas funciones de aberración instrumental (como error de punto cero, etc.).

La precisión de los resultados obtenidos, y el perfecto ajuste que logró entre los datos experimentales y el modelo, mostraron a la comunidad de cristalógrafos la fuerza de los argumentos teóricos utilizados para justificar el método y la potencialidad del mismo, al ser aplicable a muestras que anteriormente era imposible caracterizar con precisión. El sistema que Rietveld estudió presentaba una simplicidad que favoreció su trabajo ya que los datos de difracción de neutrones de longitud de onda constante que utilizó presentaban formas de pico gaussianas características (como se describió en 2.6.4 y 2.6.5).

Los 35 años que han transcurrido desde la propuesta de Hugo Rietveld han permitido desarrollar la base teórica y los procedimientos experimentales para permitir, en la actualidad, aplicar el método de Rietveld a un conjunto de datos de difracción obtenidos con cualquier instrumento, incluso los disponibles en laboratorios convencionales como el CSSC-Lab. (siempre que se tomen las previsiones necesarias para que la calidad de los datos sea adecuada) [2.21, 2.28].

El acelerado aumento de la capacidad de cálculo de las computadoras en la última década, sumado al desarrollo de métodos de resolución de estructuras y de modelado molecular, junto con la disponibilidad de fuentes de radiación de alta

intensidad y resolución, han puesto al método de polvo un escalón abajo del método de monocristal como técnica de resolución estructural.

Si bien el método de Rietveld no es un método de resolución de estructuras sino de refinamiento (es necesario contar con un modelo estructural aproximadamente correcto para poder comenzar el ajuste y completar la estructura) ha sido gracias a él que se ha potenciado la investigación en desarrollar técnicas de resolución a partir de datos de polvo.

Inspirados en el método de Rietveld, se han desarrollado algoritmos de ajuste de diagramas de difracción sin utilizar información estructural [2.29] (WPPF: *whole powder pattern fitting*, o método de Le Bail). Seleccionando formas de pico adecuadas a las características micro-estructurales de la muestra y al instrumento y conociendo la celda unidad del compuesto, es posible realizar un ajuste que proporciona una lista fiable I vs. (*hkl*), útil para realizar la resolución estructural en forma análoga a la realizada a partir de datos de monocristal.

El desarrollo de técnicas automáticas de resolución de estructuras a partir de datos de difracción de polvo, combinadas con el método de Rietveld para el refinamiento de las mismas, es actualmente, uno de los temas más candentes en la comunidad internacional de cristalógrafos [2.30].

Publicaciones recientes muestran que, el método de polvo apoyado en el método de Rietveld ha permitido incluso la resolución y refinamiento de estructuras de macromoléculas biológicas [2.31], lo que era impensable de realizar incluso a principios de los 90'.

En lo que refiere al desarrollo de programas en los que está implementado el método de Rietveld, existe al menos una decena de ellos de circulación libre (bajo la forma de licencias de tipo GNU – General Public License) y algunos cuyo uso requiere licencia, funcionando bajo la mayoría de los sistemas operativos (Windows, Linux, Unix, Mac, Alpha, VMS, etc). La mayor parte de los programas son actualizados frecuentemente por sus autores o sucesores y cubren el 100 % de los avances en el área de difracción de polvo. La mayoría de los sistemas de control de instrumentos cuentan actualmente con opciones de escritura de archivos de datos adaptados a muchos de estos programas de uso extendido en la comunidad científica internacional.

Los más utilizados de acceso libre son: GSAS (Larson & Von Dreele) [2.32] con su interfase gráfica EXPGUI (Toby) [2.33], FULLPROF (Rodríguez-Carvajal) [2.34] con sus interfases gráficas WinPLOTR (Roisnel & Rodríguez-Carvajal) [2.35] y

EDPCR (González-Platas & Rodríguez-Carvajal) [2.36], RIETAN (Izumi) [2.37] y RIETICA (Hunter) [2.38]. La mayor parte de ellos pueden ser obtenidos a través del sitio web del Proyecto CCP14 (Collaborative Computational Project Number 14, Single Crystal and Powder Diffraction) [2.39].

La inclusión, en los últimos años, de los efectos de la micro-estructura del polvo policristalino en los algoritmos del modelo de Rietveld hacen de este método una herramienta poderosa de análisis estructural a escala atómica y también de propiedades mecánicas a escala macroscópica, quedando en segundo plano el objetivo de determinación de estructura atómica del método. Es decir, encontrar los parámetros físicos que explican los diagramas de difracción y no solamente los modelos empíricos. Métodos como el WPPM (whole powder pattern modelling) de Scardi et al.[2.36-2.37] permitirán en un futuro cercano modelar, aún, los más complicados efectos de micro-estructura en paralelo con la estructura cristalográfica media del compuesto, llevando nuestra comprensión de la estructura atómica y sus consecuencias a escalas macroscópicas a límites aún no sospechados.

Por todo lo dicho se considera al método de Rietveld como uno de los métodos modernos fundamentales de análisis estructural.

### 2.7.2 El modelo:

El método de Rietveld propone representar las intensidades observadas de difracción en un diagrama, mediante un modelo teórico que pretende incluir todos los efectos que influyen en la obtención del diagrama de difracción. En particular, el modelo físico pretende incluir los efectos que determinan la posición, intensidad y forma de los máximos de difracción del diagrama, dejando el modelado del ruido de fondo a una función de ajuste empírico (o directamente realizando la substracción del background).

La posición e intensidad de los máximos está determinada por la estructura cristalina del compuesto (salvo en presencia de orientación preferencial del polvo, donde las intensidades no se pueden representar solo con la estructura) y la forma de los picos por factores instrumentales e intrínsecos de la muestra (ver sección 2.6.4) que deberán incluirse en el modelo de forma de poder representar a las intensidades observadas.



Considerando que se tiene un conjunto de datos  $(2\theta_i, y_i)$  donde  $2\theta_i$  representa la posición en unidades de  $2\theta$ ,  $Q$ ,  $d$ , etc. el modelo matemático se implementa para determinar la intensidad calculada ( $y_{ci}$ ) en los mismos puntos  $2\theta_i$  ingresados [2.21] según:

$$y_{ci} = S \sum_s L_s |F_s|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_s) P_s A + y_{bi} \quad (2.44)$$

$s$  – representa a los índices de Miller hkl correspondientes al vector de dispersión  $\vec{s}$ .

$y_{bi}$  – intensidad del background en el punto  $2\theta_i$ .

$S$  – factor de escala.

$L_s$  – contiene los factores de Lorentz, Polarización y Multiplicidad.

$\phi(2\theta_i - 2\theta_s)$  – función que representa la forma del pico.

$P_s$  – función de orientación preferencial de la muestra.

$A$  – factor de absorción y fenómenos asociados.

$F_s$  – factor de estructura correspondiente al pico con vector de dispersión  $\vec{s}$  ( $F_{hkl}$ ).

La sumatoria se realiza sobre todos los picos de distintos  $s$  que aportan intensidad de difracción en el punto  $2\theta_i$ .

Cada uno de los términos de la ecuación 2.44 podrá contener dentro de sí uno o más parámetros ajustables  $x_j$  ( $j = 1, \dots, m$ ) como ser las posiciones atómicas  $\vec{r}_j$  en  $F_s$  o los anchos de pico  $H_s$  en  $\phi(2\theta_i - 2\theta_s)$ .

Nos encontramos entonces con el problema de encontrar el conjunto de  $m$  parámetros  $(x_1, \dots, x_m)$  que permitan ajustar los  $y_{ci}$  a los  $y_i$  para todo  $i$ .

Este problema carece en general de una solución exacta, debido a que los valores experimentales  $y_i$  están afectados de errores aleatorios (la presencia de errores sistemáticos no corregidos o modelados invalida el análisis). Uno de los métodos más utilizados para resolver este problema es el de Mínimos Cuadrados Lineal [2.1].

Empleando este método se minimiza la función:

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (2.45)$$

donde  $w_i$  representa un factor de peso que vale:

$$w_i = \frac{1}{\sigma_i^2} \quad (2.46)$$

Procediendo según el método sugiere se llega a que la solución del problema requiere de la inversión de una matriz de  $m \times m$  elementos, llamada matriz normal que tiene la forma:

$$M_{jk} = -\sum_i 2w_i \left[ (y_i - y_{ci}) \frac{\partial^2 y_{ci}}{\partial x_j \cdot \partial x_k} - \left( \frac{\partial y_{ci}}{\partial x_j} \right) \left( \frac{\partial y_{ci}}{\partial x_k} \right) \right] \quad (2.47)$$

La complejidad de la matriz normal, es pues, mayor a medida que el modelo incluye un número mayor de variables, ya sean del mismo (más parámetros atómicos) o de distinto tipo (funciones de pico más complejas con más parámetros ajustables).

Para simplificar en algo el cálculo de la matriz normal (y hacer posible su programación), se asume que el primer término dentro del paréntesis recto es nulo. Este término solo se anula si la relación  $y_{ci}$  y cada uno de los  $x_j$  es lineal. Esto no sucede ni siquiera en los modelos estructurales más sencillos ya que la relación entre  $F_s$  y  $\bar{r}_j$  (ecuación 2.28) que está inevitablemente presente en la parte estructural del modelo, es de tipo exponencial. Esta simplificación permite realizar el cálculo y el proceso de inversión de la matriz normal pero vuelve lineal a un sistema que no lo es.

Al linearizar el sistema, el cálculo de los mejores valores de  $x_j$  no puede realizarse directamente a partir de los valores observados, debiendo recurrirse a un proceso de iteración donde es necesario incluir valores de  $x_j$  de partida para todo  $j$ . Invertiendo la matriz normal es posible determinar los cambios en  $x_j$  según:

$$\Delta x_j = \sum_k M_{jk}^{-1} \frac{\partial S_y}{\partial x_k} \quad (2.48)$$

repetiéndose el proceso de cálculo de  $M_{jk}$  con los nuevos valores  $x_j = x_{j0} + \Delta x_j$ , la inversión de  $\mathbf{M}$  y el cálculo de  $\Delta x_j$  hasta alcanzar un conjunto de valores  $x_j$  que no cambien de un ciclo al siguiente, es decir representen un mínimo de la función  $S_y$ . (Nótese que  $M_{jk}^{-1}$  no es el inverso de  $M_{jk}$  sino el elemento  $jk$  de la matriz inversa de  $\mathbf{M}$ .)

Desafortunadamente, una condición inherente al método de Mínimos Cuadrados Lineal es que si los valores de partida  $(x_1, \dots, x_m)_0$  no son próximos a los valores finales, el proceso de refinamiento puede converger hacia un mínimo relativo, o directamente no converger en absoluto. Esta condición impide la resolución de estructuras por este mecanismo, ya que la necesidad de partir de un conjunto de parámetros estructurales  $\bar{r}_j$  cercanos a los finales es introducir un modelo estructural adecuado en el modelo, y por lo tanto, requiere haber resuelto al menos parcialmente la estructura.

Generalmente, el procedimiento práctico utilizado para ajustar el modelo a los datos y evitar falsos mínimos exige trabajar con modelos parciales cada vez más complejos donde una serie de valores razonables  $(x_1, \dots, x_{m-n})_0$  de los parámetros iniciales se dejan fijos, permitiendo al sub-conjunto  $(x_{m-n+1}, \dots, x_m)$  variar hasta alcanzar el mínimo. El modelo se va ampliando a medida que el ajuste va mejorando y la función de minimización se va acercando al mínimo absoluto hasta lograr, en forma razonable, que todos los parámetros del modelo puedan ser libres de variar simultáneamente de forma estable.

El uso de condiciones y restricciones (constraints/restraints o soft constraints) entre los valores de  $(x_1, \dots, x_m)$  es también una forma de guiar al proceso de minimización hacia un mínimo absoluto y estable. Las condiciones son ecuaciones que se incluyen en el modelo que deben ser estrictamente cumplidas, impidiendo a ciertos parámetros variar en forma independiente, las restricciones son condiciones impuestas a ciertos parámetros que son libres de variar dentro de cierta desviación estándar arbitraria. Estas restricciones y condiciones son a veces necesarias para guiar un refinamiento donde el modelo estructural es complejo, hasta un mínimo del ajuste manteniendo un modelo aceptable desde el punto de vista químico. Una amplia discusión sobre este tema se encuentra en el capítulo 10 de “The Rietveld Method” [2.21].

### 2.7.3 Criterios de Ajuste:

Para lograr un ajuste preciso de las intensidades medidas es necesario que el modelo utilizado tenga en cuenta la totalidad de factores que intervienen en la formación del diagrama de difracción. La utilización de un modelo incompleto llevará inevitablemente a obtener parámetros  $(x_1, \dots, x_m)$  incorrectos, al tomar éstos, valores que intentan compensar los parámetros necesarios para la correcta descripción del diagrama. Sin embargo, aún contando con un modelo adecuado, los errores experimentales en la medida producen desajustes que no pueden ser evitados. Para asesorarse sobre el grado de ajuste del modelo a los datos, es necesario utilizar una serie de números que indican distintas relaciones entre las intensidades observadas ( $y_i$ ) y las calculadas ( $y_{ci}$ ). A continuación se describen las utilizadas por el programa GSAS [2.32] por haber sido utilizado exclusivamente durante este trabajo de tesis:

$$R_p = \frac{\sum_i |y_i - y_{ci}|}{\sum_i y_i} \quad (2.49)$$

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2}{\sum_i w_i y_i^2}} \quad (2.50)$$

$$R_p(BS) = \frac{\sum_i |y_i - y_{ci}| \cdot |y_i - y_{bi}|}{\sum_i |y_i - y_{bi}|} \quad (2.51)$$

$$R_{wp}(BS) = \sqrt{\frac{\sum_i w_i \left( \frac{(y_i - y_{ci}) \cdot (y_i - y_{bi})}{y_i} \right)^2}{\sum_i w_i (y_i - y_{bi})^2}} \quad (2.52)$$

$$R_E = \sqrt{\frac{n - m}{\sum_i w_i y_i^2}} \quad (2.53)$$

$$\chi^2 = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2}{n - m}} \quad (2.54)$$

$R_p$  representa la relación directa entre las intensidades observadas y las experimentales sin ninguna clase de peso entre ellas. Es un parámetro muy fiable de observar durante el proceso de minimización ya que responde a pequeños cambios en el grado de ajuste tanto en el background como en los máximos, sin embargo su valor es siempre bajo ya que al no estar pesado suele representar más al background (la mayor parte de los puntos en un diagrama) que a los máximos de difracción. Es suficiente que un diagrama tenga un background alto y esté bien ajustado para que este parámetro sea muy bajo, ya que la diferencia relativa entre intensidades se vuelve muy baja si  $y_i$  es siempre alto.

$R_{wp}$  es el principal parámetro de ajuste a observar ya que en su numerador se encuentra la función que es minimizada por el método de mínimos cuadrados. A diferencia del  $R_p$  incluye una función de peso sobre las intensidades que da mayor importancia a los desajustes en las intensidades altas (los picos de difracción) que en las bajas (el background). Es el parámetro más significativo que suele informarse al publicar los resultados.

$R_p(BS)$  y  $R_{wp}(BS)$  son análogos a los anteriores pero el cálculo se realiza sobre las intensidades luego de substraerles el background ( $BS = \text{background subtracted}$ ). No existe unanimidad sobre su valor estadístico, pero pretenden ser parámetros más representativos del ajuste en las regiones de los máximos de difracción que  $R_p$  y  $R_{wp}$ . Cuando el ajuste del background es adecuado tienden a tener valores similares a estos.

$R_E$  es el llamado R esperado, es el cociente entre los grados de libertad del sistema y la suma de las desviaciones estándar de las intensidades. Es una cota inferior de  $R_{wp}$  cuando la calidad de los datos de difracción es buena.

$\chi^2$  es el parámetro utilizado para realizar el test de bondad de ajuste (GoF: *godness of fit*). Numéricamente igual a la raíz cuadrada de  $S_y$  dividido entre la diferencia entre el número de observaciones ( $n$ ) y el número de parámetros ajustados ( $m$ ). Su fórmula está relacionada con los parámetro  $R_{wp}$  y  $R_E$  según:

$$\chi^2 = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2}{n - m}} = \frac{R_{wp}}{R_E} \quad (2.55)$$

por lo tanto tiende a 1 cuando el ajuste es perfecto. Cuando toma valores inferiores a 1 se puede concluir que la calidad de los datos (estadística de conteo en cada punto, número de puntos, etc.) es insuficiente para describir el número de parámetros que se está intentando ajustar. Debe optarse por un modelo más sencillo u obtener un conjunto de datos más adecuado al modelo.

La función de peso utilizada en la minimización y en el cálculo de los parámetros de ajuste es el cuadrado del inverso de la desviación estándar de la intensidad. Según la ecuación 2.22  $\sigma_i = [y_i]^{1/2}$  y por lo tanto:

:

$$w_i = \frac{1}{\sigma_i^2} = \frac{1}{y_i} \quad (2.56)$$

El programa GSAS, así como la enorme mayoría de los otros programas, asumen que la intensidad que se ingresa es directamente el número de cuentas medido

en el detector y por lo tanto calculan  $\sigma_i = [y_i]^{1/2}$ . De aquí la importancia de que las intensidades ingresadas en el programa no hayan sido corregidas (re-escaladas, normalizadas o restadas de background) antes de su ingreso al programa. En caso de ser intensidades corregidas debería explícitamente ingresarse al programa el valor de  $\sigma_i$  de manera de dar al parámetro  $R_{wp}$  su justo significado (ver sección 2.6.6) y de no afectar a la función de minimización  $S_y$  que también las usa.

Empíricamente se ha comprobado que el uso de intensidades corregidas o restadas de background no cambia visiblemente la posición del mínimo de la función  $S_y$ , sin embargo, los parámetros que miden el ajuste (factores R) y las desviaciones estándar de los parámetros refinados si pueden ser afectados significativamente. Es necesario por lo tanto prestar atención a estos detalles a la hora de realizar correcciones de intensidad y tratamiento de los datos previo al refinamiento.

Además de los parámetros de ajuste mencionados existen otros, frecuentemente utilizados en difracción de monocristal, como son el  $R(F^2)$  y el  $R(F)$  (o directamente llamado  $R_{convencional}$  o  $R$ ) que se calculan para asesorar al experimentador sobre el ajuste de las intensidades calculadas  $I_c$  (mediante integración de la curva ajustada a los máximos experimentales) a las intensidades observadas  $I_0$  (determinadas mediante la integración numérica de los picos en la región determinada por el modelo).

$$R(F^2) = \sqrt{\frac{\sum |I_0 - I_c|}{\sum I_0}} \quad (2.57)$$

$$R = \frac{\sum |\sqrt{I_0} - \sqrt{I_c}|}{\sum \sqrt{I_0}} = \frac{\sum |F_0 - F_c|}{\sum F_0} \quad (2.58)$$

Estos dos parámetros de ajuste no toman en cuenta la intensidad de las zonas del diagrama donde no hay máximos de difracción, por lo tanto están sesgados a favor de la estructura. Cuando el ajuste de los máximos es malo pero las intensidades medidas y calculadas coinciden estos parámetros son bajos, sin embargo los demás parámetros de ajuste del diagrama son altos.

Por lo tanto estos últimos sólo pueden utilizarse para comparar calidades de ajuste de una estructura a un conjunto de datos si los parámetros de ajuste del perfil completo son comparables.

Aunque se han mencionado 7 parámetros numéricos que asesoran sobre la calidad del ajuste, la mejor indicación de ajuste que puede obtenerse durante el experimento, que permite además analizar detalles del mismo en regiones específicas del diagrama se obtiene de la inspección visual de la curva  $y_i$  vs.  $2\theta$  cuando es representada junto con la curva  $y_{ci}$  vs.  $2\theta$ . Adicionalmente, es muy útil representar además en la misma figura, la curva  $(y_i - y_{ci})$  vs.  $2\theta$ .

En la curva de diferencia de intensidades es muy sencillo detectar errores en el ajuste de la intensidad, la forma de pico, el background, etc. en regiones puntuales del diagrama que poco afectan a los parámetros globales del ajuste. Por lo tanto, todos los programas de refinamiento de Rietveld cuentan con un programa gráficos que actualiza el resultado de cada ciclo de refinamiento en forma automática.

La figura 2.18 muestra un diagrama de difracción de rayos X de la muestra  $Y_2O_3$  patrón de difracción, obtenida en el LNLS (ver sección 3.3.2.2), ajustada por el método de Rietveld implementado en sistema EXPGUI/GSAS.

#### 2.7.4 Parámetros a ajustar:

El modelo teórico que se ajusta al diagrama está compuesto por varias funciones, cada una conteniendo información diferente y que debe ser analizada en forma independiente a la hora de seleccionar los parámetros de ajuste. Pero también debe considerarse el modelo globalmente para analizar las correlaciones entre parámetros. En las siguientes secciones se describen los parámetros de interés agrupados en función de su contribución al diagrama. Se discutirán características generales, pero se hará mención a funciones particulares implementadas en el sistema GSAS.

##### **2.7.4.1 Parámetros globales del diagrama:**

El factor de escala, la longitud de onda y estado de polarización de la radiación incidente (y su distribución espectral en caso de no ser monocromática), el background, el error de punto cero (ZPE: *zero point error*) y la absorción de la muestra (A) son los parámetros globales no estructurales de mayor importancia en un diagrama. El desajuste de alguno de ellos (excepto la absorción) respecto al valor real suele impedir que el refinamiento sea estable, debiendo ser colocados en valores muy cercanos a los correctos.

Y203 patron, LNLS 7.7 Y 9.7keV y SEIFERT, para hallar la Hist 1  
Lambda 1.6113 A, L-S cycle 589 Obsd. and Diff. Profiles

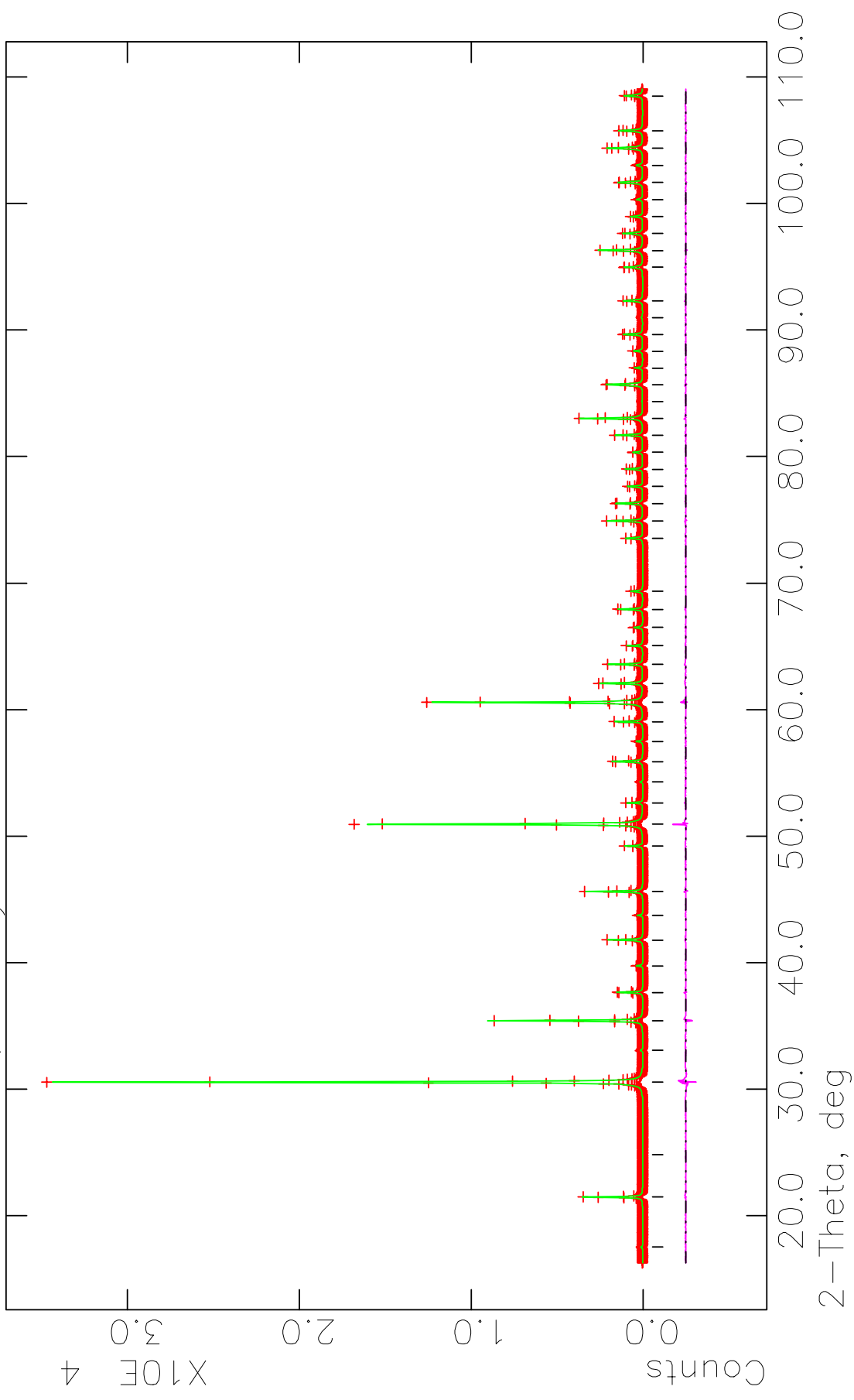




Figura 18: Diagrama de difracción de polvo de  $Y_2O_3$  patrón obtenido en la estación D12A-XRD1 del LNLS utilizando radiación de  $\lambda = 1.61129 \text{ \AA}$  colectado en paso constante en Q con tiempo de conteo CMC, ajustado por el método de Rietveld implementado en el sistema GSAS. Se refinaron 5 parámetros de background, 6 parámetros de pico *TCHZ*, *U*, *V*, *W*, *X*, *Y* y *A<sub>s</sub>* además de factor de escala, ZPE, parámetro de celda *a*, *x* de todos los átomos y *U<sub>iso</sub>* de Y junto con el factor de escala. Total: 20 parámetros,  $\chi^2 = 1.531$ ,  $R_{wp} = 0.0845$ ,  $R_p = 0.0503$ ,  $R_{wp}(BS) = 0.0604$ ,  $R_p(BS) = 0.0412$ ,  $R(F^2) = 0.0188$ ,  $R = 0.0120$ . Nótese que la curva de diferencia es prácticamente nula aún cuando algunos valores de R parecen altos. Los símbolos + representan las intensidades observadas, la línea — representa la intensidad calculada a partir del modelo, la línea — es la diferencia entre la intensidad observada y la calculada y las líneas | representan la posición de los máximos correspondientes a la muestra.

---

El factor de escala se refina para ajustar la intensidad calculada por el modelo a la intensidad observada. No tiene ningún significado físico, salvo en caso de que se estén refinando múltiples fases en un mismo diagrama. En estos casos el factor de escala es un componente fundamental para determinar la proporción de los componentes. Suele ser el primer parámetro que se refina en un diagrama, pero no tiene sentido su refinamiento si los parámetros de celda,  $\lambda$  y ZPE están muy desajustados.

La correlación entre  $\lambda$  el ZPE y los parámetros de celda, por ser los tres parámetros que determinan la posición de los máximos en el diagrama, es muy grande, por lo que el desajuste de uno de ellos implica necesariamente el desajuste de los otros.

La elección y determinación del valor correcto de la longitud de onda suele ser un problema solo en los instrumentos que utilizan radiación sincrotrón. En estos casos, además, es necesario determinar la longitud de onda utilizando un patrón de difracción de constantes de celda conocidos con precisión o realizar combinaciones de diagramas obtenidos con radiación de longitud de onda conocida (como se discutirá más adelante). Es frecuente que un error en el valor nominal de  $\lambda$  no afecte al curso refinamiento, sin embargo, introducirá un error sistemático en las dimensiones de celda, la densidad del compuesto, los factores de temperatura, el factor de escala y otros parámetros correlacionados.

El factor de polarización determina en forma significativa la intensidad de difracción a ángulos cercanos a  $2\theta = 90^\circ$  ya que es en esta dirección que la componente normal a la muestra del campo eléctrico de los rayos incidentes no es difractada

quedando disponible únicamente la componente paralela a la muestra. Los instrumentos convencionales de rayos X que trabajan con radiación filtrada emiten radiación no polarizada por lo que el 50 % de la radiación incidente no está disponible a  $2\theta = 90^\circ$ . Para este caso particular la corrección por polarización adquiere la forma:

$$p = \frac{1 - \cos^2(2\theta)}{2} \quad (2.59)$$

La utilización de monocromadores de haz directo (en rayos X y neutrones) y de haz difractado, afectan a la polarización del haz (principalmente si esta no es lineal y paralela a la muestra), por lo que en esos casos deben incluirse factores de polarización especiales. El estado de polarización de la radiación que se extrae de una fuente sincrotrón puede variar de circular a lineal según sean las condiciones del sistema. En las estaciones de difracción de polvo el montaje del sistema es tal que la polarización es lineal y paralela al plano de la muestra y por lo tanto  $p \approx 1$  para todo ángulo. Sin embargo nunca se obtiene realmente un valor de 1 y es posible refinar el parámetro  $p$  aunque presenta gran correlación con parámetros de forma de perfil y factores de temperatura de los átomos. El factor de polarización aparece explícitamente entre los parámetros refinables pero combinado con el factor de Lorentz [2.1] en el modelo estructural de la ecuación 2.24:

$$L_s = \frac{1}{\sin^2(\theta) \cos(\theta)} \cdot p \quad (2.60)$$

El ZPE corre los máximos calculados una cantidad constante en  $2\theta$  y es frecuentemente muy pequeño. Valores grandes de ZPE pueden tener como consecuencia la deformación de los máximos de difracción y la pérdida de resolución del instrumento. Normalmente es muy importante refinarlo en diagramas con máximos muy estrechos (obtenidos con radiación sincrotrón) aunque en condiciones normales debe tener un valor del mismo orden que el paso utilizado para la colección de datos.

La radiación de fondo alcanza al detector generando un background uniforme en todo el diagrama. Sin embargo frecuentemente la dispersión de rayos X o neutrones por el aire genera un background dependiente de  $2\theta$  que es característico por elevarse para ángulos cercanos a  $0$  y  $180^\circ$ . Cuando la muestra presenta una componente amorfa, se genera una dispersión de radiación por parte de este material que produce una elevación del background de forma característica en ángulos bajos (normalmente menores que  $50^\circ$

en  $2\theta$ ). La representación correcta del background es imprescindible para poder describir correctamente los máximos de difracción más pequeños del diagrama y la forma de pico de los máximos de tipo  $L$  que presentan largas colas alrededor del máximo (ver figura 2.14.a).

Todos los programas presentan la posibilidad de modelar el background mediante una función con parámetros que se refinan, mientras que algunos presentan además la posibilidad de fijar puntos de background e interpolar en forma lineal o polinómica para describir el total del background. Debe prestarse mucha atención a la forma de pico cuando se selecciona esta última modalidad.

Las funciones típicas que se utilizan para refinar el background en rangos de  $2\theta$  entre  $10$  y  $170^\circ$  son: Polinomios de Chebyshev ortogonalizados y Series de Fourier de Cosenos. Otras funciones especiales para describir backgrounds típicos de fenómenos como dispersión térmica difusa, o dispersión por el aire (a ángulos menores de  $5^\circ$ ) también se han implementado. Dependiendo de la forma del background y el rango de  $2\theta$  barrido por el diagrama se suelen refinar entre 3 y 10 parámetros simultáneamente. Es frecuente observar si cambia el valor de  $R_{wp}$  y  $R_{wp}(BS)$  al agregar o quitar un parámetro de background. Es conveniente siempre utilizar el menor número posible de parámetros de background.

La absorción de la muestra depende del arreglo experimental utilizado para obtener el diagrama. El problema de la absorción puede ser potencialmente serio en la geometría de transmisión, tanto para difracción de rayos X como de neutrones. El principal problema es la dependencia del factor de corrección con  $2\theta$  y la imposibilidad de derivar un modelo teórico exacto. En ambos casos utilizando muestras montadas en geometría cilíndrica existen modelos fenomenológicos para corregir las intensidades difractadas [2.41]. En geometría de reflexión (Bragg-Brentano) la absorción produce una caída constante de intensidad a lo largo del diagrama por lo que queda incluida en el factor de escala. En esta geometría el efecto de baja absorción (transparencia de la muestra) causa distorsiones fundamentalmente en la forma de pico (que se describen en 2.7.3.2). La rugosidad superficial puede causar también problemas relacionados con la absorción, pero esta puede evitarse mediante el correcto tratamiento de la muestra espacio [2.42-2.43].

### 2.7.4.2 Parámetros de pico:

Como se discutió la forma de pico es un factor de importancia a la hora de estudiar una muestra por difracción de polvo. El correcto modelado de la forma de pico es fundamental no solo para lograr un ajuste visual razonable entre la intensidad calculada y la observada, sino para que los valores de los parámetros estructurales de la muestra, dependientes de la intensidad integrada, tengan sentido físico. La implementación de las formas de pico características en el sistema GSAS varía según se trabaje con datos de TOF o longitud de onda constante tanto con rayos X o neutrones.

Si bien en un diagrama se observa que  $H$  (el ancho a media altura de los picos) es función de  $s$  (módulo del vector de dispersión), en ausencia de anisotropía por tamaño de cristales o tensiones reticulares, la función  $H(s)$  puede modelarse empíricamente. Esto hace que el parámetro  $H_s$  de cada pico no sea una de las variables en el ajuste sino que se ajustan coeficientes de las ecuaciones que describen la variación del ancho a media altura con  $2\theta$ . Ejemplo de esto es la ecuación de Cagliotti, Pauletti y Ricci [2.41] que describe la variación de  $H$  con  $\theta$  para perfiles Gaussianos:

$$H^2 = U \tan^2(\theta) + V \tan(\theta) + W \quad (2.61)$$

La forma de pico que más aplicación tiene y que se utilizó exclusivamente en este trabajo de tesis es la pseudo-Voigt modificada de Thompson-Cox-Hastings (**TCHZ**) [2.20] con inclusión de términos de tensión interna en varias escalas, anisotropía y asimetría por fallas de apilamiento en determinadas direcciones del espacio definidas por el usuario (forma de pico 2 de longitud de onda constante en GSAS [2.28]):

$$\mathbf{TCHZ}(\Delta 2\theta^{\circ}, H) = \eta \mathbf{L}(\Delta 2\theta^{\circ}, H) + (1-\eta) \mathbf{G}(\Delta 2\theta^{\circ}, H) \quad (2.62)$$

con

$$\eta = 1.366 \frac{\gamma}{H} \left( 1 - 0.34 \frac{\gamma}{H} + 0.081 \frac{\gamma}{H} \right) \quad (2.63)$$

siendo  $H$  una función del ancho a media altura de la componente  $\mathbf{G}$  ( $H_G$ ) y  $\gamma$ .

$$H_G = 2\sigma\sqrt{2\ln 2} \quad (2.64)$$

$$H = \sqrt[5]{H_G^5 + 2.693H_G^4\gamma + 2.428H_G^3\gamma^2 + 4.472H_G^2\gamma^3 + 0.078H_G\gamma^4 + \gamma^5} \quad (2.65)$$

con  $\sigma$  y  $\gamma$  definidos así:

$$\sigma^2 = U \tan^2(\theta) + V \tan(\theta) + W + \frac{P}{\cos^2(\theta)} \quad (2.66)$$

$$\gamma = \frac{X + X_{e/s} \cos(\phi)}{\cos(\theta)} + (Y + Y_e \cos(\phi) + \gamma_L d^2) \tan(\theta) \quad (2.67)$$

donde  $U$ ,  $V$  y  $W$  son los coeficientes antes descritos,  $P$  y el primer término de  $\gamma$  son el ensanchamiento Gaussiano y Lorentziano, respectivamente, descrito por Scherrer. El término Lorentziano incluye un parámetro de anisotropía que puede ser utilizado para describir fallas de apilamiento  $X_e$  cuando el usuario define un sub-retículo adecuado, o describir anisotropía por tamaño de grano  $X_s$ . La función se usa alternativamente con  $X_e$  o  $X_s$  según se trate de un pico correspondiente a la familia del sub-retículo descrito o no. El segundo término de la componente lorentziana describe el ensanchamiento por tensiones internas e incluye un término de anisotropía  $Y_e \cos(\phi)$  relacionado con  $X_{e/s}$  y otro por microtensiones (microstrain) descrito por:

$$\gamma_L = \gamma_{11}h^2 + \gamma_{22}k^2 + \gamma_{33}l^2 + 2\gamma_{12}hk + 2\gamma_{13}hl + 2\gamma_{23}kl \quad (2.68)$$

Finalmente el ángulo de los máximos de intensidad incluye los efectos de asimetría  $A_s$ , corrimiento de la muestra  $S_s$  y transparencia de la muestra  $T_s$ :

$$\Delta 2\theta' = \Delta 2\theta + \frac{f_i A_s}{\tan(2\theta)} + S_s \cos(\theta) + T_s \sin(2\theta) \quad (2.69)$$

donde  $f_i$  es un término que depende de la magnitud de la asimetría y se usa para la integración numérica del perfil.

De los términos  $S_s$  y  $T_s$  se pueden obtener, conociendo el radio  $R$  del instrumento, el corrimiento vertical de la muestra ( $c$ ) respecto al círculo focalizante y el coeficiente de absorción lineal efectivo ( $\mu_{ef}$ ) de la muestra:

$$c = \frac{-\pi R S_s}{36000} \quad (2.70)$$

$$\mu_{ef} = \frac{-9000}{\pi R T_s} \quad (2.71)$$

Estos dos últimos parámetros solo tienen sentido para la geometría Bragg-Brentano con haz incidente divergente (difractómetro convencional) ya que en la geometría de transmisión ambos fenómenos tienen otros efectos y cuando se usa radiación paralela no se producen cambios en la forma o posición de los máximos por estos efectos.

Mediante esta formulación de pico  $pV$  modificado, se logró ajustar los máximos de difracción de los diagramas de difracción convencional obtenidos con radiación incidente conteniendo el doblete Cu- $K_{\alpha}$ , los diagramas de difracción de neutrones de longitud de onda monocromática y los diagramas obtenidos utilizando radiación sincrotrón monocromática con distintas longitudes de onda. Esto demuestra la extraordinaria potencialidad de esta formulación.

El sistema GSAS tiene implementados otros algoritmos que modelan otros fenómenos que afectan a la forma de pico, como por ejemplo la anisotropía por micro-tensión que produce ensanchamientos anisotrópicos de grandes proporciones en los máximos, según un modelo fenomenológico descrito por Stephens [2.45].

Finalmente, aunque no estrictamente relacionado con la forma de pico, la orientación preferencial de la muestra produce cambios en las intensidades de difracción que pueden ser modelados análogamente a la micro-estructura, introduciendo funciones con parámetros refinables que refieren a las direcciones preferenciales de la muestra con respecto a la del vector de dispersión [2.46]. La dependencia de la orientación preferencial con la geometría del experimento de difracción es grande y la morfología de la muestra frecuentemente alerta al experimentador ya desde el momento de montarla en el porta-muestras por lo que es sencillo eliminar sus molestos efectos si se procede con el cuidado suficiente.

#### **2.7.4.3 Modelo estructural:**

El modelo estructural es el objetivo último del análisis de Rietveld (salvo en circunstancias en que se desea estudiar la micro-estructura o fenómenos relacionados) y está presente siempre, ya que es el que determina las posiciones e intensidades de los máximos de difracción.

Los primeros parámetros estructurales que deben seleccionarse cuidadosamente en un modelo inicial y refinarse son los de celda unidad. La simetría de la red limita el número de ellos, variando desde uno en estructuras cúbicas hasta seis en triclinicas (tabla 2.1) con el consecuente grado de dificultad asociado al número de parámetros refinables.

En los casos en que los máximos de difracción son angostos y bien definidos (no hay extremada superposición) el refinamiento de la celda converge rápidamente a valores razonables. Debe tenerse en cuenta que el valor de  $\lambda$  está altamente correlacionado con los parámetros de celda y por lo tanto carece de sentido su refinamiento simultáneo, salvo que haya alguna otra manera de determinar uno de los dos (típicamente el refinamiento de dos fases simultáneamente, una de las cuales tiene parámetros de celda conocidos y que no se refinan o el refinamiento de dos diagramas simultáneamente, uno de los cuales tiene  $\lambda$  conocida y no se refina).

El ZPE, la forma de pico y los parámetros de orientación preferencial pueden estar correlacionados con la celda unidad. Principalmente los parámetros de asimetría y anisotropía que permiten ajustar mejor algunos máximos distorsionados en función de  $hkl$ .

El modelo estructural en sí, conteniendo variables estructurales como posición ( $x$ ,  $y$ ,  $z$ ), factor de temperatura ( $U_{\text{isotrópico}}$  o  $U_{ij}$ ), ocupación o momento magnético (en los casos en que se refinan diagramas de difracción de neutrones) de uno o más átomos, aporta gran número de variables a refinar, provenientes de ecuaciones no lineales y frecuentemente correlacionadas entre sí (típicamente el factor de ocupación y los factores de temperatura del mismo átomo). Estos parámetros deben ser variados con cuidado extremo para asegurarse que la convergencia se producen en un mínimo que corresponde a un modelo químico realista.

Es muy frecuente observar que los factores de temperatura tomen valores irreales (negativos o extramadamente grandes) a causa de desajustes en la forma de pico, o la polarización del haz incidente, etc. Suele afirmarse que los parámetros de temperatura actúan como el basurero de los desajustes, siendo afectados casi por cualquier variable mal ajustada. En particular las correcciones por absorción y dispersión anómala suelen mejorar los valores obtenidos.

El tipo de datos que se usa para el refinamiento (rayos X o neutrones) debe ser considerado a la hora de variar un número muy grande de parámetros estructurales y de temperatura. La presencia de átomos con muy distinto poder de dispersión puede afectar

a la correcta determinación de los parámetros estructurales del de menos poder /el más liviano si se trata de rayos X), etc.

Existe gran cantidad de factores que deben ser cuidados a la hora de realizar un refinamiento de Rietveld, teniendo especial cuidado en los parámetros estructurales, ya que poco valor físico pueden tener los cálculos de tensiones o formas y tamaños de grano si la estructura cristalográfica obtenida al concluir el refinamiento no es razonable.

### 2.7.5 Criterios de convergencia:

El criterio más importante de convergencia utilizado es determinar el cociente entre el cambio  $\Delta x$  de una variable entre 2 ciclos consecutivos y su desviación estándar  $\sigma_x$ . Cuando el máximo valor de este cociente no supera determinada cantidad arbitraria se dice que se alcanzó la convergencia y el modelo puede aceptarse como el mejor que representa al diagrama con los parámetros que se refinaron.

Criterio de convergencia: 
$$\frac{\Delta x}{\sigma_x} \leq 0.01 \quad (2.72)$$

### 2.7.6 Alcances del método de Rietveld:

El Método de Rietveld fue creado originalmente para refinar estructuras a partir de datos de difracción de neutrones de media y alta resolución. La disponibilidad de dichos datos era muy baja, incluso para científicos en los países centrales. Los requerimientos de cálculo computacional también eran prohibitivos para la mayoría. Por esta razón en los primeros años, no se visualizaba la potencialidad real del método.

En la actualidad, es posible obtener resultados estructurales confiables utilizando el método de Rietveld, a partir de diagramas obtenidos con difractómetros convencionales que utilizan rayos X filtrados y una computadora modelo 80-486 con 40 MHz de reloj para realizar los refinamientos.

La popularización del uso de equipamiento disponible en estaciones de difracción de laboratorios de radiación sincrotrón y la disponibilidad de computadoras cuya velocidad de cálculo es técnicamente cero (el operador invierte mucho más tiempo en estudiar los resultados que la computadora en obtenerlos) han llevado a la



producción de algoritmos más complejos con multiplicidad de opciones y potencialidades.

La existencia de una gran variedad de programas, con implementaciones distintas y orientados hacia compuestos/propiedades/equipamientos distintos ha abierto la chance a investigadores con poco entrenamiento cristalográfico a aventurarse en la aplicación del método utilizando los programas como caja negra.

Esto habla de una técnica madura cuyo desarrollo es ya más lento que lo que se tarda en programar un sistema amigable y sencillo que, con el ingreso de un mínimo de información, proporciona un máximo de resultados.

Las posibilidades del método, se muestran en este trabajo de tesis donde se han realizado refinamientos de estructuras magnéticas utilizando la implementación de la simetría de Shubnikov del programa GSAS, un modelo estructural que se refina a partir de datos de difracción de rayos X y neutrones simultáneamente, etc.. Es destacable que los resultados estructurales obtenidos no tienen nada que envidiarle a resultados de difracción de monocristal en cuanto a precisión y significación química. Y sin embargo el método puede más; algo de lo que está por venir se menciona en la sección 2.7.1.

## Referencias de Capítulo Segundo

- 2.1- Giacovazzo C., Monaco H.L., Viterbo D., Scordari F., Gilli G., Zanotti G. & Catti M. (1992) “Fundamentals of Crystallography”. (Editado por Giacovazzo C.), IUCr Texts on Crystallography 2, Oxford University Press. ISBN 0-19-855578-4.
- 2.2- International Tables for Crystallography, Volume A “Space Group Symmetry”, (Editado por Hahn T.) Kluwer Academic Publishers (1996). ISBN 0-7923-2950-3.
- 2.3- Sands D.E. (1982) “Vectors and Tensors in Crystallography”, Dover Publications, Inc., ISBN – 0-486-68505-5.
- 2.4- Dent Glasser L.S. “Symmetry”, IUCr Pamphlets N° 13, University College Cardiff Press (1984). ISBN 0-90644917-0. Electronic Edition by International Union of Crystallography (1991), <http://www.iucr.org/iucr-top/comm/cteach/pamphlets.html>.
- 2.5- Ashcroft N. & Mermin N. (1976) “Solid State Physics”, Saunders Collage Publishing. ISBN 0-03-083993-9.
- 2.6- Kittel C. (1996) “Introduction to Solid State Physics” 7<sup>th</sup> Edition. J. Wiley & Sons, Inc. ISBN 0-471-11181-3.
- 2.7- Carlin R.L. (1986) “Magnetochemistry”, Springer-Verlag, ISBN 3-546-15816-2.
- 2.8- Collins M.F. (1989) “Magnetic Critical Scattering”, Neutron scattering in condensed matter, Vol. 4. Oxford University Press.
- 2.9- Shubnikov A.V. (1960), Krystallografiya, 5, 489-467.
- 2.10- Shubnikov A.V. & Belov N.V. (1964), “Coloured symmetry”, Pergamon, Oxford.
- 2.11- <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/hframe.html>.
- 2.12- Azároff LV.& Buerger M.J. (1958) “The Powder Method in X-ray crystallography”. McGraw-Hill.
- 2.13- Von Laue M. (1931), Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, 10, 133.
- 2.14- Ewald P.P (1917). Annalen del Physik, 54, 519.
- 2.15- Von Dreele, R.B. (1994), Program FPrime for Windows 1.0 for calculating real and anomalous x-rays dispersion coefficients.

- 2.16- Caticha-Ellis S., “Anomalous Dispersion of X-rays in Crystallography”, IUCr Pamphlets N° 8, University College Cardiff Press (1981). ISBN 0-90644912-X. Electronic Edition by International Union of Crystallography (1992), <http://www.iucr.org/iucr-top/comm/cteach/pamphlets.html>.
- 2.17- Imagen obtenida de <http://www.bmsc.washington.edu/scatter/>.
- 2.18- “Neutron and Synchrotron Radiation for Condensed Matter Studies, HERCULES - Volume 1: Theory, Instruments and Methods”. Editado por Baruchel J., Hodeau J.L., Lehmann M.S., Regnard J.R. & Schlenker C. Springer-Verlag, (1993). ISBN 3-540-56561-2.
- 2.19- Dobrzynski L. & Blinowski K. (1994) “Neutrons and Solid State Physics”. (Editado por Cooper M.) Ellis Horwood Limitada. ISBN 0-13-617192-3.
- 2.20- Sears V.F., Neutron News (1992), 3, 26-37.
- 2.21- “The Rietveld Method”, (Editado por Young R.A.), IUCr Texts on Crystallography 5, Oxford University Press (1993). ISBN 0-19-855912-7.
- 2.22- Thompson P., Cox D.E & Hastings J.B. (1987), J. Appl. Cryst., 20, 79-83.
- 2.23- “Microstructure Analysis from Diffraction”, (Editado por Snyder R.L., Bunge H.J., & Fiala J., International Union of Crystallography, (1999).
- 2.24- Delhez R., Keijser Th. H. de & Mittemeijer E.J. (1980). “Accuracy in powder diffraction”, Natl. Bur. Stand. Spec. Publ. 567 (Editado por Bloch S. & Hubbard C.R), pp: 212-253.
- 2.25- Estévez-Rams E., Martínez J., Penton-Madrigal A. & Lora-Serrano R. (2001), Phys. Rev. B, 63, 54109-54119.
- 2.26- International Tables for Crystallography, Volume C “Mathematical, Physical and Chemical Tables”, (Editado por Wilson A.J.C.) Kluwer Academic Publishers (1995). ISBN 0-7923-1638-X.
- 2.27- Rietveld M. J. Appl. Cryst. (1969). 2, 65-71.
- 2.28- McCusker L.B., Von Dreele R.B., Cox D.E., Louër D. & Scardi P., J. Appl. Cryst. (1999). 32, 36-50.
- 2.29- Le Bail A., Duroy H. & Fourquet J.L., Mater. Res. Bull. (1988), 23, 447-452.
- 2.30- Cheetham A.K.(2002) “Structure determination from powder diffraction data: an overview”. Capítulo 2 de “Structure Determination from Powder Diffraction Data”. (Editado por David W.I.F, Shankland K., McCusker L.B. & Baerlocher Ch.), IUCr Monographs on Crystallography 13, Oxford University

- Press. ISBN 0-19-850091-2. Muestra disponible en <http://www.oup.co.uk/pdf/0-19-850091-2.pdf>
- 2.31- Von Dreele R.B., Stephens P.W, Smith G.D & Blessing R.H, "The first protein crystal structure determined from high-resolution X-ray powder diffraction data: a variant of T3R3 human insulin-zinc complex produced by grinding." *Acta Cryst.* (2000) D56, 1549-1553.
- 2.32- General Structure Analysis System – GSAS, Larson A.C. & Von Dreele R.B., Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748 (1994).
- 2.33- Toby, B.H. (2001), *J. Appl. Cryst.*, 34, 210.
- 2.34- Rodríguez-Carvajal J., "Recent developments of the program FullProf". Commission on Powder Diffraction, IUCr, Newsletter 26, December (2001). <http://www-llb.cea.fr/fullweb/powder.htm>.
- 2.35- WinPLOTR A graphic tool for powder diffraction, Roisnel T. & Rodriguez-Carvajal J. (2003), <http://www-llb.cea.fr/fullweb/winplotr/winplotr.htm>.
- 2.36- EdPCR, González-Platas J. & Rodríguez Carvajal J., EPDIC-8, (2002), Uppsala, Sweden.
- 2.37- RIETAN-2000, Fujio Izumi, [http://homepage.mac.com/fujioizumi/rietan/angle\\_dispersive/angle\\_dispersive.html](http://homepage.mac.com/fujioizumi/rietan/angle_dispersive/angle_dispersive.html).
- 2.38- Hunter B.A., "Rietica – A Visual Rietveld Program", Commission on Powder Diffraction Newsletter, 1998, p. 21. Disponible en <http://www.iucr.org/iucr-top/comm/cpd/Newsletters/>.
- 2.39- <http://www.ccp14.ac.uk/>.
- 2.40- Scardi P. & Leoni M. (2002), *Acta Cryst* A58, 190-200.
- 2.41- Estévez-Rams E., Aragón-Fernández B, & Fuess H. (2002), IUCr Commission on Powder Diffraction Newsletter N° 28. 23-25.
- 2.42- Lobanov N.N. & Alte da Veiga L, (1998), 6th Europea Powder Diffraction Conference, Aug. 22-25, 1998, Abstract P12-16.
- 2.43- Pitschke A., Hermann B. & Mattern C. (1993), *Powder Diffraction*, 8, 74-83.
- 2.44- Suortti, L. (1972) *J. Appl. Cryst.* 5, 325 – 331.
- 2.45- Cagliotti G., Paoletti A. & Ricci F.P. (1958). *Nucl. Instruí. Methods*, 35, 223-228.
- 2.46- Stephens P.W. (1999), *J. Appl. Cryst.*, 32, 281-289.
- 2.47- Von Dreele, R.B. (1997), *J. Appl. Cryst.*, 30, 517-525.

# Métodos

## CAPÍTULO III



Actividades y Métodos Experimentales

## Índice parcial del Capítulo Tercero:

3.1 Introducción.	111
3.2 Síntesis.	111
3.2.1 Técnicas de preparación de muestras.	111
3.2.2 Materiales, reactivos y equipos utilizados para síntesis de muestras.	114
3.2.3 Muestras Preparadas.	116
3.3 Experimentos de difracción realizados.	119
3.3.1 Difracción de rayos X convencional (CXPB).	119
3.3.2 Difracción de rayos X de sincrotrón (SXPB).	122
3.3.3 Difracción de neutrones (NPB).	132
3.3.4 Difracción magnética de neutrones (MNPB).	139
3.4 Técnicas complementarias de análisis estructural.	141
3.4.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM).	141
3.4.2 Espectroscopía de dispersión de rayos X (EDS).	144
3.4.3 Análisis termogravimétrico (TGA).	145
3.5 Técnicas caracterización física.	147
3.5.1 Medidas magnéticas.	147
3.5.2 Medidas eléctricas.	150
Referencias	152

### **3.1 Introducción:**

En este capítulo se describen las técnicas de síntesis utilizadas para preparar los materiales  $\text{REBaCuCoO}_{5+\delta}$  con RE = Y y Tierras Raras. También se describen los experimentos de caracterización estructural y magnética de las muestras y los equipos utilizados. Finalmente se mencionan los procedimientos de procesamiento y corrección de datos para obtener los resultados finales que se muestran.

### **3.2 Síntesis:**

La preparación de muestras  $\text{REBaCuCoO}_{5+\delta}$  se ha llevado a cabo por el método de reacción al estado sólido [3.1 - 3.4] y el método sol-gel [3.1, 3.2] que se describen en lo que sigue, incluyendo los detalles específicos de tiempo y temperatura de calentamiento, utilizados para este sistema en particular. La comparación entre ambos métodos está en 3.2.1.3, el detalle de materiales, equipos y reactivos se encuentra en 3.2.2 y de las muestras preparadas en 3.2.3.

#### **3.2.1 Técnicas de preparación de muestras:**

##### **3.2.1.1 Reacción al estado sólido:**

Se pesan juntas (en placa petri) o separadas (en hojas de papel de aluminio) cantidades estequiométricas de óxidos, peróxidos o carbonatos puros de los cationes componentes del compuesto buscado. Se mezclan exhaustivamente los reactivos en un mortero hasta lograr un polvo homogéneo (30 - 45 minutos de molienda). Se prensa el material en pastillas de 13 mm de diámetro aplicando entre 20 y 40 MPa de presión utilizando molde y prensa hidráulica. Se colocan las pastillas en navetas de alúmina dentro de un horno tubular abierto al aire. Se calientan las pastillas a 900 °C por 24 hs. (excepto en caso de utilizar carbonatos como precursores, donde se requiere el calentamiento previo a 700 °C por 6 hs. para lograr la eliminación lenta de  $\text{CO}_2$ ). Se muelen las pastillas para obtener un polvo fino y homogéneo (15 a 30 minutos de molienda) y se preparan nuevamente pastillas que se calientan a 950 °C por períodos de 24 a 60 hs. Se repite este procedimiento hasta alcanzar una muestra cuya composición

no varíe entre dos tratamientos sucesivos (revisando la composición del polvo mediante difracción de rayos X convencional).

### **3.2.1.2 Método de sol-gel:**

Se pesan cantidades estequiométricas de nitratos, carbonatos u otras sales solubles de los cationes componentes de la sustancia buscada y de ácido cítrico (para la formación de los citratos de los metales). Pueden utilizarse óxidos que sean solubles en HNO<sub>3</sub> conc. Se prepara una solución de ácido cítrico y se disuelven las sales de los metales. Los óxidos se disuelven en el mínimo volumen de HNO<sub>3</sub> conc. mezclando las soluciones en un vaso de bohemia o balón. Se agrega etilenglicol u otro agente gelificante en proporción 1.1:1 (ml de gelificante: masa de compuesto final) y agua hasta un volumen de 100 ml. Se calienta la solución a 110 °C en baño de aceite agitando continuamente hasta la formación de un gel (evaporación total del solvente). Se continúa el calentamiento del gel hasta su carbonización total en el mismo baño de aceite a 180 °C y luego se calcinan las cenizas en una cápsula abierta a la atmósfera con mechero para eliminar restos inflamables. Se calcinan finalmente las cenizas a 400 °C en mufla u horno por 2 h para eliminar restos orgánicos. Se procede en forma idéntica a la descrita en 3.2.1.1 cambiando la mezcla de reactivos por el polvo calcinado obteniéndose por este procedimiento la muestra final.

### **3.2.1.3: Comparación entre los métodos:**

Ambos métodos permitieron obtener muestras de pureza superior a 99 % en todos los casos en que fueron aplicados correctamente.

La ventaja principal del método de sol-gel es que la mezcla inicial de componentes es perfectamente aleatoria. Por esta razón la reacción de formación del compuesto final es prácticamente completa luego del primer calentamiento. Este método requiere solo uno o dos procesos de molienda, prensado y calentamiento de las muestras antes de obtener una composición final estable. Es imposible mediante la mezcla manual, por exhaustiva que sea, lograr una homogeneidad de la muestra inicial comparable a la descrita por el método de sol-gel. De esta manera durante el primer calentamiento existen zonas donde la concentración de componentes difiere apreciablemente de la ideal y puede producirse la formación de compuestos no deseados. Se requiere repetir el proceso de molienda, prensado y calentado entre tres y cinco veces,



para lograr la homogeneidad total de la muestra y por lo tanto una composición final estable.

La única desventaja inherente al método de sol-gel es la complejidad y el tiempo que demandan las operaciones necesarias para lograr la primera mezcla de óxidos. Este procedimiento no se puede realizar en el CSSC-Lab./Dequifim por falta de instalaciones adecuadas.

Existen dos ventajas, de tipo operativo, que presenta el método de reacción al estado sólido. La primera es el menor costo de los óxidos Cu, Co y tierras raras frente a las sales adecuadas para la preparación del gel. Debe notarse que los aniones utilizados deben ser volátiles o inestables a la temperatura de calcinación del gel y deben descomponerse sin dejar residuos ya que la presencia de elementos distintos de los metales y O produciría la contaminación de la muestra. Se requieren por esto nitratos, oxalatos, carbonatos u óxidos solubles en ácido nítrico para el trabajo. Los costos de oxalatos de tierras raras de pureza adecuada superan en cinco veces los de óxidos de los mismos elementos. La segunda es que todo el proceso de síntesis por método de reacción al estado sólido puede realizarse en instalaciones del CSSC-Lab./Dequifim con materiales propios, mientras que para realizar las síntesis por sol-gel, al requerirse campana y material de síntesis por vía húmeda se debió recurrir a otros laboratorios de la Facultad de Química. Si bien siempre se contó con la total colaboración del DEC y el DQO, la necesidad de coordinación de horarios y actividades, que requieren muchas horas de atención (entre 6 y 8 horas durante las primeras etapas del proceso de preparación por sol-gel) dificultó la preparación frecuente de muestras.

Adicionalmente por limitaciones del sistema de preparación por sol-gel disponible, no resultó posible la preparación de cantidades superior a 10 g de muestra final por vez. Esto actuó adicionalmente como desventaja del método ya que algunos experimentos requirieron cantidades superiores a 20 g de muestra.

La calidad de las muestras obtenidas por ambos métodos mostró ser adecuada para los propósitos de este trabajo por lo que resultó económica y operativamente más viable realizar la síntesis de todos los compuestos utilizados en la caracterización y medidas definitivas, por el método de reacción al estado sólido.

### 3.2.2 Materiales, reactivos y equipos utilizados para síntesis de muestras:

#### 3.2.2.1 Materiales:

- Morteros de ágata o porcelana, mano del mismo material.
- Espátulas.
- Papel de aluminio.
- Pieza moldeadora de pastillas a alta presión (dado).
- Navecilla de porcelana o alúmina.
- Vasos de bohemia.
- Placas petri.
- Desecadores.
- Porta-muestras de polvo para difracción.

#### 3.2.2.2 Reactivos:

$\text{Co}_3\text{O}_{4.027}$ , 98 %, Aldrich (el compuesto original es no-estequiométrico, la composición exacta fue determinada por absorción atómica en el Laboratorio de Análisis Instrumental del DEC);  $\text{CuO}$ , 99 %, Merck;  $\text{BaO}_2$ , 93 % Fluka;  $\text{BaCO}_3$ , 99 %, Fluka;  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , 99.9 %, Sigma;  $\text{La}_2\text{O}_3$ , 99.9 %, Sigma;  $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 99.9 %, Aldrich;  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ , 99.9 %, Aldrich;  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , 99.9 %, Sigma;  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , 99.9%, Sigma;  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , 99.9%, Sigma;  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ , 99.9%, Sigma;  $\text{Er}_2\text{O}_3$ , 99.9%, Sigma;  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ , 99.9%, Aldrich;  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ , 99.9%, Aldrich;  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 98 %, Aldrich;  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , 98 %, Fluka;  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , 99 %, Aldrich;  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 99%, Aldrich;  $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 99.9 %, Aldrich; Ácido Cítrico, 99.5 %, Aldrich, Etilenglicol p.a.;  $\text{HNO}_3$ , conc., Aldrich.

#### 3.2.2.3 Equipos utilizados (localización o procedencia):

- Balanza Analítica <sup>a, b, c</sup>.
- Prensa hidráulica <sup>a, d</sup> (Figura 3.1.a).
- Plancha con agitador <sup>e</sup>.
- Horno tubular de alta temperatura <sup>a, c</sup> (Figura 3.1.b).
- Mufla <sup>b</sup>.
- Estufa <sup>a, c</sup>.
- Difractómetro de Polvo <sup>a</sup> (Figura 3.2).

a- CSSC-Lab./Dequifim – Facultad de Química – UdelaR.

- b- Laboratorio de Química General/DEC – Facultad de Química – UdelaR.
- c- Cátedra de Química Inorgánica/DEC – Facultad de Química – UdelaR.
- d- Sala de Espectroscopia Infrarroja/DQO - Facultad de Química – UdelaR.
- e- Cátedra de Química Orgánica/DQO – Facultad de Química – UdelaR.



Figura 3.1: a- Prensa Hidráulica Riken, b- Horno Tubular BLUE con controlador de temperatura Lidbergh-Blue (no visible). Todos en el CSSC-Lab./Dequifim.



Figura 3.2: Difractómetro de polvo SEIFERT Scintag PAD II con geometría Bragg-Brentano localizado en el CSSC-Lab./Dequifim.

### 3.2.3 Muestras Preparadas:

Para cada muestra que se intentó preparar se establece el número de veces que se realizó la preparación y por cuál método, las cantidades preparadas y el uso dado al material preparado. En los casos en que las muestras presentaron impurezas en proporciones mayores a 1 % en peso se describen las mismas.

No se informan rendimientos de la síntesis, ya que la reacción de formación de los compuestos buscados en este sistema, cuando se produce, es cuantitativa y no existen procesos de separación o purificación que puedan aplicarse a este tipo de muestras. La masa final de muestra obtenida en todos los casos es menor que la prevista originalmente debido a pérdidas producidas durante la manipulación de los polvos preparados. Las etapas que producen pérdidas de masa son las de calcinación (método sol-gel), molienda y prensado. Las dos últimas etapas producen pérdidas dependientes de la cantidad de muestra manipulada, la cantidad de pastillas preparadas, la cantidad de veces que se repite el proceso de molienda y prensado y las características particulares de cada muestra (por ejemplo, dureza de las pastillas extraídas del horno). El concepto tradicional de rendimiento de la reacción de formación en este tipo de sistemas no aporta información sobre la calidad de la muestra o la pureza de la misma.

Se realizaron tratamientos especiales de sinterización (calentamiento a 1000 °C por 24 hs. de pastillas) para obtención de pastillas de resistencia adecuada para realización de medida de propiedades físicas y oxigenación (calentamiento a 500 °C en 50 MPa de O<sub>2</sub>) para el estudio del contenido de oxígeno total de las mismas.

#### 3.2.3.1 YBaCuCoO<sub>5</sub>:

5 g por reacción al estado sólido. Utilizada para verificación de condiciones de preparación.

5 g por sol-gel. Utilizada para comparación de pureza con muestra anterior, SXPD (difracción de rayos X de sincrotrón), SEM (microscopía electrónica de barrido) y susceptibilidad magnética. Se detectó ~1.6 % en peso de Y<sub>2</sub>(Cu,Co)<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y otras impurezas en menor escala.

15 g por reacción al estado sólido. Utilizada para SXPD, NPD (difracción de neutrones de polvo) y SEM. Se detectó ~1 % en peso de CuO.

### **3.2.3.2 LaBaCuCoO<sub>5+δ</sub>:**

5 g por reacción al estado sólido. Utilizada para verificación de condiciones de preparación, SEM, SXPB, susceptibilidad magnética, transporte de carga y TGA (análisis termogravimétrico). Se detectó CuO como impureza en concentración inferior a 2 % en peso.

15 g por reacción al estado sólido. Utilizada para SXPB y NPB. Se detectó un 5 % en peso aproximadamente de un compuesto intermediario de composición (La/Ba)(Cu/Co)O<sub>x</sub> pero estructura indeterminada. Este compuesto evidenció calentamiento insuficiente de la muestra.

26 g por reacción al estado sólido. Utilizada para MNPB (difracción de neutrones magnética), SXPB, SEM y oxigenación. Se detectó un porcentaje inferior a 2% de impureza no identificada, presumiblemente idéntica a la de la muestra anterior.

24 g por reacción al estado sólido. Utilizada para NPB. Se detectó la impureza descrita en porcentaje menor a 1 %.

### **3.2.3.3 CeBaCuCoO<sub>5</sub>:**

2 g por reacción al estado sólido en atmósfera de N<sub>2</sub>. No se encontró el compuesto buscado luego de la preparación. Se detectó una mezcla de CeO<sub>2</sub>, BaCu/CoO<sub>x</sub> y CuO así como otros componentes menores.

### **3.2.3.4 PrBaCuCoO<sub>5+δ</sub>:**

10 g por reacción al estado sólido. Utilizada para SEM y SXPB y TGA. Se detectó CuO en la muestra en porcentaje menor a 1.5 %.

10 g por sol-gel. Utilizada para comparación de pureza con muestra anterior. Fue mezclada con la primera al confirmarse que eran iguales.

15 g por reacción al estado sólido. Utilizada para SXPB, NPB, SEM y oxigenación.

### **3.2.3.5 NdBaCuCoO<sub>5+δ</sub>:**

10 g por reacción al estado sólido. Utilizada para SEM y SXPB.

10 g por reacción al estado sólido. Utilizado para realizar seguimiento de reacción y análisis de composición vs. tiempo de calentamiento.

10 g por reacción al estado sólido, combinada con la muestra anterior. Utilizada para SXPB, NPB y SEM.

### **3.2.3.6 SmBaCuCoO<sub>5+δ</sub>:**

3 g por reacción al estado sólido. Utilizada para SXP, SEM y oxigenación.

### **3.2.3.7 EuBaCuCoO<sub>5+δ</sub>:**

12 g por reacción al estado sólido. Utilizada para SXP, SEM, TGA y oxigenación. Se detectaron impurezas en porcentaje cercano a 2 %.

### **3.2.3.8 DyBaCuCoO<sub>5</sub>:**

10 g por reacción al estado sólido. Utilizada para SEM y SXP.

10 g por reacción al estado sólido, combinada con la muestra anterior. Utilizada para SXP, NPD, SEM y oxigenación.

### **3.2.3.9 ErBaCuCoO<sub>5</sub>:**

3 g por sol-gel. Utilizada para SEM, SXP y TGA.

15 g por reacción al estado sólido. Utilizada para SXP, NPD y SEM.

### **3.2.3.10 TmBaCuCoO<sub>5</sub>:**

3 g por reacción al estado sólido. Utilizada para SXP, NPD y SEM.

### **3.2.3.11 LuBaCuCoO<sub>5</sub>:**

3 g por reacción al estado sólido. No se encontró el compuesto buscado luego de la preparación. Se encontró una mezcla de Lu<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, BaCoO<sub>3</sub> y otros componentes menores.

### **3.2.3.12 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> patrón:**

Calentando Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 99.9 % a 1200 °C por 72 se obtiene una muestra de características físicas y cristalinas adecuadas para ser utilizadas como patrón de difracción de rayos X (PDF# 41-1105 [3.5]). Se preparó el patrón en varias ocasiones y fue utilizado para realizar el alineado (o calibración) del difractor de polvo.

### 3.3 Experimentos de difracción realizados:

#### 3.3.1 Difracción de rayos X de polvo convencional (CXPB):

La caracterización inicial de las muestras preparadas y el primer análisis de pureza de fases se ha realizado por difracción de rayos X de polvo utilizando el Difractómetro de Polvo SEIFERT Scintag PAD II (Figura 3.2) presente en el CSSC-Lab./Dequifim – Facultad de Química - UdelaR. El equipo opera con un tubo sellado de rayos X de ánodo de Cu filtrada mediante una fina lámina de Ni produciendo la radiación característica Cu- $K_{\alpha}$  cuya longitud de onda media es 1.5418 Å. La radiación incide sobre la muestra compactada en un porta-muestras que la mantiene en la posición adecuada durante el experimento. La radiación difractada es medida mediante un detector Geiger-Müller. La geometría del sistema de difracción es de tipo Bragg – Brentano.

El difractómetro cuenta con un sistema de control del goniómetro y detector desarrollado especialmente para el instrumento [3.6] que permite realizar los diagramas automáticamente, utilizando la estrategia de colección de datos con paso  $\Delta 2\theta$  constante entre un ángulo  $2\theta$  inicial y otro final y tiempo de colección constante. Este sistema funciona en una PC 80-386 bajo MS-DOS, dedicada a la operación del equipo. Las condiciones límite de operación del goniómetro son: rango de  $2\theta$ , 3 a 150 °; paso mínimo, 0.01 ° y tiempo de colección mínimo, 1 s/paso. Las condiciones más frecuentemente utilizadas fueron  $2\theta_{\min} = 10^{\circ} - 20^{\circ}$ ,  $2\theta_{\max} = 100$  a  $120^{\circ}$ ,  $\Delta 2\theta = 0.02$  a  $0.04^{\circ}$ /paso y  $t = 10$  a  $30$  s/paso.

El generador de rayos X que alimenta al tubo sellado de Cu se encuentra integrado al equipo, permitiendo operar en un rango de voltajes de 20 a 40 kV y con corrientes anódicas de 10 a 25 mA siendo los valores 40 kV/25 mA los elegidos en la mayor parte de los casos.

Un diagrama de 10 a 110 ° con pasos angulares 0.04 ° en  $2\theta$  y 15 s de tiempo de colección por paso (con el generador de voltaje entregando 40 kV/25 mA) insume un tiempo de 10 hs 30 min. Estas son las condiciones mínimas necesarias para obtener un diagrama de difracción de buena calidad. Se han realizado colecciones hasta ángulos superiores a 120 °, con pasos de 0.02 ° o tiempos de colección superiores a 15 s/paso por lo que el tiempo establecido es el mínimo necesario para la obtención de un

diagrama que permita realizar un análisis cristalográfico consistente de la muestra. Aún así, las características del equipo y de la radiación disponible, no son las ideales para realizar estudios estructurales de alta precisión.

Los datos de difracción extraídos del sistema de control deben ser transformados a un formato adecuado y corregidos por errores atribuibles al sistema, para representar exactamente el diagrama de difracción de la muestra y ajustarse a los diversos programas de visualización y análisis de datos utilizados para el análisis cristalográfico de éstas. El programa utilizado para transformar y corregir los datos de difracción es el DIFATODO (16 bits) y DIFATODO 2.1 (32 bits) [3.7] escrito en lenguaje FORTRAN77 especialmente para el manejo de los datos de salida del programa de control de difractómetro.

Mediante estudios de intensidad del background de  $Y_2O_3$  patrón y de fluorescencia de Fe amorfo y confirmando por inspección visual del haz (colocando en el lugar de la muestra una pantalla fluorescente de idénticas dimensiones) se ha determinado que el ángulo mínimo para el cual la muestra abarca la totalidad del haz es  $\omega_{min.} = 10^\circ$  (ver sección 2.6.5.1). Esto implica que todas las intensidades medidas en el rango  $2\theta < 20^\circ$  debieron ser puestas a escala dividiéndolas por la fracción de intensidad que alcanza la muestra según:

$$I = \frac{I_{medida} \text{sen}(10^\circ)}{\text{sen}(\theta)} \quad \theta < 20^\circ \quad (3.1)$$

Esta corrección se ha realizado mediante planillas de cálculo electrónicas sobre los datos utilizados para refinamiento de Rietveld. Nótese que la mayor parte de las muestras estudiadas no presentan más que un máximo de difracción a ángulos menores de  $20^\circ$  y su intensidad relativa es pequeña aún después de aplicar la corrección.

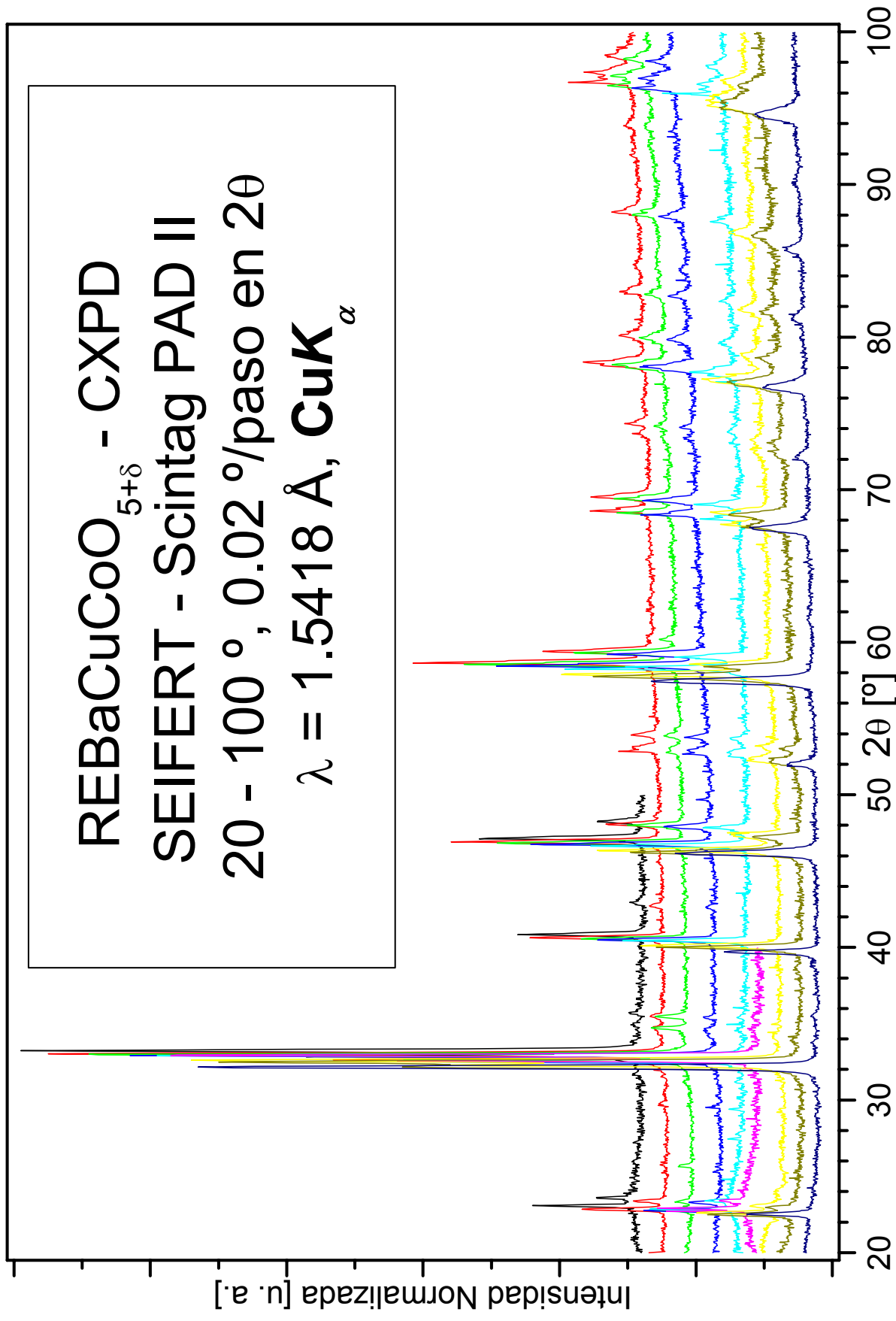
Utilizando este sistema se realizaron cerca de 50 diagramas de difracción de las muestras y del patrón de difracción preparados, la mayor parte de ellos para la verificación del avance de los procesos de síntesis y para la caracterización inicial de las mismas (algunos de ellos se muestran en la figura 3.3).

---

Figura 3.3: Diagramas de difracción de polvo de las muestras  $REBaCuCoO_{5+\delta}$  en orden de arriba hacia abajo Tm, Er, Y, Dy, Eu, Sm, Nd, Pr y La obtenidas con el difractómetro SEIFERT Scintag PAD II. Los diagramas se han ordenado de forma de permitir la observación de la evolución del número y posición de los máximos al variar el radio iónico de  $RE^{3+}$ . Para Tm y Sm no se obtuvieron diagramas completos sino solamente en la región de ángulos bajos para chequear la presencia de impurezas.



REBaCuCoO<sub>5+δ</sub> - CXPD  
SEIFERT - Scintag PAD II  
20 - 100 °, 0.02 °/paso en 2θ  
 $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ , CuK<sub>α</sub>

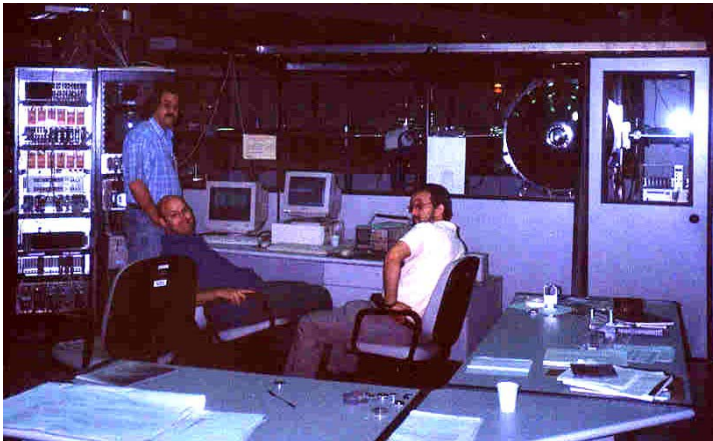


### 3.3.2 Difracción de rayos X de sincrotrón (SXP):

La caracterización cristalográfica de las muestras preparadas, se llevó a cabo, utilizando datos de difracción de rayos X de polvo obtenidos con radiación sincrotrón en la estación D12A-XRD1 del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón de Campinas – SP – Brasil. El acceso a esta estación experimental se logró luego de la aprobación de un proyecto académicamente viable de estudio de cerámicos de fórmula general  $REBaM_2O_{5+\delta}$  (RE = Tierras Raras o Y y M = Mn, Fe, Co y/o Cu). Los experimentos, realizados en tres etapas separadas en el tiempo y utilizando condiciones experimentales diferentes, fueron aprobados individualmente entre otras propuestas. Se describen las tres instancias por separado al haber ocurrido cambios en el equipamiento utilizado y en las condiciones de medida.

En general, en este tipo de estaciones experimentales, es posible contar con radiación sincrotrón unos minutos después de que se produce la inyección de electrones en el anillo. La intensidad del haz en ese momento es máxima produciéndose (salvo corte de energía) un decaimiento exponencial de la intensidad de corriente en el anillo de almacenaje que es acompañado por una reducción en la intensidad de radiación. Luego de un número determinado de horas de funcionamiento continuo del haz, cuando la intensidad de corriente se ha reducido a un valor seleccionado (entre la mitad y la cuarta parte aproximadamente de la intensidad inicial) se corta la circulación de electrones y se vuelve a realizar una inyección de corriente regenerando las condiciones de funcionamiento con la más alta intensidad disponible. La modalidad de funcionamiento del LNLS en lo que refiere al tiempo de haz disponible y la intensidad del anillo durante el día, ha variado durante los dos últimos años debido a las mejoras que se han hecho en este centro, por lo tanto, las condiciones particulares en que fueron realizados los experimentos se describen en cada sección.

Debido a las características del fenómeno de emisión que produce la radiación sincrotrón, el haz utilizado para realizar las medidas es paralelo (no divergente) en dirección vertical y de dimensiones muy inferiores a las de la muestra (típicamente 2mm de altura por 3 mm de ancho) por lo que la única corrección que es necesario aplicar a los datos es el error de punto cero del ángulo  $2\theta$ .



3.4:a- El hall experimental del LNLs como se encontraba el 17 de febrero de 2003 durante la XIII RAU. Abajo a la izquierda se observa la estación experimental D12A-XRD1. b.- Vista de la estación D12A-XRD1 del LNLs (agosto de 2002) donde se observa el difractómetro de polvo tipo cámara Debye-Scherrer utilizada en la primera etapa de experimentos SXPd. c.- El difractómetro de 6 ejes Huber utilizado para realizar las medidas en la segunda y tercera etapas de experimentos de SXPd.

La financiación necesaria para el viaje y la estadía de los participantes en las tres instancias de medida (Prof. A. W. Mombrú y quien suscribe) provino del Proyecto 6046 de FCE – 2000, CONICYT y del Programa de Auxilio a Investigadores del LNLS.

La figura 3.4 muestra una vista general del hall experimental del LNLS y de la estación D12A-XRD1 donde fueron realizados los experimentos de difracción de rayos X de polvo.

### **3.3.2.1 Primera Etapa:**

Desarrollada entre el lunes 1 y viernes 5 de abril de 2002 con la participación de quien suscribe, permitió realizar seis diagramas de difracción de rayos X de polvo de las muestras que, en igual número, habían sido preparadas hasta ese momento ( $\text{REBaCuCoO}_{5+\delta}$  con RE = Y, La, Pr, Nd, Er y Dy). Adicionalmente se realizó un diagrama de difracción de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  patrón de difracción [3.8] para determinar la longitud de onda exacta de la radiación incidente. Se utilizó para esto el difractómetro tipo cámara de Debye-Scherrer utilizado hasta mayo de 2002 en la estación D12A-XRD1 [3.9-3.11]. Las condiciones de los experimentos fueron: radiación monocromática de energía 8.72(1) keV ( $\lambda = 1.42254(1)$  Å luego del refinamiento Rietveld del diagrama de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  patrón) obtenida con monocromador de doble cristal de Si; geometría de Bragg-Brentano con haz paralelo, rendijas de tipo Soller para el haz difractado y detectores de cámara de ionización y de centelleo (para medida de intensidad del haz incidente y difractado respectivamente). Fue necesaria la inclusión de rendijas tipo Soller, que reducen apreciablemente la intensidad medida por el detector, debido a que el haz presentaba divergencia horizontal.

La energía de la radiación incidente fue seleccionada de forma de obtener la mayor intensidad posible en la muestra y evitar la cercanía de la misma con los bordes de absorción de Cu y Co para evitar pérdidas por absorción. Los diagramas fueron obtenidos en rangos entre 20 y 120 ° en  $2\theta$  utilizando pasos constantes de 0.01, a 0.02 ° y tiempos de colección constante de 2 a 4 s/paso, dependiendo de la intensidad de corriente del anillo (variando entre 150 y 70 mA), del poder de difracción de las muestras y del rango de  $2\theta$  barrido.

Teniendo en cuenta que, durante el período de trabajo, se contaba con 16 hs. de radiación por día, divididas en dos períodos de 8 hs. respectivamente (8:00 AM a 4 PM y 5 PM a 1 AM del día siguiente), y que la alineación del instrumento en la longitud de

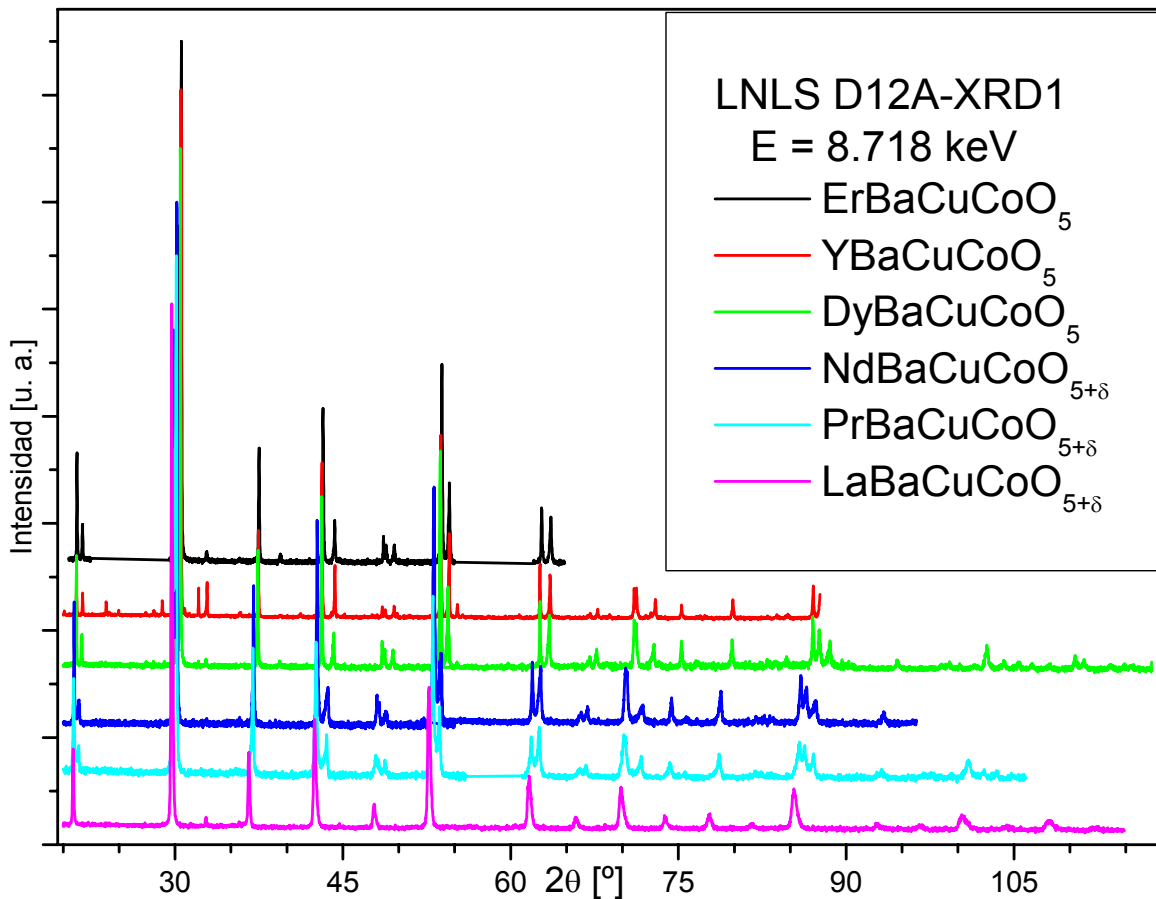


Figura 3.5: Diagramas de polvo obtenidos en la estación D12A-XRD1 del LNL en abril de 2002. Se observan regiones duplicadas y no medidas en los distintos diagramas. Los datos mostrados corresponden a la intensidad cruda. La longitud de onda utilizada en el experimento fue  $\lambda = 1.42254 \text{ \AA}$  correspondiente a una energía  $E = 8.715 \text{ keV}$ .

onda deseada insumió un día completo de trabajo, fue necesario realizar varios de los diagramas en varias etapas, colectándose porciones de rangos cortos en  $2\theta$  con tamaño de paso y tiempo de colección optimizado según el rango de trabajo y la intensidad de corriente disponible. Por esta razón los diagramas de las muestras conteniendo Pr, Nd y Dy fueron realizados en dos etapas y el de la muestra conteniendo Er en 3. La figura 3.5 muestra los diagramas obtenidos para las seis muestras mencionadas. En los casos en que fue posible, se programó que dos diagramas de la misma muestra barrieran un rango en común, (aunque con pasos en  $2\theta$  y tiempos de conteo distintos) conteniendo al menos un máximo de difracción, de manera de simplificar la posterior corrección de los datos. En otros casos se evitó coleccionar regiones de diagrama donde no se observan máximos de difracción de intensidad apreciable.

Se dedicaron entre 8 y 12 hs. haz efectivo a cada muestra divididos en los intervalos convenientes según las condiciones mencionadas.

Las intensidades experimentales obtenidas fueron normalizadas teniendo en cuenta el decaimiento exponencial de la intensidad del haz incidente con el tiempo. Esta corrección se llevó a cabo utilizando las cuentas del monitor (cámara de ionización). Para hallar la intensidad de difracción normalizada ( $I$ ) a partir de la intensidad medida y la intensidad del monitor se aplicó la ecuación 2.41.

El análisis cuidadoso de los resultados obtenidos al aplicar la normalización mencionada, denunciaba la existencia de inconsistencias entre dos diagramas con regiones comunes o dos diagramas consecutivos. Luego de estudiar el problema se observó que cuando no llegaban rayos X a la cámara de ionización, ésta marcaba un valor distinto de cero. Este error de ajuste de cero produce un corrimiento constante del valor de  $I_{monitor}$  que es proporcionalmente mayor a menor intensidad, por lo tanto no puede despreciarse de la corrección si las dos regiones a normalizar presentan grandes diferencias de intensidad incidente (situación que siempre ocurre cuando una medida se detiene antes de una inyección y se reanuda luego de ella). La ecuación correcta para realizar las correcciones fue entonces:

$$I = \frac{I_{medida}}{f(I_{monitor} + C_{I=0})} \quad (3.2)$$

siendo  $C_{I=0}$  la intensidad indicada por el monitor cuando no llegan rayos X a la cámara de ionización.

La constante  $C_{I=0}$  debió extraerse de los propios diagramas experimentales ya que depende del tiempo de conteo por paso y varía con las condiciones de operación de la cámara de ionización (gas ionizable, temperatura, etc).

La figura 3.6 muestra las zonas de corte de los diagramas correspondientes a la muestra DyBaCuCoO<sub>5</sub> con las correcciones realizadas aplicando la ecuación 2.41 (3.6.a y 3.6.b) donde se ignoró la constante  $C_{I=0}$  y la ecuación 3.2 (3.6.a y 3.6.c). El ajuste mediante la ecuación 3.2 es excepcional.

### 3.3.2.2. Segunda Etapa.

Desarrollada entre el lunes 19 y viernes 23 de agosto de 2002, con la participación de A. W. Mombrú y quien suscribe, permitió realizar diagramas de difracción de las nueve muestras preparadas (REBaCuCoO<sub>5+δ</sub> con RE = Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Dy, Er y Tm). Adicionalmente, se realizó un diagrama de difracción de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> patrón de difracción para determinar la longitud de onda exacta de la radiación incidente.

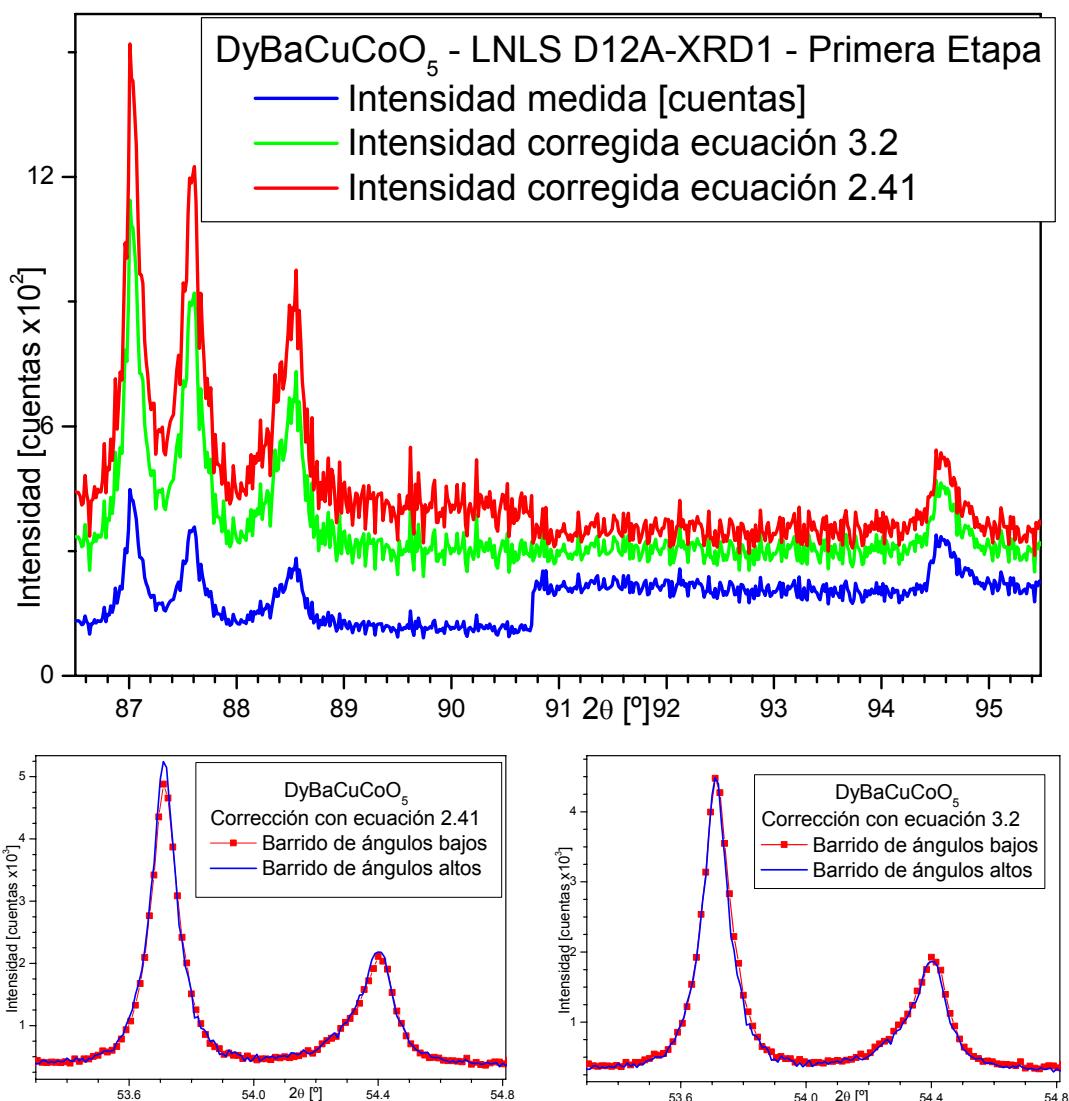


Figura 3.6: Datos de SXPD obtenidos para la muestra  $\text{DyBaCuCoO}_5$  en 3 etapas. a- el corte en  $90.78^\circ$  para realizar una inyección produce un escalón en el diagrama (línea azul). Se realiza la corrección asumiendo  $C_{I=0} = 0$  (línea roja) y  $C_{I=0} = 96700$  (línea verde) lográndose una mejora evidente. b.- Normalización de la intensidad de un corte anterior donde se midió por duplicado un doblete de picos en  $2\theta = 53.7^\circ$  y  $54.4^\circ$  asumiendo  $C_{I=0} = 0$ . c.- ídem. b pero utilizando el valor de  $C_{I=0}$  determinado en el otro corte. La mejora en el ajuste entre b y c es notoria.

Se utilizó para esto el difractómetro de seis ejes Huber de la estación D12A-XRD1. Se realizaron medidas con radiación de dos energías diferentes.

Utilizando radiación monocromática de energía  $10.96(1)$  keV ( $\lambda = 1.13131(1)$  Å) se colectaron datos de las muestras  $\text{REBaCuCoO}_{5+\delta}$  con RE = Y, La, Pr, Sm, Eu, Er y Tm y utilizando radiación monocromática de energía  $7.69(1)$  keV ( $\lambda = 1.61129$  Å) de las muestras  $\text{REBaCuCoO}_{5+\delta}$  con RE = Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Dy, Er y Tm. La radiación monocromática incidente fue obtenida con monocromador de doble cristal de Si y utilizando un espejo de focalización horizontal de Rh que produjo un aumento de

200 % en la intensidad del haz incidente respecto a la primera etapa (3.3.2.1); geometría de Bragg-Brentano con haz paralelo en dirección vertical y convergente sobre la muestra en dirección horizontal (como resultado del espejo focalizante), monocromador de haz difractado de monocristal de Ge y detectores de cámara de ionización y de centelleo (para medida de intensidad del haz incidente y difractado respectivamente).

Las energías de la radiación incidente fueron seleccionadas de forma de optimizar el tiempo de colección de datos permitiendo realizar medidas en dos energías diferentes para completar un estudio de dispersión anómala, al utilizar una radiación de energía muy cercana a la del borde de absorción de Co ( $E_{\text{borde}} = 7.71 \text{ keV}$ ) y otra lejana a éste. En base a esto se utilizó radiación incidente de 10.96 keV, porque el sistema experimental estaba alineado y en óptimas condiciones de funcionamiento para esa energía en el momento de comenzar el experimento. Posteriormente se ajustó la energía a  $\sim 20 \text{ eV}$  por debajo del borde de absorción de Co y se alineó el instrumento nuevamente. El proceso de alineación requirió aproximadamente de 1 y  $\frac{1}{2}$  días debido a que la respuesta de la cámara de ionización utilizada como monitor de radiación no presentaba un comportamiento lineal con la intensidad del haz incidente a la energía de trabajo. Esto requirió la instalación de un detector de centelleo que medía la intensidad de la radiación dispersada por la ventana de kapton de la cámara de ionización como forma de determinar la intensidad del haz incidente. Se verificó que la respuesta de este sistema fuera lineal, previo a la colección de datos.

La estrategia de colección de datos fue modificada también durante este experimento con respecto a la primera etapa para optimizar el tiempo y la calidad de los mismos. Primeramente se realizó diagrama de difracción de  $\text{ErBaCuCoO}_5$  barriendo en  $2\theta$  entre 5 y 100 ° con paso de 0.01 ° en dos etapas con una región común entre 60 y 61.5 ° utilizando tiempo de colección en cada paso determinado por la obtención de cuentas de monitor constantes. Posteriormente se resolvió coleccionar los datos en pasos constantes en Q manteniendo el tiempo de conteo determinado mediante cuentas de monitor constantes. Este cambio de pasos constantes  $\Delta 2\theta$  a  $\Delta Q$  permitió ampliar el rango de cobertura angular de cada diagrama manteniendo el tiempo total de colección para cada uno de ellos. Los barridos fueron realizados con las siguientes condiciones:  $Q_{\text{mínimo}}$  entre 0.5 o 0.6  $\text{\AA}^{-1}$ ;  $Q_{\text{máximo}}$  entre 7 o 9  $\text{\AA}^{-1}$  ( $2\theta_{\text{mín.}}$  entre 5 y 10 ° y  $2\theta_{\text{máx.}}$  entre 120 y 144 ° según  $\lambda$ );  $\Delta Q$  entre 0.001 y 0.002  $\text{\AA}^{-1}$  (según ancho de pico característico de la muestra) y tiempos de conteo variables entre 0.9 y 2 s/paso según la intensidad de



corriente en el anillo. Los diagramas obtenidos por este procedimiento insumieron tiempos entre 3 y 4 hs. Las longitudes de onda estimadas para el cálculo de  $2\theta$  a partir de Q realizados por el instrumento fueron 1.13225 Å y 1.61229 Å para las energías 10.95 keV y 7.69 keV respectivamente.

Las longitudes de onda exactas de la radiación incidente fueron determinadas con posterioridad a los experimentos mediante refinamiento Rietveld de diagramas de  $Y_2O_3$  patrón obtenidos con energía de 7.69 keV y utilizando un diagrama de CXPDP obtenido con radiación de  $Cu-K_\alpha$  (de longitud de onda conocida exactamente). La longitud de onda así determinada fue utilizada para determinar la otra energía utilizada mediante refinamiento Rietveld de diagramas de  $TmBaCuCoO_5$  determinados a las dos energías mencionadas junto con uno de NPD.

Durante el período de tiempo en que se realizó el experimento, la fuente de radiación sincrotrón trabajaba durante las 24 hs del día, produciéndose dos cortes para inyección a las 7:30 y a las 16:30 hs. Descontando el tiempo dedicado a alineación del instrumento y sustitución de la cámara de ionización al cambiar la energía de la radiación incidente, se contó con unas 80 hs. de haz efectivas siendo posible la realización de unos veinte diagramas, incluyendo el de  $Y_2O_3$ .

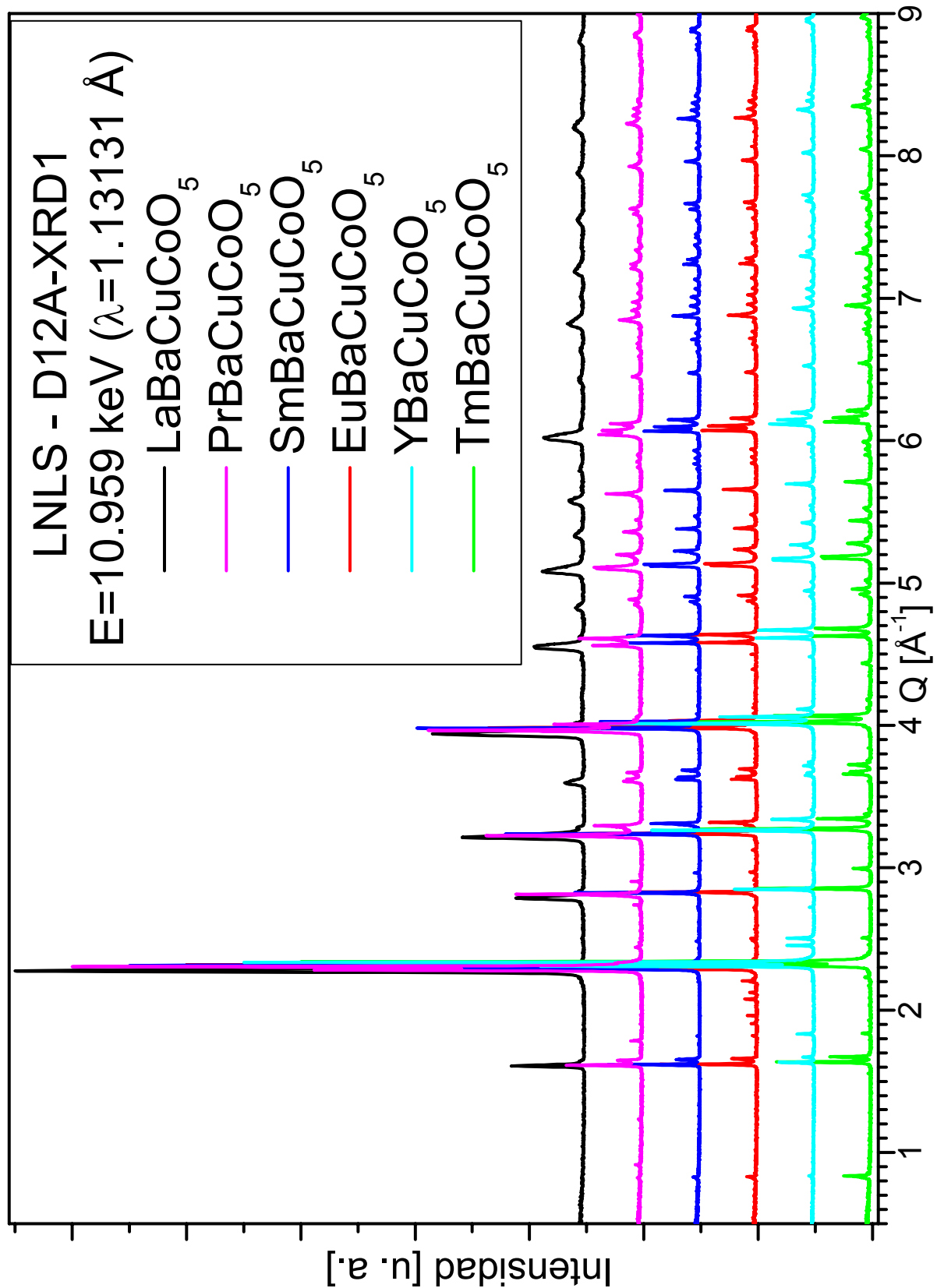
La figura 3.7.a muestra los diagramas obtenidos utilizando la radiación de energía 10.96 keV mientras que la 3.7.b los obtenidos utilizando radiación de energía 7.69 keV. El cuadro de la figura b muestra la diferencia de intensidad de algunos máximos de difracción en presencia y ausencia de dispersión anómala de Co.

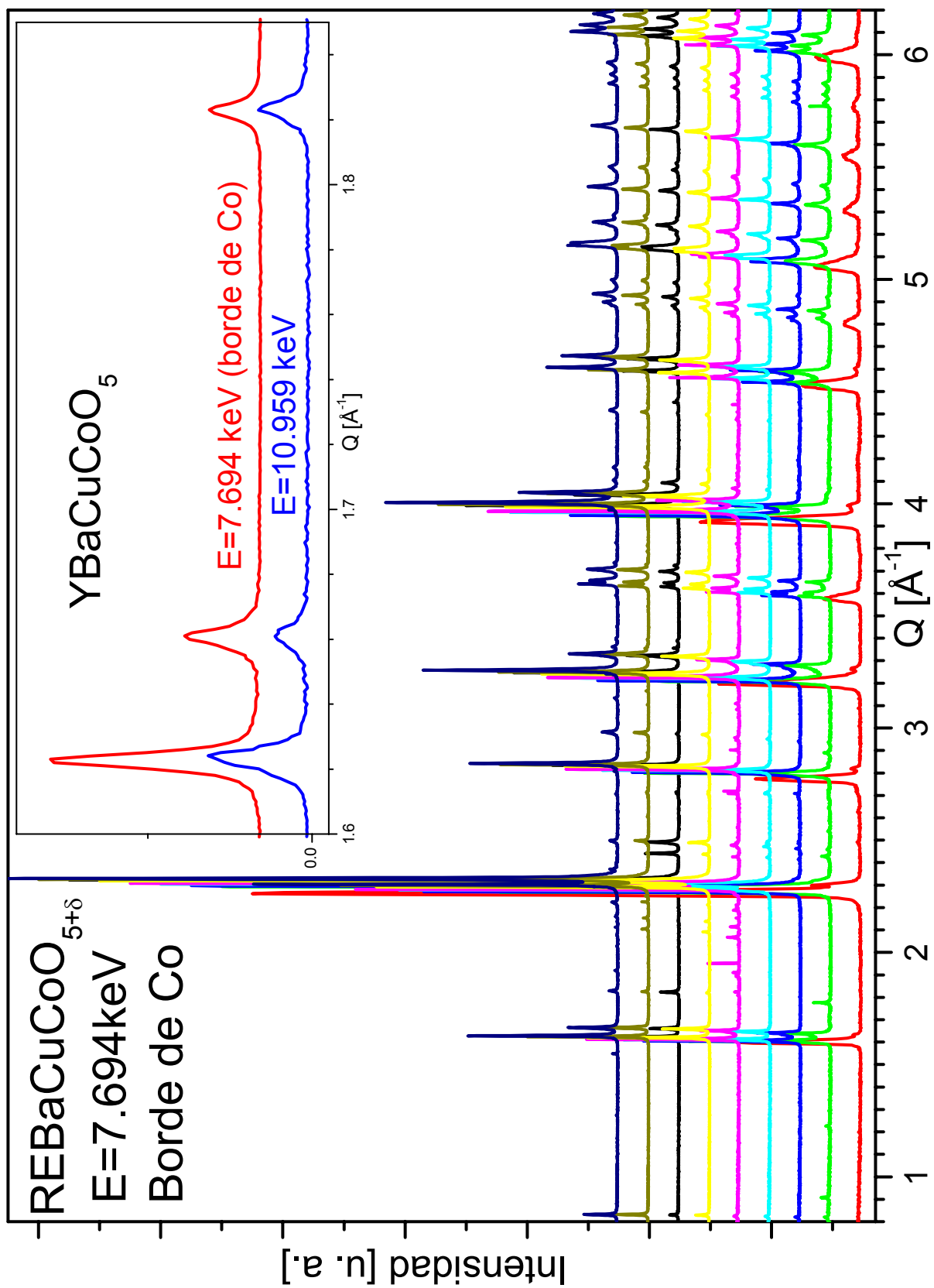
### 3.3.2.3 Tercera Etapa.

Desarrollada entre el 15 y 18 de agosto de 2003 (3 días hábiles de funcionamiento de la fuente de radiación sincrotrón) con la participación de A. W. Mombrú, permitió obtener diagramas de difracción complementarios de las muestras  $REBaCuCoO_{5+\delta}$  oxidadas, con RE = La, Pr, Sm, Eu y Dy, además de muestras de  $PrBaCuCoO_{5+\delta}$  obtenidas con tiempos de calentamientos diferentes y de  $LaBaCuCoO_{5+\delta}$  preparada en su tercera etapa. Todas estas medidas fueron realizadas con radiación de energía 9.67 keV ( $\lambda = 1.28221(1)$  Å), seleccionada utilizando idénticos criterios que en la primera etapa.

Debido a que las condiciones de operación de la fuente de luz sincrotrón fueron mejoradas en el período entre la segunda y tercera etapas, en esta última se trabajó con

Figura 3.7: Diagramas de polvo obtenidos durante la Segunda Etapa de medidas en la estación D12A-XRD1 del LNLS. a.- El diagrama de  $\text{ErBaCuCoO}_5$  obtenido utilizando barrido en  $2\theta$  no está incluido b.- El cuadro muestra la diferencia de intensidad de algunos máximos de difracción cuando se utiliza una radiación de energía cercana al borde de absorción de Co de la muestra y otra lejana al mismo.





corrientes inyectadas tres veces más grandes que en la segunda. Por lo tanto se repitieron las condiciones de colección de datos en Q con pasos de  $\Delta Q$  constante con tiempos de colección ajustado al registro de un número constante de cuentas en el monitor, logrando obtener diagramas de idéntica calidad en tiempos de entre 1 y 1.5 h. La longitud de onda aproximada de la radiación incidente utilizada para el cálculo de  $2\theta$  a partir de Q fue 1.28336 Å.

La longitud de onda exacta de la radiación incidente fue obtenida a partir del refinamiento Rietveld de un diagrama de  $Y_2O_3$  patrón obtenido durante el experimento junto con un diagrama obtenido con radiación de Cu- $K_\alpha$ ).

La conversión de formato de los datos obtenidos en las tres etapas de experimentos de SXPd para su posterior utilización en programas de análisis estructural por el método de Rietveld fue realizado mediante el programa ConvX [3.12].

Resúmenes de los resultados preliminares de las dos primeras etapas han sido publicados en el reporte anual de actividades del año 2002 del LNLS [3.13-3.14].

### 3.3.3 Difracción de neutrones (NPD):

Durante el período lunes 16 a viernes 20 de setiembre de 2002 se realizó, con la participación de quien suscribe, un experimento de difracción de neutrones sobre muestras  $REBaCuCoO_{5+\delta}$  con RE = Y, La, Pr, Nd, Dy y Er utilizando el difractómetro de polvo de alta resolución BT1 del NIST Center for Neutron Research – NIST – Gaithersburg – MD – USA [3.15]. Este instrumento (Figura 3.8) está equipado con monocromadores de Si, Cu o Ge que pueden ser utilizados para producir un haz de neutrones monocromáticos que inciden sobre una muestra empacada apretadamente en un porta-muestras de vanadio sellado bajo He cuya temperatura puede ser regulada entre 15 y 800 K. La radiación difractada es colectada por un banco de treinta y dos detectores colocados cada  $\sim 5^\circ$  en  $2\theta$  en un arreglo experimental de geometría de transmisión.

El acceso al instrumento fue posible debido a que la propuesta de investigación sometida a consideración del panel evaluador, fue considerada como viable y de interés

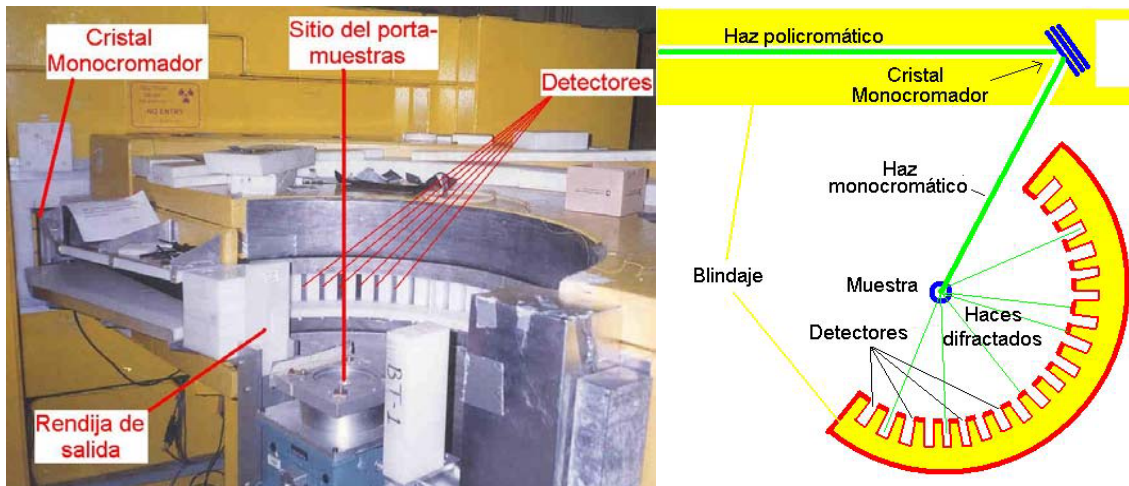


Figura 3.8: Difractómetro de polvo de neutrones de alta resolución (instrumento BT1 presente en NCNR-NIST) donde se observa el orificio de salida de los neutrones desde el monocromador, el sitio donde se apoya el porta-muestras y el arreglo de detectores que se mueven en un semicírculo alrededor de la muestra (fotografía tomada en agosto de 1997). El esquema muestra los elementos más importantes del sistema.

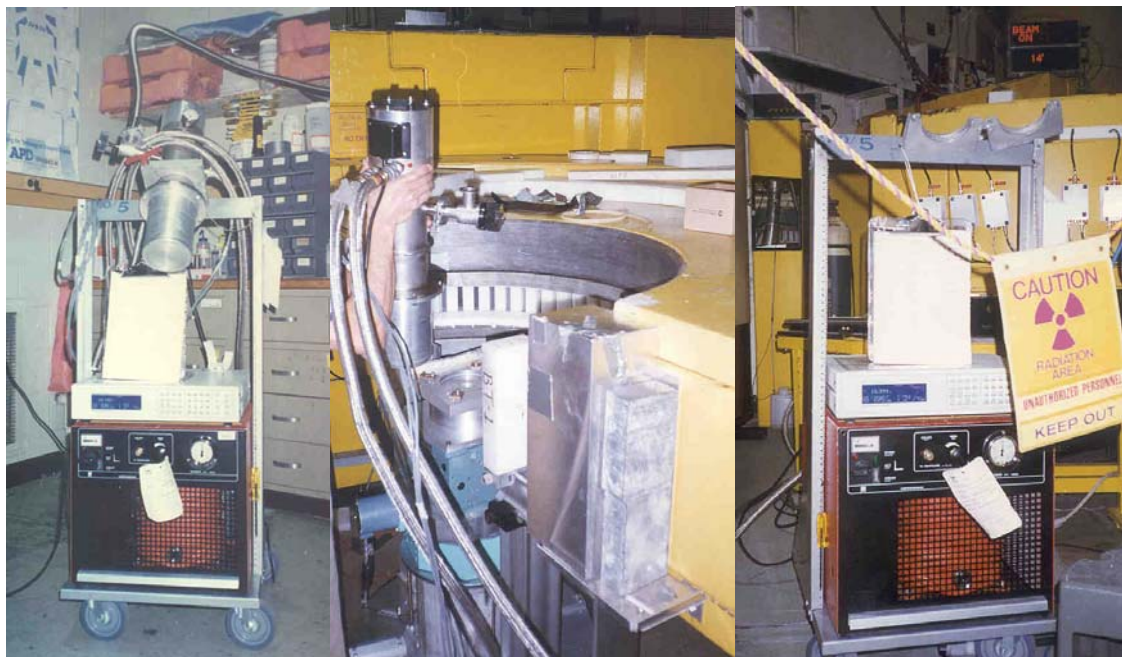


Figura 3.9: a.- CCR enfriando una muestra montada dentro de su cámara refrigeradora (cilindro plateado). b.- Montado de cámara refrigeradora en posición de porta-muestras para realizar experimento de difracción a baja temperatura. c.- Sistema de control de temperatura conectado al sistema de control de difractómetro mientras se realiza un experimento de difracción. En el display del instrumento (caja blanca) puede leerse una temperatura de 15.3 K. En el ángulo superior derecho de la imagen se observa el anuncio que indica que el haz de neutrones está encendido (BEAM ON) y que se está utilizando el colimador de 15''.

científico mereciendo una asignación inicial de cuatro días de utilización del equipo (17 a 20 de setiembre).

Durante este período se realizaron 12 barridos de 8 hs. de duración (incluyendo tiempo de montaje de muestra y cambio de condiciones experimentales) entre 3 y 165 ° con pasos de 0.05 ° en  $2\theta$  sobre distintas muestras, a distintas temperaturas y utilizando radiación de longitud de onda distinta según el detalle de la tabla 3.1. La estrategia de colección de datos con utilización de detectores múltiples no permite identificar un tiempo de colección por paso ya que cada punto del diagrama obtiene su intensidad del promedio de varias intensidades colectadas por los distintos detectores que barren esa región (entre uno y tres según  $2\theta$ ) en un proceso que puede ser repetido el número de veces que se desee. En particular los diagramas mencionados fueron colectados en dos barridos de 3 hs. cada uno y luego combinados para obtener el diagrama final.

La selección del volumen de muestra a utilizar se basó en la absorción de neutrones de cada uno de los nucleidos presentes [3.16], siendo en el caso de la muestra DyBaCuCoO<sub>5</sub> en el único en que debió utilizarse una cantidad menor que la preparada, para evitar que la absorción impidiera la obtención del diagrama. La tabla 3.1 también incluye la cantidad de muestra, el diámetro del porta-muestra utilizado para colocarla en el haz y el coeficiente de absorción lineal de la misma.

Las muestras que fueron medidas a temperaturas menores que la ambiente fueron enfriadas mediante un refrigerador de circuito cerrado de He (closed cycle refrigerator, CCR) que permitió obtener diagramas a temperaturas entre 15 y 298 K. La figura 3.9 muestra un CCR mientras se realiza un proceso de enfriamiento a 15 K de una muestra y la cámara refrigeradora un instante antes de ser colocada en el sitio del porta-muestras para la realización de una colección de datos a baja temperatura.

El sistema de control del instrumento permite la realización automática de tareas de cambio de temperatura y cambio de muestra operando con la misma radiación incidente, esto permitió programar el equipo para realizar trabajos de 24 hs de duración que simplificaron la operativa y optimizaron el tiempo de colección de datos.

Los recursos económicos necesarios para financiar el traslado y la estadía de quien suscribe fueron provistos por el Proyecto 6046 del FCE2000.

La figura 3.10.a muestra todos los diagramas obtenidos a temperatura ambiente durante el período mencionado y la 3.10.b los obtenidos para  $T \leq 31$  K.

Los resultados de este trabajo ameritaron la posterior asignación de tres días entre el 29 de noviembre y 1 de diciembre de 2002 y un día el 24 de noviembre de 2003.

Tabla 3.1: Detalles de los diagramas de difracción de neutrones realizados en el instrumento BT1 – NCNR.

Compuesto	m [g]	PM <sup>1</sup>	$\lambda$ [Å] <sup>2</sup>	$\mu$ [cm <sup>-1</sup> ] <sup>3</sup>	T [K]	t [hs.]	Fecha
YBaCuCoO <sub>5</sub>	~13	D	2.078	0.222	30	3	17/9/2002
YBaCuCoO <sub>5</sub>	~13	D	2.078	0.222	31	3	19/9/2002
YBaCuCoO <sub>5</sub>	~13	D	2.078	0.222	31	6	20/9/2002
YBaCuCoO <sub>5</sub>	~13	D	2.078	0.222	100	1.5	20/9/2002
LaBaCuCoO <sub>5+<math>\delta</math></sub>	~14	E	2.078	0.330	15	6	17/9/2002
LaBaCuCoO <sub>5+<math>\delta</math></sub>	~14	E	2.078	0.330	50	6	18/9/2002
LaBaCuCoO <sub>5+<math>\delta</math></sub>	~14	E	2.078	0.330	150	6	19/9/2002
LaBaCuCoO <sub>5+<math>\delta</math></sub>	~14	E	2.078	0.330	298	6	19/9/2002
LaBaCuCoO <sub>5+<math>\delta</math></sub>	~15	C	1.540	0.330	50	6	24/11/2003
LaBaCuCoO <sub>5+<math>\delta</math></sub>	~15	C	1.540	0.330	170	6	24/11/2003
LaBaCuCoO <sub>5+<math>\delta</math></sub>	~15	C	1.540	0.330	298	6	24/11/2003
PrBaCuCoO <sub>5+<math>\delta</math></sub>	~14	C	2.078	0.346	15	6	17/9/2002
PrBaCuCoO <sub>5+<math>\delta</math></sub>	~14	C	1.540	0.264	298	6	20/9/2002
NdBaCuCoO <sub>5+<math>\delta</math></sub>	~16	C	2.078	0.479	15	6	21/9/2002
DyBaCuCoO <sub>5</sub>	~3	A	1.540	4.997	298	6	18/9/2002
ErBaCuCoO <sub>5</sub>	~13	B	2.078	1.277	31	6	20/9/2002
ErBaCuCoO <sub>5</sub>	~13	B	1.540	0.956	298	6	18/9/2002
ErBaCuCoO <sub>5</sub>	~13	B	1.540	1.277	400	6	29/11/2002
ErBaCuCoO <sub>5</sub>	~13	B	1.540	1.277	500	6	29/11/2002
ErBaCuCoO <sub>5</sub>	~13	B	1.540	1.277	600	6	29/11/2002
TmBaCuCoO <sub>5</sub>	~3	A	1.540	0.678	15	6	30/11/2002
TmBaCuCoO <sub>5</sub>	~3	A	1.540	0.678	40	6	30/11/2002
TmBaCuCoO <sub>5</sub>	~3	A	2.078	0.904	298	12	1/12/2002

<sup>1</sup>PM: Porta-muestras  $\phi$  [cm] A: 0.64; B: 0.95; C: 1.11; D: 1.24; E: 1.60.

<sup>2</sup> Monocromadores Ge(311):  $\lambda = 2.078$  Å, Cu(311):  $\lambda = 1.540$  Å, colimador de 15''.

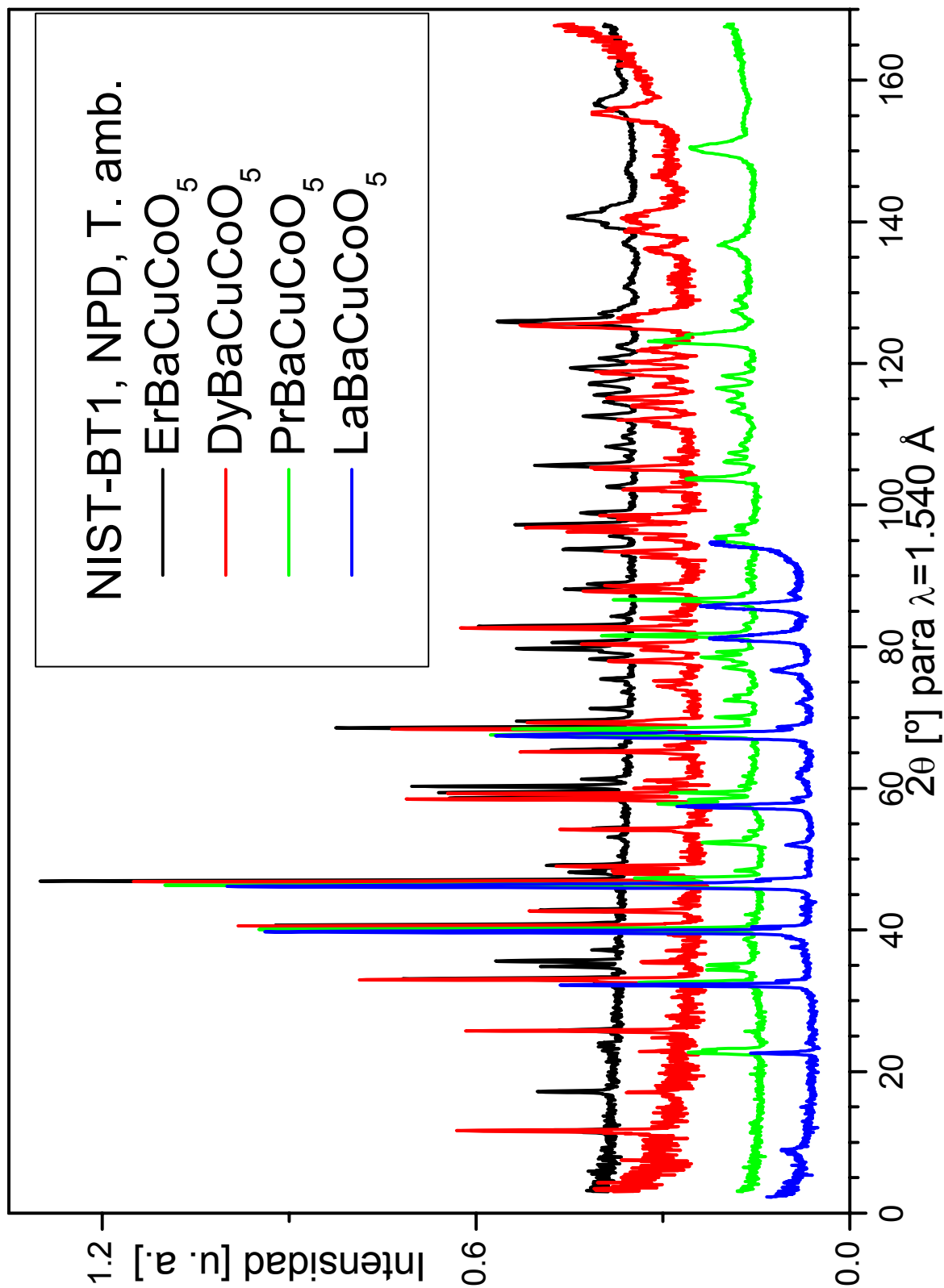
<sup>3</sup> Coeficiente de absorción lineal de neutrones.

Estos experimentos fueron realizados por la Dra. Camille Y. Jones (integrante de grupo de cristalografía del NCNR).

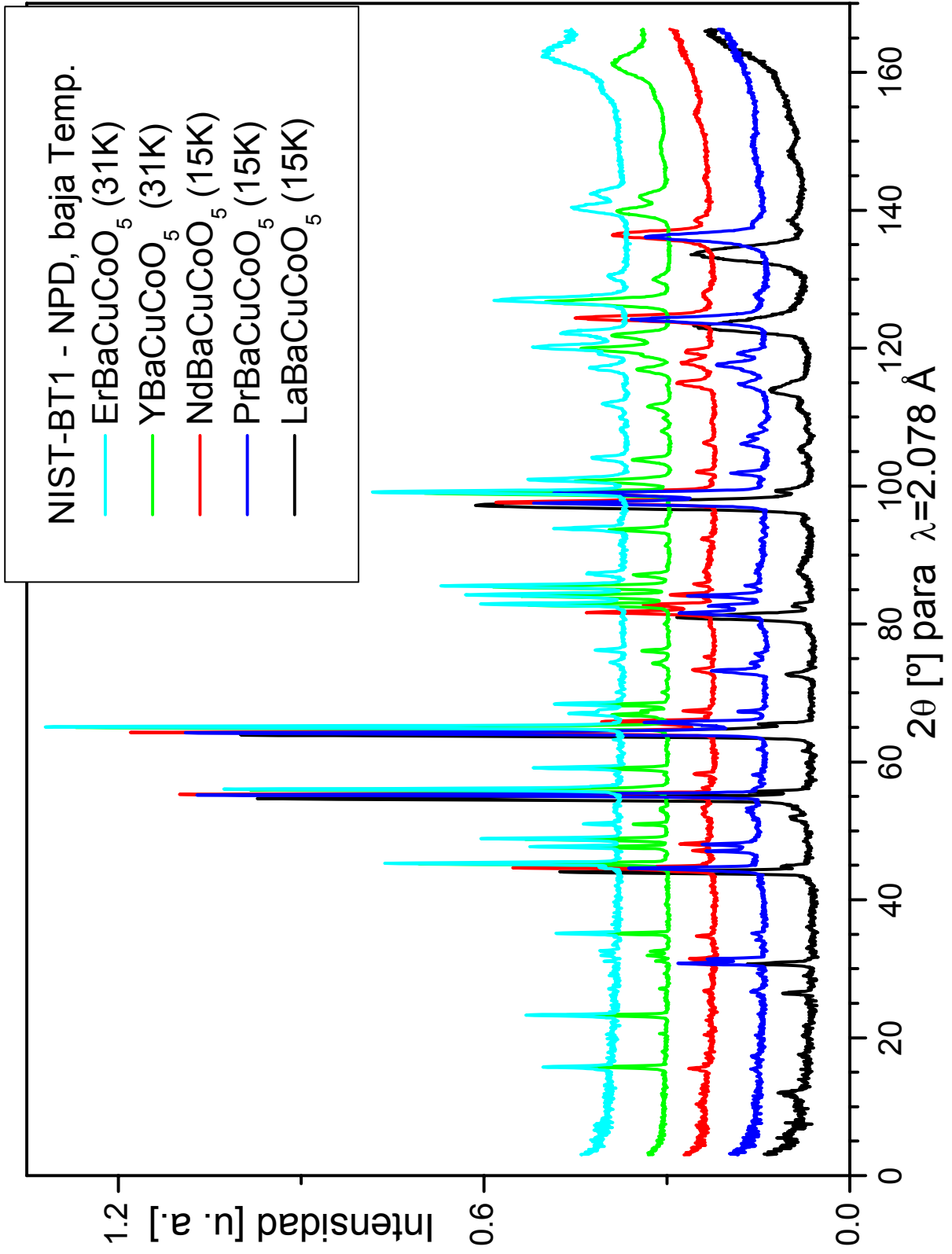
En estos períodos extra, utilizando condiciones que se describen en la tabla 3.1 se realizaron medidas de difracción de TmBaCuCoO<sub>5</sub> a 15 K y temperatura ambiente y de ErBaCuCoO<sub>5</sub> a 400, 500 y 600 K mediante la utilización de un horno donde se montó el porta-muestras. Así mismo se complementaron las medidas de la muestra LaBaCuCoO<sub>5+ $\delta$</sub>  que resultó impura en el primer experimento.

La figura 3.11 muestra los diagramas de ErBaCuCoO<sub>5</sub> a distintas temperaturas donde se observa la variación de intensidad de los máximos de difracción de origen magnético.

Figura 3.10: Diagramas de NPD obtenidos en el instrumento BT1 durante los experimentos realizados entre setiembre y noviembre de 2002. a.- Diagramas obtenidos a temperatura ambiente representados para una longitud de onda de la radiación incidente de 1.540 Å. b.- Diagramas obtenidos a temperaturas entre 15 y 31 K representados para una longitud de onda 2.078 Å.







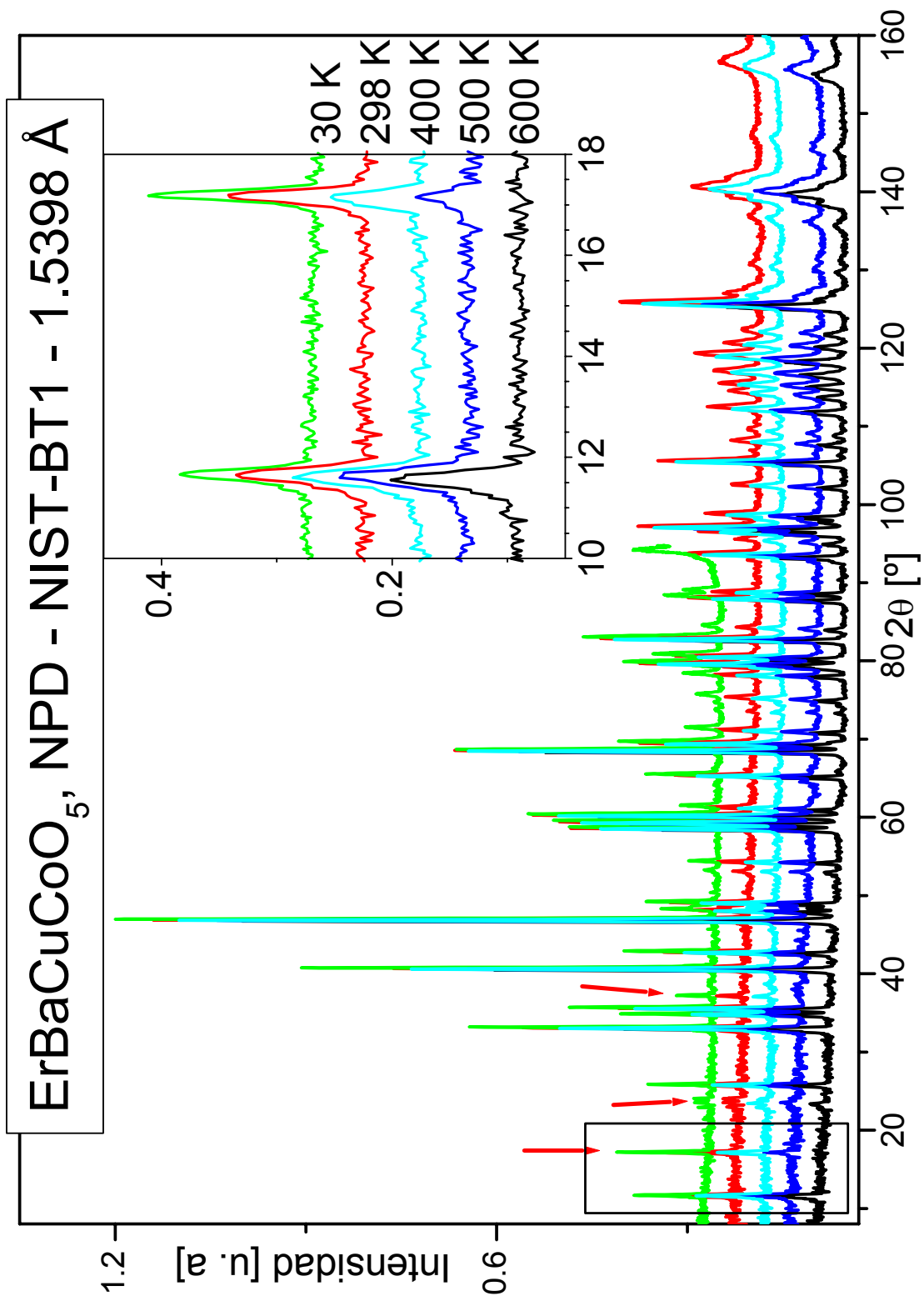


Figura 3.11: Diagramas de  $\text{ErBaCuCoO}_5$  obtenidos a distintas temperaturas donde se observa disminución de intensidad y posterior desaparición de varios máximos de difracción al aumentar la temperatura (desde arriba hacia abajo), fenómeno atribuido a difracción magnética de neutrones.. El cuadro muestra como el máximo de  $2\theta = 11.7^\circ$  no varía su intensidad con la temperatura mientras que el de  $2\theta = 17.3^\circ$  se reduce hasta desaparecer a 600 K. Algunos de los diagramas fueron obtenidos utilizando longitud de onda distinta que la utilizada para su representación por lo que fueron escalados para ajustarlos a la misma.

Los estudios realizados en el instrumento BT1 permitieron realizar la caracterización magnética de las estructuras analizadas, sin embargo se realizó un experimento específico de difracción magnética de neutrones que se describe.

### 3.3.4 Difracción magnética de neutrones (MNPd):

La colaboración establecida con C. Jones y B. H. Toby permitió también realizar estudios de coherencia de ordenamiento magnético vs. temperatura estudiando el máximo de difracción magnética de neutrones de  $\text{LaBaCuCoO}_{5+\delta}$ . El experimento realizado el día 27 de marzo de 2003 en el instrumento BT7 (espectrómetros de triple eje) del NCNR – NIST – Gaithersburg – MD – USA [3.17] operado por el Dr. J. W. Lynn.

Con la muestra montada en un porta-muestras análogo al de BT1 dentro de un CCR y utilizando una longitud de onda  $\lambda = 2.4649 \text{ \AA}$ , se realizaron medidas en dos modalidades. La primera fue colocar el detector en el ángulo  $2\theta = 31.51^\circ$ , correspondiente a la posición del máximo de difracción magnética a 7.5 K, y coleccionar la intensidad difractada por un tiempo determinado variando la temperatura en pasos hasta alcanzar la temperatura final. Mediante este procedimiento, coleccionando durante 10 minutos a cada temperatura aumentando 5 K a cada paso comenzando en 7.5 y finalizando en 305 K se obtuvo una curva de intensidad en función de la temperatura que se muestra en la figura 3.12.a. La segunda fue barrer el máximo de difracción magnética completo a una temperatura fija utilizando la geometría de transmisión. Se selecciona otra temperatura y se repite el barrido hasta obtener un número suficiente de datos. Las características de los barridos fueron,  $2\theta_{\text{ini}}$  variando entre  $27.51$  y  $29.51^\circ$ ,  $\Delta 2\theta = 0.20^\circ$ ,  $2\theta_{\text{fin}}$  entre  $31.51$  y  $36.31^\circ$ , con 1 min de conteo por paso. Se realizaron 11 barridos entre 7.5 y 205 K, 7 de ellos cubriendo la totalidad del pico magnético, que se muestran en la figura 3.12.b.

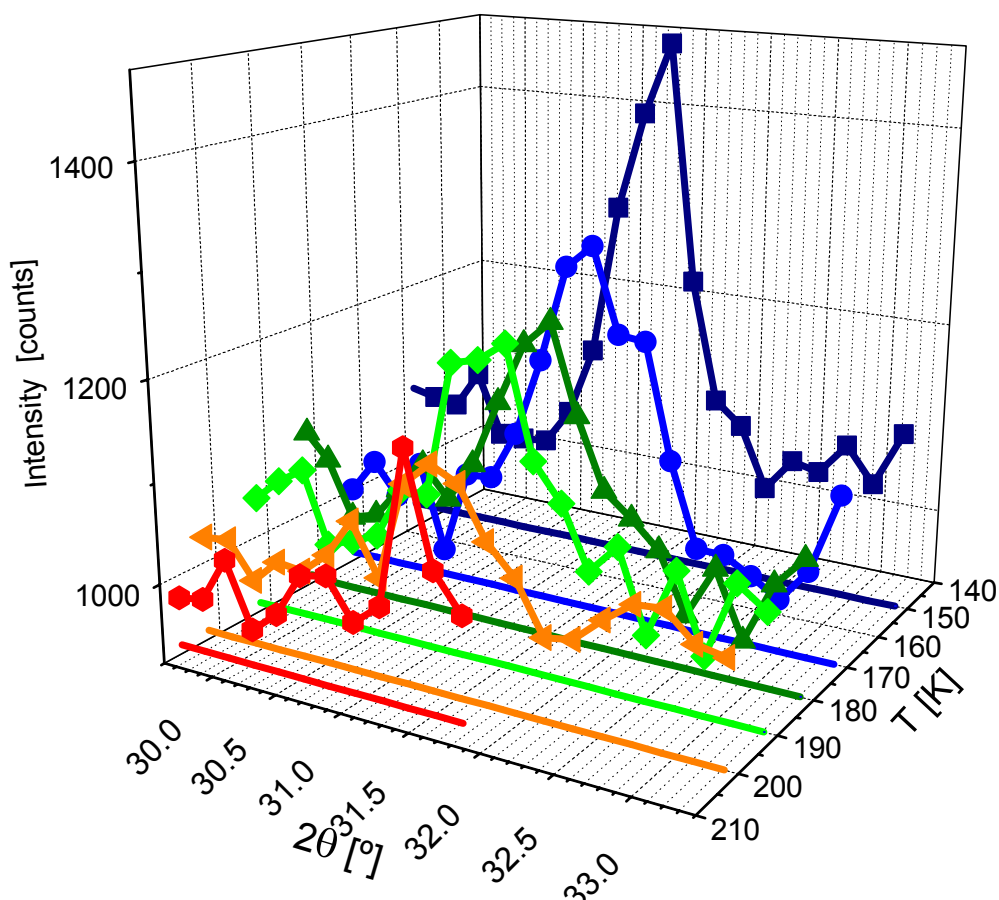
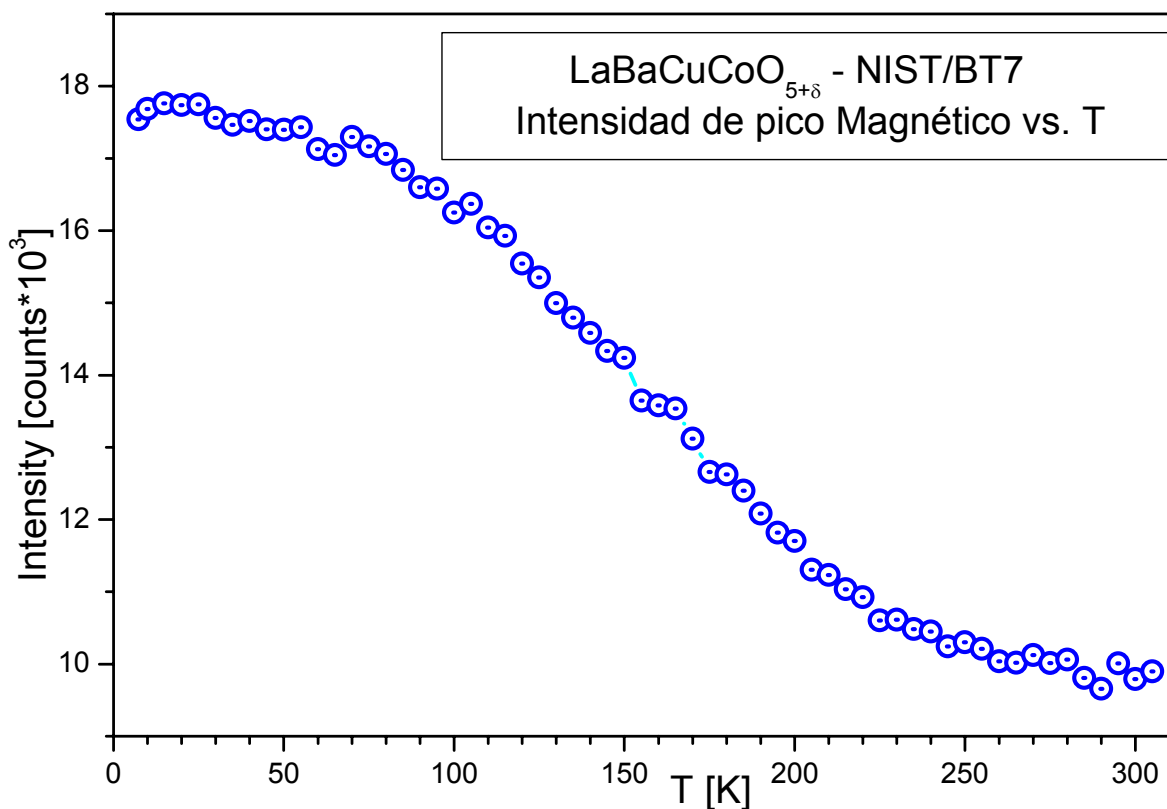


Figura 3.12: Resultados del experimento realizado en el instrumento BT7 utilizando: a.- el procedimiento de conteo con detector en posición fija. b.- el procedimiento de barrido completo de máximo a cada temperatura.

### 3.4 Técnicas complementarias de caracterización estructural:

Para complementar la información estructural obtenida de los estudios de difracción se realizaron estudios de microscopía electrónica de barrido, espectroscopía de dispersión de rayos X y análisis termogravimétrico (TGA). Los dos primeros métodos se utilizaron para verificar la pureza de las muestras y determinar correlaciones entre la forma de crecimiento de cristales de las mismas y la estructura. El análisis termogravimétrico de las muestras se realizó con el objetivo de determinar el contenido de oxígeno no estequiométrico que puede presentarse en las muestras.

#### 3.4.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM):

Se obtuvieron imágenes de microscopía electrónica de barrido de la totalidad de los compuestos de la serie REBaCuCoO<sub>5+δ</sub> preparados utilizando dos equipos distintos y utilizando preparaciones distintas de las muestras.

En agosto de 2001 se obtuvieron imágenes de los compuestos REBaCuCoO<sub>5+δ</sub> con RE = Y, La, Pr, Nd, Dy y Er utilizando el microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-5800LV Scanning Microscope presente en el Departamento da Física – Universidade Federal de São Carlos - São Carlos – SP – Brasil sobre pastillas de 5 mm de material sinterizado a 1000 °C por 18 hs. Se tomaron dos imágenes de cada uno de los compuestos mencionados con magnificaciones  $\times 2000$  y  $\times 5000$  excepto para ErBaCuCoO<sub>5</sub> que fue tomada una imagen extra con magnificación  $\times 10000$ . El instrumento operaba con un voltaje acelerador de 24 kV. La figura 3.13 muestra las tres imágenes de la muestra ErBaCuCoO<sub>5</sub> con el detalle de la forma de crecimiento de granos.

En octubre de 2003 se obtuvieron imágenes de los compuestos REBaCuCoO<sub>5+δ</sub> con RE = Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Dy, Er y Tm. En el microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-5900LV equipado con sonda EDS-Vantage de NORAN Instruments presente en el Servicio de Microscopía de la Facultad de Ciencias – UdelaR. Algunos de los resultados se muestran en la figura 3.14.

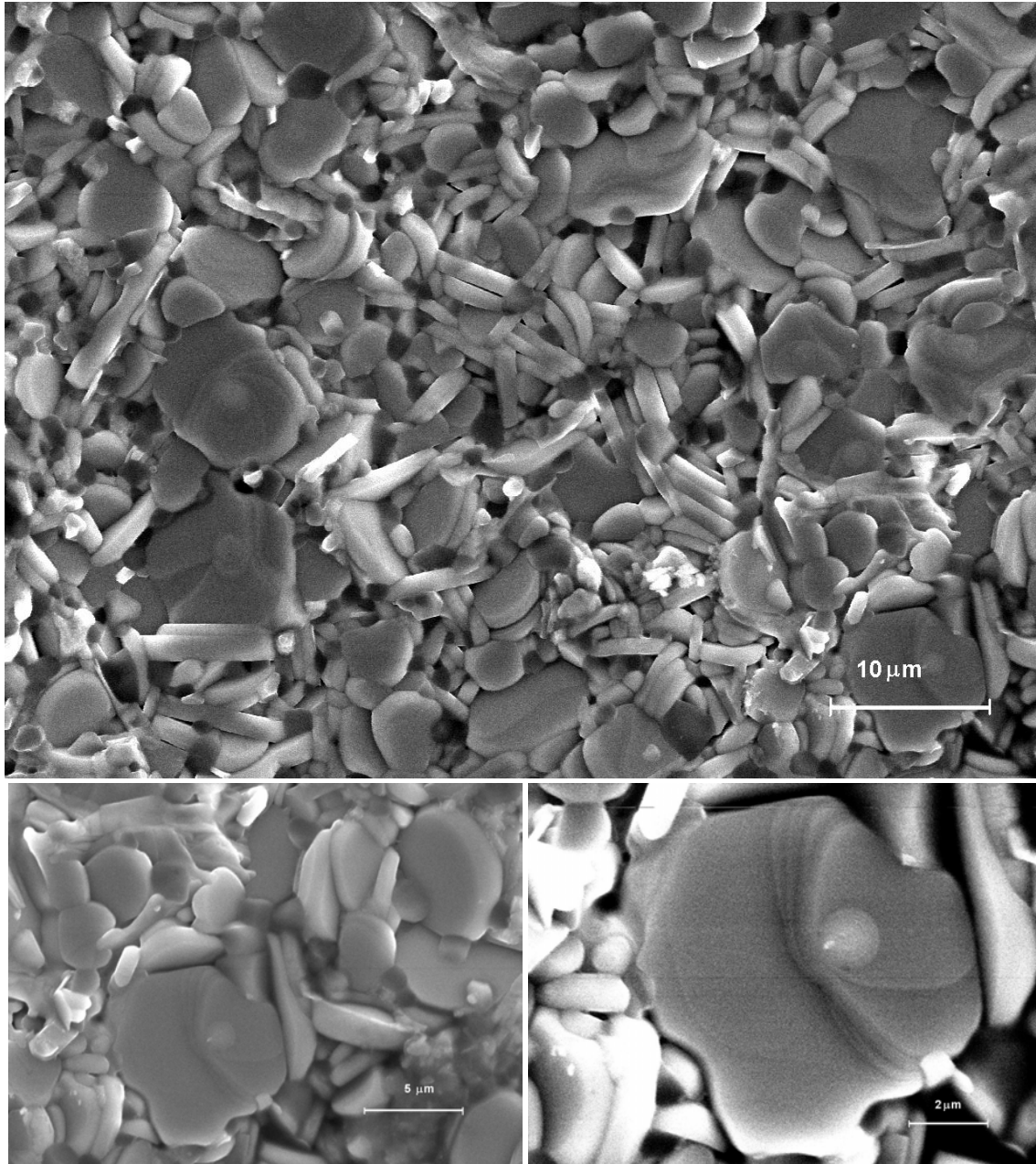


Figura 3.13: ErBaCuCoO<sub>5</sub> preparado por el método sol-gel. a. ×2000. b.- ×5000. c.- ×10000. Se observa la formación de placas de dimensiones promedio de 5×5×1 μm con subestructuras laminares crecidas a partir de núcleos claramente identificables.

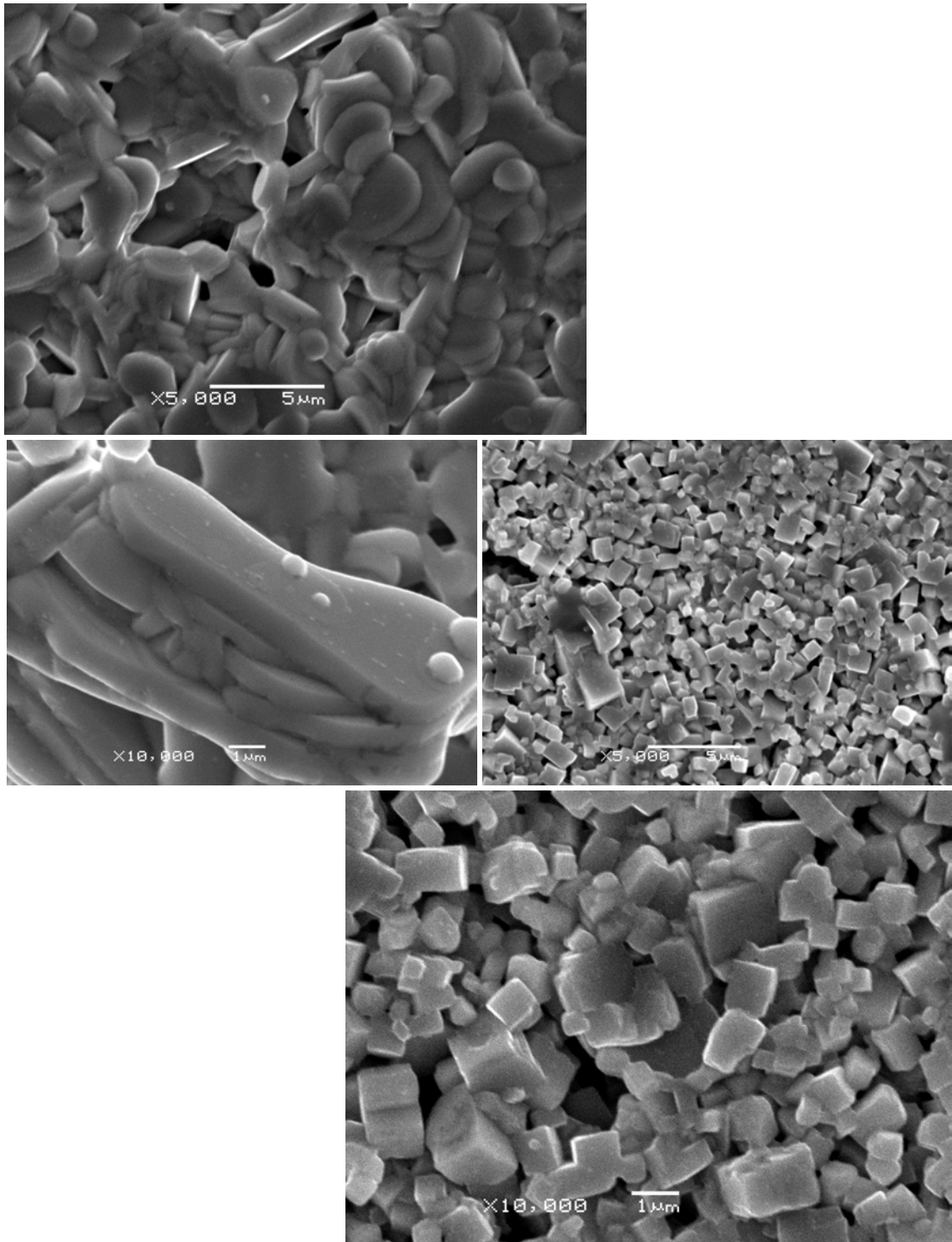


Figura 3.14: a.-  $\text{TmBaCuCoO}_5$ , magnificación  $\times 5000$  donde se observa estructura laminar como en  $\text{ErBaCuCoO}_5$  de figura 3.13. b.- Una placa de  $\text{ErBaCuCoO}_5$ , magnificación  $\times 10000$ , donde se nota que la superficie de las placas es grande respecto al ancho de las mismas. Los puntos más claros en forma de gota presentan la misma composición que la muestra y son probablemente material fundido que solidificó rápidamente. Se observan zonas de crecimiento laminar alrededor de los puntos. c.-  $\text{PrBaCuCoO}_5$ , magnificación  $\times 5000$ . d.- ídem  $\times 10000$ . La forma de cristalización en primas rómbicos muestra claramente la diferencia entre éste y los otros miembros de la serie.

### 3.4.2 Espectroscopia de dispersión de rayos X (EDS):

Se utilizó la sonda EDS-Vantage de NORAN Instruments adjunta al microscopio electrónico JEOL JSM-5900LV, para analizar la composición superficial de algunas muestras preparadas en las primeras etapas de síntesis para verificar la pureza de las mismas. Además de la observación in-situ de la superficie de las muestras, que permitió detectar cambios en la morfología superficial que denunciaran impurezas, se realizaron imágenes utilizando la energía emitida por cada elemento de la muestra y espectros en puntos particulares de las mismas para determinar la homogeneidad de composición superficial de los compuestos obtenidos (Figura 3.15).

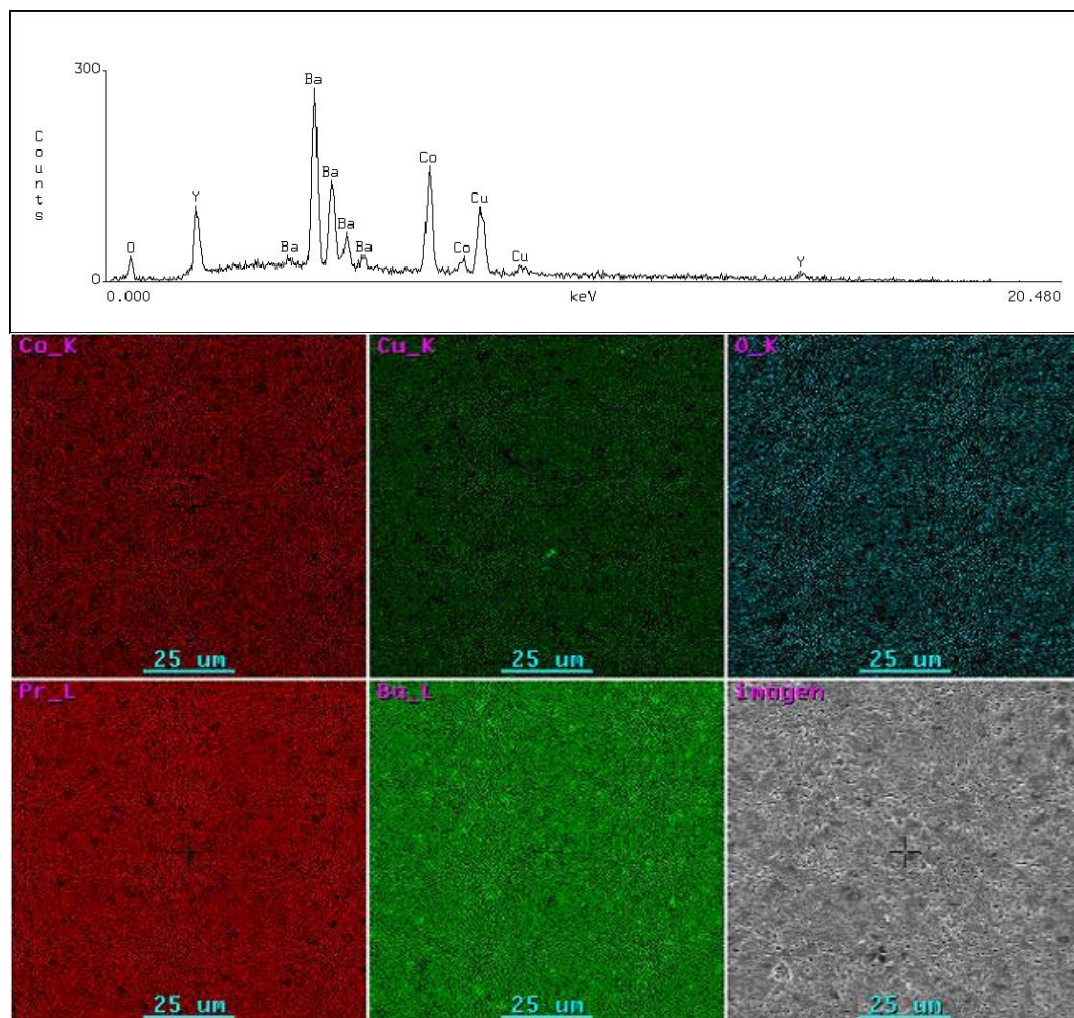


Figura 3.15: a.- Espectro EDS de  $\text{YBaCuCoO}_5$  donde se observan la líneas de emisión  $K$  de O,  $L$  y  $K$  de Y,  $K_\alpha$  y  $K_\beta$  de Co y Cu, y multiplete  $L$  de Ba. b.- Imágenes de la superficie de la muestra  $\text{PrBaCuCoO}_5$  donde se muestra la homogeneidad de la distribución de todos los elementos en la superficie. Las marcas negras visibles en el espectro de  $\text{Pr-L}_\alpha$  que se ven claras en el de  $\text{Ba-L}_\alpha$  y que pueden observarse en todas las imágenes se deben a partículas de S que quedaron adheridas sobre la superficie al colocar la muestra sobre el pegamento conductor usado en el experimento.



### 3.4.3 Análisis Termogravimétrico (TGA):

Con el propósito de determinar la posible presencia de oxígeno no estequiométrico en las muestras  $\text{LaBaCuCoO}_{5+\delta}$ ,  $\text{PrBaCuCoO}_{5+\delta}$ ,  $\text{EuBaCuCoO}_{5+\delta}$  y  $\text{ErBaCuCoO}_{5+\delta}$  se realizaron estudios de cambio de peso de la muestra con la temperatura en atmósfera inerte en un equipo termogravimétrico Marca SHIMADZU modelo TGA50 ubicado en el Laboratorio de Fisicoquímica de Superficies de la Cátedra de Fisicoquímica – Facultad de Química – UdelaR. Se determinó el contenido de oxígeno no estequiométrico ( $\delta$ ) para todas ellas. Para ello se coloca una cantidad de muestra de  $\sim 20$  mg en una cápsula de Pt, trabajando bajo un flujo de 50 ml/min de  $\text{N}_2$  ppa. Se calienta la muestra desde temperatura ambiente hasta  $950^\circ\text{C}$  a una velocidad de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ . y registrándose la temperatura y la masa de la muestra cada 2 segundos. La curva obtenida es corregida por efectos instrumentales mediante la realización de una curva con un material inerte (blanco de calibración,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

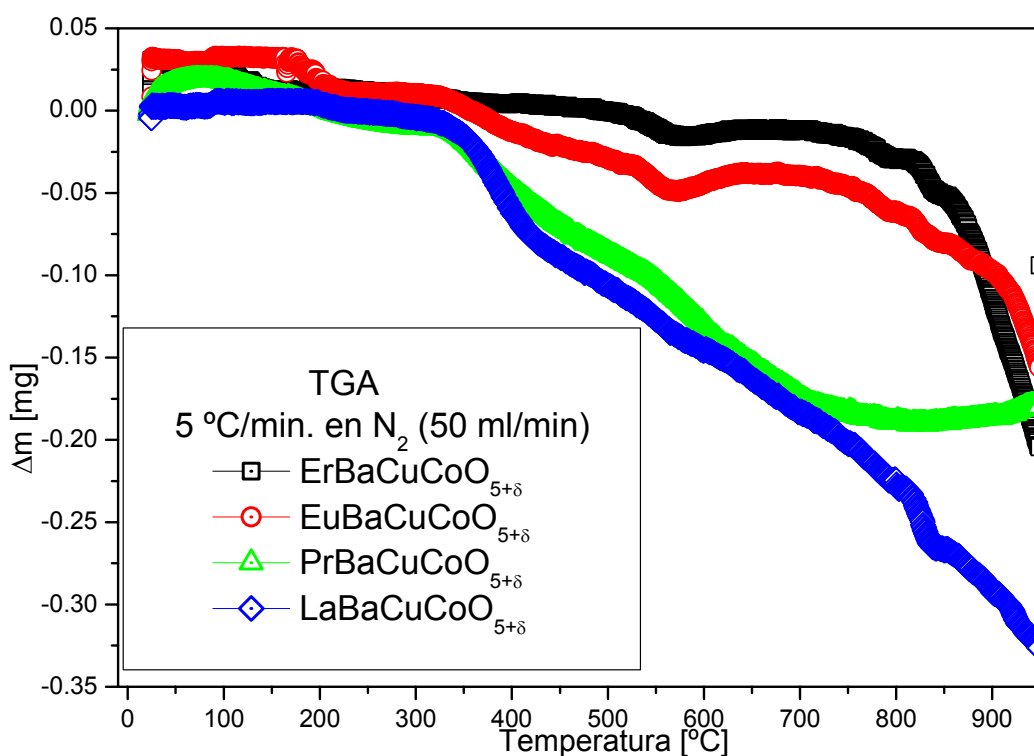


Figura 3.16: Termogramas de  $\text{LaBaCuCoO}_{5+\delta}$ ,  $\text{PrBaCuCoO}_{5+\delta}$ ,  $\text{EuBaCuCoO}_{5+\delta}$  y  $\text{ErBaCuCoO}_{5+\delta}$  obtenidos en flujo de  $\text{N}_2$ . El hombro a  $350^\circ\text{C}$  visible en todas las muestras representaría la temperatura a la cual la muestra conteniendo oxígeno no estequiométrico deja de ser estable frente a la muestra estequiométrica en la atmósfera inerte utilizada.

Asumiendo que la muestra de partida es  $\text{REBaCuCoO}_{5+\delta}$  pura y que al finalizar el calentamiento ha perdido todo el oxígeno no estequiométrico hasta llegar a la composición estequiométrica  $\text{REBaCuCoO}_5$ , es posible determinar  $\delta$  como la diferencia de masa de la muestra entre ambos extremos. Este procedimiento utilizado para la determinación de  $\delta$  produce un valor cuya incertidumbre es muy difícil de estimar debido a que no existe forma de verificar la composición final de la muestra. En ciertos casos además se produjo fusión de la muestra, lo cual ocasionó variaciones grandes en el diagrama que no tienen significado fácilmente interpretable. Por esta razón se determinó la pérdida de masa tomando el punto más alto y más bajo de la curva, considerando que el estudio ha concluido cuando se alcanza la temperatura máxima o cuando la curva luego de alcanzar un mínimo vuelve a elevarse. No se han estimado incertidumbres en los valores de  $\delta$  hallados, tomándose como tendencias de un comportamiento de la muestra, más que como valores exactos de contenido de oxígeno. Además no fue posible realizar réplicas de las medidas ni se analizaron varias muestras sintetizadas en etapas distintas.

La figura 3.16 muestra los termogramas de las muestras  $\text{LaBaCuCoO}_{5+\delta}$ ,  $\text{PrBaCuCoO}_{5+\delta}$ ,  $\text{EuBaCuCoO}_{5+\delta}$  y  $\text{ErBaCuCoO}_5$ , donde se pueden observar tres comportamientos distintos de las muestras.

El procedimiento utilizado no es, sin embargo, el más adecuado para esta determinación, ya que es imposible conocer con exactitud la composición final de la muestra debiendo suponerse un valor en función del diagrama obtenido. El procedimiento más adecuado es realizar en paralelo, en el mismo equipo termogravimétrico, el calentamiento y la reducción de la muestra utilizando una atmósfera de  $\text{H}_2$ -Ar (5:95 en volumen). Partiendo de  $\text{REBaCuCoO}_{5+\delta}$  se llega a una mezcla de  $\text{RE}_2\text{O}_3$ , BaO, Cu y Co metálicos, liberándose  $\text{H}_2\text{O}$ . La diferencia de masa entre el compuesto inicial y la mezcla final corresponde a  $(2.5+\delta)$  partes de O permitiendo determinar  $\delta$  con mayor precisión. No se pudo realizar este ensayo por no disponerse del sistema adecuado ni de los gases necesarios.

### 3.5 Técnicas de caracterización física:

La caracterización física de las muestras es uno de los objetivos de este trabajo de tesis. Las propiedades magnéticas de las muestras son del máximo interés siendo posible su estudio mediante difracción magnética de neutrones. Las medidas de susceptibilidad magnética y magnetización contra temperatura y campo aplicado y de reversibilidad de comportamiento magnético resultaron de utilidad para la caracterización de algunas de ellas. Se realizaron también medidas de transporte (resistencia eléctrica) en función de la temperatura de la muestra  $\text{LaBaCuCoO}_{5+\delta}$  para intentar correlacionar las propiedades eléctricas y magnéticas con la estructura y detectar fenómenos de magnetorresistencia.

#### 3.5.1 Medidas magnéticas:

Se realizaron medidas de susceptibilidad DC (momento magnético total) vs. T con y sin campo aplicado y medidas de M vs. H en el instrumento PPMS (Physical Properties Measuring System) de la Quantum Design [3.18] equipado con refrigeración de He líquido y magneto superconductor, presente en el Instituto de Física “Gleb Wataghin” de la Universidad de Campinas (UNICAMP) Campinas – SP – Brasil sobre todas las muestras  $\text{REBaCuCoO}_{5+\delta}$ .

Las medidas de M vs. T fueron realizadas aplicando un campo de 1000 Oe (0.1 T) en el rango de temperaturas entre 1.8 y 400 K. La figura 3.17 muestra las curvas para los nueve compuestos mencionados.

Se realizaron medidas de M vs. H a distintas temperaturas para la muestra  $\text{LaBaCuCoO}_{5+\delta}$  con el fin de identificar la presencia de estructuras magnéticas desordenadas a bajas temperaturas. La figura 3.18 muestra estas curvas.

Se realizaron también medidas de magnetización para detectar la presencia de irreversibilidades magnéticas en los compuestos extremos de la serie,  $\text{LaBaCuCoO}_{5+\delta}$  y  $\text{TmBaCuCoO}_5$  mediante el enfriamiento de las muestras sin aplicación de campo (ZFC) y luego enfriamiento con campo H constante. Los resultados se muestran en la figura 3.19.

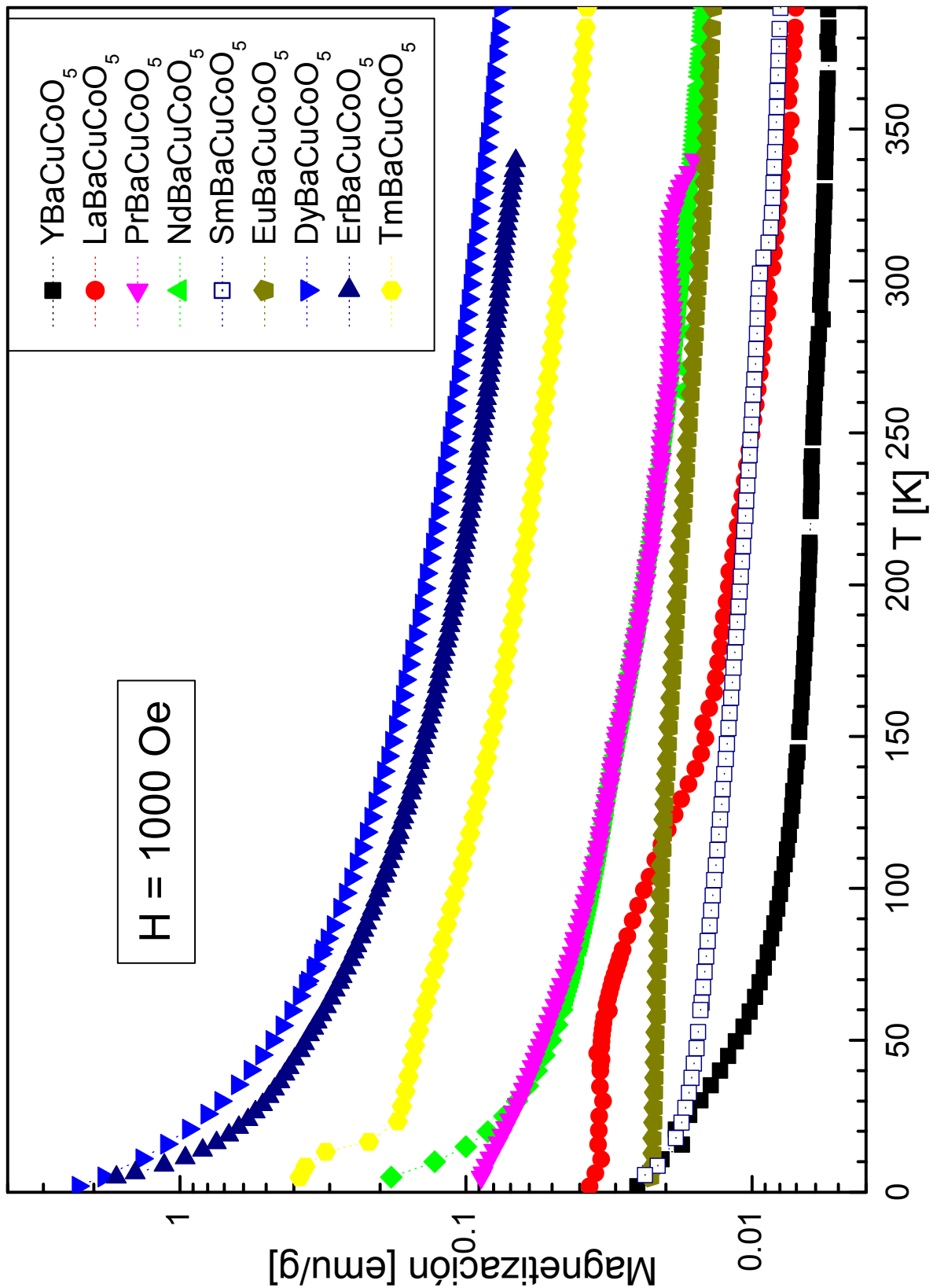


Figura 3.17: Medidas de susceptibilidad magnética de las muestras de la serie REBaCuCoO<sub>5</sub> obtenidas con H = 0.1 T. Es de notar que todas las curvas presentan un comportamiento similar excepto LaBaCuCoO<sub>5+δ</sub> y quizás PrBaCuCoO<sub>5+δ</sub>.

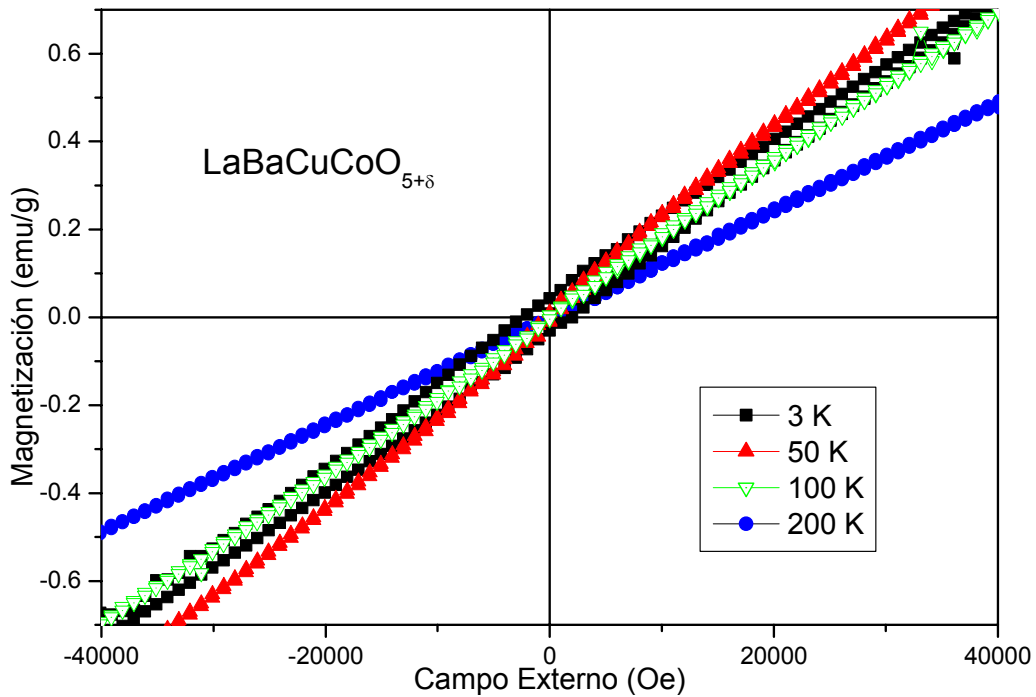


Figura 3.18: Medidas de M vs. H para  $\text{LaBaCuCoO}_5$  a distintas temperaturas. Es de notar la diferencia de comportamientos a distintas temperaturas y la histéresis visible a 3 K.

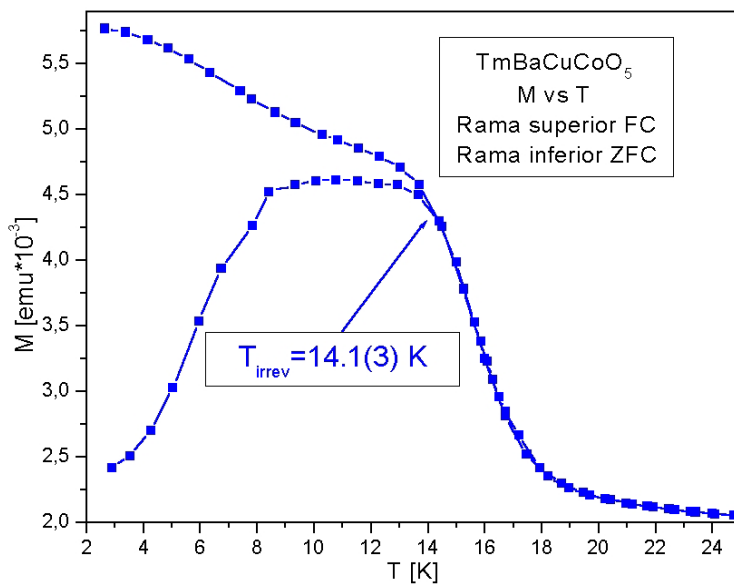
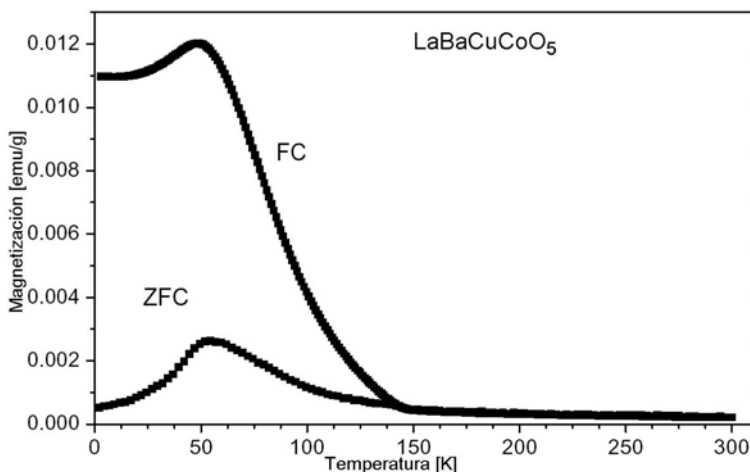


Figura 3.19: Medidas de M vs. T enfriando sin campo (ZFC) y con campo aplicado (FC). a.-  $\text{TmBaCuCoO}_5$ . b.-  $\text{LaBaCuCoO}_{5+\delta}$ . Es de notar la diferencia de comportamientos y la escala de la irreversibilidad observada en el



$\text{LaBaCuCoO}_{5+\delta}$  frente a la observada en el  $\text{TmBaCuCoO}_5$ .

### 3.5.2 Medidas eléctricas:

Se realizó la caracterización eléctrica del compuesto  $\text{LaBaCuCoO}_{5+\delta}$  mediante una medida de  $R$  vs.  $T$  entre 30 y 300 K utilizando un sistema de medida implementado

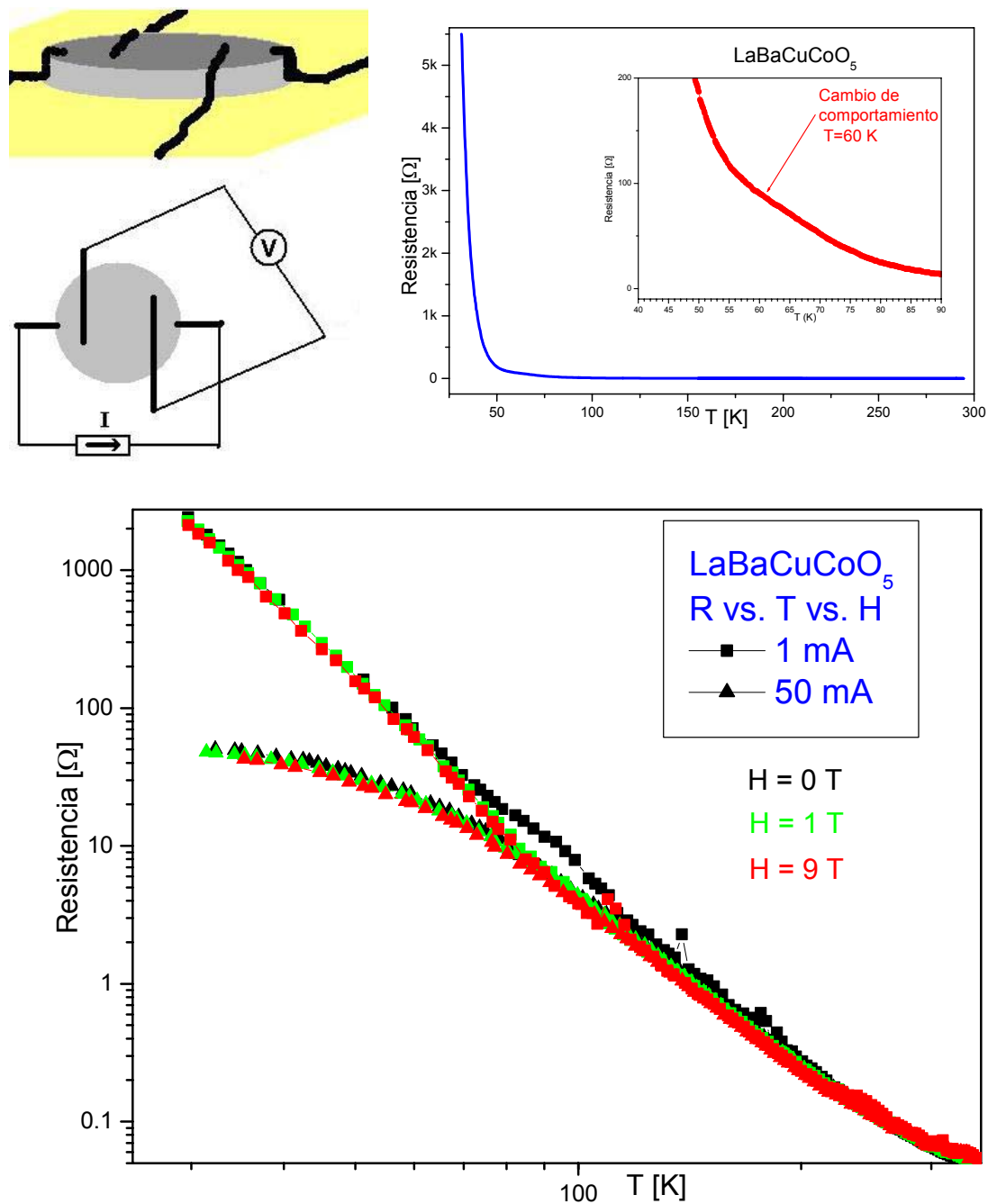


Figura 3.20: a.- El sistema de conexión de la muestra para la obtención de medidas  $R$  vs.  $T$ . La corriente regulada se aplica en los bornes de los extremos y se mide la diferencia de potencial entre los bornes interiores para calcular  $R$  aplicando la ley de Ohm. b.- Curva  $R$  vs.  $T$  para  $\text{LaBaCuCoO}_{5+\delta}$ , el cuadro muestra la zona donde se produce un cambio en el comportamiento del sistema. c.- Curvas  $R$  vs.  $T$  con distintas corrientes excitadoras y campos externos aplicados.

en el Instituto de Física de la Universidad de São Paulo – São Carlos (USP-SC) – São Carlos – SP – Brasil. Sobre una muestra conectada mediante tinta de plata en cuatro puntos a un nano-voltímetro y un micro-amperímetro, se hace circular una corriente conocida. Se mide la diferencia de potencial entre dos puntos de la muestra y se determina la resistencia de la misma al variar la temperatura. La figura 3.20.a muestra un esquema de la muestra con sus conexiones y la figura 3.20.b la curva R vs. T obtenida.

Adicionalmente se realizaron medidas de R vs. T con campo magnético aplicado y corriente variable para determinar si la muestra  $\text{LaBaCuCoO}_{5+\delta}$  presenta magnetorresistencia al variar la temperatura. La figura 3.20.c muestran estas curvas.

## Referencias de Capítulo Tercero

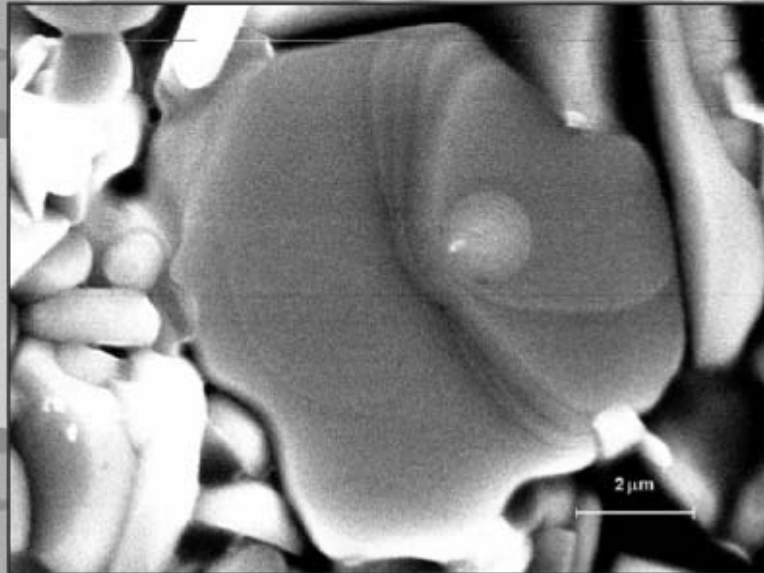
- 3.1- Rao C.N.R. & Raveau B., (1998), "Transition Metal Oxides – Structure, Properties, and Synthesis of Ceramic Oxides". John Wiley & Sons, Inc. ISBN 0-471-18971-5.
- 3.2- Mombrú A. W. (1994) Master of Philosophy Thesis Work, The University of Sussex.
- 3.3- Pardo H. (1999) Tesis de Magíster en Química, Universidad de la República/PEDECIBA.
- 3.4- Mombrú A. W. (1999) Tesis de Doctorado en Física, PEDECIBA/Universidad de la República.
- 3.5- Martin K. & McCarthy G. North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid, (1989), PDF# 41-1105.
- 3.6- Aguilar E., Sistema de control del Difractómetro SEIFERT Scintag PAD II. Versión 1.4 (1996), Taller de Instrumentos, Facultad de Química, UdelaR.
- 3.7- Suescun L., DIFATODO Versión 1.1 (2000)/DIFATODO Versión 2.1 (2003), CSSC-Lab./Dequifim, Facultad de Química, UdelaR.
- 3.8- Certificate of Analysis - NIST Standard Reference Material 176 (1991).
- 3.9- Correa M. C., Tolentino H., Craievich A. F. & Cusatis C., Rev. Sci. Instr. 63, 896-8 (1992).
- 3.10- Tolentino H. & Rodrigues A. R. D., Rev. Sci. Instr. 63,946-9 (1992).
- 3.11- <http://www.lnls.br/infra/linhasluz/xrd1.htm>.
- 3.12- Bowden M.E., International Union of Crystallography, Commission on Powder Diffraction Newsletter No. 23 (July 2000), p21.
- 3.13- Suescun L. & Mombrú A.W., "Structural study in the REBaCuCoO<sub>5</sub> system (Part I).", LNLS – Activity Report 2002 (2003) 135-136.
- 3.14- Suescun L., Mombrú A.W. & Kycia S., "Structural study in the REBaCuCoO<sub>5</sub> system (Part II).", LNLS – Activity Report 2002 (2003) 137-138.
- 3.15- <http://www.ncnr.nist.gov/instruments/bt1>.
- 3.16- Sears V.F., Neutron News (1992), 3, 26-37.
- 3.17- <http://www.ncnr.nist.gov/instruments/bt7>.
- 3.18- <http://www.qdusa.com/products/ppms.html>.



# Resultados

## CAPÍTULO IV

---



Estructura y magnetismo de  
 $\text{REBaCuCoO}_5$  (RE=Y, Dy, Er y Tm)

---

## Índice parcial del Capítulo Cuarto:

4.1 Introducción.	155
4.2 YBaCuCoO <sub>5</sub> .	155
4.2.1 Modelos estructurales.	155
4.2.2 Caracterización estructural de YBaCuCoO <sub>5</sub> a temperatura ambiente.	158
4.2.3 Caracterización estructural y magnética de YBaCuCoO <sub>5</sub> a 30 K.	170
4.3 ErBaCuCoO <sub>5</sub> .	180
4.3.1 Caracterización estructural de ErBaCuCoO <sub>5</sub> a temperatura ambiente.	180
4.3.2 Caracterización magnética de ErBaCuCoO <sub>5</sub> entre 31 y 600 K.	186
4.4 TmBaCuCoO <sub>5</sub> .	190
4.4.1 Caracterización estructural y magnética de TmBaCuCoO <sub>5</sub> a temperatura ambiente.	191
4.4.2 Caracterización magnética de TmBaCuCoO <sub>5</sub> entre 4 y 40 K.	197
4.5 DyBaCuCoO <sub>5</sub> .	201
4.5.1 Caracterización estructural y magnética de DyBaCuCoO <sub>5</sub> a temperatura ambiente.	202
4.6 Discusión de resultados.	206
4.6.1 Análisis estructural.	206
4.6.1 Análisis Magnético.	212
Referencias	217

## 4.1 Introducción:

En este capítulo se presenta la estructura cristalina y magnética de los compuestos  $\text{YBaCuCoO}_5$ ,  $\text{DyBaCuCoO}_5$ ,  $\text{ErBaCuCoO}_5$  y  $\text{TmBaCuCoO}_5$  obtenidas a partir de medidas de NPD y SXPd de alta resolución utilizando distintas longitudes de onda y a varias temperaturas, entre 15 y 600 K. El orden magnético en estas estructuras es discutido a partir de datos de difracción magnética aplicando análisis de Rietveld nuclear y magnético. Medidas de magnetización de los materiales permiten confirmar algunas facetas de los comportamientos observados. Las características morfológicas de los cristales de los cuatro compuestos mencionados son también discutidas en base a imágenes de SEM. Los resultados obtenidos se basan en los de Barbey L. et al [4.1] y Huang Q. et al [4.2], pero se ha logrado obtener un modelo estructural más adecuado químicamente, que también mejora el modelo magnético.

## 4.2 $\text{YBaCuCoO}_5$ :

### 4.2.1 Modelos estructurales:

El modelo estructural generalmente aceptado para el  $\text{YBaCuCoO}_5$  y la mayoría de los materiales de fórmula  $\text{REBaM}_2\text{O}_{5+\delta}$  está basado en una celda de tipo tetragonal (ver tabla 2.1) con dimensiones características  $\mathbf{a} \approx \mathbf{a}_P$  y  $\mathbf{c} \approx 2\mathbf{a}_P$ . El grupo espacial que se asigna es el  $P4/mmm$ , centrosimétrico, con las posiciones atómicas que se muestran en la Tabla 4.1 (Modelo I).

La diferencia de configuración electrónica y carga de  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Co}^{3+}$  (y en general en  $\text{REBaM}_2\text{O}_{5+\delta}$ ,  $M = M_1^{2+} + M_2^{3+}$  para  $\delta < 0.5$ ) hace difícil de aceptar que estos dos cationes ocupen exactamente el mismo sitio en la red, como se propone en este modelo. En particular el  $\text{Cu}^{2+}$  se caracteriza por ser un catión Jahn-Teller presentando estructuras con elongación de los enlaces en la dirección  $z$  mientras que  $\text{Co}^{3+}$  puede presentar deformaciones de J-T en su estado IS pero no en LS o HS. Se ha planteado por varios autores [4.3] la posible existencia de un modelo II, donde Ba, Y y O ocupan los mismos sitios que en el I pero Cu y Co están en posiciones cristalográficas distintas desplazados uno respecto al otro en el eje  $z$ .

Tabla 4.1: Posiciones atómicas y parámetros a determinar en el modelo tetragonal P4/mmm frecuentemente encontrado en REBaM<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub> (Modelo I)

Átomo	Simetría del sitio	Mult.	Designación de Wickof	x	y	z	Parámetros refinables
RE	4/mmm	1	1b	0	0	0.5	U <sub>xx</sub> <sup>3</sup>
Ba	4/mmm	1	1a	0	0	0	U <sub>xx</sub>
M <sup>1</sup>	4mm	2	2h	0.5	0.5	~ 0.25	z, F.O. <sup>2</sup> , U <sub>xx</sub>
O <sub>apical</sub>	4/mmm	1	1c	0.5	0.5	0	U <sub>xx</sub>
O <sub>basal</sub>	mm2	4	4i	0.5	0	~ 0.3	z, U <sub>xx</sub>
O <sub>δ</sub>	4/mmm	1	1d	0.5	0.5	0.5	F.O., U <sub>xx</sub>

<sup>1</sup>- Si M = Cu y Co son 2 átomos ocupando el mismo sitio con iguales z y U<sub>xx</sub> y F.O.= 0.5.

<sup>2</sup>- F.O. Factor de ocupación del sitio.

<sup>3</sup>- U<sub>xx</sub> representa un factor de temperatura anisotrópico o isotrópico (U<sub>iso</sub>).

De esta manera, mientras que para el modelo I se refina una sola coordenada z de Cu y Co, en el II cada uno de ellos presenta su propia coordenada z. Es de esperar que la mejora al pasar del modelo I al II sea pequeña, ya que la redistribución de densidad electrónica es muy pequeña en una región acotada de la celda.

Existe un tercer modelo (III), químicamente adecuado para describir las diferencias entre los entornos de Cu y Co pero muy difícil de confirmar experimentalmente, basado en la misma celda pero con el grupo espacial P4mm. En el modelo P4mm sería posible encontrar capas CoO<sub>2</sub> y CuO<sub>2</sub> separadas obteniéndose una estructura ordenada. Cristalográficamente hablando, esta estructura es no centrosimétrica y polar (es decir la dirección z presenta propiedades distintas según el sentido en que se la recorra ya que en un sentido el ordenamiento es distinto que en el otro). Este tipo de estructuras laminares polares son susceptibles de sufrir defectos de apilamiento por inversión de la polaridad que las vuelven promedialmente centrosimétricas. El ordenamiento perfecto [BaO-CuO<sub>2</sub>-REO<sub>8</sub>-CoO<sub>2</sub>]<sub>∞</sub> observado, se invierte en cierto punto invirtiéndose el orden de alternancia de capas CuO<sub>2</sub> y CoO<sub>2</sub> como por ejemplo: ...BaO-CuO<sub>2</sub>-REO<sub>8</sub>-CoO<sub>2</sub>-BaO-CoO<sub>2</sub>-REO<sub>8</sub>-CuO<sub>2</sub>-BaO<sub>2</sub>.... Otra posibilidad es la inclusión de dos capas CuO<sub>2</sub> y CoO<sub>2</sub> pero invertidas entre sí, sin que se pierda el orden antes y después de la inclusión: ...BaO-CuO<sub>2</sub>-REO<sub>8</sub>-CoO<sub>2</sub>-BaO-CoO<sub>2</sub>-REO<sub>8</sub>-CuO<sub>2</sub>-BaO-CuO<sub>2</sub>-REO<sub>8</sub>-CoO<sub>2</sub>-BaO.... Ambos fenómenos ocasionan cuando se promedia la estructura, que la distribución de densidad electrónica observada sea centrosimétrica. En un experimento de difracción de polvo, se promedian las

distintas regiones de cada pequeño cristal con las de los demás cristales del polvo. Siendo el modelo II basado en la celda  $P4/mmm$  el que mejor describiría al sistema.

Debido a la similitud de poder de dispersión de rayos X de Cu, Fe y Co, a la característica inherentemente centrosimétrica de la difracción y a la pérdida de información espacial también inherente al método de polvo es muy difícil lograr resultados no ambiguos con el modelo III. Incluso a veces estas características también dificultan distinguir entre el modelo I y el II.

Cuando se utilizan técnicas que permiten diferenciar a los metales de transición componentes, como difracción en condiciones de dispersión anómala (ver figura 2.8) o difracción de neutrones, es más sencillo distinguir entre los modelos I y II pero no entre el II y el III. Aún así el modelo I es el más usado, a pesar de imponer condiciones estructurales poco realistas. La figura 4.1 muestra la representación de la estructura de  $REBaCuCoO_{5+\delta}$  en base a los modelos I y II siendo, para una sola celda unidad, indistinguible del III.

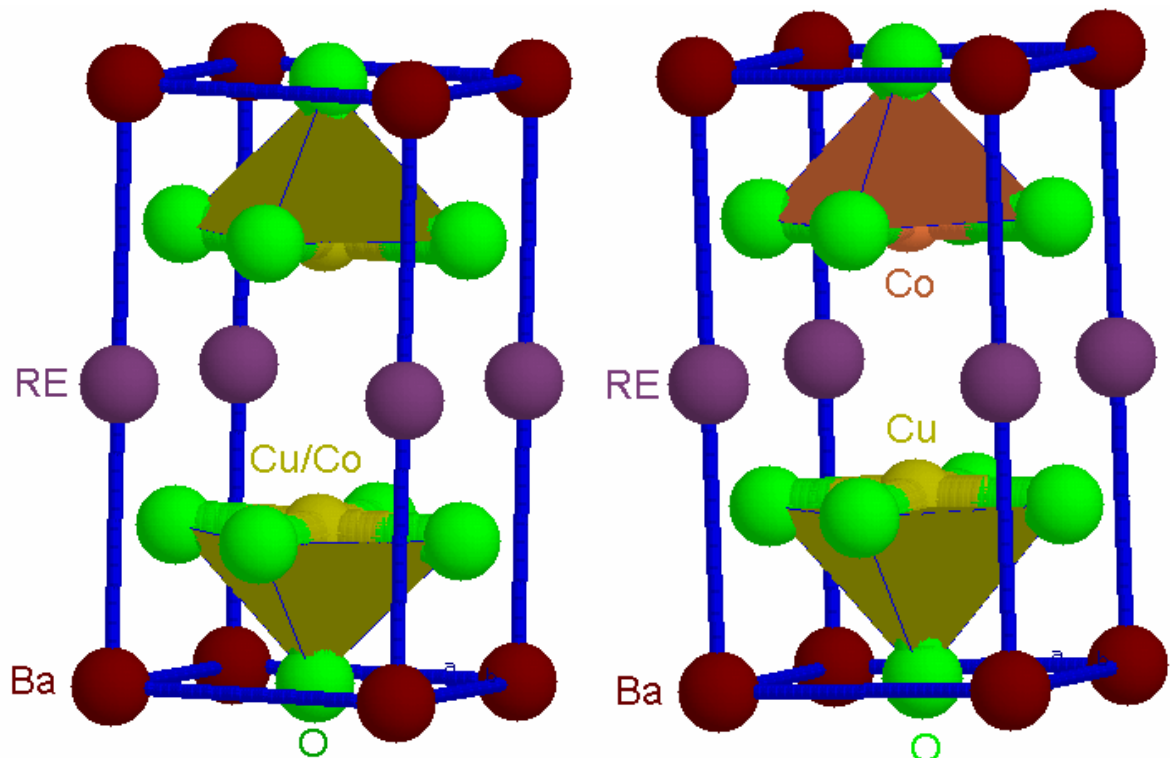


Figura 4.1: Modelos I (izquierda) y II (derecha) aplicados a  $REBaCuCoO_5$ . En el dibujo del modelo II un átomo de Cu y otro de Co fueron eliminados de la celda para permitir una mejor visualización, esto lleva que luzca igual que el modelo III.

#### 4.2.2 Caracterización estructural de $\text{YBaCuCoO}_5$ a temperatura ambiente:

Sobre una muestra de  $\text{YBaCuCoO}_5$  preparada por sol-gel se realizaron medidas de CXPD y de SXPD a temperatura ambiente para verificar las condiciones de preparación y propiedades magnéticas. Con el fin de verificar la cristalinidad de la muestra y de obtener información sobre la morfología de los cristales previo a los experimentos de SXPD se obtuvieron imágenes SEM de la misma (Figura 4.2). El diagrama obtenido en el LNLS (Figura 3.5) luego de aplicar las correcciones correspondientes fue utilizado para realizar un refinamiento estructural mediante el paquete de programas GSAS/EXPGUI [4.7-4.8].

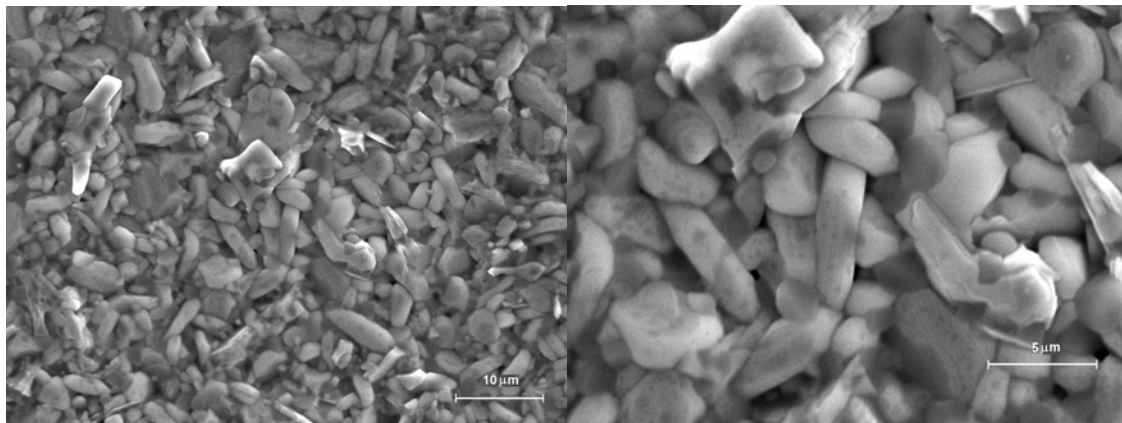


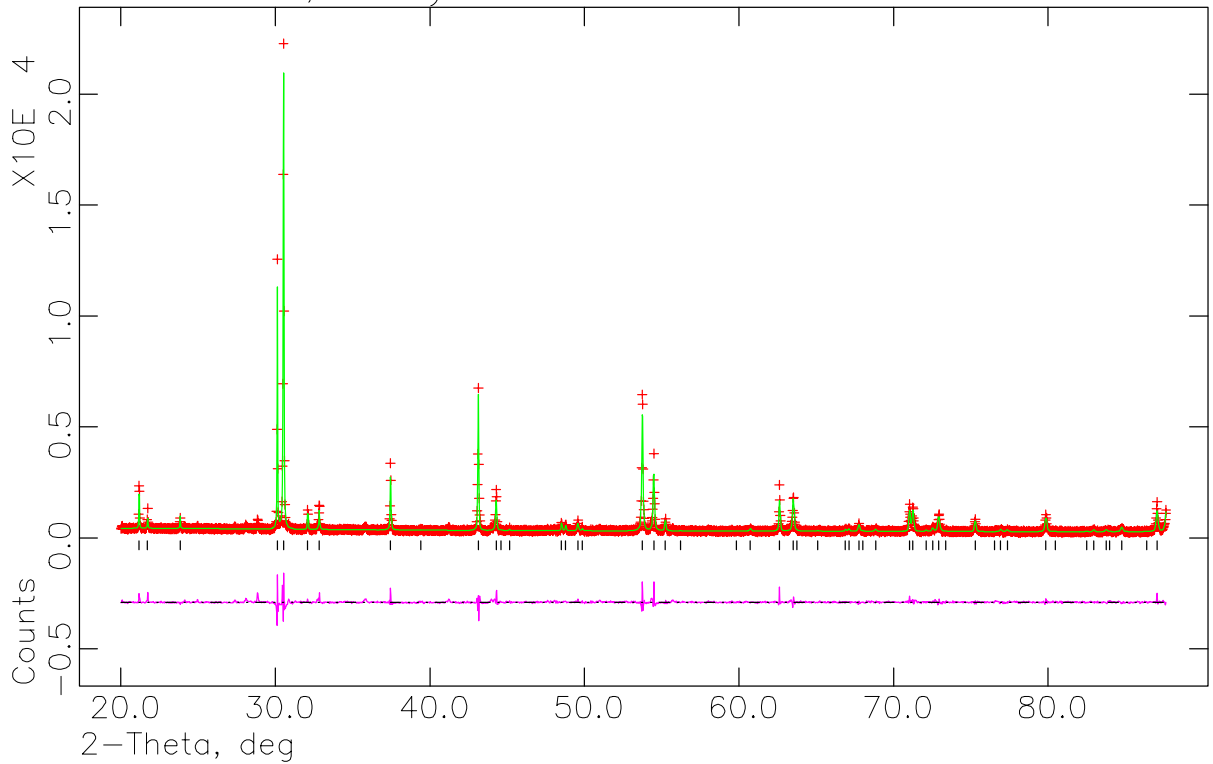
Figura 4.2: Imágenes SEM de  $\text{YBaCuCoO}_5$  preparado por sol-gel. a.-  $\times 2000$ . b.-  $\times 5000$ .

---

Se refinaron los parámetros no estructurales habituales como un polinomio de Chebyshev ortogonalizado para representar el background, los parámetros de forma de pico de tipo *TCHZ* incluidos en las ecuaciones 2.61 a 2.69 (ver sección 2.7.3.2), se incluyeron los factores de corrección por dispersión anómala de la tabla 2.4, etc.

El ajuste del modelo I al diagrama (Figura 4.3.a) y la similitud entre parámetros de celda y estructurales con los obtenidos por Huang et al. (Tabla 4.2) permitió confirmar que la muestra presentaba la composición y estructura esperadas. Sin embargo es importante resaltar que las mayores incertidumbres de los parámetros hallados y la imposibilidad de refinar algunos átomos utilizando parámetros de temperatura anisotrópicos denuncian la insuficiente calidad de los datos. Los indicado-

YBaCuCoO5, SXPD - RT, D12A-XRD1-LNLS  
Lambda 1.4224 A, L-S cycle 566 Obsd. and Diff. Profiles Hist 3



YBaCuCoO5, SXPD - RT, D12A-XRD1-LNLS  
Lambda 1.4224 A, L-S cycle 566 Obsd. and Diff. Profiles Hist 3

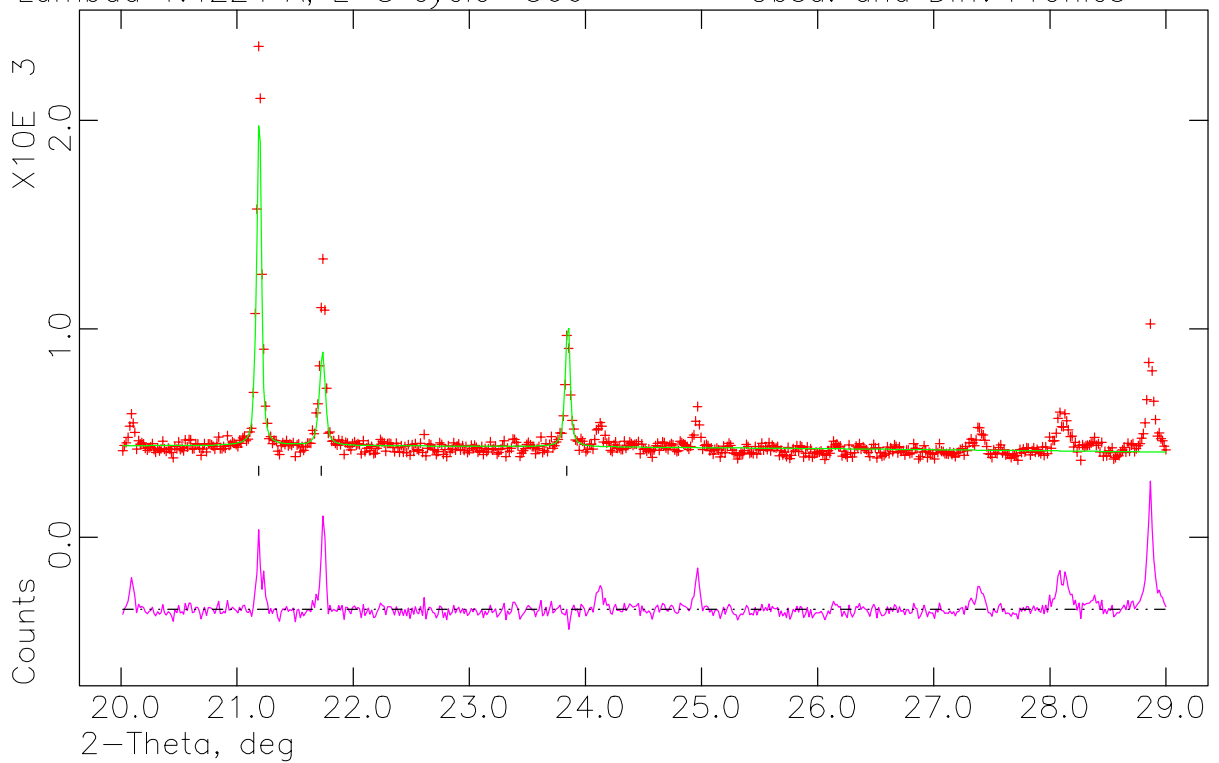


Figura 4.3: Diagrama de YBaCuCoO<sub>5</sub> ajustado mediante el paquete GSAS/EXPGUI. Datos de SXPD - E = 8.718 keV. a.- Diagrama completo. b.- Zona de ángulos bajos con picos de impureza.

res de ajuste que se muestran al pie de la tabla se deben principalmente a una inadecuada descripción de la forma de pico por parte de la función *TCHZ* implementada.

Tabla 4.2: Parámetros de celda, coordenadas atómicas y factores de temperatura para el compuesto YBaCuCoO<sub>5</sub> refinado en el grupo espacial P4/mmm con el Modelo I.

Solo se incluyen los parámetros susceptibles de ser refinados (*z*, F.O. y *U<sub>xx</sub>*)

		Huang et al. [4.2]		SXPD 8.718 keV, Modelo I	
Parámetros de celda <i>a, c, V</i> [Å, Å <sup>3</sup> ]		3.8679(1), 7.5674(2), 113.21(1)		3.872257(2), 7.55236(8), 113.242(2)	
Átomo	F.O.	<i>z</i>	<i>U<sub>eq</sub></i> [×100Å <sup>2</sup> ] <sup>1</sup>	<i>z</i>	<i>U<sub>eq</sub></i> [×100Å <sup>2</sup> ] <sup>1</sup>
Y1	1	0.5	0.68(4)	0.5	0.44
Ba1	1	0	1.06(6)	0	0.84
Cu1	0.5	0.2763(2)	0.81(5)	0.2674(8)	2.13
Co1	0.5	0.2763(2)	0.81(5)	0.2674(8)	2.13
O1	1	0	1.57(6)	0	1.2(6) <sup>*</sup>
O2	1	0.3140(1)	0.89(4)	0.3142(10)	-0.3(3) <sup>*</sup>
Parámetros del ajuste: <i>R<sub>wp</sub></i> = 0.1026, <i>R<sub>p</sub></i> = 0.0767, <i>R<sub>wp</sub></i> (BS) = 0.1372, <i>R<sub>p</sub></i> (BS) = 0.1073, $\chi^2 = 4.657$ para 25 variables, <i>R</i> (F <sup>2</sup> ) = 0.0947, <i>R</i> = 0.0678 para 51 reflexiones.					

<sup>1</sup> *U<sub>eq</sub>* factor de temperatura isotrópico equivalente, salvo cuando se indica (\*) que es *U<sub>iso</sub>*.

Las imágenes microscópicas permitieron observar una muestra con relativa uniformidad en cuanto a tamaño y morfología de granos presentando indicios de fusión superficial. Los granos presentan forma de discos gruesos con los bordes irregulares, de dimensiones medias aproximadas de 1 × 4 × 4 μm. No se observan claramente formas geométricas (caras, aristas, vértices) excepto por la superficie de los discos, que permitan afirmar que cada grano es un único cristal. Sin embargo debido a sus pequeñas dimensiones es difícil que sean policristalinos.

La calidad de los resultados descritos resultó alentadora, sin embargo, insuficiente para concluir en forma definitiva. Adicionalmente se detectaron varios picos de intensidades pequeñas no representados por el modelo a ángulos menores de 30° (Figura 4.2.b). Analizando la posición e intensidades relativas de los picos, se logró determinar que correspondían a impurezas, siendo la principal de ellas, por su porcentaje en peso el Y<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (PDF #30-0515) o algún compuesto similar con sustitución parcial de Cu por Co, de tipo Y<sub>2</sub>(Cu,Co)<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Se estimó por comparación de la intensidad de los máximos principales de YBaCuCoO<sub>5</sub> e Y<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, que la impureza representa un ~1.6 % en peso, del total de la muestra. Otros picos de intensidad muy



baja no fueron asignados a ningún compuesto pero se estimó que la muestra contenía un 2 % en peso como máximo de impurezas. No se detectaron cristales de otros compuestos en las imágenes microscópicas o los estudios de EDS lo que confirma su bajo porcentaje en peso.

---

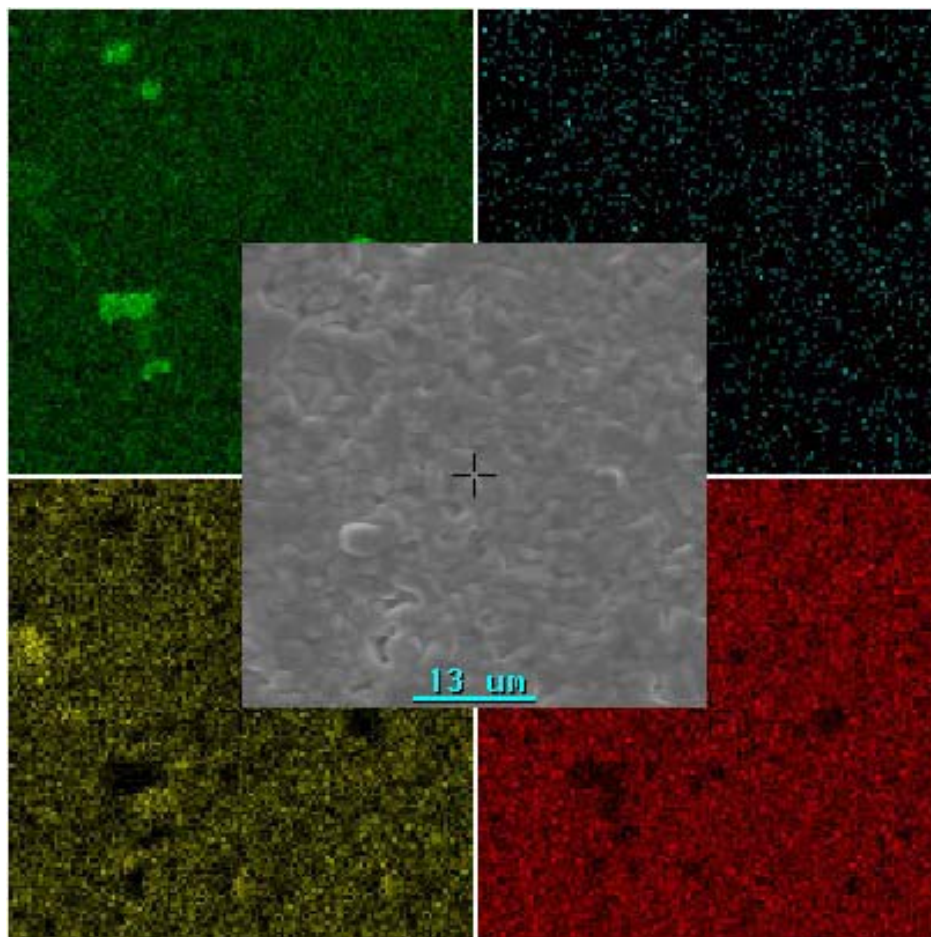


Figura 4.4: Superficie de la muestra  $\text{YBaCuCoO}_5$  preparada por reacción al estado sólido en primera instancia. La imagen central muestra la superficie donde se distinguen algunos cristales de morfología diferente al resto correspondientes a  $\text{CuO}$ . Las cuatro imágenes exteriores muestran la distribución de Cu (verde, sup. izq.), O (azul, sup. der.), Y (amarillo, inf. izq.) y Co (rojo, inf. der.) en la superficie. En la imagen de Cu se observan claramente los cristales con mayor contenido de Cu que la muestra.

---

La muestra de  $\text{YBaCuCoO}_5$  preparada por reacción al estado sólido en primera instancia se utilizó para realizar diagramas de CXPD que por su baja resolución no permitieron detectar impurezas, sin embargo resultó impura también. La impureza principal en este caso fue  $\text{CuO}$ -tenorita (PDF#41-0254) que forma cristales de tamaño y morfología claramente distinta que el  $\text{YBaCuCoO}_5$ . Estos cristales se observaron en la superficie de la muestra utilizada para obtener imágenes SEM y estudios de EDS (ver

Figura 4.4). Además de la pequeña proporción en peso, uno de los picos de máxima intensidad de CuO ( $\bar{1}11$ ) coincide con el máximo de índices 003 de la muestra ( $d_{\bar{1}11}(\text{CuO}) = 2.52 \text{ \AA}$ ,  $d_{003}(\text{YBaCuCoO}_5) = 2.52 \text{ \AA}$ ) (en la figura 3.6 el pico a  $\sim 36^\circ$  en  $2\theta$ ) lo que dificultó su identificación inicial en los diagramas de CXPd.

La necesidad de contar con una muestra de mayor pureza y en mayor cantidad para realizar experimentos de SXPd en condiciones de dispersión anómala y NPD llevó a preparar una nueva, por reacción al estado sólido. La nueva muestra resultó de pureza superior a 99 %, verificada por microscopía y difracción (aunque en los diagramas se pueden detectar picos de CuO tenorita y  $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$  en menores proporciones que antes). Utilizando ésta se obtuvieron diagramas de SXPd en energías  $E = 10.959 \text{ keV}$  y  $E = 7.694 \text{ keV}$  (próxima al borde de absorción de Co).

Debido a las mejoras en las condiciones de colección de datos de la estación D12A-XRD1 del LNLS, la calidad de los diagramas obtenidos en esta segunda instancia resultó muy superior a la de la primera (ver discusión en la sección 3.3.2). Esto permitió intentar refinamientos en los 3 modelos aplicables a este compuesto. Con datos de difracción cerca del borde de absorción de Co se logra que la diferencia en el poder de dispersión de Co respecto a Cu sea apreciable, por lo tanto resulta posible determinar la posición de ambos aunque en promedio estén muy cerca. La combinación de un diagrama con dispersión anómala y otro sin ella conforman un conjunto de datos no redundantes que permiten describir mejor a la totalidad de la estructura. El cuadro de la figura 3.7 muestra la diferencia en la intensidad total difractada en algunos máximos donde aparece la contribución de  $f_{\text{Co}}$ .

Mediante un refinamiento combinado de Rietveld se ajustó la estructura siguiendo el modelo I. Los resultados del ajuste de la tabla 4.3.a, muestran la adecuación del modelo a los datos. Los parámetros estructurales refinados se muestran en la tabla 4.3.b y los parámetros de temperatura anisotrópicos en la 4.3.c. La coincidencia entre los valores obtenidos y los de Huang et al. de la tabla 4.2 es notable. Con el objetivo de estudiar la distribución de densidad electrónica remanente alrededor de los átomos de Cu y Co se obtuvo un mapa de diferencia de Fourier en la región que rodea a ambos átomos (Figura 4.5.a).

A pesar de los buenos resultados obtenidos se utilizó el modelo II para realizar el mismo ajuste como se muestra en la tabla 4.3. La figura 4.5.b muestra el mapa de diferencia de Fourier de la región donde se encuentran Cu y Co (nótese que ahora

ambos átomos están representados en puntos distintos de la figura). La figura 4.6 muestra los dos diagramas ajustados mediante el modelo II, la diferencia con los ajustes obtenidos aplicando el modelo I no es visible a la escala de la figura por lo que los otros no se muestran.

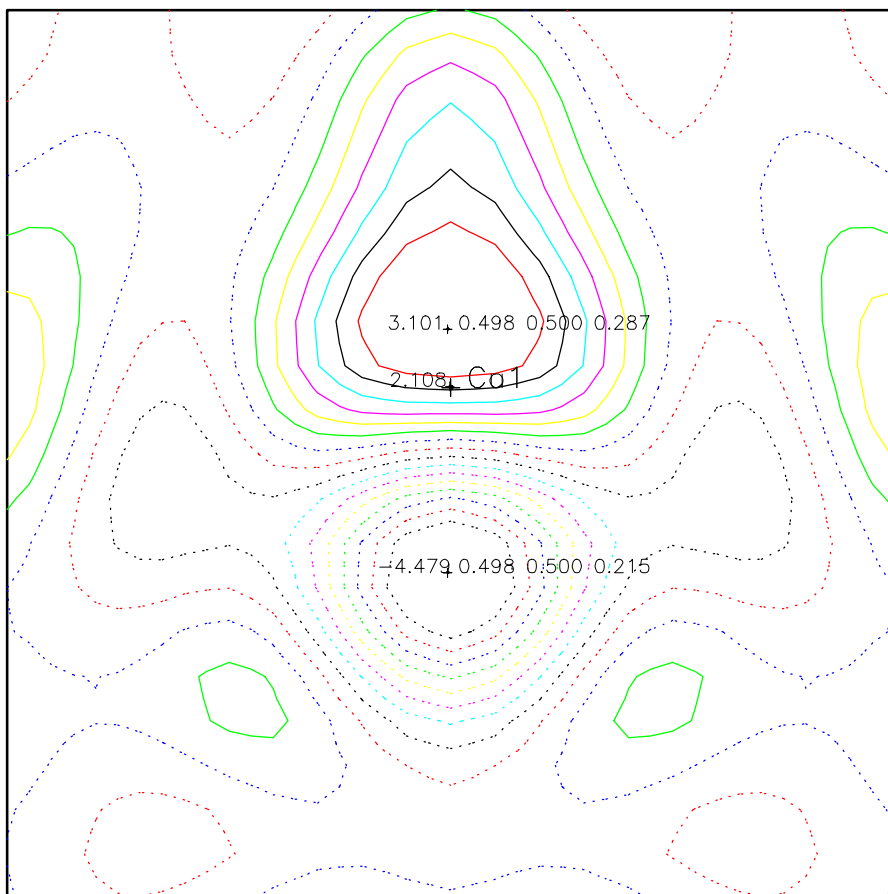
Tabla 4.3: Refinamiento de datos SXPD obtenidos a 10.96 keV y 7.69 keV de YBaCuCoO<sub>5</sub> aplicando los Modelos I y II. Indicadores de ajuste, coordenadas atómicas y parámetros de temperatura anisotrópicos.

	SXPD	$R_{wp}$	$R_p$	$R_{wp}(BS)$	$R_p(BS)$	# ref.	$R(F^2)$	R
Modelo I	10.9 keV	0.1287	0.0941	0.0992	0.0797	218	0.0546	0.0381
	7.69 keV	0.1297	0.0972	0.1120	0.0893	89	0.0544	0.0350
	Totales	0.1293	0.0959	0.1072	0.0855	$\chi^2 = 2.217, 46$ variables		
Modelo II	10.9 keV	0.1283	0.0937	0.0986	0.0792	218	0.0535	0.0384
	7.69 keV	0.1293	0.0969	0.1116	0.0891	89	0.0526	0.0315
	Totales	0.1289	0.0956	0.1068	0.0852	$\chi^2 = 2.203, 47$ variables		

		SXPD combinado, modelo I.		SXPD combinado, modelo II.	
Parámetros de celda A, c, V [Å, Å <sup>3</sup> ]		3.86799(4), 7.55977(9), 113.1046(2)		3.86800(4), 7.55979(9), 113.105(2)	
Átomo	F.O.	z	$U_{eq}[\times 100 \text{Å}^2]$	z	$U_{eq}[\times 100 \text{Å}^2]$
Y1	1	0.5	0.21	0.5	0.21
Ba1	1	0	0.81	0	0.82
Cu1	0.5	0.2699(2)	0.77	0.2820(9)	0.37
Co1	0.5	0.2699(2)	0.77	0.2539(12)	0.37
O1	1	0	0.84(14)*	0	0.84(14)*
O2	1	0.3141(3)	0.23	0.3142(3)	0.22

Átomo	Modelo I			Modelo II		
	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$
Y1	0.139(33)	0.139(33)	0.34(5)	0.153(32)	0.153(32)	0.33(5)
Ba1	0.606(26)	0.606(26)	1.22(4)	0.604(25)	0.604(25)	1.26(4)
Cu1	0.270(25)	0.270(25)	1.76(7)	0.275(25)	0.275(25)	0.57(19)
Co1	0.270(25)	0.270(25)	1.76(7)	0.275(25)	0.275(25)	0.57(19)
O1	0.84(14)	0.84	0.84	0.84(14)	0.84	0.84
O2	0.27(9)	0.27(9)	0.15(15)	0.30(9)	0.30(9)	0.05(15)

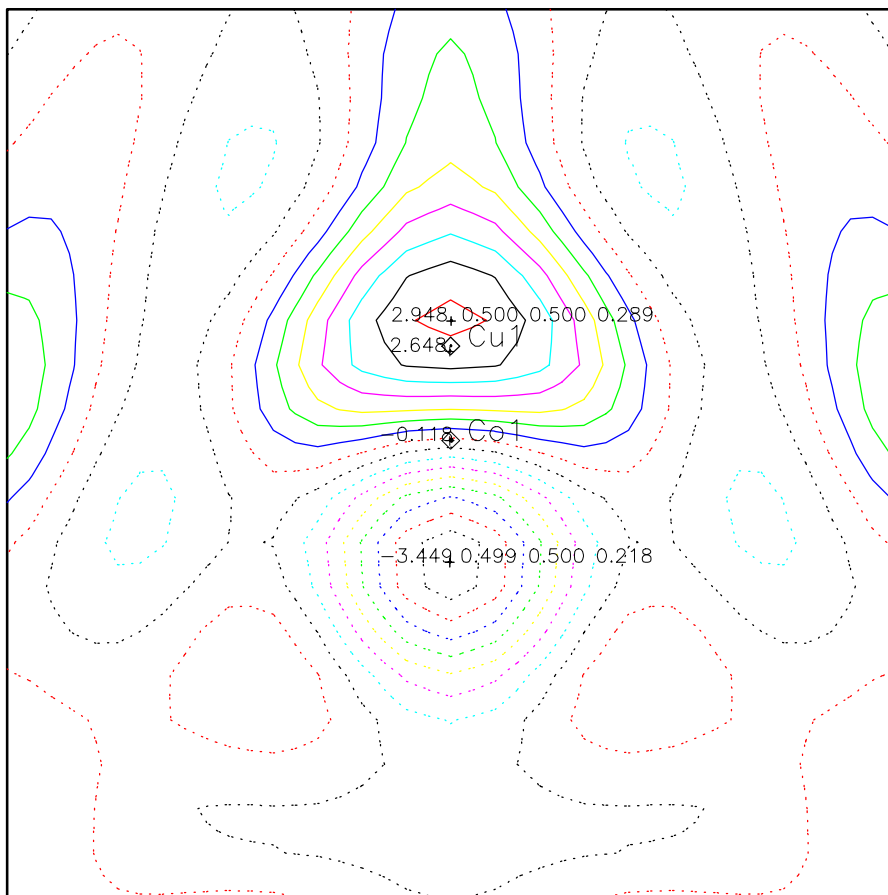
$U_{11} = U_{22} = U_{33} = 0$  para todos lo átomos refinados



Center of reference  
 0.500 0.500 0.250  
 Height above center  
 0.000 A  
 Map size 2.000 A  
 Orientation matrix  
 U V UXV  
 0.2585 0.0000 0.0000  
 0.0000 0.0000 -0.2585  
 0.0000 0.1323 0.0000  
 Contours are drawn at  
 -3.60 -3.20 -2.80  
 -2.40 -2.00 -1.60  
 -1.20 -0.80 -0.40  
 0.00 0.40 0.80  
 1.20 1.60 2.00  
 2.40  
 Times 1.

Mouse (keyboard) commands  
 (C) - Set new map center  
 Left(H) - Give density  
 Right(W) - Give crystal coords.  
 Both(X) - Exit cursor mode

YBaCuCoO5, SXP - RT, D12A-XRD1-LNLS DELF  
 YBaCuCoO5, SXP Nov 18 15:55:06 2003



Center of reference  
 0.500 0.500 0.250  
 Height above center  
 0.000 A  
 Map size 2.000 A  
 Orientation matrix  
 U V UXV  
 0.2585 0.0000 0.0000  
 0.0000 0.0000 -0.2585  
 0.0000 0.1323 0.0000  
 Contours are drawn at  
 -3.20 -2.80 -2.40  
 -2.00 -1.60 -1.20  
 -0.80 -0.40 0.00  
 0.40 0.80 1.20  
 1.60 2.00 2.40  
 2.80  
 Times 1.

Mouse (keyboard) commands  
 (C) - Set new map center  
 Left(H) - Give density  
 Right(W) - Give crystal coords.  
 Both(X) - Exit cursor mode

YBaCuCoO5, SXP - RT, D12A-XRD1-LNLS DELF  
 YBaCuCoO5, SXP Nov 18 14:58:44 2003

Figura 4.5: Diagramas de diferencia de Fourier correspondientes a un corte XZ de la celda unidad pasando por los átomos de Cu y Co y centrado en (0.5,0.5,0.25). Los detalles de color se muestran a la derecha de cada diagrama. a.- Modelo I,  $z_{Cu} = z_{Co}$  por lo que se ve un solo átomo con sus nombres Cu/Co superpuestos. b.-Modelo II Cu y Co se encuentran separados.

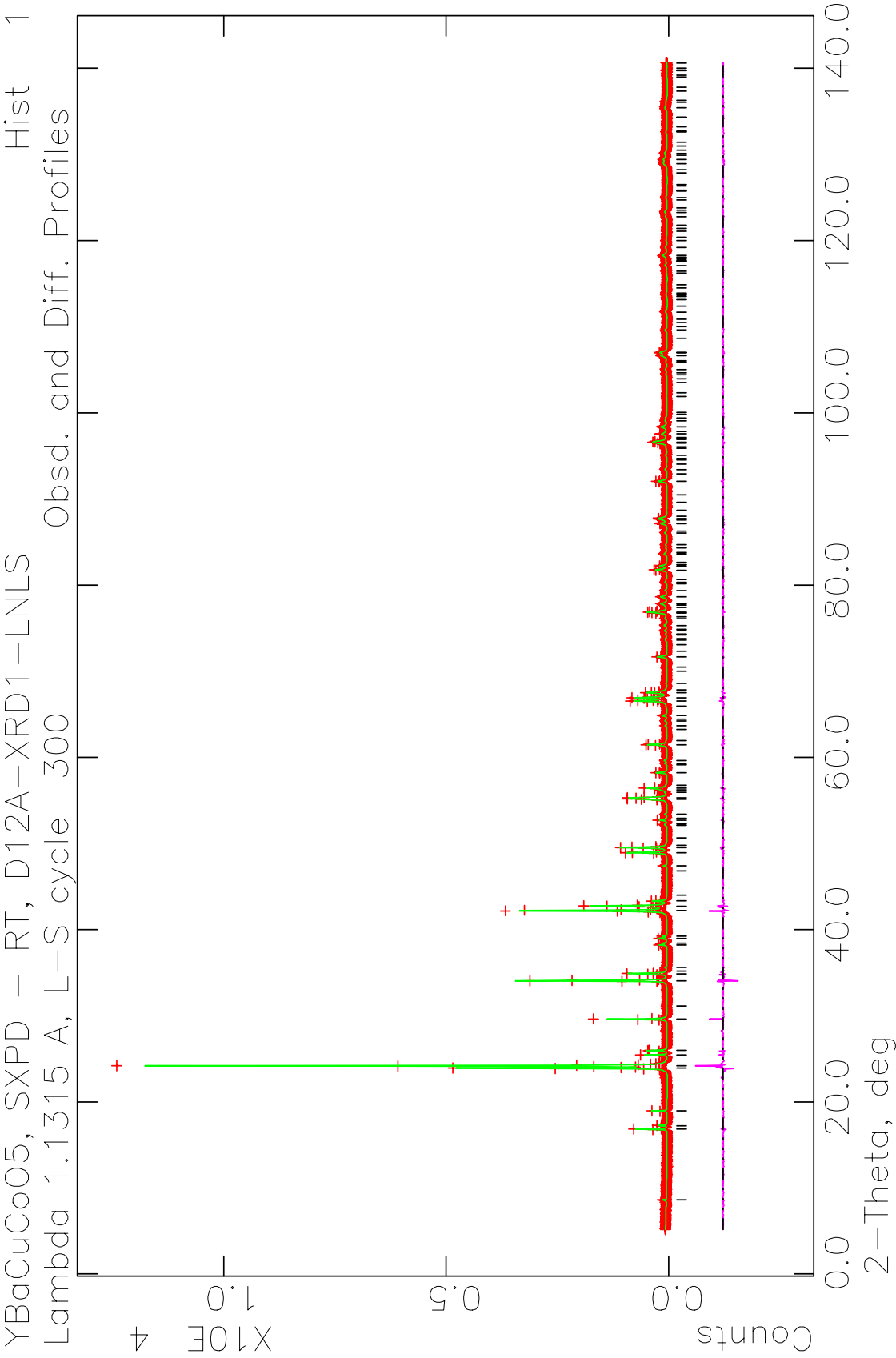
---

Como se explicó anteriormente, la diferencia entre los ajustes es muy pequeña, siendo todos los indicadores de ajuste menores para el modelo II que para el I, excepto el factor R para el diagrama obtenido a 10.959 keV que presenta un aumento no significativo. El modelo II tiene un parámetro estructural más que el I, lo que puede producir una caída no significativa de los factores de ajuste. En este caso, el abrupto descenso de R para el diagrama de 7.694 keV al pasar de modelo I al II permite descartar esta posibilidad. La razón de esta observación es que el diagrama de 7.694 keV, correspondiente al borde de absorción de Co, es mucho más sensible a la posición de éste átomo en la celda y por lo tanto el mejor modelo será el que presente mejores parámetros de ajuste global, pero principalmente del diagrama con dispersión anómala.

La comparación de los mapas de diferencia de densidad electrónica corrobora lo dicho. Al pasar del modelo I al II los máximos de densidad residual se reducen y los mínimos (o agujeros de densidad electrónica, donde el modelo propone mayor densidad que la existente) crecen para lograr una menor dispersión respecto al cero. Esto se puede verificar numéricamente analizando la densidad en dos puntos arbitrarios que se muestran en la figura. En (0.5,0.5,0.215) se observa un hueco de densidad electrónica de  $-4.5 \text{ e}/\text{Å}^3$  (electrones por ángstrom cúbico) para el modelo I, que se reduce a  $-3.4 \text{ e}/\text{Å}^3$  al pasar al II. Análogamente en (0.5,0.5,0.287) el exceso de densidad electrónica pasa de 3.1 a  $2.9 \text{ e}/\text{Å}^3$ . Nuevamente parece ser la región cercana al átomo de Co (que se encuentra en 0.5,0.5,0.254) la que muestra la mayor mejoría. En el modelo I la posición de Cu/Co está algo por encima de la posición promedio del modelo II ( $z_{Cu/Co}(I) = 0.2699(2)$ ,  $\langle z_{Cu}, z_{Co} \rangle (II) = 0.2679(10)$ ) lo que explica porqué la mejoría más relevante se produce en la región cercana al Co.

Los valores del factor de temperatura de Cu y Co en ambos modelos también aportan argumentos a favor de la elección del modelo II. La componente z del tensor de vibración térmica ( $U_{33}$ ) toma valores de  $0.0176 \text{ Å}^2$  en el modelo I y  $0.0056 \text{ Å}^2$  en el II mientras que la componente normal a z ( $U_{11}$  o  $U_{22}$ , iguales por simetría) en ambos modelos presenta valores similares ( $0.0020$  (I) o  $0.0025$  (II)  $\text{Å}^2$ ). Esto indica que en el modelo I el átomo de Cu/Co presenta una gran anisotropía ya que el elipsoide que

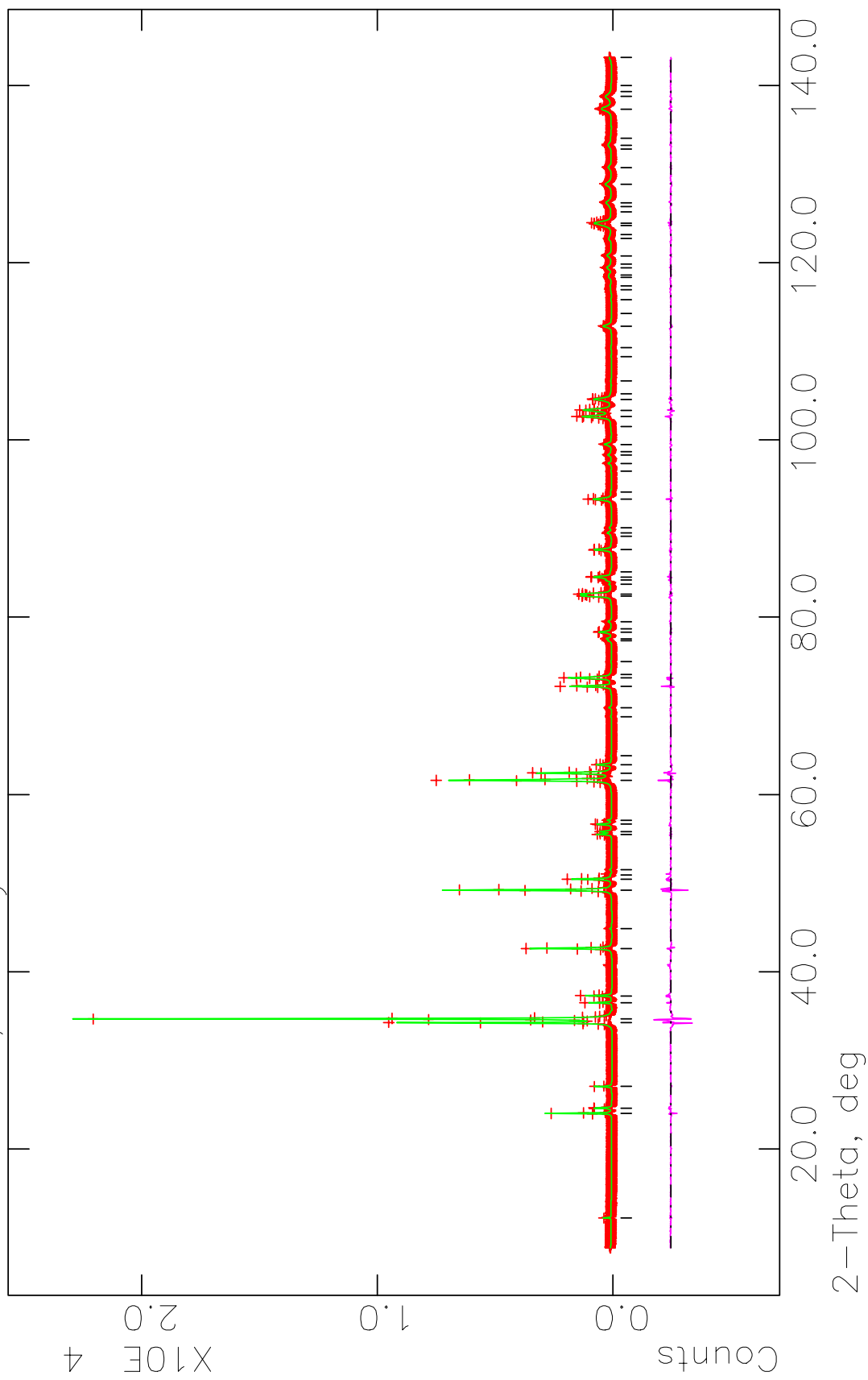
Figura 4.6: Diagramas de SXPD con energías de 10.959 y 7.694 keV ajustados a una estructura YBaCuCoO<sub>5</sub> (Modelo II) mediante el paquete GSAS/EXPGUI.



YBaCuCo05, SXPB - RT, D12A-XRD1-LNLS  
Lambda 1.6113 A, L-S cycle 300

Hist 2

Obsd. and Diff. Profiles



representa su vibración es casi 9 veces más largo que ancho. Este efecto podría deberse a la presencia de dos átomos en posiciones levemente distintas a lo largo de z. Esto es precisamente lo que propone el modelo II en el cual cada átomo de Cu y Co presenta un elipsoide con componente z que solo duplica la x o y. El espacio ocupado por ambos elipsoides en el modelo II es equivalente al ocupado por el elipsoide elongado del modelo I, pero permitiendo que las pequeñas diferencias en densidad electrónica existentes entre Cu y Co (potenciadas por la dispersión anómala) produzcan un ajuste más adecuado entre el modelo y los datos. Por esta razón es que las posiciones de los máximos de densidad electrónica residual (por exceso y defecto) alrededor del Cu y Co se mantienen aproximadamente iguales en ambos modelos.

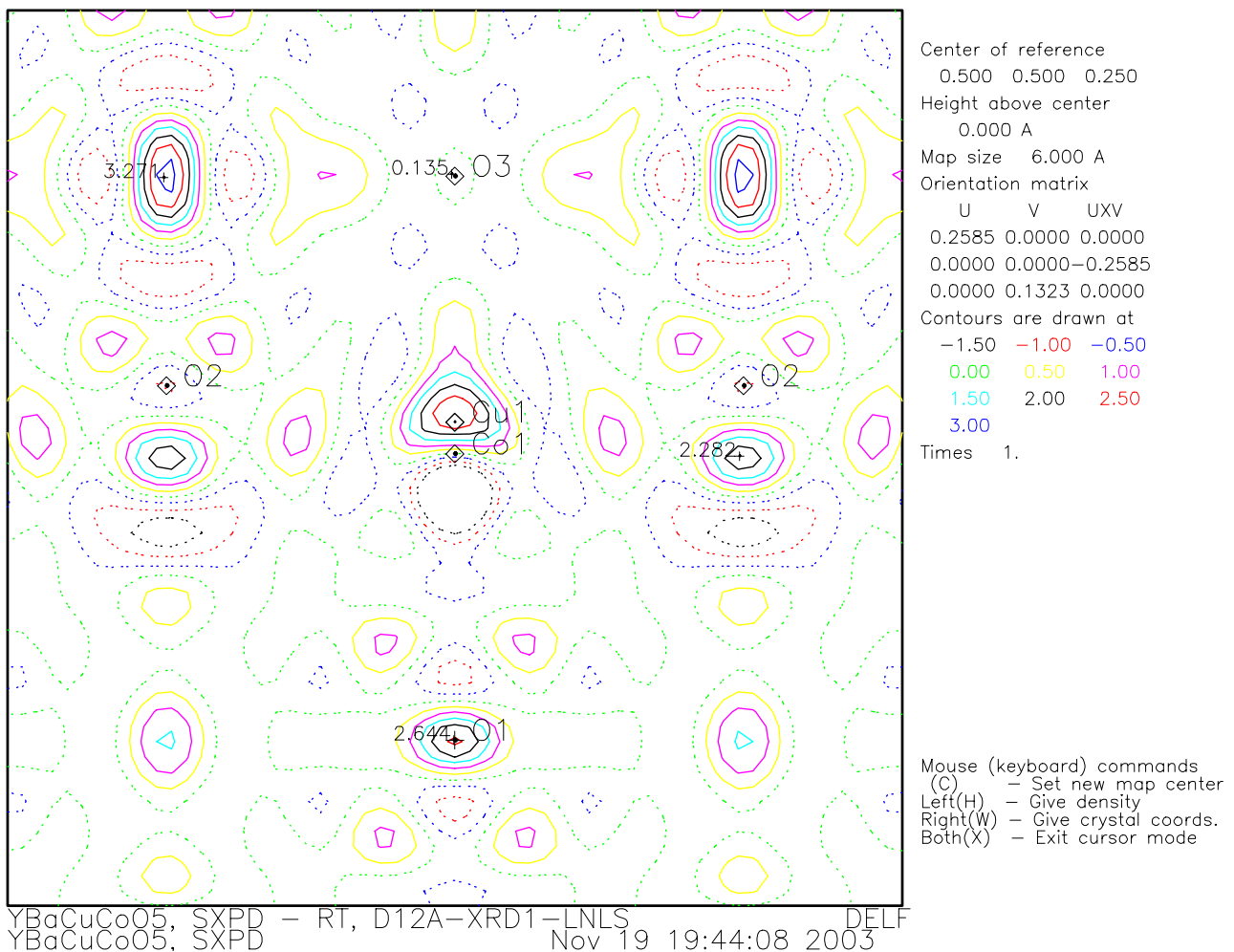


Figura 4.7: Mapa de diferencia de densidad electrónica donde se muestra que en  $(0.5, 0.5, 0.5)$  donde se coloca el oxígeno no estequiométrico O3 no se observa densidad electrónica apreciable frente a las diferencias observadas en los restantes O de la estructura.



Con el objetivo de determinar la posible presencia de oxígeno no estequiométrico en la estructura se estudió la densidad electrónica residual en otras regiones de la misma. Particularmente se investigó el sitio (0.5,0.5,0.5) que corresponde a la capa de cationes  $Y^{3+}$ , donde se ubicaría el oxígeno extra. La figura 4.7 muestra un mapa de densidad electrónica en un corte idéntico a los de la figura 4.5. En este mapa se observa la ausencia de densidad electrónica significativa en el sitio mencionado, siendo posible afirmar que el posible contenido de oxígeno no estequiométrico es indetectable por este método. La diferencia de densidad electrónica en (0.5,0.5,0.5) es menor que la observada alrededor de los átomos de oxígeno presentes en la estructura. Afirar a partir de esta figura que  $\delta = 0$  es arriesgado, ya que la densidad electrónica total en el sitio del oxígeno es  $\delta \cdot \rho(O)$  y si  $\delta$  es pequeño puede tratarse de unos pocos electrones por ángstrom cúbico, no detectables frente a los 36 electrones de Y próximos.

Los intentos de refinar la estructura utilizando el modelo no centrosimétrico fueron vanos, el refinamiento se vuelve inestable, es imposible lograr la convergencia y se observan enormes correlaciones entre parámetros refinados, por lo tanto, los parámetros estructurales obtenidos presentan gran incertidumbre.

Un intento de combinar en un refinamiento los tres diagramas de SXPD obtenido ha permitido detectar diferencias estructurales entre la muestra preparada por sol-gel en primera instancia y la muestra obtenida por reacción al estado sólido, utilizada para la mayor parte de los estudios.

Estas diferencias se hicieron evidentes en los valores de los parámetros de celda **a**, **c** y **V**, ya que el refinamiento de los tres diagramas utilizando el mismo modelo estructural detectó que las posiciones de los máximos calculadas a partir de los diagramas obtenidos a 10.9 y 7.7 keV diferían en algunas centésimas de grado de los del diagrama obtenido a 8.7 keV. La diferencia observada es de diferente signo según se trate de máximos cuyos planos se orientan paralelos o perpendiculares a la dirección [001]. Analizando las diferencias de **a** y **c** en las tablas 4.2 y 4.3 se puede ver que  $a_{s-g} > a_{es}$  mientras que  $c_{s-g} < c_{es}$ . Este resultado es independiente del modelo utilizado para el refinamiento. Adicionalmente, la celda de Huang et al. es coincidente con la de la muestra preparada en segunda instancia, como lo denuncian las tablas mencionadas. No se ha investigado a fondo este fenómeno pero es indicativo de efectos estructurales producidos por el método de síntesis y podrían denunciar un cambio en el contenido de oxígeno de la muestra, fruto de la presencia de cantidades significativas de  $Co^{2+}$  en el

compuesto preparado por sol-gel. Estas observaciones alertan sobre la complejidad de estos sistemas y requerirán mayor investigación en el futuro. En lo que atañe a los resultados presentados, es posible afirmar que la muestra preparada por reacción al estado sólido en segunda instancia es consistente con la fórmula propuesta y comparable a la descrita por Huang et al.

#### 4.2.3- Caracterización estructural y magnética de YBaCuCoO<sub>5</sub> a 30 K:

Utilizando la muestra preparada en segunda instancia se realizó un diagrama de NPD a 30 K con  $\lambda = 2.0776 \text{ \AA}$ . Siguiendo la misma estrategia que con los datos de SXPD se realizó un primer refinamiento de la estructura utilizando el modelo I. Como era esperado se encontraron picos a los que no fue posible representar mediante el modelo estructural P4/mmm. La figura 4.8 muestra el diagrama de YBaCuCoO<sub>5</sub> obtenido ajustado con el modelo I donde se observan al menos tres máximos sin indexar. Estos picos se atribuyen a la difracción de los neutrones por los momentos magnéticos

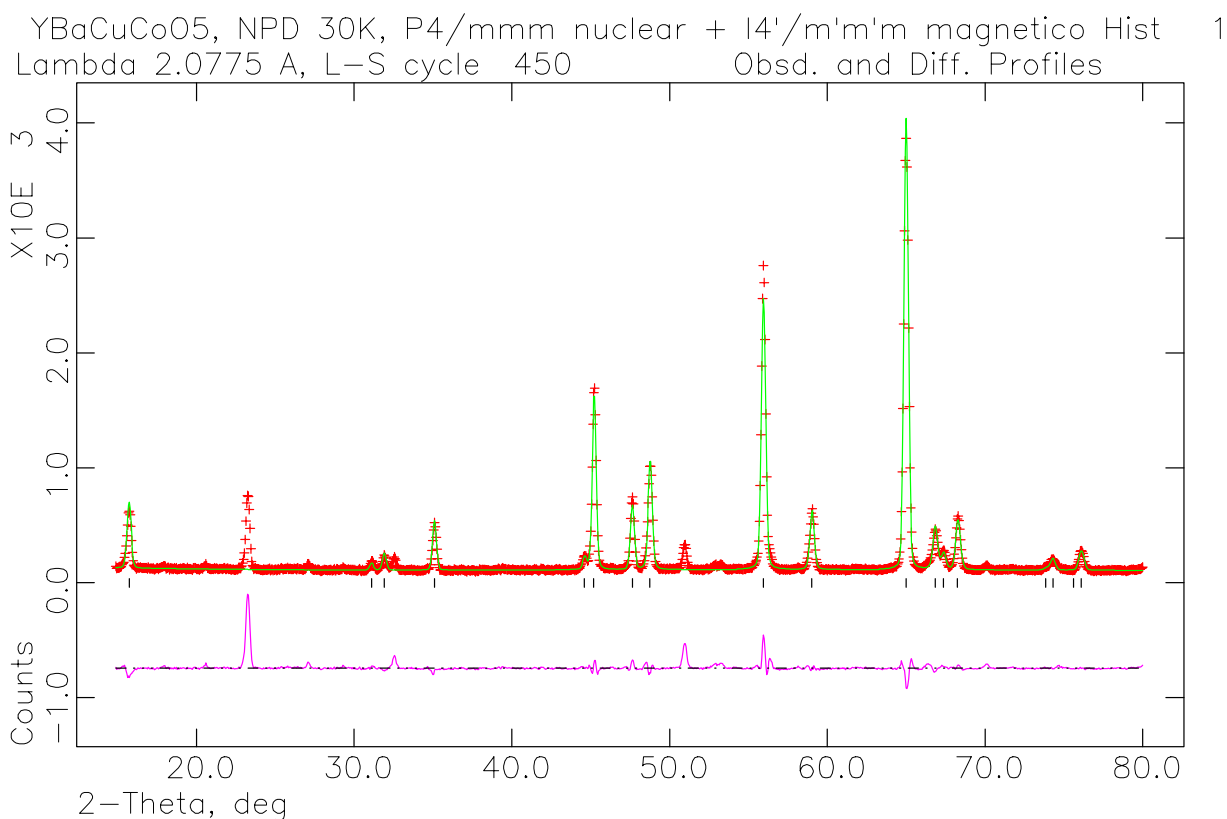


Figura 4.8: Diagrama NPD de YBaCuCoO<sub>5</sub> ajustado con el Modelo I. Los máximos no explicados se atribuyen a difracción magnética.

de Cu y Co en la estructura. La concordancia con los resultados obtenidos por SXPD a temperatura ambiente - teniendo en cuenta las variaciones en parámetros de celda y de agitación térmica producidos por el cambio de temperatura - llevó a intentar aplicar el modelo II a los datos. Liberando la posición de Cu y Co en la dirección z pero manteniendo iguales los factores de agitación térmica (para reducir la correlación) se llegó sistemáticamente a un modelo estructural donde las posiciones de Cu y Co se encontraban aproximadamente intercambiadas en el eje z respecto del resultado obtenido con el modelo II a temperatura ambiente. A la espera de que se tratara de un mínimo relativo del modelo se intentó variar otros parámetros paralelamente logrando siempre los mismos resultados. Este resultado es químicamente falto de sentido ya que el  $\text{Cu}^{2+}$  tiende a formar pirámides más elongadas que el  $\text{Co}^{3+}$  en cualquiera de sus estados de espín, lo que siempre resultaría en  $z_{\text{Cu}} > z_{\text{Co}}$ , contrariamente a lo obtenido.

Es importante resaltar que los poderes de dispersión de neutrones de Cu y Co (ver tabla 2.5) difieren en más de 100 % por lo tanto no existe ambigüedad en sus posiciones, como ocurre con los rayos X.

Esta imposibilidad de aplicar el modelo II sería consistente con la poca presencia de este modelo en la mayor parte de los estudios realizados por NPD sobre sistemas conteniendo dos metales de transición distintos [4.1 - 4.6, 4.9] y justificativa de la elección de Huang et al. Se dejó, por tanto, el modelo II momentáneamente de lado.

Finalizado el análisis estructural inicial, se realizó un intento de asignar índices de Miller a los picos no explicados por la celda P4/mmm. Para los picos de ángulos más bajos se obtuvieron índices fraccionarios de las familias  $(1/2, 1/2, l/2)$  y  $(3/2, 1/2, l/2)$  con  $l$  impar, lo que inmediatamente sugirió que la periodicidad del ordenamiento magnético tiene vectores de traslación más largos que la nuclear y por lo tanto el ordenamiento no es de tipo ferromagnético. El modelo magnético sugerido por Huang et al. implica la utilización de una celda magnética tetragonal centrada en el cuerpo de dimensiones  $\vec{a}_M = \vec{a} + \vec{b}$   $\vec{b}_M = \vec{a} - \vec{b}$   $\vec{c}_M = 2\vec{c}$ , que en este caso implica  $\mathbf{a}_M = \sqrt{2} \mathbf{a}$ ,  $\mathbf{c}_M = 2\mathbf{c}$ .

La tabla 4.4 muestra la lista de los picos magnéticos y sus índices en base a la celda nuclear P4/mmm y magnética I4/mmm.

La intensidad de los picos magnéticos contiene información sobre la orientación de los momentos atómicos respecto del vector de dispersión asociado a ellos, como lo muestra el vector de Halpern (ecuación 2.33, sección 2.6.3.2). Aquellos máximos de

Tabla 4.4: Máximos de difracción no indexados por la celda nuclear original para el rango angular de la figura 4.7 con ángulo entre el vector de dispersión y el eje z.

$2\theta$ [°]	(hkl) nuclear	(hkl) magnético	I (aproximada)	$\alpha^1$ [°]
23.269	$(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$	(1 0 1)	640	19.9
32.560	$(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{3}{2})$	(1 0 3)	110	47.4
46.287	$(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{5}{2})$	(1 0 5)	15	61.1
50.962	$(\frac{3}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$	(2 1 1)	220	9.2
56.365	$(\frac{3}{2} \frac{1}{2} \frac{3}{2})$	(2 1 3)	80	25.9
66.297	$(\frac{3}{2} \frac{1}{2} \frac{5}{2})$	(2 1 5)	40	39.0
70.077	$(\frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{1}{2})$	(3 0 1)	35	6.9
74.646	$(\frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2})$	(3 0 3)	20	20.0
79.976	$(\frac{3}{2} \frac{1}{2} \frac{7}{2})$	(2 1 7)	20	48.6

<sup>1</sup> ángulo entre  $\vec{s}$  y  $\vec{c}$ .

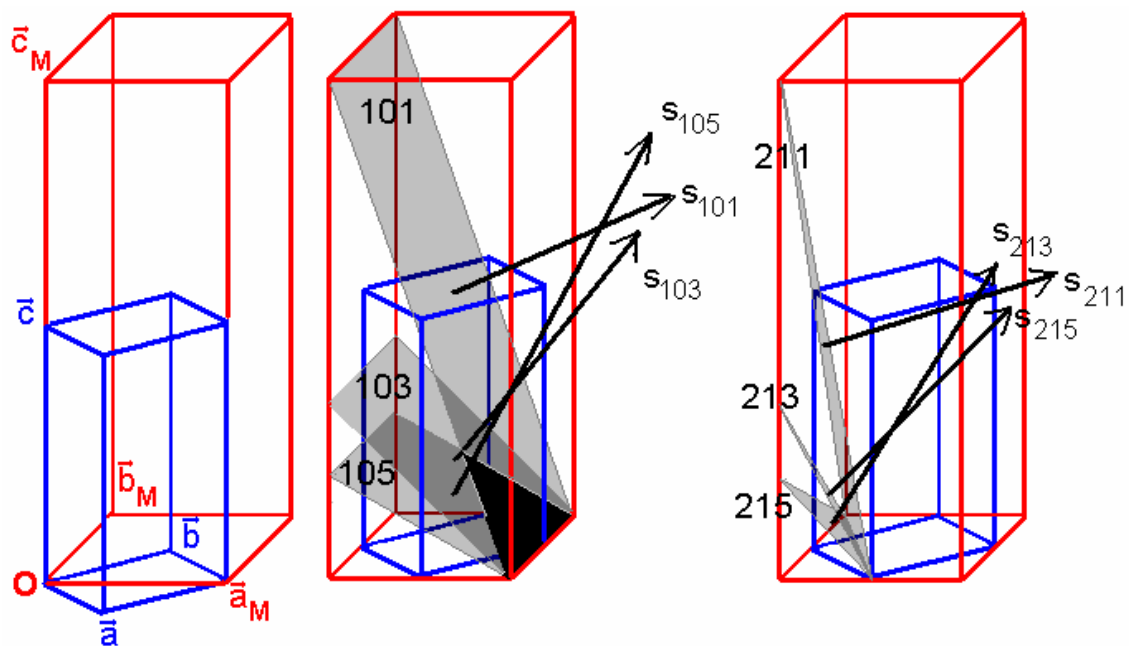


Figura 4.9: a.- Orientación relativa de la celda nuclear (azul) y la magnética (rojo) y de algunos planos de Bragg y su correspondiente vector de dispersión para los máximos magnéticos observados indexados respecto a la celda magnética. b.- Familia (10l),  $l = 1, 3$  y  $5$ . c.- Familia (21l),  $l = 1, 3$  y  $5$ . La celda azul se representa con otro origen para simplificar la visualización de la dirección relativa entre los planos y la celda nuclear.

difracción que presentan un valor bajo de  $l$ , que corresponden a un vector de dispersión orientado cerca del plano xy son los que presentan mayor intensidad en el diagrama. Al aumentar  $l$  el vector de dispersión se inclina hacia el eje z y va cayendo la intensidad.

Sabiendo que el poder de dispersión magnética es máximo cuando el momento magnético es normal al vector de dispersión, surge que los momentos en esta estructura están orientados en dirección  $\vec{c}$  o una muy cercana. La figura 4.9 muestra la orientación de algunos de los planos y sus vectores de dispersión correspondientes, respecto a las celdas nuclear y magnética, para los índices correspondientes a los picos magnéticos. La tabla 4.4 muestra también la relación entre la orientación de los planos y la intensidad de difracción.

La figura 4.10 muestra dos diagramas de la posible orientación de los momentos magnéticos en los sitios de Cu y Co del YBaCuCoO<sub>5</sub> en dos grupos espaciales de Shubnikov derivados de I4/mmm que cumplen con las condiciones de periodicidad de la red y orientación de los momentos discutidas. El tipo de ordenamiento representado en ambas figuras es AFM.

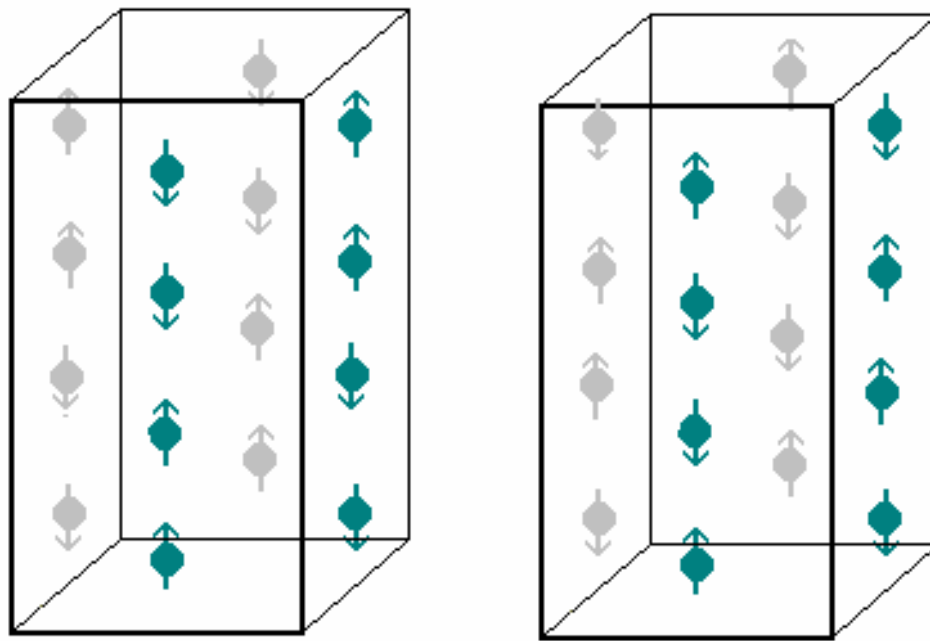


Figura 4.10: Esquema de la orientación de los momentos magnéticos en dos grupos espaciales de Shubnikov consistentes con una celda de simetría I4/mmm y orientación de los momentos en z. a.- I4'/m'm'm. b.- I4'/mm'm, ambas a partir del modelo I estructural.

Siguiendo el procedimiento convencional de refinamiento de estructuras magnéticas se agregó al modelo nuclear una nueva fase conteniendo únicamente los átomos magnéticos de la estructura. Se asignó a esta fase únicamente el poder de dispersión magnética  $f_M$  de Cu y Co, por lo que ésta solo modeló la intensidad de origen magnético, lo que permitió refinar los módulos de los momentos magnéticos. En base al

grupo espacial de Shubnikov  $I4'/m'm'm$  [4.2] se refinó el momento magnético total del sitio ocupado por Cu y Co obteniéndose un valor de  $1.597(13)\mu_B$ . Este valor es semejante al obtenido a temperatura ambiente  $1.49(2)\mu_B$  por Huang et al. en base a un modelo estructural y magnético del mismo tipo que el utilizado aquí. La diferencia observada es esperada y se atribuye a fenómenos de relajación por efectos de vibración térmica de los momentos, produciéndose una componente menor del momento magnético en la dirección del ordenamiento a mayor temperatura.

Debido a la implementación de la simetría bicolor en el paquete GSAS utilizado para los refinamientos, la fase magnética se construyó en base una fase  $I4/mmm$  con la inclusión de operaciones de antisimetría. Éstas fueron dos espejos normales a las direcciones  $[001]$  y  $[100]$  que produce además la aparición de anti-simetría en el eje de orden 4 (ver tabla 2.3). La posición y factor de agitación térmica de los átomos Cu/Co fue refinada en forma ligada al modelo nuclear mediante la implementación de restricciones. De esta manera, al refinar la estructura, los cambios en el valor del momento magnético pueden influir sobre los parámetros estructurales a través de la aparición o cambio de correlaciones entre parámetros en el refinamiento de mínimos cuadrados. La tabla 4.5 muestra las posiciones atómicas en el grupo espacial  $I4/mmm$  y la relación entre las coordenadas en este grupo espacial con las correspondientes a  $P4/mmm$ .

Tabla 4.5: Posiciones atómicas y parámetros a determinar en el modelo tetragonal  $I4/mmm$  utilizado para refinar la estructura magnética de  $YBaCuCoO_5$  (Las posiciones informadas son consistentes con el Modelo I nuclear). Se incluye también la restricción en los parámetros refinables respecto al modelo nuclear  $P4/mmm$

Átomo	Mult.	Designación de Wickof	x	y	z	Parámetros refinables	Relación con $P4/mmm$ <sup>1</sup>
RE	4	4e	0	0	0.25	$z, U_{xx}$	$U_{xx}$ <sup>2</sup>
Ba	2	2a	0	0	0	$U_{xx}$	$U_{xx}$
Ba	2	2b	0.5	0.5	0	$U_{xx}$	$U_{xx}$
$M^3$	8	8g	0.5	0	$\sim 0.125$	$z, F.O., U_{xx}, \mu_z$ <sup>4</sup>	$z_p/2, F.O., U_{xx}$
O <sub>apical</sub>	4	4c	0.5	0	0	$U_{xx}$	$U_{xx}$
O <sub>basal</sub>	8	8h	$\sim 0.25$	$\sim 0.25$	$\sim 0.15$	$x/y$ <sup>5</sup> , $z, U_{xx}$	$z_p/2, U_{xx}$
O <sub><math>\delta</math></sub>	4	4d	0.5	0	0.25	$F.O., U_{xx}$	$F.O., U_{xx}$

<sup>1</sup>- Relación entre parámetros refinables del modelo magnético respecto al nuclear  $P4/mmm$ .

<sup>2</sup>-  $z_{RE}$  no es una variable a refinar en el grupo espacial  $P4/mmm$

<sup>3</sup>- Si  $M = Cu$  y  $Co$  son 2 átomos ocupando el mismo sitio con iguales  $z$  y  $U_{xx}$  y  $F.O. = 0.5$ .

<sup>4</sup>- Componente  $z$  del momento magnético del átomo que ocupa el sitio.

<sup>5</sup>- Por simetría  $x$  e  $y$  del oxígeno basal deben ser idénticos por lo que solo uno es refinable.

Existe una alternativa a este proceder que es generar un nuevo modelo estructural en el grupo espacial correspondiente al modelo magnético y a partir de él incluir momentos magnéticos sobre los átomos que los tienen (Modelo IV). La principal ventaja de este proceder es la automática relación entre parámetros nucleares y magnéticos al realizar el refinamiento. Utilizando las posiciones de la tabla 4.5 se refinó la estructura de  $\text{YBaCuCoO}_5$  incluyendo momentos magnéticos de Cu/Co en el modelo IV. Los resultados en cuanto al ajuste fueron equivalentes a los obtenidos antes, con la desventaja de que en el modelo global se deben refinar algunos parámetros estructurales extra, lo que reduce la precisión de los resultados.

Partiendo ahora del modelo nuclear  $P4/mmm$  que incluía los momentos magnéticos en una fase separada  $I4'/m'm'm$  se intentó aplicar el modelo II, liberando las posiciones  $z_{\text{Cu}}$  y  $z_{\text{Co}}$ . El resultado fue diferente al obtenido cuando se aplicó este modelo a la estructura nuclear sin momento magnético. Las posiciones de Cu y Co variaron hasta colocarse en forma coherente con el modelo encontrado a temperatura ambiente para los refinamientos de diagramas SXPD y consistentes con la química del sistema. Con el fin de tener certeza de que el resultado encontrado no era un mínimo relativo se intercambiaron las coordenadas de Cu y Co (tal cual se obtenía con el modelo II sin incluir momentos magnético) y el sistema volvió a converger a  $z_{\text{Co}} < z_{\text{Cu}}$  como se esperaba para la estructura. Este comportamiento también se encontró cuando en el modelo IV se liberaron  $z_{\text{Cu}}$  y  $z_{\text{Co}}$ .

En esta nueva situación, refinando los momentos magnéticos de Cu y Co restringidos al mismo valor, se obtuvo un  $\mu = 1.60(1)\mu_{\text{B}}$  en clara consistencia con los resultados anteriores.

La tabla 4.6 muestra los resultados obtenidos a partir del refinamiento de los modelos I y II con modelo magnético  $I4'/m'm'm$  en fase separada y el modelo IV con la estructura nuclear y magnética completa en el modelo  $I4'/m'm'm$ .

La figura 4.11 muestra el diagrama ajustado mediante el modelo II con fase magnética, lo que permite justificar el total de los picos de intensidad apreciable.

La decisión final de cual modelo es el más adecuado para describir la estructura se circunscribe a los modelos II y IV, donde Cu y Co fueron refinados en distintas posiciones. Las separaciones  $\Delta z_{\text{Cu-Co}}$  para ambos modelos son:  $0.237(4) \text{ \AA}$  (II) y  $0.264(2) \text{ \AA}$  (IV), del mismo orden de magnitud. La incertidumbre de  $z_{\text{Co}}$  en ambos modelos es alta, lo que introduce cierta duda sobre la precisión de la determinación de  $z_{\text{Co}}$  comparada con la de  $z_{\text{Cu}}$ . Paralelamente el factor de temperatura anisotrópico de Cu/Co

Tabla 4.6: Refinamiento de datos NPD de YBaCuCoO<sub>5</sub> obtenidos a 30 K aplicando los Modelos I y II y IV incluyendo momentos magnéticos. Indicadores de ajuste, coordenadas atómicas y parámetros de temperatura.

	$R_{wp}$	$R_p$	$R_{wp}(BS)$	$R_p(BS)$	$R(F^2)$	# ref.	R
Modelo I	0.0526	0.0417	0.0477	0.0406	0.0383	$\chi^2 = 2.940$ , 36 variables	
	Nuclear					50	0.0218
	Magnético					73	0.2312
Modelo II	0.0520	0.0414	0.0476	0.0404	0.0366	$\chi^2 = 2.878$ , 37 variables	
	Nuclear					50	0.0214
	Magnético					73	0.2078
Modelo IV	0.0537	0.0438	0.0482	0.0418	0.0291	157	0.0407
	Modelo global					$\chi^2 = 3.063$ , 31 variables	

	Modelo I		Modelo II		Modelo IV	
<b>a y c [Å]</b>	3.86277(7), 7.53605(14)		3.86275(7), 7.53703(14)		5.46256(10), 15.0713(3)	
<b>Átomo</b>	<b>z</b>	<b>U<sub>eq</sub></b>	<b>z</b>	<b>U<sub>eq</sub></b>	<b>z</b>	<b>U<sub>eq</sub></b>
Ba <sup>1</sup>	0	0.65	0	0.64	0	0.38 *
Y	0.5	0.53	0.5	0.51	0.25	0.68
Cu	0.2761(2)	1.03	0.2835(11)	0.66	0.1425(5)	0.68
Co	0.2761(2)	1.03	0.252(4)	0.66	0.1250(17)	0.68
O1	0	1.20	0	1.19	0	1.43
O2	0.31242(9)	0.77	0.31243(9)	0.76	0.156179	0.84
O3 <sup>2</sup>	0.010(4)	1.20	0.010(4)	1.19	0.013(4)	1.43
$\mu_z$ (Cu/Co)	1.597(13) $\mu_B$		1.634(17) $\mu_B$		1.644(17) $\mu_B$	

<sup>1</sup> En el modelo IV ambas posiciones de Ba fueron refinadas con igual  $U_{xx}$ .

2- F.O. de oxígeno no estequiométrico ( $\delta$ ) en lugar de z

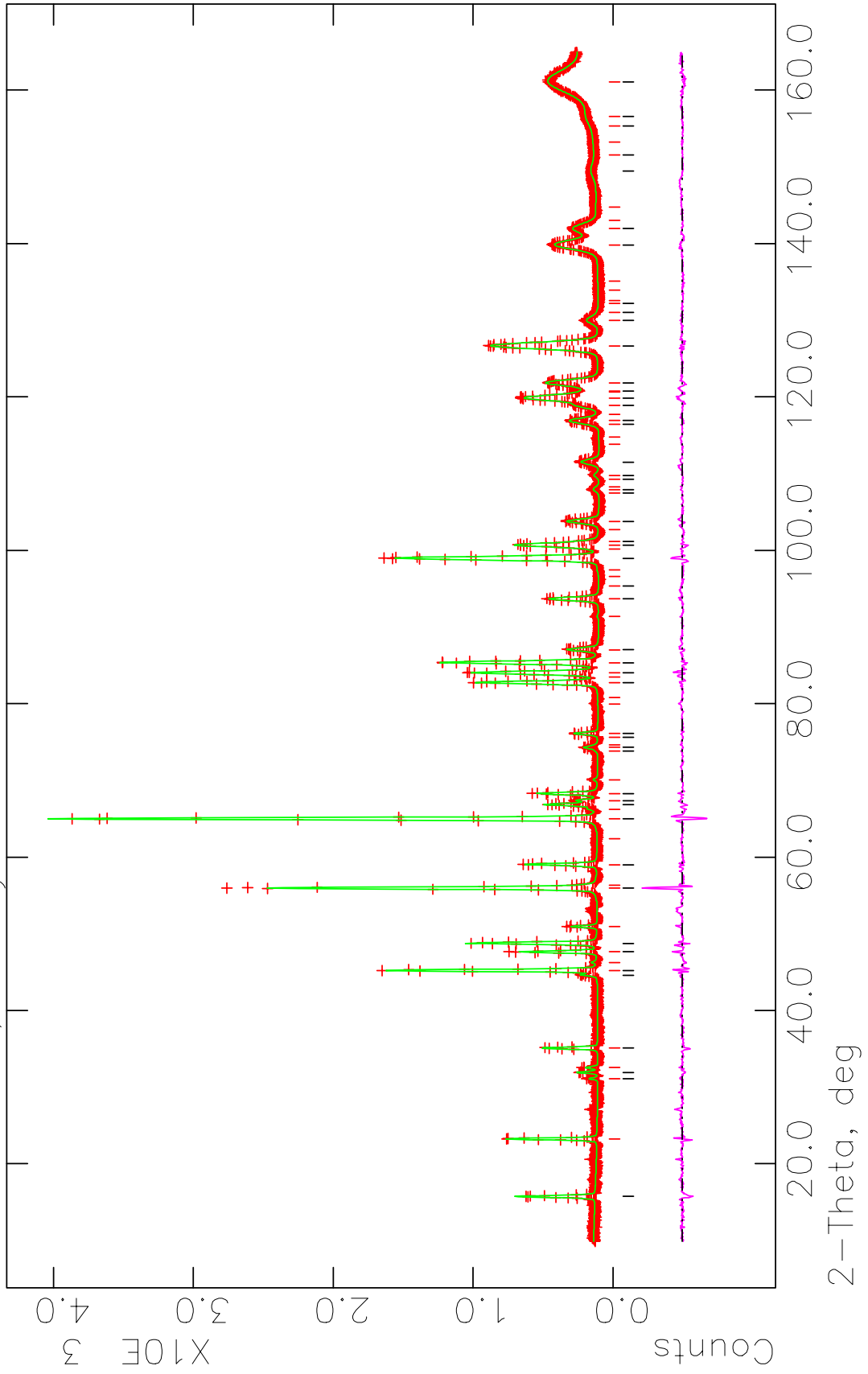
	Modelo I			Modelo II			Modelo IV		
<b>Átomo</b>	<b>U<sub>11</sub></b>	<b>U<sub>22</sub></b>	<b>U<sub>33</sub></b>	<b>U<sub>11</sub></b>	<b>U<sub>22</sub></b>	<b>U<sub>33</sub></b>	<b>U<sub>11</sub></b>	<b>U<sub>22</sub></b>	<b>U<sub>33</sub></b>
Y1	0.40(5)	0.40(5)	1.14(10)	0.38(5)	0.38(5)	1.18(10)	0.44(5)	0.44(5)	1.16(10)
Ba1	0.00(7)	0.00(7)	1.58(19)	0.00(7)	0.00(7)	1.52(19)	0.38(5)	0.38	0.38
Cu1	0.71(6)	0.71(6)	1.67(12)	0.70(6)	0.70(6)	0.6(4)	0.78(6)	0.78(6)	0.5(4)
Co1	0.71(6)	0.71(6)	1.67(12)	0.70(6)	0.70(6)	0.6(4)	0.78(6)	0.78(6)	0.5(4)
O1	0.78(7)	0.78(7)	2.05(18)	0.75(7)	0.75(7)	2.07(18)	0.75(7)	0.75(7)	2.78(14)
O2	0.69(6)	0.65(5)	0.96(6)	0.68(6)	0.64(5)	0.96(6)	0.70(3)	0.70(3)	1.13(6) <sup>1</sup>
O3	0.78(7)	0.78(7)	2.05(18)	0.75(7)	0.75(7)	2.07(18)	0.75(7)	0.75(7)	2.78(14)

<sup>1</sup>  $U_{11} = U_{22} = U_{33} = 0$  para todos los átomos refinados excepto para O2 en el modelo IV que valen:  $U_{12} = -0.04(4)$ ,  $U_{13} = U_{23} = 0.38$ .

Figura 4.11: Diagrama de YBaCuCoO<sub>5</sub>, NPD a 30 K ajustado mediante el modelo II con fase magnética. Las diferencias en los ajustes entre este modelo y los I y IV con o sin oxígeno no estequiométrico no son apreciables a la escala de la figura.



YBaCuCo05, NPD 30K, P4/mmm nuclear + 14'/m'm'm magneto Hist 1  
Lambda 2.0775 A, L-S cycle 450 Obsd. and Diff. Profiles



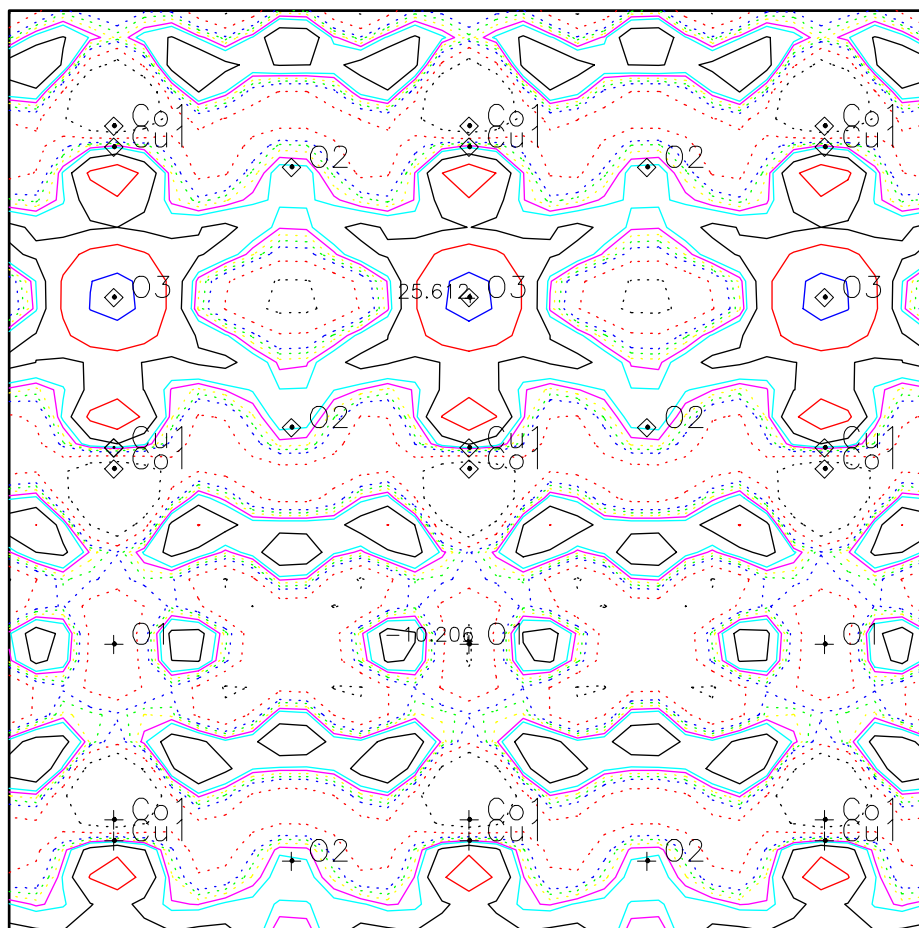
presenta gran incertidumbre su componente  $z$  ( $U_{33}$ ). Esto denuncia la importante correlación que tiene este parámetro con otros de la estructura, principalmente con  $z$  de Cu/Co. Una posible explicación a esta observación es que el poder de dispersión de neutrones de Co es el más pequeño de la estructura (ver tabla 2.4) por lo que sus parámetros estructurales son los que presentan mayor indeterminación.

La posible detección por NPD de oxígeno no estequiométrico, fue probada luego de obtener un modelo adecuado para el resto de la estructura nuclear y magnética. En base al modelo II se obtuvieron mapas de diferencia de Fourier en la región del espacio alrededor del sitio (0.5,0.5,0.5). La figura 4.12.a muestra el mapa mencionado sin incluir un átomo de oxígeno O3 y la 4.12.b, el resultado de incluirlo. Es claro el descenso de la densidad de poder dispersor residual en el sitio de O3 antes y después de incluirlo. Podría parecer una inconsistencia el hecho de no incluir O3 en el refinamiento de los diagramas de SXPD a temperatura ambiente y si en el de NPD a 30 K tratándose de la misma muestra. Sin embargo no lo es, ya que la cantidad de oxígeno no estequiométrico detectado ( $\delta = 0.013(4)$ ) es muy pequeña para ser visible por difracción de rayos X frente a la densidad electrónica de Ba, Y, Cu y Co (e incluso de los otros O). En cuanto a la densidad de poder dispersor de neutrones, como puede verse en la tabla 2.5, el oxígeno tiene un poder dispersor de mismo orden que los demás átomos, siendo 1 % de la densidad de un O una magnitud claramente detectable en un mapa de diferencia de Fourier. La cantidad de O no estequiométrico encontrada en los tres modelos ensayados es igual dentro de la incertidumbre experimental.

Complementando el estudio de difracción magnética se realizó un estudio de magnetización en función de la temperatura con campo aplicado sobre la muestra preparada en segunda instancia. La curva  $M$  vs.  $T$ , que se muestra en la figura 3.17 permite confirmar que el  $\text{YBaCuCoO}_5$  es antiferromagnético en el rango de temperatura 4 - 350 K (descartando una fase ferrimagnética que produciría un crecimiento de  $M$  al disminuir  $T$ ) pero no permite observar cual es la temperatura de transición AFM – PM ( $T_N$ ) que según [4.2] es de 536(3) K. La forma de la curva es la esperada para una estructura SG o AFM que no se modifica con la temperatura en el rango analizado. Se ha descartado la estructura tipo SG ya que se han encontrado máximos de difracción magnética, lo que confirma la presencia de LRO magnético.

---

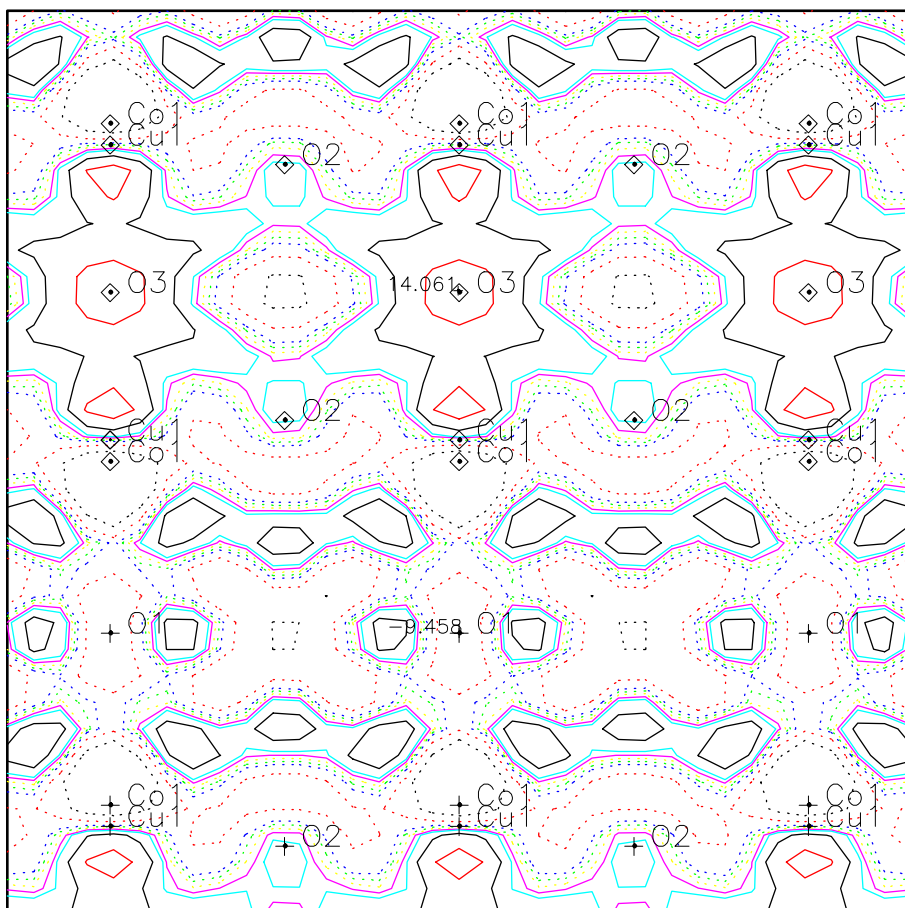
Figura 4.12. A partir de la estructura  $P4/mmm$  se observa como existe densidad de dispersión apreciable en la posición de O3 (arriba) que se reduce significativamente al colocar en ese sitio un átomo de oxígeno (abajo).



Center of reference  
 0.500 0.500 0.250  
 Height above center  
 0.000 Å  
 Map size 10.000 Å  
 Orientation matrix  
 U V UXV  
 0.2589 0.0000 0.0000  
 0.0000 0.0000 -0.2589  
 0.0000 0.1327 0.0000  
 Contours are drawn at  
 -10.00 -5.00 -2.00  
 -1.00 0.00 1.00  
 2.00 5.00 10.00  
 Times 0.1E-0

Mouse (keyboard) commands  
 (C) - Set new map center  
 Left(H) - Give density  
 Right(W) - Give crystal coords.  
 Both(X) - Exit cursor mode

YBaCuCoO5, NPD 30K, P4/mmm nuclear + I4'/m'm'm ma DELF  
 YBaCuCoO5, P4/mmm nuclear Nov 18 13:50:00 2003



Center of reference  
 0.500 0.500 0.250  
 Height above center  
 0.000 Å  
 Map size 10.000 Å  
 Orientation matrix  
 U V UXV  
 0.2589 0.0000 0.0000  
 0.0000 0.0000 -0.2589  
 0.0000 0.1327 0.0000  
 Contours are drawn at  
 -10.00 -5.00 -2.00  
 -1.00 0.00 1.00  
 2.00 5.00 10.00  
 Times 0.1E-0

Mouse (keyboard) commands  
 (C) - Set new map center  
 Left(H) - Give density  
 Right(W) - Give crystal coords.  
 Both(X) - Exit cursor mode

YBaCuCoO5, NPD 30K, P4/mmm nuclear + I4'/m'm'm ma DELF  
 YBaCuCoO5, P4/mmm nuclear Nov 18 13:42:34 2003

### 4.3 ErBaCuCoO<sub>5</sub>:

Se realizó la caracterización estructural y magnética de la muestra ErBaCuCoO<sub>5</sub> mediante SXPd a temperatura ambiente utilizando varias energías de radiación y NPD a varias temperaturas entre 31 y 600 K. Se realizaron estudios complementarios de SEM a temperatura ambiente, TGA entre temperatura ambiente y 950 °C y M vs. T entre 4 y 350 K. Los modelos de estructura nuclear y magnéticos aplicados son análogos a los encontrados para YBaCuCoO<sub>5</sub> por lo que no se discutirán en detalle las distintas posibilidades. Se trabajó en base al modelo IV para analizar los datos de NPD a distintas temperaturas y el modelo II combinado con una fase magnética I4'/m'm'm para los de SXPd y NPD a temperatura ambiente.

#### 4.3.1 Caracterización estructural de ErBaCuCoO<sub>5</sub> a temperatura ambiente:

La muestra de ErBaCuCoO<sub>5</sub> preparada en primera instancia por el método de sol-gel permitió determinar, al igual que para el YBaCuCoO<sub>5</sub> la estabilidad de esta fase y realizar una caracterización estructural inicial. Con este fin se tomaron imágenes de SEM que se muestran en la figura 3.13. Allí es posible determinar que la muestra presenta granos cristalinos de dimensiones medias  $1.5 \times 5 \times 5 \mu\text{m}$  y clara morfología laminar. Algunos de los granos de la muestra presentan núcleos de crecimiento superficiales desde los cuales crecen capas de compuesto hasta alcanzar el borde del grano. El detalle observado en esta muestra no pudo ser alcanzado para otras pero describe en términos generales también a la muestra de YBaCuCoO<sub>5</sub> que presenta estructura en granos con dimensiones y forma similares a los de ErBaCuCoO<sub>5</sub>. La misma muestra utilizada para SEM permitió obtener diagramas de SXPd en la primera etapa de trabajo en el LNLS. El diagrama obtenido (ver figura 3.5), compuesto por tres barridos en distintos rangos de  $2\theta$ , no fue de calidad suficiente para realizar un refinamiento estructural razonable por lo que fue necesario apelar a otros experimentos, sobre otras preparaciones de la muestra, obtenidos en la segunda etapa de trabajo en el LNLS y en el NIST.

Los datos de SXPd y NPD obtenidos a temperatura ambiente permitieron realizar un refinamiento estructural de alta precisión de la muestra ErBaCuCoO<sub>5</sub>. Se utilizaron tres diagramas de SXPd obtenidos con radiación de energías 10.959 keV (dos

diagramas de regiones distintas de  $2\theta$ ) y 7.694 keV y uno de NPD obtenido con  $\lambda = 1.5398 \text{ \AA}$  para realizar un refinamiento de Rietveld combinado en base al modelo II. La presencia de picos de origen magnético en el diagrama de NPD permitió a la vez incluir los momentos de Cu y Co en el refinamiento, obteniendo de esta manera un modelo estructural con un grado de completitud sin precedentes para este tipo de muestras.

Tabla 4.7: Refinamiento de  $\text{ErBaCuCoO}_5$  a temperatura ambiente utilizando diagramas de SXPd y NPD. Se muestran las características de los diagramas, los parámetros indicadores del ajuste, los parámetros no estructurales refinados para todos los diagramas y el modelo estructural final.

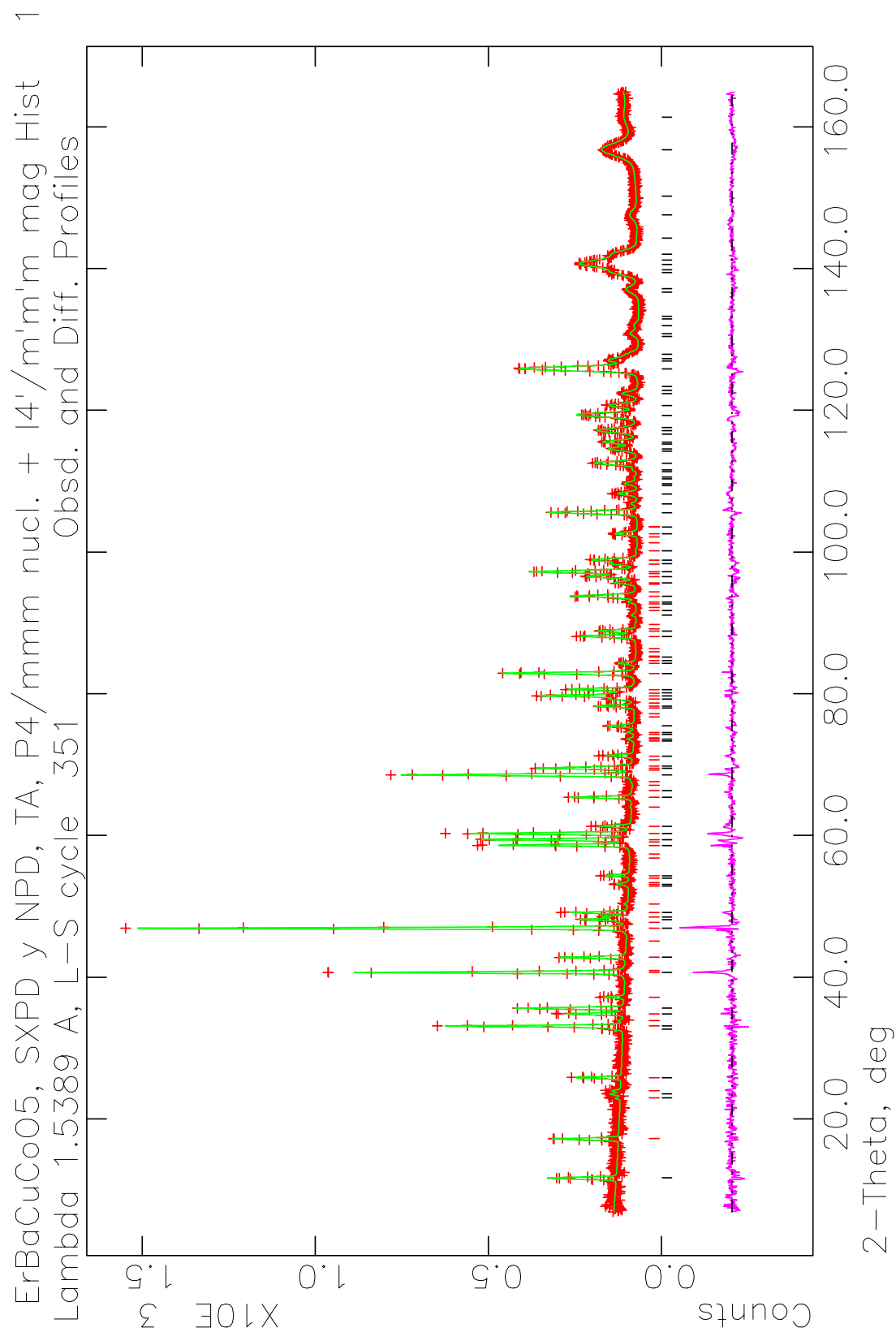
Diagrama	Tipo	$E[\text{keV}]/\lambda[\text{\AA}]^1$	Pol.	Barrido	Límites	Paso	Método de conteo
1	NPD	1.5398 <sup>1</sup>	0.5	$2\theta[^\circ]$	3 – 164.95	0.05	Tiempo constante/paso
2	SXPd	7.694	0.977	$Q[\text{\AA}^{-1}]$	0.6 – 7.4	0.001	Cmc.
3	SXPd	10.959	0.968	$2\theta[^\circ]$	5 – 63.63	0.01	Tiempo constante/paso
4	SXPd	10.959	0.968	$2\theta[^\circ]$	60 – 99.99	0.01	Tiempo constante/paso

Diag.	# puntos	Peso	$R_{wp}$	$R_p$	$R_{wp}(BS)$	$R_p(BS)$	# refl.	$R(F^2)$	$R/R_M$
1	3179	2	0.0613	0.0500	0.0643	0.0534	101/85	0.0656	0.0424/0.2468
2	6799	1	0.1415	0.1020	0.1267	0.0949	84	0.0849	0.0485
3	5689	1	0.1608	0.1171	0.1419	0.1055	44	0.0889	0.0525
4	3999	1	0.1580	0.1229	0.1445	0.1156	78	0.1036	0.0394
Suma	19666	-	0.1093	0.0986	0.1188	0.0958	-	-	-
$\chi^2=2.786$ para 75 variables									

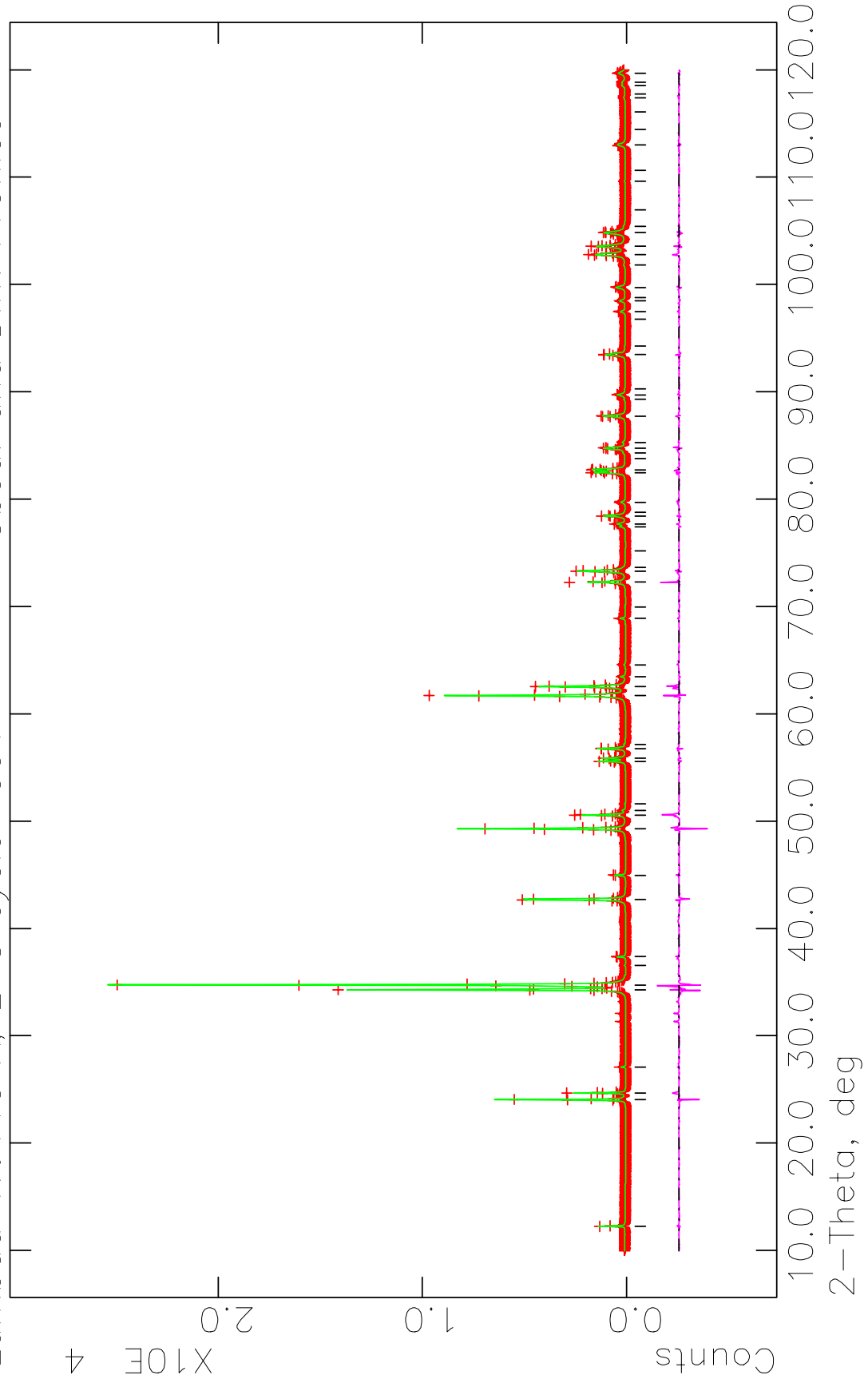
Diag.	$\lambda[\text{\AA}]$	ZPE [ $\times 10^2 \sigma$ ]	U	V	W	X	Y	$A_s$	$Y_e$	# p.b.
1	1.53881(3)	-1.8(2)	287(8)	-307(13)	175(5)	0	8.4(5)	4.5(4)	8.7(5)	8
2	1.61123	-0.54(6)	19.6(16)	-11.4(14)	3.1(3)	2.84(10)	10.1(3)	0.42(7)	3.46(17)	8
3	1.13131	0.95(4)	7(3)	-1(2)	0.5(4)	1.88(13)	11.9(5)	2.26(4)	3.4(3)	6
4	1.13131	0.56(8)	7(3)	-1(2)	0.5(4)	1.88(13)	11.9(5)	2.26(4)	3.4(3)	6

Celda nuclear		$a = 3.86389(3) \text{ \AA}$ , $c = 7.54300(6) \text{ \AA}$ , $V = 112.6141(15)$			
Celda magnética		$a = 5.46445(2)$ , $c = 15.08600(12)$ , $V = 450.470(4)$			
Átomo	$z/\text{F.O.}^1$	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$\mu [\mu_B]$
Er1	0.5	0.394(27)	0.394(27)	0.02(4)	-
Ba1	0	0.557(32)	0.557(32)	0.37(5)	-
Cu1	0.2844(4)	0.430(29)	0.430(29)	0.24(10)	1.63(3)
Co1	0.2568(9)	0.430(29)	0.430(29)	0.24(10)	1.63(3)
O1	0	1.27(7)	1.27(7)	1.09(12)	-
O2	0.31473(11)	0.43(5)	0.28(5)	1.35(6)	-
O3	0.003(6) <sup>1</sup>	1.27(7)	1.27(7)	1.09(12)	-

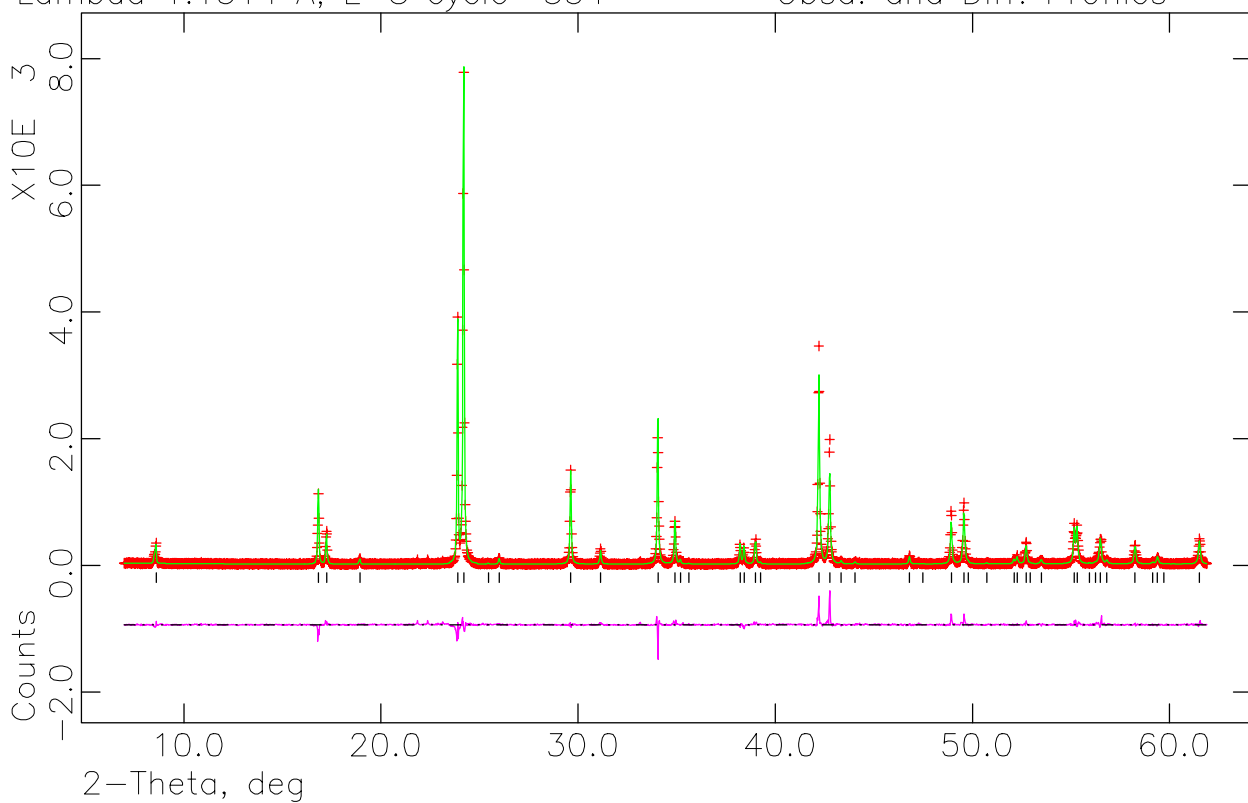
Figura 4.13: Diagramas de ErBaCuCoO<sub>5</sub> a temperatura ambiente refinados en forma simultánea con el modelo II. a.- NPD,  $\lambda = 1.59881 \text{ \AA}$ . b.- SXP,  $E = 7.694 \text{ keV}$ . c.- SXP,  $E = 10.959 \text{ keV } 5 - 65^\circ$ . d.- SXP,  $E = 10.959 \text{ keV } 60 - 100^\circ$ .



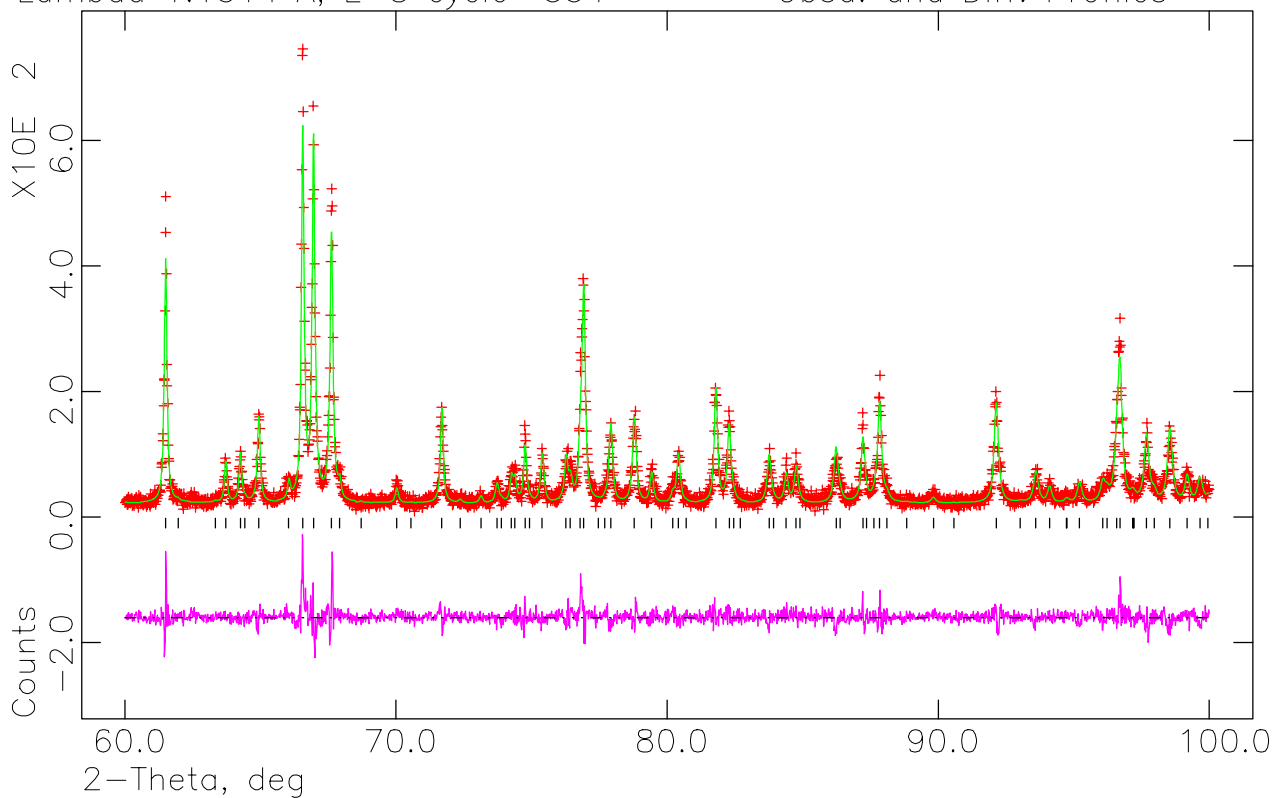
ErBaCuCoO5, SXPD y NPD, TA, P4/mmm nucl. +  $l4'$ /m'm'm mag Hist 2  
Lambda 1.6113 A, L-S cycle 351 Obsd. and Diff. Profiles



ErBaCuCoO5, SXPD y NPD, TA, P4/mmm nucl. + I4'/m'm'm mag Hist 3  
Lambda 1.1314 A, L-S cycle 354 Obsd. and Diff. Profiles



ErBaCuCoO5, SXPD y NPD, TA, P4/mmm nucl. + I4'/m'm'm mag Hist 4  
Lambda 1.1314 A, L-S cycle 354 Obsd. and Diff. Profiles





Utilizando un polinomio de Chebyshev ortogonalizado para representar el background, una función **TCHZ** para la forma de pico y la corrección por absorción de neutrones mencionada en el capítulo 2 se refinaron los parámetros estructurales del modelo II simultáneamente con los cuatro diagramas que se listan en la tabla 4.7.a. Se agregó la estructura magnética solamente ligada al diagrama de difracción de neutrones en el grupo espacial bicolor  $I4'/m'm'm$ . El refinamiento fue estable a pesar de desarrollarse con 75 variables simultáneamente entre las que se encontraban las posiciones de Cu y Co en la celda y un momento magnético común para ambos. Los indicadores de ajuste se muestran en la tabla 4.7.b y los parámetros no estructurales en la 4.7.c. La figura 4.13 muestra los cuatro diagramas ajustados. Los parámetros estructurales obtenidos se muestran en la tabla 4.7.d.

En la sección 4.6. se analizan en detalle los parámetros estructurales encontrados en comparación con los demás compuestos incluidos en este capítulo.

El valor del factor de ocupación del oxígeno en posición  $(1/2,1/2,1/2)$  obtenido del refinamiento 0.003(6), que representa la cantidad de oxígeno no estequiométrico  $\delta$  presente en la muestra, concuerda con el obtenido mediante el análisis termogravimétrico que se muestra en la figura 4.14. El cambio de masa observado para la muestra es cercano al límite de detección del sistema, lo que justifica el descenso y posterior aumento de la masa de la muestra por encima de 600 K. Según este estudio el cambio de masa obtenido equivale a una cantidad de oxígeno no estequiométrico 0.09.

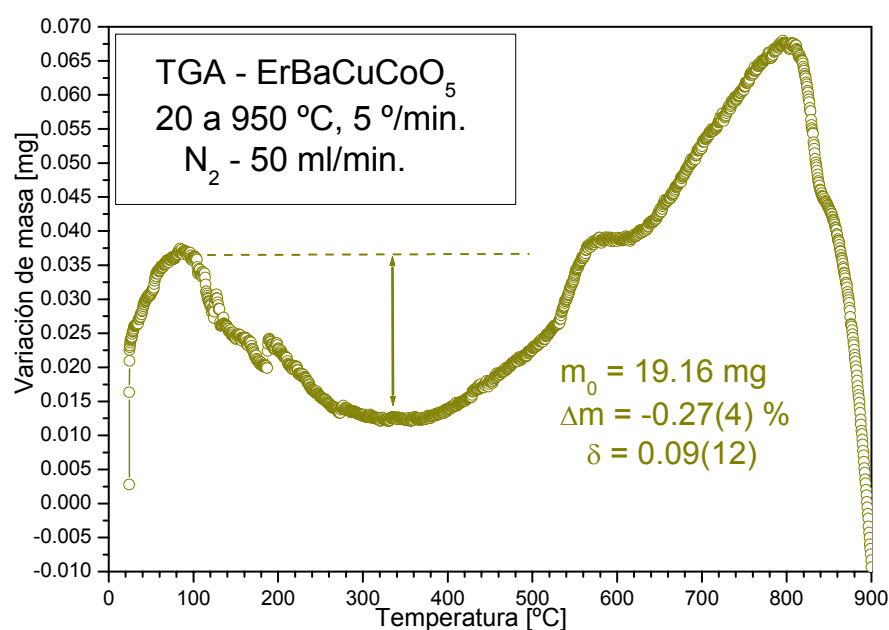


Figura 4.14: Termograma de  $\text{ErBaCuCoO}_5$  obtenido en las condiciones que se señalan. El cambio de masa observado es inferior a la incertidumbre medida. El abrupto descenso de la masa por encima de 800 K se atribuye a la fusión de la muestra en la atmósfera inerte.

### 4.3.2 Caracterización magnética de ErBaCuCoO<sub>5</sub> entre 31 y 600 K:

Utilizando datos de NPD obtenidos a 31, 298, 400, 500 y 600 K se estudió el comportamiento magnético de la muestra al variar la temperatura. A partir del modelo IV se refinaron los diagramas obtenidos utilizando parámetros de background y de forma de pico como los descritos. La tabla 4.8 muestra los indicadores de ajuste, los parámetros no estructurales y los resultados obtenidos a las cinco temperaturas mencionadas. La figura 3.11 muestra los diagramas utilizados para el estudio resaltando la presencia de máximos de origen magnético que reducen su intensidad hasta desaparecer a 600 K. La figura 4.15 muestra los mismos diagramas ajustados.

El efecto de expansión térmica es claramente visible en los parámetros estructurales, que crecen monótonamente con el aumento de la temperatura. La figura 4.16.a muestra los valores de *a* y *c* y la 4.16.b el volumen de celda al variar ésta.

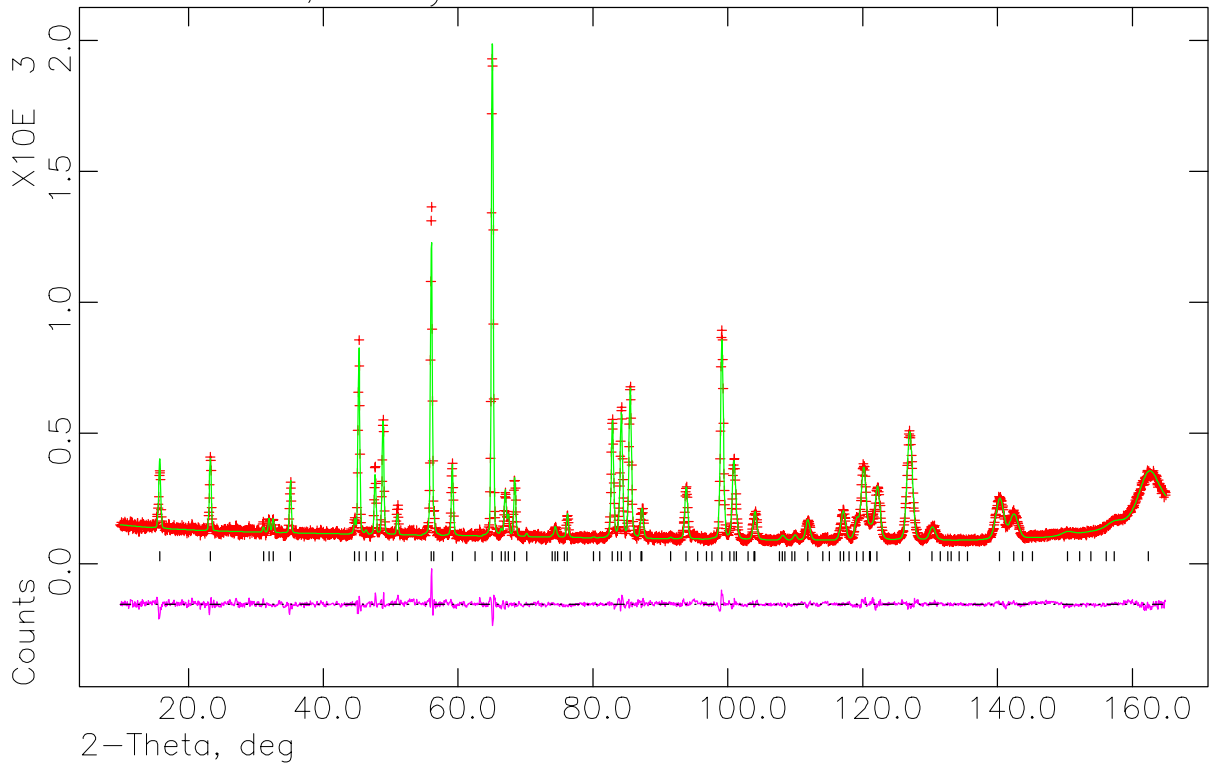
La expansión de la celda unidad no va acompañada por un cambio en las posiciones relativas de Cu, Co y O en la misma, como se muestra en la figura 4.16.c. La coordenada *z* de los tres átomos es constante dentro del error experimental observándose una desviación de la tendencia a 600 K. Esta desviación es esperada, debido a que el aumento de la temperatura hace aumentar la amplitud de vibración de los átomos permitiendo una mayor confusión entre las posiciones medias de Cu y Co, lo que se refleja en una separación menos nítida. Aunque podría atribuirse también, a un efecto producido por el método de refinamiento tal cual se observó en el estudio sobre YBaCuCoO<sub>5</sub> a 31 K, antes de incluir el modelo magnético, ya que a esta temperatura el momento de Cu y Co en la red es nulo.

La variación del valor de  $\mu$  respecto a *T* se muestra en la figura 4.16.d. La tendencia observada es del tipo esperado, siendo posible ver como el aumento de la energía vibracional en la red reduce la componente del momento magnético en la dirección del ordenamiento llevando a la fase ordenada a transformarse en desordenada por encima de la temperatura de Néel. De la curva obtenida, considerando que el valor a 600 K ( $0.13(17)\mu_B$ ) es asimilable a cero (de hecho el refinamiento asumiendo  $\mu = 0$  converge al mismo punto con un parámetro menos) se puede deducir que la transición AFM – PM se produce para esta muestra entre 500 y 600 K.

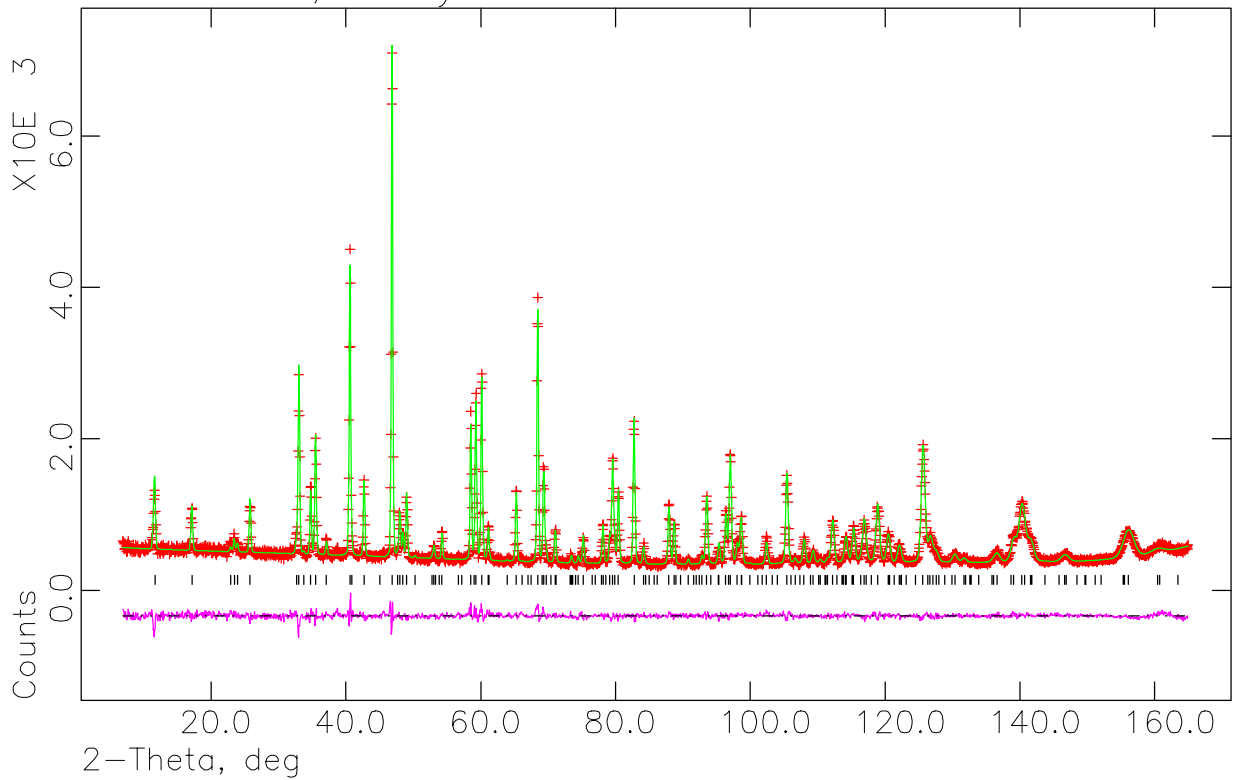
---

Figura 4.15: Diagramas de ErBaCuCoO<sub>5</sub>, NPD a 31, 400, 500 y 600 K ajustados mediante el Modelo IV ( $I^2/m^2m^2m$  nuclear y magnético).

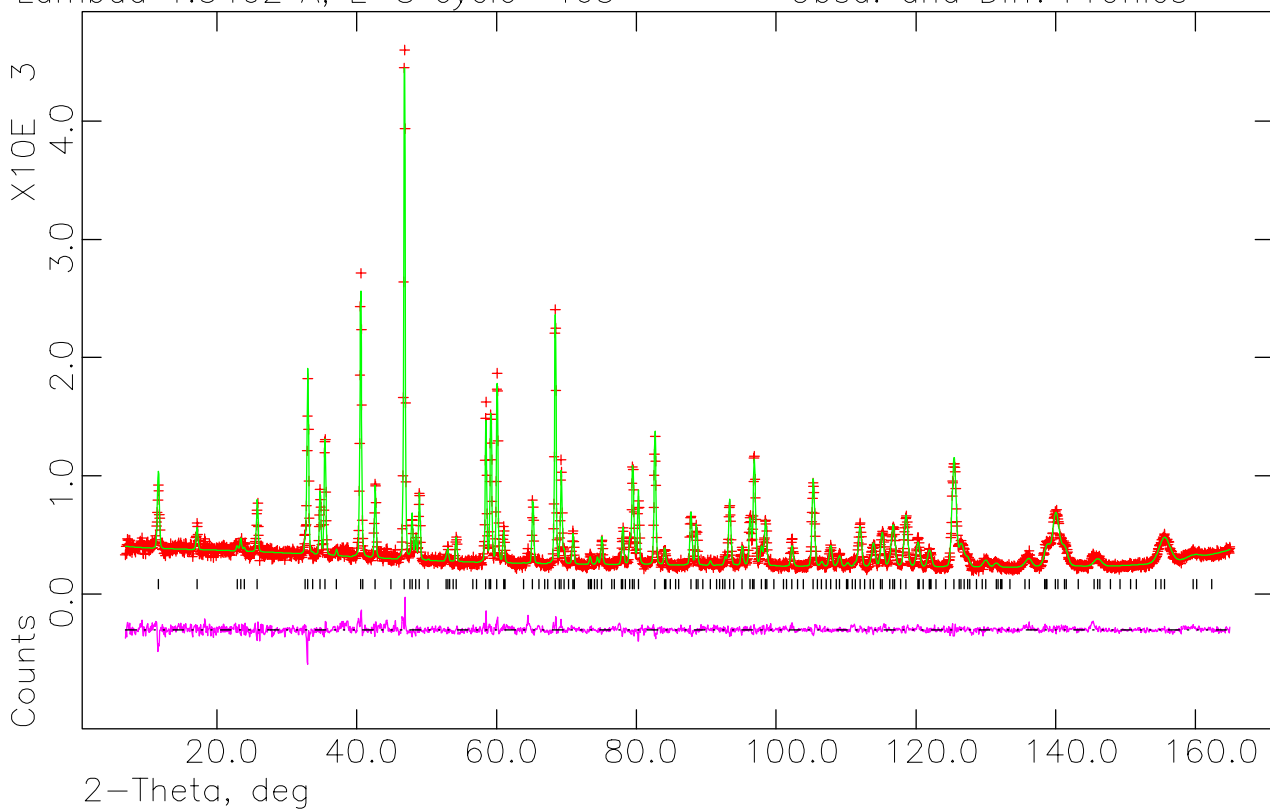
ErBaCuCoO5, NPD 31K, I4'/m'm'm nuclear y magnetico. Hist 1  
Lambda 2.0775 A, L-S cycle 274 Obsd. and Diff. Profiles



ErBaCuCoO5, NPD 400K, I4'/m'm'm nuclear y magnetico. Hist 1  
Lambda 1.5402 A, L-S cycle 439 Obsd. and Diff. Profiles



ErBaCuCoO5, NPD 500K, I4'/m'm'm nuclear y magnetic. Hist 1  
Lambda 1.5402 A, L-S cycle 463 Obsd. and Diff. Profiles



ErBaCuCoO5, NPD 600K, I4'/m'm'm nuclear y magnetic. Hist 1  
Lambda 1.5402 A, L-S cycle 502 Obsd. and Diff. Profiles

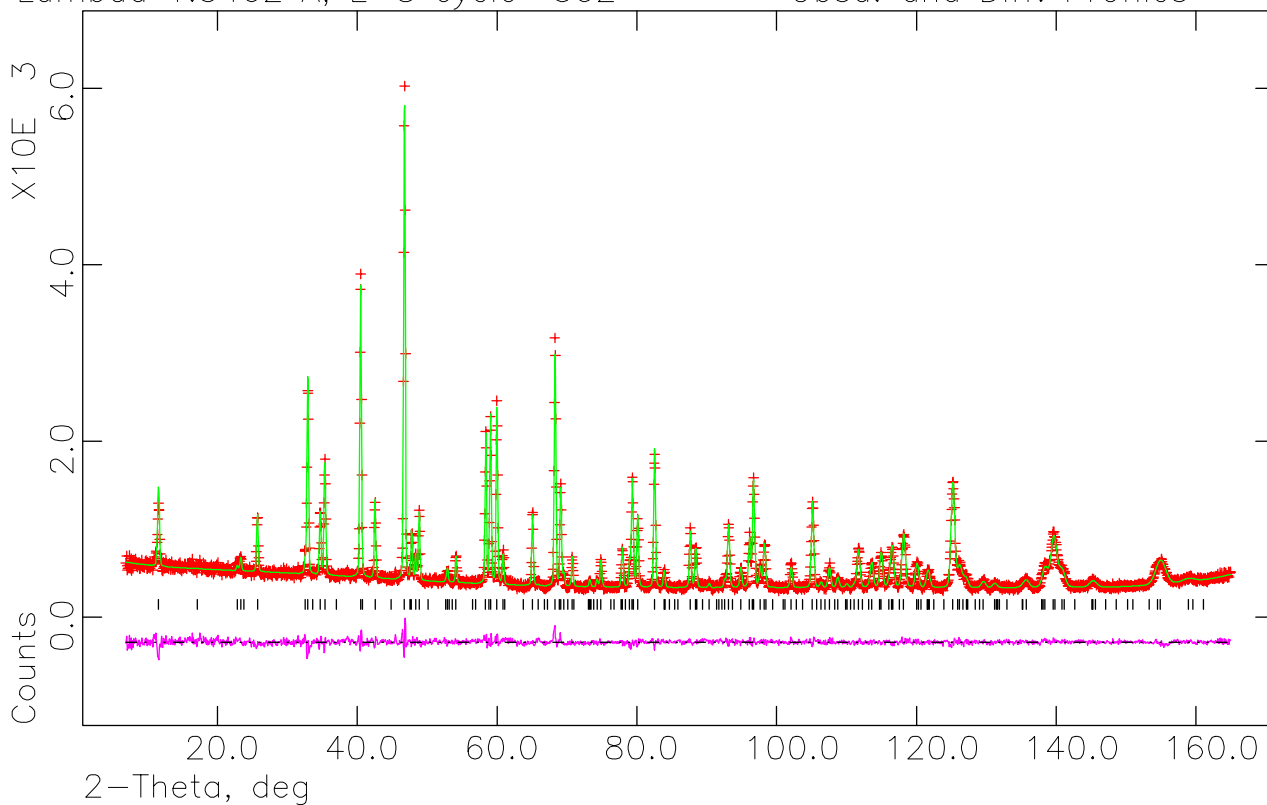


Tabla 4.8: Refinamiento de ErBaCuCoO<sub>5</sub> – NPD entre 31 y 600 K. Se muestran las características de los diagramas con los parámetros indicadores del ajuste, los parámetros no estructurales refinados y los resultados estructurales a las 5 temperaturas. Por consistencia el diagrama a 298 K se volvió a ajustar con el Modelo IV.

T [K]	$\lambda$ [Å]	$R_{wp}$	$R_p$	$R_{wp}(BS)$	$R_p(BS)$	# var.	$\chi^2$	# refl.	$R(F^2)$	R
31	2.0775	0.0508	0.0409	0.0447	0.0389	37	1.331	157	0.0303	0.0435
298	1.5398	0.0512	0.0420	0.0440	0.0386	36	1.044	350	0.0380	0.0395
400	1.5402	0.0463	0.0385	0.0427	0.0378	35	1.208	352	0.0404	0.0388
500	1.5402	0.0615	0.0501	0.0531	0.0476	37	1.380	354	0.0561	0.0608
600	1.5402	0.0451	0.0377	0.0414	0.0367	35	1.031	354	0.0425	0.0436

T [K]	ZPE [ $\times 10^2$ °]	U	V	W	X	Y	A <sub>s</sub>	Y <sub>e</sub>	# p.b.
31	-8.0(3)	441(11)	-368(18)	201(9)	2.4(4)	4.1(15)	6.2(5)	8.2(5)	9
298	-1.42(20)	275(7)	-284(11)	175(4)	0	7.6(4)	5.0(4)	6.7(4)	9
400	-2.99(19)	273(6)	-317(10)	194(4)	0	7.3(4)	5.0(3)	4.8(4)	9
500	-2.0(2)	304(9)	-336(14)	189(7)	4.1(8)	0(2)	1.8(4)	4.7(5)	9
600	-4.06(19)	280(6)	-316(10)	178(4)	4.32(20)	0	3.0(3)	4.0(4)	9

		Parámetro	31 K	298 K	400 K	500 K	600 K
Celda	$a$		5.45591(12)	5.46753(10)	5.47443(9)	5.47890(12)	5.48459(9)
	$c$		15.0404(4)	15.1008(3)	15.1354(3)	15.1635(4)	15.1946(3)
Átomo	$V$		447.71(3)	451.42(2)	453.598(14)	455.18(3)	457.031(15)
Ba1/Ba2	U <sub>eq</sub>		0.0063	0.0116	0.0123	0.0152	0.0184
Er1	U <sub>eq</sub>		0.0062	0.0088	0.0101	0.0124	0.0138
Cu1/Co1	z <sub>Cu</sub>		0.1432(5)	0.14285(27)	0.1425(4)	0.14338(23)	0.1405(20)
	z <sub>Co</sub>		0.1240(18)	0.1243(13)	0.1261(15)	0.1220(12)	0.132(7)
	$\langle \mu \rangle$		1.651(25)	1.562(24)	1.304(24)	0.92(4)	0.13(17)
	U <sub>eq</sub>		0.0063	0.0064	0.0083	0.069	0.01490
O1	U <sub>eq</sub>		0.0103	0.0141	0.0160	0.0196	0.0219
O2	z <sub>O2</sub>		0.15667(6)	0.15726(5)	0.15736(5)	0.15754(7)	0.15746(5)
	U <sub>eq</sub>		0.0073	0.0090	0.0103	0.0124	0.0159
O3	U <sub>eq</sub>		0.0103	0.0141	0.0160	0.0196	0.0219
	F.O.		0.002(5)	0.006(5)	0	0.010(7)	-0.003(5)

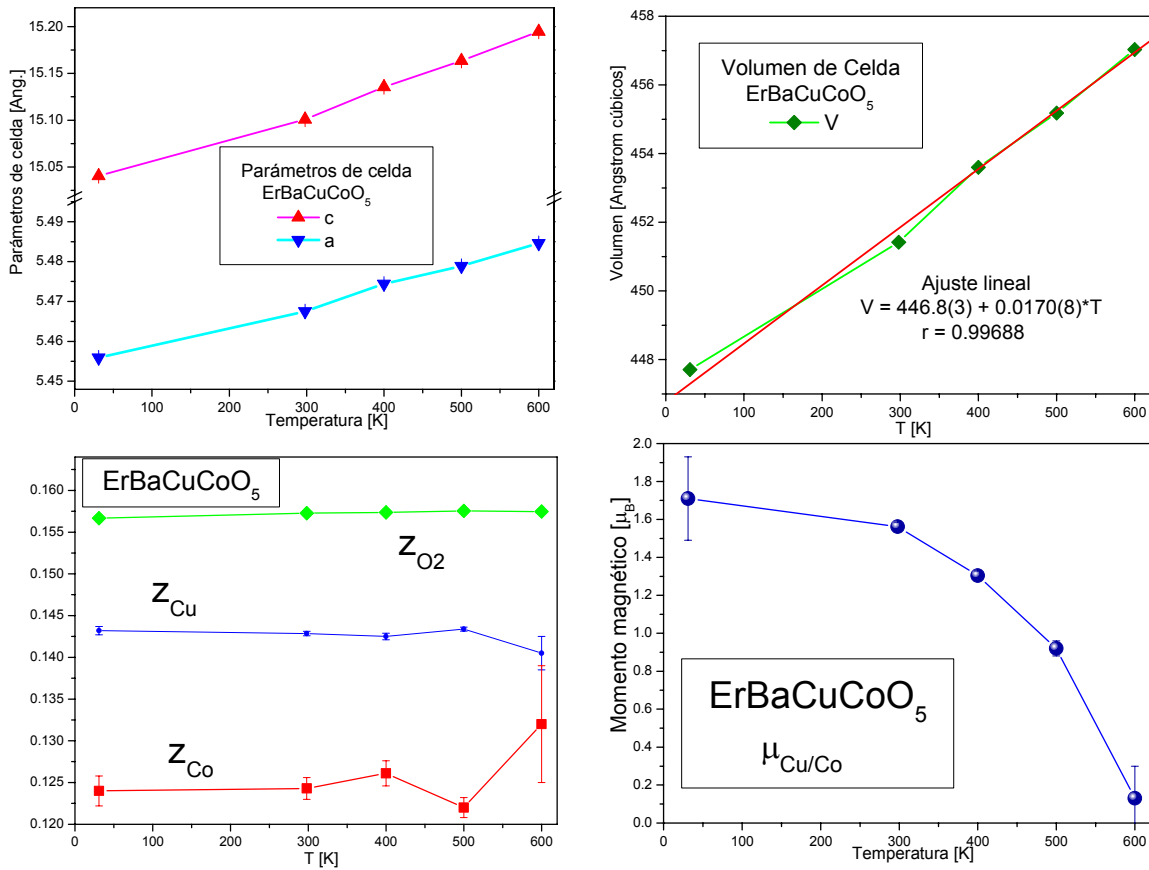


Figura 4.16: Variación de parámetros estructurales de  $\text{ErBaCuCoO}_5$  con la temperatura determinados a partir de refinamiento de Rietveld de diagramas de NPD con el modelo IV. a.- Parámetros de celda  $a$  y  $c$ . b.- Volumen de celda. c.- Coordenada  $z$  de Cu, Co y O. d.- momento magnético medio de Cu/Co.

La determinación de cuál modelo explica el decaimiento del ordenamiento magnético en esta muestra es difícil, debido al reducido número de puntos experimentales que pueden utilizarse para ajustar la ecuación 2.17 y determinar  $\mu(0)$ ,  $T_N$  y  $\beta$ . Excluyendo el último valor del momento a 600 K, por estar presumiblemente por encima de  $T_N$  y el primero (correspondiente a 30 K) por estar muy lejos de la región de la transición AFM – normal restan tres puntos para ajustar igual número de parámetros en una ecuación no lineal. Fijando  $\beta$  para representar alternativamente un modelo de campo medio ( $\beta = 0.5$ ), uno de Heisenberg 3D ( $\beta = 0.367$ ) y uno X-Y ( $\beta = 0.345$ ) se refinaron  $\mu(0)$  y  $T_N$ . Los valores obtenidos y las curvas de ajuste se muestran en la figura 4.17. A pesar de la escasez de puntos el modelo de campo medio produce un ajuste defectuoso con una  $T_N$  superior a 600 K, aunque aún dentro del rango 500 – 600 K si se considera su incertidumbre. Los modelos de Heisenberg bi- y tridimensionales producen un resultado más adecuado ya que  $T_N$  toma valores cercanos a 560 K, levemente superiores que los 536 K reportados por Huang et al. [4.2] para el

YBaCuCoO<sub>5</sub>. Las diferencias en el ajuste entre el modelo bidimensional y tridimensional no son significativas debido al reducido número de puntos que se están ajustando.

La curva M vs. T obtenida entre 4 y 350 K (ver figura 3.17) muestra nuevamente que el ErBaCuCoO<sub>5</sub> no cambia su estructura magnética en este rango de temperaturas al no observarse hombros o inflexiones en la misma. Nuevamente la ausencia de medidas de M vs. T por encima de 400 K hace de estas medidas un dato complementario que solo sirve para verificar la tendencia observada por difracción de neutrones.

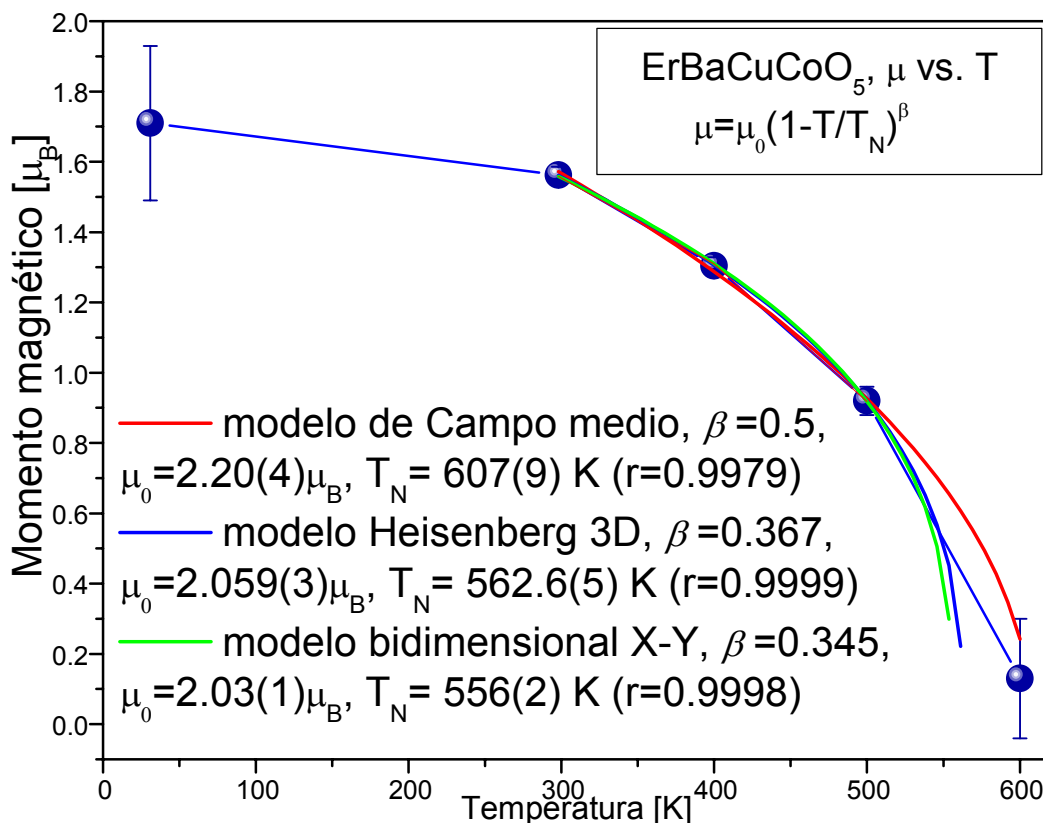


Figura 4.17: Ajustes del comportamiento del momento magnético de Cu y Co en ErBaCuCoO<sub>5</sub> vs. Temperatura mediante los tres modelos más frecuentemente observados en materiales cerámicos. Es de notar que las diferencias en los ajustes del modelo H-3D y X-Y no son significativas al haberse ajustado solo 3 puntos.

#### 4.4 TmBaCuCoO<sub>5</sub>:

Se realizó la caracterización estructural y magnética de la muestra TmBaCuCoO<sub>5</sub> mediante SXPd utilizando varias energías y NPD a temperatura

ambiente. Se obtuvieron también diagramas de NPD a 15 y 40 K con estadística de colección de datos de baja calidad, útiles para un análisis semi-cuantitativo a baja temperatura. La mala calidad de los datos se debió a la utilización de un tiempo de colección insuficiente y a una muestra de menor masa que para otros REBaCuCoO<sub>5+δ</sub> debido a la carencia de Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para preparar más cantidad del compuesto. Se realizaron estudios complementarios de SEM a temperatura ambiente y M vs. T entre 4 y 350 K detectándose un comportamiento irreversible a temperaturas menores a 15 K. Los diagramas obtenidos son similares a los correspondientes a YBaCuCoO<sub>5</sub> y ErBaCuCoO<sub>5</sub>, por lo que se trabajó en base al modelo II combinado con una fase magnética I4'/m'm'm para el ajuste de los datos de SXPD y NPD a temperatura ambiente y el modelo IV a bajas temperaturas obteniéndose un resultado acorde a lo esperado.

#### 4.4.1 Caracterización estructural y magnética de TmBaCuCoO<sub>5</sub> a temperatura ambiente:

Las imágenes de SEM obtenidas sobre la muestra TmBaCuCoO<sub>5</sub> confirman su comportamiento similar a YBaCuCoO<sub>5</sub> y ErBaCuCoO<sub>5</sub> como fue observado por difracción. La forma y tamaño de granos es consistente con las observadas en las muestras anteriores, observándose fusión superficial de la muestra con crecimiento rápido de granos que no llegan a desarrollarse en forma independiente sino que se interpenetran y tienen morfologías de bordes redondeados (ver figura 3.14.a).

Se realizó un refinamiento combinado de diagramas SXPD obtenidos a 7.694 y 10.959 keV y NPD con  $\lambda = 2.0775 \text{ \AA}$  a temperatura ambiente, asignando doble peso estadístico a este último, de forma de no sobreestimar la información de difracción de rayos X que es redundante en toda la celda unidad excepto en la región del Cu y Co. Modelando el background con un polinomio de Chebyshev ortogonalizado de orden adecuado, utilizando una función de pseudo-Voigt modificada (*TCHZ*) para la forma de pico y correcciones por absorción de neutrones y dispersión anómala de rayos X, se obtuvieron los resultados que se muestran en la tabla 4.9. La figura 4.18 muestra los tres diagramas ajustados con sus correspondientes curvas de diferencia.

El resultado del ajuste global es muy bueno, siendo los parámetros indicadores del ajuste del mismo orden que los obtenidos para la muestra ErBaCuCoO<sub>5</sub>.



El momento magnético de Cu y Co hallado es también concordante con el obtenido para ErBaCuCoO<sub>5</sub> e YBaCuCoO<sub>5</sub> a temperatura ambiente lo que confirma que los tres compuestos son isoestructurales tanto desde el punto de vista nuclear como magnético.

Tabla 4.9: Refinamiento de TmBaCuCoO<sub>5</sub> a temperatura ambiente utilizando diagramas de SXPD y NPD. Se muestran las características de los diagramas, los parámetros indicadores del ajuste, los parámetros no estructurales refinados para todos los diagramas y el modelo estructural final.

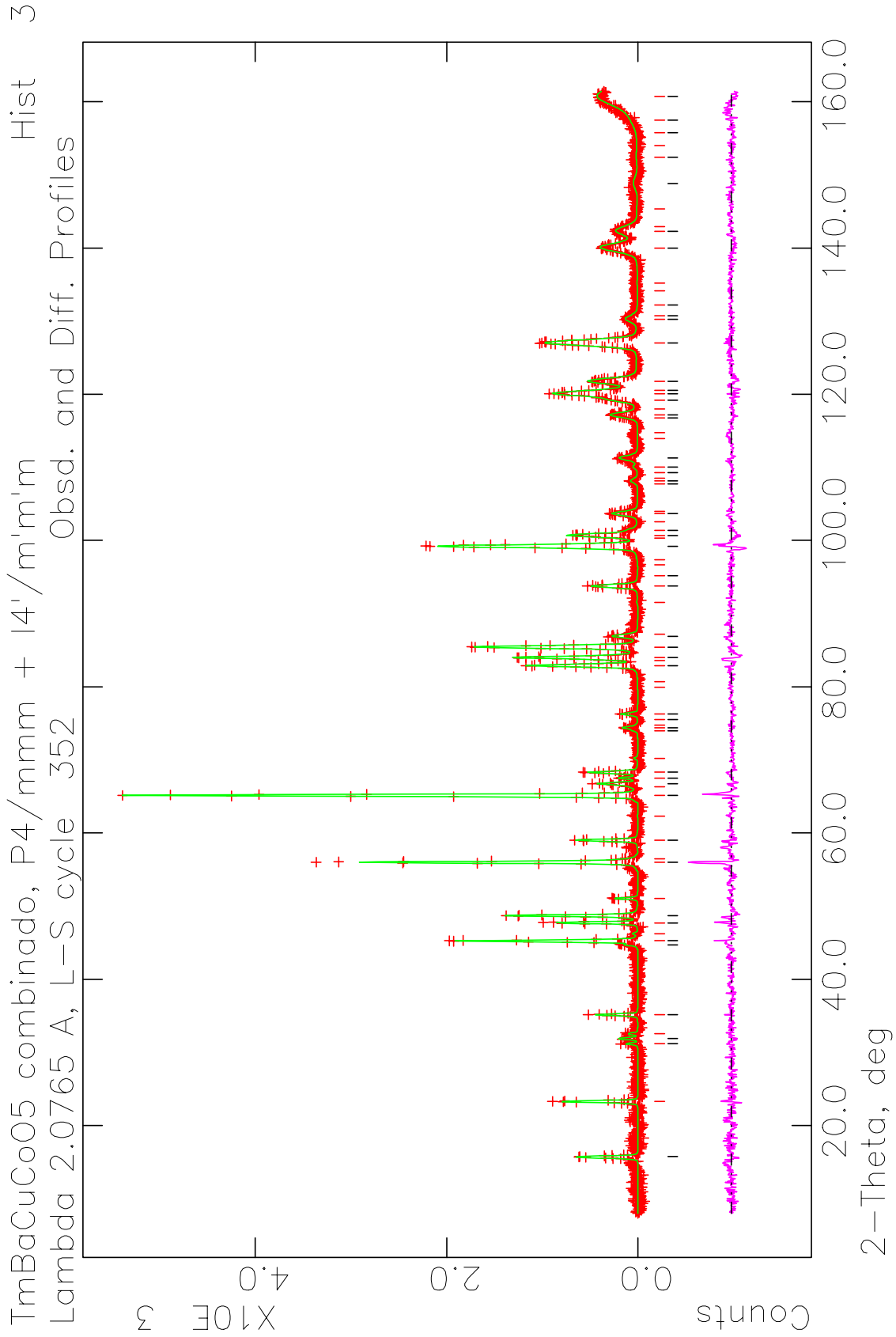
Diagrama	Tipo	E[keV]/λ[Å] <sup>1</sup>	Pol.	Barrido	Límites	Paso	Método de conteo
1	NPD	1.5398 <sup>1</sup>	0.5	2θ[°]	8 – 162	0.05	Tiempo constante/paso
2	SXPD	7.694	0.977	Q [Å <sup>-1</sup> ]	0.6 – 7.4	0.001	Cmc.
3	SXPD	10.959	0.968	Q [Å <sup>-1</sup> ]	0.5 – 9	0.001	Cmc.

Diag.	# puntos	Peso	R <sub>wp</sub>	R <sub>p</sub>	R <sub>wp</sub> (BS)	R <sub>p</sub> (BS)	# refl.	R(F <sup>2</sup> )	R/R <sub>M</sub>
1	3068	2	0.0486	0.0372	0.0582	0.0442	50/74	0.0700	0.0369/0.3112
2	6791	1	0.1423	0.1046	0.1250	0.0968	89	0.0662	0.0438
3	8414	1	0.1502	0.1085	0.1184	0.0929	143	0.0637	0.0465
Suma	18273	-	0.0939	0.0727	0.1117	0.0856	-	-	-
$\chi^2=2.779$ para 66 variables									

Diag.	λ[Å]	ZPE [x10 <sup>2</sup> °]	U	V	W	X	Y	A <sub>s</sub>	Y <sub>e</sub>	# p.b.
1	2.07654(6)	-4.7(3)	384(14)	-277(24)	160(10)	0	8.2(5)	7.7(7)	11.5(5)	9
2	1.61129	-0.11(8)	78(3)	-20.3(26)	3.8(6)	4.09(13)	5.2(4)	0.82(9)	10.93(23)	6
3	1.13132(2)	1.15(7)	54(7)	-17(5)	4.5(8)	0.93(18)	14.0(7)	2.64(5)	9.9(4)	7

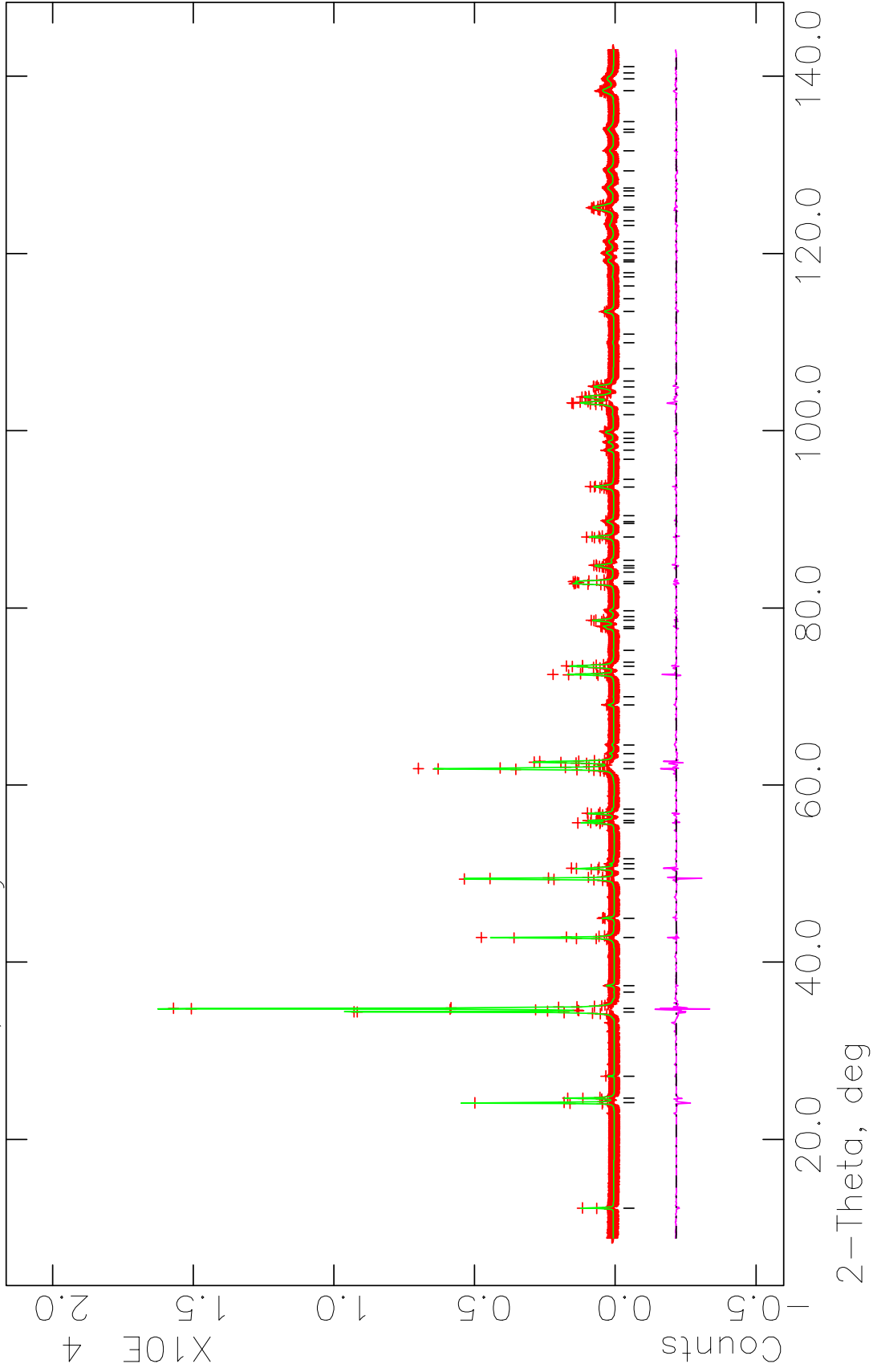
Celda nuclear		a = 3.85437(4) Å, c = 7.54413(9) Å, V = 112.0769(22)				
Celda magnética		a = 5.450898(29), c = 15.08826(18), V = 448.307(6)				
Átomo	z/F.O. <sup>1</sup>	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	μ [μ <sub>B</sub> ]	
Er1	0.5	0.186(15)	0.186(15)	0.518(26)	-	
Ba1	0	0.186(15)	0.186(15)	0.518(26)	-	
Cu1	0.2847(6)	0.105(34)	0.105(34)	0.15(14)	1.581(22)	
Co1	0.2564(11)	0.105(34)	0.105(34)	0.15(14)	1.581(22)	
O1	0	0.57(11)	0.57(11)	2.31(22)	-	
O2	0.31438(11)	0.54(9)	0.54(9)	0.88(8)	-	
O3	0.010(5) <sup>1</sup>	0.57(11)	0.57(11)	2.31(22)	-	

Figura 4.18: Diagramas de  $\text{TmBaCuCoO}_5$  a temperatura ambiente ajustados mediante el refinamiento combinado de Rietveld aplicando el modelo II con fase magnética  $I4'/m'm'm$ . a.- NPD. b.- SXPd a 7.694 keV. c.- SXPd a 10.959 keV.



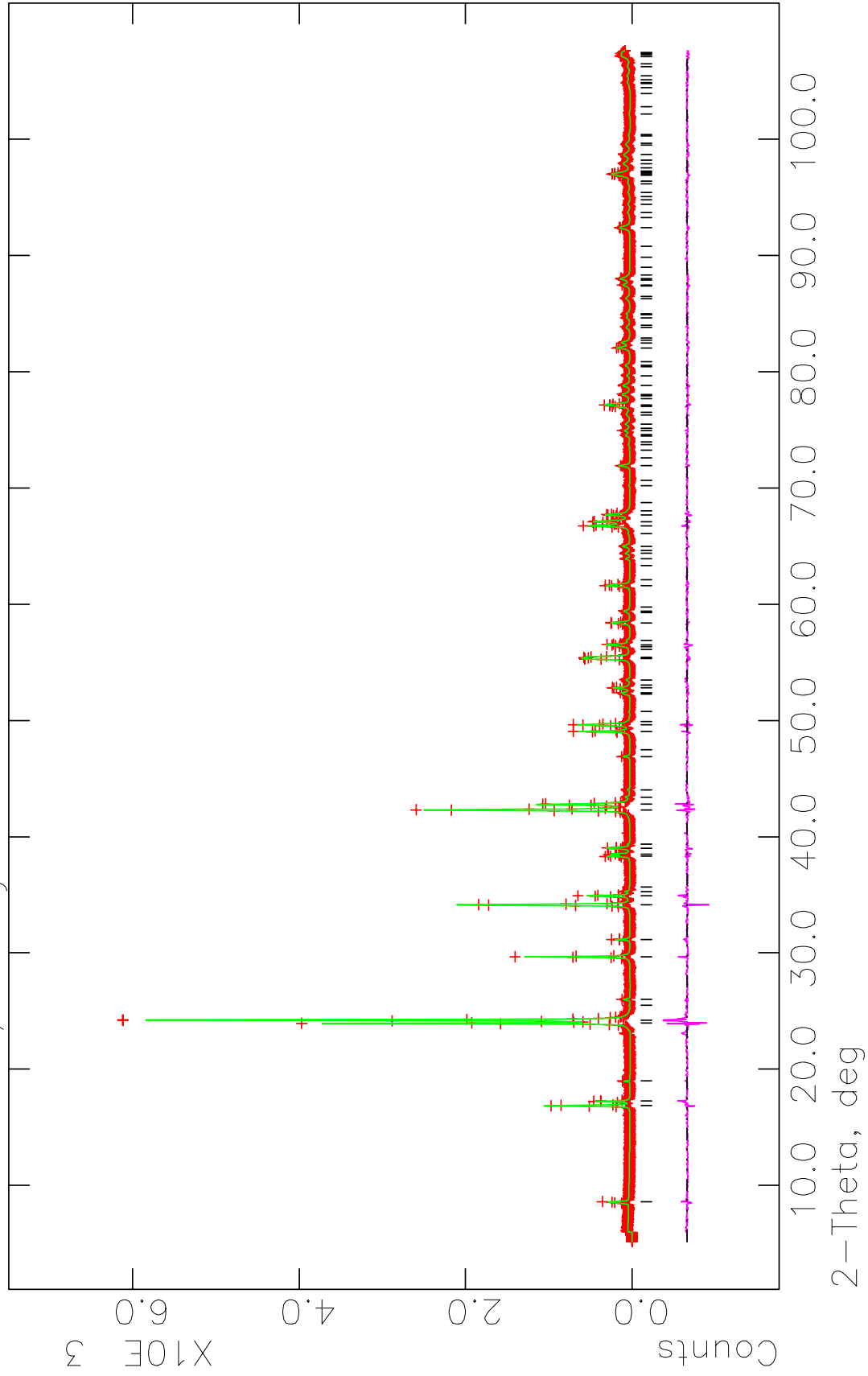
TmBaCuCoO5 combinado, P4/mmm + I4'/m'm'm  
Lambda 1.6113 A, L-S cycle 352  
Obsd. and Diff. Profiles

Hist 1



TmBaCuCoO5 combinado, P4/mmm + I4'/m'm'm  
Lambda 1.1313 A, L-S cycle 352  
Obsd. and Diff. Profiles

Hist 2



#### 4.4.2 Caracterización magnética de $\text{TmBaCuCoO}_5$ entre 4 y 40 K:

Los diagramas de difracción de neutrones obtenidos a 15 y 40 K se muestran en la figura 4.19. Es posible observar que la estadística de colección de datos es baja, obteniéndose diagramas ruidosos y difícilmente útiles para una determinación estructural o magnética. Los refinamientos mediante el modelo IV se muestran en la tabla 4.10 y la figura 4.20 a y b. La baja estadística de los datos produce parámetros de ajuste poco confiables ya que sistemáticamente se observan valores de  $\chi^2$  bajos mientras que los valores de  $R_p$  y  $R_{wp}$  pueden ser altos. La figura 4.21 a y b muestra dos figuras utilizadas frecuentemente para el asesoramiento sobre la estadística de los datos y la corrección del ajuste. La primera contiene información de la diferencia entre la intensidad medida y la calculada dividido por la incertidumbre de la primera. Cuando la

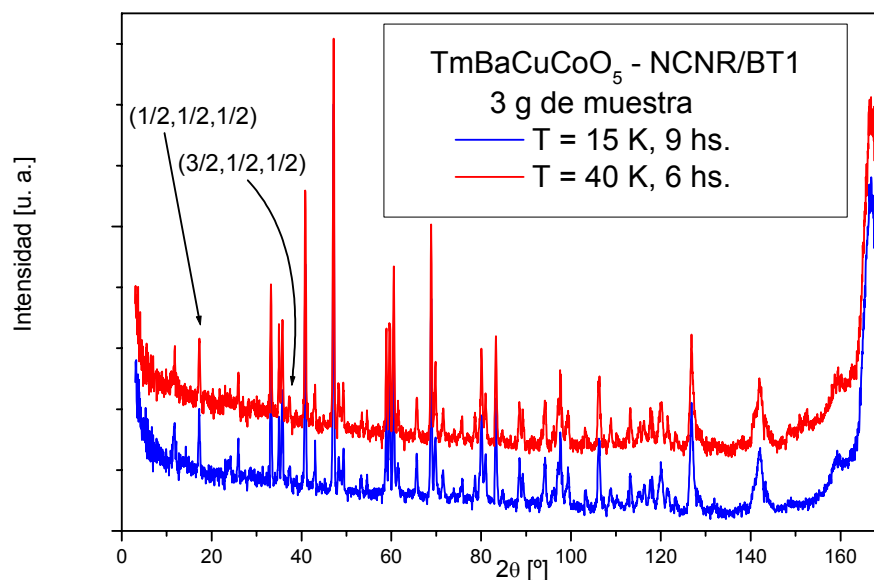


Figura 4.19: Diagramas de NPD de  $\text{TmBaCuCoO}_5$  obtenidos a 15 y 40 K utilizando una cantidad pequeña de muestra. Los tiempos de colección superan a los utilizados para  $\text{YBaCuCoO}_5$  y  $\text{ErBaCuCoO}_5$  pero el escaso volumen de muestra produce muy baja intensidad de neutrones difractada y la estadística de colección es baja. Las flechas indican los índices de los picos magnéticos visibles a las temperaturas de trabajo.

intensidad calculada difiere en cierto porcentaje de la observada este número tiende a ser alto. En la gráfica se muestra que las variaciones más grandes de  $\Delta y/\sigma y_0$  están volcadas hacia los signos negativos, pudiéndose interpretar estos valores como ruidos en el diagrama, es decir intensidades puntualmente más altas que el promedio estadístico. Este fenómeno se produce con frecuencia cuando la estadística de los datos

es baja. La segunda muestra la distribución normal de probabilidad. Como se observa la gráfica presenta cierta forma que indica que para valores bajos de  $\Delta y/\sigma_{y0}$ , la variabilidad del entorno es mayor que este valor por lo que los puntos ajustados no tienen demasiado sentido químico. Esta curva presenta forma de recta con pendiente 1 y ordenada 0 cuando el ajuste es perfecto, en este caso la pendiente calculada entre -2 y 2 es 1.068 y la ordenada al origen 0.104 lo que demuestra que a los efectos estadísticos el ajuste es excelente, pero a los efectos químicos puede ser absolutamente inútil. Los resultados deben tomarse, entonces, con cierto cuidado.

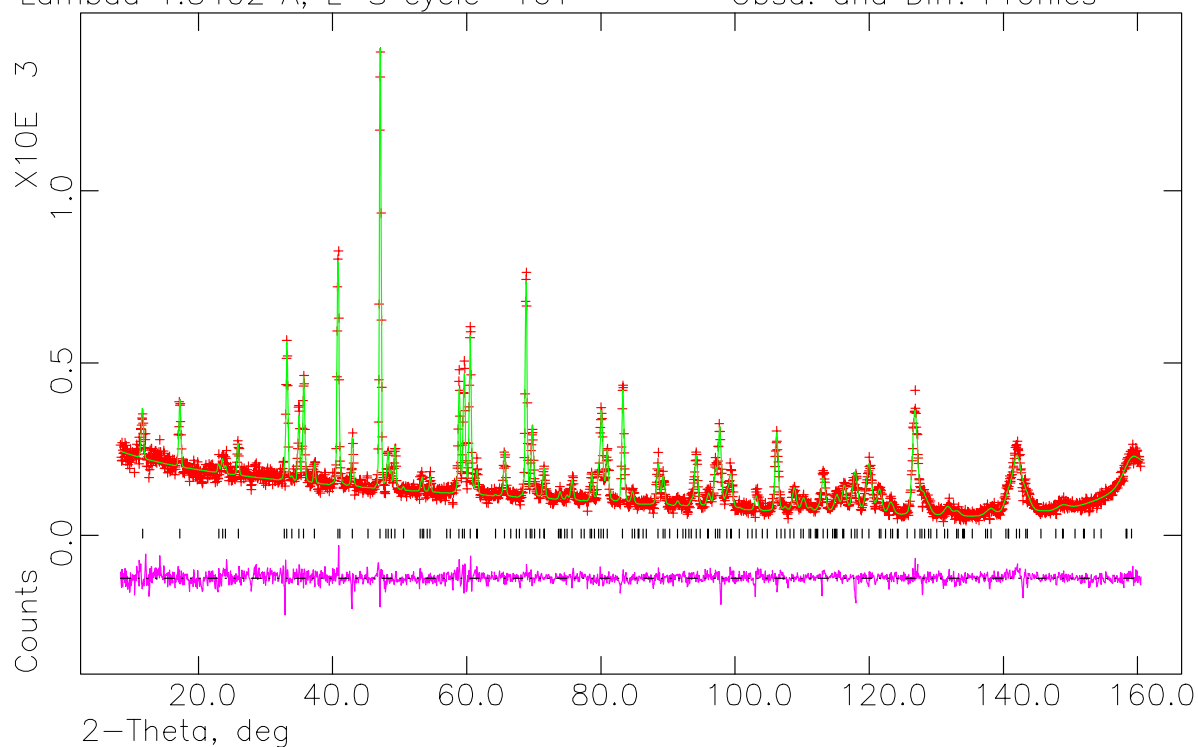
Tabla 4.10: Refinamiento de  $\text{TmBaCuCoO}_5$  – NPD a 15 y 40 K. Se muestran las características de los diagramas con los parámetros indicadores del ajuste, los parámetros no estructurales refinados y los resultados estructurales a ambas temperaturas.

T [K]	$\lambda$ [Å]	$R_{wp}$	$R_p$	$R_{wp}(BS)$	$R_p(BS)$	# var.	$\chi^2$	# refl.	$R(F^2)$	R
15	1.5402	0.0980	0.0701	0.0866	0.0679	33	1.442	265	0.0693	0.0773
40	1.5402	0.1108	0.0810	0.1060	0.8316	34	1.333	266	0.0902	0.0823

T [K]	ZPE [ $\times 10^2$ °]	U	V	W	X	Y	$A_s$	$Y_e$	# p.b.
15	-0.9(6)	427(26)	-428(40)	241(15)	0	8.7(12)	4.7(11)	19.6(13)	9
40	-0.9(7)	441(31)	-426(47)	243(18)	0	7.9(14)	4.4(12)	15.5(15)	9

		Parámetro	31 K	40 K
Celda	$a$		5.44653(29)	5.4460(4)
	$c$		15.0547(10)	15.0542(12)
Átomo	$V$		446.59(5)	446.48(5)
Ba1/Ba2	$U_{eq}$		0.0029(10)	0.0090
Tm1	$U_{eq}$		0.0039	0.0039
Cu1/Co1	$z_{Cu}$		0.1418(7)	0.1420(11)
	$z_{Co}$		0.1304(22)	0.125(4)
	$\langle \mu \rangle$		1.66(5)	1.67(6)
	$U_{eq}$		0.0049(10)	0.0078
O1	$U_{eq}$		0.0102	0.0089
O2	$z_{O2}$		0.15727(13)	0.15697(15)
	$U_{eq}$		0.0040	0.0053
O3	$U_{eq}$		0.0102	0.0089
	F.O.		0.010(13)	0

TmBaCuCoO5, NPD 15K, I4'/m'm'm nuclear y magnetico Hist 1  
Lambda 1.5402 A, L-S cycle 161 Obsd. and Diff. Profiles



TmBaCuCoO5, NPD 40K, I4'/m'm'm nuclear y magnetico Hist 1  
Lambda 1.5402 A, L-S cycle 182 Obsd. and Diff. Profiles

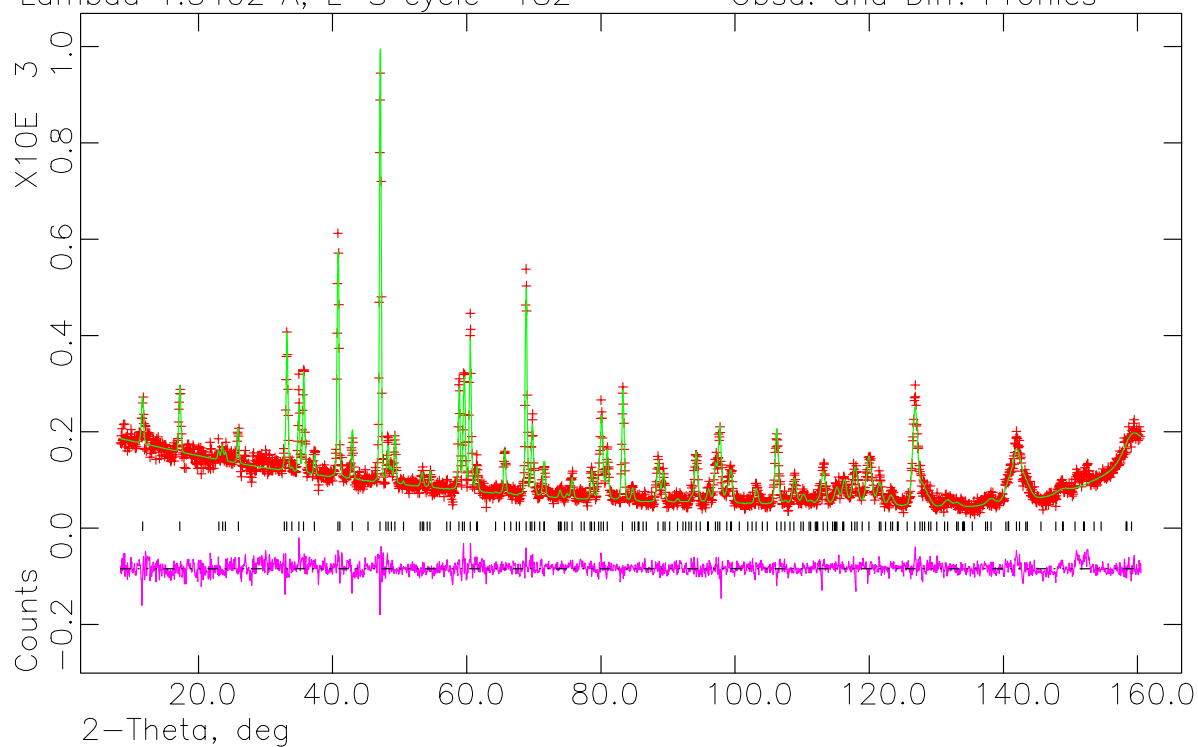


Figura 20: Diagramas de NPD de TmBaCuCoO<sub>5</sub> a 15 (a) y 40 (b) K ajustados con el Modelo IV por el método de Rietveld. Note la gran variación de intensidad en la curva diferencia.

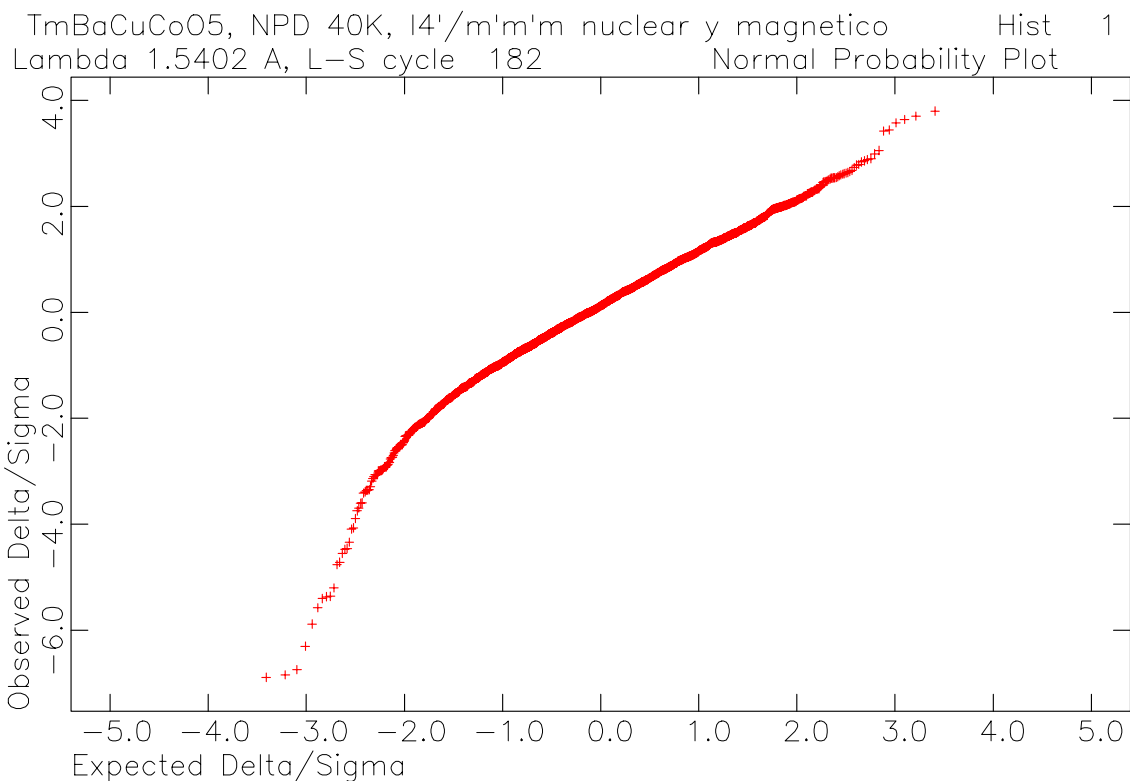
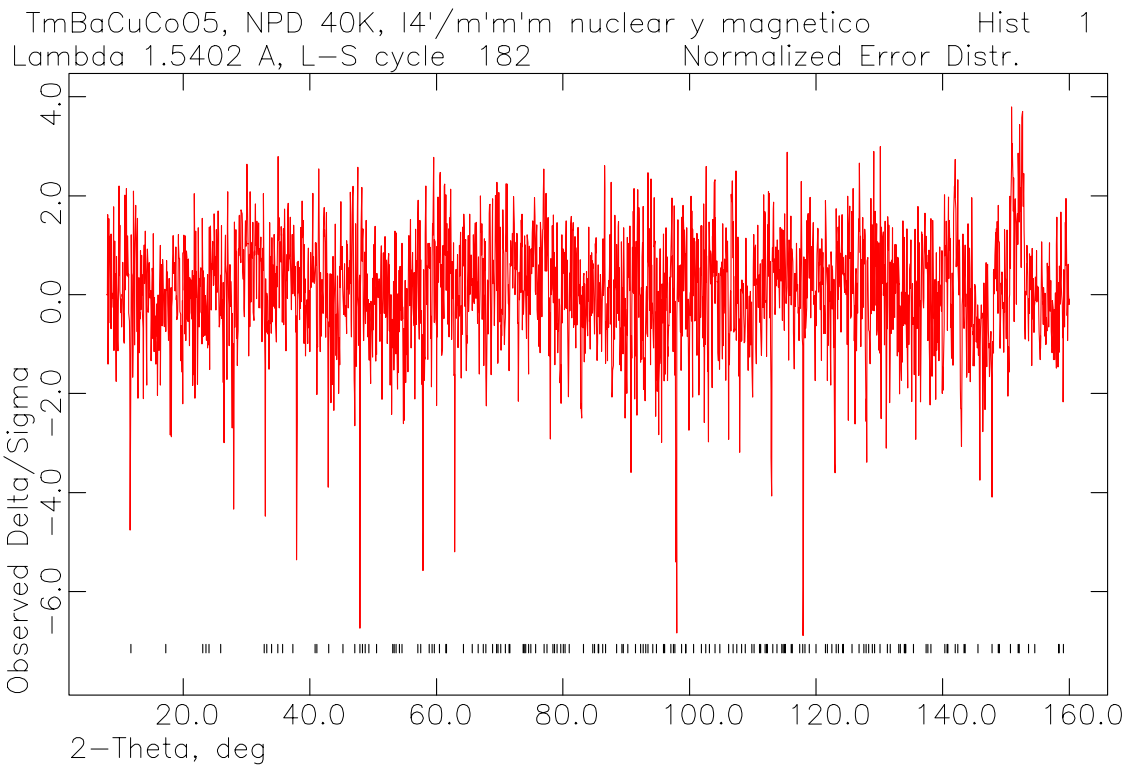


Figura 4.21: a.-  $\Delta y/\sigma_{y_0}$  vs.  $2\theta$  para el diagrama a 40K. Note que la media se encuentra desplazada hacia abajo por la presencia de muchos máximos debidos a ruido estadístico y la ocurrencia de un desajuste cerca de  $158^\circ$  donde se observa un aumento del background no asociado a un pico que está ausente a 15 K. b.- Gráfico de probabilidad normalizada mostrando un ajuste preciso que no necesariamente significa un resultado confiable.



Examinando la tabla 4.10 resulta claro que las incertidumbres de todos los parámetros son entre dos y cinco veces mayores que para refinamientos equivalentes de  $\text{ErBaCuCoO}_5$  o  $\text{YBaCuCoO}_5$  a 31 K por lo que las comparaciones deben limitarse a las tendencias generales y no puede utilizarse para discutir detalles precisos.

Observando la curva de  $M$  vs.  $T$  para este compuesto, es posible detectar nuevamente que la estructura magnética no cambia entre 20 y 400 K no habiéndose alcanzado a medir  $M$  a la temperatura de transición AFM – PM. Sin embargo, a diferencia del resto de las curvas, a temperaturas menores que 20 K el comportamiento de este compuesto difiere del de los demás. Mientras las curvas de  $\text{YBaCuCoO}_5$  y  $\text{ErBaCuCoO}_5$  suben lentamente al disminuir la temperatura la de  $\text{TmBaCuCoO}_5$  lo hace abruptamente. Se estudió el comportamiento magnético de este compuesto mediante el enfriamiento de la muestra sin campo aplicado, midiendo  $M$  vs.  $T$  (medidas de zero field cooling, ZFC) y luego, aplicando un campo cuando la muestra está a la mínima temperatura, se calienta lentamente midiendo  $M$  vs.  $T$  (medidas FC). Las ramas ZFC y FC del  $M$  vs.  $T$  no coinciden para  $T < 14.1(3)$  K (figura 3.19.a). Medidas idénticas realizadas sobre  $\text{ErBaCuCoO}_5$  no detectaron comportamiento irreversible lo que en principio resultó inexplicable sin embargo estudios realizados sobre  $\text{REBaCuFeO}_5$  [4.9] muestran también este tipo de comportamiento, que se discutirá más adelante.

#### **4.5 DyBaCuCoO<sub>5</sub>:**

Siguiendo con el estudio sistemático de estructura y magnetismo de los compuestos conteniendo los RE más pequeños, se preparó y estudió el  $\text{DyBaCuCoO}_5$  mediante SEM, NPD y SXPD a temperatura ambiente y se determinó la curva  $M$  vs.  $T$  entre 4 y 350 K. Por razones que se discutirán enseguida, no fue posible realizar la caracterización magnética y estructural de este compuesto a bajas temperaturas por NPD. Debido a que el rango de temperatura analizado es insuficiente para alcanzar la temperatura de transición AFM – PM los datos de magnetización sólo permiten confirmar que la estructura magnética de temperatura ambiente no se modifica en el rango estudiado, tal cual se observó para  $\text{YBaCuCoO}_5$  y  $\text{ErBaCuCoO}_5$ .

El comportamiento global encontrado es otra vez consistente con la tendencia observada para los tres compuestos discutidos pareciéndose, magnéticamente, más a los dos primeros, con los cuales comparte tamaño similar de  $RE^{3+}$ .

#### 4.5.1 Caracterización estructural y magnética de $DyBaCuCoO_5$ a temperatura ambiente:

Las imágenes SEM obtenidas del compuesto  $DyBaCuCoO_5$ , sobre pastillas de diferentes preparaciones y en distintos instrumentos muestran sin lugar a dudas la similitud entre los cristales de  $DyBaCuCoO_5$  y los demás compuestos de la serie (ver figura 4.22). La morfología de los cristales es laminar con dimensiones medias similares a las observadas para  $YBaCuCoO_5$  (Figura 4.2) y el crecimiento laminar observado en la muestra de  $ErBaCuCoO_5$  obtenida por sol-gel (Figura 3.13).

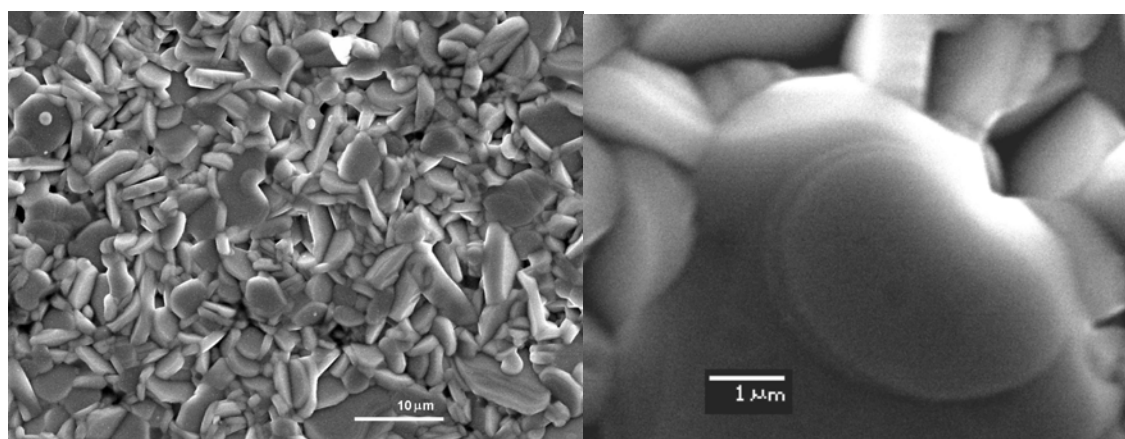


Figura 4.22: Imágenes SEM de  $DyBaCuCoO_5$  obtenidas sobre pastillas de material proveniente de 2 preparaciones distintas. a.- magnificación x2000 (obtenida en IF-UFSCar). b.- magnificación x13000 (obtenida en SEMIC-FC-UdelaR). Note en la vista general la presencia de numerosos granos con estructuras laminares.

El diagrama de NPD que se muestra en la figura 3.10 es de calidad muy inferior a diagramas equivalentes obtenidos para  $TmBaCuCoO_5$  y  $ErBaCuCoO_5$  a la misma temperatura, pareciéndose a los diagramas de  $TmBaCuCoO_5$  a 15 y 40 K. La razón de esto es que la cantidad de muestra que tuvo que utilizarse para hacer los estudios fue cercana a 3g (a pesar de disponerse de 15), debido al altísimo coeficiente de absorción lineal de neutrones del Dy, comparado con el de Er, Tm, Y, etc. La posibilidad de realizar estudios de difracción de neutrones de materiales conteniendo Dy es reducida,

si la concentración molar de Dy es significativa en la muestra. En este caso 1 de cada 9 átomos presentes es Dy y la absorción de la muestra es entre 20 y 100 veces superior a la de las restantes muestras REBaCuCoO<sub>5</sub> estudiadas. La utilización de un porta-muestras de pequeño diámetro, permitió reducir el efecto de la absorción, pero ocasionó la reducción de la intensidad incidente sobre la muestra. La suma de baja intensidad incidente y alto poder de absorción dio al diagrama una muy baja calidad global.

Tabla 4.11: Refinamiento de DyBaCuCoO<sub>5</sub> a temperatura ambiente utilizando diagramas de SXPd y NPD. Se muestran las características de los diagramas, los parámetros indicadores del ajuste, los parámetros no estructurales refinados para todos los diagramas y el modelo estructural final.

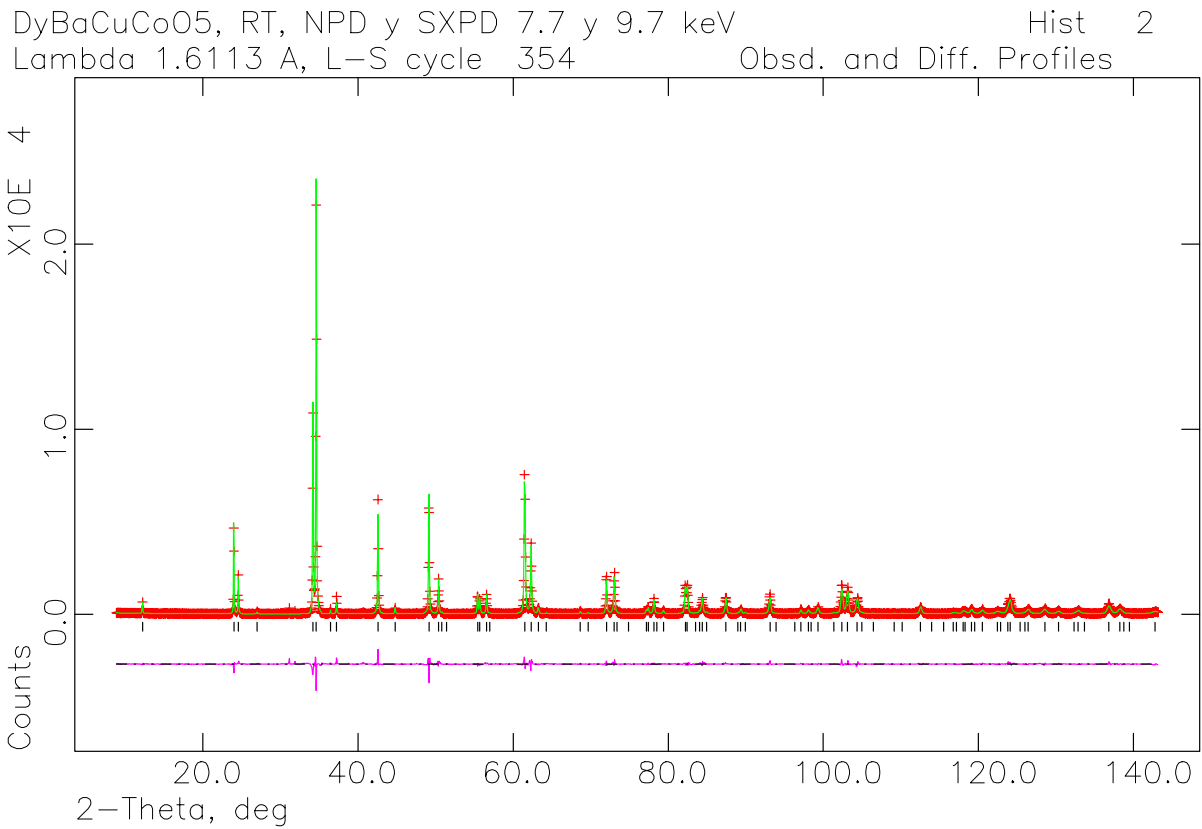
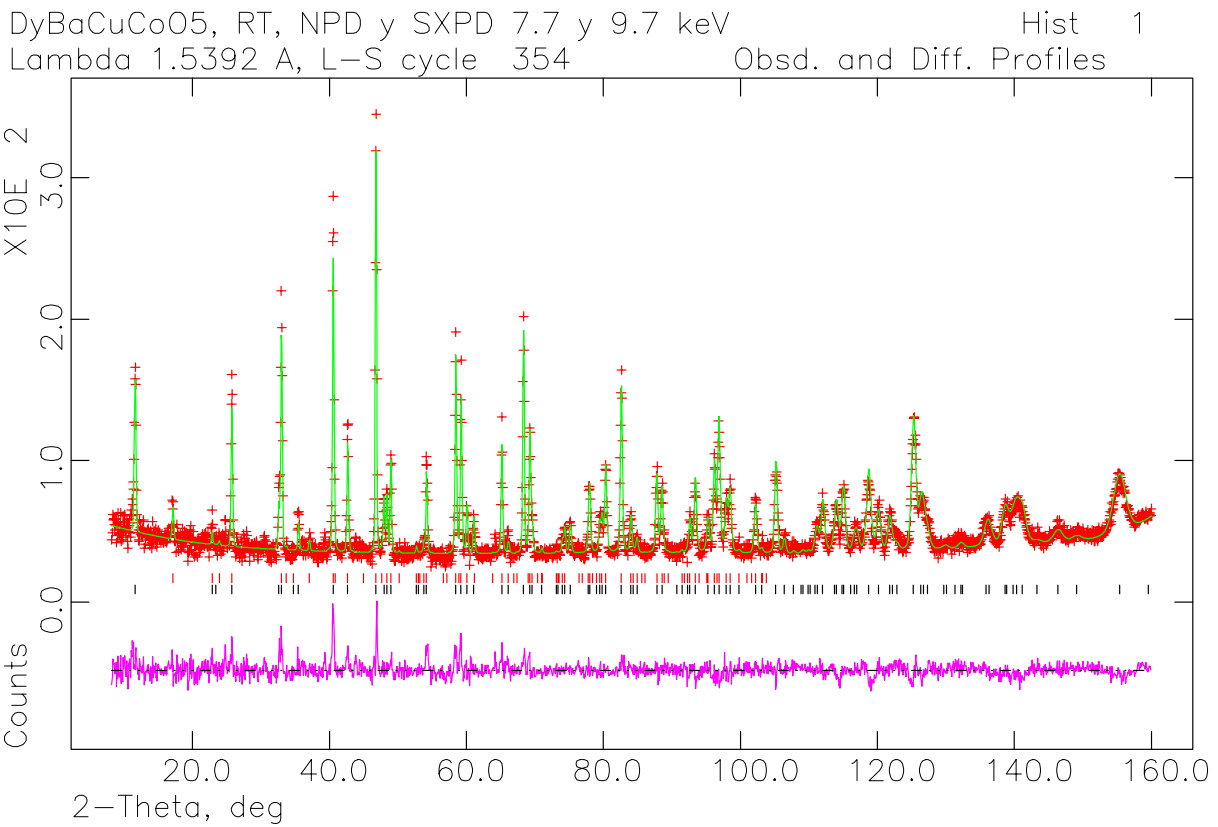
Diagrama	Tipo	E[keV]/λ[Å] <sup>-1</sup>	Pol.	Barrido	Límites	Paso	Método de conteo
1	NPD	1.5398 <sup>1</sup>	0.5	2θ[°]	8 – 162	0.05	Tiempo constante/paso
2	SXPd	7.694	0.977	Q [Å <sup>-1</sup> ]	0.6 – 7.4	0.001	Cmc.
3	SXPd	9.669	0.980	Q [Å <sup>-1</sup> ]	0.5 – 9	0.001	Cmc.

Diag.	# puntos	Peso	R <sub>wp</sub>	R <sub>p</sub>	R <sub>wp</sub> (BS)	R <sub>p</sub> (BS)	# refl.	R(F <sup>2</sup> )	R/R <sub>M</sub>
1	3079	1	0.0833	0.0698	0.0927	0.0782	111/85	0.1024	0.0662/0.3894
2	6795	1	0.1287	0.0929	0.1101	0.0845	89	0.0460	0.0345
3	8414	1	0.2211	0.1579	0.2806	0.1438	146	0.0836	0.0615
Suma	18366	-	0.1367	0.1018	0.1519	0.0947	-	-	-
$\chi^2=2.277$ para 69 variables									

Diag.	λ[Å]	ZPE [x10 <sup>2</sup> °]	U	V	W	X	Y	A <sub>s</sub>	Y <sub>e</sub>	# p.b.
1	1.53920(7)	-2.75)	347(23)	-380(32)	186(12)	0	10.6(13)	1.9(8)	11.1(13)	11
2	1.61129	0.14(7)	40.1(23)	-5(2)	1.9(5)	2.78(11)	8.5(3)	1.19(9)	6.87(18)	7
3	1.28241(2)	0.72(11)	39(4)	-6(3)	2.4(5)	1.59(16)	8.7(6)	1.5(10)	5.2(4)	7

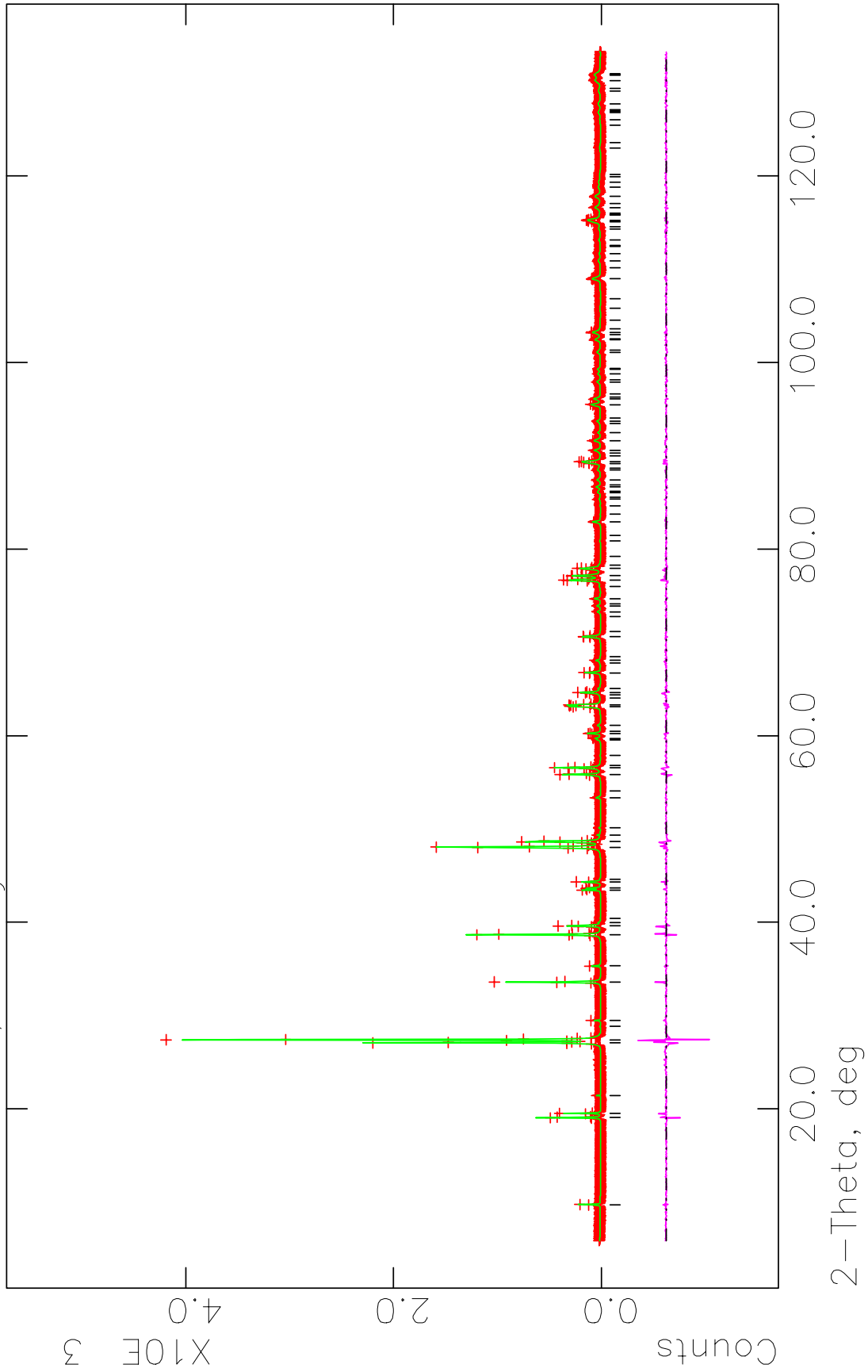
<b>Celda nuclear</b>		a = 3.87450(4) Å, c = 7.56828(8) Å, V = 113.6131(19)			
<b>Celda magnética</b>		a = 5.479373(24), c = 15.13656(15), V = 454.453(8)			
Átomo	z/F.O. <sup>1</sup>	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	μ [μ <sub>B</sub> ]
Er1	0.5	0.42(4)	0.42(4)	0.41(5)	-
Ba1	0	0.50(4)	0.50(4)	0.94(5)	-
Cu1	0.2820(8)	0.26(3)	0.26(3)	0.56(19)	1.54(14)
Co1	0.2584(14)	0.26(3)	0.26(3)	0.56(19)	1.54(14)
O1	0	1.14(17)	1.14(17)	1.12(29)	-
O2	0.31244(27)	0.71(11)	0.93(12)	0.85(13)	-
O3	0 <sup>1</sup>	1.14(17)	1.14(17)	1.12(29)	-

Figura 4.23: Diagramas de NPD y SXPD a 7.694 y 9.669 keV obtenidos a temperatura ambiente correspondientes a DyBaCuCoO<sub>5</sub> ajustados mediante el modelo II.



DyBaCuCoO5, RT, NPD y SXPD 7.7 y 9.7 keV  
Lambda 1.2824 A, L-S cycle 354 Obsd. and Diff. Profiles

Hist 3



Sin embargo, a pesar de estos efectos, fue posible utilizarlo para caracterizar la muestra nuclear y magnéticamente, combinándolo con otros de SXPD a distintas longitudes de onda. Los resultados del refinamiento aplicando el modelo II con fase magnética  $I4'/m'm'm$  se muestran en la tabla 4.11 y los diagramas ajustados en la figura 4.23.

La calidad del ajuste obtenido es menor que para los restantes compuestos estudiados, debido principalmente a la baja estadística de los datos y a la necesidad de realizar una corrección por absorción significativa. Considerando además que el Dy es el átomo de la tabla periódica con mayor poder de dispersión de neutrones, cualquier desajuste en la posición o los parámetros de temperatura de este átomo afectan en gran medida a las intensidades observadas, lo que justificaría la aceptación de estos resultados a pesar de las diferencias observadas.

El parámetro de bondad de ajuste  $\chi^2$  y el factor R convencional son, para los tres diagramas, relativamente bajos, lo que permite afirmar que el modelo estructural es adecuado y que las mayores discrepancias en el ajuste son causadas por la baja estadística y posibles pequeñas diferencias producidas por la corrección empírica de absorción realizada sobre el diagrama de NPD.

## **4.6 Discusión de resultados:**

En la presente sección se toman los resultados obtenidos para los cuatro compuestos  $YBaCuCoO_5$ ,  $ErBaCuCoO_5$ ,  $TmBaCuCoO_5$  y  $DyBaCuCoO_5$  a las temperaturas disponibles y se propone una discusión de las características del ordenamiento atómico y magnético de Cu y Co en las cuatro estructuras, resaltándose las similitudes encontradas y explicándose las diferencias en función de los resultados complementarios obtenidos.

### **4.6.1 Análisis estructural:**

Las imágenes de microscopía SEM obtenidas sobre pastillas de los compuestos  $REBaCuCoO_5$  con  $RE = Y, Dy, Er$  y  $Tm$  (Figuras 4.2, 4.20, 3.13 y 3.14) evidencian la gran similitud morfológica de los compuestos. La formación de cristales con forma de

disco de dimensiones aproximadas de 0.5 a 2  $\mu\text{m}$  de espesor por 4 a 10  $\mu\text{m}$  de diámetro es evidente en todas las imágenes, incluso en aquellas obtenidas de muestras donde la fusión y rápido enfriamiento superficial impidieron el crecimiento adecuado de los mismos. Esta morfología evidencia la presencia de anisotropía en una dirección del espacio que coincide con el eje  $c$  cristalográfico. El crecimiento en láminas sería concordante con la estructura laminar observada en este tipo de compuestos. Las dimensiones de los cristales del compuesto  $\text{ErBaCuCoO}_5$ , obtenidos sin tener especial cuidado en la velocidad de enfriamiento, evidencian que es posible pensar en la obtención de cristales de dimensiones adecuadas para experimentos de difracción de electrones (que requiere cristales micrométricos) e inclusive de difracción de monocristal. Estos experimentos no se han llevado a cabo durante el desarrollo de este trabajo de tesis y serán futuro tema de trabajo.

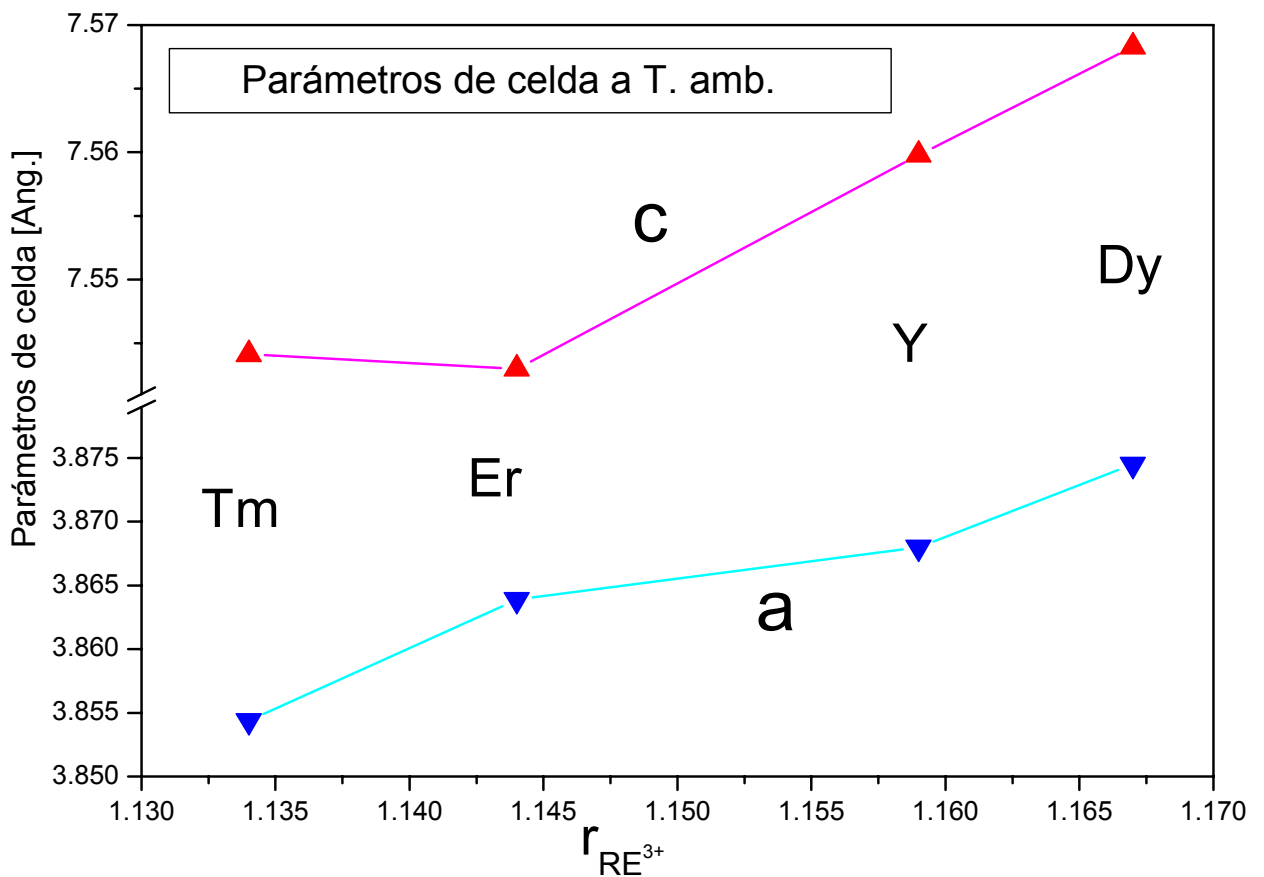


Figura 4.24: Evolución de los parámetros de celda de  $\text{REBaCuCoO}_5$  con el radio iónico de la tierra rara para  $\text{RE} = \text{Y}, \text{Dy}, \text{Er}$  y  $\text{Tm}$ . Note que  $c_{\text{Tm}}$  es mayor que  $c_{\text{Er}}$  contrariamente a lo esperado.

A partir de los refinamientos de Rietveld puede afirmarse que la estructura cristalina de éstos compuestos puede representarse mediante una celda tetragonal centrosimétrica P4/mmm donde los cationes  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Co}^{3+}$  ocupan sitios cristalográficos distintos y se alternan en la estructura de forma de lograr un arreglo centrosimétrico global según se describe en el modelo II.

La evolución de los parámetros de celda  $a$  y  $c$ , con el tamaño del catión  $\text{RE}^{3+}$  a temperatura ambiente se muestra en la figura 4.243. Es de esperar que el parámetro  $c$  sea el más afectado por el cambio de tamaño del catión, ya que la separación entre láminas  $[\text{BaCuCoO}_5]^{3-}$  está determinada por éste. Si bien también se espera que el eje  $a$  varíe con  $r_{\text{RE}}$ , éste no está tan íntimamente ligado a este parámetro, ya que las dimensiones de la base de las pirámides  $\text{Cu}/\text{CoO}_5$  son también un factor determinante en su largo.

La sustitución de  $\text{Y}^{3+}$  ( $r_{\text{Y(III)}} = 1.159 \text{ \AA}$ ) por  $\text{Dy}^{3+}$  ( $r_{\text{Dy(III)}} = 1.167 \text{ \AA}$ ), levemente más grande, produce una expansión de la celda, mientras que su sustitución por  $\text{Er}^{3+}$  ( $r_{\text{Er(III)}} = 1.144 \text{ \AA}$ ), levemente más pequeño, una contracción general en la misma. Esto sería lo esperado también para la inclusión de  $\text{Tm}^{3+}$  ( $r_{\text{Tm(III)}} = 1.134 \text{ \AA}$ ), levemente menor que  $\text{Er}^{3+}$ , y se observa en el parámetro  $a$  de la celda. Sin embargo el parámetro  $c$  es similar en tamaño para  $\text{ErBaCuCoO}_5$  y para  $\text{TmBaCuCoO}_5$ . Esta anomalía, inesperada en esta serie, es probablemente la causa de varias de las diferencias en comportamiento magnético de  $\text{TmBaCuCoO}_5$  respecto del resto de los compuestos estudiados (ver siguiente sección).

Una posible explicación a este comportamiento podría surgir de la no formación del compuesto  $\text{LuBaCuCoO}_5$  que se intentó preparar en idénticas condiciones a  $\text{TmBaCuCoO}_5$  y no se separó. Resulta significativo que el  $\text{Lu}^{3+}$ , cuyo radio iónico es  $1.117 \text{ \AA}$ , aún menor que el de  $\text{Tm}^{3+}$ , no pueda colocarse en esta estructura separando las láminas  $[\text{BaCuCoO}_5]^{3-}$ .

El espesor medio de las capas  $[\text{BaCuCoO}_5]^{3-}$  es aproximadamente constante en las estructuras  $\text{REBaCuCoO}_5$  con RE pequeño. Para verificarlo basta con observar que la distancia entre dos oxígenos basales ( $\text{O}_2$ ) relacionados por el plano de simetría que contiene al Ba ( $2 \cdot z_{\text{O}_2} \cdot c$ ) es constante dentro de la incertidumbre experimental. Los valores extremos obtenidos de  $4.729 \text{ \AA}$  para  $\text{DyBaCuCoO}_5$  y  $4.7506 \text{ \AA}$  para  $\text{YBaCuCoO}_5$  se encuentran solo  $0.2 \%$  apartados del promedio, mientras que la variación del radio de la tierra rara respecto al promedio es de  $1.5\%$ , unas diez veces



mayor, verificándose lo propuesto. La inclusión de cationes  $RE^{3+}$  regula la separación entre capas iguales, determinando entonces el largo de  $c$ .

La estructura es estable cuando la repulsión coulombiana entre capas sucesivas se ve compensada por la atracción entre éstas y el catión  $RE^{3+}$  logrando una situación de equilibrio. Al reducir el radio de la tierra rara, se produce un aumento de la repulsión neta entre capas  $[BaCuCoO_5]^{3-}$  por disminución de la distancia entre ellas, cuya magnitud no es compensada por el aumento de la atracción entre  $RE^{3+}$  y sus átomos vecinos. Alcanzado cierto radio límite, la estabilidad de la estructura se ve comprometida al forzarse a las capas vecinas a acercarse en exceso. La inclusión de un catión más pequeño que el radio mínimo fuerza a la estructura a una situación donde la distancia inter-capa está limitada por la repulsión coulombiana. Esto ocasiona que el largo del eje  $c$  no se reduzca en igual proporción que el radio iónico de  $RE^{3+}$ , como lo hace el eje  $a$ . La inclusión de un catión aún más pequeño desestabiliza completamente al sistema al ocasionar un “vacío” fruto de que el tamaño de  $RE^{3+}$  es insuficiente para llenar el espacio entre capas vecinas determinado por la repulsión.

En base a este razonamiento, el radio mínimo de la tierra rara que puede introducirse en esta estructura tiene que ser próximo al de  $Er^{3+}$  ya que para este catión el eje  $c$  alcanza su valor mínimo. El catión  $Tm^{3+}$  se encuentra levemente por debajo del radio mínimo produciéndose una situación de equilibrio al límite de la estabilidad estructural, con una expansión de  $c$  debido a la repulsión entre capas  $[BaCuCoO_5]^{3-}$ . El  $Lu^{3+}$ , cuyo radio está ya muy por debajo del límite de estabilidad, vuelve inestable la estructura, siendo imposible la separación del compuesto  $LuBaCuCoO_5$ .

La determinación de parámetros de celda del compuesto  $YbBaCuCoO_5$  (en caso de que se formara) podría ser clave para arrojar más luz sobre esta anomalía y permitiría aportar datos para confirmar la teoría planteada, ya que ( $r_{Lu} < r_{Yb} < r_{Tm}$ ). Esto no puede hacerse estudiando los compuestos análogos  $REBaCuFeO_5$  ya que el compuesto con  $RE = Lu$  se forma y presenta características similares a las de  $YBaCuFeO_5$ . Lamentablemente no fue posible contar con  $Yb_2O_3$  para realizar la síntesis de  $YbBaCuCoO_5$  y arrojar más luz sobre este fenómeno.

La tabla 4.12 muestra las distancias de enlace significativas para los cuatro compuestos a temperatura ambiente. El oxígeno no estequiométrico fue excluido del cálculo por encontrarse presente en un porcentaje muy bajo.

El análisis de las tendencias en distancias RE-O, Ba-O, Cu-O y Co-O confirma que las diferencias en el largo del eje  $c$  se deben al cambio en el radio de  $RE^{3+}$  y no a

otros factores ya que las distancias Cu-O1 y Cu-O1 (O1 es el oxígeno en posición apical) indicativas del ancho de la capa  $[\text{BaCuCoO}_5]^{3-}$ , son iguales para los cuatro compuestos (dentro del error experimental). Por otra parte la distancia RE-O sigue estrictamente la tendencia de mayor distancia a mayor  $r_{\text{RE}}$  (nótese que el Y es menor que el Dy y mayor que el Er) inclusive en el caso de Tm, donde la distancia Tm-O es levemente menor que la Er-O.

Tabla 4.12: Distancias [ $\text{\AA}$ ] y ángulos [ $^\circ$ ] de enlace seleccionados, para los compuestos  $\text{YBaCuCoO}_5$ ,  $\text{DyBaCuCoO}_5$ ,  $\text{ErBaCuCoO}_5$  y  $\text{TmBaCuCoO}_5$  a temperatura ambiente.

	<b>DyBaCuCoO<sub>5</sub></b>	<b>YBaCuCoO<sub>5</sub></b>	<b>ErBaCuCoO<sub>5</sub></b>	<b>TmBaCuCoO<sub>5</sub></b>
<b>RE-O2 (x4)</b>	2.4016(12)	2.3904(3)	2.3844(5)	2.3822(6)
<b>Ba-O1 (x4)</b>	2.73969(2)	2.73509(3)	2.73218(2)	2.72545(3)
<b>Ba-O2 (x8)</b>	3.0569(16)	3.0629(17)	3.0608(7)	3.0560(8)
<b>Cu-O1</b>	2.134(6)	2.132(7)	2.1452(32)	2.148(4)
<b>Cu-O2 (x4)</b>	1.9509(8)	1.9492(9)	1.9454(4)	1.9401(5)
<b>Co-O1</b>	1.929(10)	1.919(9)	1.937(7)	1.934(8)
<b>Co-O2 (x4)</b>	1.9857(24)	1.9870(22)	1.9808(15)	1.9762(19)
<b>&lt;Cu/Co-O1&gt;</b>	2.0315	2.0255	2.0411	2.0410
<b>&lt;Cu/Co-O2&gt;</b>	1.9683	1.9681	1.9631	1.9582
<b>O1-Cu-O2 (x4)</b>	96.78(19)	97.16(21)	96.75(10)	96.52(13)
<b>O2-Cu-O2 (x2)</b>	166.4(4)	165.7(4)	166.49(20)	166.76(26)
<b>O2-Cu-O2 (x4)</b>	89.20(5)	89.11(5)	89.207(23)	89.238(30)
<b>O1-Co-O2 (x2)</b>	102.68(30)	103.26(27)	102.75(19)	102.79(24)
<b>O2-Co-O2 (x2)</b>	154.6(6)	153.5(5)	154.5(4)	154.4(5)
<b>O2-Co-O2 (x4)</b>	87.24(13)	86.98(12)	87.21(8)	87.19(10)
<b>Cu ... Co<sup>1</sup></b>	0.206(17)	0.213(16)	0.208(10)	0.214(12)

<sup>1</sup> Distancia entre posiciones medias de Cu y Co en el sitio 2h

Adicionalmente la determinación de la existencia de muy poco oxígeno no estequiométrico ( $\delta < 0.015$  en todos los compuestos, confirmado por dos técnicas diferentes en el caso de  $\text{ErBaCuCoO}_5$ ) permite afirmar que los estados de oxidación de Cu y Co son II y III respectivamente pudiendo encontrarse hasta un 3 % de Cu(III) o Co(IV) (lo que no afectaría significativamente a los entornos de coordinación observados). Estando confirmada la presencia de Cu(II) y Co(III) queda establecida la necesidad de obtener una estructura con distancias Cu-O1 y Co-O1 distintas entre sí, debido a las características propias de estos cationes.

Comparando en detalle las distancias Cu/Co-O y las posiciones atómicas para los distintos compuestos, surge inmediatamente la validez del procedimiento utilizado para el refinamiento estructural, ya que las concordancias observadas son formidables. La separación entre las posiciones medias de Cu y Co en la celda, obtenida para los cuatro compuestos, es en promedio de 0.210(13) Å, mucho mayor que la desviación estándar de la posición de cada uno de ellos, confirmando también la necesidad de utilizar el modelo II para la correcta descripción estructural. Los valores de distancias y ángulos de enlace del entono Cu/Co informadas por Huang et al.: Cu/Co-O1 2.091(2) Å y Cu/Co-O2 1.9549(3) Å [4.2] son muy similares al promedio de las informadas en este trabajo, sin olvidar que la posición exacta de Cu/Co en el modelo I es levemente distinta a la media de Cu y Co en el II.

Tabla 4.13: Distancias y ángulos de enlace [Å, °] seleccionados para los compuestos YBaCuCoO<sub>5</sub>, ErBaCuCoO<sub>5</sub> y TmBaCuCoO<sub>5</sub> a 31, 31 y 15 K respectivamente.

	<b>YBaCuCoO<sub>5</sub></b>	<b>ErBaCuCoO<sub>5</sub></b>	<b>TmBaCuCoO<sub>5</sub></b>
<b>RE-O2 (×4)</b>	2.3934(4)	2.3857(6)	2.3784(11)
<b>Ba-O1 (×4)</b>	2.73137(5)	2.72795(6)	2.72326(15)
<b>Ba-O2 (×8)</b>	3.0453(17)	3.0452(7)	3.0519(15)
<b>Cu-O1</b>	2.136(8)	2.154(7)	2.134(10)
<b>Cu-O2 (×4)</b>	1.9436(10)	1.9395(8)	1.9397(13)
<b>Co-O1</b>	1.900(29)	1.865(27)	1.963(34)
<b>Co-O2 (×4)</b>	1.984(7)	1.991(7)	1.968(7)
<b>O1-Cu-O2 (×4)</b>	96.44(25)	95.98(22)	96.92(31)
<b>O2-Cu-O2 (×2)</b>	167.1(5)	168.0(4)	166.2(6)
<b>O2-Cu-O2 (×4)</b>	89.28(6)	89.38(5)	89.17(7)
<b>O1-Co-O2 (×2)</b>	103.2(8)	104.3(8)	101.9(9)
<b>O2-Co-O2 (×2)</b>	153.5(16)	151.4(15)	156.3(19)
<b>O2-Co-O2 (×4)</b>	86.98(12)	86.5(4)	87.6(4)
<b>Cu ... Co</b>	0.24(4)	0.290(35)	0.17(4)

Las distancias Co-O informadas en este trabajo serían las primeras de su clase en compuestos conteniendo Co en coordinación piramidal pura y en presencia de otro metal de transición. Si bien algunos autores han realizado análisis de Rietveld sobre compuestos de la serie RE(Ba, Sr)M<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub> con M = Co, solo se ha encontrado un trabajo donde se informan distancias y ángulos de enlace Co-O en un arreglo de coordinación

piramidal. El compuesto  $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5.76}$  presenta distancias de enlace Co-O1 1.902 Å y Co-O2 1.968 Å [2.10] y por su contenido de oxígeno contiene 1.5 átomos de Co(III) y 0.5 de Co(IV) en una estructura P4/mmm como la descrita en el modelo I. La presencia de Co(IV) en esta estructura reduce las distancias medias Co-O, además de promover un entorno más simétrico de coordinación. La coincidencia entre ambos resultados se encuentra principalmente en la similitud de los entornos de Co en el que éste está más cerca del oxígeno apical que de los ecuatoriales, colocándose dentro de la pirámide y no sobre su base, como tiende a suceder con el Cu. Los resultados encontrados a bajas temperaturas para  $\text{YBaCuCoO}_5$ ,  $\text{TmBaCuCoO}_5$  y  $\text{ErBaCuCoO}_5$  confirman los comportamientos observados a temperatura ambiente dentro del error experimental (Tabla 4.13).

#### 4.6.1 Análisis Magnético:

La estructura magnética  $I4'/m'm'm$  propuesta para  $\text{YBaCuCoO}_5$  por Huang et al. [4.2] resultó aplicable a los cuatro compuestos de la serie a todas las temperaturas estudiadas. El modelo alternativo de la figura 4.9.b deducido a partir de las orientaciones relativas de los momentos magnéticos respecto al vector de dispersión de los picos magnéticos no se presenta en ninguna de ellas, obteniéndose un ajuste imperfecto de las intensidades de los picos al aplicarlo. Esto reafirma las similitudes entre los cuatro compuestos y confirma que el comportamiento magnético de Cu(II) y Co(III) está determinado por su entorno de coordinación. El refinamiento de Rietveld nuclear y magnético combinado, permitió la determinación del momento magnético del sitio Cu/Co con un grado de precisión pocas veces visto. La tabla 4.14 muestra los momentos obtenidos del refinamiento a todas las temperaturas disponibles para los cuatro compuestos.

De las curvas de M vs. T se puede extraer como conclusión que los cuatro compuestos presentan temperaturas de transición ( $T_N$ ) superiores a 350 K, siendo en el caso de  $\text{ErBaCuCoO}_5$  entre 500 y 600 K, según se puede confirmar a partir de los datos de NPD. Teniendo en cuenta que para el  $\text{YBaCuCoO}_5$ ,  $T_N = 536(3)$  K, es de esperar que para el  $\text{ErBaCuCoO}_5$  la temperatura sea similar. El ajuste de los momentos magnéticos obtenidos a 31, 298, 400, 500 y 600 K para este compuesto son dificultosos debido a la necesidad de ajustar tres parámetros con solo cuatro puntos, por lo que se descarta esta

alternativa para hallar  $T_N$ . Fue imposible realizar experimentos de  $M$  vs.  $T$  hasta alcanzar la temperatura de transición de estos compuestos por imposibilidad instrumental adjunto al equipo utilizado para medidas magnéticas del IFGW - UNICAMP. Estas medidas están pendientes de ser realizadas durante el año 2004.

Tabla 4.14: Momentos magnéticos [ $\mu_B$ ] del sitio Cu/Co para los compuestos REBaCuCoO<sub>5</sub> con RE = Y, Dy, Er y Tm a todas las temperaturas disponibles.

	15 K	31 K	40 K	298 K	400 K	500 K	600 K
YBaCuCoO <sub>5</sub>	-	1.644(17)	-	1.49(2) <sup>[4.2]</sup>	-	-	-
DyBaCuCoO <sub>5</sub>	-	-	-	1.54(14)*	-	-	-
ErBaCuCoO <sub>5</sub>	-	1.651(25)	-	1.562(24)	1.304(24)	0.92(4)	0.13(17)
TmBaCuCoO <sub>5</sub>	1.66(5)	-	1.67(6)	1.581(22)*	-	-	-

\* Todos los momentos se obtuvieron de refinar con el Modelo IV excepto los que se indican que provienen del Modelo II con una fase magnética independiente.

Analizando los valores de los momento magnéticos a las distintas temperaturas en primera instancia se observa que, todos los valores son similares a temperatura ambiente, decreciendo como es esperado al aumentar  $T$  y manteniendo un valor constante y un poco superior al de  $T$ . amb. para temperaturas cercanas a 0 K. La menor precisión de los resultados a bajas temperaturas dificulta la obtención de conclusiones definitivas sobre el comportamiento del sistema, pero parece posible afirmar que el ErBaCuCoO<sub>5</sub> presenta los mayores momentos magnéticos en el sitio para todas las temperaturas. Esto llevaría en principio a que  $T_N(\text{ErBaCuCoO}_5) > T_N(\text{YBaCuCoO}_5)$ , lo que se confirmaría a partir de los ajustes  $\mu$  vs.  $T$ . que se muestran en la figura 4.17. Por el valor de  $\mu$  a temperatura ambiente también sucedería lo mismo para DyBaCuCoO<sub>5</sub> y por los valores a 15, 40 y 298 K también para el TmBaCuCoO<sub>5</sub> siendo imposible predecir a ciencia cierta cual de los tres compuestos con RE = Dy, Er y Tm presenta mayor  $T_N$ .

Analizando ahora el valor medio del momento en las distintas estructuras, este correspondería a la presencia de uno y medio electrón desapareado por sitio cristalográfico. Tomando en cuenta la magnetización correspondiente solo al espín de un electrón desapareado (SO: *spin only*, considerando que la componente de momento angular orbital es nula como se mencionó en la sección 2.3) es esperable un valor de  $\mu_{SO} = 1\mu_B$ . a 0 K. Debido a que el sitio de Cu y Co está ocupado en partes iguales por

ambos cationes, el aporte del Cu(II) al momento total es solo la mitad del esperable para un electrón desapareado ( $\sim 0.5 \mu_B$ ), [4.] debiendo la mitad restante provenir del Co(III). Los estados de espín descritos para el Co(III) son LS ( $S = 0$ ), IS ( $S = 2$ ) y HS ( $S = 4$ ) proporcionando cada uno de ellos un momento magnético SO de 0, 2 y  $4 \mu_B$ . La presencia de Co(III)-LS está por lo tanto asegurada en esta estructura, ya que la forma más razonable de contribuir con  $\sim 1.0 \mu_B$  al momento total del sitio es colocando Co(III)-IS (si consideramos la presencia de Co(IV) en la estructura los números se modifican muy poco).

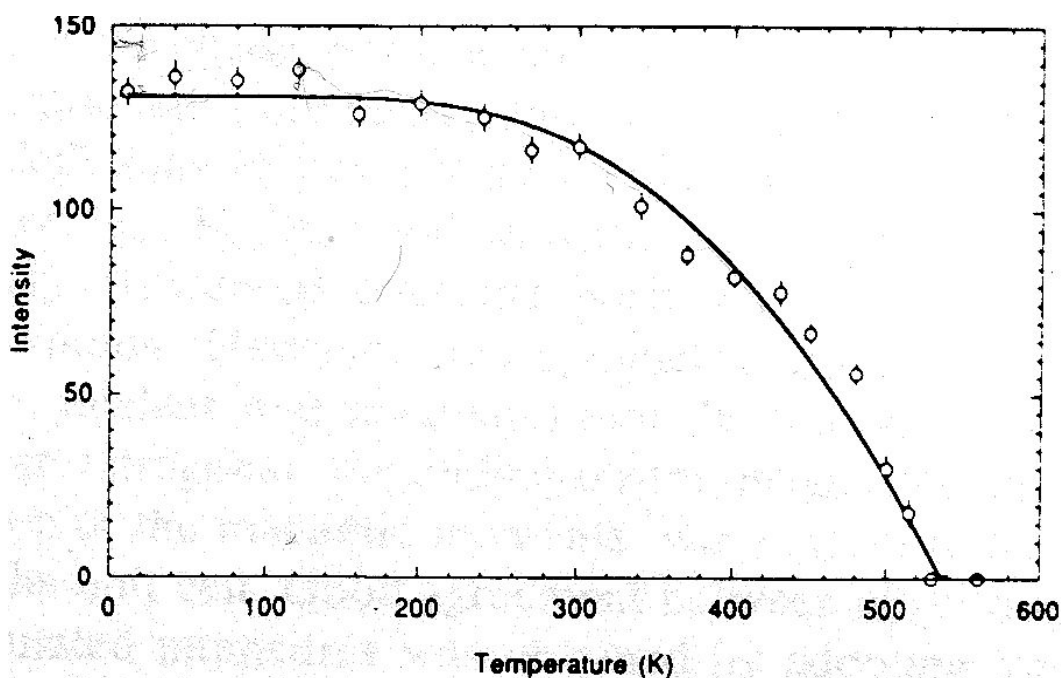


Figura 4.25: Intensidad de la reflexión magnética  $(1/2, 1/2, 1/2)$  al variar la temperatura del  $\text{YBaCuCoO}_5$  (imagen extraída de Huang et. al [4.2], Fig. 2, Pág. 82).

El momento magnético de Cu y Co en  $\text{ErBaCuCoO}_5$  decrece constantemente con la temperatura, lo que se atribuye a la pérdida de coherencia del ordenamiento por efectos térmicos. No obstante esto, la curva de intensidad del pico magnético  $(1/2, 1/2, 1/2)$  vs. T publicada para el  $\text{YBaCuCoO}_5$  por Huang et al. (ver figura 4.25) muestra un crecimiento del momento magnético entre 0 y 100 K y luego un descenso abrupto del estilo del observado normalmente en estos compuestos. Este mismo resultado aparecen en la curva de I vs T para el pico  $(1/2, 1/2, 1/2)$  del  $\text{ErBaCuCoO}_5$  cuando se lo compara con el pico (220) nuclear (el más intenso del diagrama) para ponerlo a escala. Esta tendencia no se confirma al refinar los momentos magnéticos ya que el valor de  $\mu$  a

298 K da menor que a 31 K sin embargo el error experimental en esos valores podría ocultar el crecimiento del momento con la temperatura, ya que las desviaciones estándar observadas son mayores que la diferencia entre ellos. La curva  $I$  vs.  $T$  para las distintas temperaturas se muestra en la figura 4.26. Finalmente es necesario tener en cuenta antes de concluir sobre el comportamiento magnético del  $\text{ErBaCuCoO}_5$  que los diagramas de NPD a 31 K y a 298 K fueron realizados con longitudes de onda distintas, lo que podría invalidar la comparación de intensidades.

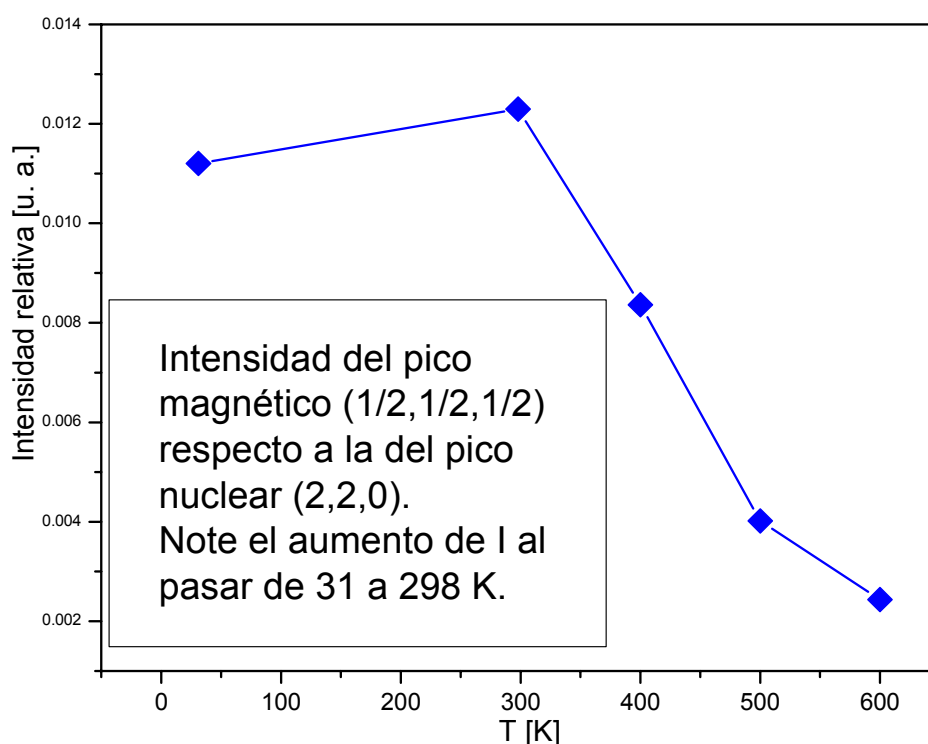


Figura 4.25: Intensidad del pico magnético  $(1/2,1/2,1/2)$  respecto a la temperatura para las 5 temperaturas utilizadas. Note el crecimiento de  $I$  respecto a  $T$  entre 31 y 298 K.

El comportamiento magnético de  $\text{TmBaCuCoO}_5$  por encima de 15 K podría también apuntar en el mismo sentido que el  $\text{YBaCuCoO}_5$  y el  $\text{ErBaCuCoO}_5$  ya que al pasar de 15 a 40 K el momento magnético de Cu y Co aumenta, sin embargo el mismo argumento sobre la ambigüedad inherente a estos resultados debido a la gran desviación estándar que poseen, limita la confirmación de la teoría propuesta. Estudios más precisos sobre este comportamiento serán necesarios para confirmar o descartar la propuesta.

Por debajo de 15 K se estudió el comportamiento del momento magnético del  $\text{TmBaCuCoO}_5$  cuando se mide  $M$  vs.  $T$  con y sin campo aplicado. La diferencia entre

las curvas FC y ZFC de la figura 3.20.a indica la existencia de una irreversibilidad magnética al aplicar campo. Este fenómeno es observado a la misma temperatura para la muestra  $\text{TmBaCuFeO}_5$  [2.9] y se asocia directamente al congelamiento de momentos magnéticos atómicos de  $\text{Tm}^{3+}$ . El ordenamiento de corto alcance de los momentos de este ión magnético es el responsable de la respuesta variable de M al aplicar un campo externo y variar la temperatura. El ordenamiento de iones  $\text{RE}^{3+}$  se propone como posible explicación para el caso de  $\text{TmBaCuFeO}_5$  adicionándose para el  $\text{TmBaCuCoO}_5$  la aparente distorsión que produce en la red la presencia de un catión  $\text{RE}^{3+}$  demasiado pequeño y la consecuente modificación del equilibrio estructural y magnético de la misma al aplicar un campo magnético. Esto justificaría por qué para otros compuestos como  $\text{ErBaCuCoO}_5$  que presentan iones  $\text{Er}^{3+}$  magnéticos no se produce irreversibilidad alguna a bajas temperaturas.



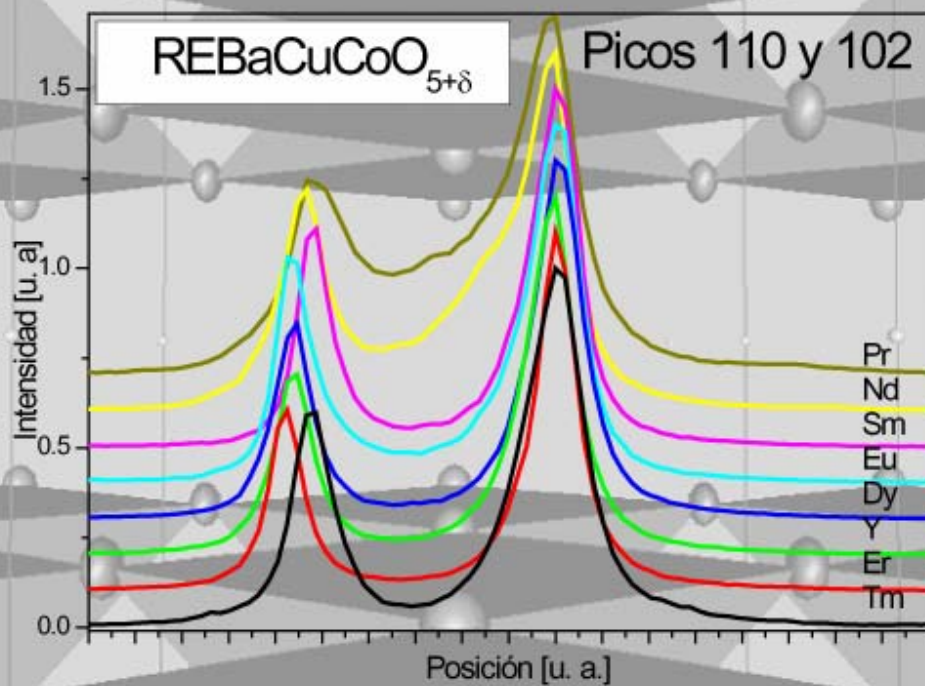
## Referencias del Capítulo Cuarto

- 4.1- Barbey L., Nguyen V, Caignaert M, Hervieu M & Raveau B. (1992), *Mat. Res. Bull.*, 27, 295-301.
- 4.2- Huang Q., Karen P., Karen V.L., Kjekshus A., Lynn J.W., Mighell A.D., Natali Sora I., Rosov N. & Santoro A. (1994), *J. Sol. State Chem.*, 108, 80-86.
- 4.3- Pissas M., Kallias g., Psycharis V., Gamari-Seale H., Niarchos D. & SimopoulosA. (1997), *Phys. Rev. B*, 55, 397-408.
- 4.4- Meyer C., Hartmann-Boutron F., Gross Y. & Strobel P. (1990), *Sol. State Commun.*, 76, 153.
- 4.5- Vaughey J.T. & Poeppelmeier K.R. (1991) *Proceedings of the International Electronic Ceramics Conference, Special Publication 804, NIST, Washington DC. p. 419.*
- 4.6- Mombrú A.W., Christides C., Lappas A., Prassides K., Pissas M., Mitros C. & Niarchos D. (1994) *Inorg. Chem.*, 33, 1255-1258.
- 4.7- Larson A.C. & Von Dreele R.B. (1994) *General Structure Analysis System – GSAS*, Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748.
- 4.8- Toby, B.H. (2001), *J. Appl. Cryst.*, 34, 210.
- 4.9- Mombrú A.W., Goeta A.E., Pardo H., Lisboa-Filho P.N., Suescun L., Mariezcurrena R.A., Ventura O.N., Behak R., Andersen K.H. & Araújo-Moreira F.M. (2002), *J. Sol. State Chem.*, 166, 251-258.



# Resultados

## CAPÍTULO V



Defectos micro-estructurales en  
REBaCuCoO<sub>5+δ</sub> (RE = Pr, Nd, Sm y Eu)

## Índice parcial del Capítulo Quinto:

5.1 Introducción.	221
5.2 Caracterización de $\text{PrBaCuCoO}_{5+\delta}$ y $\text{NdBaCuCoO}_{5+\delta}$ .	221
5.2.1 Análisis estructural preliminar.	222
5.2.2 Estudio estructural de $\text{PrBaCuCoO}_{5+\delta}$ a temperatura ambiente.	225
5.2.3: Estudio estructural de $\text{NdBaCuCoO}_{5+\delta}$ a temperatura ambiente.	235
5.2.4 Estudio estructural y magnético de $\text{PrBaCuCoO}_{5+\delta}$ y $\text{NdBaCuCoO}_{5+\delta}$ a baja temperatura.	239
5.3 Estudio estructural de $\text{SmBaCuCoO}_{5+\delta}$ y $\text{EuBaCuCoO}_{5+\delta}$ a temperatura ambiente.	245
5.4 Discusión y comparación de resultados.	252
Referencias	256

## 5.1 Introducción:

En este capítulo se presentan los estudios realizados sobre los compuestos  $\text{PrBaCuCoO}_{5+\delta}$ ,  $\text{NdBaCuCoO}_{5+\delta}$ ,  $\text{SmBaCuCoO}_{5+\delta}$  y  $\text{EuBaCuCoO}_{5+\delta}$  mediante las técnicas de difracción de rayos X de sincrotrón y de neutrones sobre polvo policristalino. Técnicas complementarias como SEM y TGA aportan datos adicionales sobre la estructura de los mismos. Adicionalmente, se presentan resultados iniciales del estudio magnético de los compuestos, a partir de difracción de neutrones a 15 K y medidas de  $M$  vs.  $T$  entre 4 y 350 K. El trabajo realizado sobre estos compuestos está signado por las características particulares de sus estructuras que se ven reflejadas en los diagramas de difracción y por la existencia de medidas parciales o incompletas de los mismos, causadas por diferentes razones que se comentarán. Estas características, como se verá, impidieron una determinación estructural y magnética precisa como la lograda con los compuestos  $\text{REBaCuCoO}_{5+\delta}$  con  $\text{RE} = \text{Y}, \text{Dy}, \text{Er}$  y  $\text{Tm}$  presentados en el capítulo cuarto, no siendo por ello compuestos menos interesantes que éstos en cuanto a sus estructuras y propiedades. Probablemente la caracterización completa muestre precisamente que son estructuralmente más complejos que los primeros.

Se presentan los cuatro compuestos del título agrupados por razones de similitud de comportamientos, estudios realizados y proceso histórico de los mismos.

## 5.2 Caracterización de $\text{PrBaCuCoO}_{5+\delta}$ y $\text{NdBaCuCoO}_{5+\delta}$ :

Ante los resultados favorables obtenidos al preparar las muestras  $\text{YBaCuCoO}_5$  y  $\text{LaBaCuCoO}_{5+\delta}$  (ver capítulo sexto) se prepararon las muestras correspondientes al segundo y tercer cationes trivalentes de la serie en cuanto a radio iónico,  $\text{Pr}^{3+}$  y  $\text{Nd}^{3+}$ . La separación de la fase  $\text{PrBaCuCoO}_{5+\delta}$  fue posible en iguales condiciones que la fase  $\text{YBaCuCoO}_5$  tanto por el método de sol-gel como por reacción al estado sólido, prefiriéndose la última en instancias posteriores por las razones ya explicadas en el capítulo tercero. El compuesto  $\text{NdBaCuCoO}_{5+\delta}$  se preparó únicamente por reacción al estado sólido en dos etapas distintas pero ambas muestras fueron mezcladas para realizar los experimentos de caracterización estructural y magnética.

### 5.2.1 Análisis estructural preliminar:

La primera muestra obtenida de cada uno, fue utilizada para realizar una caracterización estructural inicial por CXPD, concluyéndose que la similitud con el diagrama de  $\text{YBaCuCoO}_5$  era un indicio de que ambos compuestos eran isoestructurales a éste. Las principales diferencias observadas en la figura 3.3 son la posición e intensidad relativa de los máximos. En  $\text{PrBaCuCoO}_{5+\delta}$  y  $\text{NdBaCuCoO}_{5+\delta}$  los máximos se encuentran desplazados hacia ángulos menores a la vez que algunos no se encuentran visibles por carecer de intensidades significativas ( $2\theta \approx 25$  y  $35^\circ$  por ejemplo). Esto se explica por el cambio en el radio iónico de  $\text{RE}^{3+}$  ( $r_{\text{Pr(III)}} = 1.266 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{Nd(III)}} = 1.249 \text{ \AA}$ ) que debe producir una expansión en la celda unidad con el consecuente corrimiento de los máximos a mayores  $d$  (menores  $2\theta$ ) y la similitud en el poder de dispersión de rayos X del  $\text{Pr}^{3+}$  ( $56 e^-$ ) y el  $\text{Nd}^{3+}$  ( $57 e^-$ ) con el  $\text{Ba}^{2+}$  ( $54 e^-$ ) que los vuelve indistinguibles por esta técnica. Sin embargo una diferencia entre los diagramas no era esperada a priori, y se encuentra claramente marcada como tendencia en toda la serie. Los máximos de  $\text{PrBaCuCoO}_{5+\delta}$  y  $\text{NdBaCuCoO}_{5+\delta}$  son significativamente más anchos que los correspondientes a  $\text{YBaCuCoO}_5$  y los demás cationes del otro extremo de la serie (con radio menor). Esta observación no requirió inicialmente mayor análisis, ya que el tamaño de grano de una muestra suele ser un factor de gran peso en el ancho de los máximos de difracción. Discutiremos más adelante que la variación en el ancho de los máximos, es una de las consecuencias de la transformación estructural que se produce al variar el radio de la tierra rara.

La caracterización microscópica de ambas muestras, mediante imágenes SEM reveló en primera instancia que la morfología y tamaño de granos del compuesto  $\text{PrBaCuCoO}_{5+\delta}$  difería en forma significativa de las observadas para los compuestos conteniendo  $\text{RE}^{3+}$  de menor tamaño. La figura 5.1 muestra las imágenes obtenidas sobre dos pastillas obtenidas a partir de preparaciones distintas del compuesto. La segunda muestra granos con forma claramente cúbica, o de prisma rectangular, de dimensiones laterales similares para un mismo grano y uniformes de grano a grano, superiores a  $1 \mu\text{m}$  de largo. Existe evidencia de crecimiento laminar también en estos granos aunque no tan claramente como en  $\text{ErBaCuCoO}_5$ . La forma y regularidad de estos granos indica claramente que se trata de pequeños cristales de compuesto. La figura 5.2 muestra las

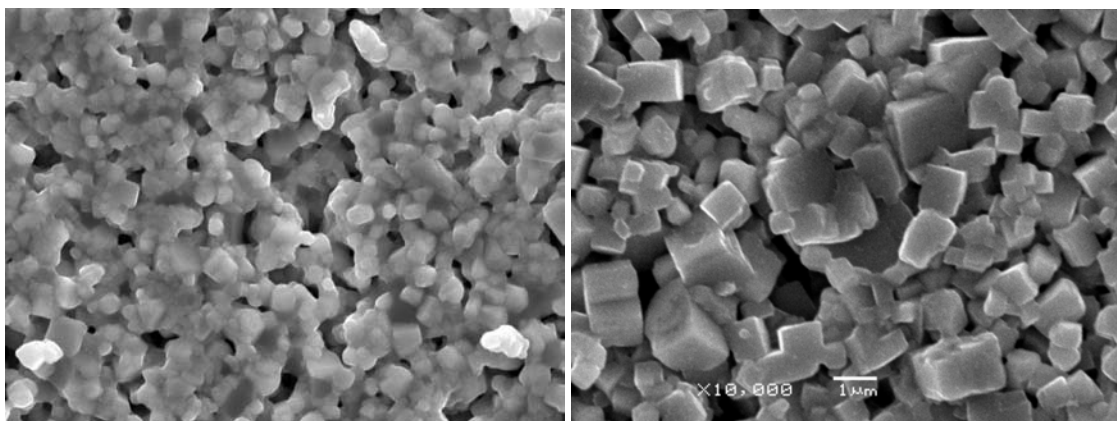


Figura 5.1: Imágenes SEM del compuesto  $\text{PrBaCuCoO}_{5+\delta}$  obtenidas sobre dos muestras distintas. a.- Muestra inicial preparada por sol-gel donde la fusión superficial impide la clara visualización de los granos. Magnificación  $\times 5000$ . b.- Muestra preparada por reacción al estado sólido para realizar experimentos de SXP y NPD. Magnificación  $\times 10000$ . La forma y tamaño de granos es consistente en ambas imágenes.

imágenes obtenidas para el compuesto  $\text{NdBaCuCoO}_{5+\delta}$ . En ellas puede verse que la fusión superficial enmascara la morfología y dimensiones cristalinas. Sobre una segunda muestra se logró observar la formación de cristales de dimensiones intermedias a las observadas para  $\text{YBaCuCoO}_5$  y  $\text{PrBaCuCoO}_{5+\delta}$  y morfología laminar, aunque el ancho de los cristales es levemente inferior a sus dimensiones laterales. Queda en evidencia que el  $\text{NdBaCuCoO}_{5+\delta}$  se encuentra en un escalón intermedio de transformación al ir de un extremo al otro de la serie. La diferencia entre los cristales de  $\text{NdBaCuCoO}_{5+\delta}$  y  $\text{PrBaCuCoO}_{5+\delta}$  puede resultar sorprendente. Sin embargo puede

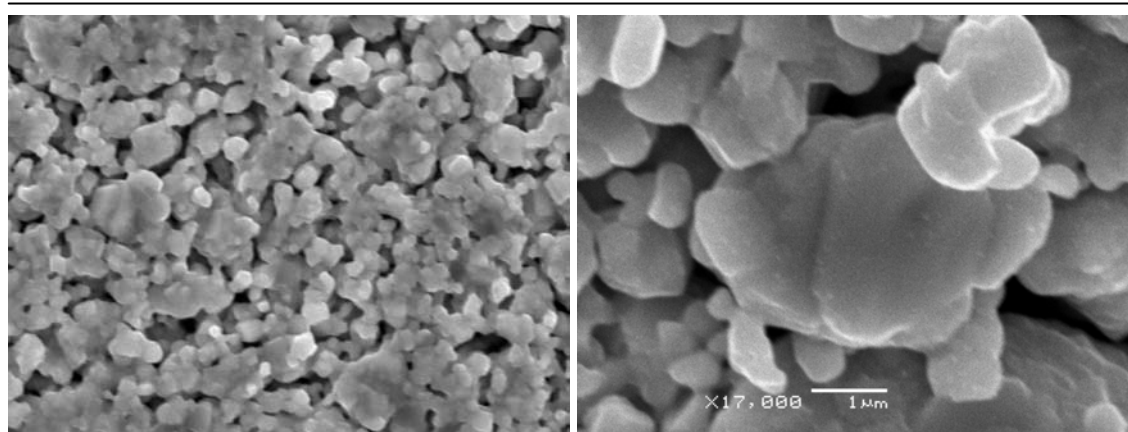


Figura 5.2: Imágenes SEM del compuesto  $\text{NdBaCuCoO}_{5+\delta}$  obtenidas sobre la misma muestra pero sobre distintas superficies pertenecientes a dos pastillas diferentes. a.- La fusión superficial impide la visualización de tamaño y morfología de granos que se parece a la de la figura 5.1.a. Magnificación  $\times 5000$ . b.- Un cristal muestra una morfología intermedia entre  $\text{ErBaCuCoO}_5$  y  $\text{PrBaCuCoO}_{5+\delta}$  con crecimiento laminar pero dimensiones más homogéneas. Magnificación  $\times 17000$ .

confirmar la tendencia en la deformación de la red cristalina al aumentar el radio iónico de la tierra rara. Debe además considerarse que una imagen de un grano no necesariamente es la muestra, por lo que debe relativizarse cualquier conclusión al respecto. La diferencia de tamaños y forma entre los cristales de ambos compuestos y los de  $\text{YBaCuCoO}_5$  son una primera explicación razonable para la diferencia en el ancho de los picos.

Tabla 5.1: Detalles de los diagramas de SXPD realizados sobre distintas muestras de  $\text{PrBaCuCoO}_{5+\delta}$  obtenidas en distintas condiciones de procesamiento sintético y con distintas energías de haz incidente.

Tratamiento de muestra	Etapas LMLS	E[keV]	Pol.	Barrido	Límites	Paso	Método de conteo
Sol-gel	- <sup>1</sup>	$\text{CuK}\alpha$	0.5	2 $\theta$	20 – 110°	0.02°	t. cte./paso
Sol-gel	1	8.718	0.968	2 $\theta$	20 – 55°	0.015°	t. cte./paso
Sol-gel	1	8.718	0.968	2 $\theta$	61 – 106°	0.02°	t. cte./paso
Normal/c. imp.	2	10.959	0.977	Q	0.5 – 9 Å <sup>-1</sup>	0.001 Å <sup>-1</sup>	cmc <sup>2</sup>
Normal/c. imp.	2	7.694	0.97	Q	0.6 – 7.4 Å <sup>-1</sup>	0.001 Å <sup>-1</sup>	Cmc
Cal. corto	3	9.669	0.98	Q	0.5 – 9 Å <sup>-1</sup>	0.001 Å <sup>-1</sup>	Cmc
Cal. medio	3	9.669	0.98	Q	0.5 – 9 Å <sup>-1</sup>	0.001 Å <sup>-1</sup>	Cmc
Normal	3	9.669	0.98	Q	0.5 – 9 Å <sup>-1</sup>	0.001 Å <sup>-1</sup>	Cmc
Oxidada	3	9.669	0.98	Q	0.5 – 9 Å <sup>-1</sup>	0.001 Å <sup>-1</sup>	Cmc

<sup>1</sup> diagrama CXPD de alta calidad

<sup>2</sup> cmc: cuentas de monitor constantes

Los intentos de refinar las estructuras de  $\text{PrBaCuCoO}_{5+\delta}$  y  $\text{NdBaCuCoO}_{5+\delta}$  a partir de los diagramas de CXPD obtenidos inicialmente fracasaron debido a la aparición de grandes diferencias entre la intensidad observada y la calculada en las regiones entre máximos de difracción. Debido a la baja resolución del difractómetro SEIFERT se decidió no atribuir a las muestras estas diferencias hasta la obtención y refinamiento de diagramas de mayor resolución y calidad.

Se obtuvieron en la primera etapa de experimentos en el LMLS diagramas de SXPD a 8.718 keV que se muestran en la figura 3.5 y en la segunda etapa diagramas de  $\text{PrBaCuCoO}_{5+\delta}$  a 10.959 y 7.694 keV y de  $\text{NdBaCuCoO}_{5+\delta}$  a 7.694 keV que se muestran en la figura 3.7.a y b respectivamente. Utilizando las mismas muestras se realizaron diagramas de NPD de  $\text{PrBaCuCoO}_{5+\delta}$  a temperatura ambiente y 15 K y de  $\text{NdBaCuCoO}_{5+\delta}$  a 15K. Finalmente, sobre muestras de  $\text{PrBaCuCoO}_{5+\delta}$  preparadas



especialmente se realizaron diagramas en la tercera etapa de experimentos del LNLS a 9.669 keV sobre muestras con tratamiento especial según se detalla en la tabla 5.1.

En las secciones que siguen se resumen los principales resultados obtenidos para los dos compuestos, utilizando la totalidad de la información disponible.

### 5.2.2 Estudio estructural de $\text{PrBaCuCoO}_{5+\delta}$ a temperatura ambiente:

Utilizando los datos de NPD y SXPd a 7.7 y 11 keV disponibles a temperatura ambiente se procedió a realizar un refinamiento de Rietveld combinado para obtener una estructura precisa y explicar las diferencias observadas con el  $\text{YBaCuCoO}_5$ . Utilizando funciones de background, forma de pico y correcciones ya descritas incluidas en el paquete de programas GSAS se implementó el modelo tetragonal  $P4/mmm$  convencional para la familia de compuestos, similar al modelo II del capítulo cuarto.

Los resultados obtenidos mediante este modelo se muestran en la tabla 5.2 y en la figura 5.3. Como se puede observar rápidamente, inspeccionando los diversos parámetros  $R$  o las curvas de diferencia entre intensidad observada y calculada, el ajuste obtenido es de muy mala calidad. Tanto en el diagrama de NPD como en los de SXPd las diferencias en los gráficos son inaceptablemente altas, y los indicadores numéricos también lo son. Principalmente el parámetro  $\chi^2$  que es el que mejor describe el ajuste de las intensidades calculadas a las observadas en forma global, con un valor superior a 5.

De las tablas es posible extraer que, a pesar de los altos valores de los factores  $R_{wp}$  y  $R_p$  los factores indicadores de ajuste de intensidades  $R(F^2)$  y  $R$  convencionales presentan valores relativamente bajos para los diagramas de SXPd. Esta aparente contradicción entre resultados tiene un claro significado en lo que refiere a las deficiencias del modelo. El problema parece deberse a la forma de los máximos, no a su posición ni intensidad.

Inmediatamente se procedió a probar modelos estructurales alternativos descritos en literatura para compuestos de tipo  $\text{REBaM}_2\text{O}_{5+\delta}$  [5.1, 5.2] como los tetragonales  $I4mm$ ,  $I4/mmm$  (con  $\mathbf{a}' = \mathbf{b}' = \sqrt{2} \mathbf{a}$  y  $\mathbf{c}' = \mathbf{c}$ ) o los ortorrómbicos  $Pmmm$  ( $\mathbf{a}' \approx \mathbf{b}' \approx \mathbf{a}$ ,  $\mathbf{c}' = \mathbf{c}$ ) e  $Immm$  ( $\mathbf{a}' \approx \mathbf{b}' \approx \sqrt{2} \mathbf{a}$  y  $\mathbf{c}' = \mathbf{c}$ ), incluso utilizando múltiples mayores de  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  y  $\mathbf{c}$  no se logró ni la más mínima mejora en el ajuste final, a pesar de tener, en muchos casos, un número muy superior de parámetros estructurales refinables.

También se intentó ajustar a las diferencias una segunda fase de composición similar a  $\text{PrBaCuCoO}_{5+\delta}$  pero con distinta disposición de sus átomos. Varios intentos por ajustar el diagrama de difracción de neutrones en forma independiente, debido a que la técnica es más sensible a las posiciones de los átomos de oxígeno, que juegan un papel fundamental en el ajuste, arrojaron idénticos resultados en cuanto a deficiencia. La figura 5.4.a. muestra el ajuste del diagrama utilizando el modelo II.

Tabla 5.2: Refinamiento de  $\text{PrBaCuCoO}_{5+\delta}$  a temperatura ambiente utilizando diagramas de SXPD y NPD. Se muestran las características de los diagramas, los parámetros indicadores del ajuste, los parámetros no estructurales refinados para todos los diagramas y el modelo estructural final.

Diagrama	Tipo	$E[\text{keV}]/\lambda[\text{Å}]^1$	Pol.	Barrido	Límites	Paso	Método de conteo
1	NPD	1.5398 <sup>1</sup>	0.5	$2\theta[^\circ]$	8 – 162	0.05	Tiempo constante/paso
2	SXPD	7.694	0.977	$Q[\text{Å}^{-1}]$	0.6 – 7.4	0.001	Cmc.
3	SXPD	10.959	0.968	$Q[\text{Å}^{-1}]$	0.5 – 9	0.001	Cmc.

Diag.	# puntos	Peso	$R_{wp}$	$R_p$	$R_{wp}(BS)$	$R_p(BS)$	# refl.	$R(F^2)$	R
1	3239	1	0.0869	0.0709	0.9742	0.0776	110	0.1013	0.0906
2	6795	1	0.2217	0.1704	0.2298	0.1803	91	0.0867	0.0698
3	8499	1	0.2110	0.1602	0.2102	0.1614	150	0.0885	0.0702
Suma	18533	-	0.1700	0.1469	0.2040	0.1626	-	-	-
$\chi^2=5.228$ para 67 variables									

	$\lambda[\text{Å}]$	ZPE [ $\times 10^2$ °]	U	V	W	X	Y	$A_s$	$Y_e$	# p.b.
1	1.53844(11)	-0.9(7)	321(25)	-300(37)	189(15)	3(3)	16.1(12)	6.0(14)	9.3(14)	10
2	1.61123	4.01(12)	76.5(15)	28(13)	9(3)	0.7(4)	19.8(12)	-1.2(4)	11.9(6)	8
3	1.13118(5)	-2.0(3)	18(18)	-28(5)	1.9(11)	0	17.7(6)	3.39(10)	11.3(8)	7

<b>Parámetros de celda finales:</b>					
$a = 3.91140(16) \text{ Å}, c = 7.66965(33) \text{ Å}, V = 117.338(14)$					
Átomo	Posición	$z/\text{F.O.}^1$	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$
Pr1	1b	0.5	0.538(25)	0.538(25)	1.46(14)
Ba1	1a	0	0.538(25)	0.538(25)	1.33(14)
Cu1	2h	0.2651(12)	0.53(4)	0.53(4)	1.54(20)
Co1	2h	0.2452(24)	0.53(4)	0.53(4)	1.54(20)
O1	1c	0	2.63(16)	2.63(16)	2.79(28)
O2	4i	0.28819(29)	1.54(12)	1.46(12)	4.71(16)
O3	1d	0.450(13) <sup>1</sup>	2.63(16)	2.63(16)	2.79(28)

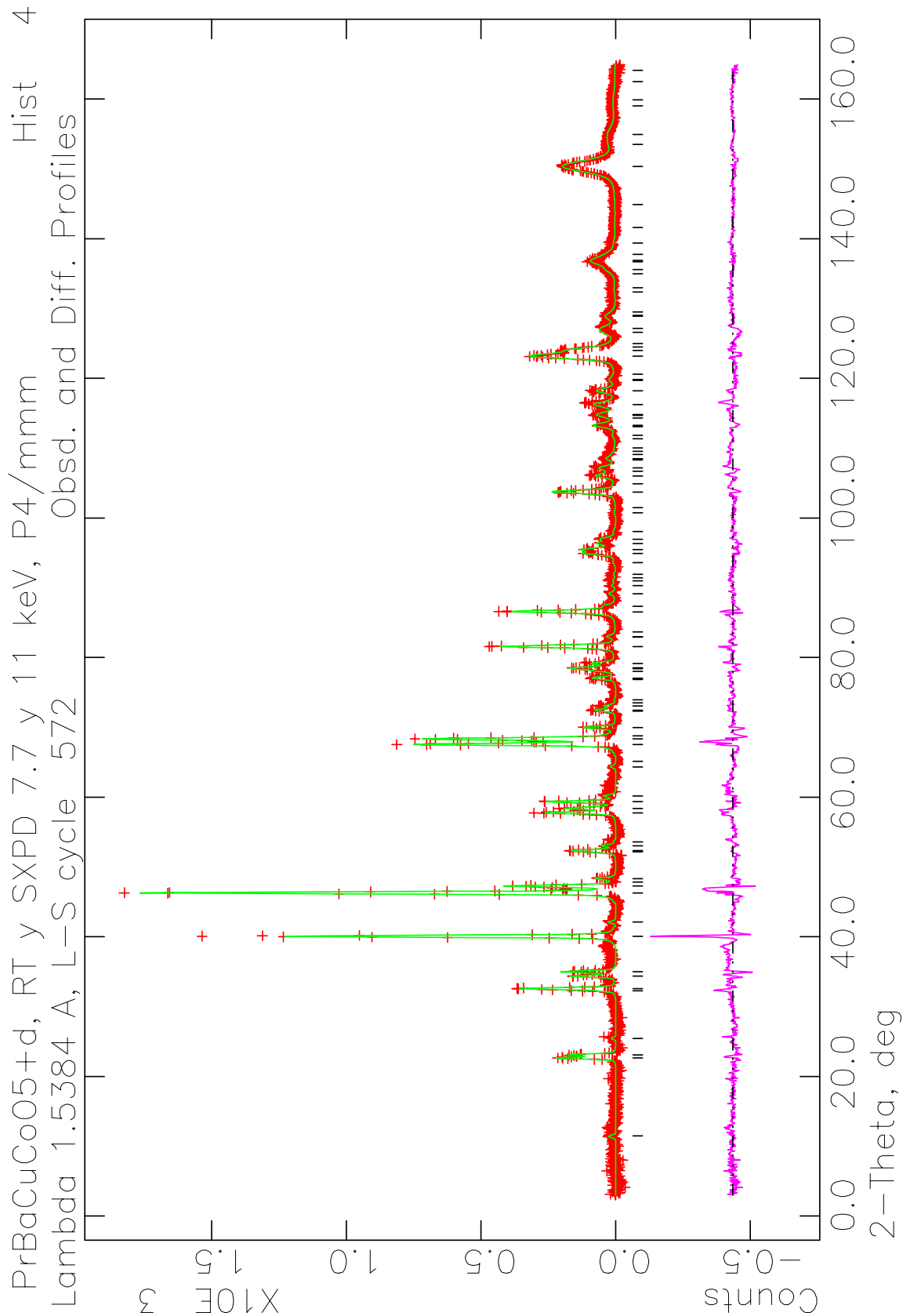
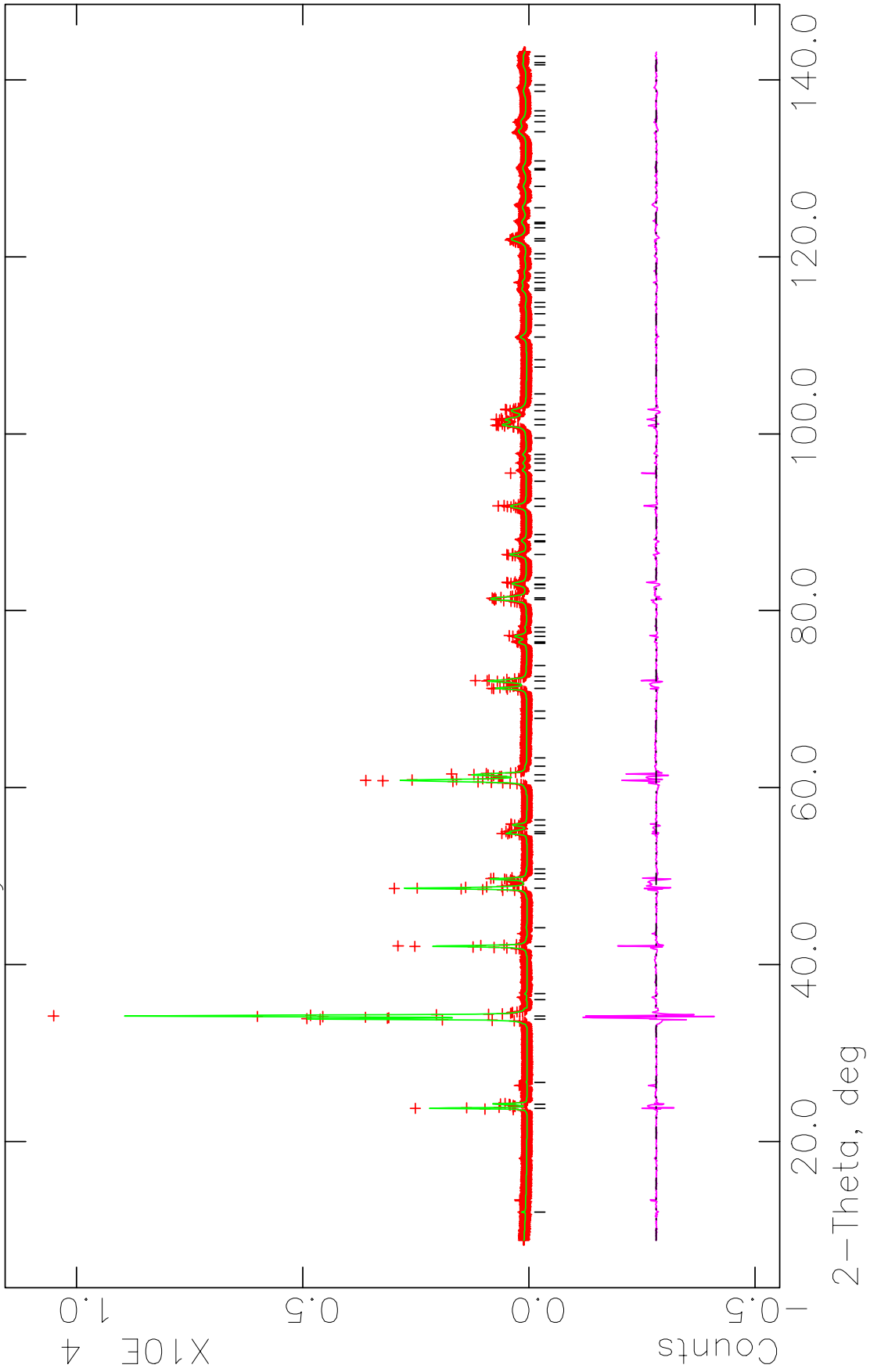


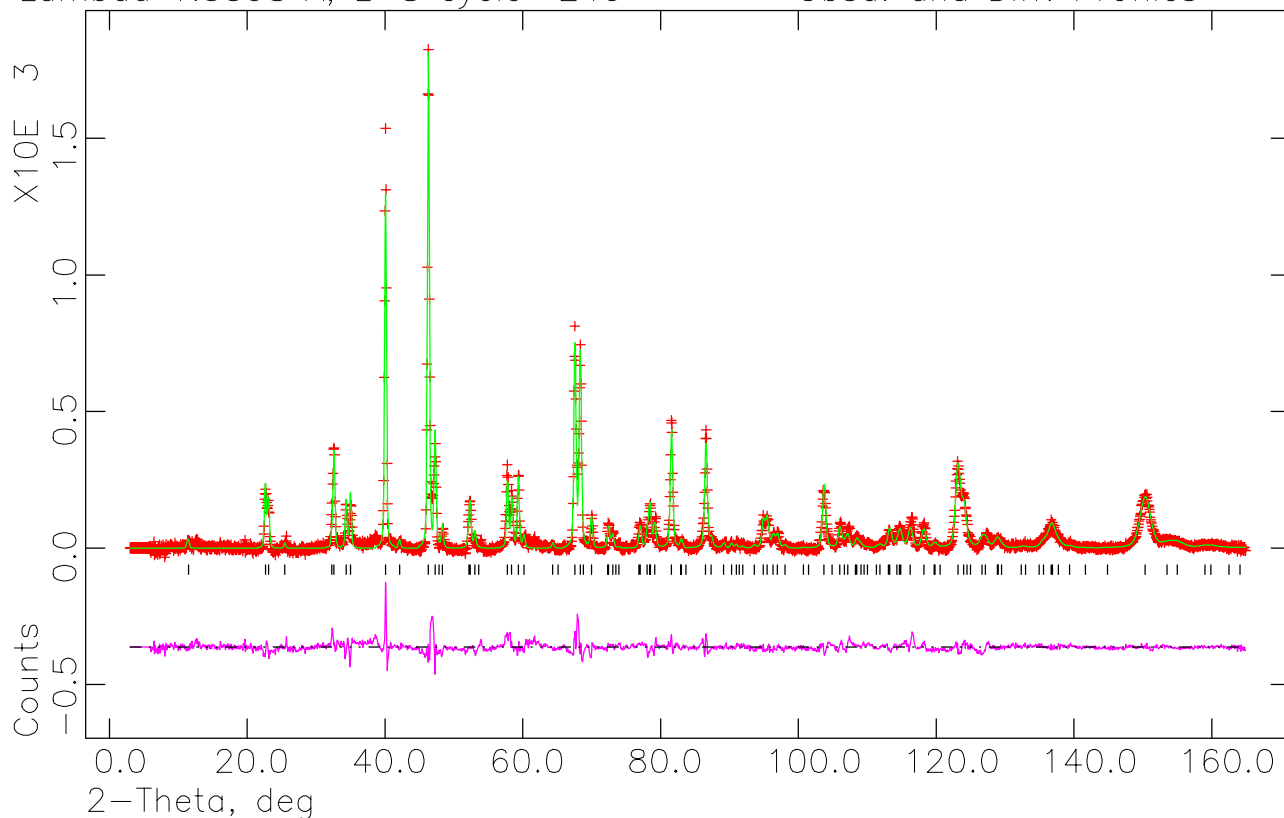
Figura 5.3: Diagramas de NPD y SXPD a 7.7 y 11 keV (t. a.) ajustados por el método de Rietveld a una estructura P4/mmm de PrBaCuCoO<sub>5+δ</sub>. Los desajustes mayúsculos se producen sistemáticamente en determinados máximos.

PrBaCuCo05+d, RT y SXPD 7.7 y 11 keV, P4/mm m Hist 1  
Lambda 1.6113 A, L-S cycle 572 Obsd. and Diff. Profiles



PrBaCuCoO5+d RT, NPD, P4/mmm.  
Lambda 1.5398 A, L-S cycle 240

Hist 1  
Obsd. and Diff. Profiles



PrBaCuCoO5+d oxidada, RT, SXPD 9.669, P4/mmm  
Lambda 1.2822 A, L-S cycle 435

Hist 1  
Obsd. and Diff. Profiles

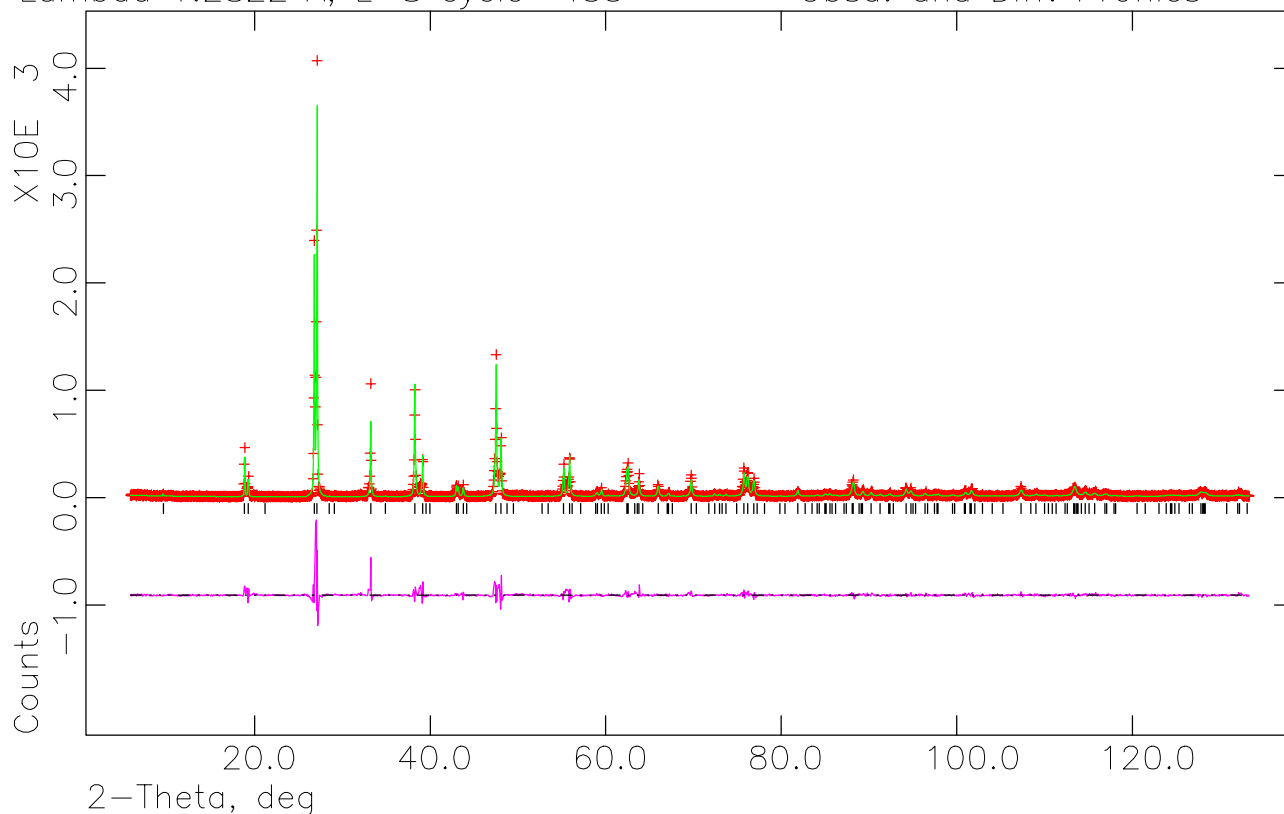


Figura 5.4: Diagramas ajustados individualmente al modelo P4/mmm de  $\text{PrBaCuCoO}_{5+\delta}$ . a.- NPD (t. a.). b.- SXPD - 9.7 keV. Las diferencias con los diagramas correspondientes de la figura 5.3 son escasamente visibles.

Análogamente, se realizaron ajustes a los diagramas de SXPD a las distintas longitudes de onda disponibles, uno a uno o combinando varios de ellos. Los resultados fueron del mismo estilo de los presentes en la figura 5.3 b y c. Se intentó también ajustar diagramas de muestras con tratamientos térmicos y químicos diferentes, con el fin de intentar detectar cambios en la calidad del ajuste. Todos los intentos fueron vanos como lo muestra la figura 5.4.b, donde se representa el diagrama de SXPD - 9.669 keV obtenido sobre la muestra oxidada, ajustado con el modelo II, P4/mmm.

En base a esta serie de resultados insatisfactorios se realizó un estudio cuidadoso de la forma de los máximos observados en los diagramas de SXPD de este compuesto, con el fin de detectar las causas de los desajustes y de determinar efectivamente si las posiciones e intensidades de los máximos calculados con el modelo P4/mmm eran correctas. La figura 5.5 muestra algunos de los máximos de valores bajos de  $Q$ , donde resulta evidente la deformación de algunos de ellos (no de todos), generándose entre los dobletes una región de intensidad difractada de forma irregular y muy difícil modelado. La figura 5.6.a muestra el ajuste del doblete 100-002 del diagrama SXPD - 7.694 keV, a dos curvas lorentzianas donde destaca el mal ajuste del pico 002 y la región entre picos. La figura 5.6.b muestra el ajuste del pico 112 del mismo diagrama realizado mediante una función partida (split pseudo-Voigt), lorentziana para  $Q < Q_{\text{máx}}$  y gaussiana para  $Q > Q_{\text{máx}}$ . Incluso en estas condiciones es posible ver que el ajuste es imperfecto, tratándose probablemente de dos funciones pseudo-Voigt con distinto valor de  $\eta$  (ver ecuación 2.37) las necesarias para realizar este ajuste adecuado.

Estas formas de pico asimétricas y anisotrópicas (es decir dependientes de la dirección del vector de dispersión, al depender de  $hkl$ ) son indicativas de fenómenos como los defectos de apilamiento (*stacking faults*) y de crecimiento gemelo (*twin faults*) [5.3 y referencias de este artículo]. La presencia de este tipo de defectos en la estructura de  $\text{YBaCuCoO}_5$  fue propuesta por Barbey et al. [5.4] quien observó indicios típicos de este fenómeno en imágenes de microscopía de transmisión (TEM), pero cuyas consecuencias no han sido descritas hasta el momento en materiales de tipo  $\text{REBaM}_2\text{O}_{5+\delta}$  estudiados por difracción de rayos X o neutrones.

Antiguos modelos teóricos describen cómo se deforman los picos de difracción cuando un metal con estructura hexagonal compacta (apilamiento de tipo ...ABCABCABC... de capas hexagonales de átomos iguales) presenta fallas de

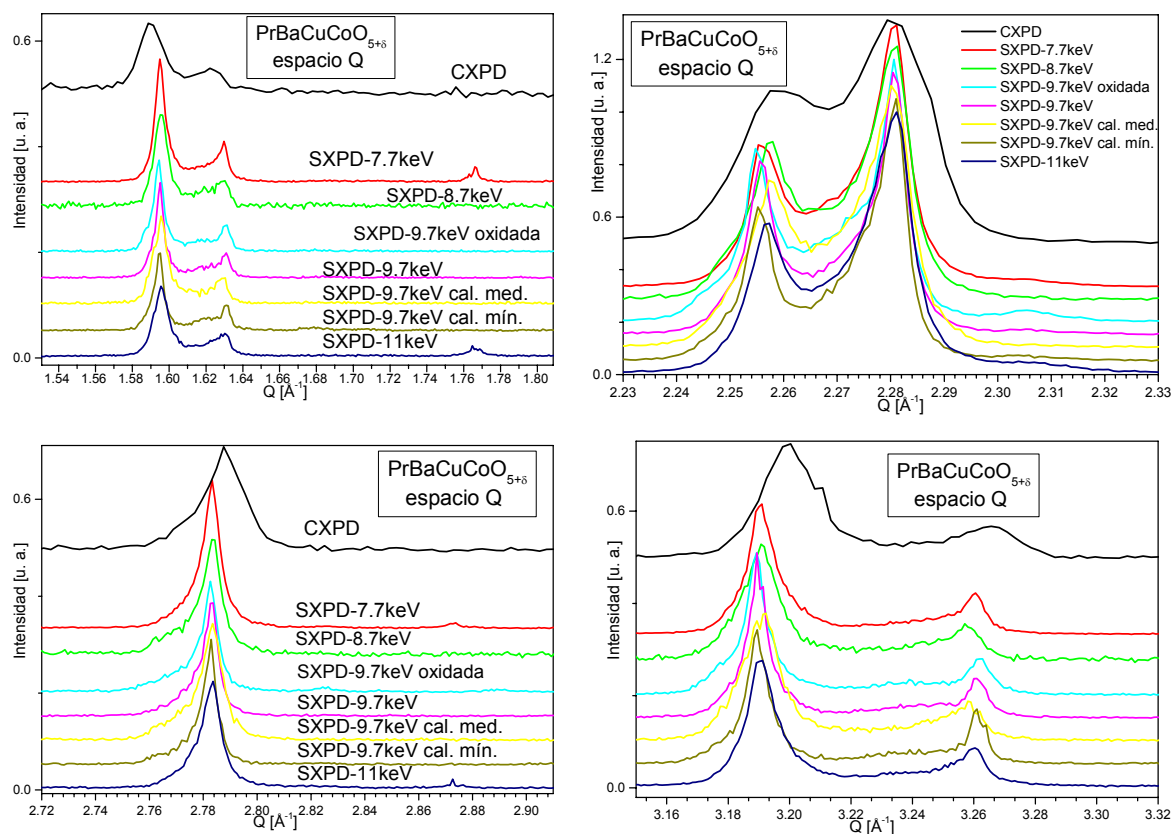


Figura 5.5: Forma de distintos máximos de difracción de diagramas de  $\text{PrBaCuCoO}_{5+\delta}$  obtenidos sobre muestras y en condiciones de colección de datos distintas según se detalla en los diagramas. a.- Picos 100 y 002 (una de las muestras presentaba una impureza que se observa en los diagramas de 7.7 y 11 keV en  $Q = 1.765 \text{ \AA}^{-1}$ ). b.- Picos 110 y 102 (doblete de máxima intensidad). c.- Pico 112. d.- Picos 200 y 004. Es notoria la deformación del pico de mayor Q en todos los dobletes pero principalmente en el pico 102. Es de esperar que los picos h00 y los 00l ( $l=2h$ ) tengan un comportamiento idéntico como se ve en a y d. El pico 112 es notoriamente asimétrico.

apilamiento (se rompe la periodicidad ....ABCABCBCABC....) o de crecimiento gemelo (se invierte la periodicidad ...ABCABCBACBA...) [5.5]. Estos modelos han sido revisados y actualizados durante el último lustro para incluirlos en programas de refinamiento de Rietveld o de modelado de diagramas (WPPM) [5.6]. Pero incluso los nuevos son incapaces de describir este tipo de fallas en estructuras complejas. Estos modelos podrían ser aplicados a las perovskitas, cuya base  $\text{ABO}_3$  se puede representar como el apilamiento de capas hexagonales  $\text{AO}_3$  idénticas a las descritas para una estructura fcc convencional, salvo por la composición mixta de las mismas (ver sección 1.2 y figura 1.1). Sin embargo la presencia de deficiencias de oxígeno ordenadas formando planos  $\text{BaO}$  (AO) y planos  $\text{REO}_\delta$  (en lugar de AO) alternados y la presencia de dos tipos de cationes en posiciones A complican el análisis volviéndolo imposible.

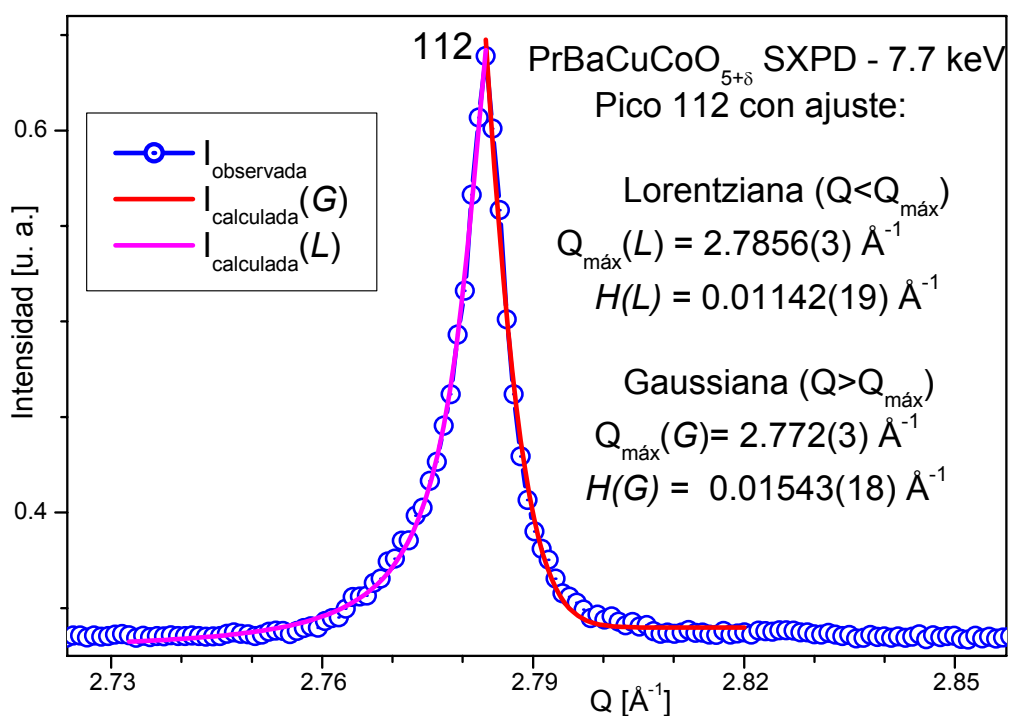
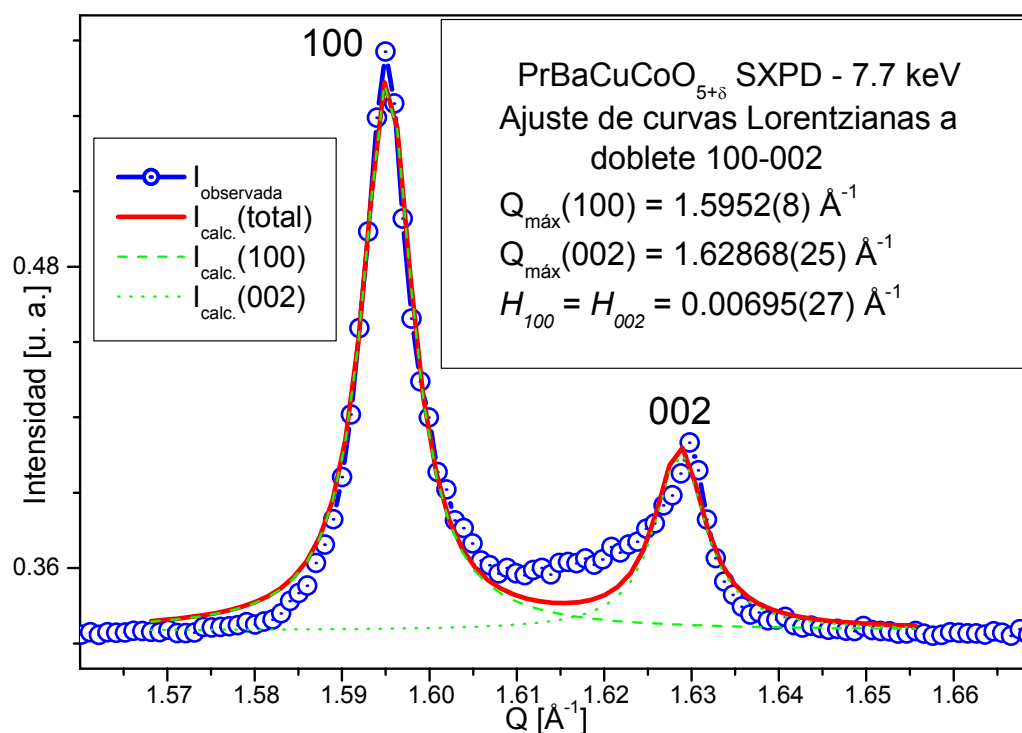


Figura 5.6: Ajuste de picos del diagrama de PrBaCuCoO<sub>5+δ</sub> obtenido mediante SXP - 7.694 keV a curvas típicas. a.- Doblete 100-002 a dos curvas de tipo *L*. b.- Pico 112 a una función partida (*L* izquierda, *G* derecha) el desacuerdo en la posición del máximo es la principal evidencia de la insuficiencia del ajuste.



Estudios más recientes realizados por Estévez-Rams et al. [5.3, 5.7-5.8] permiten analizar cualquier clase de compuesto cuya estructura sea laminar, siempre que sea posible definir un conjunto estructural repetitivo bidimensional que no se modifica. Este arreglo es el que crece con fallas de apilamiento por traslación en una dirección normal al plano. Estas fallas en el apilamiento producirían deformaciones anisotrópicas en los máximos de difracción en función del ángulo del vector de dispersión con la dirección de apilado de las capas.

Las intentos por asignar tendencias en las deformaciones de los picos, que pudieran ser relacionadas con direcciones particulares de la red, no han dado resultados que indiquen con claridad si existe alguna dirección particular para las fallas de apilamiento en estas estructuras. La tendencia esperada para la presencia de fallas de apilamiento en la dirección normal a la dirección 001 son de deformaciones mayores a medida que aumenta el ángulo entre el vector de dispersión ( $\vec{s}$ ) y el eje  $\vec{c}$ . Sin embargo, los máximos que presentan mayor deformación, para estos compuestos, son los que tienen índices de tipo 00*l* o *hkl* con *h* y *k* bajos. Esta es la tendencia opuesta a la esperada para fallas de apilamiento normales a  $\vec{c}$ . Esto puso en tela de juicio también la proposición de defectos de apilado como posible explicación al fenómeno.

Volviendo a analizar el diagrama de difracción de neutrones, de mucho menor resolución angular que los de SXPD y con una forma de pico con una componente gaussiana importante, se detectaron causas de desajuste similares a las observadas para difracción de rayos X. Se encontró que sistemáticamente los máximos de índices 11*l* presentan asimetría y junto con los de índices 00*l* con *l* impar se encuentran en  $2\theta$  mayores que los calculados en base a una celda refinada a partir del diagrama. La figura

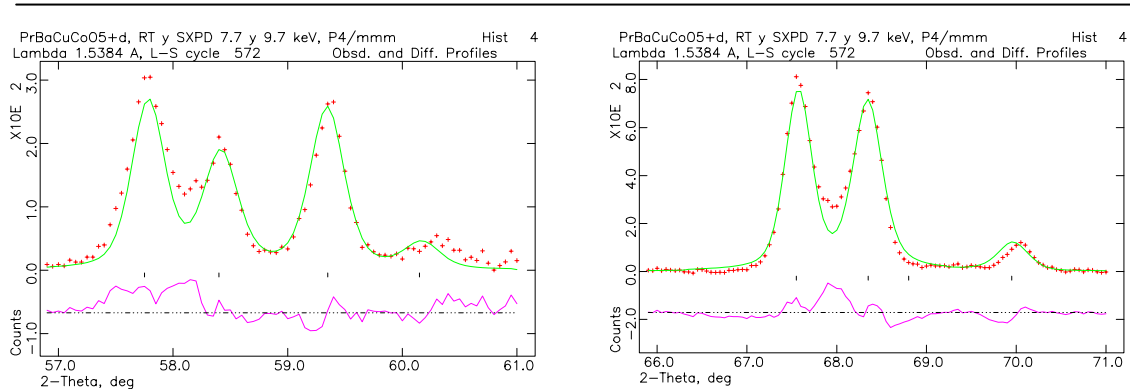


Figura 5.7: Porciones del diagrama de NPD donde se muestra el corrimiento y la asimetría de algunos picos. a.- asimetría del 2do máximo 114 y corrimiento del último 005. b.- Corrimiento del pico 005 (tercero, de baja intensidad).

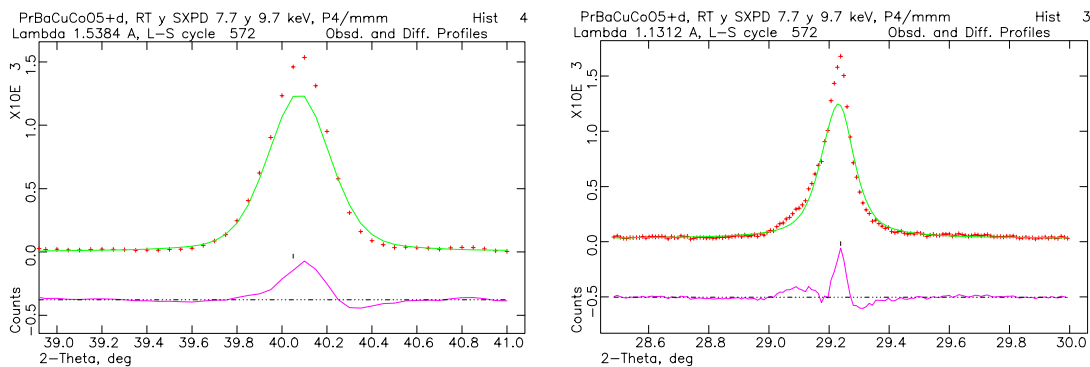


Figura 5.8: Máximo 112 con ajuste de Rietveld a.- de un diagrama de NPD a temperatura ambiente y b.- de un diagrama de SXP.

5.7 muestra los picos 114 (asimétrico), 005 y 115 (ambos con corrimiento) junto con la curva calculada por el método de Rietveld. Sin embargo, la mayor diferencia entre el diagrama calculado y el observado se encuentra en los máximos  $hh2$ , que son sistemáticamente subestimados por el modelo estructural. En particular el pico 112 es el que presenta, a simple vista, el mayor desajuste en cuanto a intensidad como se muestra en la figura 5.8.a (esto se justifica en la gran intensidad de ese máximo en NPD, no en que el porcentaje de desajuste respecto a otros picos  $hh2$  sea mayor). Es interesante notar que en los diagramas de SXP el pico 112 también presenta un déficit de intensidad calculada, aunque su forma es también una causa significativa del desajuste observado (figura 5.8.b). La búsqueda de una explicación estructural a esta observación aún no ha producido resultados que permitan mejorar el modelo. Los diagramas de diferencia de densidad electrónica o densidad electrónica observada de Fourier presentan indicios de que la intensidad en defecto en los máximos  $hh2$  no es producida por átomos faltantes en la estructura, sino más bien por la modificación sistemática de posiciones en la celda que permiten re-acomodar el poder dispersor de rayos X y neutrones y justifiquen correctamente esta intensidad observada.

Es sugestivo que el máximo de índices 112 representa al máximo 111 de la estructura de perovskita cúbica, precursora de estos compuestos, y que es la dirección 111 la que sufre los defectos de apilamiento mencionados.

A pesar del desajuste sistemático, también se observa para todos los diagramas refinados, que la concentración de oxígeno no estequiométrica en la muestra es cercano a 0.5, significativamente mayor que en los  $REBaCuCoO_5$  con  $RE = Y, Dy, Er$  y  $Tm$ . Este dato se pasó por alto en un principio debido a que la extracción de resultados estructurales de esta relevancia a partir de diagramas ajustados deficientemente es muy

discutible, sin embargo la realización de un termograma de la muestra  $\text{PrBaCuCoO}_{5+\delta}$  preparada por el método de sol-gel, permitió determinar que la concentración de oxígeno no estequiométrico es significativa en el compuesto, obteniéndose por esta técnica un valor de 0.21 átomos por fórmula ( $\delta = 0.21$ ). La figura 5.9 muestra la curva de TGA con los cálculos realizados.

De ser el valor de  $\delta$  efectivamente cercano a 0.5 (no se puede descartar un error sistemático en la determinación por difracción debido al mal ajuste) nos encontraríamos frente a una composición próxima a  $\text{PrBaCuCoO}_{5.5}$ , lo que pondría en tela de juicio el modelo II, ya que para esta composición los estados de oxidación de Cu y Co varían respecto a II y III, existiendo la posibilidad de encontrar Cu(III) o Co(IV) en la muestra.

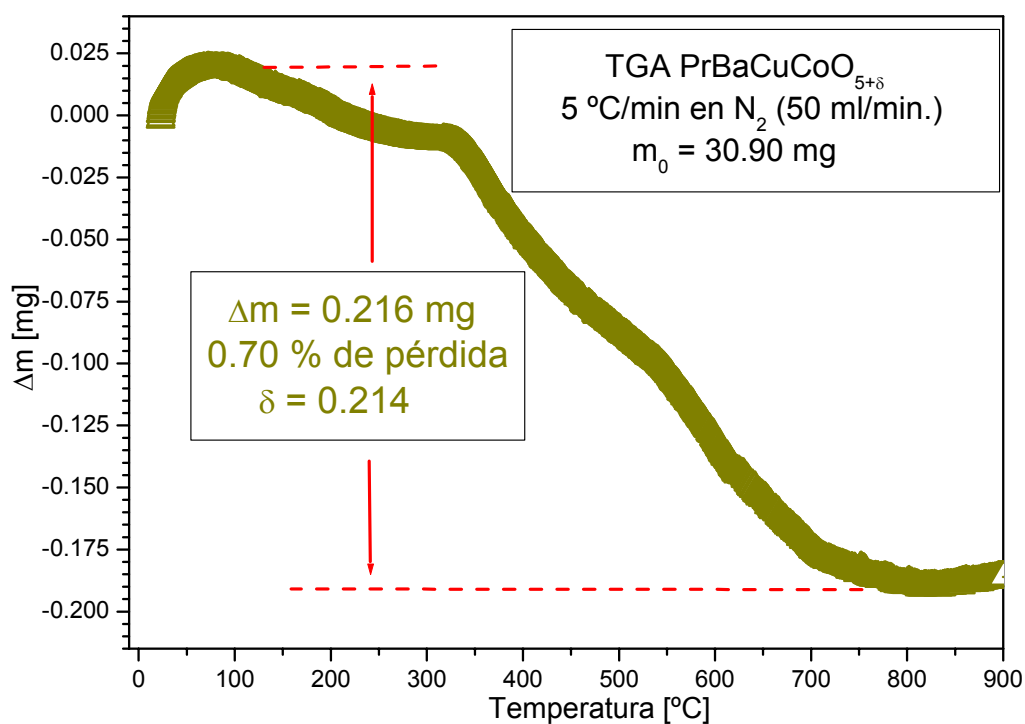


Figura 5.9: Termograma de  $\text{PrBaCuCoO}_{5+\delta}$  entre temperatura ambiente y 950 ° C donde se observa una pérdida de masa significativa y sostenida al aumentar la temperatura.

### 5.2.3: Estudio estructural de $\text{NdBaCuCoO}_{5+\delta}$ a temperatura ambiente:

A pesar de contar con un conjunto reducido de diagramas de calidad discutible (ver discusión sobre resultados de la primera etapa de experimentos en el LNLS en la sección 3.3.2) se realizó un refinamiento de Rietveld sobre los diagramas de SXPD obtenidos a 8.718 y 7.697 keV. El refinamiento combinado de estos diagramas con un

modelo estructural P4/mmm produjo resultados que tienen las mismas características que para el PrBaCuCoO<sub>5+δ</sub>. Estos se muestran en la figura 5.10 y la tabla 5.3 donde se listan los parámetros de ajuste y estructurales obtenidos.

Tabla 5.3: Refinamiento de NdBaCuCoO<sub>5+δ</sub> a temperatura ambiente utilizando diagramas de SXPD a 7.7 y 8.7 keV. Se muestran las características de los diagramas, los parámetros indicadores del ajuste, los parámetros no estructurales refinados para todos los diagramas y el modelo estructural final.

Diagrama	Tipo	E[keV]	Pol.	Barrido	Límites	Paso	Método de conteo
1	SXPD	7.694	0.977	Q	0.6 – 7.4 Å <sup>-1</sup>	0.001Å <sup>-1</sup>	Cmc
2	SXPD	8.718	0.97	2θ	20 – 55°	0.01°	Tiempo cte./paso
3	SXPD	8.718	0.97	2θ	52 – 96.265°	0.015°	tiempo cte./paso

Diag.	# puntos	Peso	R <sub>wp</sub>	R <sub>p</sub>	R <sub>wp(BS)</sub>	R <sub>p(BS)</sub>	# refl.	R(F <sup>2</sup> )	R
1	6724	1	0.2509	0.2009	0.2629	0.2143	89	0.1007	0.0763
2	3500	1	0.1604	0.1195	0.1886	0.1447	21	0.0826	0.0734
3	2950	1	0.1023	0.0811	0.1137	0.0953	48	0.0882	0.0959
Suma	13174	-	0.1830	0.1350	0.2268	0.1711	-	-	-
$\chi^2=7.728$ para 48 variables									

	λ[Å]	ZPE [x10 <sup>2</sup> °]	U	V	W	X	Y	A <sub>s</sub>	Y <sub>e</sub>	# p.b.
1	1.61129	-2.0(3)	28(9)	27(10)	9(2)	0	14.2(4)	-0.8(4)	23.2(7)	6
2	1.42232(7)	2.76(16)	100(20)	-2(12)	-2(2)	1.6(4)	10.2(14)	3.15(14)	16.4(7)	5
3	1.42232(7)	-0.4(3)	100(20)	-2(12)	-2(2)	1.6(4)	10.2(14)	3.15(14)	16.4(7)	4

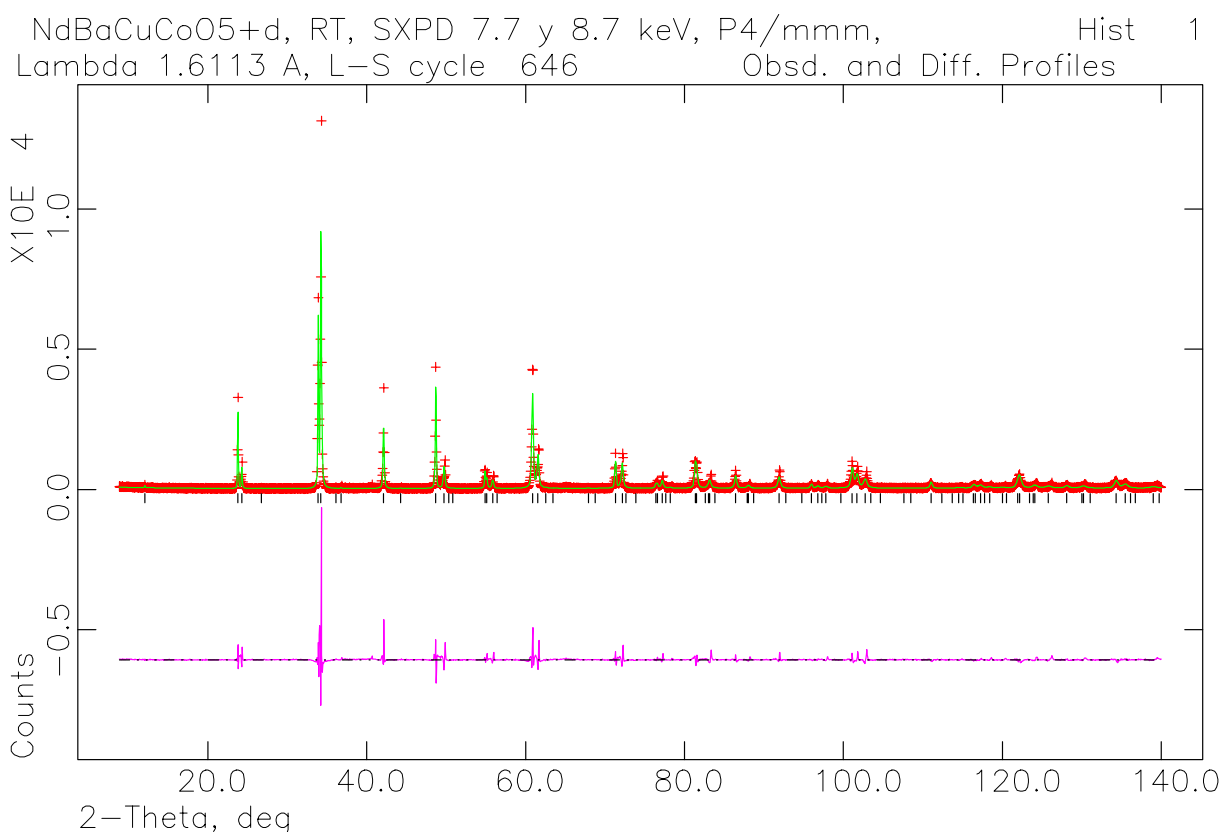
Nótese que los parámetros de forma de pico y λ de los diagramas 2 y 3 fueron restringidos a ser idénticos.

<b>Parámetros de celda finales:</b>					
$a = 3.90858(14) \text{ \AA}$ , $c = 7.66103(33) \text{ \AA}$ y $V = 117.037(8) \text{ \AA}^3$					
Átomo	Posición	z/F.O. <sup>1</sup>	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>
Nd1	1b	0.5	0.26(4)	0.26(4)	1.74(8)
Ba1	1a	0	0.26(4)	0.26(4)	1.74(8)
Cu1	2h	0.2733(11)	0.11(9)	0.11	0.11
Co1	2h	0.2360(19)	0.11(9)	0.11	0.11
O1	1c	0	7.2(11)	7.2(11)	1.9(12)
O2	4i	0.2836(22)	0.83(30)	0.83(30)	6.5(13)
O3	1d	0.458(39) <sup>1</sup>	7.2(11)	7.2(11)	1.9(12)

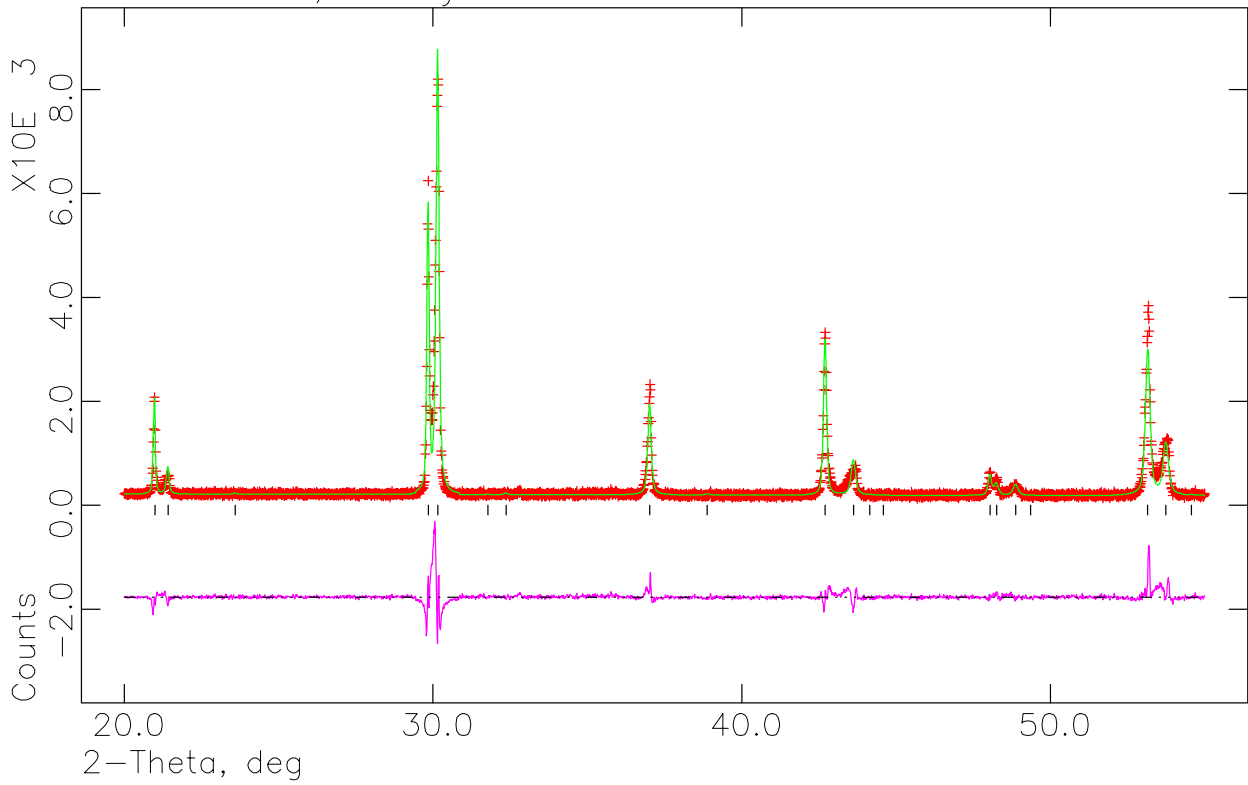
Cu y Co fueron refinados con factor de temperatura isotrópico para evitar valores sin sentido físico.

El ajuste de los diagramas de 8.718 keV no es tan malo como el observado para el  $\text{PrBaCuCoO}_{5+\delta}$  o el diagrama de 7.7 keV de  $\text{NdBaCuCoO}_{5+\delta}$  lo cual puede llamar la atención a primera vista. La razón es la menor resolución de difractómetro presente en el LNLS en la primera etapa de experimentos. Esta menor resolución introduce en los diagramas un ancho de pico instrumental (función  $g$ ) mayor, quedando la componente del ancho de pico de la muestra ( $f$ ) en menor proporción en el ancho de pico total ( $h$ ) según se describe en la sección 2.6.4. De esta manera los efectos propios del sistema no son tan notorios, produciendo deformaciones proporcionalmente menores en los máximos. Es significativo, sin embargo que los factores  $R(F^2)$  y  $R$  para el diagrama de 7.7 keV son iguales o mejores que para cada uno de los dos diagramas de 8.7 keV, a pesar de que el primero tiene más del doble de reflexiones. Esto es indicativo, nuevamente, de un problema con la forma de los picos, pero no con su intensidad total integrada ni con su posición. La discusión realizada para el  $\text{PrBaCuCoO}_{5+\delta}$  se aplica también a este compuesto.

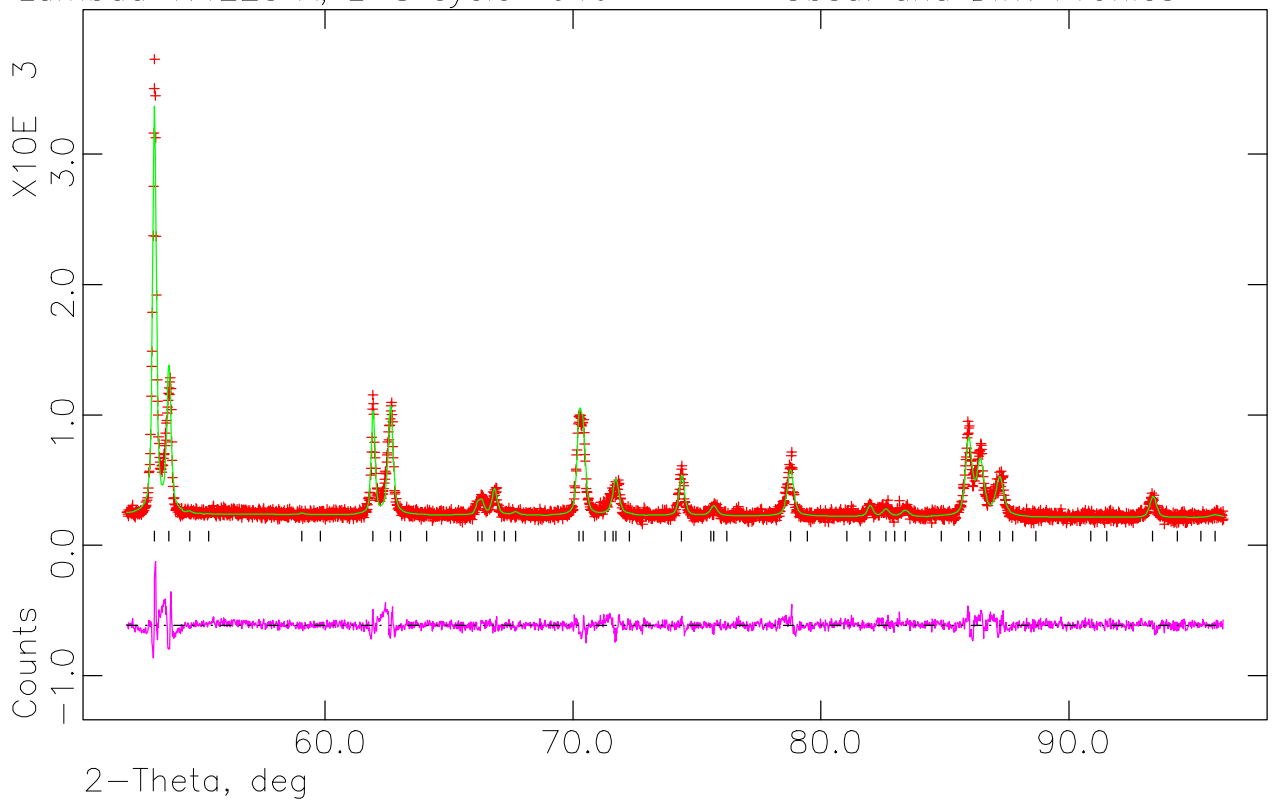
Figura 5.10: Diagramas de SXPD 7.7 (a) y 8.7 keV (b y c) de  $\text{NdBaCuCoO}_{5+\delta}$  ajustados mediante el modelo P4/mmm discutido. Es destacable que el ajuste de los diagramas obtenidos a 8.7 keV es mucho mejor que el del diagrama a 7.7 keV. Esto se debe a que la menor resolución del instrumento en la primera etapa enmascara las deformaciones de los picos amortiguando el desajuste.



NdBaCuCoO5+d, RT, SXPD 7.7 y 8.7 keV, P4/mmm, Hist 2  
Lambda 1.4223 A, L-S cycle 646 Obsd. and Diff. Profiles



NdBaCuCoO5+d, RT, SXPD 7.7 y 8.7 keV, P4/mmm, Hist 3  
Lambda 1.4223 A, L-S cycle 646 Obsd. and Diff. Profiles



5.2.4 Estudio estructural y magnético de PrBaCuCoO<sub>5+δ</sub> y NdBaCuCoO<sub>5+δ</sub> a baja temperatura:

Careciendo en su momento de los elementos indicativos de que los diagramas de SXPD de ambos compuestos no podían ser ajustados mediante ningún modelo

Tabla 5.4: Refinamientos de diagramas NPD 15 K de PrBaCuCoO<sub>5+δ</sub> y NdBaCuCoO<sub>5+δ</sub> con el modelo P4/mmm.

	$R_{wp}$	$R_p$	$R_{wp}(BS)$	$R_p(BS)$	# ref.	$R(F^2)$	<b>R</b>
PrBaCuCoO <sub>5+δ</sub>	0.0941	0.0711	<b>0.1069</b>	0.0834	52	0.0783	<b>0.0696</b>
	$\chi^2 = 5.832, 31$ variables						
NdBaCuCoO <sub>5+δ</sub>	0.0871	0.0624	<b>0.0893</b>	0.0704	51	0.0904	<b>0.0741</b>
	$\chi^2 = 5.168, 33$ variables						

RE	$\lambda$ [Å]	ZPE [°×100]	U	V	W	X	Y	A <sub>s</sub>	Y <sub>e</sub>	# p. b.
Pr	2.0775	-2.1(6)	340(11)	-25*	8.4*	2.2(4)	16.5*	17.8(14)	6.0(12)	10
Nd	2.0775	-2.4(6)	322(13)	-186(10)	1.5*	0*	14.6(7)	14.7(15)	12.2(9)	11

\* Parámetro no refinado en el último ciclo para evitar divergencia del algoritmo de mínimos cuadrados.

Parámetros de celda a, c, V [Å, Å <sup>3</sup> ]		PrBaCuCoO <sub>5+δ</sub>		NdBaCuCoO <sub>5+δ</sub>	
		3.90633(21), 7.6575(5), 116.848(11)		3.90284(20), 7.6460(4), 116.465(11)	
Átomo	Posición	z	F.O.	z	F.O.
RE1/Ba2	1b	0.5	0.467(5)/0.533(5)	0.5	0.770(14)/0.230(14)
Ba1/RE2	1a	0	0.533(5)/0.467(5)	0	0.230(14)/0.770(14)
Cu1	2h	0.2609*	0.5	0.2607(5)	0.5
Co1	2h	0.2608(21)	0.5	0.2607(5)	0.5
O1	1d	0	1	0	1
O2	4i	0.28594(30)	1	0.28485(31)	1
O3	1c	0.5	0.482(15)	0.5	0.483(13)
$\mu_{Cu/Co}$ [ $\mu_B$ ]		0.663(36)		0.700(37)	

\* Parámetro no refinado en el último ciclo para evitar divergencia del algoritmo de mínimos cuadrados.

	PrBaCuCoO <sub>5+δ</sub>			NdBaCuCoO <sub>5+δ</sub>		
Átomo	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>
RE1/Ba2	0.28(8)	0.28	0.28	0.04(7)	0.04	0.04
Ba1/RE2	0.28(8)	0.28	0.28	0.04(7)	0.04	0.04
Cu1	0.27(11)	0.27(11)	2.06(22)	1.13(13)	1.13(13)	3.07(23)
Co1	0.27(11)	0.27(11)	2.06(22)	1.13(13)	1.13(13)	3.07(23)
O1	1.77(21)	1.77(21)	4.88(36)	3.68(25)	3.68(25)	6.84(40)
O2	1.52(17)	1.30(14)	5.92(18)	2.13(19)	1.61(14)	7.66(21)
O3	1.77(21)	1.77(21)	4.88(36)	3.68(25)	3.68(25)	6.84(40)

estructural, se realizaron diagramas de NPD de las muestras a 15 K. El objetivo planteado era la caracterización estructural y magnética de ambos compuestos a baja temperatura en forma análoga a la realizada para los REBaCuCoO<sub>5</sub> con RE = Y, Dy, Er y Tm. La figura 5.11 muestra los diagramas de ambos compuestos ajustados mediante el modelo tetragonal P4/mmm y la tabla 5.4 muestra los parámetros estructurales finales en forma comparativa.

Los principales factores en la baja calidad del ajuste son nuevamente los discutidos para el diagrama de NPD de PrBaCuCoO<sub>5+δ</sub> a temperatura ambiente. Los máximos de índices *hh2* (principalmente el 112 que es el segundo más intenso del diagrama) son subestimados por el modelo y los máximos de índices *00l* y *11l* con *l* impar se encuentran levemente desplazados de su posición esperada generándose una discrepancia entre el modelo y los datos de magnitud importante. Es imposible por lo tanto extraer conclusiones sobre la estructura de estos compuestos, indicándose solamente que, nuevamente, el factor de ocupación del oxígeno en posición 1c refina hasta un valor próximo a 0.5, lo que indicaría la presencia en la estructura de un δ cercano a 0.5. Esto tendría importantes consecuencias en la simetría de las pirámides Cu/CoO<sub>5</sub> del modelo P4/mmm y en las propiedades magnéticas, al modificarse los estados de oxidación de Cu y Co para el compuesto estequiométrico.

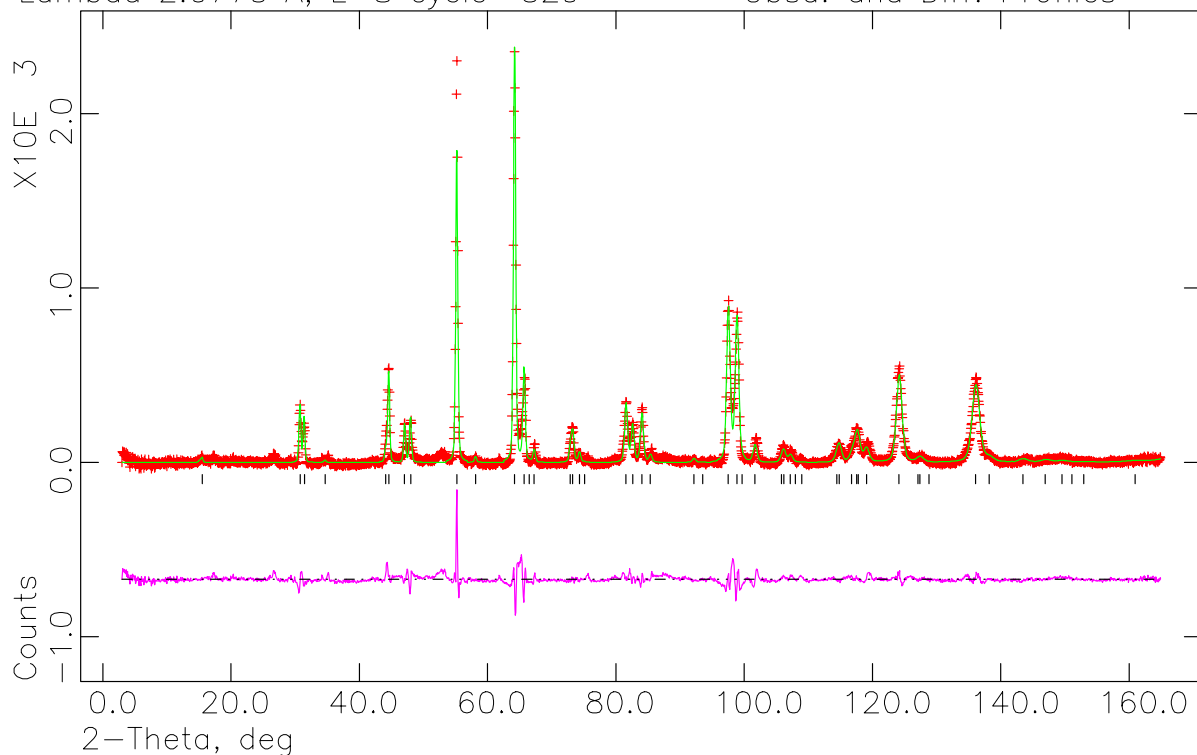
Finalizado el refinamiento nuclear, se detectaron en los diagramas de ambos compuestos, en  $2\theta \approx 26.7^\circ$  sendos picos no explicados por el modelo, al presentarse en espaciados inconsistentes con la celda unidad utilizada. Para el caso del PrBaCuCoO<sub>5+δ</sub> se detectó la ausencia del pico correspondiente a temperatura ambiente. Adicionalmente la comparación de ambos diagramas a 15 K con los obtenidos para la muestra impura de LaBaCuCoO<sub>5+δ</sub> medida en primera instancia a 15 K (ver capítulo sexto) resultó indicativa de que un pico en idéntica posición a 15 K reducía su intensidad hasta desaparecer a temperatura ambiente. La figura 5.12 muestra la zona mencionada de ángulos en los diagramas de NPD de NdBaCuCoO<sub>5+δ</sub> y LaBaCuCoO<sub>5+δ</sub> a 15 K y de PrBaCuCoO<sub>5+δ</sub> a 15 K y temperatura ambiente.

La falta de un diagrama de NdBaCuCoO<sub>5+δ</sub> a temperatura ambiente impidió confirmar si el pico mencionado era o no de origen magnético, pero con las evidencias disponibles se intentó explicarlo en base a una celda unidad múltiplo de la nuclear al igual que se hizo para los compuestos del capítulo cuarto.



PrBaCuCoO<sub>5.5</sub>, 15K, NPD, P4/mmm  
Lambda 2.0775 A, L-S cycle 329

Hist 1  
Obsd. and Diff. Profiles



NdBaCuCoO<sub>5+d</sub>, NPD 15k, P4/mmm.  
Lambda 2.0775 A, L-S cycle 282

Hist 1  
Obsd. and Diff. Profiles

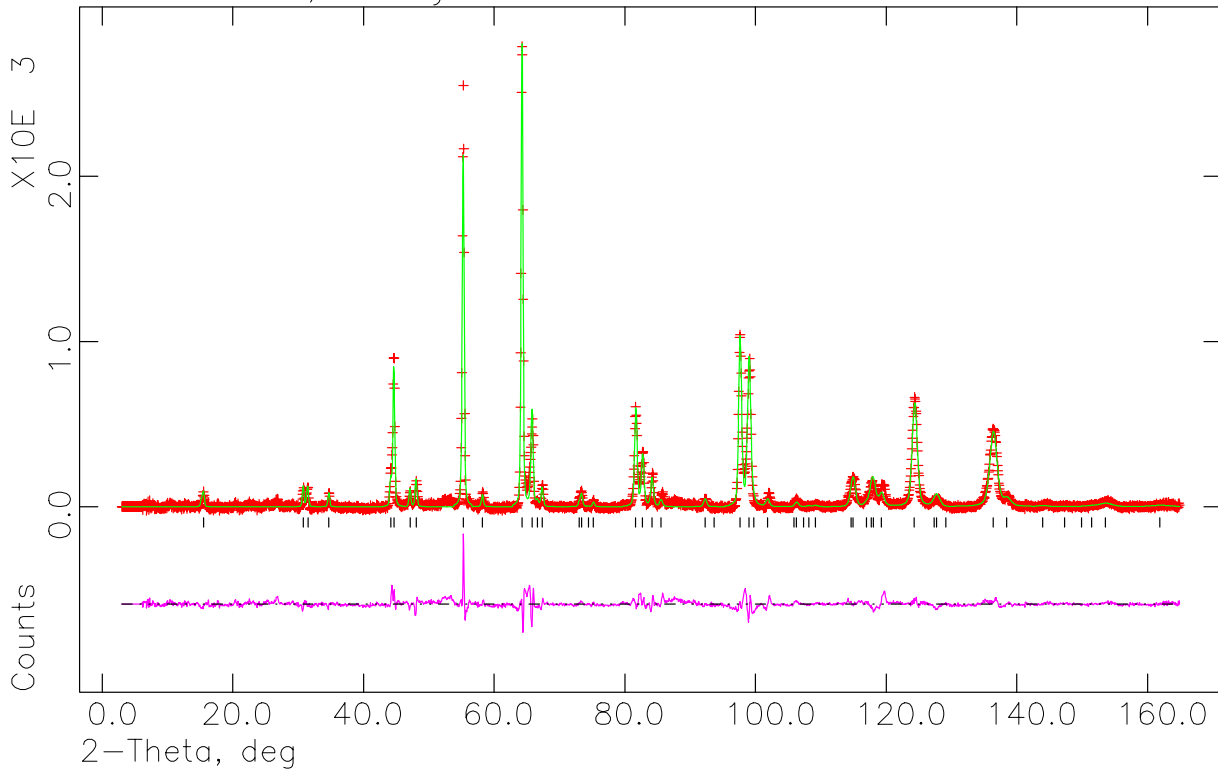


Figura 5.11: Diagramas de NPD a 15 K ajustados mediante el modelo P4/mmm de:  
a.- PrBaCuCoO<sub>5+δ</sub>. b.- NdBaCuCoO<sub>5+δ</sub>.

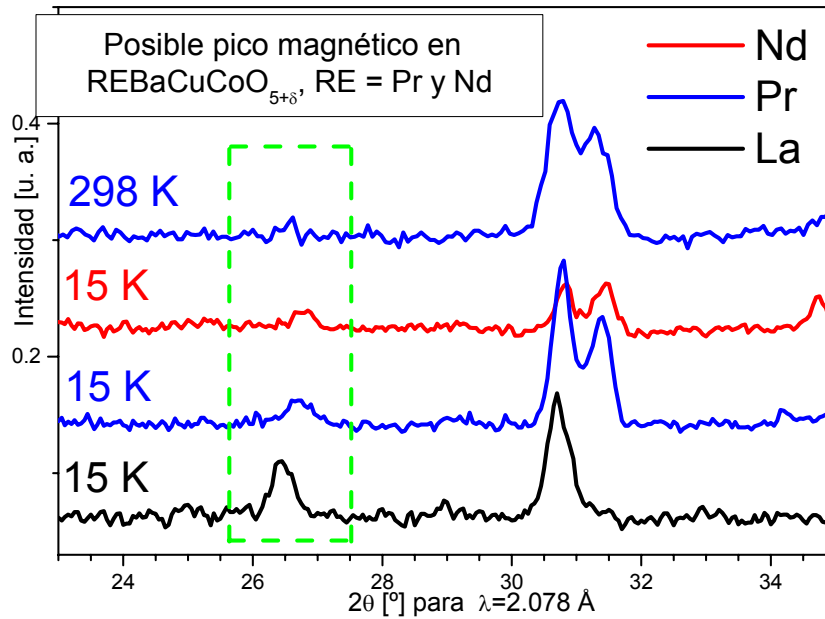


Figura 5.12: Pico de probable origen magnético en PrBaCuCoO<sub>5+δ</sub> y NdBaCuCoO<sub>5+δ</sub> comparado con un pico magnético equivalente observado en LaBaCuCoO<sub>5+δ</sub>. A 298 K no puede afirmarse que el PrBaCuCoO<sub>5+δ</sub> presente un máximo en la región correspondiente al pico observado a 15 K en los tres compuestos.

La posición del pico observado, sin embargo, no es consistente con las de los picos de idéntico origen en el YBaCuCoO<sub>5</sub> y los demás REBaCuCoO<sub>5</sub> con RE = Dy, Er y Tm. Su espaciado, correspondiente a  $d \approx 4.5 \text{ \AA}$  puede ser indexado a partir de la celda unidad nuclear como (1/2,1/2,1) en ambos casos. La ausencia evidente de otros picos de posible origen magnético con índice  $l$  fraccionario sugirieron que la celda unidad magnética podría construirse a partir de la nuclear a través de la transformación  $\mathbf{a}_M = \sqrt{2} \mathbf{a}$  y  $\mathbf{c}_M = \mathbf{c}$ . En esta nueva celda el máximo tendría índices (1,0,1)<sub>M</sub> correspondiente a un vector de dispersión normal al eje  $c$ . La ya mencionada ausencia de otros máximos impedía un análisis más extenso de la posible orientación de los momentos magnéticos en la red. Habiendo observado que el eje  $\mathbf{c}_M$  de la celda magnética es idéntico al de la celda nuclear, se intentó modelar la estructura mediante un arreglo tipo G de momentos, donde se observa una inversión de momento al pasar de un átomo magnético a otro vecino próximo en las tres direcciones del espacio.

Un ajuste de Rietveld, insertando una fase magnética extra a la fase nuclear propuesta, permitió confirmar la corrección del modelo magnético y obtener un resultado positivo para el grupo espacial bicolor I4'm'm (# 229) [5.9]. Este modelo es distinto al encontrado para YBaCuCoO<sub>5</sub> pero permitió un ajuste razonable del pico

magnético en ambos compuestos a 15 K obteniéndose un momento magnético de  $0.66(4) \mu_B$  y  $0.70(4) \mu_B$  para  $\text{PrBaCuCoO}_{5+\delta}$  y  $\text{NdBaCuCoO}_{5+\delta}$  respectivamente. Luego de realizado el refinamiento se encontró la posible existencia de un segundo máximo magnético de muy pequeña intensidad en ambos diagramas en  $2\theta \approx 52.5^\circ$  que en el caso del  $\text{PrBaCuCoO}_{5+\delta}$  está rodeado por máximos no explicados por el modelo nuclear y se hace apenas visible su desaparición a temperatura ambiente. La figura 5.13 muestra ambos picos en ambos diagramas ajustados con el modelo mencionado.

Estudios realizados sobre  $\text{PrBaCuFeO}_{5+\delta}$  [5.10] muestran una estructura magnética compleja en la cual una componente presenta picos magnéticos en posiciones equivalentes a las encontradas para  $\text{NdBaCuCoO}_{5+\delta}$  y  $\text{PrBaCuCoO}_{5+\delta}$  pero una orientación de los momentos paralela al plano a-b. Este modelo alternativo no puede ser descartado para estos compuestos, pero el refinamiento de este tipo de detalles solo es posible sobre la base de un ajuste preciso de los diagramas de difracción, lo que no se ha conseguido.

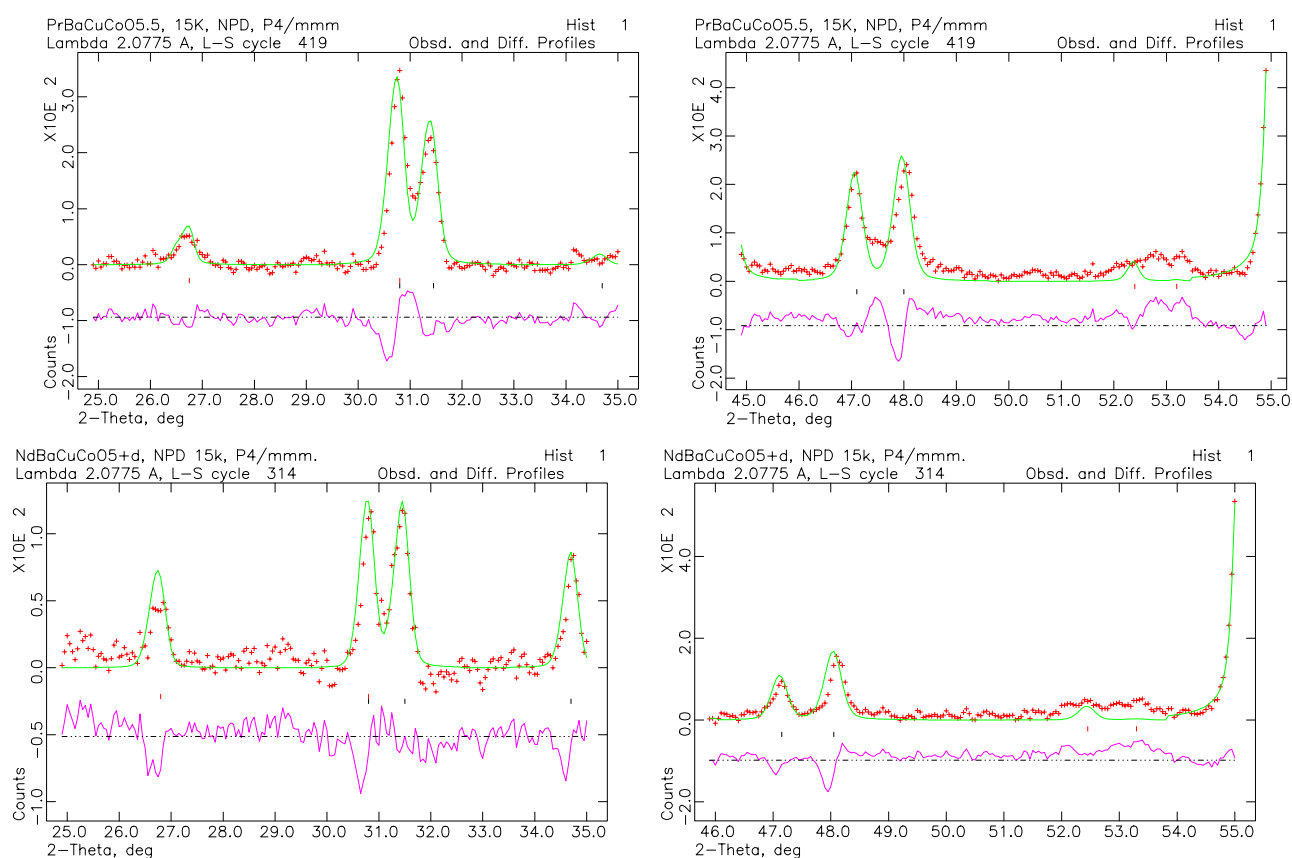


Figura 5.13: Picos de probable origen magnético en  $\text{PrBaCuCoO}_{5+\delta}$  y  $\text{NdBaCuCoO}_{5+\delta}$  ajustados con el modelo de Shubnikov  $I4'm'm$ . a.- Pico  $(101)_M$  de  $\text{PrBaCuCoO}_{5+\delta}$ . b.- Pico  $(211)_M$  de  $\text{PrBaCuCoO}_{5+\delta}$ . c.- Pico  $(101)_M$  de  $\text{NdBaCuCoO}_{5+\delta}$ . d.- Pico  $(211)_M$  de  $\text{NdBaCuCoO}_{5+\delta}$ .

La determinación del modelo magnético correcto y por lo tanto de la magnitud del momento magnético de Cu y Co, está obviamente ligada a la confirmación del modelo nuclear, por lo que no se ha profundizado en extremo en el estudio magnético.

Las curvas de  $M$  vs.  $T$  para ambos compuestos, se muestran superpuestas en la figura 3.18 y coinciden casi exactamente entre 20 y 300 K separándose a temperaturas bajas al elevarse la de Nd y a temperaturas altas donde la de Pr presenta un hombro. En función del comportamiento encontrado para los  $\text{REBaCuCoO}_5$  con  $\text{RE} = \text{Y}, \text{Dy}, \text{Er}$  y  $\text{Tm}$ , sería posible esperar que estas curvas indiquen un comportamiento antiferromagnético. La presencia del máximo de origen magnético a 15 K confirma estas indicaciones. Analizando la curva para  $\text{PrBaCuCoO}_{5+\delta}$  es imposible detectar con certeza una transición de fase magnética entre 4 y 300 K por lo que existiría la chance de que este compuesto presentara orden magnético aún a temperatura ambiente. Esto podría ser consistente con la aparente presencia aún del pico magnético  $2\theta \approx 26.5^\circ$  para el  $\text{PrBaCuCoO}_{5+\delta}$  a temperatura ambiente como se insinúa en el diagrama superior de la figura 5.12. El hombro que se observa en la curva  $M$  vs.  $T$  indicaría un comportamiento análogo al del  $\text{LaBaCuCoO}_{5+\delta}$  que presenta una  $T_N$  cercana a 200 K (como se discutirá en capítulo sexto). Sin embargo la curva  $1/M$  vs.  $T$  para este compuesto carece de un número suficiente de puntos por encima 350 K lo que impide determinar si efectivamente la transición es cercana a esta temperatura, como puede verse en la figura 5.14. Se discutirá más en profundidad el comportamiento magnético de estos compuestos a la luz de los resultados obtenidos para el  $\text{LaBaCuCoO}_{5+\delta}$  en el capítulo séptimo.

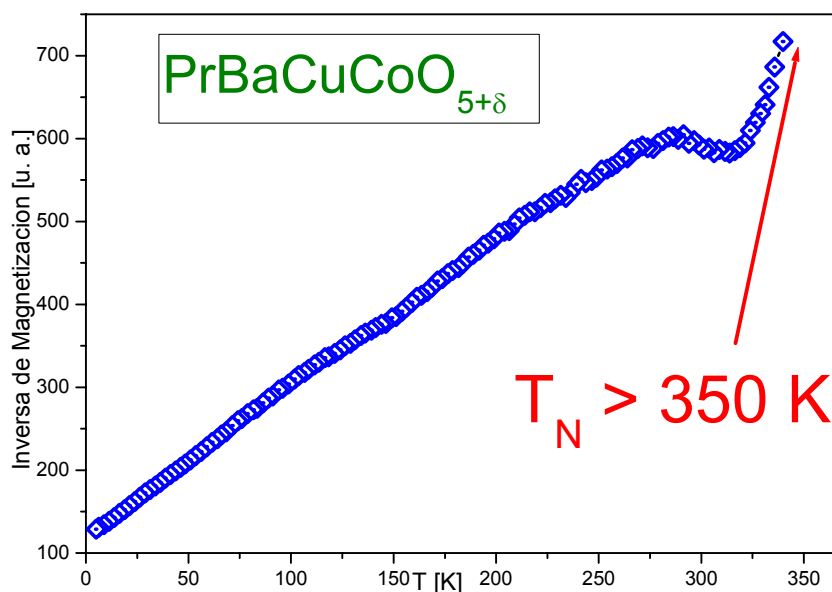


Figura 5.14: Curva de la inversa de la magnetización en función de la temperatura para el  $\text{PrBaCuCoO}_{5+\delta}$  mostrando la falta de puntos a  $T > 350$  lo que impide determinar  $T_N$  que se estima es muy cercana a esta temperatura.

### 5.3 Estudio estructural de $\text{SmBaCuCoO}_{5+\delta}$ y $\text{EuBaCuCoO}_{5+\delta}$ a temperatura ambiente:

Las diferencias observadas entre los compuestos con radio de la tierra rara mayores y menores fueron motivadoras del estudio de compuestos conteniendo tierra rara de radio intermedio. Por esta razón se prepararon los compuestos  $\text{SmBaCuCoO}_{5+\delta}$  y  $\text{EuBaCuCoO}_{5+\delta}$ , en una oportunidad, para realizar estudios de M vs. T, NPD, SXPD y TGA que permitieran realizar la caracterización estructural y magnética. Se consideró que estos compuestos podrían resultar claves para entender la diferencia entre los extremos de la serie y encontrar puntos de contacto entre los comportamientos magnéticos observados. Asimismo la variación de los parámetros estructurales con  $\Gamma_{\text{RE(III)}}$  requería mayor estudio.

En principio se realizaron diagramas de CXPD que se muestran en la figura 3.3 para verificar la formación de los compuestos y realizar una primera determinación de su estructura. Los resultados fueron los esperados detectándose la formación de la impureza  $\text{Eu}_2(\text{Cu/Co})_2\text{O}_5$  en concentración cercana a 3 % en peso como se extrae del diagrama de  $\text{EuBaCuCoO}_{5+\delta}$ , mientras que no se detectaron impurezas significativas en el de  $\text{SmBaCuCoO}_{5+\delta}$ . Se obtuvieron imágenes de microscopía electrónica SEM de pastillas sinterizadas de ambos compuestos y se realizó un análisis termogravimétrico del  $\text{EuBaCuCoO}_{5+\delta}$ .

Las imágenes microscópicas, que se muestran en la figura 5.15 y 5.16 (para Sm y Eu respectivamente), indican que la morfología de los granos de ambos compuestos

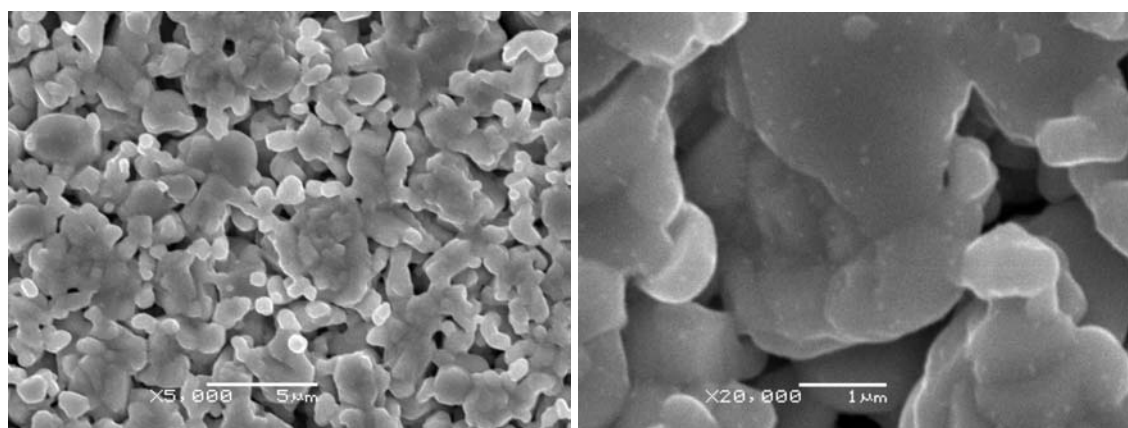


Figura 5.15: Imágenes SEM de  $\text{SmBaCuCoO}_{5+\delta}$  donde se observa la fusión sufrida por la superficie de la muestra y la forma y dimensiones de los granos. a.- Magnificación  $\times 5000$ . b.- Magnificación  $\times 20000$ .

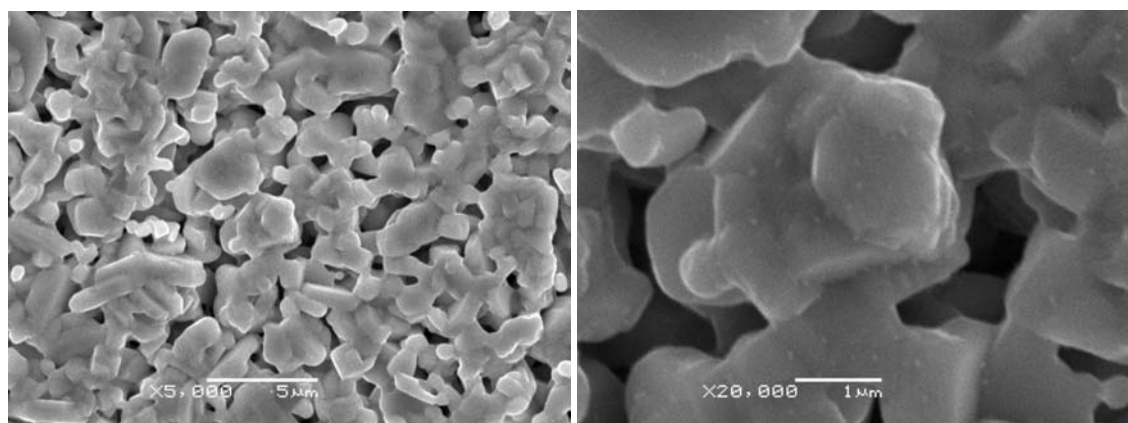


Figura 5.16: Imágenes SEM de  $\text{EuBaCuCoO}_{5+\delta}$  donde se observa la fusión sufrida por la superficie de la muestra y la forma y dimensiones de los granos. a.- Magnificación  $\times 5000$ . b.- Magnificación  $\times 20000$ .

son similares a las del  $\text{YBaCuCoO}_5$  y toda la serie de compuestos con tierra rara pequeña. Es necesario resaltar, además que tienen dimensiones más similares a las de los granos de  $\text{NdBaCuCoO}_{5+\delta}$  que a los de  $\text{YBaCuCoO}_5$ , lo que resulta consistente con el tamaño más cercano al de  $\text{Nd}^{3+}$  ( $\langle r_{\text{Y(III)}}, r_{\text{Nd(III)}} \rangle = 1.204 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{Sm(III)}} = 1.219 \text{ \AA}$  y  $r_{\text{Eu(III)}} = 1.206 \text{ \AA}$ ). De esta manera es esperable encontrar un comportamiento intermedio entre ambos extremos para estos compuestos. El análisis termogravimétrico realizado para el  $\text{EuBaCuCoO}_{5+\delta}$  permitió establecer que la presencia de oxígeno no estequiométrico ( $\delta$ ) es baja, obteniéndose una curva de forma muy similar a la de  $\text{ErBaCuCoO}_5$  pero con una caída de masa porcentualmente mayor. La figura 3.17 muestra las curvas para  $\text{EuBaCuCoO}_{5+\delta}$  y  $\text{ErBaCuCoO}_5$  y la figura 5.17 el resultado del

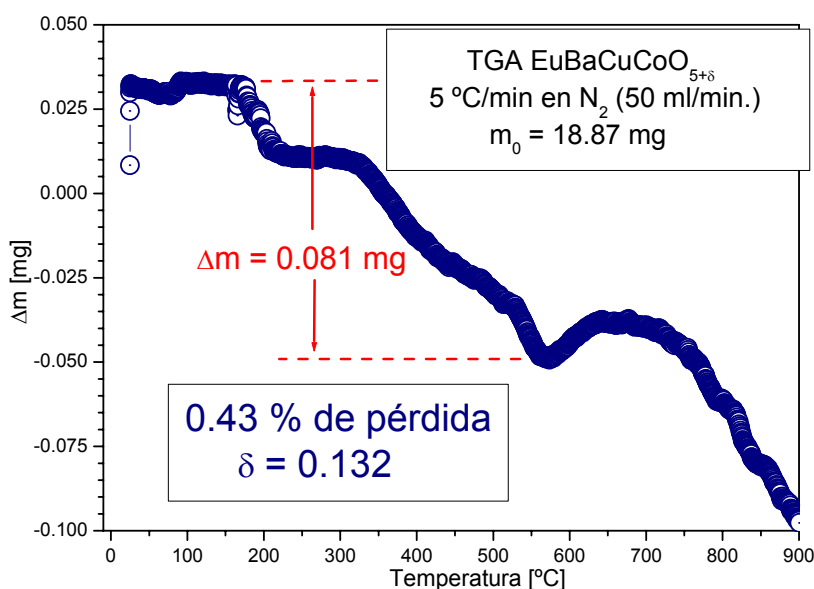


Figura 5.17: Termograma de  $\text{EuBaCuCoO}_{5+\delta}$  mostrando el resultado del cálculo de pérdida de masa entre temperatura ambiente y  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ . La subida y posterior descenso abrupto de la masa se atribuye a la fusión de la muestra.

análisis sobre el diagrama de  $\text{EuBaCuCoO}_{5+\delta}$  con una pérdida de masa correspondiente a 0.13 átomos de oxígeno por peso fórmula. El valor de  $\delta$  hallado corresponde por lo tanto a 0.13, nuevamente intermedio entre los hallados para  $\text{ErBaCuCoO}_5$  y  $\text{PrBaCuCoO}_{5+\delta}$ , pudiéndose ya inferir un comportamiento estructural intermedio, correspondiente con su posición en la serie.

Para determinar en forma precisa las estructuras de ambos compuestos se obtuvieron diagramas de SXPD a 7.694 y 10.959 keV que se muestran en la figura 3.7. Resultó imposible obtener diagramas de NPD debido a que la sección de absorción de los nucleidos de  $^{149}\text{Sm}$  y  $^{151}\text{Eu}$ , con abundancias naturales elevadas, es varios órdenes de magnitud superior a la longitud de dispersión respectiva, como se muestra en la tabla 2.3.

Tabla 5.5: Refinamiento de  $\text{SmBaCuCoO}_{5+\delta}$  a temperatura ambiente utilizando diagramas de SXPD a 7.7 y 11 keV. Se muestran las características de los diagramas, los parámetros indicadores del ajuste, los parámetros no estructurales refinados para todos los diagramas y el modelo estructural final.

Diagrama	Tipo	E[keV]	Pol.	Barrido	Límites	Paso	Método de conteo
1	SXPD	7.694	0.977	Q	$0.6 - 7.4 \text{ \AA}^{-1}$	$0.001 \text{ \AA}^{-1}$	Cmc
2	SXPD	10.959	0.97	Q	$0.5 - 9 \text{ \AA}^{-1}$	$0.001 \text{ \AA}^{-1}$	Cmc

Diag.	# puntos	Peso	$R_{wp}$	$R_p$	$R_{wp}(BS)$	$R_p(BS)$	# refl.	$R(F^2)$	R
1	6795	1	0.1755	0.1355	0.1663	0.1330	89	0.0680	0.0605
2	8496	1	0.1824	0.1388	0.1700	0.1294	146	0.0695	0.0647
Suma	13174	-	0.1784	0.1369	0.1678	0.1315	-	-	-
$\chi^2=3.073$ para 49 variables									

	$\lambda[\text{Å}]$	ZPE [ $\times 10^2$ °]	U	V	W	X	Y	$A_s$	$Y_e$	# p.b.
1	1.61129	-0.74(14)	27.8(27)	-1.0(24)	1.7(6)	2.82(14)	4.7(4)	0.37(17)	10.28(25)	7
2	1.13140(2)	0.93(6)	19(4)	-3(3)	2.3(6)	1.24(14)	8.2(5)	2.69(5)	9.3(3)	7

<b>Parámetros de celda finales:</b>					
$a = 3.89594(6) \text{ \AA}$ , $c = 7.62376(13) \text{ \AA}$ y $V = 115.7160(31) \text{ \AA}^3$					
Átomo	Posición	z/F.O. <sup>1</sup>	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$
Sm1	1b	0.5	0.04(6)	0.04(6)	1.39(10)
Ba1	1a	0	0.69(7)	0.69(7)	0.76(9)
Cu1	2h	0.2726(24)	0.27(4)	0.27(4)	1.0(5)
Co1	2h	0.2437(32)	0.27(4)	0.27(4)	1.0(5)
O1	1c	0	3.42(53)	3.42(53)	1.0(7)
O2	4i	0.2974(6)	0.33(16)	0.33(16)	3.4(5)
O3	1d	0.149(18) <sup>1</sup>	3.42(53)	3.42(53)	1.0(7)

El refinamiento combinado de los diagramas obtenidos para ambos compuestos en el grupo espacial P4/mmm con el modelo II produjo los resultados que se muestran en las tablas 5.5 y 5.6 y figuras 5.18 y 5.19 para SmBaCuCoO<sub>5+δ</sub> y EuBaCuCoO<sub>5+δ</sub> respectivamente. Las principales diferencias en los diagramas ajustados nuevamente aparecen en la región entre máximos, existiendo una deformación de los dobletes del mismo tipo de la observada en NdBaCuCoO<sub>5+δ</sub> y PrBaCuCoO<sub>5+δ</sub> pero de mucha menor magnitud, lo que permite obtener ajustes mejores.

La magnitud de la deformación puede cuantificarse a través de los ajustes, sin embargo un análisis cualitativo muestra que ésta va disminuyendo en magnitud a

Tabla 5.6: Refinamiento de EuBaCuCoO<sub>5+δ</sub> a temperatura ambiente utilizando diagramas de SXPd a 7.7 y 11 keV. Se muestran las características de los diagramas, los parámetros indicadores del ajuste, los parámetros no estructurales refinados para todos los diagramas y el modelo estructural final.

Diagrama	Tipo	E[keV]	Pol.	Barrido	Límites	Paso	Método de conteo
1	SXPd	7.694	0.977	Q	0.6 – 7.4 Å <sup>-1</sup>	0.001 Å <sup>-1</sup>	Cmc
2	SXPd	10.959	0.97	Q	0.5 – 9 Å <sup>-1</sup>	0.001 Å <sup>-1</sup>	Cmc

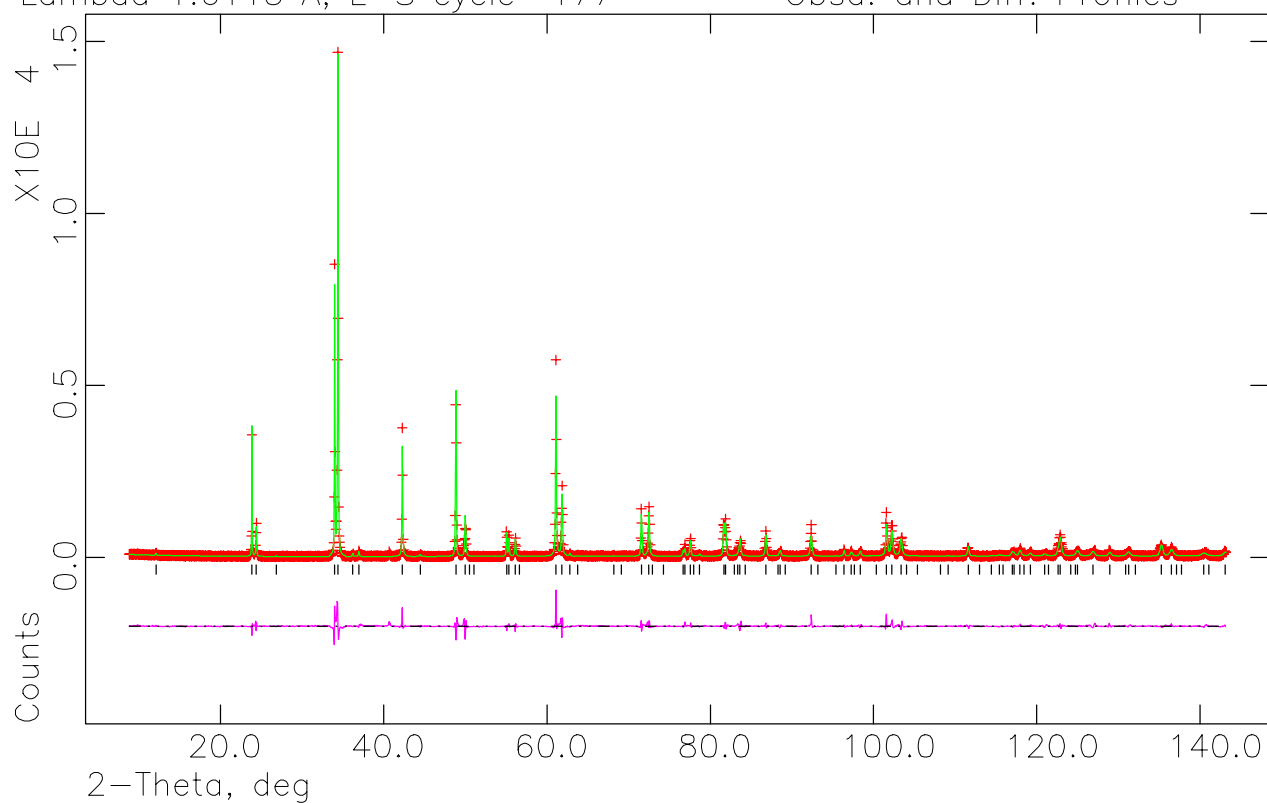
Diag.	# puntos	Peso	R <sub>wp</sub>	R <sub>p</sub>	R <sub>wp</sub> (BS)	R <sub>p</sub> (BS)	# refl.	R(F <sup>2</sup> )	R
1	6440	1	0.1917	0.1467	0.1912	0.1498	85	0.0709	0.0607
2	8247	1	0.1990	0.1513	0.1871	0.1444	143	0.0786	0.0676
Suma	14687	-	0.1948	0.1486	0.1895	0.1475	-	-	-
$\chi^2=3.911$ para 48 variables									

	λ[Å]	ZPE [x10 <sup>2</sup> °]	U	V	W	X	Y	A <sub>s</sub>	Y <sub>c</sub>	# p.b.
1	1.61129	-0.63(18)	23(4)	-2(3)	1.5(8)	2.93(20)	9.4(6)	0.51(22)	8.3(3)	7
2	1.13116(3)	1.45(7)	9(5)	3(4)	1.7(8)	0.96(18)	13.2(7)	2.40(6)	7.7(3)	7

<b>Parámetros de celda finales:</b>					
a = 3.89249(8) Å, c = 7.60515(17) Å y V = 115.229(4) Å <sup>3</sup>					
Átomo	Posición	z/F.O. <sup>1</sup>	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>
Eu1	1b	0.5	0.253(23)	0.253(23)	1.22(4)
Ba1	1a	0	0.253(23)	0.253(23)	1.22(4)
Cu1	2h	0.2723(34)	0.04(5)	0.04(5)	1.8(6)
Co1	2h	0.249(4)	0.04(5)	0.04(5)	1.8(6)
O1	1c	0	1.0(5)	1.00(51)	1.2(8)
O2	4i	0.3008(7)	2.0(4)	0.05(31)	1.3(5)
O3	1d	0.087(20) <sup>1</sup>	1.0(5)	1.00(51)	1.2(8)



SmBaCuCoO5, RT, SXPD 7.7keV y 11keV, P4/mmm  
Lambda 1.6113 A, L-S cycle 177 Obsd. and Diff. Profiles Hist 1



SmBaCuCoO5, RT, SXPD 7.7keV y 11keV, P4/mmm  
Lambda 1.1314 A, L-S cycle 177 Obsd. and Diff. Profiles Hist 2

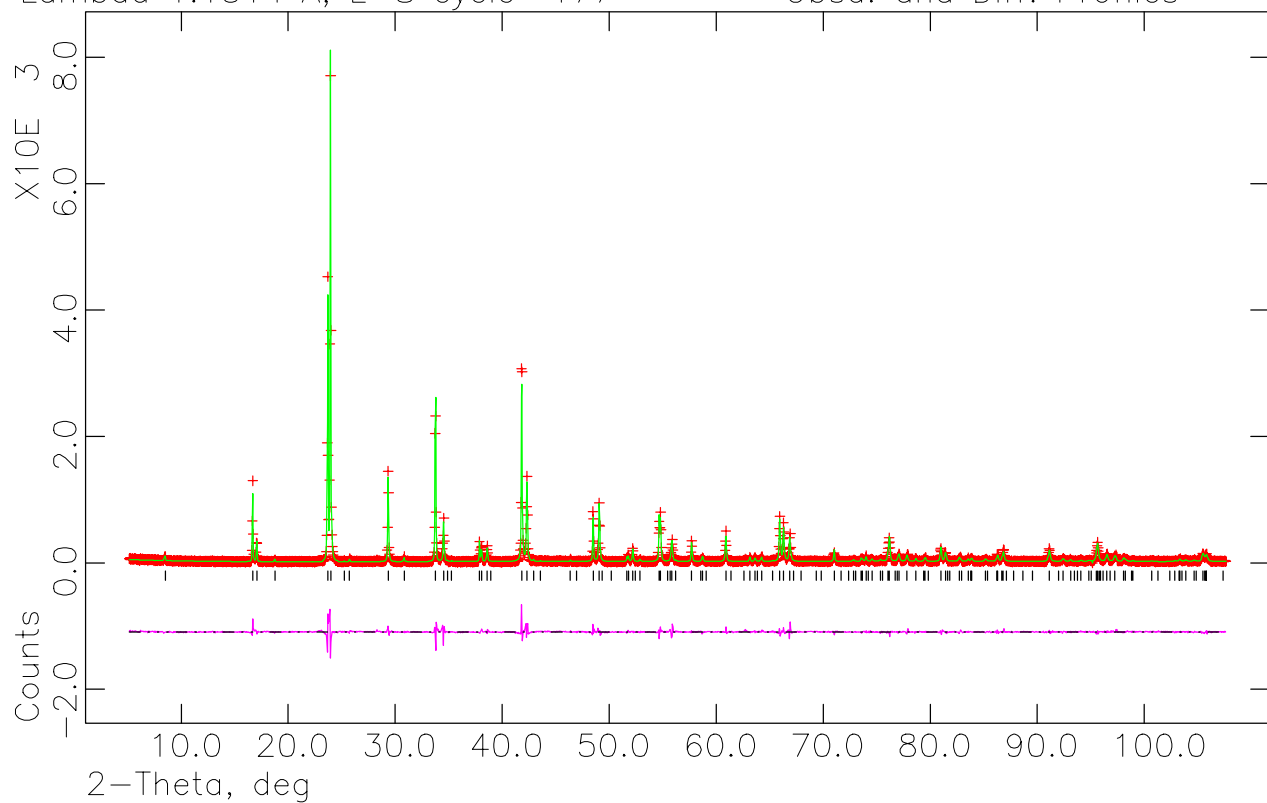
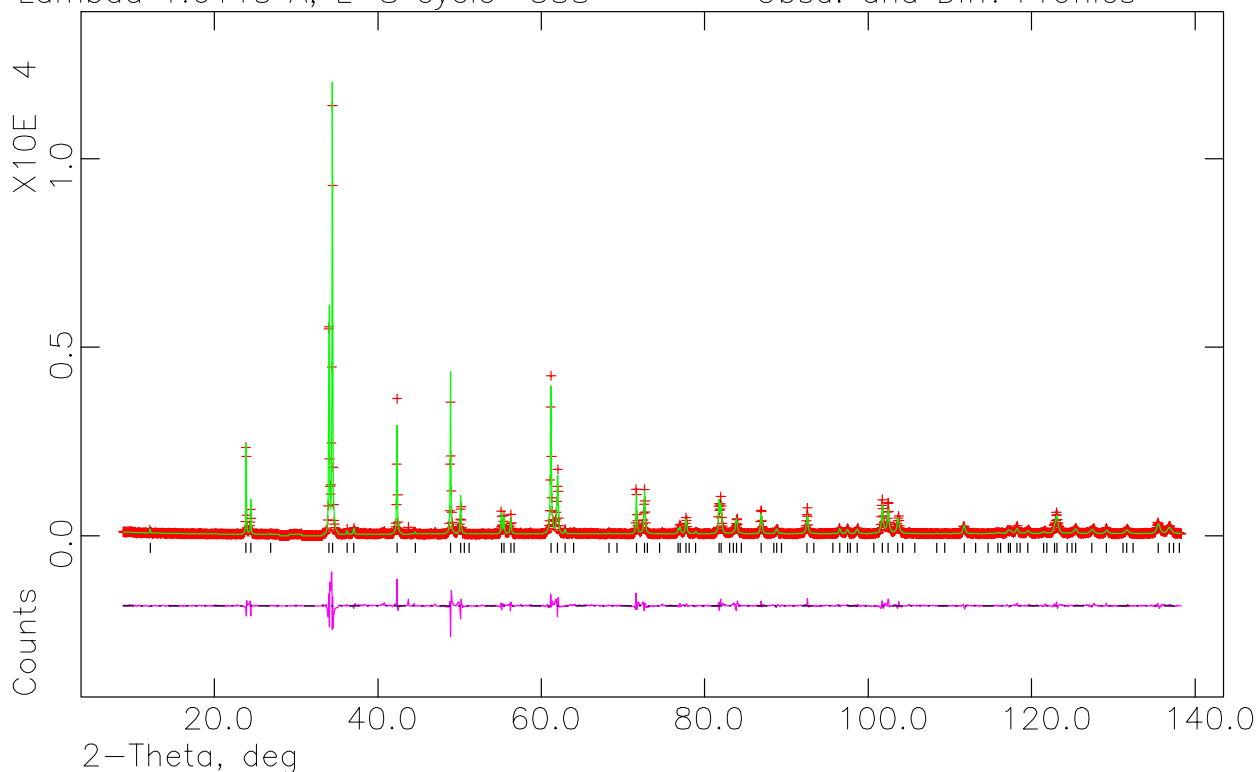


Figura 5.18: Diagrama de SXPD a 7.7 y 11 keV de  $\text{SmBaCuCoO}_{5+\delta}$  ajustados mediante el modelo II (P4/mmm). Las diferencias observadas pueden ser atribuidas principalmente al ajuste deficiente de la forma de pico.

EuBaCuCoO5+d, RT, SXPD 7.7 y 11 keV, P4/mmm  
Lambda 1.6113 Å, L-S cycle 588 Obsd. and Diff. Profiles Hist 1



EuBaCuCoO5+d, RT, SXPD 7.7 y 11 keV, P4/mmm  
Lambda 1.1312 Å, L-S cycle 588 Obsd. and Diff. Profiles Hist 2

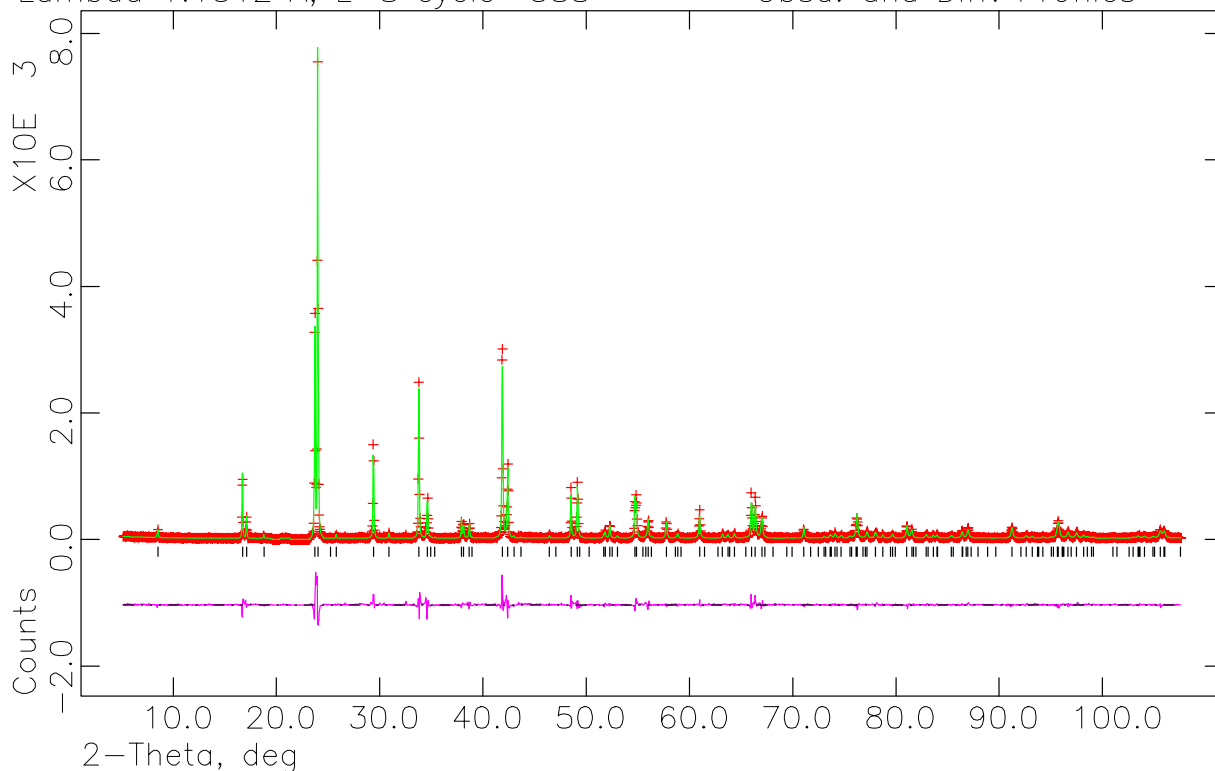


Figura 5.19: Diagrama de SXPD a 7.7 y 11 keV de EuBaCuCoO<sub>5+δ</sub> ajustados mediante el modelo II (P4/mmm). Las diferencias observadas pueden ser atribuidas principalmente al ajuste deficiente de la forma de pico.

medida que se reduce el tamaño de  $RE^{3+}$ . La figura 5.20 muestra la evolución de la forma y posición de los máximos del doblete 100-002 y el máximo aislado 112 al variar RE desde Pr hasta Tm en los 8 compuestos preparados. La tendencia es clara, a menor tamaño de RE menor deformación del máximo 002, lo que, sumado a la mayor separación relativa, justifica el mejor ajuste. La forma del máximo 112 también evoluciona en su asimetría presentando un perfil Lorentziano casi ideal (simétrico) para  $TmBaCuCoO_5$  a un pico con un comportamiento como el que se muestra en la figura 5.6 para  $PrBaCuCoO_{5+\delta}$ . La figura 5.21 muestra la evolución en la forma del máximo principal de los  $REBaCuCoO_{5+\delta}$  a lo largo de la serie excluyendo al  $LaBaCuCoO_{5+\delta}$ . Es evidente la evolución de la forma del pico 102 mientras que el pico 110 mantiene prácticamente incambiado su perfil. También resulta claramente visible en esta figura que existe un salto cualitativo entre el  $NdBaCuCoO_{5+\delta}$  y el  $SmBaCuCoO_{5+\delta}$  siendo notoria la deformación en el primero y leve en el segundo. Esto explica por qué ha sido posible ajustar los diagramas de  $SmBaCuCoO_{5+\delta}$  y  $EuBaCuCoO_{5+\delta}$  con relativa facilidad.

La imposibilidad de realizar estudios de difracción de neutrones ha impedido realizar una caracterización magnética de las muestras. Las curvas de M vs. T obtenidas para ambos compuestos son indicativas de la posible presencia una estructura antiferromagnética de momentos a temperaturas menores que 350 K ya que la variación

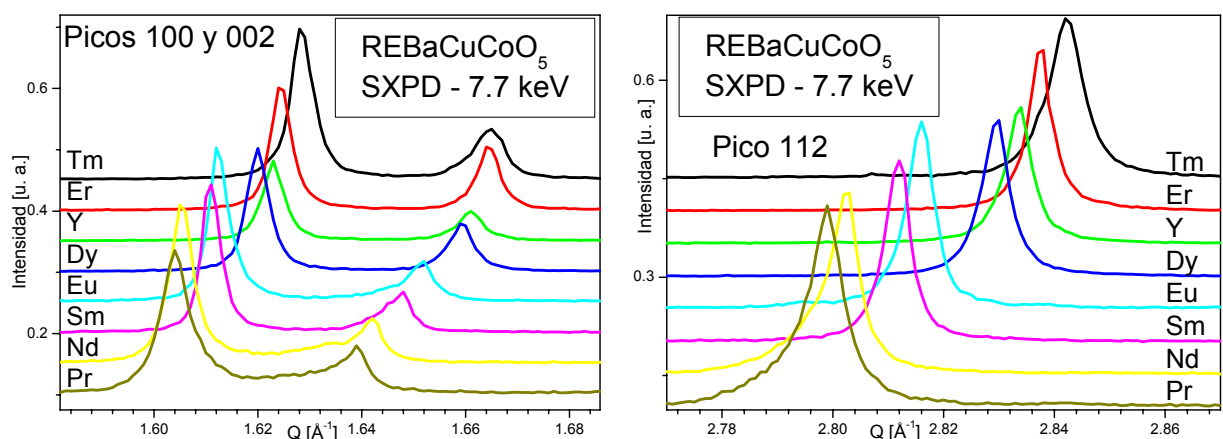


Figura 5.20: Evolución en la forma y posición de máximos de difracción de  $REBaCuCoO_{5+\delta}$  al pasar de  $RE = Pr$  a  $RE = Tm$ . a.- Doblete 100-002 donde la forma del pico 100 permanece casi constante a lo largo de los diagramas mientras que del 002 se deforma notoria y constantemente al aumentar el radio de  $RE^{3+}$ . b.- Pico 112 donde se observa el aumento de la asimetría con el tamaño de  $RE^{3+}$ . Las posiciones de los picos están relacionadas con el cambio en los parámetros de celda pero el cambio de forma y ancho solo puede atribuirse a fenómenos micro-estructurales asociados al cambio de tamaño de  $RE^{3+}$ .

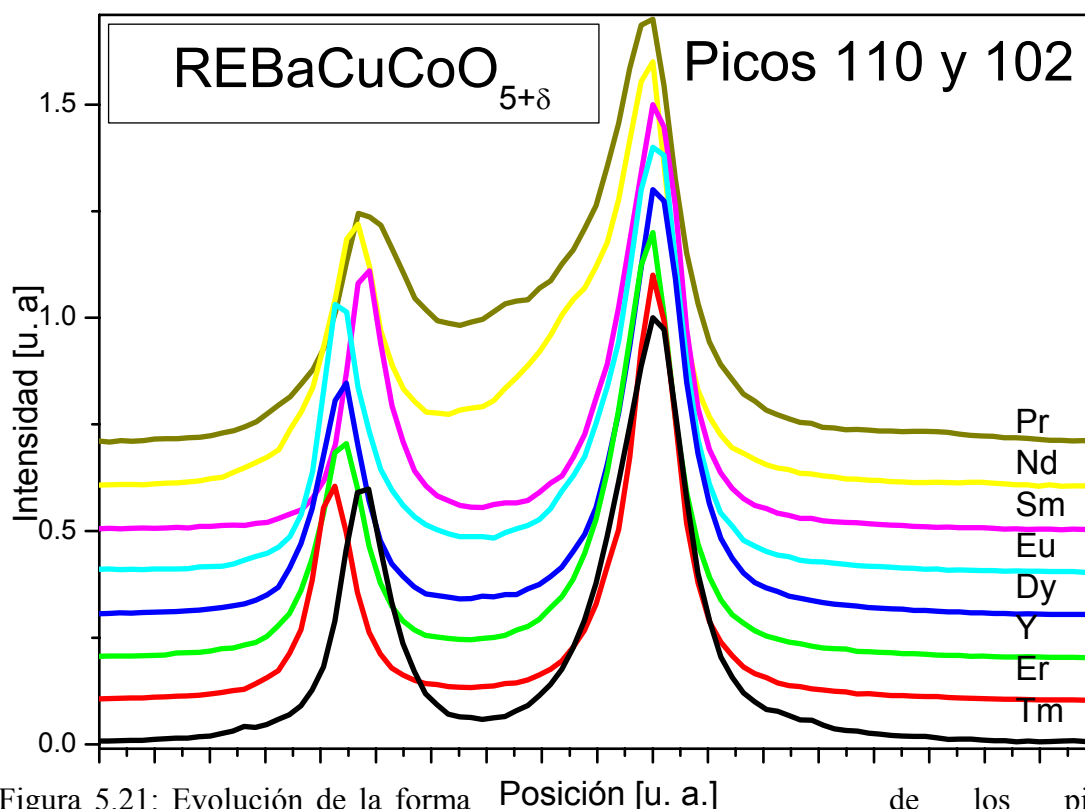


Figura 5.21: Evolución de la forma de los picos componentes del doblete 110-102 tomando el máximo del pico 102 como origen de coordenadas para los 8 compuestos mencionados. La evolución de Pr a Nd y de Nd a Sm es fácilmente visible. Otros fenómenos, como el apartamiento de  $\text{TmBaCuCoO}_5$  de la tendencia de decrecimiento de  $c$  con  $r_{\text{RE(III)}}$  se hacen también visibles en este diagrama. Nótese que se cambió la posición relativa de los RE pero no sus colores para facilitar la visualización.

de la magnetización es del tipo esperado, sin embargo ambas muestras presentan diferencias con el resto de las  $\text{REBaCuCoO}_{5+\delta}$ , principalmente en la concavidad de las curvas. Esto es más evidente para  $\text{EuBaCuCoO}_{5+\delta}$  que para  $\text{SmBaCuCoO}_{5+\delta}$  pero visible para ambas (Figura 3.18). Será necesario realizar medidas de  $M$  vs.  $T$  alcanzando temperaturas mayores a la ambiente, para determinar si existe una transición de fase ordenada a desordenada que permita caracterizar a la primera de mejor forma, aunque esté descartada la posibilidad de realizar estudios de difracción de neutrones para la caracterización estructural y magnética de las mismas.

#### 5.4 Discusión y comparación de resultados:

La variación de parámetros de celda observada para los cuatro compuestos estudiados en este capítulo, es la esperada en función de la variación del tamaño de la

tierra rara, no detectándose desviaciones de la tendencia. Sin embargo los parámetros de celda refinados pueden resultar discutibles en función de los desajustes en posición y forma de picos observada para todos los diagramas, especialmente los de  $\text{PrBaCuCoO}_{5+\delta}$  y  $\text{NdBaCuCoO}_{5+\delta}$ . A pesar de esto la variación observada es razonable tal cual se resume en la tabla 5.7.

La variación del contenido de oxígeno no estequiométrico también es la esperada, salvo para el  $\text{NdBaCuCoO}_{5+\delta}$  en el que se obtuvo un valor por encima del de  $\text{PrBaCuCoO}_{5+\delta}$ . La causa de esta variación se debe probablemente a la baja calidad de datos de difracción disponible -es de los cuatro el único que fue refinado solo con un diagrama de difracción de alta resolución- como se evidencia al observar el error del valor experimental. Adicionalmente es en el diagrama de alta resolución de este compuesto donde se observaron las mayores diferencias entre la intensidad observada y la calculada, existiendo altas probabilidades de que este valor de  $\delta$  esté apartado del valor real en un porcentaje alto.

Tabla 5.7: Parámetros de celda y contenido de oxígeno no estequiométrico para los compuestos  $\text{PrBaCuCoO}_{5+\delta}$ ,  $\text{NdBaCuCoO}_{5+\delta}$ ,  $\text{SmBaCuCoO}_{5+\delta}$  y  $\text{EuBaCuCoO}_{5+\delta}$  refinados a temperatura ambiente.

	<b>PrBaCuCoO<sub>5+δ</sub></b>	<b>NdBaCuCoO<sub>5+δ</sub></b>	<b>SmBaCuCoO<sub>5+δ</sub></b>	<b>EuBaCuCoO<sub>5+δ</sub></b>
<b>r<sub>RE(III)</sub> [Å]</b>	1.266	1.249	1.219	1.206
<b>a [Å]</b>	3.91140(16)	3.90858(14)	3.89594(6)	3.89249(8)
<b>c [Å]</b>	7.66965(33)	7.66103(33)	7.62376(13)	7.60515(17)
<b>V [Å<sup>3</sup>]</b>	117.338(14)	117.037(8)	115.7160(31)	115.229(4)
<b>δ T.amb/15K</b>	0.450(13)/0.482(15)	0.458(39)/0.483(13)	0.149(18)	0.087(20)

Es muy difícil por lo dicho, establecer correlaciones entre los resultados a 15 K y temperatura ambiente. Resulta significativo, en todo caso, que los valores de  $\delta$  hallados a partir de esos diagramas (de idéntica calidad) sean consistentes con la tendencia observada a temperatura ambiente.

La tabla 5.8 muestra las distancias RE-O, Ba-O, Cu-O y Co-O en los cuatro compuestos a temperatura ambiente, junto con los ángulos O-Cu/Co-O significativos para la descripción de las pirámides Cu/CoO<sub>5</sub>. Se ha incluido en esta tabla el oxígeno no

estequiométrico O3 (las distancias y ángulos que lo involucran) al presentarse en varios de los compuestos en un porcentaje significativo.

Tabla 5.8: Distancias [Å] y ángulos [°] de enlace seleccionados, para los compuestos PrBaCuCoO<sub>5+δ</sub>, NdBaCuCoO<sub>5+δ</sub>, SmBaCuCoO<sub>5+δ</sub> y EuBaCuCoO<sub>5+δ</sub> a temperatura ambiente.

	PrBaCuCoO <sub>5+δ</sub>	NdBaCuCoO <sub>5+δ</sub>	SmBaCuCoO <sub>5+δ</sub>	EuBaCuCoO <sub>5+δ</sub>
<b>RE-O2 (x4)</b>	2.5424(14)	2.563(11)	2.4862(30)	2.4665(31)
<b>RE-O3 (x4)</b>	2.76578(11)	2.76378(10)	2.75484(4)	2.75241(5)
<b>Ba-O1 (x4)</b>	2.76578(11)	2.76378(10)	2.75484(4)	2.75241(5)
<b>Ba-O2 (x8)</b>	2.9513(17)	2.922(13)	2.989(4)	3.003(4)
<b>Cu-O1</b>	2.033(9)	2.094(8)	2.078(19)	2.071(26)
<b>Cu-O2 (x4)</b>	1.9637(8)	1.9559(8)	1.9571(18)	1.9582(29)
<b>Cu-O3</b>	1.801(9)	1.737(8)	1.734(19)	1.731(26)
<b>Co-O1</b>	1.880(18)	1.808(15)	1.858(25)	1.895(34)
<b>Co-O2 (x4)</b>	1.9834(31)	1.988(5)	1.990(5)	1.985(7)
<b>Co-O3</b>	1.955(18)	2.022(15)	1.954(25)	1.908(34)
<b>O1-Cu-O2 (x4)</b>	95.17(26)	92.3(6)	95.5(6)	96.3(8)
<b>O2-Cu-O2 (x2)</b>	169.7(5)	175.4(12)	168.9(11)	167.3(15)
<b>O2-Cu-O2 (x4)</b>	89.53(5)	89.91(5)	89.47(11)	89.30(17)
<b>O2-Cu-O3 (x4)</b>	84.83(26)	87.7(6)	84.5(6)	83.7(8)
<b>O1-Co-O2 (x2)</b>	99.6(5)	100.6(8)	101.9(7)	101.4(10)
<b>O2-Co-O2 (x2)</b>	160.8(11)	158.9(15)	156.3(14)	157.2(20)
<b>O2-Co-O2 (x4)</b>	88.41(17)	88.07(28)	87.58(29)	87.8(4)
<b>O2-Co-O3 (x4)</b>	80.4(5)	79.4(8)	78.1(7)	78.6(10)
<b>Cu ... Co<sup>1</sup></b>	0.153(26)	0.286(16)	0.22(4)	0.18(6)

<sup>1</sup> Distancia entre posiciones medias de Cu y Co en el sitio 2h

Las distancias y ángulos tabulados no son definitivos, ya que en la mayor parte de los casos, se han obtenido a partir de diagramas basados en conjuntos de datos de calidades muy diferentes. Sin embargo es notable la concordancia en los valores observados para muchas de las distancias más relevantes para este trabajo, como las Cu-O y Co-O.

Sería posible justificar que los parámetros estructurales encontrados no son del todo erróneos, a pesar de la deficiencia en el ajuste de los diagramas si se tiene en cuenta que las posiciones atómicas solo entran en el algoritmo de ajuste a través del factor de estructura. El factor de estructura se utiliza para determinar el área total de cada máximo (la intensidad integrada) pero no su forma. Si el ajuste es incorrecto debido sólo a la forma deficiente de los máximos, pero las intensidades integradas

experimentales y del modelo son similares, los parámetros estructurales no deberían apartarse de los reales en forma significativa. Esto se expresa matemáticamente en los bajos valores de los factores  $R(F^2)$  y  $R$  hallados, aún cuando los ajustes eran malos. Adicionalmente fue solo en un número limitado de máximos que se observaron las mayores diferencias en la forma de pico. Esto permite afirmar que la mayor parte de los máximos presenta un ajuste adecuado que garantiza la corrección de los parámetros estructurales obtenidos.

En función de esto se realizará una discusión estructural de estos compuestos como parte de la serie en el capítulo séptimo

Para finalizar este estudio, es necesario resaltar que las evidencias experimentales indican que los problemas en los ajustes de los diagramas son causados por efectos micro-estructurales de deformación, falla de crecimiento u otros, pero que no pueden atribuirse bajo ninguna circunstancia a una variación de la simetría de la red (incluyendo las traslaciones dentro del concepto general de simetría). La permanente presencia de factores  $R(F^2)$  y  $R$  bajos, la constancia en los valores de distancias y ángulos de enlace y la concordancia entre el contenido de oxígeno determinado a partir de los refinamientos y TGA a temperatura ambiente y a 15 K son señales inequívocas de que el modelo estructural utilizado no difiere significativamente del correcto. Debe buscarse en otros fenómenos una explicación para las mismas.

Si bien nunca se ha hecho mención a este tipo de defectos micro-estructurales en compuestos de las series  $REBaCuFeO_{5+\delta}$  [5.11 y referencias en el artículo],  $REBaCo_2O_{5+\delta}$  [5.12] o  $REBaFe_2O_{5+\delta}$  [5.13] extensamente estudiados, si se han mencionado recientemente en otros compuestos de tierras raras. Los simples sesquióxidos  $RE_2O_3$  y las mezclas  $(RE_1, RE_2)_2O_3$  [5.14] presentan deformaciones de máximos dependientes de la composición, lo que implica que se está desarrollando investigación en este tema por lo que cabe albergar esperanzas de que surjan modelos para el análisis estructural preciso, a partir de diagramas con características tan particulares como los encontrados para estos compuestos.

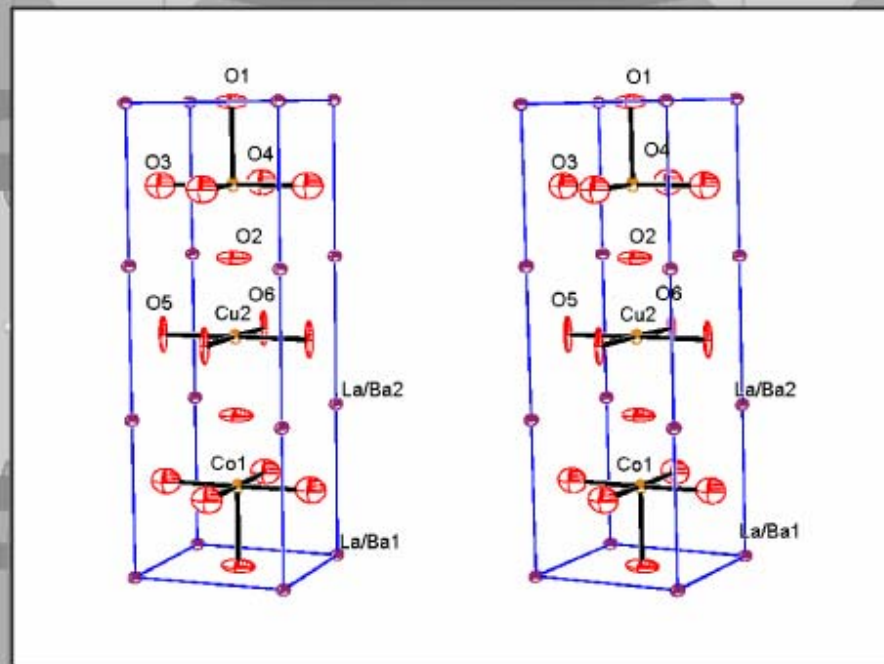
## Referencias del Capítulo Quinto

- 5.1- Pardo H., Ortiz W.A., Araújo-Moreira F.M., Suescun L., Toby B.H., Quagliata E., Negreira C.A., Prassides K. & Mombrú A.W. (1999) *Physica C* 313, 105-114.
- 5.2- Rao C.N.R. & Raveau B., (1998), “Transition Metal Oxides – Structure, Properties, and Synthesis of Ceramic Oxides”. John Wiley & Sons, Inc. ISBN 0-471-18971-5.
- 5.3- Estévez-Rams E., Aragón-Fernández B, & Fuess H. (2002), *IUCr Commission on Powder Diffraction Newsletter* N° 28. 23-25.
- 5.4- Barbey L., Nguyen V, Caignaert M, Hervieu M & Raveau B. (1992), *Mat. Res. Bull.*, 27, 295-301.
- 5.5- Velterop L., Delhez R., Keijsers Th.H., Mittemeijer E.J. & Reefman, D. (2000), *J. Appl. Cryst.* 33, 296-306.
- 5.6- Scardi P. & Leoni M., (2002), *Acta Cryst A* 58, 190-200.
- 5.7- Estévez-Rams. E., Martínez-García J., Penton-Madriral A., & Lora-Serrano. (2001), *Phys. Rev. B.* 63, 54109.
- 5.8- Estévez-Rams E., Aragón-Fernández B., Fuess H. & Penton-Madriral A. (2003), *Phys. Rev. B.* 68, 64111.
- 5.9- Pissas M., Kallias G., Psycharis V., Gamari-Seale H., Niarchos D. & Simopoulos A. (1997), *Phys. Rev. B*, 55, 397-408.
- 5.10- Shubnikov A.V. & Belov N.V. (1964), “Coloured symmetry”, Pergamon, Oxford.
- 5.11- Mombrú A.W., Goeta A.E., Pardo H., Lisboa-Filho P.N., Suescun L., Mariezcurrena R.A., Ventura O.N., Behak R., Andersen K.H. & Araújo-Moreira F.M. (2002), *J. Sol. State Chem.*, 166, 251-258.
- 5.12- Maignan A., Martin C., Pelloquin D., Nguyen N. & Raveau B. (1999), *J. Sol. State Chem.*, 142, 247-260.
- 5.13- Karen P. & Woodward P.M. (1999), *J. Mater. Chem.*, 9, 789-797.
- 5.14- Heiba, Z.K, Akin Y., Sigmund W. & Hascicek Y.S. (2003), *J. Appl. Cryst*, 36, 1411-1416.



# Resultados

## CAPÍTULO VI



Estructura y magnetismo de  $\text{LaBaCuCoO}_{5+\delta}$

## Índice parcial de Capítulo Sexto:

6.1 Introducción.	259
6.2 Modelos estructurales.	259
6.3 Caracterización estructural de $\text{LaBaCuCoO}_{5+\delta}$ por difracción de rayos X y SEM a temperatura ambiente.	261
6.4 Caracterización estructural de $\text{LaBaCuCoO}_{5+\delta}$ por NPD y SXPD a temperatura ambiente.	265
6.5 Caracterización magnética de $\text{LaBaCuCoO}_{5+\delta}$ entre 7.5 y 300 K.	284
6.6 Estudios de conductividad de $\text{LaBaCuCoO}_{5+\delta}$ a bajas temperaturas.	294
6.6 Conclusiones.	296
Referencias	297

## 6.1 Introducción:

En la búsqueda de completar el estudio estructural y magnético de cerámicos de fórmula general REBaCuCoO<sub>5+δ</sub> se preparó la muestra LaBaCuCoO<sub>5+δ</sub> como se describe en la sección 3.2.3.2. Se realizó la caracterización estructural del compuesto mediante estudios de SEM, TGA y difracción de neutrones y rayos X de sincrotrón y el estudio magnético midiendo la magnetización e intensidad de difracción magnética (por difracción de neutrones) al variar la temperatura. Adicionalmente se realizó un estudio de conductividad en función de la temperatura para detectar fenómenos de magnetorresistencia o transiciones de fase que afectaran la distribución de carga en el compuesto.

Los resultados obtenidos son de singular valor ya que, tanto la descripción de la estructura como de su comportamiento magnético, se apartan de lo esperado en primera instancia. Se extrae de este estudio que la estructura y las propiedades magnéticas del compuesto son fuertemente dependientes de la distribución de las vacancias de oxígeno y del ordenamiento de los cationes constituyentes.

## 6.2 Modelos estructurales:

La estructura esperada para LaBaCuCoO<sub>5+δ</sub> en base a compuestos similares como LaBaCuFeO<sub>5+δ</sub> [6.1] o LaBaCu<sub>0.6</sub>Co<sub>1.4</sub>O<sub>5+δ</sub> [6.2] es la de perovskita deficiente en oxígeno ABO<sub>3-δ</sub>. En ella los sitios A serían ocupados por La/Ba, los B por Cu/Co y  $0.5 < \delta < 1$ . La celda unitaria sería pseudo-cúbica  $\mathbf{a} \approx m\mathbf{a}_P$ ,  $\mathbf{b} \approx n\mathbf{a}_P$  y  $\mathbf{c} \approx o\mathbf{a}_P$  siendo  $\mathbf{a}_P \approx 3.9 \text{ \AA}$  el lado de la celda cúbica tipo perovskita y m, n, o tres números naturales (o una combinación de múltiplos de  $\sqrt{2}$  que da un múltiplo entero del volumen de la celda original). Esta estructura se produce debido a sustitución mutua de La<sup>3+</sup> y Ba<sup>2+</sup> en la red, al tener ambos cationes tamaños similares. Como consecuencia de esta distribución de cargas uniforme en el sitio A las deficiencias de oxígeno ya no se colocan en planos marcados (como en el resto de los REBaCuCoO<sub>5+δ</sub> donde los sitios A son ocupados por Ba<sup>2+</sup> y RE<sup>3+</sup> en forma alternada en una dirección preferencial). Se produce una situación de desorden en las posiciones de oxígeno tal que, técnicas globales como la difracción, que permiten determinar una estructura promedio, detectan una distribución

aproximadamente uniforme de densidad electrónica en los sitios ocupados por éste. De esta manera, parece ocupar todos los sitios equivalentes en forma parcial, aunque a escala microscópica, en dominios del tamaño de algunas decenas de celdas pueda existir un ordenamiento en capas [6.2]. Al no haber una dirección preferencial de anisotropía estructural a gran escala el modelo tradicional tetragonal  $P4/mmm$  que se aplica a  $REBaCuCoO_{5+\delta}$  con  $RE \neq La$  no sirve para describir esta estructura.

En el caso del  $LaBaCu_{0.6}Co_{1.4}O_{5+\delta}$  donde  $\delta \approx 0.6$  la estructura se puede describir con el modelo cúbico convencional  $Pm\bar{3}m$  con  $\mathbf{a} = \mathbf{a}_P = 3.8995(2) \text{ \AA}$  mientras que en el  $LaBaCuFeO_{5+\delta}$ : donde  $d \approx 0.5$ , la estructura se ha descrito mediante un modelo ortorrómbico  $Immm$  con  $\mathbf{a} = 5.5586(8) \text{ \AA} \approx \sqrt{2} \mathbf{a}_P$ ;  $\mathbf{b} = 5.5550(9) \text{ \AA} \approx \sqrt{2} \mathbf{a}_P$  y  $\mathbf{c} = 7.8155(2) \approx 2\mathbf{a}_P$ . En ambos casos estas conclusiones fueron extraídas a partir de refinamientos de Rietveld de datos de difracción de neutrones de polvo. En el primer caso se hace referencia a que el modelo es menos complejo que lo necesario para ajustar el diagrama a la perfección. Esto implica que la estructura cristalina de estos compuestos es más compleja que la que proponen los modelos, lo que produce deficiencias y dificultades en el ajuste. La figura 6.1.a muestra la celda tipo perovskita base de estos compuestos y la 6.1.b el modelo estructural de  $LaBaCuFeO_{5+\delta}$  de [6.1].

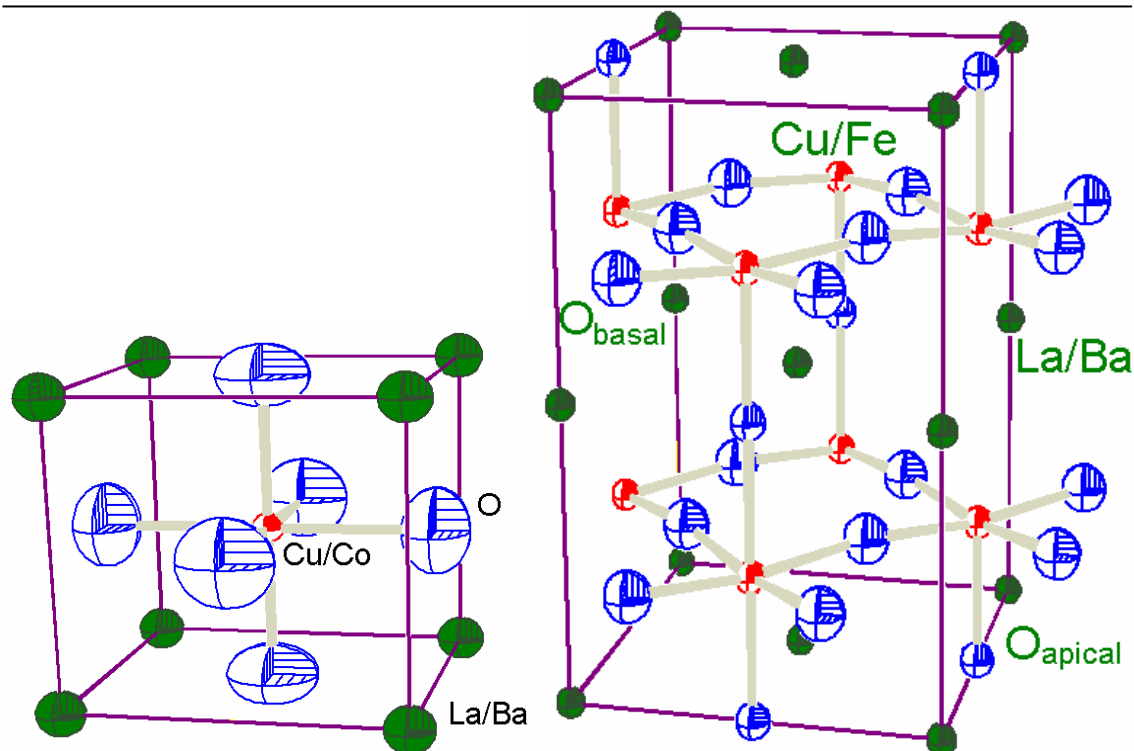


Figura 6.1: Modelos estructurales encontrados para estructuras de tipo  $LaBaCuMO_{5+\delta}$ . a.- Tipo perovskita clásica en  $LaBaCu_{0.6}Co_{1.4}O_{5.6}$ . b. Ortorrómbico para  $LaBaCuFeO_{5.2}$ . Se han quitado átomos de oxígeno apical en forma aleatoria para mostrar el desorden de vacancias.

### 6.3 Caracterización estructural de $\text{LaBaCuCoO}_{5+\delta}$ por difracción de rayos X y SEM a temperatura ambiente:

Teniendo en cuenta las posibles complejidades del sistema se comenzó la caracterización estructural de la muestra a partir de datos de SXPD obtenidos durante la primera etapa de experimentos en el LNLS complementando la caracterización con la inspección de imágenes SEM obtenidas en el DF-UFSCar que se muestran en la figura 6.2. La morfología y dimensiones de los granos de la muestra son notoriamente diferentes de los observados para las muestras  $\text{REBaCuCoO}_{5+\delta}$  de radio iónico más pequeño y estructura tetragonal. La superficie muestra claras señales de fusión y solidificación rápida, lo que dificulta la visualización de la morfología de los granos. A pesar de ello, es posible distinguir que éstos parecen ser irregulares pero isotrópicos (es decir igual tamaño en las tres direcciones del espacio), con tendencias a la formación de caras perpendiculares y vértices que unen 3 caras, típicas de una morfología cúbica. El tamaño medio de los granos es cercano a 1  $\mu\text{m}$  y presentan gran similitud con los observados para el  $\text{PrBaCuCoO}_{5+\delta}$ .

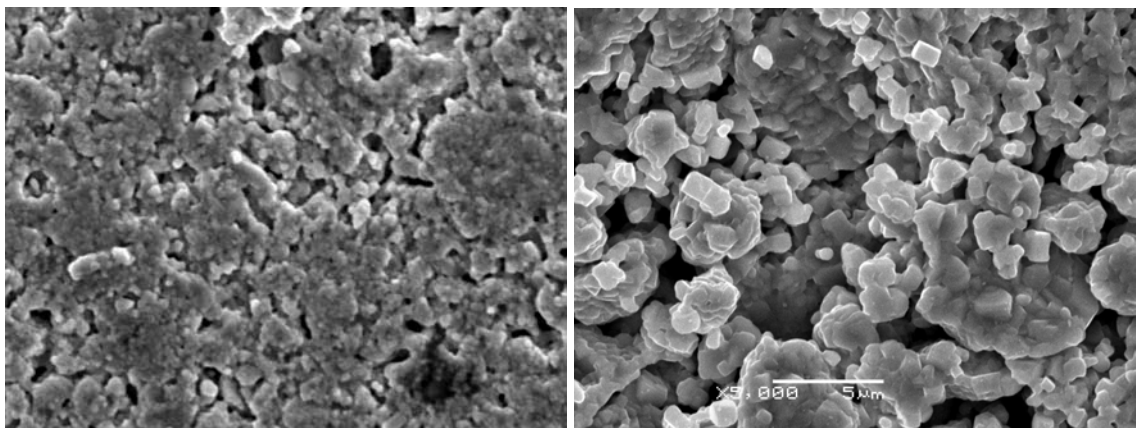


Figura 6.2: Imágenes de SEM para el  $\text{LaBaCuCoO}_5$  donde se observa el tamaño y morfología de granos enmascarado por la fusión superficial. a.-  $\times 2000$ . b.-  $\times 5000$ .

La principal característica que diferencia al diagrama de  $\text{LaBaCuCoO}_{5+\delta}$  respecto al resto de los compuestos de la serie  $\text{REBaCuCoO}_{5+\delta}$  (ver figura 3.6, página 127) es que éste presenta un número menor de máximos de difracción colocados en las posiciones esperadas para una celda cúbica con  $a \approx 3.92 \text{ \AA}$  y que el ancho de los mismos es claramente superior al de los compuestos con  $\text{RE} = \text{Y}, \text{Dy}$  y  $\text{Er}$ . Esta característica se mantiene en todos los diagramas comparativos que contiene a la muestra

LaBaCuCoO<sub>5+δ</sub> y a las muestras estudiadas en el capítulo 5, obtenidos tanto por difracción de rayos X como de neutrones (figuras 3.3, 3.7 y 3.10)

Tabla 6.1: Posición ( $2\theta$ ), ancho a media altura ( $H$ ) e índices de Miller de los máximos de difracción del diagrama de SXPD a energía 8.718 eV de la muestra LaBaCuCoO<sub>5+δ</sub> obtenida en primera instancia.

$2\theta$ [°]	$H$	$hkl$	$2\theta$ [°]	$H$	$hkl$
20.860	0.158	100	77.762	0.496	222
29.679	0.164	110	81.589	0.567	320
36.568	0.184	111	85.378	0.586	321
42.483	0.234	200	92.914	0.683	400
47.793	0.271	210	96.692	0.746	310, 322
52.690	0.297	211	100.501	0.788	330, 411
61.657	0.368	220	104.357	0.833	331
65.854	0.413	300, 211	108.281	0.924	420
69.918	0.446	310	112.296	0.972	421
73.878	0.462	311	116.430	1.021	332

Debido a que el ancho de los máximos es independiente de  $hkl$  y varía lentamente en el diagrama como consecuencia del ensanchamiento natural producido por factores geométricos de la difracción, no es posible deducir a priori la presencia de una causa micro-estructural. La tabla 6.1 muestra los anchos  $H$  de los máximos de difracción del diagrama SXPD obtenido con radiación de 8.718 keV en función del ángulo de Bragg, incluyendo los índices de Miller correspondientes a la celda cúbica descrita. La forma de los mismos es de tipo pseudo-Voigt con una componente Gaussiana importante, lo que implica que la causa principal del ensanchamiento no es el tamaño muy pequeño de granos, observado por microscopía (ver figura 6.3).

El refinamiento de la estructura por el método de Rietveld con el diagrama mencionado, utilizando un polinomio de Chebyshev ortogonalizado para describir el background, una forma de pico pseudo-Voigt TCHZ y un modelo estructural cúbico  $Pm\bar{3}m$  con La/Ba en la posición 1a, Cu/Co en la 1b y O en la 3c, con ocupación inicial 5/6 (correspondiente a  $\delta = 0$ ) produjo resultados francamente alentadores, lográndose un grado de ajuste excelente. La tabla 6.2 muestra los parámetros del ajuste y los resultados estructurales obtenidos y la figura 6.4 el diagrama ajustado. A pesar que el grado de acuerdo entre el modelo y el diagrama resultó muy bueno, se encontró que la cantidad de oxígeno no estequiométrico en la estructura es un poco mayor que la esperada. La composición a partir de este refinamiento resultó ser LaBaCuCoO<sub>5.71(1)</sub>. Considerando el

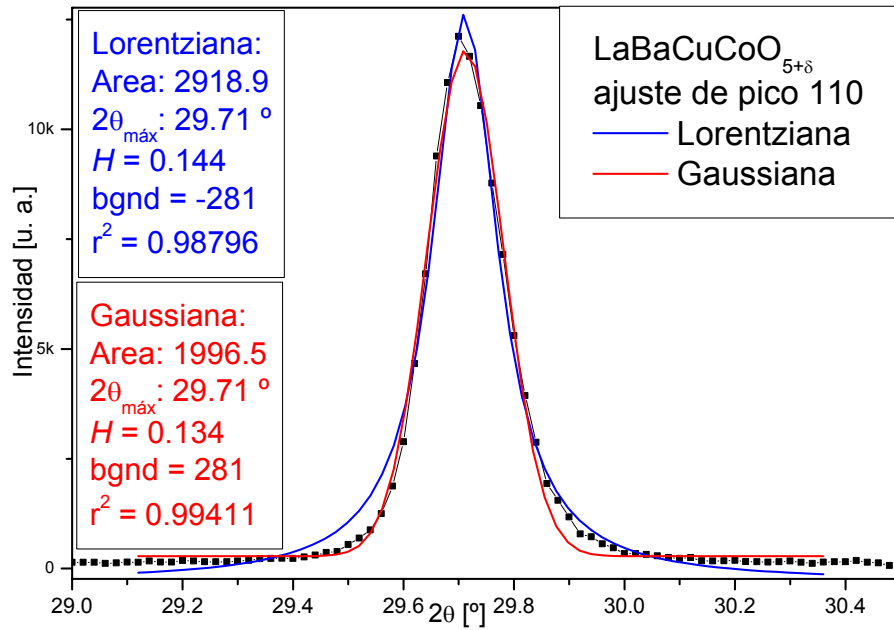


Figura 6.3: Máximo 110 de difracción de  $\text{LaBaCuCoO}_{5+\delta}$  del diagrama SXPD – 8.178 eV ajustado según una curva Gaussiana y una Lorentziana. Es de notar que ninguna de las curvas ajusta correctamente a la forma de pico, principalmente porque a ángulos bajos la forma es **G** (línea roja) mientras que a ángulos altos es **L** (línea azul). El factor  $r$  de ajuste es mejor para la curva Gaussiana.

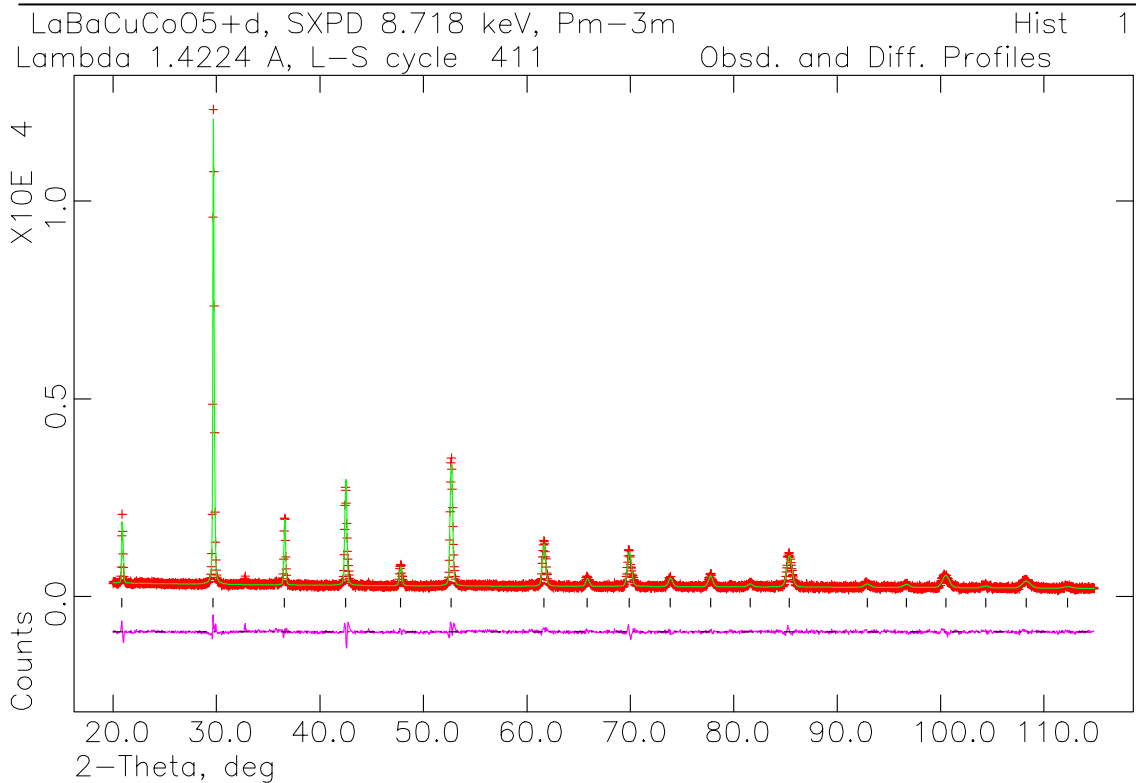


Figura 6.4: Diagrama SXPD – 8.718 eV ajustado por el método de Rietveld a un modelo estructural cúbico  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ .

Tabla 6.2: Resultados finales del refinamiento del diagrama SXPD – 8.718 keV con el modelo cúbico  $Pm\bar{3}m$ .

Parámetros de celda finales: $a = 3.92380(11) \text{ \AA}$ , $V = 60.411(5) \text{ \AA}^3$						
Átomo	Pos.	x	y	z	$U \times 100 \text{ \AA}^2$	F.O.
La	1a	0	0	0	1.26(4)	0.5
Ba	1a	0	0	0	1.26(4)	0.5
Cu	1b	0.5	0.5	0.5	0.55(6)	0.5
Co	1b	0.5	0.5	0.5	0.55(6)	0.5
O	3c	0.5	0.5	0	$4.7(5)^{11,22}$ , $2.4(6)^{33}$	0.951(2)

$\lambda = 1.42239 \text{ \AA}$ , $ZPE = -0.0253(14)$ , $U = 614(17)$ , $V = -90(5)$ , $W = 2.6(9)$ , $X = 0$ , $Y = 18.4(5)$ , $A_s = -6.11(13)$ , $Y_e = -11.1(12)$ , 5 parámetros de background.						
$R_{wp} = 0.0929$ , $R_p = 0.0707$ , $R_{wp}(BS) = 0.0899$ , $R_p(BS) = 0.0733$ , $R(F^2) = 0.0837$ , $R = 0.339$ para 23 reflexiones, $\chi^2 = 2.939$ para 18 variables.						
11, 22 y 33 refieren a las componentes ij del tensor U anisotrópico						

bajo poder de dispersión de rayos X del oxígeno respecto de los demás elementos constituyentes de la estructura es esperable que la ocupación refinada sea menos confiable que lo que indica su incertidumbre.

Un primer análisis de la composición obtenida, suponiendo  $\delta$  cercano a 0.5 permite concluir que, lejos de lo esperado, el Cu y el Co no se encuentran en estados de oxidación II y III, ya que para ello  $\delta$  debería ser 0. El estado de oxidación medio de Cu y Co es III por lo tanto nos encontramos ante la presencia de Cu(III) y/o Co(IV) en la estructura.

Estos resultados preliminares motivaron a profundizar el estudio estructural mediante el planteo de modelos alternativos que mejoren el ajuste y permitan interpretar de manera más precisa las consecuencias de tener una composición cercana a  $\text{LaBaCuCoO}_{5.5}$ . La observación de máximos de difracción anchos puede ser causada no solo por la presencia de defectos micro-estructurales, muy difíciles de interpretar físicamente a partir de la estructura cúbica de tipo perovskita observada, sino también por la existencia de una estructura de simetría menor pero con dimensiones pseudo-cúbicas como las descritas para  $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$  y  $\text{LaBaCu}_{0.6}\text{Co}_{1.4}\text{O}_{5.6}$ . En estos casos, las reflexiones de índices relacionados por pseudo-simetría difieren en un ángulo muy pequeño en  $2\theta$  superponiéndose en extremo, de tal forma que los máximos anchos representan la suma dos o más máximos angostos.



El primer modelo puesto en práctica fue el P4/mmm análogo al resto de los REBaCuCoO<sub>5+δ</sub> donde  $\mathbf{a} = \mathbf{b} = \mathbf{a}_P$  y  $\mathbf{c} \approx 2\mathbf{a}_P$  pero con la posición de oxígeno no estequiométrica con ocupación 0.5 de partida. Las características del diagrama utilizado para realizar el análisis demostraron ser inadecuadas para el intento de refinamiento de este nuevo modelo por la razón principal de haber sido colectado en un rango muy corto de  $2\theta$ . Una estructura con  $\mathbf{c} = 2\mathbf{a}_P$ , presenta el pico 001 en  $d \approx 7.85 \text{ \AA}$  que corresponde a un ángulo  $2\theta_{001} \approx 10.3^\circ$  a la longitud de onda de trabajo (1.4223  $\text{\AA}$ ). El ángulo mínimo colectado es mayor que  $10.3^\circ$  y la falta de información en esa zona del diagrama impide tener información clave para el ajuste. El máximo de difracción 001 contiene información sobre los corrimientos de Ba, La, Cu, Co y O respecto de las posiciones ideales en la estructura perovskita. Adicionalmente, la necesidad de ajustar dos parámetros  $\mathbf{a}$  y  $\mathbf{c}$  en relación 1:2 a las posiciones de los máximos que pueden representarse con uno solo, presenta un problema de alta correlación en el refinamiento de mínimos cuadrados. Por estas razones, tanto el modelo P4/mmm, como otros: P4mm, Pmmm, I4mm ( $\mathbf{a} = \mathbf{b} = \sqrt{2} \mathbf{a}_P$ ,  $\mathbf{c} \approx 2\mathbf{a}_P$ ), Immm ( $\mathbf{a} \approx \sqrt{2} \mathbf{a}_P$ ,  $\mathbf{b} \approx \sqrt{2} \mathbf{a}_P$ ,  $\mathbf{c} \approx 2\mathbf{a}_P$ ) fracasaron al no poderse alcanzar la convergencia del proceso de ajuste. En algunos casos ni siquiera fue posible obtener una celda unidad estable frente al proceso iterativo.

Con el fin de ampliar los resultados obtenidos se realizaron medidas de SXPD en un rango más amplio de espaciados (llegando a  $d = 12 \text{ \AA}$ ) y con radiación de otras energías a temperatura ambiente así como difracción de neutrones a varias temperaturas.

#### **6.4 Caracterización estructural de LaBaCuCoO<sub>5+δ</sub> por NPD y SXPD a temperatura ambiente:**

Se preparó una nueva cantidad de muestra que fue utilizada para realizar experimentos de SXPD con energía 7.694 y 10.959 keV (la primera en condiciones de dispersión anómala de Co) y NPD a temperatura ambiente, 15, 50 y 150 K. Los diagramas de SXPD se pueden ver en la figura 3.7 y los de NPD en la figura 6.5 donde se puede ver que a bajas temperaturas presentan un pico que desaparece a altas, lo que indica su origen magnético. Este ordenamiento se discutirá en la sección 6.5.

Debido a deficiencias en la preparación de la muestra (se supone que el tiempo y la temperatura de calentamiento fueron insuficientes) los diagramas descritos resultaron

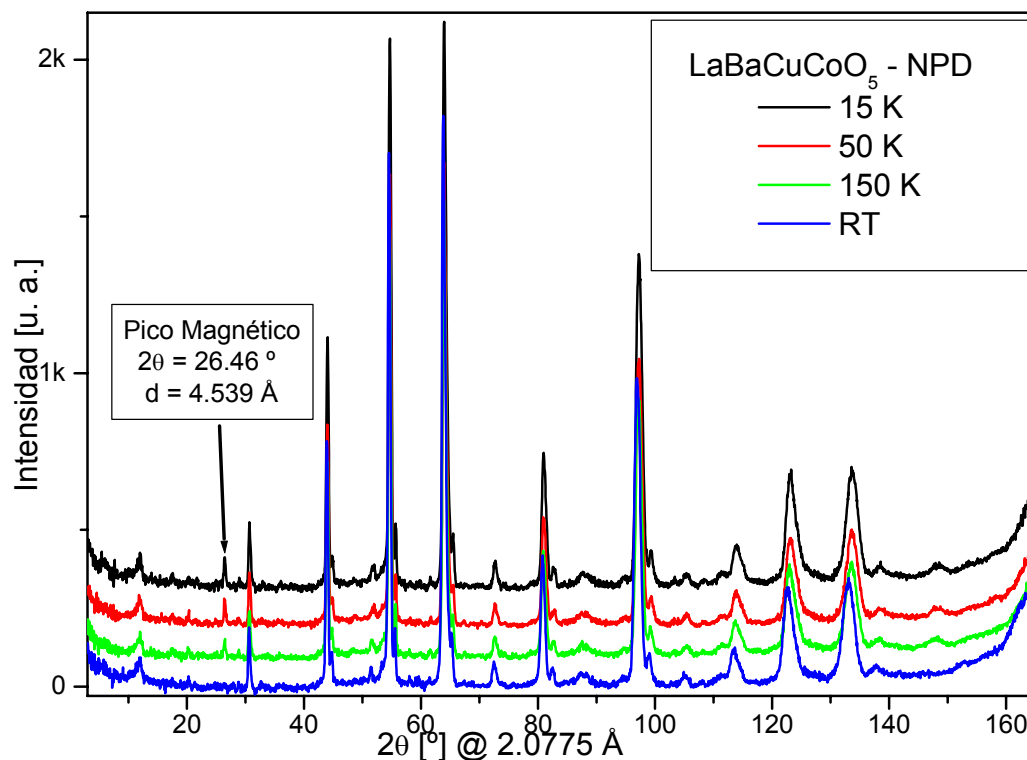


Figura 6.5: Diagramas de NPD de  $\text{LaBaCuCoO}_5$  obtenidos en setiembre de 2002 en el instrumento BT-1 del NCNR. Note los máximos de impurezas, pequeños, a la derecha de los máximos principales del diagrama y en  $2\theta = 12^\circ$ .

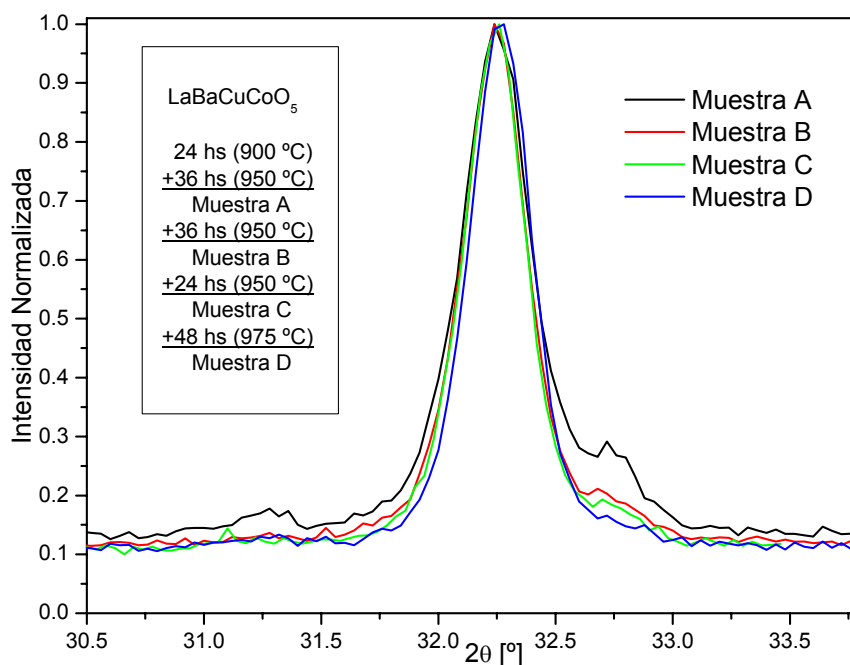


Figura 6.6: Variación de la intensidad de la impureza detectada en los diagramas de SXPD y NPD colectados sobre la segunda muestra. Los diagramas fueron obtenidos mediante el difractómetro convencional SEIFERT Scintag Pad II con radiación de  $\text{Cu-}K_\alpha$ . Note que no es clara la desaparición total de la misma en el último diagrama.

tener proporciones elevadas de una impureza cuya composición o celda unidad fue imposible determinar. Probablemente sea una fase relacionada con la deseada pero con estructura y composición distinta. Esta fase es visible en todos los diagramas de difracción como un pequeño pico a la derecha (a ángulos mayores) de los picos de la fase deseada y desaparece al calentar por más tiempo y/o a mayor temperatura.

La necesidad de volver a realizar diagramas de SXP y NPD luego de corroborar la presencia de una fase magnética ordenada a bajas temperaturas y para poder estudiar la estructura llevó a preparar una nueva muestra para los experimentos. Luego de realizar los procesos de calentamiento normales se detectó la presencia de la impureza nuevamente, procurándose su eliminación por sucesivos procesos de molienda, prensado y calentamiento para mejorar la homogeneidad de la misma. La figura 6.6 muestra el máximo principal de  $\text{LaBaCuCoO}_{5+\delta}$  luego de sucesivos procesos de calentamiento. La desaparición paulatina de la impureza es evidente aunque no total en la muestra final. Sobre la nueva muestra se realizaron diagramas de SXP a temperatura ambiente utilizando una energía de 9.669 keV y de NPD a temperatura ambiente, 50 y 170 K obteniéndose resultados análogos a los ya mostrados pero sin máximos de impureza claramente discernibles a ángulos altos. Los diagramas de NPD se muestran en la figura 6.7.

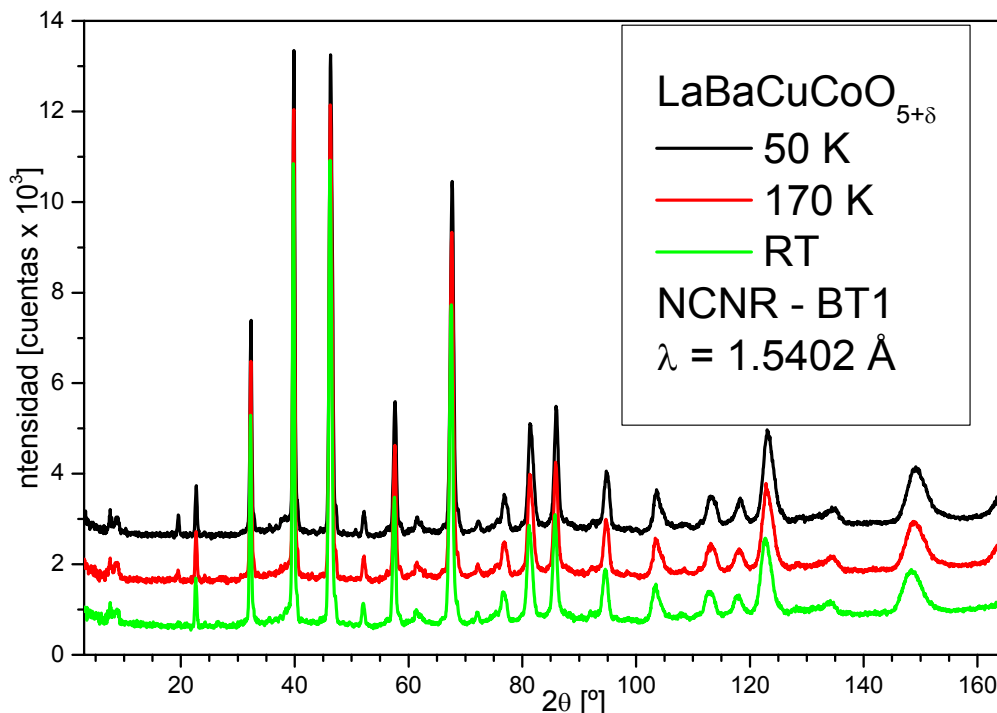


Figura 6.7: Diagramas de NPD obtenidos en noviembre de 2003 sobre una muestra pura de  $\text{LaBaCuCoO}_{5+\delta}$ . Nótese que en  $2\theta = 7^\circ$  se observa un máximo angosto y en  $2\theta = 8^\circ$  aún se observa un máximo muy irregular correspondiente a  $2\theta = 12^\circ$  de la figura 6.5. El máximo de  $7^\circ$  corresponde a  $d = 11.64 \text{ \AA}$ .

La presencia de máximos de difracción a ángulos bajos en los diagramas de difracción de neutrones se atribuyeron anteriormente a impurezas. Nuevamente se encuentra en esta muestra un máximo ancho que se supuso correspondía a la impureza no identificada. La intensidad de este máximo es menor que en los diagramas iniciales, lo que mantuvo esta hipótesis ya que se consideró que las nuevas muestras eran menos impuras, pero algo aún. La novedad en los diagramas es la aparición de un pequeño pico a ángulos aún inferiores al mencionado anteriormente. Este nuevo pico está ausente en los diagramas obtenidos en primera instancia sobre la muestra impura. En un análisis estructural inicial realizado con estos diagramas se procedió a ignorar este nuevo pico atribuyéndolo a otra forma de impureza, en pequeña cantidad.

Tabla 6.3: Resultados finales del refinamiento combinado de los diagramas NPD y SXPD – 9.669 keV con el modelo cúbico  $Pm\bar{3}m$ .

Diagrama	Tipo	E[keV]/ $\lambda[\text{Å}]^1$	Pol.	Barrido	Límites	Paso	Método de conteo
1	NPD	1.5403 <sup>1</sup>	0.5	$2\theta[^\circ]$	3 – 164.95	0.05	Tiempo constante/paso
2	SXPD	9.669	0.97	$Q[\text{Å}^{-1}]$	0.55 – 9	0.001	Cmc.

Diag.	# puntos	Peso	$R_{wp}$	$R_p$	$R_{wp}(BS)$	$R_p(BS)$	# refl.	$R(F^2)$	R
1	3099	1	0.0652	0.0525	0.0762	0.0628	26	0.0423	0.0352
2	8500	1	0.2348	0.1648	0.3118	0.1515	26	0.1570	0.0636
Suma	11599	-	0.0922	0.0623	0.1750	0.0800	-	-	-
$\chi^2=2.787$ para 39 variables									

	$\lambda[\text{Å}]$	ZPE [ $\times 10^2$ eV]	U $\times 10$	V $\times 10$	W	X	Y	A <sub>s</sub>	Y <sub>c</sub>	# p.b.
1	1.5403	-2.4(5)	177(5)	-76(6)	288(18)	0	4.1(9)	0.7(9)	-18.4(14)	11
2	1.28505(3)	-7.69(19)	165(8)	-1(5)	-29(9)	0	2.37(7)	-8.07(18)	-2.27(22)	6

**Parámetros de celda finales:**  $a = 3.91969(15) \text{ Å}$ ,  $V = 60.222(7) \text{ Å}^3$

Átomo	Pos.	x	y	z	U $\times 100 \text{ Å}^2$	F.O.
La	1a	0	0	0	1.46(26)	0.5
Ba	1a	0	0	0	1.46(26)	0.5
Cu	1b	0.5	0.5	0.5	1.23(31)	0.5
Co	1b	0.5	0.5	0.5	1.23(31)	0.5
O	3c	0.5	0.5	0	$4.48(5)^{11,22}, 1.62(7)^{33}$	0.880(4)

11, 22 y 33 refieren a las componentes ij del tensor U anisotrópico

Se procedió, como antes, a realizar el ajuste del diagrama por el método de Rietveld comenzando con la estructura tipo perovskita simple que diera buenos resultados para el diagrama de SXPD – 8.718 keV. Combinando entonces el diagrama

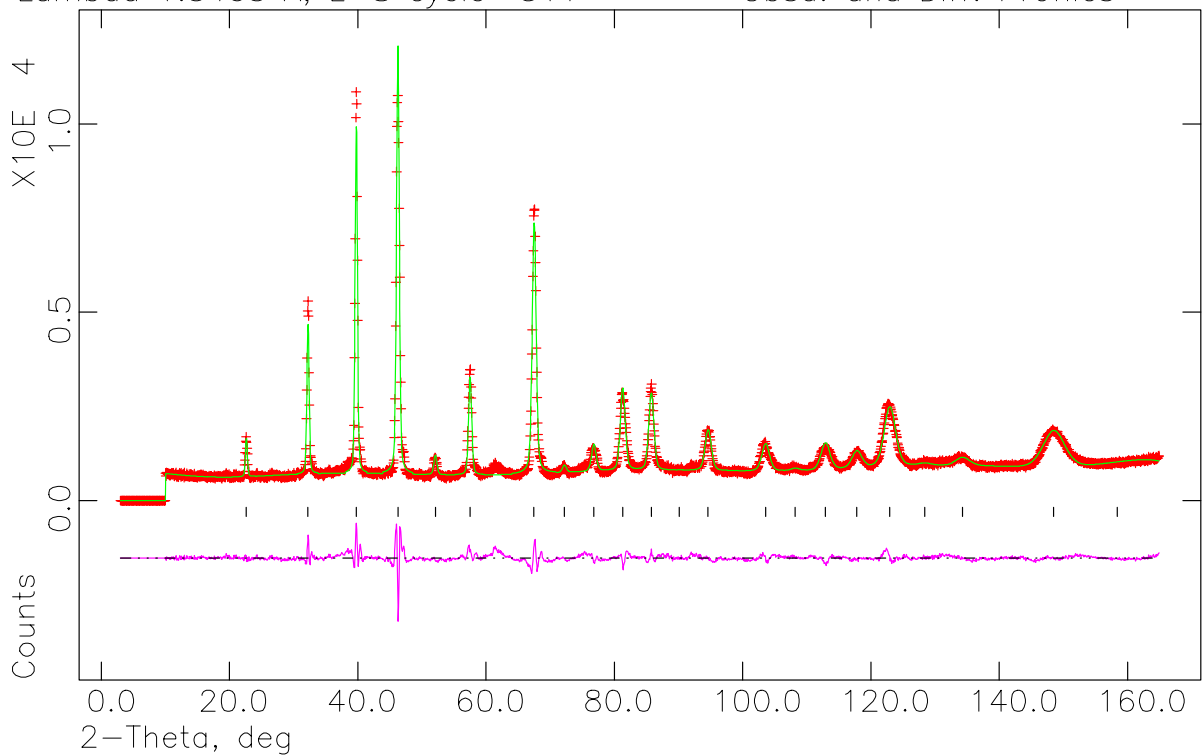
de NPD y de SXPDP – 9.669 keV se refinó la estructura en el modelo  $Pm\bar{3}m$ . El resultado, excluyendo la región del diagrama por debajo de  $10^\circ$  fue decepcionantemente malo para el diagrama de NPD y nuevamente aceptable para el de SXPDP, aunque las diferencias observadas fueron algo mayores que antes. La figura 6.8 muestra ambos diagramas ajustados luego del ciclo final de refinamiento. Las diferencias observadas son apreciables y el ajuste a la forma y posición de los máximos es deficiente. La tabla 6.3 muestra los parámetros indicadores del ajuste y los parámetros estructurales finales. Es interesante notar que los factores  $R(F^2)$  y  $R$  convencional toman valores excepcionalmente bajos, lo que contradice la mala calidad asignada al ajuste. La explicación de este fenómeno es simplemente que con el modelo cúbico utilizado las posiciones de los máximos se encuentran correctamente descritas y por lo tanto alcanza con un ajuste aceptable de las intensidades integradas observadas y calculadas (sin importar el ajuste de la forma de los máximos) para obtener factores  $R$  bajos (ver la discusión de la sección 2.7.3).

La determinación de la composición de la muestra luego de este refinamiento es de  $LaBaCuCoO_{5.28(2)}$ , quizás más cerca de la esperada originalmente. La realización de un ajuste utilizando sólo el diagrama de SXPDP volvió a arrojar un valor de  $\delta$  superior a 0.5, por lo que la indeterminación en este valor se mantuvo tomando en cuenta el mal ajuste global del diagrama de NPD.

Una inspección rigurosa de la curva de diferencia permite observar un gran número de máximos de difracción de pequeña magnitud (además de los excluidos de ángulos bajos) que no son descritos por el modelo cúbico. Estos tampoco se incluyen en el cálculo de  $R$  que es, por lo tanto, artificialmente bajo. La necesidad de explicarlos, así como de obtener un modelo alternativo al cúbico, que permita mejorar la comprensión del sistema llevó nuevamente a probar con nuevas celdas, múltiplos de la cúbica, que pudieran explicar los diagramas experimentales.

Una nueva inspección de los diagramas en regiones de espaciado  $\sim 7.85 \text{ \AA}$  (Figura 6.9) correspondiente a un eventual máximo de índices **001** de una estructura primitiva con  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  o  $\mathbf{c} \approx 2\mathbf{a}_P$ , arrojó la ausencia de máximos, tanto en el diagrama de NPD ( $2\theta \sim 11.2^\circ$  para  $\lambda = 1.5403 \text{ \AA}$ ) como en el de SXPDP ( $2\theta \sim 9.4^\circ$  para  $\lambda = 1.2850 \text{ \AA}$ ). Otros espaciados correspondientes a reflexiones de índices **101** en modelos centrados en el cuerpo como,  $I4mm$ ,  $I4/mmm$ ,  $Immm$ ,  $Imm2$ , etc. con celdas  $\mathbf{a} \approx \mathbf{b} \approx \sqrt{2} \mathbf{a}_P$ ,  $\mathbf{c} \approx 2\mathbf{a}_P$  ( $d_{101} \approx 4.5 \text{ \AA}$ ) tampoco presentan un máximo correspondiente.

LaBaCuCoO5, NPD RT, Pm-3m Hist 1  
Lambda 1.5403 A, L-S cycle 311 Obsd. and Diff. Profiles



LaBaCuCoO5, NPD RT, Pm-3m Hist 2  
Lambda 1.2851 A, L-S cycle 311 Obsd. and Diff. Profiles

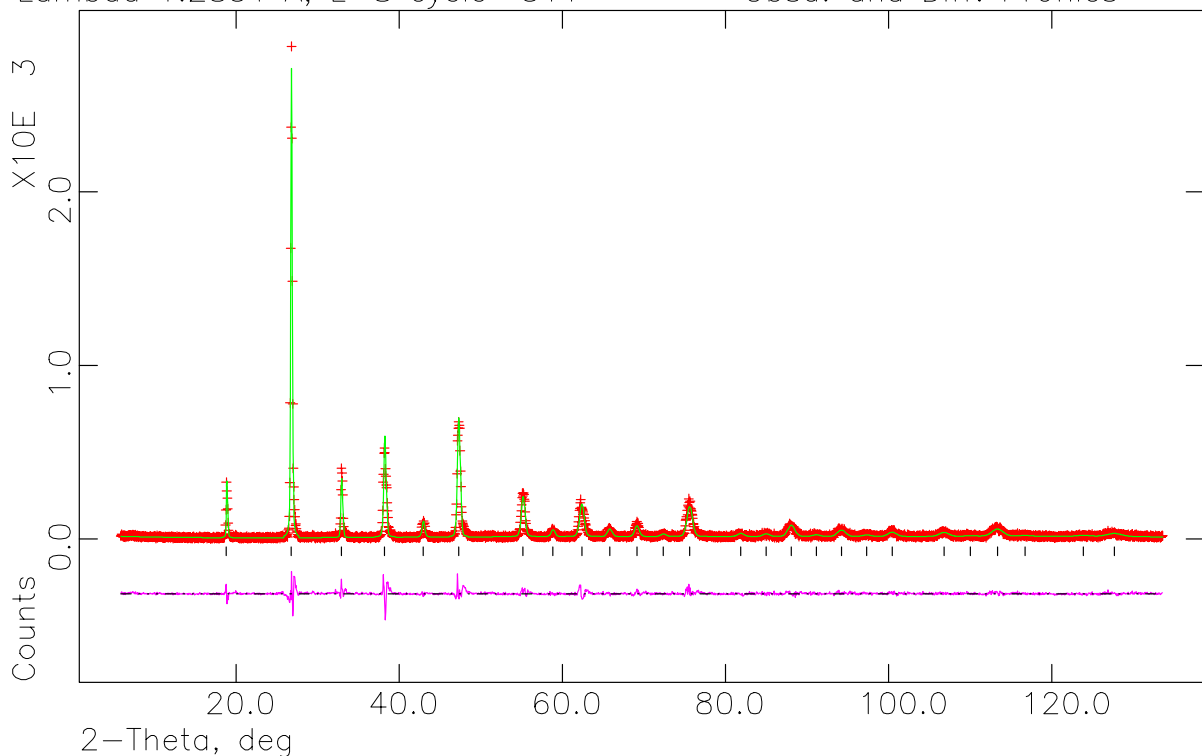


Figura 6.8: Diagramas de NPD y SXPD – 9.669 keV ajustados mediante un modelo cúbico  $Pm\bar{3}m$ , excluyendo la región de ángulos bajos del diagrama de NPD. Son de notar las grandes discrepancias entre el modelo y los datos para los máximos de mayor intensidad en ambos diagramas.

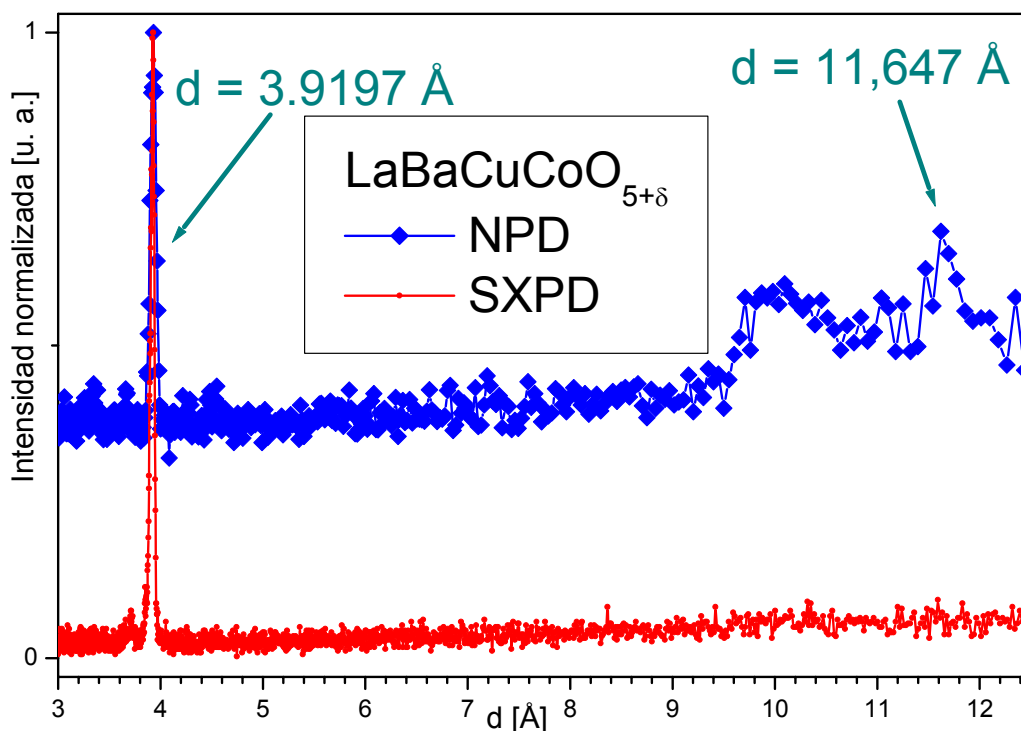


Figura 6.9. Región de espaciado superior a 3.9 Å de los diagramas de NPD y SXP utilizados para el análisis estructural. Se observa claramente la ausencia de máximos de difracción de rayos X para  $d > 3.92$  mientras que aparecen dos máximos claros en el diagrama de neutrones. Las intensidades fueron normalizadas a 1 en el máximo de  $d = 3.92$ . La altura del background refleja claramente la diferencia de relación señal-ruido en ambos diagramas.

La no observación del primer máximo permitido por simetría en un diagrama dificulta mucho la determinación correcta de los parámetros de celda, más aún en los casos en que existe pseudo-simetría.

La probabilidad de que determinado arreglo atómico produzca intensidad de difracción nula para una dirección cristalográfica determinada que no representa una extinción sistemática debida a simetría es baja, pero no nula. Esto permitiría afirmar que el arreglo de la estructura de  $\text{LaBaCuCoO}_{5+\delta}$  producirá intensidad nula para los espaciados mayores a 3.9 y por esa razón la figura 6.8 no muestra máximos de difracción de rayos X. Pero la probabilidad de que esto suceda a la vez con rayos X y neutrones es casi nula, debido a que el poder de dispersión de neutrones relativo de los átomos presentes en esta estructura es francamente diferente al de rayos X. Por esta razón la ausencia de máximos en la región de  $d > 3.9$  Å solo puede estar motivada por la simetría del arreglo (es decir las dimensiones de la celda y el grupo espacial).

Este análisis impedía encontrar un modelo alternativo al cúbico, con la consecuente dificultad para obtener un resultado confiable, hasta que se observó que

uno de los dos máximos de difracción asignado a impurezas en el diagrama NPD correspondía a un espaciado  $d = 11.65 \text{ \AA} \approx 3a_P$  (de las tablas 6.2 y 6.3,  $a_P = 3.9 \text{ \AA}$ ). En la figura 6.7 corresponde al primero de ellos en  $2\theta \approx 7^\circ$ .

Tabla 6.4: Posiciones cristalográficas de átomos del compuesto LaBaCuCoO<sub>5.5</sub> en celdas de tipo  $1 \times 1 \times 3$  con simetrías P4/mmm, P4mm y Pmmm.

Átomo	(x, y, z)	P4/mmm		P4mm		Pmmm	
		Wickoff	Variables	Wickoff	Variables	Wickoff	Variables
La	(0, 0, 0)	1a	F.O., $U_{11/33}$	1a	z, F.O., $U_{11/33}$	1a	F.O., $U_{ii}$
	(0, 0, 1/3)	2g	z, F.O., $U_{11/33}$	1a	z, F.O., $U_{11/33}$	2q	z, F.O., $U_{ii}$
	(0, 0, 2/3)	-	-	1a	z, F.O., $U_{11/33}$	-	-
Ba	(0, 0, 0)	1a	F.O., $U_{11/33}$	1a	z, F.O., $U_{11/33}$	1a	F.O., $U_{ii}$
	(0, 0, 1/3)	2g	z, F.O., $U_{11/33}$	1a	z, F.O., $U_{11/33}$	2q	z, F.O., $U_{ii}$
	(0, 0, 2/3)	-	-	1a	z, F.O., $U_{11/33}$	-	-
Cu	(1/2, 1/2, 1/6)	2h	z, F.O., $U_{11/33}$	1b	z, F.O., $U_{11/33}$	2t	z, F.O., $U_{ii}$
	(1/2, 1/2, 1/2)	1d	F.O., $U_{11/33}$	1b	z, F.O., $U_{11/33}$	1h	F.O., $U_{ii}$
	(1/2, 1/2, 5/6)	-	-	1b	z, F.O., $U_{11/33}$	-	-
Co	(1/2, 1/2, 1/6)	2h	z, F.O., $U_{11/33}$	1b	z, F.O., $U_{11/33}$	2t	z, F.O., $U_{ii}$
	(1/2, 1/2, 1/2)	1d	F.O., $U_{11/33}$	1b	z, F.O., $U_{11/33}$	1h	F.O., $U_{ii}$
	(1/2, 1/2, 5/6)	-	-	1b	z, F.O., $U_{11/33}$	-	-
O <sub>apical</sub>	(1/2, 1/2, 0)	1c	F.O., $U_{11/33}$	1b	z, F.O., $U_{11/33}$	1f	F.O., $U_{ii}$
	(1/2, 1/2, 1/3)	2h	z, F.O., $U_{11/33}$	1b	z, F.O., $U_{11/33}$	2t	z, F.O., $U_{ii}$
	(1/2, 1/2, 2/3)	-	-	1b	z, F.O., $U_{11/33}$	-	-
O <sub>basal</sub>	(1/2, 0, 1/6)	4i	z, F.O., $U_{ii}$	2c	z, F.O., $U_{ii}$	2s	F.O., $U_{ii}$
	(1/2, 0, 1/2)	2e	F.O., $U_{ii}$	2c	z, F.O., $U_{ii}$	1d	z, F.O., $U_{ii}$
	(1/2, 0, 5/6)	-	-	2c	z, F.O., $U_{ii}$	-	-
	(0, 1/2, 1/6)	-	-	-	-	2s	z, F.O., $U_{ii}$
	(0, 1/2, 1/2)	-	-	-	-	1d	z, F.O., $U_{ii}$
(0, 1/2, 5/6)	-	-	-	-	-	-	

Los sitios ocupados por – corresponden a átomos relacionados por simetría con otros que se describen en la tabla.

La única celda que puede explicar este máximo, además de los máximos ya explicados por el modelo cúbico, es tal que  $a \approx b \approx a_P$ ,  $c \approx 3a_P$  es decir una celda de dimensiones aproximadas  $3.92 \times 3.92 \times 11.65 \text{ \AA}$ . Esta posibilidad, no explorada para éste sistema, es consistente con la formulación de estructuras pseudo-cúbicas con dimensiones múltiplos de la celda cúbica de perovskita y menor simetría que ésta.

Los grupos espaciales compatibles con una celda triple en la dirección **c** y simple en **a** y **b** y estructura de capas (Co/Cu)O<sub>2</sub> alternadas con (La/Ba)O a distancia aproximada  $a_P/2$  son los tetragonales: P4/mmm, P4mm, P4/m y P4; los ortorrómbicos Pmmm, Pmm2 y P222, los monoclinicos P2/m, Pm y P2 y los triclinicos  $P\bar{1}$  y P1. Sin embargo los de menor simetría (monoclinicos, triclinicos, P222, Pmm2, P4 y P4/m) son



poco razonables. El procedimiento a seguir es comenzar con el de mayor simetría e ir estudiando el ajuste, de forma de decidir si es necesario bajar a menor simetría o se debe conservar la estudiada.

La figura 1.3.b (página 10) muestra un diagrama de la estructura tipo 1x1x3 consistente con cualquiera de los grupos espaciales mencionados. Cada sitio de O puede estar ocupado o vacante para ajustar a la estequiometría requerida. La tabla 6.4 muestra las posiciones ocupadas por los átomos de Ba, La, Cu, Co y O en los tres grupos espaciales de más alta simetría (P4/mmm, P4mm y Pmmm) y las variables estructurales a ser refinadas en cada uno de ellos.

Trasladando el razonamiento realizado para el diagrama de NPD al diagrama de SXPD no se obtienen resultados consistentes ya que éste último no presenta máximo de difracción alguno por encima de 3.92 Å. Debe existir una justificación estructural razonable para aceptar el modelo propuesto y aplicarlo al diagrama de SXPD, de lo contrario se estaría obviando evidencia experimental tan válida, como la observada en el diagrama de NPD.

El cálculo teórico de la intensidad de difracción de la reflexión 001 puede hacerse a partir de factor de estructura correspondiente, según la fórmula 2.28. De esta manera, suponiendo que el modelo tetragonal P4/mmm es el adecuado para describir la estructura, tomando los datos de la tabla 6.4 y notando que el modelo es centrosimétrico se tiene:

$$F_{001} = \sum_j f_j \exp(2\pi i \vec{s} \cdot \vec{r}_j) = \sum_j f_j \cos[2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)] = \sum_j f_j \cos(2\pi \cdot z_j)$$

y sustituyendo  $f_j$  y  $z_j$  por los valores de la tabla incluyendo el factor de ocupación de cada átomo:

$$F_{001} = \frac{1}{2}(f_{La} + f_{Ba}) + \delta_0 \cdot f_O + \left[ \frac{1}{2}(f_{Cu} + f_{Co}) + 2f_O \right] \cos\left(2\pi \cdot \frac{1}{6}\right) + \\ \left[ \frac{1}{2}(f_{La} + f_{Ba}) + \delta_1 \cdot f_O \right] \cos\left(2\pi \cdot \frac{1}{3}\right) + \left[ \frac{1}{2}(f_{Cu} + f_{Co}) + 2f_O \right] \cos\left(2\pi \cdot \frac{1}{2}\right) + \\ \left[ \frac{1}{2}(f_{La} + f_{Ba}) + \delta_2 \cdot f_O \right] \cos\left(2\pi \cdot \frac{2}{3}\right) + \left[ \frac{1}{2}(f_{Cu} + f_{Co}) + 2f_O \right] \cos\left(2\pi \cdot \frac{5}{6}\right)$$

siendo  $\delta_0$ ,  $\delta_1$  y  $\delta_2$  las ocupaciones de los sitios donde se ubican los oxígenos apicales de las pirámides. Recordando que  $\cos(\pi/3) = \cos(5\pi/3) = -\cos(2\pi/3) = -\cos(4\pi/3) = 0.5$  y que  $\cos(\pi) = -1$  se obtiene:

$$\begin{aligned}
F_{001} &= \frac{1}{2}(f_{La} + f_{Ba}) + \delta_0 \cdot f_o + \frac{1}{2} \left[ \frac{1}{2}(f_{Cu} + f_{Co}) + 2f_o \right] - \frac{1}{2} \left[ \frac{1}{2}(f_{La} + f_{Ba}) + \delta_1 \cdot f_o \right] - \\
&- \left[ \frac{1}{2}(f_{Cu} + f_{Co}) + 2f_o \right] - \frac{1}{2} \left[ \frac{1}{2}(f_{La} + f_{Ba}) + \delta_2 \cdot f_o \right] + \frac{1}{2} \left[ \frac{1}{2}(f_{Cu} + f_{Co}) + 2f_o \right] = \\
&= \left( \frac{1}{2} - \frac{1}{4} - \frac{1}{4} \right) (f_{La} + f_{Ba}) + \left( \frac{1}{4} - \frac{1}{2} + \frac{1}{4} \right) (f_{Cu} + f_{Co}) + \left( \delta_0 + 1 - \frac{\delta_1}{2} - 2 - \frac{\delta_2}{2} + 1 \right) f_o \\
&\Rightarrow F_{001} = \left( \delta_0 - \frac{\delta_1 + \delta_2}{2} \right) f_o
\end{aligned}$$

En condiciones normales, con  $\delta \approx 0.5$  las ocupaciones de los tres sitios sumadas deben ser del orden de 2.5, es decir cada uno de ellos del orden de 0.83. Existen dos casos extremos entre los cuales se encuentra el valor de  $F_{001}$ . Si el sitio con  $z = 0$  está 100 % ocupado,  $\delta_0 = 1$  y  $\delta_1 + \delta_2 = 1.5$  con lo que  $F_{001} = 0.25f_o$ , mientras que si los sitios con  $z \neq 0$  están 100 % ocupados  $\delta_0 = 0.5$  y  $\delta_1 + \delta_2 = 2 \Rightarrow F_{001} = -0.5f_o$ . Considerando que la intensidad es proporcional al cuadrado de  $F_{hkl}$  (ecuación 2.27) y que  $f$  es proporcional al número de electrones del átomo, en el caso más favorable  $I_{001}$  sería proporcional a  $0.25 \cdot 8^2$ , es decir  $I_{001} \propto 16$ . Si ahora hallamos el factor de estructura del pico 100 efectivamente visible en el diagrama (y cuya multiplicidad es el doble que la del 001 pues  $d_{010} = d_{100}$  en el modelo tetragonal) se obtiene:

$$F_{100} = \sum_j f_j \cos[2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)] = \sum_j f_j \cos(2\pi \cdot x_j)$$

y sustituyendo nuevamente las coordenadas  $x_j$  de los átomos involucrados:

$$\begin{aligned}
F_{100} &= 3 \left[ \frac{1}{2}(f_{La} + f_{Ba}) + f_o \right] + \left[ 3 \cdot \left( \frac{1}{2}(f_{Cu} + f_{Co}) + 2f_o \right) + \delta_0 f_o + \delta_1 f_o + \delta_2 f_o \right] \cos\left(2\pi \cdot \frac{1}{2}\right) = \\
&= 3 \left[ \frac{1}{2}(f_{La} + f_{Ba}) + f_o \right] - \left[ 3 \cdot \left( \frac{1}{2}(f_{Cu} + f_{Co}) + 2f_o \right) + \delta_0 \cdot f_o + \delta_1 \cdot f_o + \delta_2 \cdot f_o \right] = \\
&= \frac{3}{2}(f_{La} + f_{Ba} - f_{Cu} - f_{Co}) + (3 - 6 - \delta_0 - \delta_1 - \delta_2)f_o
\end{aligned}$$

$$\Rightarrow F_{100} = \frac{3}{2}(f_{La} + f_{Ba} - f_{Cu} - f_{Co}) + \left( 3 - \sum_0^2 \delta_i \right) f_o$$

Asumiendo nuevamente  $\delta = 0.5$  tenemos que la suma de  $\delta_i$  es 2.5 y  $F_{100}$  se transforma

$$\text{en } F_{100} = \frac{3}{2}(57 + 56 - 29 - 27) - 0.5 \cdot 8 = 81.5 \Rightarrow I_{100} \propto 2 \times (81.5)^2 = 13284.5$$

Por lo tanto queda demostrado que la intensidad del pico 001, invisible en el diagrama de SXPD para la muestra, es, en el caso más favorable, unas 800 veces menor que la del 100, siendo imposible su detección (a pesar de la altísima relación señal – ruido que se puede obtener en el diagrama mencionado). Más difícil será observar este pico, si la distribución de oxígeno no estequiométrico es más uniforme en los tres sitios, y por lo tanto  $F_{001}$  es menor que  $0.5f_o$ .

Se puede ir un paso más allá y analizar cómo afecta al factor de estructura del pico 001 la posición relativa en z de los átomos (ya que esta coordenada se refina para la mayor parte de ellos). Incluso en los casos en que los corrimientos sean apreciables para que haya cambios significativos en los números, la diferencia de poder de dispersión del par Ba/La respecto al par Cu/Co es casi de 2 a 1 por lo que corrimientos en z inversamente proporcionales a ésta relación producirán la anulación de términos en  $F_{001}$  manteniéndose el valor indetectable de  $I_{001}$ .

Este razonamiento puede extenderse al cálculo de la intensidad del pico 001 de cualquier celda con  $\mathbf{c} = n\mathbf{a}_P$  pudiéndose demostrar que ésta es despreciable respecto a  $I_{100}$ , al depender únicamente de la diferencia de factores de ocupación de los oxígenos no estequiométricos. Queda justificado, por lo tanto, que el diagrama de difracción de rayos X no presenta indicios de superestructuras pseudo-cúbicas, ya que las intensidades de difracción de posibles familias de planos 001 correspondiente a superceldas con  $\mathbf{c} = n\mathbf{a}_P$  son insignificantes (este razonamiento también es válido para  $n = 2$ ).

Repitiendo el razonamiento para el poder de dispersión de neutrones, cambiando  $f_j$  por  $b_j$  se obtiene:

$$I_{001}(n^0) \propto \left[ \left( \delta_0 - \frac{\delta_1 + \delta_2}{2} \right) b_o \right]^2$$

$$I_{100}(n^0) \propto 2 \left[ \frac{3}{2} (b_{La} + b_{Ba} - b_{Cu} - b_{Co}) + \left( 3 - \sum_0^2 \delta_i \right) b_o \right]^2$$

y cambiando  $b_i$  por los valores de la tabla 2.5:

$$I_{001}(n^0) \propto (5.8)^2 \left( \delta_0 - \frac{\delta_1 + \delta_2}{2} \right)^2 = 8.41(2\delta_0 - \delta_1 - \delta_2)^2$$

$$I_{100}(n^0) \propto 2 \left[ \frac{3}{2} (8.24 + 5.07 - 7.72 - 2.49) + (3 - 2.5) \cdot 5.8 \right]^2 = 114.5$$

habiendo asumido que  $\delta = 0.5$ .

Si simplificamos  $I_{001}$  tomando en cuenta que  $\Sigma \delta_i = 2.5$  y que en los modelos Pmmm y P4/mmm  $\delta_l = \delta_2$  por simetría, queda  $2\delta_0 - \delta_l - \delta_2 = (5 - 6\delta_l)$ , lo que lleva a que:

$$\frac{I_{001}(n^0) \propto 8.41(5 - 6\delta_1)^2}{I_{100}(n^0) \propto 114.5} \Rightarrow \frac{I_{001}}{I_{100}} = 0.07 \cdot (5 - 6\delta_1)^2$$

es claro que si  $\delta_l = 0.8333$  el pico 001 tendrá intensidad nula, y que para valores de  $\delta_l$  comprendidos en el intervalo [0.77, 0.89] la intensidad del pico 001 será menor que un centésimo que la del pico 100, pero para todo el resto de posibles valores de  $\delta_l$  la  $I_{001}$  sería apreciable frente a  $I_{100}$  y ambos picos serán visibles en el diagrama (sin considerar otros factores estructurales u otro posible valor de  $\delta$ ). Queda demostrado que es probable observar el pico 001 en diagramas de NPD y a la vez no observarlo en diagramas de SXPD de altísima resolución, debido a la combinación de factores de dispersión y estructuras particulares de este sistema, quedando validada la observación hecha.

Luego para este sistema será el diagrama de difracción de neutrones, el que deberá mirarse con más cuidado a la hora de decidir si un ajuste es adecuado o no, ya que en él la diferencia de poder de dispersión de los átomos de oxígeno produce una intensidad significativa. Es decir que sólo es posible determinar los parámetros de la superestructura mediante la difracción de neutrones. Debe notarse, entonces, que la técnica de difracción de rayos X es poco adecuada, como única herramienta, para estudiar este compuesto en particular, por sus peculiaridades estructurales y de fórmula, no siendo esto necesariamente cierto para otros REBaCuCoO<sub>5+δ</sub> como se ha demostrado experimentalmente en los capítulos 4 y 5.

No existían en bibliografía menciones a estructuras REBaM<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub> con este tipo de superestructura 1×1×3, siendo M una mezcla de cationes. Sin embargo, realizando una búsqueda por dimensiones de celda unitaria en la base de datos inorgánicos ICSD [6.3] se encontró el compuesto La<sub>1.5</sub>Ba<sub>1.5</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7±δ</sub> [6.4-6.8] cuya estructura tetragonal, P4/mmm está basada en una celda unidad  $\mathbf{a} = \mathbf{b} \approx \mathbf{a}_p$  y  $\mathbf{c} \approx 3\mathbf{a}_p$ . Esta celda es de dimensiones similares a las de los superconductores cerámicos de la serie 123, como el YBCO (YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6</sub>) o en particular el LaBCO [6.9].

La relación entre el compuesto La<sub>1.5</sub>Ba<sub>1.5</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7±δ</sub> y LaBaCuCoO<sub>5+δ</sub> se hace evidente al dividir la fórmula de la primera entre 1.5 obteniéndose LaBaCu<sub>2</sub>O<sub>5-δ</sub>. Sustituyendo un Cu por Co en el LaBaCu<sub>2</sub>O<sub>5-δ</sub> se obtendrá una estructura probablemente isomorfa donde algunos sitios de Cu son ocupados por Co, con el

consiguiente aumento en la cantidad de oxígeno en la fórmula, al ser el Co predominantemente (III) mientras que en el compuesto original el estado de oxidación medio de Cu oscila entre 2.3 y 2.5 según el valor de  $\delta$ .

Con el fin de agotar el mayor número de posibilidades se realizaron en paralelo, tres refinamientos en los grupos espaciales tetragonales P4/mmm, P4mm y ortorrómbico Pmmm. Se lograron ajustes adecuados utilizando los modelos P4/mmm y Pmmm. El intento de refinamiento en el grupo espacial P4mm resultó infructuoso ya que la correlación entre posiciones, factores de ocupación y factores de temperatura de

Tabla 6.5: Resultados finales del refinamiento combinado de los diagramas NPD y SXPD – 9.669 keV con el modelo tetragonal P4/mmm basado en una celda 1×3.

Diag.	# puntos	Peso	$R_{wp}$	$R_p$	$R_{wp}(BS)$	$R_p(BS)$	# refl.	$R(F^2)$	R
1	3113	1	0.0533	0.0426	0.0461	0.0397	164	0.0637	0.0943
2	8476	1	0.2124	0.1453	0.2751	0.1266	226	0.1327	0.0907
Suma	11589	-	0.0799	0.0516	0.1487	0.0564	-	-	-
$\chi^2=2.086$ para 54 variables									

	$\lambda[\text{Å}]$	ZPE [ $\times 10^2$ °]	U $\times 10$	V $\times 10$	W	X	Y	A <sub>s</sub>	Y <sub>e</sub>	# p.b.
1	1.5403	0.0(5)	131(5)	-78(5)	284(16)	0	36.7(10)	5.8(9)	2.2(13)	12
2	1.28507(9)	-6.11(28)	102(8)	-1(5)	-13(7)	0.9(5)	9.2(23)	-6.35(25)	26.0(16)	6

**Parámetros de celda finales:**  
a = 3.92865(23) Å, c = 11.7081(8), V = 180.706(19) Å<sup>3</sup>

Atomo	x	y	z	F.O.	U11 <sup>1</sup>	U22 <sup>1</sup>	U33 <sup>1</sup>
La1	0	0	0	0.195(36)	1.52(5)	1.52(5)	0.82(10)
Ba1	0	0	0	0.805(36)	1.52(5)	1.52(5)	0.82(10)
La2	0	0	0.3375(4)	0.652(18)	1.52(5)	1.52(5)	0.82(10)
Ba2	0	0	0.3375(4)	0.348(18)	1.52(5)	1.52(5)	0.82(10)
Cu1	0.5	0.5	0.1731(8)	0.405(13)	0.87(7)	0.87(7)	1.66(17)
Co1	0.5	0.5	0.1731(8)	0.595(13)	0.87(7)	0.87(7)	1.66(17)
Cu2	0.5	0.5	0.5	0.690(26)	0.87(7)	0.87(7)	1.66(17)
Co2	0.5	0.5	0.5	0.310(26)	0.87(7)	0.87(7)	1.66(17)
O1	0.5	0.5	0	0.944(18)	2.07(16)	2.07(16)	2.42
O2	0.5	0.5	0.3291(10)	0.705(12)	2.07(16)	2.07(16)	2.42
O3	0.5	0	0.1747(8)	1	7.35(29)	2.18(8)	5.55(20)
O4	0.5	0	0.5	1	6.24(29)	1.07(8)	4.43(20)

Composición Final: **LaBaCuCoO<sub>5.57(3)</sub>**

<sup>1</sup> U<sub>ii</sub>×10<sup>2</sup> Å<sup>2</sup>, U<sub>ij</sub> = 0  $\forall$  i≠j.

átomos equidistantes del centro de la celda en la dirección *c* impedía la convergencia del proceso iterativo ya desde las primeras etapas del refinamiento. Este tipo de comportamientos suele ser indicativo de la necesidad de inclusión de elementos de simetría extra en el modelo. El agregado de un plano de simetría (espejo) normal a *c* en el centro de una celda con simetría P4mm la transforma en P4/mmm lo que inmediatamente permitió descartar el grupo espacial no centrosimétrico. Este comportamiento es análogo al observado en los compuestos REBaCuCoO<sub>5</sub> con RE = Y, Dy, Er y Tm donde es imposible lograr la convergencia del modelo en un grupo

Tabla 6.6: Resultados finales del refinamiento combinado de los diagramas NPD y SXPD – 9.669 keV con el modelo ortorrómbico Pmmm basado en una celda 1×1×3.

Diag.	# puntos	Peso	$R_{wp}$	$R_p$	$R_{wp}(BS)$	$R_p(BS)$	# refl.	$R(F^2)$	R
1	3113	1	0.0510	0.0407	0.0462	0.0385	278	0.0590	0.0799
2	8476	1	0.2098	0.1436	0.2658	0.1241	384	0.1254	0.0827
Suma	11589	-	0.0779	0.0497	0.1436	0.0548	-	-	-
$\chi^2=1.985$ para 61 variables									

	$\lambda[\text{Å}]$	ZPE [ $\times 10^2$ °]	U $\times 10$	V $\times 10$	W	X	Y	A <sub>s</sub>	Y <sub>e</sub>	# p.b.
1	1.5403	1.1(6)	112(5)	-68(6)	250(17)	0	30.5(10)	7.7(10)	1.70(14)	12
2	1.28510(10)	-4.9(4)	77.3(8)	-3(5)	-8(8)	0.8(5)	4.6(23)	-4.8(4)	38.9(17)	6

**Parámetros de celda finales:**  
 $a = 3.92231(30) \text{ Å}$ ,  $b = 3.93595(33) \text{ Å}$ ,  $c = 11.7073(8) \text{ Å}$ ,  $V = 180.737(24) \text{ Å}^3$

Atomo	x	y	z	F.O.	U11 <sup>1</sup>	U22 <sup>1</sup>	U33 <sup>1</sup>
La1	0	0	0	0.256(31)	2.00(20)	1.01(14)	0.78(12)
Ba1	0	0	0	0.744(31)	2.00(20)	1.01(14)	0.78(12)
La2	0	0	0.3373(4)	0.622(16)	2.00(20)	1.01(14)	0.78(12)
Ba2	0	0	0.3373(4)	0.378(16)	2.00(20)	1.01(14)	0.78(12)
Cu1	0.5	0.5	0.1747(8)	0.437(11)	1.24(25)	0.83(19)	1.31(21)
Co1	0.5	0.5	0.1747(8)	0.563(11)	1.24(25)	0.83(19)	1.31(21)
Cu2	0.5	0.5	0.5	0.625(21)	1.24(25)	0.83(19)	1.31(21)
Co2	0.5	0.5	0.5	0.375(21)	1.24(25)	0.83(19)	1.31(21)
O1	0.5	0.5	0	0.974(20)	3.36(54)	8.17(66)	1.02
O2	0.5	0.5	0.3305(11)	0.718(12)	3.36(54)	8.17(66)	1.02
O3	0.5	0	0.1771(26)	1	2.07(33)	6.45(38)	4.30(27)
O4	0	0.5	0.1773(26)	1	2.07(33)	6.45(38)	4.30(27)
O5	0.5	0	0.5	1	0.41(18)	0.41(18)	8.65(53)
O6	0	0.5	0.5	1	0.41(18)	0.41(18)	8.65(53)

Composición Final: **LaBaCuCoO<sub>5.61(3)</sub>**

<sup>1</sup> U<sub>ii</sub> × 10<sup>2</sup> Å<sup>2</sup>, U<sub>ij</sub> = 0  $\forall$  i ≠ j.

espacial no centrosimétrico  $P4mm$ , agravado en este caso por el mayor número de átomos independientes en la estructura. Las tablas 6.5 y 6.6 muestran los resultados obtenidos para los grupos espaciales que permitieron un refinamiento estable y la convergencia del modelo y la figura 6.10 los diagramas ajustados mediante el modelo ortorrómbico (las diferencias entre ambos ajustes son invisibles a la escala en que se representan los diagramas).

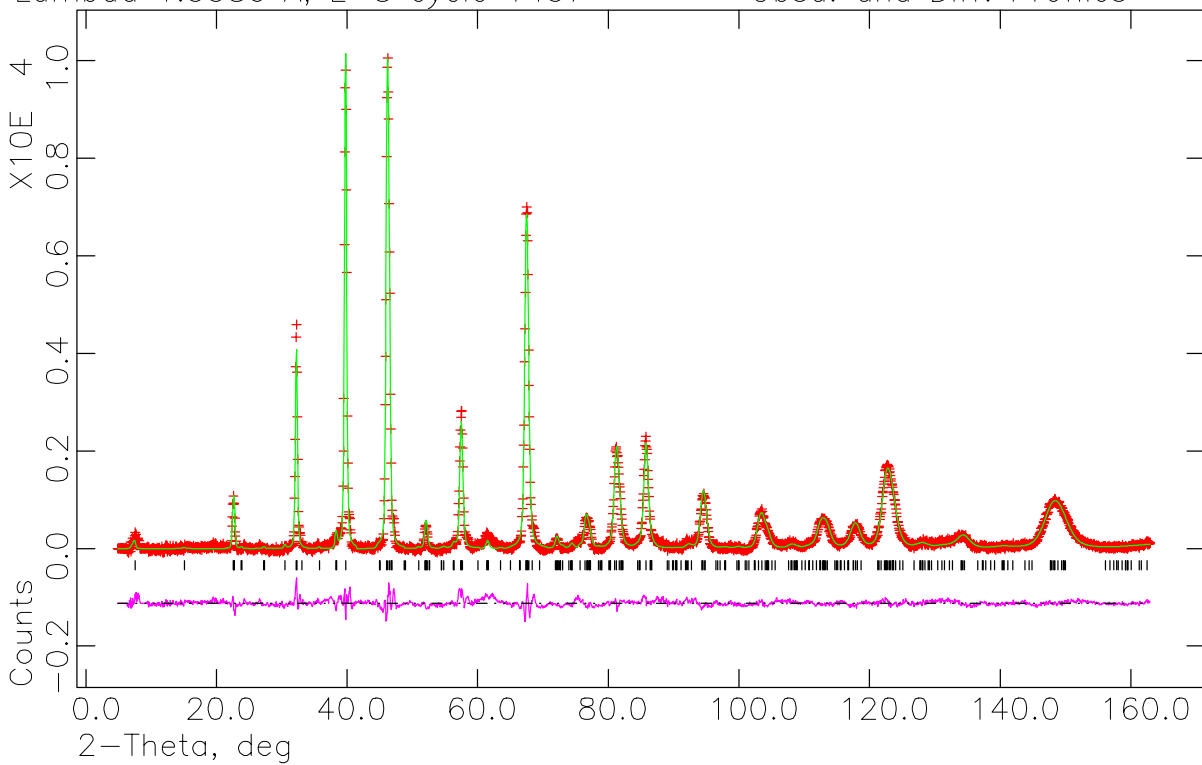
Del análisis de los parámetros indicadores del ajuste, se puede extraer, que el modelo ortorrómbico produce un mejor ajuste en general que el modelo tetragonal, lo que es esperable al aumentar el número de parámetros a ajustar. Ambos modelos presentan factores de acuerdo levemente superiores que los observados para refinamientos de las estructuras  $REBaCuCoO_5$  ( $RE = Y, Dy, Er$  y  $Tm$ ). Sin embargo, estos factores son menores que el refinamiento de  $LaBaCuCoO_{5+\delta}$  mediante el modelo cúbico. Esto permite afirmar que, como se observó para otros compuestos similares, ambos modelos no tienen la complejidad necesaria para describir exactamente la estructura y por lo tanto los ajustes al diagrama son deficientes.

Es necesario notar que la presencia de una cantidad apenas visible de impureza afecta al ajuste produciendo valores más grandes de los parámetros indicadores del ajuste del perfil, mientras que no afectan en igual medida a los parámetros  $R(F^2)$  y  $R$ , que solo consideran las regiones de máximos de difracción. Estos dos parámetros se presentan sensiblemente diferentes en ambos modelos, favoreciendo claramente al modelo ortorrómbico, sin embargo son notoriamente mayores que los observados para el modelo cúbico. Esto se debe, como se dijo, a que el número de reflexiones que se contabilizan para el cálculo afecta directamente a estos parámetros, siendo mayores a mayor número de reflexiones incluidas. En base a esto, considerando que los parámetros de ajuste de los diagramas favorecen al modelo ortorrómbico  $Pmmm$  se lo eligió como el más adecuado para describir la estructura, dejando el tetragonal  $P4/mmm$  como una alternativa probable pero de menor calidad. Los factores  $R(F^2)$  y  $R$  para este modelo son menores que para el tetragonal a pesar de estar calculados en base a casi el doble de reflexiones.

La figura 6.11 muestra la estructura final obtenida a partir del modelo ortorrómbico  $Pmmm$ .

La elección hecha en base a los parámetros de ajuste no imposibilita que la simetría local de ciertas regiones del espacio no sea tetragonal o cúbica, ya que, como se dijo, la complejidad de la estructura parece ser superior a la del modelo, no pudiéndose

LaBaCuCoO5, NPD RT, Pmmm 3x1. Hist 1  
Lambda 1.5380 A, L-S cycle 1457 Obsd. and Diff. Profiles



LaBaCuCoO5, NPD RT, Pmmm 3x1. Hist 2  
Lambda 1.2833 A, L-S cycle 1457 Obsd. and Diff. Profiles

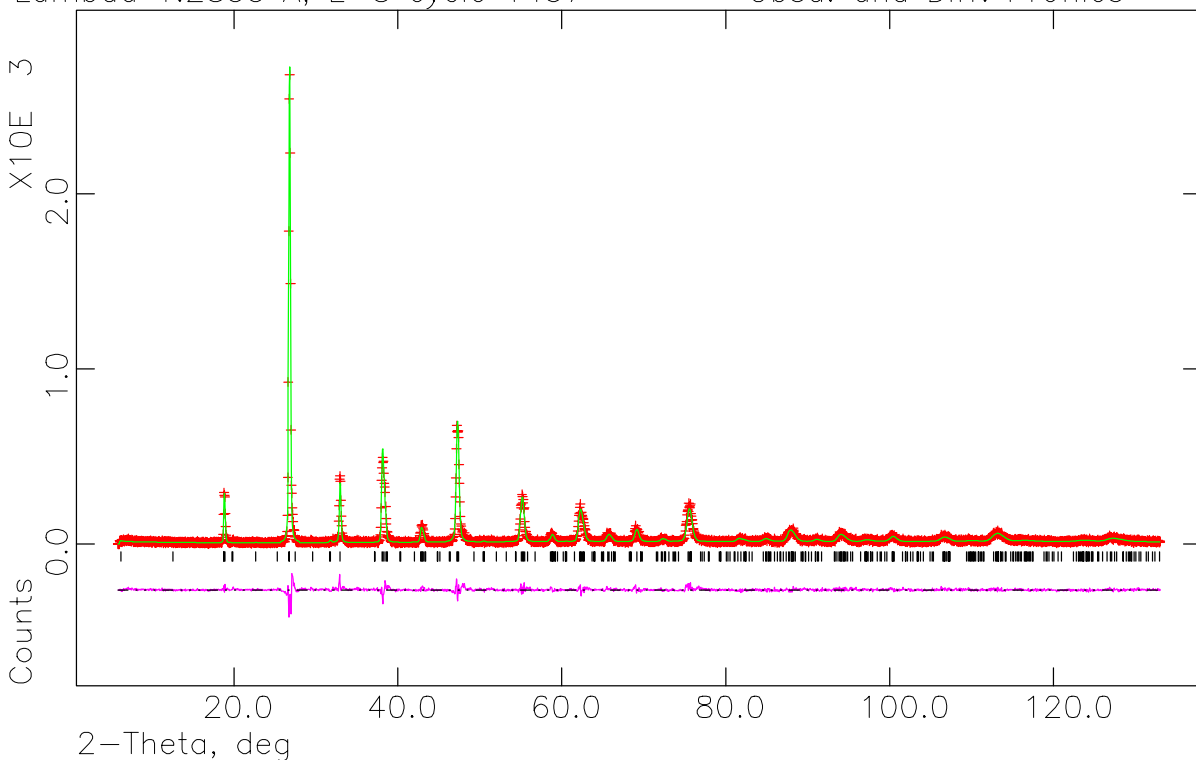


Figura 6.10: Diagramas de NPD y SXPD a temperatura ambiente ajustados mediante un modelo ortorrómbico Pmmm que logra explicar la presencia de un máximo de difracción en la zona de ángulos bajos del diagrama de NPD. Son de notar las discrepancias aún remanentes entre el modelo y los datos para los máximos de mayor intensidad en ambos diagramas.



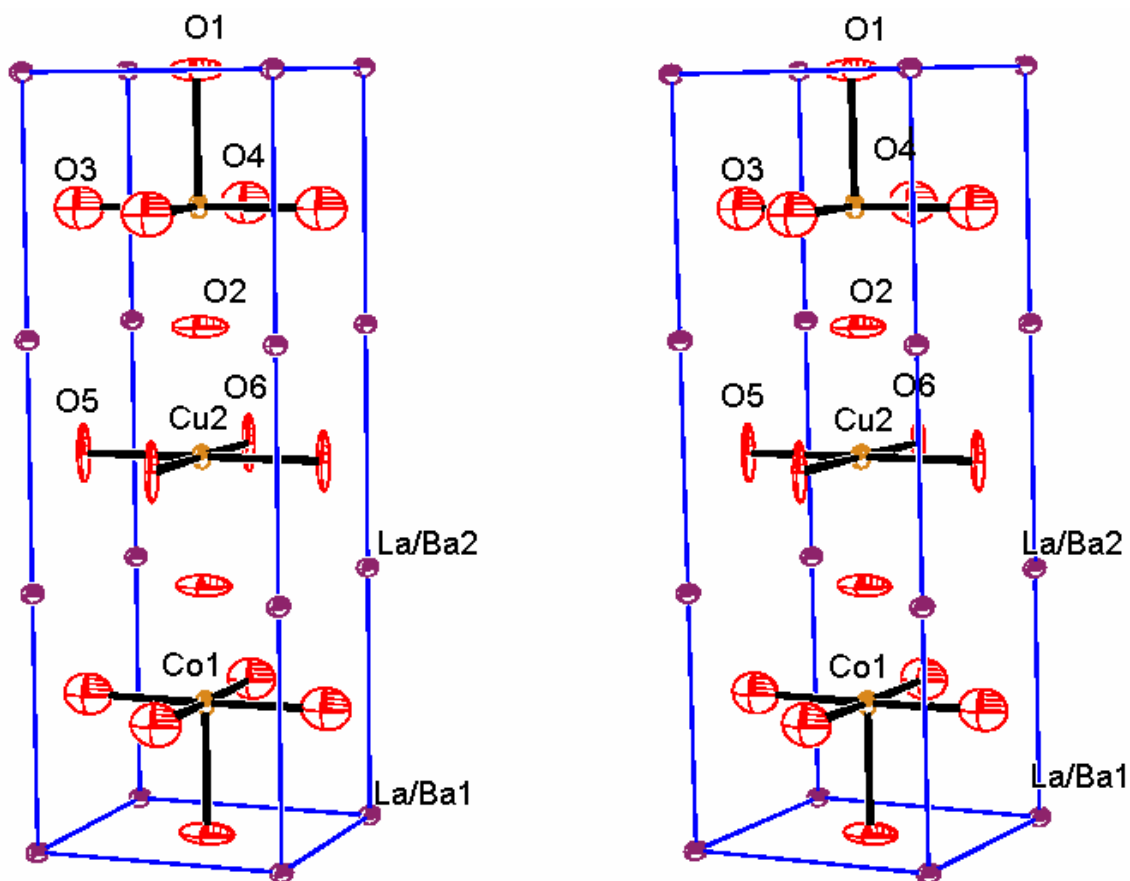


Figura 6.11: Diagrama estereoscópico del contenido de una celda unidad ortorrómbica Pmmm del compuesto  $\text{LaBaCuCoO}_{5.61}$ . Los elipsoides han sido representados con 60 % de probabilidad. Se han representado enlaces Cu/Co-O para los átomos de oxígeno con mayor porcentaje de ocupación.

descartar incluso la presencia de superestructuras de mayores dimensiones en las tres direcciones del espacio.

El acuerdo entre las ocupaciones relativas de La/Ba, Cu/Co y O en los respectivos sitios cristalográficos, refuerza la idea de pseudo-tetragonalidad de la estructura, siendo quizás la posibilidad de refinar un parámetro de celda adicional la causa de la mejora en el ajuste de la forma y posición de los máximos, y no la posibilidad de refinar un número superior de parámetros atómicos.

La composición final de la muestra, a partir de ambos modelos, es también consistente siendo para el modelo ortorrómbico  $\delta = 0.61(3)$ , es decir que la fórmula mínima del compuesto es  $\text{LaBaCuCoO}_{5.61}$  en consistencia también con los resultados del refinamiento en el modelo cúbico. La figura 6.12 muestra el termograma realizado sobre la muestra  $\text{LaBaCuCoO}_{5+\delta}$  en el LaFideSu – F. de Q., entre temperatura ambiente y 950 °C, en atmósfera inerte (flujo de  $\text{N}_2$  de 50 ml./min.). La determinación del porcentaje de pérdida de masa a partir del diagrama indica que en el proceso, se

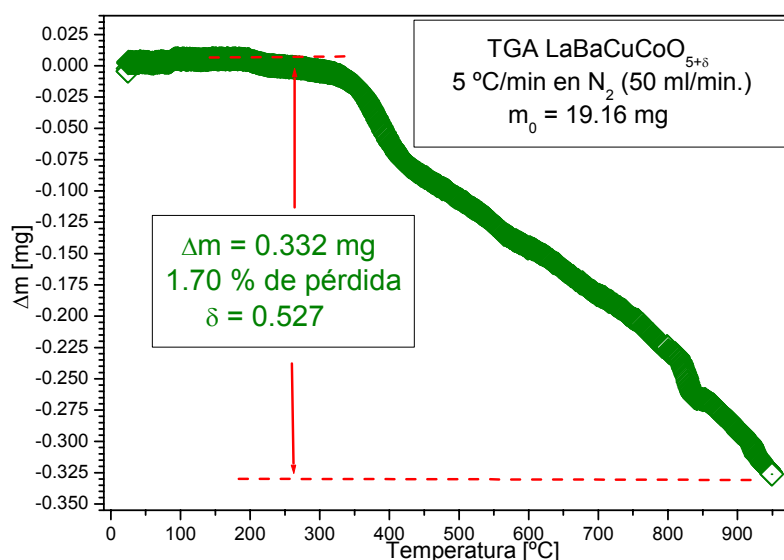


Figura 6.12: Termograma de LaBaCuCoO<sub>5+ $\delta$</sub>  donde se observa la pérdida de O por la muestra entre temperatura ambiente y 950 °C. La tendencia a temperaturas mayores a 900 °C indica que no se ha perdido la totalidad del oxígeno no estequiométrico disponible al alcanzar la temperatura máxima programada.

eliminan aproximadamente 0.53 átomos de oxígeno por fórmula, en total consistencia con el valor de  $\delta$  hallado mediante refinamiento de Rietveld. Es evidente en el termograma que la pérdida de O no ha llegado a ser completa a 950 °C pues la curva tiene aún pendiente negativa. Esto indicaría que el termograma se realizó a velocidad superior a la ideal y la muestra es capaz de perder aún más O, confirmándose un valor de  $\delta$  probablemente superior al informado. Se intentará reproducir este experimento con el fin de confirmar esta hipótesis.

A partir de esta estequiometría es necesario revisar el estado de oxidación del Cu y Co en la estructura. Si  $\delta = 0.61$  la carga media del sitio Cu/Co debe ser  $2 \cdot 5.61 - 2 - 3 = 6.22+$ , esto lleva a que inevitablemente encontramos Co(IV) y Cu(III) en la estructura, siendo las proporciones de ellos, y la posible coexistencia de Co(III) y Cu(II) un tema que requiere análisis.

El primer elemento que debe tenerse en cuenta a la hora de determinar el estado de oxidación del Cu, es el tipo de entorno que suele adoptar en los distintos estados de oxidación. El Cu(II) se ha encontrado coordinado a 4, 5 o 6 átomos de oxígeno formando cuadrados, pirámides u octaedros. La primera forma es el extremo de la elongación apical que sufren los octaedros de coordinación de Cu(II) debido al fuerte efecto Jahn-Teller que presenta este ión [6.10]. La característica fundamental del Cu(II) es su entorno asimétrico con elongación apical que favorecen la simetría tetragonal o menor. El Cu(III) presenta una marcada tendencia a la coordinación de orden 4 en

forma de cuadrado plana. Esta tendencia es la que se observa en compuesto conteniendo Cu(III) únicamente, o Cu(III) y Cu(II) en posiciones cristalográficas claramente separadas (como en los REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>), pero existen infinidad de compuestos en los que coexisten Cu(II) y Cu(III) en sitios cuyo entorno de coordinación es piramidal u octaédrico distorsionado pero existen vacancias de oxígeno capaces de asegurar a cada Cu(III) un entorno cuadrado plano aunque la estructura promedio se vea como un entorno de mayor índice de coordinación, como el La<sub>1.5</sub>Ba<sub>1.5</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7±δ</sub> ya mencionado.

La similitud de la estructura en estudio con La<sub>1.5</sub>Ba<sub>1.5</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7±δ</sub> permitiría afirmar que la existencia de Cu(III) es posible en la red, acomodándose en aquellos sitios donde coexistan dos vacancias de oxígeno, por encima y por debajo del plano CuO<sub>2</sub> que lo contiene. La posición preferida por el Cu(III) en la estructura podría ser (0.5, 0.5, 0.5) ya que la ocupación relativa del sitio es 65 % Cu, 35 % Co y la ocupación del sitio (0.5, 0.5, 0.33) es de un 70 % de oxígeno (nótese que este valor de  $\delta_l$  está fuera del rango en que  $I_{001}$  es mucho menor que  $I_{100}$ ). La pseudo-simetría cúbica observada en este compuesto, contrastando con el resto de la serie, puede indicar también la ausencia de Cu(II) ya que los entornos de coordinación preferidos por éste no son consistentes con la simetría de una red cúbica.

La tabla 6.7 muestra distancias y ángulos de enlace que involucran a los metales y los átomos de oxígeno del compuesto. Debido a la pseudosimetría cúbica, la cantidad de parámetros estructurales independientes es menor que en el resto de los REBaCuCoO<sub>5+δ</sub>. Allí se observan las distancias y ángulos de enlace que justifican los dichos del párrafo anterior.

Tabla 6.7 Distancias y ángulos de enlace [ $\text{\AA}$ , °] seleccionados para el LaBaCuCoO<sub>5+δ</sub> refinado en el modelo ortorrómbico Pmmm basado en la celda  $1 \times 1 \times 3a_p$ .

<b>La/Ba1-O</b>	2.77832(15)	2.854(22)	2.860(22)	-	-
<b>La/Ba2-O</b>	2.7795(5)	2.714(21)	2.717(21)	2.7337(34)	2.7386(34)
<b>Cu/Co1-O<sub>ap</sub></b>	2.045(9)	1.824(10)	-	-	-
<b>Cu/Co1-O<sub>b</sub></b>	1.9692(5)	1.9614(5)	-	-	-
<b>Cu/Co2-O<sub>ap</sub></b>	1.984(13)	-	-	-	-
<b>Cu/Co2-O<sub>b</sub></b>	1.96797(17)	1.96116(15)	-	-	-
<b>O<sub>ap</sub>-M1-O<sub>b</sub></b>	90.8(10)	89.2(10)	-	-	-
<b>O<sub>b</sub>-M1-O<sub>b</sub></b>	178.4(19)	178.2(19)	89.987(13)	-	-

La caracterización magnética del compuesto, también puede arrojar luz sobre el estado de oxidación del Cu y Co en la estructura, al ser Cu(II) un ión magnético mientras que Cu(III) no. Así mismo el Co(III) puede presentar una configuración no magnética mientras que Co(IV) siempre tiene momento neto. Por lo tanto postergaremos este análisis hasta conocer los detalles de la próxima sección.

## 6.5 Caracterización magnética de $\text{LaBaCuCoO}_{5+\delta}$ entre 7.5 y 300 K:

A partir de los diagramas de NPD obtenidos a 15, 50 y 150 K en primera instancia y 50 y 170 K en segunda, fue posible determinar la presencia de un máximo de difracción magnética en un espaciado correspondiente a  $d \approx 4.54 \text{ \AA}$  ( $2\theta \approx 26.7^\circ$  para  $\lambda \approx 2.08 \text{ \AA}$  y  $19.6^\circ$  para  $\lambda \approx 1.54 \text{ \AA}$ ). Este máximo, cuya intensidad decrece claramente al aumentar la temperatura (como se puede observar en las figuras 6.5 y 6.7 en los ángulos mencionados respectivamente) está acompañado por otro de muy baja intensidad en  $d \approx 2.37 \text{ \AA}$  que se encuentra enmascarado por dos máximos nucleares muy cercanos. Las posiciones de ambos máximos sugieren que el arreglo de momentos es AFM y utilizando como base la celda nuclear  $1 \times 1 \times 3$  se pueden indexar como  $(1/2, 1/2, 3/2)$  y  $(3/2, 1/2, 3/2)$ , respectivamente.

La representación de la celda magnética, tal cual se realizó en el capítulo cuarto para los compuestos  $\text{REBaCuCoO}_5$  con  $\text{RE} = \text{Y, Dy, Er y Tm}$ , consistente con estos índices, presenta una peculiaridad no descrita en bibliografía. La presencia del índice  $l = 3/2$  indica que en la dirección  $z$  la celda magnética tiene una periodicidad más pequeña que la nuclear. La celda magnética más pequeña, consistente con la celda ortorrómbica  $\text{Pmmm}$  y el conjunto de índices observados es monoclinica, su grupo espacial de Shubnikov sería  $\text{I}2/m'$  (representación no convencional del grupo  $\text{C}2/m'$  #61 [6.11]) y sus dimensiones serían  $\mathbf{a}_M = \mathbf{b}_M = (\mathbf{a}^2 + \mathbf{b}^2)^{1/2}$ ,  $\mathbf{c}_M = 2\mathbf{c}/3$  y  $\gamma_M = \arctg(\mathbf{b}/\mathbf{a})$ . Sin embargo, esta representación no es conveniente a los efectos de la determinación del momento magnético de los átomos de Cu y Co involucrados. Existen otras celdas unidad, múltiplos de ésta, con simetría puntual  $\text{mmm}$  más adecuadas para hacerlo. La seleccionada es la ortorrómbica  $\text{Fmmm}'$  (# 523) [6.11] con ejes  $\mathbf{a}_M = 2\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}_M = 2\mathbf{b}$  y  $\mathbf{c}_M = 2\mathbf{c}$ . En esta celda unidad existen dos átomos magnéticos independientes, que coinciden en posición con los dos átomos independientes Cu/Co presentes en

promedio en cada unidad asimétrica estructural del modelo Pmmm. Los momentos magnéticos refinados también fueron adaptados a la simetría nuclear y debieron ligarse en magnitud para mantener el antiferromagnetismo.

Los resultados de los refinamientos de los diagramas de NPD obtenidos a 50 y 170 K se muestran en la tabla 6.8 y 6.9 y la figura 6.13. La figura 6.14 muestra un esquema del ordenamiento magnético en base a la celda Fmmm' respecto de la celda nuclear Pmmm.

Tabla 6.8: Resultados finales del refinamiento del diagramas NPD a 50K con el modelo nuclear Pmmm y magnético Fmmm'.

**Parámetros de celda finales (Pmmm):**  $a = 3.9148(5)$ ,  $b = 3.9266(6)$ ,  $c = 11.6809(11)$  Å

Átomo	Posición	z	F.O.	$U_{11} \times 100 \text{ \AA}^2$	$U_{22} \times 100 \text{ \AA}^2$	$U_{33} \times 100 \text{ \AA}^2$
La1	1a	0	0.416(56)	2.9(4)	1.49(27)	1.60(23)
Ba1	1a	0	0.584(56)	2.9(4)	1.49(27)	1.60(23)
La2	2q	0.3389(7)	0.542(28)	2.9(4)	1.49(27)	1.60(23)
Ba2	2q	0.3389(7)	0.458(28)	2.9(4)	1.47(27)	1.62(23)
Cu1	2t	0.1782(11)	0.466(15)	1.15(35)	1.64(33)	3.1(4)
Co1	2t	0.1782(11)	0.534(15)	1.15(35)	1.64(33)	3.1(4)
Cu2	1h	0.5	0.569(30)	1.15(35)	1.64(33)	3.1(4)
Co2	1h	0.5	0.431(30)	1.15(35)	1.64(33)	3.1(4)
O1	1f	0	0.882(34)	4.3(9)	6.5(10)	0.72(27)
O2	2t	0.3314(14)	0.670(19)	4.3(9)	6.5(10)	0.72(27)
O3	2s	0.1781(36)	1	6.1(10)	5.8(9)	4.82(35)
O4	2s	0.1750(36)	1	6.1(10)	5.8(9)	4.82(35)
O5	1d	0.5	1	0.5(7)	0.3(6)	10.37(62)
O6	1d	0.5	1	0.5(7)	0.3(6)	10.37(62)
Composición final: <b>LaBaCuCoO<sub>5.48(5)</sub></b> , $\mu_{Cu/Co} = \mathbf{0.828(29)}$ $\mu_B$						

$\lambda = 1.5403 \text{ \AA}$ , ZPE = -0.1(8), U = 101(5)×10, V = -60(7)×10, W = 247(20), X = 0, Y = 33.8(14), A <sub>s</sub> = 5.4(13), Y <sub>e</sub> = 10.1(24), 10 parámetros de background.
$R_{wp} = 0.0581$ , $R_p = 0.0474$ , $R_{wp}(BS) = 0.0461$ , $R_p(BS) = 0.0405$ , $R(F^2) = 0.0940$ , $\chi^2 = 3.905$ para 46 variables.
R = 0.0881 para 263 reflexiones nucleares, R <sub>M</sub> = 0.3847 para 224 reflexiones magnéticas

El resultado obtenido, permite sin embargo, otra interpretación de la simetría del arreglo de momentos magnéticos. La existencia de una celda magnética de menor tamaño en z que la nuclear, vuelve a traer la idea de la pseudo-simetría cúbica de la red. Analizando la posición de los picos magnéticos en el diagrama es posible indexarlos como  $(1/2, 1/2, 1/2)_p$  y  $(3/2, 1/2, 1/2)_p$  tomando como base a la celda de perovskita original. Estos índices también llevan a una celda magnética de tipo I con

$\mathbf{a}_M \approx \mathbf{b}_M \approx \sqrt{2} \mathbf{a}_P$  y  $\mathbf{c}_M \approx 2\mathbf{c}_P$ . Esta celda magnética en base a la estructura cúbica original es idéntica a la celda I2/m' propuesta ya que la celda 1×1×3 tiene  $\mathbf{a} \approx \mathbf{b} \approx \mathbf{a}_P$  y  $\mathbf{c} \approx \mathbf{c}_P$  por lo tanto  $\mathbf{a}_M \approx \sqrt{2} \mathbf{a}_P$  pues  $\mathbf{a}$  y  $\mathbf{b}$  son muy similares y  $\mathbf{c}_M \approx 2\mathbf{c}_P$  pues  $2c/3 \approx 2c_P$ . Es por lo tanto muy fuerte la pseudo-simetría cúbica en el sistema, afectando no sólo a las posiciones atómicas, sino también al arreglo magnético.

El pico magnético principal de la estructura coincide en posición e intensidad relativa con un pico observado en los diagramas de NPD de NdBaCuCoO<sub>5+δ</sub> y PrBaCuCoO<sub>5+δ</sub> obtenidos a 15 K. El modelo basado en la celda cúbica es de idénticas dimensiones que el encontrado para estos otros dos compuestos, reforzándose aún más la presencia de la pseudo simetría cúbica en el LaBaCuCoO<sub>5+δ</sub>, pero también quizás en NdBaCuCoO<sub>5+δ</sub> y PrBaCuCoO<sub>5+δ</sub>. En estos últimos, a pesar de observarse claramente una estructura tetragonal, la alta concentración de oxígeno no estequiométrico debe producir un cambio en la geometría media del entorno de los átomos magnéticos.

Tabla 6.9: Resultados finales del refinamiento del diagramas NPD a 170K con el modelo nuclear Pmmm y magnético Fmmm'.

**Parámetros de celda finales (Pmmm):**  $a = 3.9167(5)$ ,  $b = 3.9296(5)$ ,  $c = 11.6900(11)$  Å

Átomo	Posición	z	F.O.	$U_{11} \times 100$ Å <sup>2</sup>	$U_{22} \times 100$ Å <sup>2</sup>	$U_{33} \times 100$ Å <sup>2</sup>
La1	1a	0	0.398(55)	3.1(4)	1.89(27)	1.82(23)
Ba1	1a	0	0.602(55)	3.1(4)	1.89(27)	1.82(23)
La2	2q	0.3387(7)	0.551(27)	3.1(4)	1.89(27)	1.82(23)
Ba2	2q	0.3387(7)	0.449(27)	3.1(4)	1.89(27)	1.82(23)
Cu1	2t	0.1780(11)	0.447(14)	1.40(33)	1.97(30)	3.1(4)
Co1	2t	0.1780(11)	0.553(14)	1.40(33)	1.97(30)	3.1(4)
Cu2	1h	0.5	0.606(29)	1.40(33)	1.97(30)	3.1(4)
Co2	1h	0.5	0.394(29)	1.40(33)	1.97(30)	3.1(4)
O1	1f	0	0.864(32)	4.9(9)	6.4(10)	0.60(25)
O2	2t	0.3315(13)	0.664(18)	4.9(9)	6.4(10)	0.60(25)
O3	2s	0.1772(39)	1	6.2(9)	6.1(8)	5.10(34)
O4	2s	0.1752(40)	1	6.2(9)	6.1(8)	5.10(34)
O5	1d	0.5	1	1.0(7)	0.5(6)	10.60(62)
O6	1d	0.5	1	1.0(7)	0.5(6)	10.60(62)
Composición final: <b>LaBaCuCoO<sub>5.46(5)</sub></b> , $\mu_{Cu/Co} = 0.577(34)$ $\mu_B$						

$\lambda = 1.5403$  Å, ZPE = 0.4(8), U = 103(6)×10, V = -55(7)×10, W = 227(20), X = 0, Y = 31.0(13), A<sub>s</sub> = 6.1(13), Y<sub>e</sub> = 15.3(23), 10 parámetros de background.

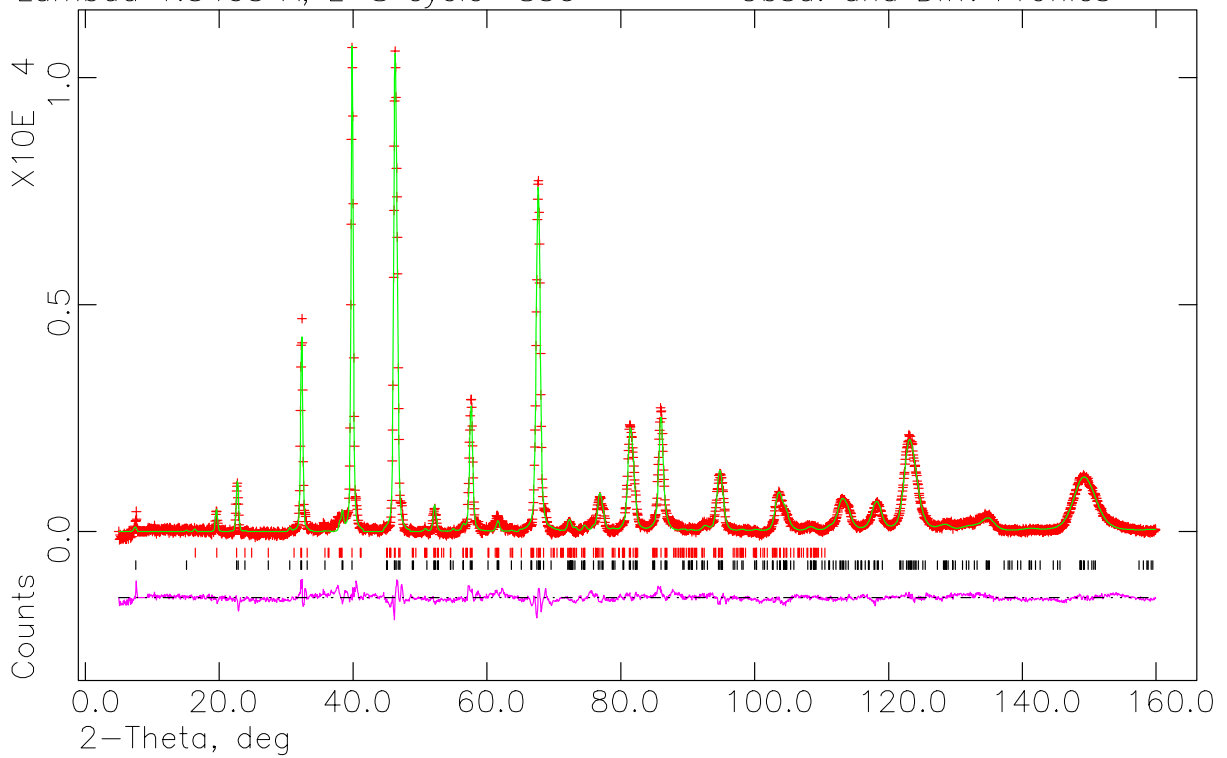
$R_{wp} = 0.0543$ ,  $R_p = 0.0441$ ,  $R_{wp}(BS) = 0.0438$ ,  $R_p(BS) = 0.0388$ ,

$R(F^2) = 0.0777$ ,  $\chi^2 = 3.322$  para 46 variables.

R = 0.078 para 263 reflexiones nucleares, R<sub>M</sub> = 0.4256 para 224 reflexiones magnéticas

LaBaCuCo05.5, 50K, Pmmm nuclear  
Lambda 1.5403 A, L-S cycle 850

Hist 1  
Obsd. and Diff. Profiles



LaBaCuCo05.5, 170K, Pmmm nuclear, Fmmm magnetico  
Lambda 1.5403 A, L-S cycle 910

Hist 1  
Obsd. and Diff. Profiles

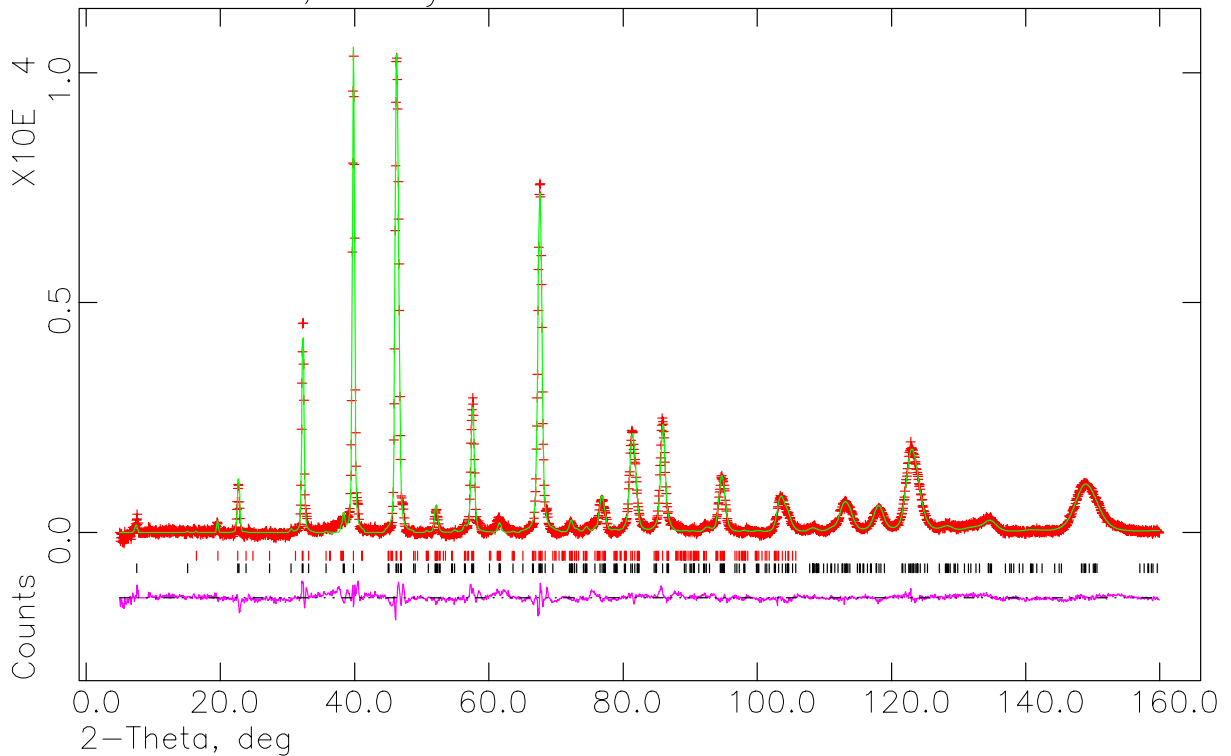


Figura 6.13: Diagramas de NPD a 50 y 170 K ajustados mediante el modelo nuclear Pmmm y el modelo magnético Fmmm'. Las marcas rojas (superiores) indican las posiciones de los picos de origen magnético (solamente es visible el de  $2\theta \approx 20^\circ$ ).

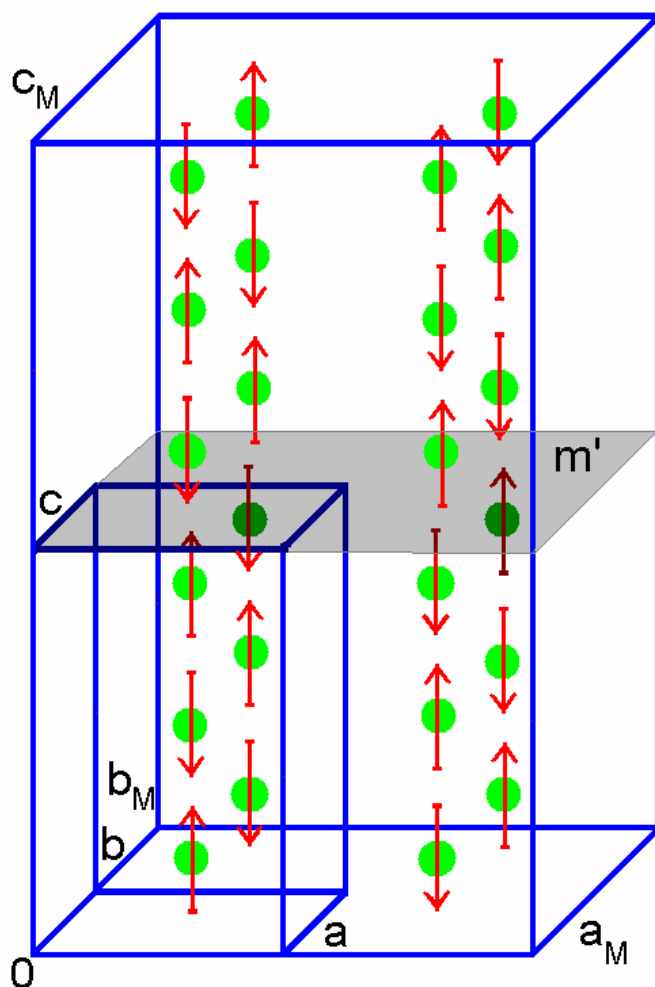


Figura 6.14: Modelo magnético final basado en una celda ortorrómbica centrada en las caras  $Fm\bar{m}m$  con operación de antisimetría en el espejo normal al eje  $c$ .

Quizás, sin embargo el razonamiento correcto sea el inverso, la aparición de grandes concentraciones de oxígeno no estequiométrico en la estructura producen un ordenamiento de momentos como el observado en estos tres compuestos al modificar los mecanismo de interacción magnética entre los átomos Cu y Co. Estas posibilidades y las relaciones causa-efecto planteadas serán discutidas en el capítulo séptimo.

La consistencia entre el modelo propuesto y los datos experimentales queda de manifiesto en la figura 6.15, donde se muestra el muy adecuado ajuste del pico magnético para los dos diagramas obtenido a partir del modelo  $Fm\bar{m}m'$ . Los momentos magnéticos obtenidos a 50 y 170 K fueron  $0.828(29)$  y  $0.577(34) \mu_B$ , respectivamente y el ordenamiento es descrito como de tipo G [6.11] donde dos átomos magnéticos vecinos en cualquiera de las direcciones de traslación de la red presentan momentos opuestos. Estos valores son consistentes con los encontrados a 15 K para  $NdBaCuCoO_{5+\delta}$  y  $PrBaCuCoO_{5+\delta}$  a pesar de los problemas de ajuste observados



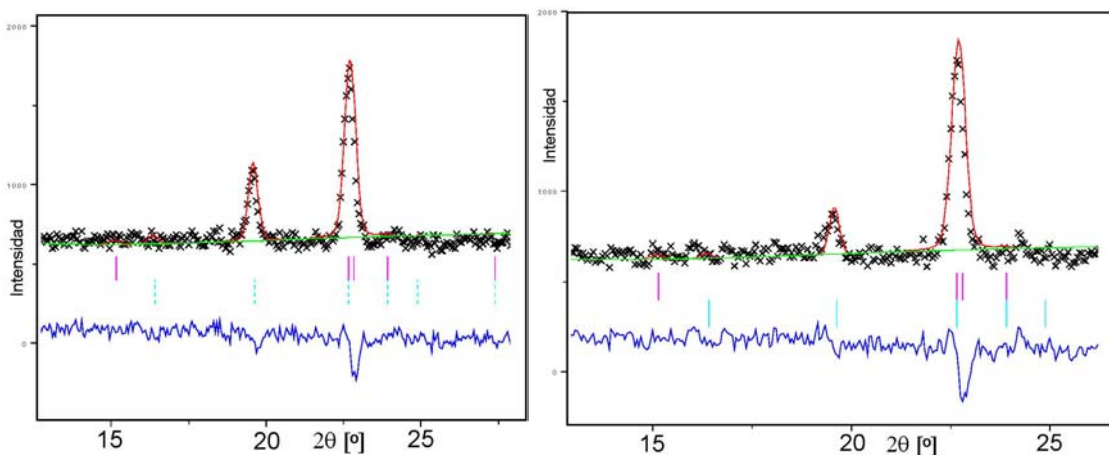


Figura 6.15: El ajuste del pico magnético de  $2\theta = 19.8^\circ$  junto al pico nuclear 100 a 50 (izq.) y 170 K (derecha), las líneas azules (abajo) indican la posición de los picos magnéticos mientras que las rojas las de los picos nucleares (arriba).

confirmándose la relación existente entre las estructuras.

El valor de momento obtenido a 50 K sería consistente con la existencia a 0 K de aproximadamente 1 electrón desapareado por sitio, lo que implicaría necesariamente la existencia de Co(IV) y Co(III) IS combinado con Cu(II). La existencia de Cu(III) en la red traería como consecuencia la frustración de un alto porcentaje de sitios magnéticos y a necesidad de contar con Co(III) IS o HS para justificar el momento observado.

La ausencia de ambos máximos magnéticos en los diagramas obtenidos a temperatura ambiente sugiere que la temperatura de transición del estado ordenado AFM al desordenado PM es inferior a 300 K, por lo que debería hacerse visible en la curva  $M$  vs.  $T$  obtenida.

La figura 3.17 (página 148) muestra que la curva correspondiente a  $\text{LaBaCuCoO}_{5+\delta}$  es claramente distinta que los demás  $\text{REBaCuCoO}_{5+\delta}$ , presentando al menos un punto de inflexión que podría representar una transición de fase magnética cerca de 200 K. La forma más precisa de determinar la temperatura de transición y el tipo de fase magnética ordenada es mediante la búsqueda de un comportamiento de tipo Curie-Weiss. Analizando la ecuación 2.12 (página 34) es posible ver que, la curva  $1/\chi$  vs.  $T$  presentará un comportamiento lineal por encima de la temperatura de transición. La figura 6.16 muestra la curva  $1/M$  vs.  $T$  para este compuesto (note que  $\chi \propto M$  si  $H$  es constante y el material es lineal, lo que siempre ocurre en el estado paramagnético). El ajuste de una recta a la región de temperaturas superiores permite determinar la temperatura de transición (cuando la curva se aparta de la recta) y el momento

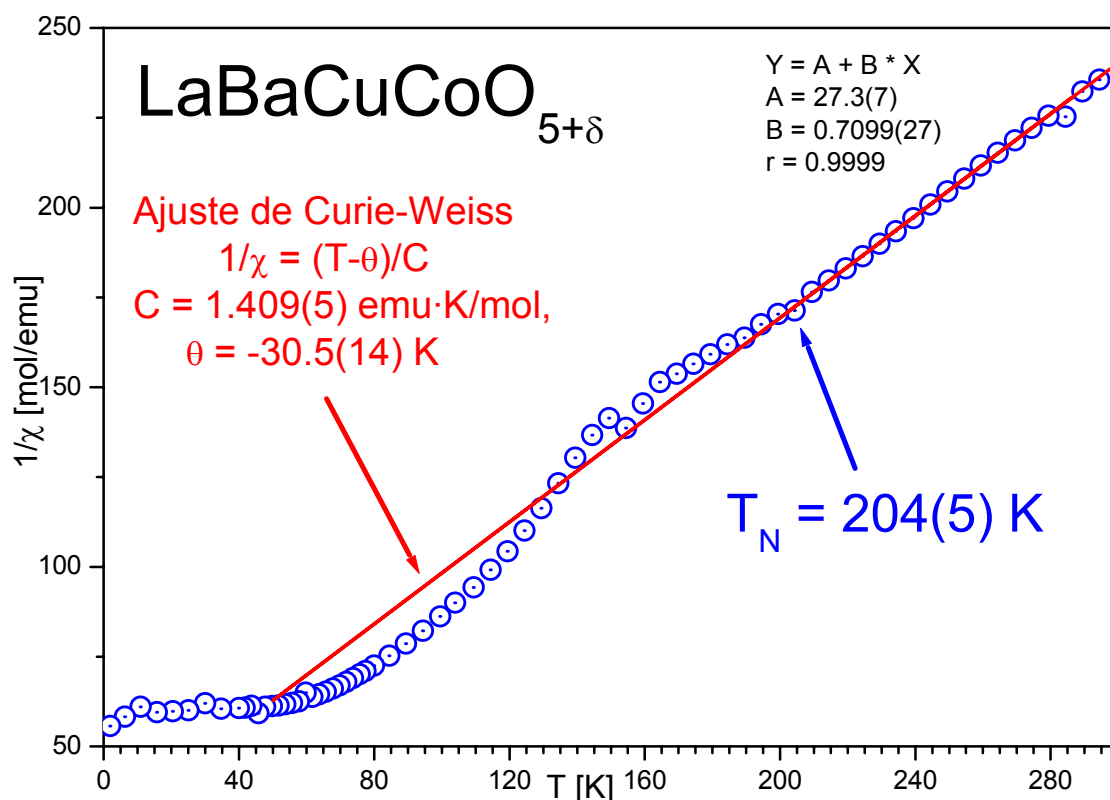


Figura 6.16: Curva de la inversa de la magnetización respecto de la temperatura con ajuste de Curie-Weiss para temperaturas mayores a  $T_N$ . Es de notar la poca claridad de la transición, lo que evidencia un comportamiento magnético complejo.

magnético efectivo  $\mu_{\text{eff}}$  de los iones en la red en el estado paramagnético (ver ecuación 2.11) a través de la constante de Curie  $C$ . Del valor obtenido  $C = 1.409(5) \text{ emu}\cdot\text{K/mol}\cdot\text{Oe}$  se llega, a partir de la ecuación 2.11 a que el momento magnético efectivo es de  $2.66(2)\mu_B$ .

Este valor de momento efectivo indicaría que en el estado paramagnético existe una configuración de espines correspondiente a cerca de dos electrones desapareados por sitio magnético. Esto se lograría mediante una distribución uniforme de  $\text{Cu(II)}$  y  $\text{Co(IV) IS}$  en la red sumado a la presencia de  $\text{Co(III) IS}$  o  $\text{HS}$  o la presencia de  $\text{Cu(III)}$  no magnético y  $\text{Co(III) HS}$  en todos los sitios que ocupa este catión. Esta segunda explicación solo sería posible en caso de que las distorsiones que sufre el entorno de coordinación de  $\text{Co(III)}$  estabilizaran la configuración de alto espín frente a las de  $\text{IS}$  y  $\text{LS}$ . Este valor de momento magnético efectivo, es del mismo orden que se observa en el  $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$  pero en ese caso se atribuyó a la presencia de  $\text{Fe(III)}$  con  $S = 5/2$ .

El comportamiento de la magnetización del  $\text{LaBaCuCoO}_{5+\delta}$  al aplicar campo magnético fue estudiado también a temperaturas menores que  $T_N$  mediante la realización de curvas  $M$  vs.  $H$  para observar si existe magnetización residual en la red y

además se realizaron medidas de  $M$  vs.  $T$  enfriando la muestra con y sin campo aplicado. Ambos estudios (figuras 3.18 y 3.19.b, página 149) permiten afirmar que el comportamiento magnético por debajo de 150 K es complejo, presentado diferencias notorias al enfriar con campo (FC) y sin campo aplicado (ZFC). Este comportamiento es irreversible en presencia de campo externo donde la curva FC presenta un comportamiento esperable para una fase AFM. La curva de  $M$  vs.  $H$  a 3 K muestra una pequeña histéresis ante la inversión del campo externo, lo que indicaría que el comportamiento de la muestra al aplicar campo a baja temperatura es ferrimagnético, apareciendo un momento neto inducido por el campo que permanece luego que éste es eliminado. Este comportamiento no es explicable si el Cu está en estado de oxidación (III) y el Co en estado de oxidación (III) IS o HS ya que no existen centros magnéticos frustrados capaces de alinearse con el campo (ya que el Cu(III) tendría  $S = 0$  a todas las temperaturas).

La curva  $M$  vs.  $H$  a 50 K presenta la forma típica de una fase de tipo SG lo que sería consistente con la irreversibilidad de las curvas FC y ZFC por debajo de 150 K. Este comportamiento no puede explicarse claramente con las configuraciones de espín y carga propuesta requiriéndose datos más precisos para poder interpretar en forma inequívoca las causas de los comportamientos observados. El aumento de  $M$  al crecer  $H$ , sin alcanzarse una magnetización de saturación aún en campos superiores a 5 T, sería nuevamente indicativo de que el momento de Co es reducido en ausencia de campo y crece con el campo externo. Esto indicaría nuevamente que el Co podría presentarse como Cu(IV) que también presenta configuraciones de bajo, intermedio y alto espín. Esto concuerda con los resultados obtenidos por difracción magnética de neutrones a 50 y 170 K.

Debido a estas observaciones se decidió estudiar el comportamiento del pico magnético  $(1/2, 1/2, 1/2)_p$  en función de la temperatura, de forma de poder obtener información sobre el tipo de ordenamiento que se está produciendo y aportar datos que permitan dar una respuesta clara al fenómeno observado.

Con este fin, se realizaron las medidas descritas en la sección 3.3.4 que se muestran en la figura 3.12. A partir de las mismas es posible obtener una indicación de que tipo de interacciones predominan entre los iones magnéticos y por lo tanto cómo es la evolución del ordenamiento con la temperatura al aproximarse a la transición al estado desordenado.

A partir de la intensidad de los picos magnéticos es posible obtener el valor de  $\mu$  para las distintas temperaturas. Para realizar este cálculo se utilizan los valores de  $\mu$  obtenidos del refinamiento Rietveld de los diagramas completos a 50 y 170 K colocando estos valores a escala con la raíz cuadrada de la intensidad y luego de determinar el factor de escala se halla  $\mu$  vs. T. La tabla 6.10 muestra las intensidades y momentos magnéticos correspondientes.

Tabla 6.10: Intensidad magnética integrada y momento magnético medio de Cu/Co, ( $\mu$ ) en función de la temperatura extraídas de los datos de difracción de neutrones del experimento realizado en el instrumento NCNR-BT-7.

T [K]	I <sub>Integrada</sub> [cts.]	$\mu$ [ $\mu_B$ ]*	m [ $\mu_B$ ]
7.4	556(31)	--	0.819(23)
50	578(25)	0.828(29)	0.835(21)
100	422(24)	--	0.713(22)
150	217(26)	--	0.511(17)
160	310(29)	--	0.611(26)
170	272(30)	0.577(34)	0.573(28)
180	152(26)	--	0.428(31)
190	166(22)	--	0.447(27)
195	136(32)	--	0.404(37)
200	81(15)	--	0.313(26)
205	0	--	0

\* Extraídos de tablas 6.7 y 6.8 (refinamiento Rietveld)

El ajuste de los momentos hallados para las siete temperaturas fue realizado para varios modelos de intercambio aplicando la ecuación 2.17. La figura 6.17 muestra la gráfica  $\mu$  vs. T con diversos ajustes: a.- la ecuación de Brillouin para todo el rango de temperaturas en la fase ordenada, b.- modelos del campo medio, Heisenberg 3D, y modelo X-Y para los puntos por encima de 150 K (cerca de la temperatura de transición). El ajuste mediante los tres modelos permite refinar  $\mu(0)$  y  $T_N$  obteniéndose un valor de temperatura de transición de 205.0(5) K, en perfecto acuerdo con el valor hallado mediante el ajuste de Curie-Weiss realizado sobre la curva  $1/\chi$  vs. T. Es necesario reafirmar que estas medidas se realizaron sobre muestras distintas, lo que

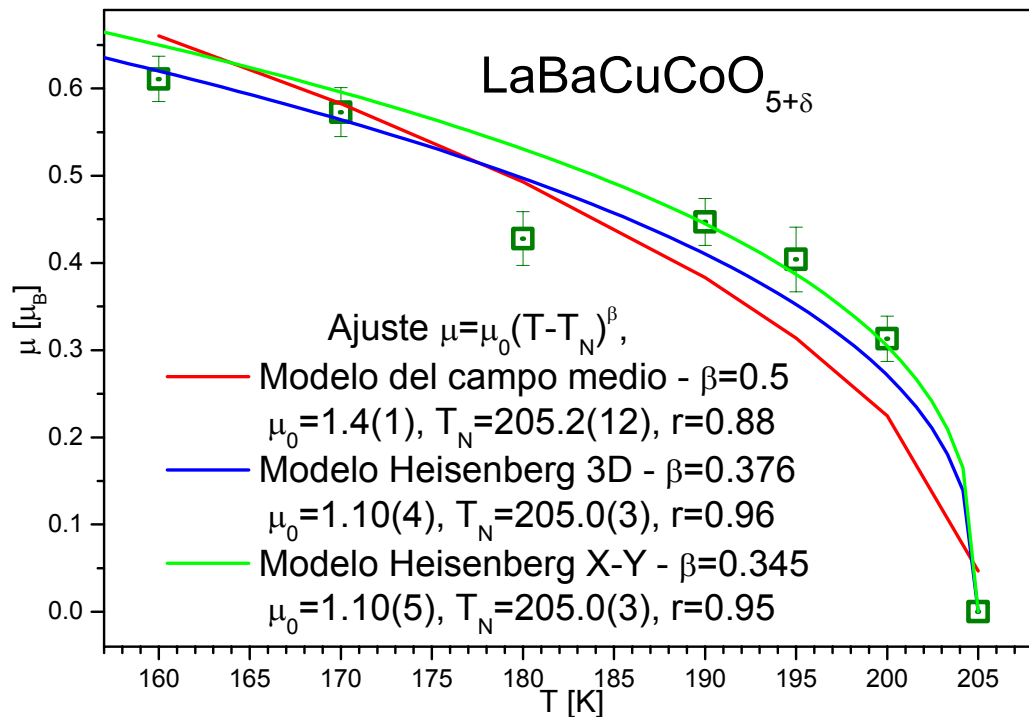
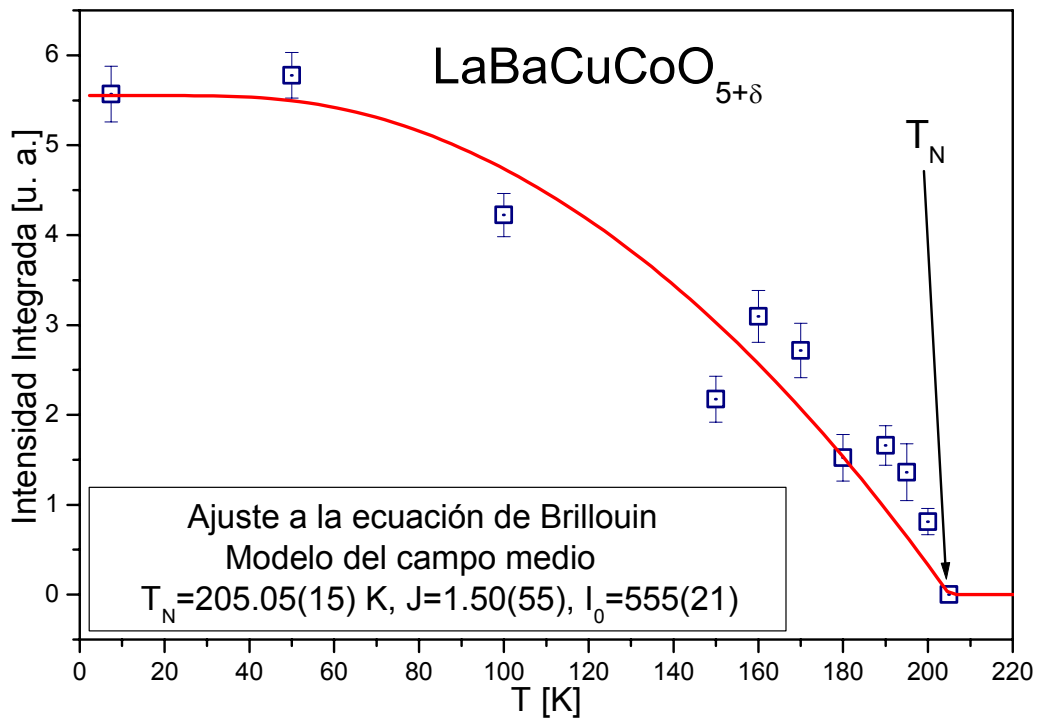


Figura 6.17: Datos de  $\mu$  vs.  $T$  ajustados según: a.- Modelo de Campo Medio desde 0 hasta  $T_N$  (de la función de Brillouin, capítulo II). b.- Modelos del campo medio, Heisenberg 3D y X-Y para la región cercana al punto crítico. Es de notar que el modelo Heisenberg 3D produce el mejor ajuste global pero no es posible diferenciarlo significativamente del bidimensional.

confirma que el comportamiento magnético del sistema es el descrito, independientemente del modelo pseudo-cúbico que se asigne a la estructura nuclear.

El ajuste de los valores experimentales a la ecuación de Brillouin es de baja calidad, debido principalmente a la particular posición de algunos de ellos. Una inspección detallada de los momentos permite observar una posible transición adicional a la de 205 K en una temperatura menor, cercana a 150 K, donde los momentos descienden para volver a subir rápidamente. Esto podría estar en acuerdo con una posible transición relacionada con el cambio de configuración de espín de Co(III) como la discutida más arriba. Sin embargo los intentos por lograr ajustar la curva a dos transiciones fueron vanos, se cuenta con un número muy pequeño de puntos por lo que refinar más parámetros es imposible.

Este resultado no aporta gran información a la ya manejada, salvo el volver a resaltar la complejidad del sistema y la posible necesidad de realizar estudios complementarios para resolverla. Uno de estos estudios complementarios es realizar las medidas de  $I$  vs.  $T$  para un número mayor de temperaturas, y estudiar los picos magnéticos en función del campo aplicado por debajo de la zona de irreversibilidad. Estudios complementarios de espectroscopia EXAFS se están procesando para aportar más información de los entornos de coordinación de Cu y Co para elucidar definitivamente el orden de coordinación y la simetría de los mismos.

## **6.6 Estudios de conductividad de $\text{LaBaCuCoO}_{5+\delta}$ a bajas temperaturas:**

Con el fin de determinar la posible existencia de fenómenos de magnetorresistencia presentes en materiales similares como  $\text{REBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  [6.12 - 6.13] se realizaron medidas de  $R$  vs.  $T$  con y sin campo aplicado. Estas fueron realizadas con un arreglo experimental descrito en la sección 3.5.2 y las curvas se presentan en la figuras 3.20.

La curva  $R$  vs.  $T$  sin campo aplicado (3.20.a) permite afirmar que el compuesto es un semiconductor clásico -tal cual ocurre con los demás compuestos  $\text{REBaCuCoO}_{5+\delta}$  con  $\text{RE} = \text{Pr, Nd, Sm, Dy, Gd, Ho}$  y  $\text{Er}$  [6.14]- presentando el comportamiento esperado entre temperatura ambiente y  $\sim 60$  K cuando se observa un cambio en la tendencia de aumento de la resistencia con la temperatura. La pequeña magnitud del cambio sólo se

hace evidente en la curva  $\log(R)$  vs.  $\log(T)$  de la figura 6.18. Este cambio de comportamiento podría asociarse a una modificación en la estructura electrónica del compuesto consecuencia de una transformación de fases. La temperatura a la que se produce este cambio, coincide con un máximo en las curvas  $M$  vs.  $T$ , FC y ZFC de la figura 3.20.b, que pueden estar relacionados con un cambio en la configuración de espín de los átomos de Co esté en estado de oxidación III o IV [6.13].

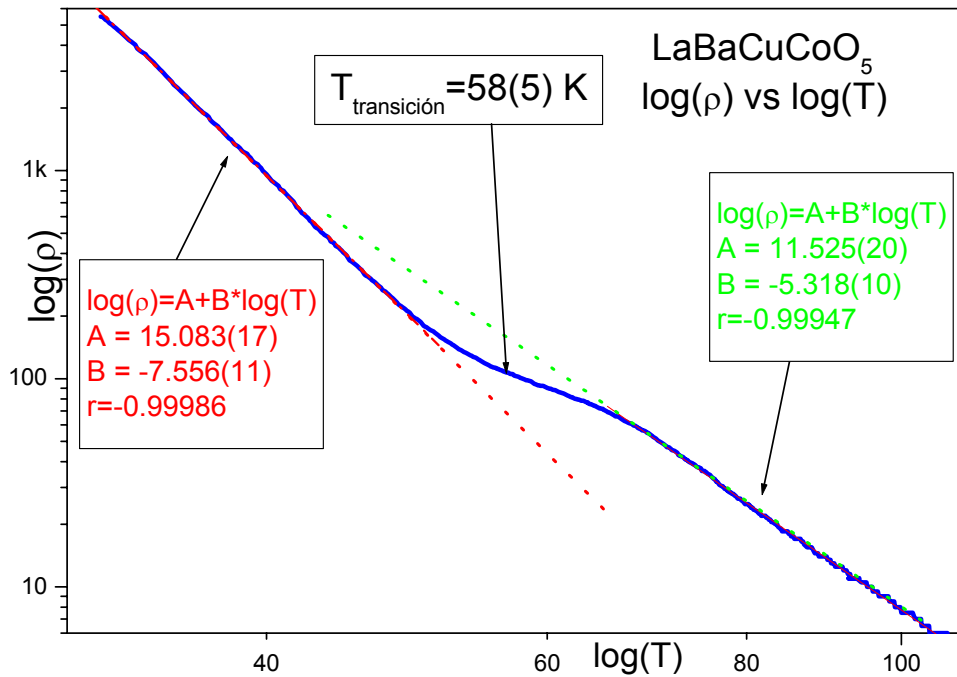


Figura 6.18: Ajuste de la curva  $\log(R)$  vs.  $\log(T)$  mostrando el cambio de pendiente en la temperatura de transición indicada.

Al aplicar campo magnético de hasta 9 T a la muestra el comportamiento observado con  $H = 0$  no se modifica, lo que permite afirmar que este compuesto no presenta fenómenos de magnetorresistividad, habiéndose aplicado campos de hasta 9 T obteniéndose una absoluta concordancia entre curvas a todos los campos aplicados. Esto se hizo para dos corrientes aplicadas de distinta magnitud, para caracterizar la mayor cantidad posible de caminos de conducción, habiéndose obtenido también resultados negativos.

## 6.7 Conclusiones:

Se ha determinado la estructura del compuesto  $\text{LaBaCuCoO}_{5+\delta}$  encontrándose que se aparta de la del resto de los compuestos  $\text{REBaCuCoO}_{5+\delta}$  al igual que el  $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$  respecto de los  $\text{REBaCuFeO}_{5+\delta}$  como fuera analizado por Pardo et al. [6.1]. La estructura, sin embargo, también difiere de la del  $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$ , presentándose como una estructura pseudo-cúbica, perovskita, con deficiencias de oxígeno desordenadas en capas paralelas a una dirección de leve anisotropía nuclear y magnética. En esta dirección, se ha encontrado que el parámetro de celda cúbica original se triplica para dar un modelo  $1 \times 1 \times 3a_p$  similar al encontrado en el compuesto  $\text{La}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$  [6.4-6.8]. El contenido de oxígeno no estequiométrico  $\delta$ , fue determinado en forma independiente por refinamiento de diagramas de difracción de neutrones y rayos X y por TGA encontrándose un valor cercano a 0.5.

El comportamiento magnético es complejo en función del cambio de estado de oxidación de Cu(II) a Cu(III) o de Co(III) a Co(IV) que se produce a consecuencia de los cambios en la estructura. El ordenamiento magnético presente es, sin embargo, igual al observado en  $\text{PrBaCuCoO}_{5+\delta}$  y  $\text{NdBaCuCoO}_{5+\delta}$ . Esto confirma la influencia de la estructura básica de perovskita, al ser el ordenamiento consistente con una estructura magnética con  $c_M = 2a_p$  en claro contraste con la estructura nuclear. Las evidencias experimentales disponibles requieren de interpretaciones aparentemente contradictorias para la configuraciones electrónicas y de espín de Cu y Co por lo que es necesario recoger más evidencias para encontrar una explicación consistente.

Una discusión más acabada del comportamiento magnético de este compuesto se encuentra en el capítulo séptimo.



## Referencias del Capítulo Sexto

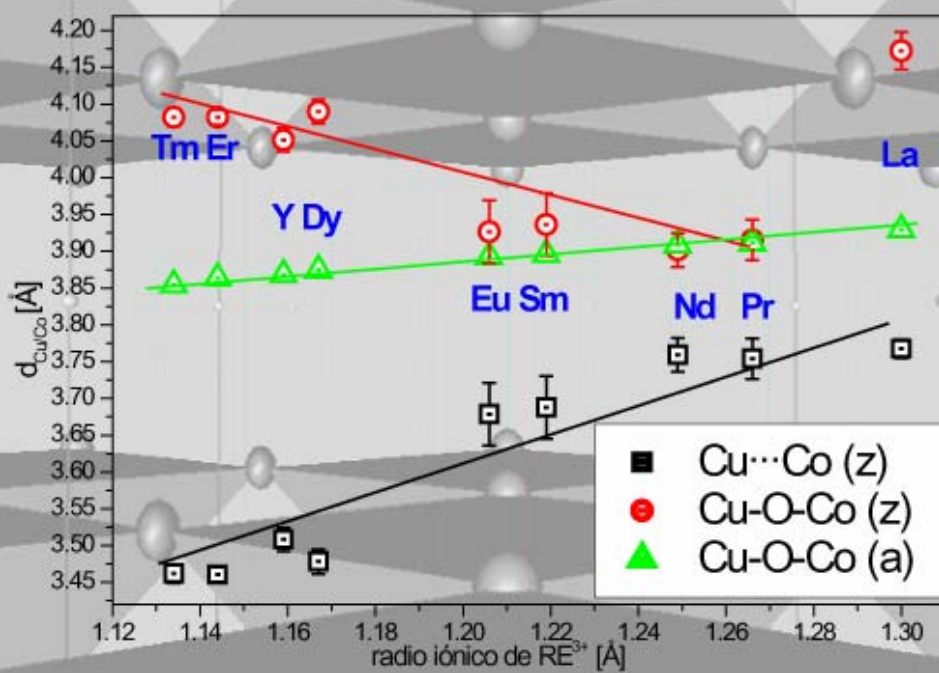
- 6.1- Pardo H., Ortiz W.A., Araújo-Moreira F.M., Suescun L., Toby B.H., Quagliata E., Negreira C.A., Prassides K. & Mombrú A.W. (1999) *Physica C* 313, 105-114.
- 6.2- Adler S., Russek S., Reimer J., Fendorf M., Stacy A., Huang Q., Santoro A., Lynn J., Baltisberg J. & Werner U. (1994), *Sol. State Ion*, 68, 193-211.
- 6.3- Inorganic Crystal Structure Database - Version July 2003. Fachinformationszentrum Karlsruhe (FIZ) and National Institute of Standards and Technology (NIST).
- 6.4- Torardi, C.C.; McCarron, E.M.III.; Subramanian, M.A.; Sleight, A.W. & Cox, D.E. (1987) *Mat. Res. Bull.*, 22, 1563-1571.
- 6.5- David, W.I.F.; Harrison, W.T.A.; Ibberson, R.M.; Weller, M.T.; Grasmeder, J.R.; & Lanchester, P.C. (1987), *Nature (London)*, 328, 328-329.
- 6.6- Izumi, F.; Asano, H.; Ishigaki, T.; Takayama-Muromachi, E.; Matsui, Y.; & Uchida, Y.. (1987), *Jap. J. Appl. Phys., Part 2*, 26, 1153-1155.
- 6.7- Izumi, F.; Takayama-Muromachi, E.; Kobayashi, M.; Uchida, Y.; Asano, H.; Ishigaki, T.; & Watanabe, N., (1988), *Jap. J. Appl. Phys., Part 2* 27, 824-826.
- 6.8- Domenges, B.; Hervieu, M.; Michel, C.; Maignan, A.; Raveau, B. (1988), *Phys. Status Solidi, Sectio A: Applied Research*, 107, 73-84.
- 6.9- Eagler E.M., Lee V.Y., Nazzari A.I., Beyers R.B., Lim G., Grant P.M., Parkin S.S.P., Ramírez M.L., Vasquez J.E. & Savoy R.J., (1987), *J. Am. Chem. Soc. Commun.* 109, 2048.
- 6.10- Rao C.N.R. & Raveau B., (1998), "Transition Metal Oxides – Structure, Properties, and Synthesis of Ceramic Oxides". John Wiley & Sons, Inc. ISBN 0-471-18971-5.
- 6.11- Shubnikov A.V. & Belov N.V. (1964), "Coloured symmetry", Pergamon, Oxford.
- 6.12- Martin C., Maignan A., Pelloquin D., Nguyen N. & Raveau B. (1997), *Appl. Phys. Lett.* 71, 1421-1426.
- 6.13- Maignan A., Martin C., Pelloquin D., Nguyen N., & Raveau B. (1999), *J. Sol. State Chem.*, 142, 247-260.
- 6.14- Shivakumara C., Hegde M.S., Subbanna G.N. (1996), *Bull. Mat. Sci.* 4, 224.



# Conclusiones

## CAPÍTULO VII

---



Conclusiones generales y perspectivas

---

## Índice parcial del Capítulo Séptimo:

7.1 Conclusiones generales.	301
7.1.1 Estructura de compuestos REBaCuCoO <sub>5+δ</sub> .	301
7.1.2 Propiedades magnéticas de REBaCuCoO <sub>5+δ</sub> .	311
7.1.3 Comentarios sobre el artículo “Magnetic interactions in Cu-based layered transition metal oxides”.	317
7.1.4 Sobre la validez del método de Rietveld aplicado a los estudios realizados	319
7.2 Perspectivas.	321
7.2.1 Actividades en curso y estudios a corto plazo.	322
7.2.2 Actividades planificadas a mediano plazo.	323
7.2.3 Actividades planificadas a largo plazo.	323
Referencias	325

## 7.1 Conclusiones generales:

Se ha descrito, entre los capítulos 3 y 6 la preparación y caracterización de compuestos de fórmula general  $\text{REBaCuCoO}_{5+\delta}$  con  $\text{RE} = \text{La, Pr, Nd, Sm, Eu, Dy, Y, Er}$  y  $\text{Tm}$ . También se ha intentado preparar compuestos con  $\text{RE} = \text{Ce}$  y  $\text{Lu}$  sin resultados. El estudio estructural ha permitido obtener parámetros de celda y posiciones atómicas precisas para la mayor parte de los compuestos, utilizando técnicas de difracción como información principal, complementada por estudios de microscopía y termogravimetría que ayudaron a confirmar las tendencias encontradas.

Se realizó la caracterización magnética de las muestras mediante estudios de magnetización para temperaturas entre 4 y 600 K (en algunos casos) permitiendo establecer que los momentos de los iones  $\text{Cu}$  y  $\text{Co}$  se ordenan por debajo de cierta temperatura.

Se presentan a continuación las conclusiones generales sobre el estudio estructural y magnético realizado desde una perspectiva global, al haberse descrito ya las principales características de los nueve compuestos preparados.

### 7.1.1 Estructura de compuestos $\text{REBaCuCoO}_{5+\delta}$ :

A partir del refinamiento de diagramas de difracción de rayos X y neutrones de polvo de los compuestos estudiados se ha logrado caracterizarlos como pertenecientes al grupo de compuestos de tipo perovskita deficiente en oxígeno  $\text{ABO}_{3-\delta}$  descritas en el capítulo primero. En particular para los compuestos con  $\text{RE} \neq \text{La}$  esta estructura presenta simetría tetragonal y se puede describir mediante el grupo espacial  $\text{P4/mmm}$  con  $\mathbf{a} \approx \mathbf{a}_P$  y  $\mathbf{c} \leq 2\mathbf{a}_P$  donde se produce un ordenamiento de capas metal-oxígeno de tipo  $[\text{BaO-MO}_2\text{-REO}_\delta\text{-MO}_2]_\infty$  siendo  $\text{M} = \text{Cu/Co}$  y  $\delta$  el contenido de oxígeno no estequiométrico de la capa conteniendo las vacantes ordenadas. Para el caso del  $\text{LaBaCuCoO}_{5+\delta}$  se ha encontrado una estructura donde  $\mathbf{a} \approx \mathbf{a}_P$  y  $\mathbf{c} \approx 3\mathbf{a}_P$  donde existe desorden posicional de  $\text{La}^{3+}$  y  $\text{Ba}^{2+}$  los sitios A de la perovskita deficiente en oxígeno. Este desorden de cargas acompañado de cambios leves en el tamaño del catión, produce un desorden en las vacancias de oxígeno que acompañan a los distintos poliedros de coordinación preferidos por  $\text{Ba}^{2+}$  y  $\text{La}^{3+}$ . El desorden de las vacancias produce grandes distorsiones y anisotropía local pero a gran escala el efecto visible es inverso,

observándose un aparente aumento de la simetría del sistema encontrándose una pseudo-simetría cúbica consistente con la perovskita original. A pesar de ello, es posible distinguir una anisotropía con un período de repetición más largo pudiéndose describir capas equivalentes a las de los compuestos con  $RE \neq La$ . Las capas Ba-O observadas cada  $2a_p$  en la dirección  $c$  de estos compuestos, se transforman en una capa  $La_{1/4}Ba_{3/4}O$  cada  $3a_p$ , en el  $LaBaCuCoO_{5+\delta}$ . Las dos capas intermedias tendrían composición aproximada  $La_{2/3}Ba_{1/3}O_{3/4}$  para obtener un apilamiento de tipo  $[La_{1/4}Ba_{3/4}O-MO_2-La_{2/3}Ba_{1/3}O_{3/4}-MO_2-La_{2/3}Ba_{1/3}O_{3/4}-MO_2]_{\infty}$ , que lleva a una composición aproximada a  $LaBaCuCoO_{5.5}$ . Esta composición 112 puede representarse en distintas formas (según los autores) encontrándose  $La_{0.5}Ba_{0.5}Cu_{0.5}Co_{0.5}O_{3-\delta}$  [7.1] en consistencia con la perovskita original;  $LaBaCuCoO_{5+\delta}$  en consistencia con el compuesto  $YBaCuCoO_{5+\delta}$  o los  $REBaM_2O_{5+\delta}$  [7.2 – 7.3] (elegido en este trabajo);  $La_{1.5}Ba_{1.5}Cu_{1.5}Co_{1.5}O_{8\pm\delta}$  si se mira el contenido de una celda unidad [7.3] o como  $La_2Ba_2Cu_2Co_2O_{11\pm\delta}$  si se busca la combinación menor de números naturales primos entre sí. En todos los casos se resalta alguna propiedad distinta del compuesto, siendo conveniente seleccionar la que simplifique la discusión, en este caso  $LaBaCuCoO_{5+\delta}$ .

La evolución de los parámetros de celda de los nueve compuestos  $TmBaCuCoO_5$ ,  $ErBaCuCoO_5$ ,  $YBaCuCoO_5$ ,  $DyBaCuCoO_5$ ,  $EuBaCuCoO_{5+\delta}$ ,  $SmBaCuCoO_{5+\delta}$ ,  $NdBaCuCoO_{5+\delta}$ ,  $PrBaCuCoO_{5+\delta}$  y  $LaBaCuCoO_{5+\delta}$ , extraídos de las tablas 4.3, 4.7, 4.9, 4.11, 5.7 y 6.6 (tomando el promedio de  $a$  y  $b$  y  $2/3$  de  $c$  y  $V$  para el  $LaBaCuCoO_{5+\delta}$ ) se muestran en la tabla 7.1 y su representación en función del radio iónico de  $RE^{3+}$  en la figura 7.1.

Como ya se discutió para los cuatro compuestos con cationes más pequeños de la serie ( $Tm$ ,  $Er$ ,  $Y$  y  $Dy$  en orden creciente),  $a$  presenta una variación monótona con el radio de la tierra rara, pudiéndose representar como lineal. Esta tendencia trasciende a estos cuatro compuestos extendiéndose a toda la serie, incluyendo al  $LaBaCuCoO_{5+\delta}$  como lo muestra el ajuste de la figura 7.2.a. Este ajuste de  $a$  vs.  $r_{RE}$  como una recta es adecuado como tendencia siendo posible observar leves desviaciones de algunos de los compuestos, que no son significativas.

La variación de  $c$  con  $r_{RE}$  se presenta consistente con las observaciones realizadas también en el capítulo 4. De los compuestos con estructura  $P4/mmm$  el único que se aparta de una recta (figura 7.2.b) es el  $TmBaCuCoO_5$ . Esto se interpretó, sumado

Tabla 7.1: Parámetros de celda [ $\text{\AA}$ ,  $\text{\AA}^3$ ] de los compuestos  $\text{REBaCuCoO}_{5+\delta}$  a temperatura ambiente obtenidos por difracción. Se incluyen los radios iónicos de los cationes  $\text{RE}^{3+}$  [ $\text{\AA}$ ], la concentración de oxígeno no estequiométrico y la densidad cristalográfica [ $\text{g/cm}^3$ ]. El Y se ha colocado en la posición que ocuparía en la serie por su radio iónico.

	$r_{\text{RE}^{3+}}$	<b>a</b>	<b>c</b>	<b>V</b>	$\delta$	$\rho$
$\text{LaBaCuCoO}_{5+\delta}$	1.300	3.92931(32) <sup>1</sup>	7.8049(6) <sup>2</sup>	120.491(16) <sup>2</sup>	0.61(3)	6.731
$\text{PrBaCuCoO}_{5+\delta}$	1.266	3.91140(16)	7.66965(33)	117.338(14)	0.450(13)	6.905
$\text{NdBaCuCoO}_{5+\delta}$	1.249	3.90858(14)	7.66103(33)	117.037(8)	0.458(39)	6.972
$\text{SmBaCuCoO}_{5+\delta}$	1.219	3.89594(6)	7.62376(13)	115.7160(31)	0.149(18)	7.069
$\text{EuBaCuCoO}_{5+\delta}$	1.206	3.89249(8)	7.60515(17)	115.229(4)	0.087(20)	7.107
$\text{DyBaCuCoO}_{5+\delta}$	1.167	3.87450(4)	7.56828(8)	113.6131(19)	0 <sup>3</sup>	7.342
$\text{YBaCuCoO}_{5+\delta}$	1.159	3.86800(4)	7.55979(9)	113.105(2)	0.010(4) <sup>4</sup>	6.294
$\text{ErBaCuCoO}_{5+\delta}$	1.144	3.86389(3)	7.54300(6)	112.6141(15)	0.003(6)	7.479
$\text{TmBaCuCoO}_{5+\delta}$	1.134	3.85437(4)	7.54413(9)	112.0769(22)	0.010(5)	7.540

<sup>1</sup> Promedio de **a** y **b** de la celda ortorrómbica.

<sup>2</sup> Escalado por 2/3 para lograr consistencia con el resto de la serie.

<sup>3</sup> Fue refinado pero convergió a un valor negativo

<sup>4</sup> Obtenido a 31 K.

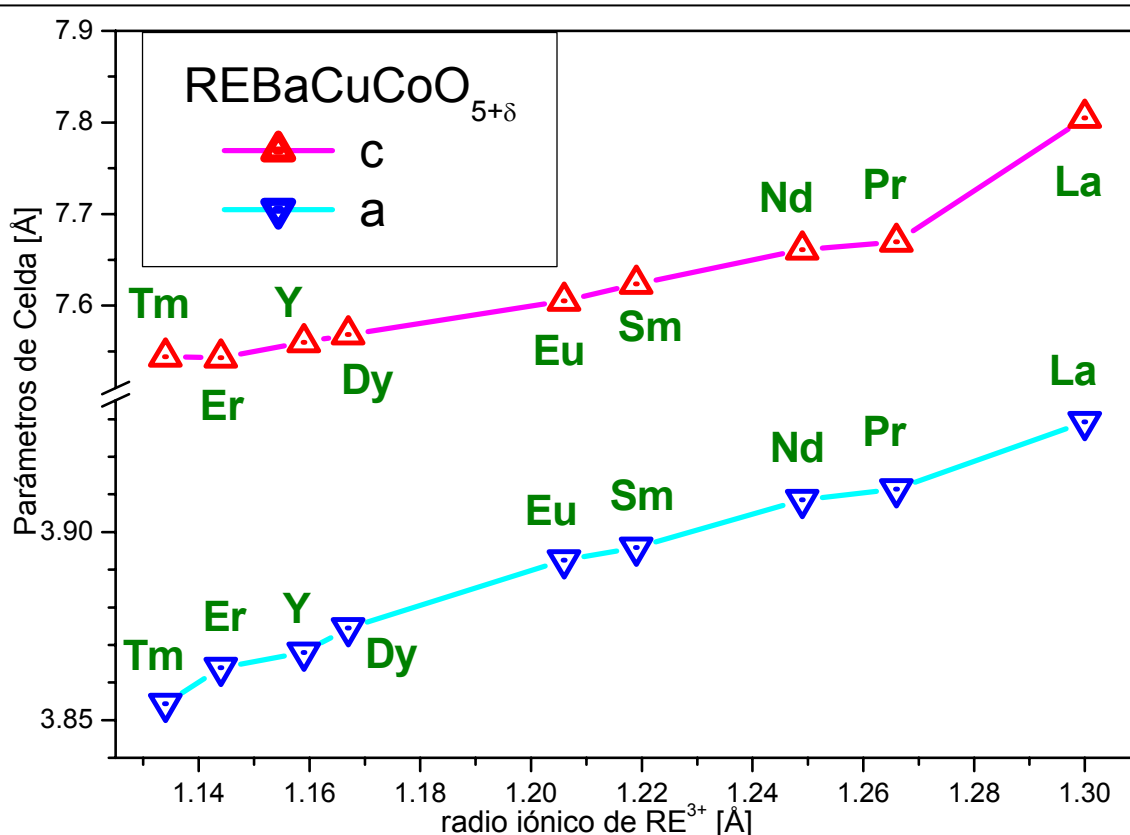


Figura 7.1: Evolución de los parámetros de celda **a** y **c** con el radio de la tierra rara. Para  $\text{LaBaCuCoO}_{5+\delta}$  se grafica  $\langle \mathbf{a}, \mathbf{b} \rangle$  en lugar de **a** y  $2/3\mathbf{c}$  en lugar de **c**, por consistencia con el resto de los compuestos. Las incertidumbres experimentales no se incluyen por ser en todos los casos de dimensiones menores que el tamaño del símbolo utilizados para la representación (del orden de  $10^{-4}$   $\text{\AA}$ ).

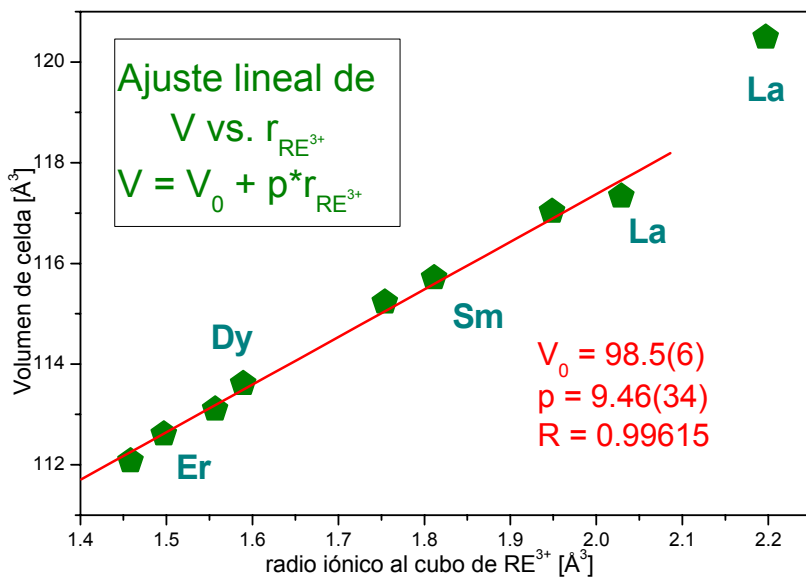
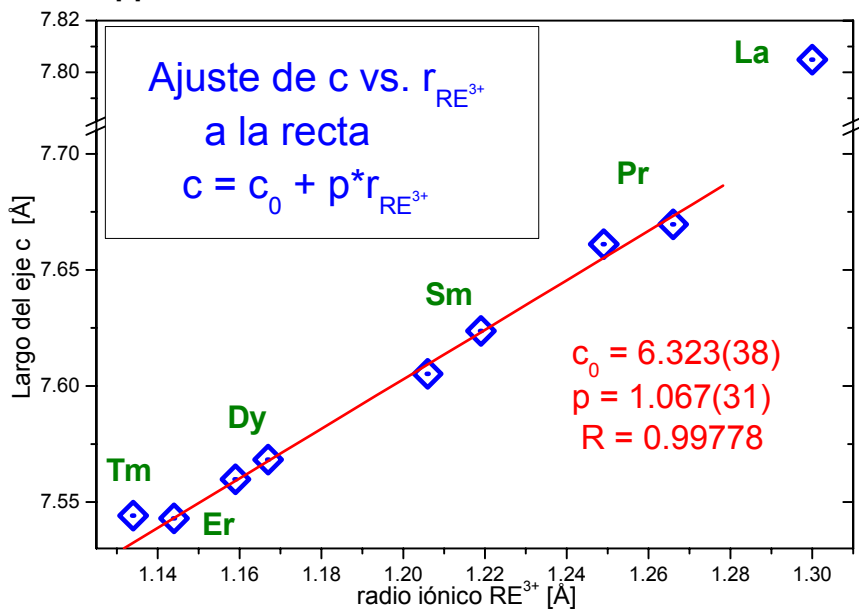
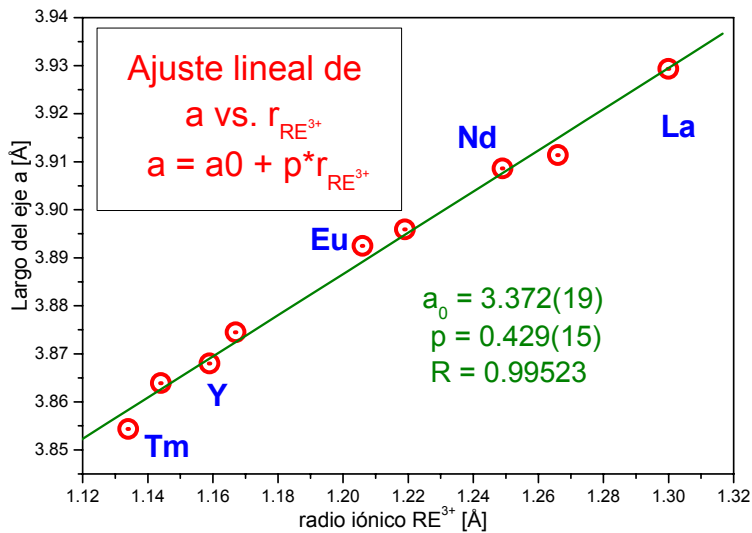


Figura 7.2: a.- Ajuste lineal de  $a$  vs.  $r$ . b.- Ajuste lineal de  $c$  vs.  $r$  para todos menos Tm y La. c.- Ajuste lineal de  $V$  vs.  $r^3$  para todos menos La.



a la evidencia de no formación del compuesto  $\text{LuBaCuCoO}_5$ , como una prueba de la existencia de un límite inferior a la distancia entre capas  $[\text{BaCuCoO}_5]^{3-}$  debido a razones electrostáticas. Se ha propuesto también la posible formación de cierta cantidad de  $\text{Tm}^{2+}$  en lugar de  $\text{Tm}^{3+}$ , pero esto redundaría en una expansión de **a** además de **c** por lo que esta propuesta no parece adecuada a la totalidad de la evidencia disponible. La simetría pseudo-cúbica del  $\text{LaBaCuCoO}_{5+\delta}$  explica el apartamiento de **c** de la misma recta como ya se ha mencionado.

La variación entre RE = Er y Pr es lineal y la pendiente, prácticamente unitaria, indica que **c** se expande la mitad que lo que se expande la capa  $\text{REO}_8$  (ya que debe considerarse el diámetro del  $\text{RE}^{3+}$  para determinar el espesor de esta capa). Esto implica que el espesor de la capa  $[\text{BaCuCoO}_5]^{3-}$ , formada por las pirámides  $\text{CuO}_5$  y  $\text{CoO}_5$  unidas por sus vértices y que contiene al  $\text{Ba}^{2+}$  en su interior debe contraerse al crecer  $\text{RE}^{3+}$  como se muestra en la figura 7.3, donde se consideró que el espesor de esta capa está determinado por la distancia entre oxígenos basales de dos pirámides unidas por el vértice (equivalente en la estructura a  $2z_{\text{O}_2} \cdot c$ ). La tendencia observada no es lineal produciéndose la mayor compresión al pasar de  $\text{PrBaCuCoO}_{5+\delta}$  a  $\text{LaBaCuCoO}_{5+\delta}$  como se espera al introducirse La en el sitio de Ba en el  $\text{LaBaCuCoO}_{5+\delta}$  (perdiendo cierto

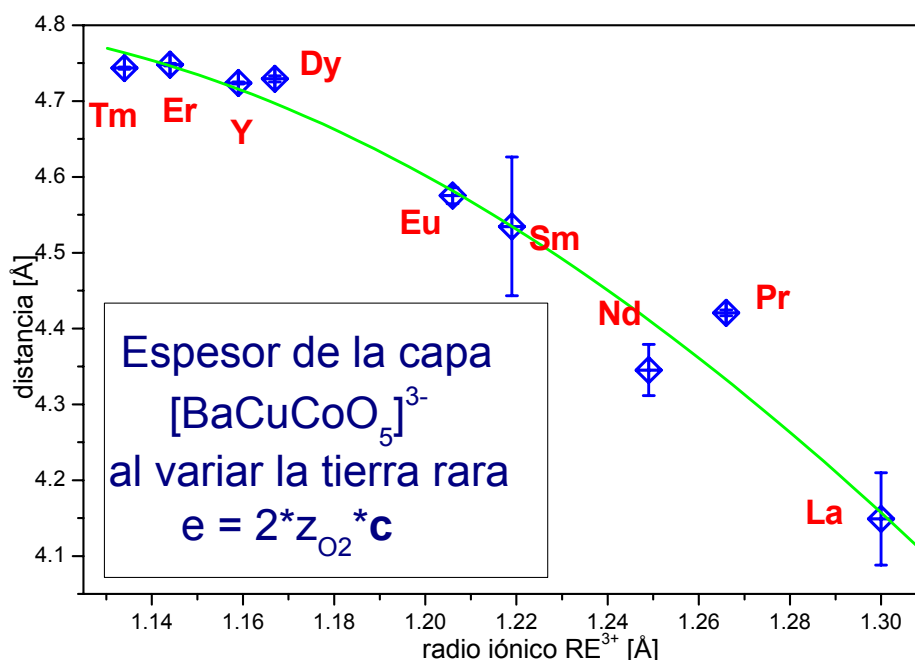


Figura 7.3: Evolución del espesor de la capa  $[\text{BaCuCoO}_5]^{3-}$  con el radio de la tierra rara. La contracción en esta capa afecta al entorno de coordinación del Ba, que se ve comprimido en la dirección z. La línea no es un ajuste sino solo una indicación de la tendencia observada. Nótese que la tendencia para Tm, Er, Y y Dy no es evidente si no se cuenta con una visión global de la serie.

sentido la definición de esta capa). En la figura se observa claramente que para Y, Dy, Er y Tm no parece existir una tendencia clara, que si aparece al ampliar la perspectiva al resto de la serie. Esto no invalida lo discutido en las conclusiones del capítulo cuarto, sino que, lo pone en perspectiva al tener una visión más amplia de los cambios que se producen en la estructura al movernos en la serie.

Si **a** y **c** varían linealmente con  $r_{RE}$ , el volumen de la celda debe variar con la tercera potencia del radio iónico de la tierra rara, es decir, con el volumen atómico de la misma, lo que se muestra en la figura 7.2.c, junto con el ajuste de mínimos cuadrados a una recta. Nuevamente el  $LaBaCuCoO_{5+\delta}$  se aparta de la misma (aunque no el  $TmBaCuCoO_5$  que produce una mejora del factor de ajuste R al ser incluido en la recta). El incremento abrupto de volumen para el  $LaBaCuCoO_{5+\delta}$  no puede ser atribuible solamente al aumento de radio iónico, pero tampoco al aumento  $\delta$ , ya que los  $PrBaCuCoO_{5+\delta}$  y  $NdBaCuCoO_{5+\delta}$  presentan valores de  $\delta$  que podrían oscilar entre 0.2 y 0.5 y sus volúmenes no tienden a apartarse sistemáticamente de la misma recta. Existen además evidencias de que la presencia de oxígeno no estequiométrico produce una contracción general del volumen de la celda unidad, como lo indicarían estudios que se están realizando en el CSSC-Lab. sobre  $EuBaCuCoO_{5+\delta}$ ,  $SmBaCuCoO_{5+\delta}$  y  $DyBaCuCoO_{5+\delta}$  oxigenados, aún inconclusos (ver sección 7.2.1).

Una explicación posible que se encadena con las observaciones realizadas, podría estar en la expansión significativa de la capa originalmente ocupada solamente por  $RE^{3+}$  (y cierto porcentaje de oxígeno no estequiométrico) dirigida por la mezcla Ba/La. La reducción de la carga neta de esta capa haría que la repulsión entre capas  $[Ba/LaCuCoO_5]^{3-}$  no fuera compensada adecuadamente como sucede en el  $TmBaCuCoO_5$ . Aunque el cambio global de simetría que sufre este compuesto, permite suponer que la explicación del aumento abrupto de volumen de celda no es sencilla ni puede extrapolarse de las tendencias observadas para el resto de los compuestos de la serie.

La variación lineal de **a** con  $r_{RE}$ , que incluye también al La, es indicativa de que la estructura de la base de las pirámides  $CuO_5$  y  $CoO_5$  se mantiene relativamente intacta a pesar de los cambios que se producen entre capas. Esto podría indicar que los cambios de estado de oxidación y configuración electrónica de Cu(II) y Co(III) producidos por el aumento de  $\delta$  producen cationes que se adaptan razonablemente a la geometría de la base de las pirámides.

Estudios de microscopía de transmisión, resonancia magnética nuclear y propiedades termodinámicas realizados sobre el compuesto  $\text{LaBaCu}_{0.6}\text{Co}_{1.4}\text{O}_{5+\delta}$  [7.1] indicarían que aunque a gran escala la estructura es cúbica, a escala local las vacancias de oxígeno estarían ordenadas en planos. Esto es similar a lo observado para los demás  $\text{REBaCuCoO}_{5+\delta}$ , pero la dimensiones de estas regiones serían menores a  $50 \text{ \AA}$  por lo que resulta imposible observarlas por técnicas de difracción de rayos X o neutrones. Esto sería consistente con las observaciones realizadas en este trabajo para el  $\text{LaBaCuCoO}_{5+\delta}$  donde se propone que una de cada tres capas no presenta vacancias de oxígeno mientras que las otras dos si las presentan en proporción 1:3 (1 vacancia cada 3 presencias). Además se mantendría intacta la estructura de capas  $\text{MO}_2$  que forma la base de las pirámides mencionadas.

Adicionalmente, debe mencionarse que la formación de superestructuras es frecuente en compuestos no estequiométricos como éste. La dependencia del tipo de superestructura obtenido con las condiciones de síntesis se verificaría en este caso ya que, los diagramas de NPD de  $\text{LaBaCuCoO}_{5+\delta}$  obtenidos para la primera muestra preparada (que resultó impura) no muestran un máximo de difracción a  $d \approx 11.7 \text{ \AA}$  (Figura 3.10, página 138). Este máximo se atribuyó al pico **001** de la celda  $1 \times 1 \times 3 \text{ ap}$  utilizada finalmente para describir la estructura.

Analizando los entornos de coordinación de los átomos que se encuentran presentes en los nueve compuestos se puede observar como el cambio de tierra rara los distorsionan.

Para el  $\text{Ba}^{2+}$  se observa una compresión de su poliedro de coordinación en la dirección  $z$ , como se ve en la figura 7.3 a través del espesor de la capa  $[\text{BaCuCoO}_5]^{3-}$ . Esta compresión va acompañada de una expansión en el plano normal a  $z$  paralela al crecimiento de  $\mathbf{a}$  con  $r_{\text{RE}}$ , que se puede observar en la figura 7.1. Las diferencias no son significativas (ver tablas 4.3, 4.7, 4.9, 4.11 y 5.7) para los compuestos entre Tm y Pr siendo la contracción de las distancias Ba-O2 del orden de 4 % mientras que la expansión de las distancias Ba-O1 del orden de 1.5 %, como es esperable para este tipo de catión inerte.

En cuanto a las posiciones y entornos de coordinación de Cu y Co a lo largo de la serie se ha logrado determinar en forma inequívoca que ambos metales se encuentran en sitios cristalográficos distintos en la red y que sus entornos de coordinación son

distintos. Esto es válido para todos los compuestos excepto el  $\text{LaBaCuCoO}_{5+\delta}$  en el que ambos cationes M ocupan el mismo sitio cristalográfico siendo ésta la principal modificación estructural en la serie. Mientras que para los cationes pequeños el Cu y Co están netamente separados, la simetría de la red de  $\text{LaBaCuCoO}_{5+\delta}$  los coloca ocupando el mismo sitio, teniendo, salvo por el ordenamiento de vacancias, un entorno de coordinación aparentemente idéntico. Se da por cumplido, entonces, uno de los principales objetivos de este trabajo, relacionado con la determinación precisa de los entornos de coordinación de Cu y Co para demostrar que el modelo más utilizado para describir estas estructuras, que los coloca exactamente en el mismo sitio (Modelo I de la discusión del capítulo cuarto) es físicamente inaceptable. El modelo alternativo que toma en cuenta las diferencias entre ambos es el modelo II utilizado en todos los refinamientos finales, combinados con el grupo espacial  $P4/mmm$ .

La figura 7.4 muestra la distancia entre las posiciones de Cu y Co en los 8 compuestos descritos en el grupo espacial  $P4/mmm$ . Se observa claramente la ausencia de una tendencia creciente o decreciente siendo por lo tanto aproximadamente constante en la serie la separación entre las posiciones medias de Cu y Co.

La tabla 7.2 muestra las distancias de enlace Cu/Co-O1 (apical) y Cu/Co-O2 (basal) y el ángulo O1-Cu/Co-O2 para los nueve compuestos. El ángulo mencionado

Tabla 7.2 Distancias y ángulos de enlace seleccionados [ $\text{Å}$ ,  $^\circ$ ] para los nueve compuestos estudiados a temperatura ambiente. Para el  $\text{LaBaCuCoO}_{5+\delta}$  el Cu y Co comparten los mismos sitios cristalográficos por lo que solo se informan distancias para uno de los dos.

	<b>Cu-O<sub>apical</sub></b>	<b>Cu-O<sub>basal</sub></b>	<b>O<sub>ap</sub>-Cu-O<sub>b</sub></b>	<b>Co-O<sub>ap.</sub></b>	<b>Co-O<sub>b.</sub></b>	<b>O<sub>ap</sub>-Co-O<sub>b</sub></b>
$\text{LaBaCuCoO}_{5+\delta}$	2.045(9)	1.9682(5)	90.8(10)	-	-	-
	1.984(13)	1.9614(4)	90.9(10)	-	-	-
		1.96797(17)	90	-	-	-
	1.894(10)	1.96116(15)	-	-	-	-
$\text{PrBaCuCoO}_{5+\delta}$	2.033(9)	1.9637(8)	95.17(26)	1.880(18)	1.9834(31)	99.6(5)
	1.801(9)			1.955(18)		
$\text{NdBaCuCoO}_{5+\delta}$	2.094(8)	1.9559(8)	92.3(6)	1.808(15)	1.988(5)	100.6(8)
	1.737(8)			2.022(15)		
$\text{SmBaCuCoO}_{5+\delta}$	2.078(19)	1.9571(18)	95.5(6)	1.858(25)	1.990(5)	101.9(7)
	1.734(19)			1.954(25)		
$\text{EuBaCuCoO}_{5+\delta}$	2.071(26)	1.9582(29)	96.3(8)	1.895(34)	1.985(7)	101.4(10)
$\text{DyBaCuCoO}_{5+\delta}$	2.134(6)	1.9509(8)	96.78(19)	1.929(10)	1.9857(24)	103.26(27)
$\text{YBaCuCoO}_{5+\delta}$	2.132(7)	1.9492(9)	97.16(21)	1.919(9)	1.9870(22)	102.68(30)
$\text{ErBaCuCoO}_{5+\delta}$	2.1452(32)	1.9454(4)	96.75(10)	1.937(7)	1.9808(15)	102.75(19)
$\text{TmBaCuCoO}_{5+\delta}$	2.148(4)	1.9401(5)	96.52(13)	1.934(8)	1.9762(19)	102.79(24)

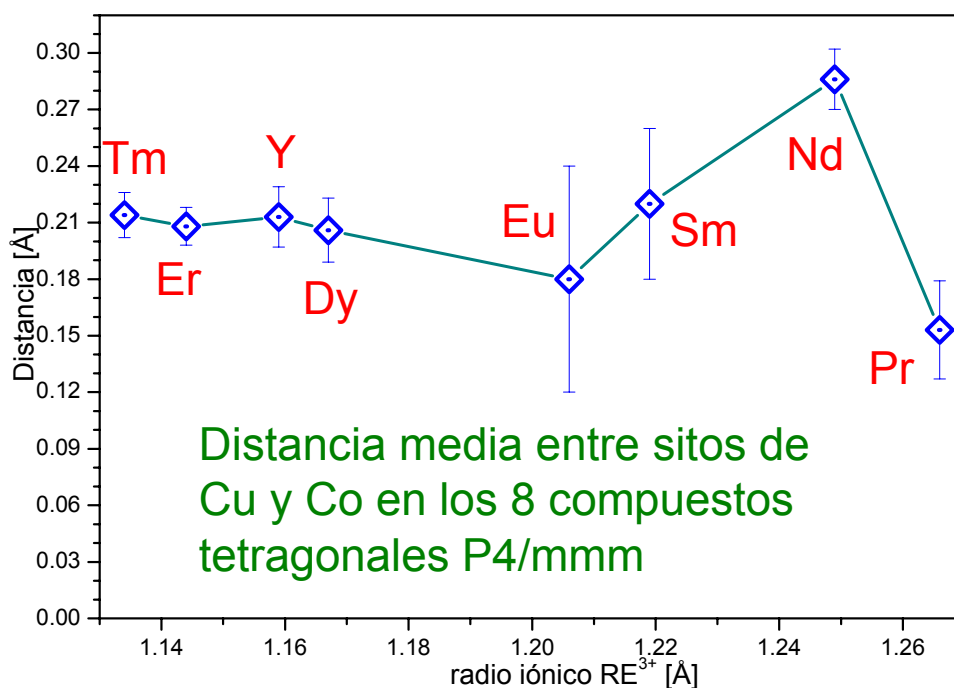


Figura 7.4: Distancia entre sitios cristalográficos medios de Cu y Co en compuestos REBaCuCoO<sub>5+δ</sub> con RE ≠ La determinado por refinamiento de Rietveld a temperatura ambiente. Nótese que el valor que más se aparta de la tendencia corresponde al compuesto NdBaCuCoO<sub>5+δ</sub> en el que se logró el peor ajuste y se contaba con el conjunto de datos de peor calidad.

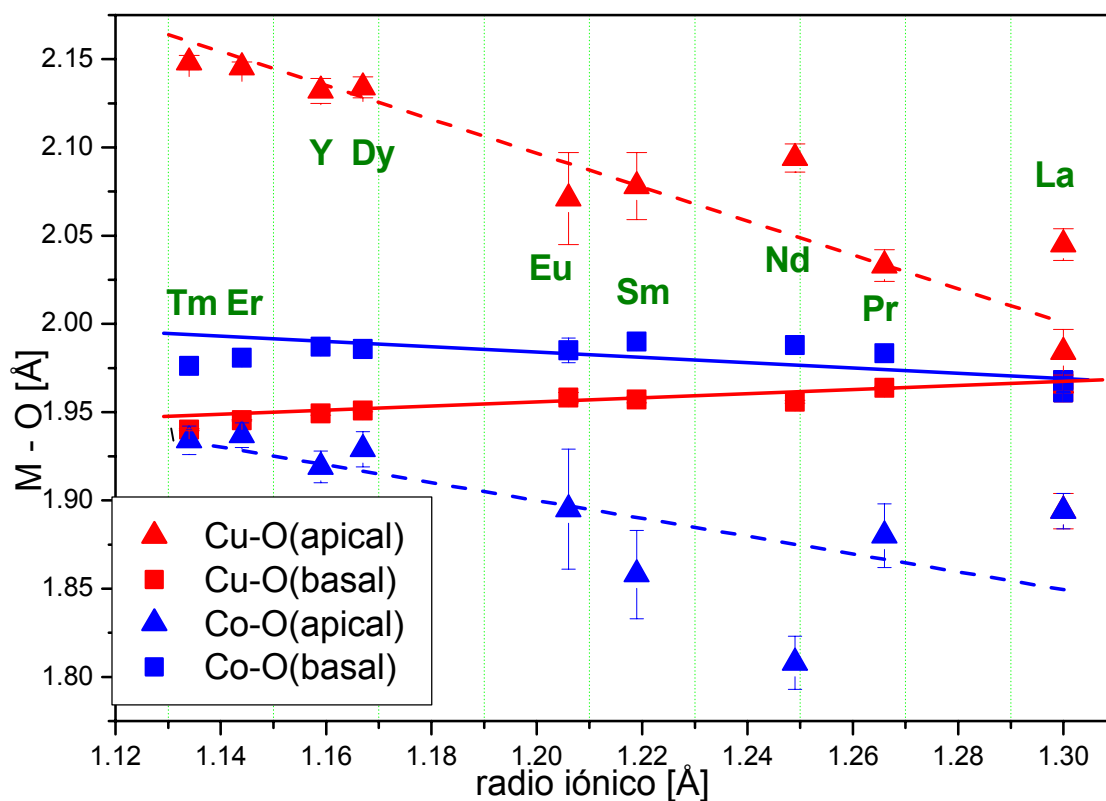


Figura 7.5: Variación de las distancias Cu-O y Co-O apical o basal para los distintos compuestos de la serie. Para el La hay 3 distancias Cu/Co-Oapical (triángulos en el extremo derecho de la figura). Las líneas no son ajustes, solo indican las tendencias observadas. Valen las consideraciones hechas al pie de la figura 7.4 al respecto del comportamiento de los parámetros correspondientes al compuesto NdBaCuCoO<sub>5+δ</sub>.

indica en que posición se encuentra el Cu o Co con respecto a la base de las pirámides, siendo  $90^\circ$  cuando está exactamente en el plano de la base y mayor que  $90^\circ$  si está desplazado hacia adentro de la pirámide como es frecuente en estos compuestos.

La figura 7.5 muestra las distancias de la tabla 7.2. La diferencia entre las distancias de enlace Cu - O<sub>apical</sub> y Co - O<sub>apical</sub> es idéntica a la distancia media entre posiciones de Cu y Co (figura 7.4). Allí se observa que a medida que aumenta el radio de la tierra rara la diferencia entre las distancias Cu-O apical y basal se reduce tendiendo a anularse para el LaBaCuCoO<sub>5+δ</sub>. Esto sería consistente con un cambio gradual de simetría tetragonal a cúbica en el entorno del Cu que explicaría también el aumento de la concentración de oxígeno no estequiométrico al aumentar el radio iónico de RE. Las distancias Cu-O y Co-O basales permanecen relativamente constantes presentando una tendencia leve a igualarse al aumentar el tamaño del RE, esta conclusión es consistente con la observación del comportamiento del eje a de la celda debido a que los vectores Cu-O y Co-O basal son casi paralelas a la base de la celda unidad. El largo del enlace Co-O apical tiende a reducirse al crecer la tierra rara. Sin embargo, presenta un valor mínimo en NdBaCuCoO<sub>5+δ</sub> y luego parecería crecer nuevamente. Esta tendencia es quizás inesperada, tomando en cuenta que sería razonable que el entorno del Co también se vuelva más simétrico al aumentar r<sub>RE</sub>. Sin embargo debe tomarse en cuenta que en los compuestos SmBaCuCoO<sub>5+δ</sub>, NdBaCuCoO<sub>5+δ</sub> y PrBaCuCoO<sub>5+δ</sub> existe una cantidad significativa de oxígeno en posición (1/2,1/2,1/2) cuya distancia de enlace no se representa en la figura por claridad.

Este oxígeno no estequiométrico se coloca a unos 1.75 Å de la posición de Cu y a unos 1.98 Å de la posición de Co en la celda. Es probable, entonces, que el oxígeno no estequiométrico no se coloque en los sitios donde se encuentran dos átomos de Cu enfrentados, ya que sería inestable que se colocara tan cerca de ambos. La distancia Co-O<sub>3</sub> es muy consistente con un arreglo octaédrico de átomos de oxígeno alrededor del Co lo que nuevamente llevaría a un aumento en la simetría de este átomo al progresar en la serie, tal cual se esperaba.

Las consecuencias estructurales de la aparición de oxígeno no estequiométrico en estos compuestos deben ser analizadas también, ya que éste determina estado de oxidación de Cu y Co. A partir de los refinamientos de Rietveld y de los análisis termogravimétricos se observa un progresivo aumento de δ con el radio de la tierra rara (ver tabla 7.1). Este aumento implica la transformación de Cu(II) en Cu(III) o de Co(III)

en Co(IV), o ambas, encontrándose, para los compuestos NdBaCuCoO<sub>5+δ</sub>, PrBaCuCoO<sub>5+δ</sub> y LaBaCuCoO<sub>5+δ</sub> que el estado de oxidación medio del par Cu/Co es próximo a (III).

La clara distorsión tetragonal que se observa en el entorno de Cu en los compuestos TmBaCuCoO<sub>5</sub>, ErBaCuCoO<sub>5</sub>, YBaCuCoO<sub>5</sub> y DyBaCuCoO<sub>5</sub>, donde la distancia Cu – O apical supera a la Cu – O basal en aproximadamente 0.2 Å es claramente indicativa de un estado de oxidación II del Cu. Esto es consistente con la ausencia de oxígeno no estequiométrico y con el valor de momento magnético observado en estos compuestos a temperatura ambiente (como se fundamentará en la sección siguiente).

La reducción en la distorsión tetragonal del entorno de Cu al aumentar r<sub>RE</sub>, que lleva a las distancias Cu – O apical y Cu – O basal a acercarse hasta hacerse prácticamente iguales en el LaBaCuCoO<sub>5+δ</sub> sería también consistente con la desaparición paulatina de Cu(II) y la aparición de Cu(III) que aceptaría un entorno de coordinación más simétrico al no presentar efecto Jahn-Teller permitiendo al LaBaCuCoO<sub>5+δ</sub> adoptar un arreglo pseudo-cúbico en lugar de tetragonal.

En la próxima sección se considerará el comportamiento magnético de estos compuestos y será posible complementar estas consideraciones para concluir con mayor propiedad sobre las transformaciones del estado de oxidación del Cu y Co en la red.

### 7.1.2 Propiedades magnéticas de REBaCuCoO<sub>5+δ</sub>:

A partir de los experimentos de difracción magnética de neutrones y seguimiento de la magnetización al variar la temperatura con campo aplicado, de las muestras REBaCuCoO<sub>5+δ</sub> es posible concluir que en todas ellas se produce un ordenamiento de los momentos magnéticos de Cu y Co en la red, de tipo antiferromagnético. Este estado ordenado desaparece a partir de cierta temperatura de transición que oscila entre 205 K para LaBaCuCoO<sub>5+δ</sub> y ~600 K para TmBaCuCoO<sub>5</sub>, estimada en base a los valores de momento magnético de TmBaCuCoO<sub>5</sub> y YBaCuCoO<sub>5</sub> a temperatura ambiente y al valor de T<sub>N</sub> para el YBaCuCoO<sub>5</sub> [7.2].

Los compuestos con RE = Tm, Er, Y y Dy presentan un ordenamiento de tipo antiferromagnético con periodicidad  $\mathbf{a}_M = \sqrt{2} \mathbf{a}$  y  $\mathbf{c}_M = 2\mathbf{c}$  que puede ser descrito a partir de la estructura P4/mmm mediante el grupo espacial bicolor I4'/m'm'm propuesto

inicialmente para YBaCuCoO<sub>5</sub> [7.2]. En éste, los momentos alineados a lo largo de **c**, presentan antiferromagnetismo intra-plano a-b y una sucesión +|+|-|+|-|+|-|+ en la dirección **c** (donde los signos + y - indican la orientación de los momentos respecto a la dirección z y la barra | indica la posición de la capa REO<sub>δ</sub>) como se muestra en la figura 7.6.a. Los valores del módulo del momento magnético determinados a partir de los datos de difracción de neutrones tanto a baja como a temperatura ambiente, para los cuatro compuestos, son muy similares en el entorno de 1.65 μ<sub>B</sub> a 30K y 1.55 μ<sub>B</sub> a temperatura ambiente. No es correcto describir una tendencia creciente o decreciente de momentos a partir de la tabla 4.14 ya que las incertidumbres asociadas a los valores son del mismo orden que las diferencias. Adicionalmente, el momento obtenido para el DyBaCuCoO<sub>5</sub> no es el valor definitivo debido a la muy mala relación señal-ruido del diagrama de NPD utilizado para hallarlo y el momento de YBaCuCoO<sub>5</sub> a temperatura ambiente proviene de fuentes bibliográficas a partir de un refinamiento con el modelo I. Puede decirse que los cambios estructurales que se producen al variar el radio de la tierra rara entre Tm y Dy son muy poco significativos por lo que es de esperar que también lo sean los cambios en la estructura magnética a temperatura ambiente.

Estos valores de μ, tanto a baja temperatura como a temperatura ambiente, son concordantes con la presencia de entre 1 y 2 electrones desapareados por sitio cristalográfico. Para realizar esta afirmación se ha asumido, como es frecuente, que el momento solo se debe al espín electrónico y que la componente orbital se anula (*spin only*). Esto es consistente con la presencia de Cu(II) (S = 1/2) y de Co(III) IS (S = 1) que producirían un momento medio total de 1.5 μ<sub>B</sub> en cada sitio. Esto concuerda con la existencia de un entorno de Cu distorsionado con una elongación apical típica de Cu(II) y un entorno más simétrico para Co(III) IS, que se coloca relativamente alejado del plano basal de las mismas.

A temperaturas muy bajas (< 15 K) el comportamiento magnético de TmBaCuCoO<sub>5</sub> es distinto que el de los demás compuestos presentando irreversibilidad. Como se explicó en el capítulo cuarto esto puede ser consecuencia de los efectos estructurales observados y de la participación del momento magnético del Tm en el ordenamiento. Al enfriar la muestra en ausencia de campo, los momentos desordenados del Tm se congelarían produciendo momento nulo, al aplicar campo sobre esta muestra



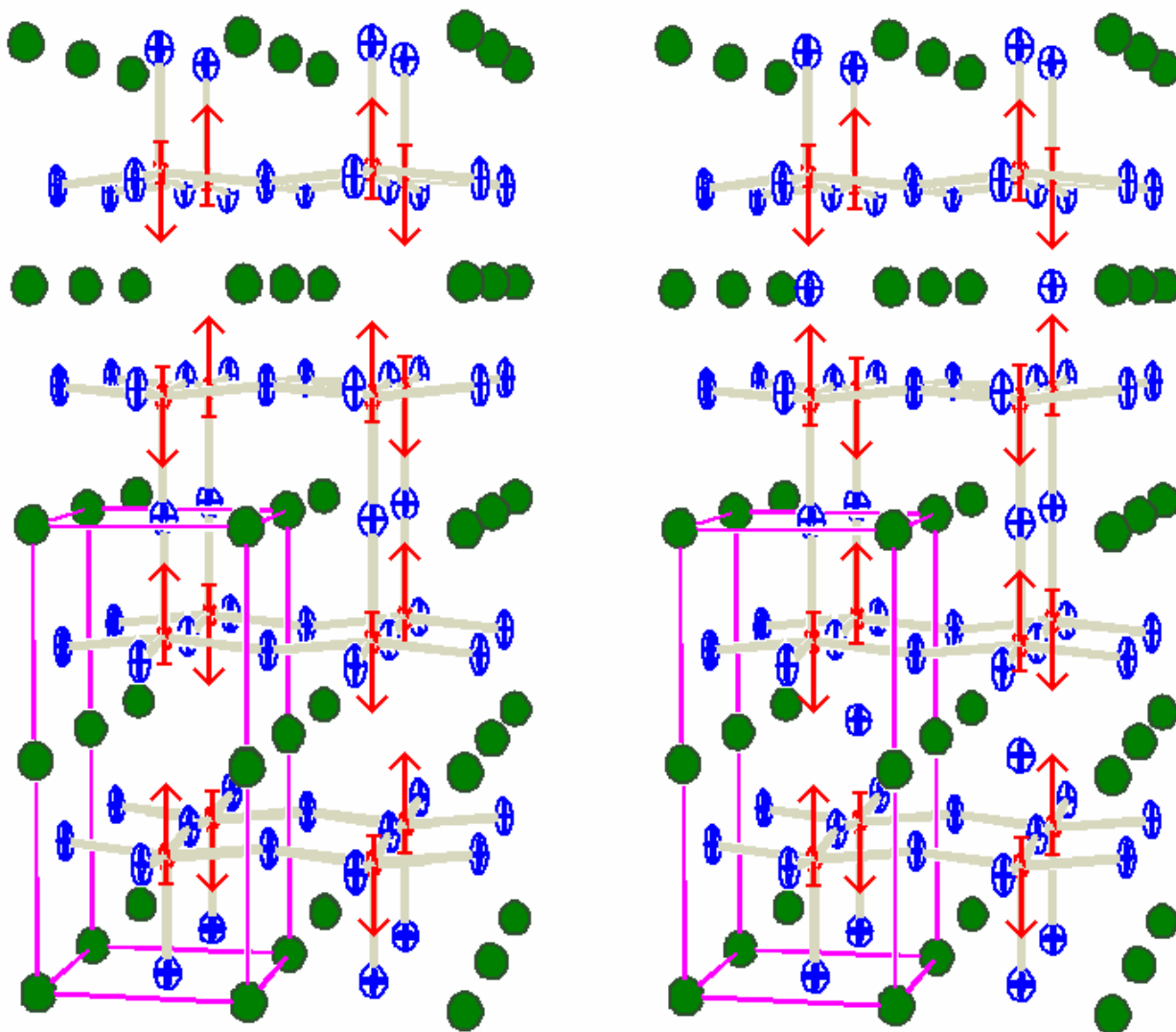


Figura 7.6: Modelos magnéticos propuestos para explicar la presencia de picos de difracción magnética de NPD representados en una red con una celda tipo para los compuestos  $\text{REBaCuCoO}_{5+\delta}$  tetragonales. a.- Modelo  $I4'/m'm'm$  consistente con la celda  $\mathbf{a}_M = \sqrt{2} \mathbf{a}$ ,  $\mathbf{c}_M = 2\mathbf{c}$ . b.- Modelo  $I4'm'm$  consistente con la celda  $\mathbf{a}_M = \sqrt{2} \mathbf{a}_P$ ,  $\mathbf{c}_M = 2\mathbf{c}_P$ . La celda que se muestra en ambas figuras es la tetragonal  $\mathbf{a} = \mathbf{a}_P$ ,  $c < 2c_P$ . Ambas figuras están basadas en el modelo tetragonal  $P4/mmm$  y en la primera no se representa ningún átomo de oxígeno no estequiométrico por lo que correspondería, por ejemplo a  $\text{TmBaCuCoO}_5$ . La segunda presenta 1 átomo de oxígeno extra por cada dos celdas por lo que correspondería por ejemplo a  $\text{PrBaCuCoO}_{5.5}$  ambos representados con  $z_{\text{Cu}} = z_{\text{Co}}$  por claridad. Los momentos en ambas figuras no están en la misma escala relativa.

la reacción de los momentos sería muy pequeña, observándose una rama de baja magnetización. Si en cambio, se aplica el campo y luego se enfría, los momentos del Tm tienden a alinearse desde una región típicamente paramagnética produciendo luego de la transición un momento neto a lo largo del campo, generando la rama alta de magnetización. No se disponen de diagramas de NPD a esas temperaturas por lo que es imposible evaluar si los momentos del Tm se acoplan al ordenamiento existente o se

ordenan en otra forma por lo que no se puede ir más allá de lo dicho en cuanto al comportamiento de este compuesto a  $T < 14.1$  K.

Al pasar de  $\text{DyBaCuCoO}_5$  a  $\text{NdBaCuCoO}_{5+\delta}$  el cambio en la posición e intensidad relativa de los picos de origen magnético es indicativo de la existencia de una estructura magnética distinta. En base al estudio magnético completo de  $\text{LaBaCuCoO}_{5+\delta}$  se puede afirmar que el arreglo de momentos presente en ésta y en las estructuras de  $\text{NdBaCuCoO}_{5+\delta}$  y  $\text{PrBaCuCoO}_{5+\delta}$  puede ser descrito mediante una periodicidad  $\mathbf{a}_M = \sqrt{2} \mathbf{a}_P$  y  $\mathbf{c}_M = 2\mathbf{a}_P$  siendo  $\mathbf{a}_P$  la celda cúbica tipo perovskita base de la periodicidad nuclear del  $\text{LaBaCuCoO}_{5+\delta}$ . Desde el punto de vista del  $\text{NdBaCuCoO}_{5+\delta}$  y  $\text{PrBaCuCoO}_{5+\delta}$  se tendría  $\mathbf{a}_M = \sqrt{2} \mathbf{a}$  y  $\mathbf{c}_M = \mathbf{c}$  sin necesidad de recurrir a la base cúbica. La figura 7.6.b muestra el ordenamiento observado en estos compuestos. Este ordenamiento antiferromagnético simple, de tipo G, se diferencia del observado en  $(\text{Tm,Er,Y,Dy})\text{BaCuCoO}_5$  en que, en todas las direcciones, dos átomos magnéticos consecutivos presentan momentos opuestos, siempre alineados en la dirección z, con una configuración  $+|-|+|-$ .

La diferencia entre las estructuras magnéticas de ambos extremos de la serie no se limita solamente al cambio en el tipo de ordenamiento. El momento magnético medio por sitio de Cu/Co en el  $\text{LaBaCuCoO}_{5+\delta}$  es de  $0.86 \mu_B$  a 50 K y se estimó cercano a  $0.96 \mu_B$  a 7.5 K, y los momentos magnéticos estimados del refinamiento de los diagramas a 15 K para  $\text{NdBaCuCoO}_{5+\delta}$  y  $\text{PrBaCuCoO}_{5+\delta}$ , son del orden de  $0.68 \mu_B$ . Esto representa aproximadamente la mitad del momento magnético observado para los compuestos del otro extremo de la serie y algo menos de un electrón desapareado por sitio.

Considerando que los cationes disponibles Cu(II) ( $S = 1/2$ ), Cu(III) ( $S = 0$ ) Co(III) (LS:  $S = 0$ , IS:  $S = 2$  y HS:  $S = 4$ ) y Co(IV) (LS:  $S = 1/2$ , IS:  $S = 3/2$ , HS:  $S = 5/2$ ) deben tener un estado de oxidación medio (III) y que a la vez deben aportar un espín promedio de  $S = 1/2$  por sitio resulta inmediatamente claro que existen muy pocas combinaciones de estados de oxidación y estados de espín consistentes con ambas condiciones. La presencia únicamente de Cu(II) y Co(IV) LS es consistente con ambas condiciones, sin embargo requeriría del mantenimiento de la distorsión del entorno de coordinación del Cu, que, como ha quedado establecido en la sección anterior, se reduce progresivamente al aumentar el tamaño de la tierra rara. De esta manera, tomando en cuenta los factores estructurales mencionados la explicación más consistente, sería la presencia de Cu(III) en alta proporción y Co(III) IS, que produce un momento

equivalente a 2 electrones cada 2 sitios magnéticos. Esta segunda opción implica la presencia de un porcentaje importante de centros de frustración magnética en la red, para ser más precisos un 50%, lo que sería consistente con la presencia de 0.5 átomos de oxígeno no estequiométrico por celda unidad. Debido a que el Cu(III) no tiene tendencia a la coordinación octaédrica, serían los sitios donde se localiza el oxígeno no estequiométrico donde los átomos de Co(III) tendrían configuración de espín intermedio y presentarían una coordinación octaédrica simétrica. Si bien existen estructuras conteniendo Cu(III) en entornos de oxígeno desordenados y asimétricos, la tendencia de este catión a adquirir poliedros de coordinación cuadrados planos conspiraría con el mantenimiento de la estructura tetragonal con vacancias de oxígeno ordenadas al pasar de Eu a Nd a Pr y a La. Sin embargo la asociación del aumento del porcentaje de oxígeno no estequiométrico en la red también es consistente con la oxidación del Co(III) a Co(IV) para pasar de un entorno piramidal a otro octaédrico. El Cu(II) se mantendría con coordinación piramidal cada vez más simétrica produciéndose una localización de las vacancias en aquellas zonas donde dos átomos de Co puedan cambiar de estado de oxidación simultáneamente.

La irreversibilidad magnética observada para el  $\text{LaBaCuCoO}_{5+\delta}$  a temperaturas inferiores a 150 K no puede interpretarse por la aparición de momentos de otros metales en la red, ya que La y Ba presentan configuración de capa cerrada aportando momento nulo al sistema. La presencia de centros con frustración magnética correspondientes a Cu(III) no explica necesariamente este comportamiento ya que estos no cambian su comportamiento al aplicar un campo externo, por lo que quizás la presencia de Co(IV) pueda justificar las observaciones. Por encima de la temperatura de transición se observa un momento efectivo de  $2.66 \mu_B$  por átomo magnético. Este valor en el estado desordenado corresponde a algo menos de 2 electrones desapareados por átomo, que otra vez sería consistente con la presencia de Cu(II) y Co(IV) pero ahora HS ( $S = 3/2$ ). Sin embargo la alta simetría de la red de  $\text{LaBaCuCoO}_{5+\delta}$  a temperatura ambiente es muy poco favorable a la presencia de Cu(II) por lo que la alternativa de tener Cu(III) y Co(III) HS ( $S = 2$ ) también es válida.

Debe agregarse, además, que la modificación en el radio de la tierra rara produce un acercamiento entre los centros magnéticos Cu – Co pertenecientes a la doble capa descrita y el alejamiento de los pertenecientes a capas distintas produciéndose una convergencia en las distancias al acercarnos al La (Figura 7.7). Esto justifica la mayor

isotropía de la red y el cambio en el tipo de interacción entre dos centros magnéticos adyacentes pero de capas distintas como el que se observa al pasar de Dy a Nd.

Es imposible, a partir de los resultados obtenidos por NPD para los siete compuestos caracterizados, inferir cual será el comportamiento magnético de  $\text{EuBaCuCoO}_{5+\delta}$  y  $\text{SmBaCuCoO}_{5+\delta}$ . Esto se debe a que ambos presentan características estructurales intermedias a las observadas y presentan peculiaridades en las curvas  $M$  vs.  $T$  que podrían significar un comportamiento distinto a ambos extremos.

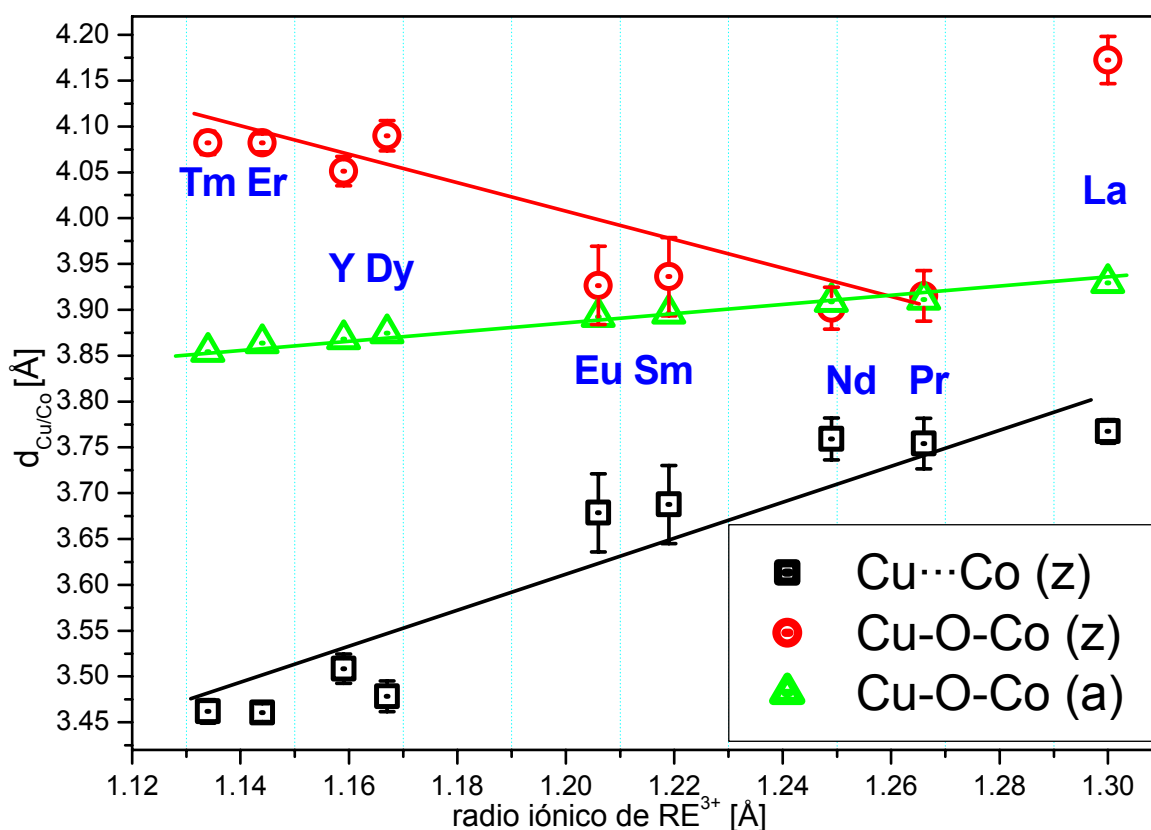


Figura 7.7: Variación de la distancia media Cu-Co en la red en función del radio de la tierra rara. Cuadrados negros, distancia entre átomos Cu/Co pertenecientes a dos pirámides de capas distintas. Círculos rojos, distancia entre átomos Cu/Co pertenecientes a la misma capa mediados por un átomo de O apical. Triángulos verdes, distancia entre átomos Cu/Co pertenecientes a la misma capa mediados por un O basal (es igual al largo del eje  $\mathbf{a}$ ). Las líneas no son ajustes sino que marcan la tendencia observada.

### 7.1.3 Comentarios sobre el artículo “Magnetic interactions in Cu-based layered transition metal oxides”:

Recientemente, Li, Gu & Greaves [7.5] han sugerido que en todos los compuestos mixtos de Cu con otro metal de transición, los acoplamientos de momentos mediados por oxígeno (u halógeno) presentan características idénticas y han propuesto un modelo de interacción entre orbitales  $3d_{z^2}$  de los metales y  $2p_z$  del oxígeno apical. El estudio sistemático realizado por los autores indicaría que cada vez que en una red se encuentran arreglos de pirámides unidas por los vértices conteniendo Cu y otro catión 3d (Fe, Mn o Co en la discusión realizada en el artículo) el acoplamiento entre momentos en el plano basal de las pirámides será antiferromagnético simple, mientras que el acoplamiento entre dos átomos colocados en pirámides opuestas y mediado por un oxígeno apical será ferromagnético. Los autores utilizan como ejemplos de esto los estudios realizados por Mombrú et al. y Caignaert et al. sobre el  $\text{YBaCuFeO}_5$  [7.6 – 7.7], Pissas et al. sobre el  $\text{YSrCuFeO}_5$  [7.8] y el  $\text{PrBaCuFeO}_5$  [7.9], Barbey et al., sobre los  $\text{YBaCu}_{1-x}\text{Co}_{1+x}\text{O}_5$  ( $x = 0.2$  y  $0.4$ ) [7.10] y el  $\text{YBaCu}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{CoO}_5$  [7.11] y Huang et al. sobre el  $\text{YBaCuCoO}_5$  [7.2] además de sobre otros compuestos de fórmula general  $\text{Pb}_2\text{BaM}_2\text{O}_5\text{X}$  ( $\text{X} = \text{halógeno}$ ) y  $\text{RE}_2\text{BaM}_2\text{O}_7$  donde una de las RE es Ce(IV) y uno de los M es Cu(II) caracterizados por ellos mismos. En todas estas estructuras la capa de pirámides unidas por el vértice es separada por una combinación de RE o Pb-X (que representaremos con  $\text{I}$ ) proponiendo los autores que la configuración de momentos será  $++|--$  lo que implica que el acoplamiento en la doble capa es ferromagnético, existiendo un acoplamiento antiferromagnético entre capas. En la revisión sistemática que realizan encuentran varios ejemplos de estructuras magnéticas de tipo  $+|-|+$  o  $+|-|+$  que contradicen su propuesta. Los autores atribuyen este resultado a un error en la determinación de la estructura magnética, justificado en la dificultad que se encuentra en compuestos  $\text{REBaM}_2\text{O}_5$  de determinar con precisión cual de las dos configuraciones de momento es la correcta ( $++|--$  o  $+|-|+$ ) al estar los cationes M separados exactamente por media celda unidad (es decir colocados en  $z = 0.25$  y  $0.75$ ). Trasladando esta discusión a nuestro sistema, es posible ver que la diferencia entre la configuración  $+|-|+$  y  $++|--$  es la que se observa entre las estructuras  $I4'/m'm'm$  y  $I4'/mm'm$  de la figura 4.9 y la diferencia entre el sistema  $+|-|+$  y  $+|-|+$  es el que se observa entre las estructuras con  $\mathbf{c}_M = 2\mathbf{c}$  y  $\mathbf{c}_M = \mathbf{c}$  como  $(\text{Tm,Er,Y,Dy})\text{BaCuCoO}_5$  y  $(\text{Nd,Pr})\text{BaCuCoO}_{5+\delta}$  (por no

mencionar a la de  $\text{LaBaCuCoO}_{5+\delta}$  que es más compleja desde el punto de vista nuclear) de la figura 7.6.

En este trabajo se ha encontrado que ninguna de las estructuras magnéticas de  $\text{REBaCuCoO}_{5+\delta}$  estudiadas presenta la configuración  $++|--$  predicha, contradiciendo la generalización de Li et al. Las que corresponden a cationes pequeños son correctamente descritas por el grupo espacial de Shubnikov  $I4'/m'm'm$  con  $\mathbf{c}_M = 2\mathbf{c}$  con configuración  $+|-+$  y las que corresponden a cationes grandes lo son por el  $I4'm'm$  con  $\mathbf{c}_M = \mathbf{c}$ , es decir configuración  $+|-+$ . Esta contradicción obligó a realizar una revisión cuidadosa de los resultados y también de la bibliografía mencionada por los autores y se encontró que un error llevó a los mismos a incluir al  $\text{YBaCuCoO}_5$  de Huang et al. [7.2] en el grupo de compuestos con configuración  $++|--$  en concordancia con lo propuesto, cuando la publicación original establece claramente que, como se encontró para varios compuestos de la serie, la configuración de momentos es  $+|-+$ . Por lo tanto el acoplamiento magnético producido por el oxígeno apical es antiferromagnético, al igual que la producida por el oxígeno basal, produciéndose en estos compuestos un acoplamiento antiferromagnético de bicapas antiferromagnéticas, que deja a dos momentos consecutivos con la misma orientación en  $z$ , siendo estos los correspondientes a un par Cu/Co separado por la capa de tierra rara, y no un par mediado por el O apical.

El artículo en cuestión no hace referencia alguna a la presencia de oxígeno no estequiométrico en las muestras estudiadas. Es razonable que en  $\text{YBaCuCoO}_5$ ,  $\text{YBaCuFeO}_5$  e  $\text{YSrCuFeO}_5$  no haya oxígeno extra, pero en  $\text{PrBaCuFeO}_{5+\delta}$  es observado un valor  $\delta = 0.26(4)$  en la muestra original y  $0.47(2)$  en una muestra tratada en atmósfera de oxígeno según el artículo original. Una de las principales modificaciones estructurales observadas en la serie  $\text{REBaCuCoO}_{5+\delta}$  es la incorporación de oxígeno no estequiométrico en proporción directa al tamaño de  $\text{RE}^{3+}$  produciéndose una clara modificación en la estructura magnética de los compuestos mientras esto transcurre. Siguiendo el razonamiento de Li et al. y eliminando los compuestos conteniendo Co, se podría afirmar que en la enorme mayoría de los compuestos donde existen pirámides  $\text{CuO}_5$  y  $\text{FeO}_5$  combinadas en capas dobles, el arreglo de momentos de dos átomos unidos por el oxígeno apical es ferromagnético. Cuando existen pirámides  $\text{CuO}_5$  y  $\text{CoO}_5$  combinadas de esa manera el arreglo de momentos de dos átomos unidos por el oxígeno apical es antiferromagnético.

Se puede decir más, ya que cuando existe oxígeno no estequiométrico en proporciones elevadas desaparece la interacción ferromagnética entre vecinos sin mediación de oxígeno. De esta forma cada puente Cu-O-Co, Cu-O-Cu o Co-O-Co actúa de la misma forma, produciendo un acoplamiento antiferromagnético en la dirección z. Esta afirmación es consistente con lo observado por Huang et al. en el YBaCuCoO<sub>5</sub> y por Pissas et. al en el PrBaCuFeO<sub>5+δ</sub> donde se observa la superposición de arreglos de espín, del mismo tipo que en los compuestos con  $\delta \approx 0$  en la dirección z (con una pequeña componente en el plano basal) y del tipo de los compuestos con  $\delta \approx 0.5$  puramente en el plano.

En la perspectiva del artículo, podría afirmarse que debido a que  $z_{Cu}$  y  $z_{Co}$  son cercanos a 0.25 en estos compuestos la determinación precisa de cual modelo es el correcto es ambigua y por lo tanto sigue en pie la propuesta de Li et al. Este extremo fue revisado en las etapas iniciales del refinamiento de la estructura magnética del YBaCuCoO<sub>5</sub> siendo perfectamente distinguible la diferencia entre el modelo I4'/m'm'm y el I4'/mm'm, ya que el segundo modelo subestima la intensidad de la primera y más intensa reflexión magnética, de índices (101)<sub>M</sub> y sobreestima la segunda del diagrama de índices (211)<sub>M</sub>. La inclusión en el refinamiento de dos posiciones para Cu y Co, aleja aún más la posibilidad de error al marcarse claramente las contribuciones de ambos cationes al momento total de la red, siendo posible, en casos favorables, el refinamiento de valores independientes de momento magnético. Se concluye por lo tanto que atribuir una tendencia de acoplamiento ferromagnético a través del oxígeno apical no es generalizable, existiendo multiplicidad de evidencias que muestran que ambos comportamientos son posibles, dependiendo entre otras cosas del contenido de oxígeno no estequiométrico de la muestra, el estado de oxidación de los átomos y de la configuración de espín observada en los cationes Co, Fe, etc.

#### 7.1.4 Sobre la validez del método de Rietveld aplicado a los estudios realizados:

Quizás la conclusión más importante en términos de impacto a largo plazo, que puede extraerse del estudio estructural y magnético de esta serie de compuestos sea la demostración, una vez más, del potencial del método de Rietveld como técnica de análisis estructural. La determinación precisa de posiciones, factores de temperatura,

ocupaciones y hasta momentos magnéticos de los compuestos mencionados es un resultado de relevancia.

No se registran en bibliografía muchos ejemplos de realización de refinamientos combinados de difracción de neutrones y rayos X realizados con el fin de determinar con precisión la estructura de un compuesto. Quizás el ejemplo más importante que pueda marcarse es el del estudio realizado sobre el  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  por Von Dreele et al. [7.11]. La concordancia entre resultados para varios compuestos distintos, a partir de datos provenientes de distintas técnicas y obtenidos en distintas condiciones experimentales, permite confirmar la validez del conjunto y analizar cuales son los factores más importantes a la hora de realizar el ajuste de un diagrama de difracción. Es de resaltar en este sentido la concordancia obtenida entre los parámetros estructurales del  $\text{YBaCuCoO}_5$  refinado a partir de datos de SXPD aprovechando la dispersión anómala de Co en el modelo I con los obtenidos por Huang et al. por difracción de neutrones a temperatura ambiente.

El método de Rietveld no fue originalmente pensado para refinar estructuras con presencia de defectos de apilamiento del estilo de los observados en los compuestos  $\text{PrBaCuCoO}_{5+\delta}$  y  $\text{NdBaCuCoO}_{5+\delta}$ . Sin embargo a los efectos de obtener tendencias los resultados obtenidos fueron incluidos en tablas y gráficos observándose, sólo en algunos casos desviaciones moderadas de la tendencia, fundamentalmente para el  $\text{NdBaCuCoO}_{5+\delta}$  por las razones que ya se comentaron en el capítulo quinto. Esto refuerza los argumentos esgrimidos a favor de la interpretación de estas estructuras mediante el modelo II en el grupo espacial  $P4/mmm$  y la necesidad aún de encontrar soluciones adecuadas a la extracción de las intensidades difractadas correctas de los máximos de difracción deformados.

Es del interés de quien suscribe, profundizar en el estudio de las causas de las deformaciones de los picos observadas y en la búsqueda de modelos que puedan ser transformados en expresiones analíticas que permitan realizar el ajuste de los perfiles de difracción observados y por lo tanto lograr refinar la estructura con precisión.

Las consultas realizadas durante el segundo semestre del año en curso con el grupo del Prof. Estévez-Rams para intentar explicar en detalle las causas de las deformaciones y corrimientos de los picos para estos compuestos aún no han fructificado. El modelo más razonable para explicar la asimetría de los máximos de índices  $00l$  necesariamente precisa de la existencia de una distribución de espaciados



entre planos sucesivos perpendiculares al eje c. Es sugestivo que exista gran porcentaje de oxígeno no estequiométrico en los compuestos con mayor deformación de los máximos. La posibilidad de que la inclusión de oxígeno vaya acompañada de deformaciones locales (cambio de estado de oxidación de Cu y Co como las mencionadas, desplazamiento de las pirámides Cu/CoO<sub>5</sub> por la formación de un octaedro, intercambio de Ba<sup>2+</sup> y Pr<sup>3+</sup>/Nd<sup>3+</sup> como sucede en el LaBaCuCoO<sub>5+δ</sub>, etc.) es grande y debe ser considerada, aunque no existe aún un planteamiento teórico formal al respecto.

Los nuevos conceptos en análisis de diagramas de difracción como el WPPM (whole powder pattern modelling) introducen este tipo de factores por lo que es cuestión de tiempo que se encuentren soluciones analíticas adecuadas, para modelar los fenómenos observados en esta serie.

La mirada en perspectiva de este trabajo permite contestar quizás a la pregunta de por qué no se habían estudiado antes estos compuestos (existiendo solo en bibliografía menciones a estudios físicos pero no a estudios cristalográficos), la respuesta es clara si los experimentadores comenzaron intentando caracterizar el LaBaCuCoO<sub>5+δ</sub>, PrBaCuCoO<sub>5+δ</sub> o NdBaCuCoO<sub>5+δ</sub>. El sistema resultó más complejo de lo esperado.

## **7.2 Perspectivas:**

La mejor validación del trabajo realizado durante los cuatro años que insumió la obtención e interpretación de los resultados presentados en esta tesis es la posibilidad de abrir nuevos trabajos basados directamente en los resultados obtenidos hasta aquí. Queda mucho por hacer sobre todas las muestras analizadas antes de dar por agotada la serie, y quedan muchas secuelas de ella en manos del grupo de trabajo del CSSC-Lab./Dequifim. Se describen a continuación algunas de las actividades que se están realizando y se planea terminar en breve y otras que se planea realizar por quien suscribe y el grupo realizarán en el corto, mediano y quizás largo plazo.

### 7.2.1 Actividades en curso y estudios a corto plazo:

Se han realizado recientemente medidas de espectroscopias EXAFS y XANES sobre algunas muestras de la serie en los bordes de absorción de Cu y Co, lo que permitiría determinar, por análisis cualitativo (XANES) el estado de oxidación de estos cationes a temperatura ambiente y por análisis cuantitativo (EXAFS) el entorno local de cada uno de ellos. Estos resultados serían complementados con otras medidas de EXAFS a bajas temperaturas y en presencia de campos magnéticos que se planea realizar durante el primer semestre de 2004 (se ha solicitado tiempo para esto en el LNLS).

Se ha realizado la oxigenación de las muestras, colocando pastillas en atmósfera de oxígeno a presión y calentando a 500 °C, para analizar si se producen cambios estructurales y magnéticos al variar  $\delta$ . Resultados preliminares indican que por difracción de rayos X de sincrotrón, es posible determinar con relativa precisión el valor de  $\delta$  ya que ciertos máximos de difracción específicos de la muestra presentan intensidades dependientes en gran medida de esta concentración. Además, se observa una contracción de  $c$  al aumentar  $\delta$  para una muestra. Estos resultados deberán complementarse con estudios de EXAFS y medidas magnéticas para lograr aportar datos relevantes para terminar de comprender la correlación estructura-magnetismo en el sistema.

Se han preparado muestras relacionadas con las estudiadas de composición  $\text{LaBaCuCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ ,  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{BaCuCoO}_{5+\delta}$  y  $\text{Nd}_{1-x}\text{Y}_x\text{BaCuCoO}_{5+\delta}$  con el objetivo de estudiar la variación de la estructura nuclear y magnética al pasar de un compuesto a otro que presentan comportamientos distintos. En el caso de las mezclas Co/Fe y La/Pr se espera obtener resultados de interés para mejorar la comprensión del proceso por el cual la estructura pasa de tener una celda doble a triple perovskita en la dirección  $c$  y el cambio en estructura magnética al sustituir Fe con Co. En el caso de la mezcla Nd/Y se podrá estudiar la variación del contenido de oxígeno no estequiométrico, el ordenamiento magnético y la deformación de los máximos al variar el radio medio de la tierra rara.

Se espera contar, para mediados del primer semestre de 2004 con medidas de  $M$  vs.  $T$  para temperaturas superiores a 400 K para poder realizar una comparación de la evolución de  $T_N$  con el radio de la tierra rara y el tipo de estructura magnética observada.

### 7.2.2 Actividades planificadas a mediano plazo:

La principal actividad planificada a mediano plazo es la interpretación de las deformaciones de los máximos de difracción y la generación de modelos matemáticos que permitan cuantificar las deformaciones en función de defectos estructurales o micro-estructurales conocidos. Este trabajo requiere de la colaboración de grupos que se dedican especialmente a este tema por lo que requerirá de estadías en el exterior, por esta razón no se puede planificar obtener resultados a corto plazo.

Se tuvo conocimiento durante el mes de octubre del corriente año de la presencia en Facultad de Ciencias de un microscopio electrónico de transmisión (TEM) con capacidad de realizar estudios de difracción de electrones. Se planea desarrollar un trabajo en cooperación con los operadores del instrumento para aprender a obtener diagramas de difracción de electrones sobre muestras de interés ya caracterizadas como las preparadas en este trabajo. Se espera obtener resultados trascendentes sobre  $\text{LaBaCuCoO}_{5+\delta}$  ya que la difracción de electrones permite obtener información cristalográfica a escalas muy pequeñas, siendo posible detectar superestructuras y desorden ocupacional mucho más eficientemente que con las técnicas utilizadas en este trabajo.

También se planea intentar obtener monocristales de algunos de los compuestos preparados, inicialmente  $\text{ErBaCuCoO}_5$  que es el que ha mostrado los cristales más grandes y mejor formados al microscopio electrónico. Este proceso requiere de la implementación de sistemas especiales para este objetivo por lo que recién se podrá llevar a cabo luego de transcurrido un tiempo suficiente para alcanzar las condiciones necesarias.

### 7.2.3 Actividades planificadas a largo plazo:

Para el largo plazo, y en función de los resultados obtenidos en las actividades planificadas a corto y mediano plazo se pretende realizar difracción magnética de rayos X sobre las muestras. Para esto será necesario obtener monocristales de tamaño y calidad adecuados, caracterizados en forma completa y lograr demostrar a la comunidad local que el grupo está en condiciones de trabajar con esta técnica de primerísima línea. La perspectiva de obtención de monocristales de estas muestras puede también permitir

la realización de estudios físicos complejos como dispersión inelástica de rayos X y neutrones, espectroscopias IR, Raman y EPR, y otros estudios solo realizables sobre monocristales.

Todo este trabajo deberá continuar enmarcado en el trabajo que se desarrolla en el CSSC-Lab. el Dequifim y la Facultad de Química por lo que el desarrollo humano y material del grupo de ciencia de materiales será una condición necesaria para alcanzar estos objetivos de largo plazo.

## Referencias del Capítulo Séptimo

- 7.1- Adler S., Russek S., Reimer J., Fendorf M., Stacy A., Huang Q., Santoro A., Lynn J., Baltisberg J. & Werner U. (1994), *Sol. State Ion*, 68, 193-211.
- 7.2- Huang Q., Karen P., Karen V.L., Kjekshus A., Lynn J.W., Mighell A.D., Natali Sora I., Rosov N. & Santoro A. (1994), *J. Sol. State Chem.*, 108, 80-86.
- 7.3- Pardo H., Ortiz W.A., Araújo-Moreira F.M., Suescun L., Toby B.H., Quagliata E., Negreira C.A., Prassides K. & Mombrú A.W. (1999) *Physica C* 313, 105-114.
- 7.4- David, W.I.F.; Harrison, W.T.A.; Ibberson, R.M.; Weller, M.T.; Grasmeder, J.R.; & Lanchester, P.C. (1987), *Nature (London)*, 328, 328-329.
- 7.5- Li R.K., Gu LiNa & Greaves C. (2002) *Phys. Rev. B*, 65, 104439.
- 7.6- Mombrú A.W., Prassides K., Christides C., Erwin R., Pissas M., Mitros C. & Niarchos D. (1998), *J. Phys.: Cond. Matter*, 10, 1247-1258.
- 7.7- Caignaert V., Mirebeau I., Bouree F., Nguyen N., Ducouret A, Greneche I.M. & Raveau B. (1995), *J. Sol. State Chem.* 114, 24-35.
- 7.8- Pissas M., Kallias G., Simopoulos A., Niarchos D., Devlin E & Sonntag R, (1998), *J. Phys.: Cond. Matter*, 10, 10317-10332.
- 7.9- Pissas M., Kallias G., Psycharis V., Gamari-Seale H., Niarchos D. & Simopoulos A. (1997), *Phys. Rev. B*, 55, 397-408.
- 7.10- Barbey L., Nguyen N., Caignaert V., Studer F. & Raveau B. (1994), *J. Sol. State Chem.*, 112, 148-156.
- 7.11- Williams A., Kwei G.K., Von Dreele R.B., Larson A.C., Raistrick I.D. & Bish D.L. (1988), *Phys. Rev. B*, 37, 7690-7703.

