

46 20j

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



SINTESIS, PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y DE TRANSPORTE ELECTRICO DE PEROVSKITAS $LaNi_{1-x}Mg_xO_3$

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
Q U I M I C O
P R E S E N T A :

MARTHA MAGDALENA DE LA VEGA BALLESTEROS

TESIS CON FALLA DE ORIGEN



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE

	pág.
Prefacio	i
Capitulo 1. Introducción	1
1.1 Teorías de enlace	1
1.2 Valencia mixta	10
1.3 Propiedades eléctricas	13
Capitulo 2. Perovskitas	22
2.1 Estructura	22
2.2 Síntesis	30
2.3 Comportamiento eléctrico de perovskitas	34
Capitulo 3. Compuestos $\text{LaNi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$	37
3.1 Perovskitas LaNiO_3	37
3.2 Desarrollo experimental	43
3.3 Resultados y discusión	47
Conclusiones.	65
Bibliografía	68

PREFACIO

En general los óxidos son aislantes o semiconductores, sin embargo, varios son metálicos y unos cuantos tienen aplicación tecnológica. Por ejemplo, $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ tiene una resistividad independiente de la temperatura cerca de la temperatura ambiente, lo cual lo hace un importante material resistor en la industria electrónica. Se ha informado que el LaNiO_3 tiene una alta actividad catalítica a la reducción de oxígeno, que combinado con su estabilidad y su buena conductividad eléctrica lo hacen especialmente atractivo para ser utilizado en sistemas de conversión de energía. Además, los nuevos superconductores de alta temperatura de transición son óxidos ($\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, etc.).

Adicionalmente a las características arriba mencionadas del LaNiO_3 , algunos investigadores¹ han señalado que óxidos que contengan Ni(III) son candidatos a ser superconductores debido a su carácter metálico y sus propiedades estructurales. Sin embargo, en trabajos donde se han sintetizado compuestos con estequiometría $\text{LaNi}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$ ($\text{A}=\text{Mn}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}$) sólo se han encontrado transiciones metal-no metal². Interesados en todo lo anterior estudiamos la correlación entre los distintos estados de oxidación del Ni y las propiedades estructurales y de transporte eléctrico en compuestos con estequiometría $\text{LaNi}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$ ($\text{A}=\text{catión alcalinotérreo}$). En este trabajo presentamos la síntesis y caracterización de una serie de compuestos con $\text{A}=\text{Mg}$ y $0 \leq x \leq 0.075$.

A continuación se presenta de manera desglosada el contenido de cada uno de los capítulos que integran este trabajo.

En el capítulo uno se presenta una descripción breve de dos teorías límite para los electrones externos en sólidos: teoría de campo ligante y teoría de bandas, con el fin de correlacionar las propiedades estructurales y físicas con la composición química de

compuestos cristalinos. Se presenta además la clasificación de los compuestos llamados de valencia mixta, pues el $\text{LaNi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ pertenece a esta clasificación. Al final del capítulo se presentan las propiedades eléctricas, ya que posteriormente las propiedades de transporte eléctrico serán utilizadas para la caracterización de nuestros compuestos.

Debido a que nuestros compuestos pertenecen a los óxidos ABO_3 tipo perovskita, el capítulo dos está dedicado a la descripción de su estructura, sus métodos de síntesis y se incluyen varios ejemplos del comportamiento eléctrico que presentan algunas de ellas.

En el capítulo tres se presentan los trabajos realizados hasta el momento por otros grupos de investigación, en compuestos LaNiO_3 para comparar y discutir nuestros resultados con los de ellos. En la siguiente sección se presenta el desarrollo experimental que nos condujo al establecimiento del método de síntesis de los compuestos $\text{LaNi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ para caracterizarlos posteriormente. En la última parte del capítulo se muestran los resultados obtenidos para $\text{LaNi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$, así como una discusión de los mismos.

Finalmente se presentan las conclusiones del trabajo y se hacen indicaciones para corroborar algunas hipótesis, señalando la ruta de trabajo posterior.

CAPITULO I INTRODUCCION

1.1 TEORIAS DE ENLACE

TEORIA DE BANDAS

Si se tiene un metal con electrones internos en los subniveles $1s$, $2s$ y $2p$, y electrones externos o de valencia en el subnivel $3s$, los primeros están localizados en orbitales atómicos discretos de los átomos individuales y los últimos ocupan niveles de energía que están deslocalizados sobre el metal entero. Estos niveles son como orbitales moleculares extendidos, cada uno de los cuales puede contener sólo dos electrones. En la práctica, en un material sólido hay un gran número de estos niveles y están separados unos de otros por diferencias de energía muy pequeñas. Así por ejemplo, en un cristal de Na que contiene N átomos, cada átomo contribuye con un orbital $3s$ y se tienen entonces N niveles de energía muy cercanos entre sí. La diferencia de energía entre ellos es tan pequeña, que se pueden tratar como un continuo de niveles de energía o una banda de energía. Esta banda se denomina banda de valencia $3s$. La estructura de bandas de otros materiales puede ser tratada de manera similar.

La aproximación química a la teoría de bandas consiste en tomar la teoría de orbitales moleculares, que generalmente se aplica a moléculas pequeñas y finitas, y extenderla para un tratamiento infinito, en estructuras tridimensionales. En la teoría de orbitales moleculares para moléculas diatómicas, un orbital atómico del átomo 1 se combina con un orbital atómico en el átomo 2, que da como resultado la formación de dos orbitales moleculares que están deslocalizados entre ambos átomos. Uno de los orbitales moleculares es de enlace y tiene menor energía que

el nivel de Fermi, que corresponde a la energía del nivel más alto ocupado en el cero absoluto.

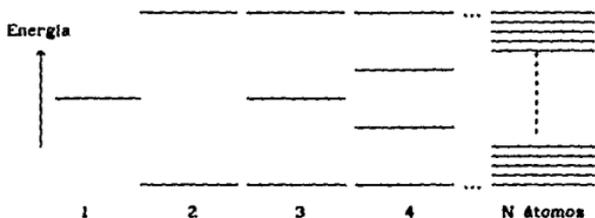


FIGURA 1.2 Desdoblamiento de niveles de energía en la teoría de orbitales moleculares.

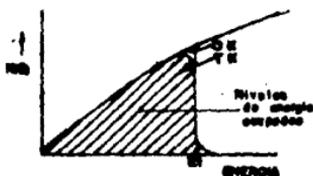


FIGURA 1.3 Diagrama de densidad de estados, $N(E)$ vs E .

Un método común para describir las bandas de energía permitidas para el electrón y las diferencias de energía correspondientes (bandas prohibidas) es el uso de diagramas de bandas de energía (fig. 1.4). La banda de mayor energía que está completamente llena de electrones se denomina banda de valencia, los electrones asociados con esta banda están involucrados en el enlace químico y, consecuentemente, están localizados, no están libres de moverse a través del sólido. La banda de menor energía que no está completamente ocupada por electrones (puede estar, incluso, vacía) se conoce como banda de conducción. Los electrones que se encuentran en esta banda son libres de moverse a través del

sólido con energía de activación muy cercana a cero. A la región de energía prohibida entre la banda de valencia y la de conducción se le conoce como brecha de energía o "gap".

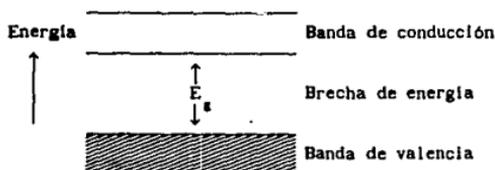


FIGURA 1.4 Diagrama tipo de bandas de energía para sólidos.

Existen bandas de menor y de mayor energía que las mencionadas, sin embargo las de menor energía están aún más localizadas que las de valencia en el mismo átomo y por tal motivo no suelen incluirse en los diagramas; tampoco es usual mostrar las bandas de mayor energía en estos diagramas.

En la figura 1.5 se muestra esquemáticamente la construcción de un diagrama de energía para el MgO^3 . Se requiere una energía E_i para remover el electrón más externo de Mg, es decir un electrón $3s^1$, desde un ion libre Mg^+ hasta un ion libre O^- para crear iones Mg^{2+} y O^{2-} . El costo energético está más que compensado por la energía electrostática ganada, E_M , al ordenar los iones Mg^{2+} y O^{2-} en la estructura cristalina; la energía de Madelung, E_M , se calcula para una malla con cargas puntuales. El campo eléctrico cristalino incrementa el nivel de Mg^{2+}/Mg^+ y disminuye el de O^{2-}/O^- ; el cruce de estas dos energías asegura la estabilización de la fase cristalina con transferencia de carga del magnesio al oxígeno. Se observa además, que el nivel de Fermi, E_F , queda en medio de la banda de valencia y la de conducción. E_v representa la energía más alta de la banda de valencia y E_c , la más baja de la banda de conducción, la diferencia entre estas energías es E_g .

En realidad en el cristal de MgO no hay transferencia neta de carga del magnesio al oxígeno, sino que existe un porcentaje de covalencia que provoca transferencia de carga del ion O^{2-} al Mg^{2+} . El componente covalente del enlace introduce carácter $O-2p$ a los estados $Mg-3s$ y viceversa. A pesar de que esta mezcla es importante, es costumbre identificar a los niveles de energía solamente por sus componentes iónicos, es decir, como los niveles $O^{2-}:2p^6$ y $Mg^{2+}:3s^0$.

CAMPO LIGANTE

En los metales de transición, el acomodo de los electrones en los orbitales d , cuando se trata de moléculas o sólidos de estos metales, no sigue siempre la primera regla de Hund, que establece que la configuración electrónica del estado basal se obtiene con el mayor número de electrones con espines paralelos. Más aún, para un mismo par catión-ligante si la configuración espacial es distinta, la configuración electrónica también puede serlo. La explicación a los aspectos mencionados la da la teoría de campo ligante.

El efecto del desdoblamiento de los orbitales d por sus ligantes vecinos no se debe en primer término a la repulsión electrostática, como se pensó originalmente, sino a la interacción de enlace de los orbitales d con los ligantes⁴. Los orbitales d que se encuentran en la misma dirección que los átomos de los ligantes (por ejemplo el orbital d_{z^2} con un ligante que tiene orbitales en el eje z), forman enlaces σ , con mayor grado de traslape que los enlaces π formados por orbitales d que se encuentran en medio de los ligantes (por ejemplo el mismo orbital d_{z^2} , pero con ligantes en el plano xz o yz). Los antienlaces σ^* , σ^* , son de mayor energía y la diferencia entre las energías de σ y σ^* es la mayor contribución al desdoblamiento del campo ligante. El orden de la energía de los orbitales d depende

de la geometría de los ligantes vecinos a los átomos de los metales de transición (fig. 1.6).

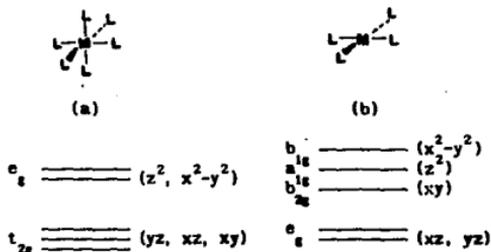


FIGURA 1.6 Dos posibles geometrías y los desdoblamientos resultantes de los orbitales d. (a) Coordinación octaédrica; (b) coordinación plano cuadrada.

En la geometría octaédrica (fig. 1.6a) los tres orbitales d conocidos como t_{2g} , son de menor energía que los otros dos, los e_g . En un sólido donde el metal de transición ocupa el sitio octaédrico, la separación de los niveles puede visualizarse en bandas. El ancho de la banda puede ser menor que el desdoblamiento del campo ligante, dando un lugar a una diferencia de energía entre la banda inferior t_{2g} y la banda superior e_g .

Para átomos o iones con configuración d^4 a d^7 existen dos posibles configuraciones, dando estados de alto o bajo espín⁵. Si la diferencia de energía entre los orbitales t_{2g} y e_g , Δ , es mayor que la energía de apareamiento o repulsiva, P, entonces para el caso de un metal d^7 se tendrá un estado de bajo espín, si $\Delta < P$ entonces se tendrá un estado de alto espín. La magnitud de Δ depende del ligante y del metal, generalmente se tiene que $\Delta(5d) > \Delta(4d) > \Delta(3d)$. Si Δ es pequeña, se tiene una configuración de alto espín y los aniones son de campo débil, lo contrario

compuestos de Mn^{3+} (alto espín) y Ni^{3+} (bajo espín).

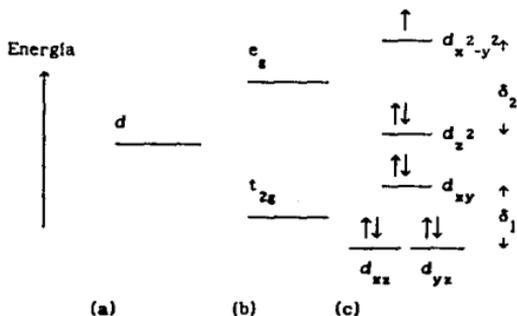


FIGURA 1.7 Diagrama de energía para los subniveles d en (a) Cu^0 , (b) Cu^{2+} en coordinación octaédrica y (c) Cu^{2+} en coordinación octaédrica con distorsión Jahn-Teller.

La coordinación tetraédrica es común en compuestos de metales de transición. En este caso el desdoblamiento de los orbitales d se da también en dos grupos, pero de manera opuesta a la del campo octaédrico; la distorsión Jahn-Teller también se da, especialmente cuando los orbitales t_2 contienen 1, 2, 4 ó 5 electrones.

La geometría cuadrada (fig. 1.6b) da lugar a compuestos de bajo espín con bandas llenas⁶. Esta geometría es común para compuestos d^8 , por ejemplo en iones Ni^{2+} , Pd^{2+} y Pt^{2+} .

1.2 VALENCIA MIXTA

Desde hace más de un siglo, los químicos han hecho hincapié en que determinados compuestos se caracterizan por su intensa coloración y su alta conductividad eléctrica. Desde entonces se hablan considerado como casos aislados. Sin embargo, en las últimas décadas se encontró que todos ellos constituyen una misma familia, la de los compuestos de valencia mixta. Sus propiedades peculiares no dependen únicamente de la naturaleza de los elementos que los componen, sino también de la capacidad de algunos de encontrarse en distintos estados de oxidación y de intercambiar sus electrones de valencia.

De lo anterior, un compuesto de valencia mixta puede definirse como aquél en el que un elemento está presente en diferentes estados de oxidación, o en el cual el estado formal de oxidación es fraccionario. Las propiedades interesantes de estos compuestos provienen de la posibilidad de que un electrón se transfiera entre átomos con estado de oxidación diferente. El comportamiento de tales compuestos varía dependiendo de la facilidad de tal transferencia. Esto constituye la base del esquema de clasificación propuesto por Day y Robin en 1967⁷. En la tabla 1.2 se dan ejemplos de cada clase.

Clase I. En estos compuestos los diferentes estados de oxidación están asociados con ambientes muy diferentes; la energía requerida para transferir un electrón entre ambos es grande, por lo que no hay interacción entre los diferentes estados de oxidación y el compuesto es aislante, diamagnético o paramagnético, según si los iones constituyentes poseen por sí mismos esta propiedad; en general, las propiedades del compuesto provienen de la superposición de las propiedades de los dos tipos de iones.

TABLA 1.2 Algunos compuestos de valencia mixta

CLASE	COMPUESTO	ESTADO DE OXIDACION
I	KCr_3O_8	Cr(III,VI)
	$GaCl_2$	Ga(I,III)
II	Eu_3S_4	Eu(II,III)
	$Fe_4[Fe(CN_6)]_3 \cdot xH_2O$	Fe(II,III)
	Na_xWO_3 ($x < 0.3$)	W(V,VI)
	$[(C_2H_5NH_2)_4PtCl](ClO_4)_2$	Pt(III,IV)
	$CsAuCl_3$	Au(I,III)
	Cs_2SbCl_6	Sb(III,V)
IIIA	$Nb_6Cl_{14} \cdot 8H_2O$	Nb(2,3)
IIIB	Na_xWO_3 ($0.3 < x < 0.9$)	W(6-x)
	Ag_2F	Ag(0.5)
	$La_{1-x}Sr_xMnO_3$	Mn(3+x)
	$K_2Pt(CN)_4Br_{0.3} \cdot 3H_2O$	Pt(2.3)
	$Hg_{2.67}AsF_6$	Hg(0.37)

Clase II. Estos compuestos también tienen diferentes ambientes para los diferentes estados de oxidación, pero los sitios son suficientemente similares para que la transferencia del electrón requiera menor energía; son semiconductores y tienen transferencias de intervalencia en el visible, lo que da una coloración más intensa al compuesto que la de los iones constitutivos.

Clase III. Estos compuestos tienen todos los átomos en estados de oxidación fraccionaria idéntica, con los electrones deslocalizados entre ellos. Esta clase se divide en dos subclases: subclase IIIA donde los átomos se ordenan en pequeños cúmulos y por lo tanto la deslocalización de los electrones ocurre dentro de ellos, así el compuesto es aislante o

semiconductor, y subclase IIIB, donde los electrones están deslocalizados a través del sólido. Por lo tanto los compuestos de la subclase IIIB son conductores del mismo tipo que un metal, y en ausencia de campo magnético no es posible atribuir un espín fijo a cada uno de los iones. Si se aplica un campo magnético, se llegan a inducir momentos magnéticos. El campo magnético es capaz de modificar la población de los estados electrónicos y se observa entonces un paramagnetismo de Pauli. Finalmente, los compuestos de esta subclase pueden ser ferromagnéticos.

1.3 PROPIEDADES ELECTRICAS

METALES, AISLANTES, SEMICONDUCTORES Y SUPERCONDUCTORES

Algunos materiales como el cobre, la plata, el oro (todos ellos metales) conducen muy bien la electricidad, mientras que otros, como el diamante o algunas cerámicas, son muy malos conductores (aislantes). Entre estos dos extremos, se encuentra otro tipo de material (los semiconductores) que conducen electricidad sólo bajo determinadas condiciones. Además, a principios de este siglo se descubrió que existía otro tipo de comportamiento eléctrico, que consistía en la pérdida de la resistencia por abajo de una temperatura crítica, T_c : la superconductividad⁸. A continuación se presentan brevemente las características de estos materiales.

De primera instancia, la principal diferencia entre metales, semiconductores, aislantes y superconductores es la magnitud de sus conductividades⁹, σ . Los metales conducen electricidad muy fácilmente, $10^4 \leq \sigma \leq 10^6 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, los aislantes muy pobremente, $\sigma < 10^{-15} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, y para los semiconductores $10^{-5} \leq \sigma \leq 10^3 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Las fronteras entre estos intervalos de valores son algo arbitrarias y llega a ocurrir alguna superposición entre ellas. En el caso de los superconductores la conductividad, es ∞ , debido a que su resistividad tiene un valor indistinguible de cero, sin embargo en estos materiales se ha encontrado esta característica sólo a temperaturas abajo de 125 K.

Hay una diferencia fundamental entre el mecanismo de conducción en metales, semiconductores y aislantes. La conductividad, en la mayoría de los semiconductores y aislantes, se incrementa rápidamente con un incremento de temperatura, mientras que los metales muestran un decremento lento pero continuo.

La conductividad, está dada por

$$\sigma = ne\mu$$

donde n es el número de los transportadores de carga (electrones generalmente en los metales), e su carga y μ su movilidad. Para todos los materiales e es constante e independiente de la temperatura, el término de movilidad es similar en casi todos y en general decrece lentamente cuando la temperatura se incrementa debido a las colisiones entre los electrones en movimiento y a las vibraciones de la malla. Así, la principal fuente de los diferentes comportamientos eléctricos recae en el valor de n y su dependencia con la temperatura.

Para los metales, n es grande y esencialmente no cambia con la temperatura. La única variable en σ es μ y como μ decrece al incrementarse la temperatura, σ también lo hace. Para los semiconductores y aislantes, n generalmente se incrementa de manera exponencial con la temperatura. El efecto de este incremento es más pronunciado que el decremento en μ y por lo tanto σ se incrementa rápidamente con la temperatura. Los aislantes son ejemplos extremos de semiconductores y en ellos n es muy pequeño a temperaturas normales. Algunos aislantes se transforman en semiconductores a altas temperaturas donde n se hace apreciable.

Los semiconductores pueden ser elementos o compuestos. El Si y el Ge son los semiconductores clásicos y tienen estructura tetraédrica como la del diamante; esta estructura parece ser especialmente favorable para este comportamiento. Los compuestos más conocidos son los llamados compuestos *III-V*, éstos son una combinación 1:1 de elementos del grupo *III* y *V*, algunos de los cuales son isoelectrónicos con un elemento intermedio del grupo *IV*, y sirvieron de base para la síntesis de nuevos semiconductores con proporciones distintas. Muchos de los compuestos *III-V* tienen la estructura de blenda de zinc, que está muy relacionada con la del diamante. Sin embargo hay una gran

variedad de compuestos semiconductores como óxidos, sulfuros, etc.

Las diferencias entre metales, semiconductores y aislantes pueden describirse en términos de diagramas de bandas de energía (fig. 1.8). En los metales la banda de conducción está parcialmente ocupada por electrones a todas las temperaturas incluyendo 0 K (fig. 1.8a). En los semiconductores la banda de conducción está parcialmente ocupada a altas temperaturas pero se encuentra completamente vacía a 0 K y en general a bajas temperaturas (fig. 1.8b). En los aislantes la banda de conducción está esencialmente vacía a todas las temperaturas (fig. 1.8c).

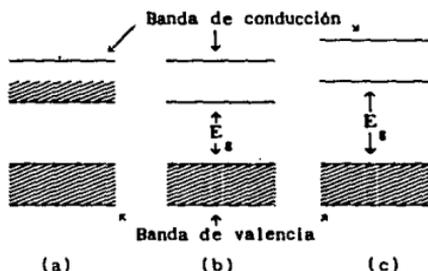


FIGURA 1.8 Diagrama de bandas de energía que muestra la diferencia entre (a) metales, (b) semiconductores y (c) aislantes.

En semiconductores y aislantes, los electrones de la banda de conducción se producen por excitación de éstos desde la banda de valencia. La excitación térmica de estos electrones depende entonces de la diferencia de energía entre las bandas de valencia y conducción. En aislantes, abajo del punto de fusión, la brecha de energía es grande con respecto a las energías térmicas disponibles. En los semiconductores, arriba de la temperatura ambiente, la producción de electrones móviles por energía térmica es posible debido a que la brecha de energía es menor que en los

aislantes. A temperaturas más bajas hay menos energía térmica disponible y muy pocos electrones son excitados a través de la banda prohibida, en consecuencia hay pocos electrones presentes en la banda de conducción a bajas temperaturas en los semiconductores.

En los compuestos iónicos, la banda de conducción está normalmente vacía debido a la localización de los electrones en cada átomo, dando como resultado un aislante. Por ejemplo, en el diagrama de energía para MgO (pág. 5) la banda $O^{2-}:2p^6$ está llena y la banda $Mg^{2+}:3s^0$ está vacía, el nivel de Fermi cae cerca de la mitad de la brecha de energía entre las dos bandas, lo que hace que el MgO sea aislante. Los intentos por obtener un semiconductor introduciendo impurezas al MgO no han dado resultados por la inaccesibilidad energética tanto de E_c como E_v ; lo mismo sucede para muchos otros óxidos aislantes, de lo que se deduce que óxidos con una brecha de energía grande son buenos aislantes. Así, el primer requerimiento para la conducción metálica en un óxido es la introducción de energías electrónicas accesibles, es decir, disminuir la brecha de energía entre la banda de valencia y la de conducción.

El diagrama de niveles de energía para los óxidos de metales de transición es muy similar al de los compuestos iónicos. En él, la banda de valencia tiene, esencialmente, el carácter $2p$ del oxígeno y la banda de conducción, tiene el carácter del metal, siendo los orbitales d los más bajos (fig. 1.9). Además la banda d se desdobra por efectos del campo ligante, similares a los encontrados en los complejos de metales de transición.

Por ejemplo, el Ti^{4+} tiene configuración $3d^0$, así el TiO_2 no tiene electrones en la banda d . Sin embargo la diferencia de energías entre las bandas de conducción y de valencia es de sólo 3 eV, lo que sugiere una covalencia apreciable entre los orbitales atómicos del oxígeno y del metal. Tanto con moléculas

como con complejos, la banda de valencia está mejor descrita como una combinación de enlace entre los orbitales del metal y el oxígeno, y la banda d de conducción como la combinación de antienlace. Mientras el TiO_2 es un aislante, el Ti_2O_3 y el VO_2^{10} (fig. 1.10), que tienen configuración $3d^1$ tienen carácter metálico, al menos a altas temperaturas. Se observa que en casos simples, la naturaleza electrónica de este tipo de compuestos puede explicarse en términos de la configuración d del átomo metálico.

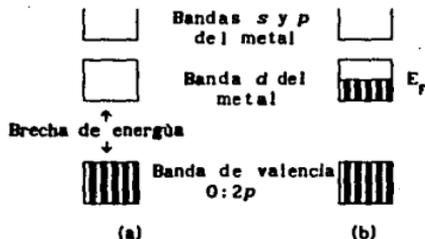


FIGURA 1.9 Bandas de energía para un óxido de metal de transición. (a) Banda d vacía; (b) óxido metálico con banda d parcialmente llena.

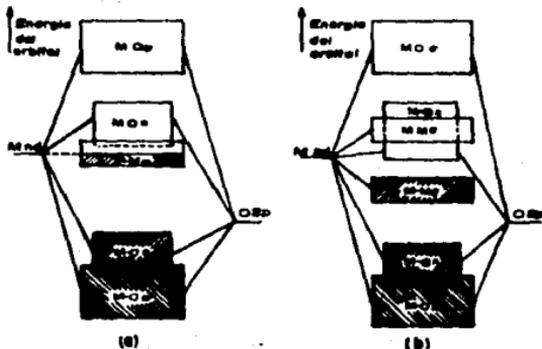


FIGURA 1.10 Niveles de energía para VO_2 (a) con estructura regular metálica arriba de 350 K y (b) con estructura no metálica abajo de 350 K.

semiconductor, el $n\text{-InP}^{13}$. El comportamiento característico del sistema superconductor La-Ba-Cu-O^{14} se muestra en la figura 1.14. Se observa una disminución en la resistividad similar a la de un metal, sin embargo a una temperatura determinada, T_c , hay una caída abrupta de la resistividad hasta un valor indistinguible de cero.

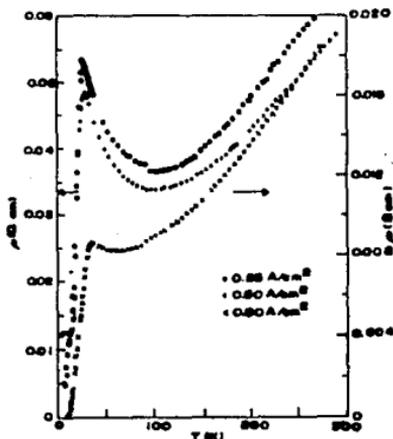


FIGURA 1.14 Resistividad del sistema La-Ba-Cu-O como función de la temperatura.

OTRAS PROPIEDADES ELECTRICAS: DIELECTRICOS, FERRO-, PIRO- Y PIEZOELECTRICOS

Los materiales dieléctricos son aislantes eléctricos. Se utilizan principalmente como capacitores y aislantes eléctricos. Para ser usados en aplicaciones prácticas, deben ser capaces de soportar altos voltajes sin degradarse y transformarse en conductores, y en un campo eléctrico alternante la pérdida de energía eléctrica (en forma de calor) debe ser mínima.

La aplicación de una diferencia de potencial a través de un

CAPITULO 2 PEROVSKITAS

2.1 ESTRUCTURA

Las perovskitas son los minerales más abundantes de la Tierra. La mayor parte y los más interesantes compuestos con estructura de perovskita son óxidos. Algunos hidruros, carburos, halogenuros y nitruros cristalizan con esta estructura.

Los óxidos tipo perovskita fueron estudiados primero por sus propiedades físicas tales como ferro-, piezo- y piroelectricidad, magnetismo y efectos electroópticos; su actividad catalítica se ha estudiado desde 1952¹⁶. Desde el punto de vista tecnológico resultan interesantes por la gran variedad de propiedades eléctricas que presentan, que van desde aislantes, semiconductores, conductores, conductores superiónicos (en los que la conducción se lleva a cabo por "agujeros iónicos" más que por los electrones que fluyen por el cristal), conductores metálicos y actualmente hasta superconductores; ésto, además de las propiedades magnéticas y catalíticas que presentan. La versatilidad de su comportamiento se debe, entre otras cosas, a desviaciones de la estructura ideal, por pequeñas que éstas sean.

El mineral denominado *perovskita* se forma a altas temperaturas y tiene la composición CaTiO_3 (titanato de calcio). Fue descrito por primera vez durante la década de 1830-1840 por el geólogo Gustav Rose; posteriormente fue "bautizado" por el mineralogista ruso Count Lev Aleksevich von Perovski¹⁷. Originalmente se pensó que su celda unitaria era cúbica, pero posteriormente se mostró que su simetría era ortorrómbica¹⁸. Pensando en la estructura cúbica ideal, el calcio, de mayor tamaño que el titanio, ocupa el centro del cubo; el titanio ocupa los ocho vértices del cubo y el oxígeno los puntos medios de las aristas. Generalizando se encuentra que la perovskita queda descrita por la fórmula general ABX_3 , donde A y B son cationes, X es un anión y A es mayor que

En el caso de los óxidos, los límites para los radios catiónicos son $r_A > 0.9 \text{ \AA}$ y $r_B > 0.51 \text{ \AA}$. Con base en consideraciones geométricas se han definido²⁰ los límites de tolerancia para el tamaño de los iones a través del factor $t = (r_A + r_X) / \sqrt{2}(r_B + r_X)$ (factor de tolerancia de Goldschmidt) donde $t = 1.00$ para la estructura cúbica ideal. De hecho, la estructura perovskita existe en óxidos sólo para $0.75 < t < 1.00$ con $0.8 < t < 0.9$ en la mayor parte de los casos. Para $t > 1$ predominan las estructuras de calcita y aragonita, mientras que para $t < 0.75$ la estructura estable es la ilmenita²¹.

La condición de electroneutralidad implica que para óxidos con estructura tipo perovskita $x + y = 6$, donde x e y representan las cargas de los cationes A y B respectivamente, lo que permite que los cationes en estos óxidos puedan presentar las siguientes combinaciones de estados de oxidación $A(I)B(V)O_3$, $A(II)B(IV)O_3$ y $A(III)B(III)O_3$.

Para visualizar más sencillamente las distorsiones o alteraciones de la estructura ideal, los cristalógrafos prefieren tratar a la perovskita ideal como cúmulos de poliedros y no como cubos (fig. 2.3). Cada catión B que define la esquina de cubos adyacentes está rodeado por seis aniones, uno por cada eje que converge en la esquina. Los aniones definen los puntos de un octaedro y a estos grupos se les conoce como BO_6 . El catión A se considera rodeado por ocho octaedros BO_6 .

Una distorsión común consiste en que el catión A sea muy pequeño en relación con el catión B. Lo que sucede entonces es que los octaedros, cuyos ejes están alineados con la perovskita ideal, se inclinan y se deforman, así el marco formado por los octaedros se colapsa alrededor del catión A disminuyendo la simetría y alterando las propiedades físicas del compuesto. En algunas otras perovskitas los cationes B están ligeramente "corridos" del centro de los octaedros, lo que ocasiona una polarización de cargas dentro del cristal.

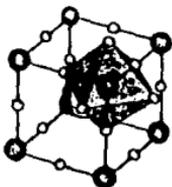


FIGURA 2.3 Representación poliédrica para perovskitas.

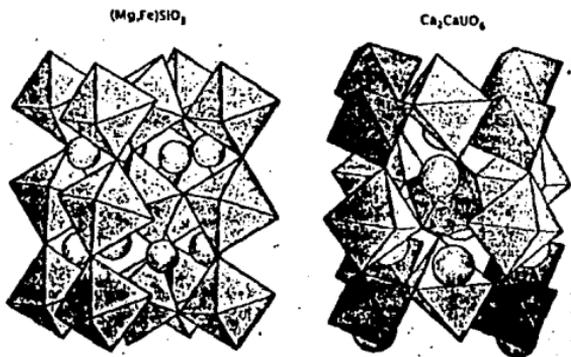


FIGURA 2.4 Estructuras de $(Mg,Fe)SiO_3$ y Ca_2CaUO_6 .

Existen cristales con estructura de perovskita pero cuya composición no corresponde a ABX_3 . En éstos, los sitios A o B están ocupados por más de un catión²². Por ejemplo, en Ca_2CaUO_6 (fig. 2.4b) todos los sitios A están ocupados por Ca, pero los sitios B están ocupados de manera alternada por Ca y U. En este caso los octaedros se inclinan porque los iones Ca son significativamente más grandes que los iones uranio. Otro

ejemplo importante lo constituyen los silicatos de magnesio y fierro $(Mg,Fe)SiO_3$ (fig. 2.5a), donde los sitios A son ocupados indistintamente por iones magnesio o fierro sin que se conozca la proporción exacta de cada uno. En este caso el magnesio y el fierro son demasiado pequeños y los octaedros con centro de silicio no permanecen rectos y se inclinan.

Lo anterior tiene lugar para $0.75 < t < 0.90$ y se conoce como encorvamiento cooperativo de los octaedros, dando como resultado una distorsión ortorrómbica. Esta red, algunas veces tipificada como $GdFeO_3$, tiene un grupo espacial Pbnm (fig. 2.5a) y se obtiene por una inclinación de los oxígenos del octaedro²³. Cuando $0.90 < t < 1.00$ ocurre una pequeña deformación de simetría cúbica a romboédrica, la distorsión romboédrica referida generalmente como la estructura de $LaAlO_3$, tiene simetría $R\bar{3}c-D_{3d}^6$ y se muestra en la figura 2.5b. En la mayoría de los casos los aniones se desplazan requiriendo así una celda unitaria mayor. La perovskita puede presentar otro tipo de distorsión romboédrica cuya simetría es $R\bar{3}m$ ²⁴ y que se muestra en la figura 2.5c.

En otros casos, aunque cada sitio sólo tiene un tipo de átomo, éste puede presentarse en distintos estados de oxidación. Un ejemplo de perovskita de valencia mixta es el $BaBiO_3$, donde el Bi se encuentra en los estados de oxidación III y V, por lo que la perovskita se describe usualmente como $Ba_2Bi(III)Bi(V)O_6$. De manera similar que con Ca_2CaUO_6 , los octaedros con los dos tipos de cationes alternan a través del cristal. Sin embargo la formación de sistemas de valencia mixta también puede lograrse por el reemplazo de los cationes A o B en la estructura por cationes de diferente valencia. Ejemplo de la inducción de valencia mixta es la sustitución fraccionaria del Ba(II) en $BaTiO_3$ por un catión trivalente como La(III). Este proceso da como resultado la formación de $(Ba(II)_{1-x}La(III)_x)(Ti(IV)_{1-x}Ti(III)_x)O_3$, es decir, por cada La(III) que entra en la estructura se produce un Ti(III).

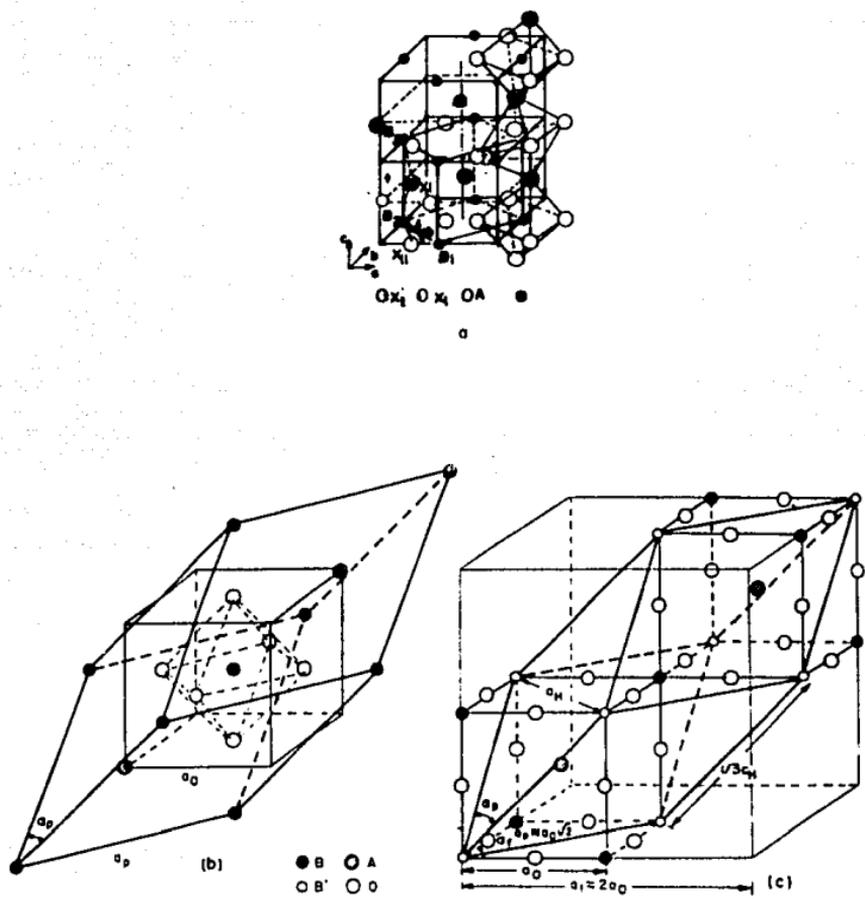


FIGURA 2.5 Simetrías (a) $Pbnm$, (b) $R\bar{3}c$ y (c) $R\bar{3}m$ de perovskita.

Otra desviación de la estructura ideal de perovskita la constituye la no estequiometría, es decir, la desviación de la fórmula ABX_3 , por tener sitios vacantes que en la perovskita ideal están normalmente ocupados. La no estequiometría puede tener origen en deficiencias catiónicas (en A o B), aniónicas o excesos aniónicos. Debido a la estabilidad de los grupos BO_3 (ReO_3), el catión A puede faltar sin colapsar la red de la perovskita. De esto, el ejemplo más típico lo constituyen los bronces de tungsteno, A_xWO_3 . La cuestión de que si los sitios con átomo A y con vacancias están ordenados no está resuelto completamente. Las vacancias de los átomos B no están favorecidas energéticamente debido a la gran carga formal y el tamaño pequeño de los mismos; las interacciones B-B, que pueden ser un factor de compensación, están favorecidas por aplamientos de capas AO_3 . De acuerdo con lo anterior han sido descritas algunas perovskitas hexagonales que exhiben vacancias en los sitios B^{23} .

En las perovskitas las vacancias aniónicas son más comunes que las catiónicas. En parientes del titanato de calcio pobres en oxígeno, por ejemplo $Ca_2FeTiO_{5.5}$ (fig. 2.6), el déficit de oxígeno da como resultado capas consistentes en cationes hierro (catión B) que están rodeados por cuatro y no por seis oxígenos²⁵; estas capas están entremezcladas con otras con octaedros normales. El cristal entero está lejos de la uniformidad: crece en planos, cristales como láminas que reflejan el arreglo atómico en sus capas.

Todos los defectos descritos: inclinación de octaedros, cationes descentrados, cationes múltiples, estados mixtos de valencia y no estequiometría, pueden ocurrir juntos en muchas combinaciones, aparte de la no uniformidad propia de un cristal. Pero aún existe otro defecto más. A gran escala se conoce un fenómeno denominado "gemelismo", donde existen grandes secciones de cristal idénticas a otras (dominios) pero orientadas en diferentes direcciones. Esto ocurre probablemente en cualquier

compuesto que se aleje de la idealidad, causando efectos interesantes en las propiedades eléctricas.



FIGURA 2.6 Estructura de $\text{Ca}_2\text{FeTiO}_{5.5}$.

2.2 SINTESIS

La elección del método particular para la síntesis de óxidos tipo perovskita depende del uso que se espera dar a éstos. Cuando el uso se basa en sus propiedades eléctricas o magnéticas, no son importantes las características de textura, pero sí lo son cuando las muestras se utilizarán para catálisis. La tabla 2.2 muestra una clasificación de los métodos de preparación como función de los fenómenos en los que están basados.

TABLA 2.2 Clasificación de los métodos de preparación para perovskitas

REACCION	METODO	
	FISICO	QUIMICO
Sólido-sólido	-----	Cerámica
Líquido-sólido	Evaporación a sequedad	Cristalización
	Explosión	Coprecipitación
	Secado del rocío	Comp. simples
	Secado por congelación	Mezclas
		Complejación

METODOS BASADOS EN REACCIONES SOLIDO-SOLIDO

Las reacciones sólido-sólido son las más usadas para preparar óxidos mixtos cuando el área superficial no es importante. Sin embargo, estos métodos se utilizan esencialmente para preparar perovskitas con morfologías especiales, como monocristales o capas delgadas. Debido a que esta clase de método se usa frecuentemente para la preparación de materiales cerámicos, se le denomina "método cerámico".

Los métodos sólido-sólido ofrecen la ventaja de su simplicidad:

basta calcinar las mezclas físicas de los óxidos componentes o de otros precursores adecuados (carbonatos, nitratos, acetatos, oxalatos, hidróxidos o mezclas de ellos). Sin embargo se requieren altas temperaturas (generalmente mayores de 1000°C) para que se lleve a cabo la reacción completa, perdiendo con ello una gran área superficial con el sinterizado o no pudiendo sintetizarse compuestos con cationes que subliman a temperaturas más bajas (por ejemplo, perovskitas que contienen cationes alcalinos). Otra desventaja es la pérdida de homogeneidad por una reacción incompleta entre los precursores mezclados. Se han realizado intentos para tener un mayor grado en el mezclado y abatir la temperatura de reacción. Aparte de moler y calcinar repetidas veces, un procedimiento usual en reacciones de estado sólido, se han molido los precursores en medio líquido (por ejemplo con acetona)²⁶; se han hecho cápsulas de mezclas en polvo²⁷; se ha calcinado a altas presiones²⁸, que ha resultado ser especialmente eficiente; y se han utilizado altas presiones de O₂²⁹ con lo que se ha logrado estabilizar estados de oxidación de elementos de la perovskita. Recientemente ha sido informado un nuevo método con la utilización de peróxidos³⁰ como agentes oxidantes en sustitución de una corriente de O₂.

MÉTODOS BASADOS EN REACCIONES LIQUIDO-SOLIDO

El método más simple basado en una reacción líquido-sólido es la evaporación a sequedad. Este tiene en común con el método cerámico que la homogeneidad de la disolución no se conserva durante la evaporación. Así, se forma un sólido heterogéneo y consecuentemente, se obtienen materiales heterogéneos con áreas superficiales pequeñas. Sin embargo se ha informado³¹ que para un mismo compuesto preparado por el método cerámico y por evaporación a sequedad, se obtienen perovskitas mucho más homogéneas con éste último.

El método de explosión³¹ utiliza las propiedades del NH₄NO₃

añadido a la disolución precursora de la perovskita, la cual se evapora a sequedad. Este método ofrece la ventaja de que se necesita equipo simple de laboratorio y requiere relativamente poca cantidad de trabajo.

Otra posibilidad de preparar perovskitas a partir de una disolución consiste en incrementar la velocidad de evaporación pulverizando el líquido para dar un rocío que después se seca. Se han utilizado varios aditivos disueltos en la disolución original para incrementar el área superficial de la muestra final, siendo el NH_4Cl el que ha dado mejores resultados.

El secado por congelación es probablemente el método físico que conserva mejor la homogeneidad original de la disolución. Esto da como resultado un precursor homogéneo que necesita temperaturas más bajas para la transformación completa en perovskita.

La cristalización de complejos a partir de una fase líquida es un método con el que se esperaría producir precursores extremadamente homogéneos, sin embargo se ha puesto de manifiesto la dificultad en preparar complejos que contengan la razón estequiométrica requerida. La cristalización de complejos de oxalatos $\text{La}[\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ constituye una aplicación típica de este procedimiento³². Sin embargo las altas temperaturas necesarias para la completa descomposición de estos complejos reduce el área superficial de las correspondientes perovskitas.

La complejación en la forma de compuestos amorfos con estructura vítrea es otro procedimiento químico para separar de una disolución un sólido precursor mientras se preserva tanto como es posible la homogeneidad presente en la disolución. Un método donde se utilizan las propiedades de complejación de los hidroxácidos, en particular el ácido cítrico se utilizó originalmente para preparar perovskita como LaCrO_3 y LnAlO_3 (Ln

=Y, La, Sm)³³.

La coprecipitación constituye el procedimiento químico más ampliamente usado para separar a un precursor de la disolución. Se pueden distinguir dos casos; en el primero, los cationes que estarán presentes en el óxido mixto son separados de su disolución en la forma de un sólo compuesto mezclado. En este caso hay grandes similitudes con la cristalización y también está limitado por la razón estequiométrica de los cationes en el precursor y en la mezcla final. Una aplicación típica a perovskitas es la precipitación de ciano-complejos como $\text{La}[\text{Co}(\text{CN})_6]_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, que después se calcina para dar LaCoO_3 ³⁴. Otra aplicación de este método a perovskitas incluye la precipitación de $\text{Ba}[\text{Ti}(\text{OH})_6]$ o citrato de bario y titanio como precursores del BaTiO_3 y oxalato de estroncio y titanio como precursor de SrTiO_3 . El segundo caso se refiere a la precipitación conjunta de al menos dos diferentes compuestos. Esto también da como resultado un precursor muy heterogéneo, pero no tiene la restricción de la razón estequiométrica. Para la preparación de perovskitas se utilizan frecuentemente coprecipitados de hidróxidos, carbonatos y oxalatos. Para la coprecipitación de hidróxidos se utilizan comúnmente KOH , NH_4OH e hidróxido de tetraetilamonio; para la de carbonatos, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, o $\text{NH}_4\text{HCO}_3 + \text{NH}_4\text{OH}$; para la de oxalatos, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ o $\text{NH}_4\text{C}_2\text{O}_4$ u oxalatos de sodio y potasio.

Una comparación³⁵ de los diferentes métodos de coprecipitación indica que los carbonatos requieren similares temperaturas de reacción que los oxalatos y que los hidróxidos requieren menor temperatura que ambos.

2.3 COMPORTAMIENTO ELECTRICO DE PEROVSKITAS

Como otras cerámicas, las perovskitas ideales son aislantes debido a que todos los sitios atómicos están ocupados y los fuertes enlaces iónicos mantienen a los electrones localizados en sus átomos. Además, las propiedades de bulto del material -como conductividad eléctrica o compresibilidad- son las mismas a lo largo de cada eje, es decir, la perovskita es isotrópica.

En algunas perovskitas los cationes B están ligeramente alejados del centro de los octaedros. Estos corrimientos pueden dar lugar a perovskitas ferro-, piro- y piezoelectricas.

El BaTiO_3 , una perovskita cúbica ideal, que es estable arriba de 120°C , no posee un momento dipolar neto, debido a la posición simétrica de sus cargas. El compuesto es entonces un dieléctrico con una alta constante dieléctrica. Abajo de esta temperatura, ocurre una distorsión estructural y los octaedros TiO_6 , ya no son regulares debido a que el Ti se desplaza de su posición hacia uno de los oxígenos. Esto da lugar a una polarización espontánea. En el BaTiO_3 ferroeléctrico los octaedros están polarizados todo el tiempo y al aplicar un campo eléctrico todos los dipolos individuales se alinean con él. Además en este caso, se presenta el fenómeno de dominios descrito anteriormente (pág. 28), lo que ocasiona una pérdida de energía cuando se aplica un campo eléctrico debido a que parte de la energía proporcionada se utiliza en el corrimiento de las fronteras de tales dominios³⁶.

El grupo de perovskitas conocidas como PZT, que comprende a la serie continua de PbTiO_3 con sustitución de titanio por zirconio, exhibe un fuerte comportamiento piezoelectrico (una pequeña compresión da como resultado una diferencia de potencial de hasta 100 V)²².

Una perovskita metálica, el BaPbO_3 , provee una demostración del

cambio de propiedades como resultado de una sustitución del catión B. Reemplazando a plomo con cantidades crecientes de bismuto ($\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$), el comportamiento eléctrico de la muestra pasa a ser semiconductor e incluso superconductor a 13 K³⁷. En 1988³⁸ se sintetizó un nuevo compuesto superconductor con composición $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$, con $x=0.4$, que fue el primer compuesto de esta clase que tiene T_c (30 K) por arriba del mejor superconductor intermetálico, que no contiene cobre y cuya estructura es cúbica y por lo tanto no tiene planos similares a los CuO_2 de los superconductores basados en óxido de cobre.

En la perovskita LaCoO_3 , las propiedades de transporte eléctrico están relacionadas con un equilibrio complejo dependiente de la temperatura, de los varios estados de espín y de valencia del cobalto. La presencia de Co(III) (t_{2g}^6) diamagnético a bajas temperaturas causa que este óxido sea un buen aislante a menos de 200 K. Cuando la temperatura se incrementa, la formación de un estado de espín paramagnético lleva a un rápido incremento de la conductividad. El óxido adquiere un comportamiento metálico a $T > 200$ K³⁹. Lo anterior sugiere que la diferencia de energía entre las bandas t_{2g} y e_g es pequeña.

El sistema $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ⁴⁰ es un sistema en el que el aislante negro LaCoO_3 ($x=0$) adquiere carácter metálico cuando se incrementa x (fig. 2.8); el óxido con $x=0.5$ es un metal ferromagnético con lustre de bronce. La resistividad, ρ , a bajas temperaturas (4.2 K) varía desde $\rho > 10^5 \Omega \text{ cm}$ para $x=0$ hasta $\rho < 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ para $x=0.5$. Se considera que los cobaltos tetraivalentes (agujeros) producidos por la introducción de iones Sr^{2+} se encuentran deslocalizados entre los primeros ocho cobaltos vecinos de un estroncio en la estructura. En este sistema cuando se incrementa la concentración de estroncio se obtiene la formación de una banda de impurezas que es responsable de la itinerancia de los electrones d y el carácter metálico cuando $x \approx 0.3$ ⁴¹.

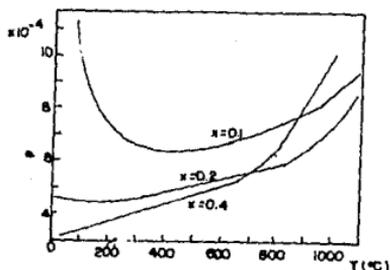


FIGURA 2.8 Resistividad como función de la temperatura para $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$.

El sistema $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3^{42}$ es similar al sistema descrito anteriormente debido que tiene lugar una transición suave aislante-metal como función de x . En LaVO_3 ($x=0$) se encuentra al vanadio como V(III) (d^2) y la introducción de un Sr^{2+} produce un agujero de V(IV) en la estructura. A bajas concentraciones el agujero debe estar ligado al Sr^{2+} .

En el sistema $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3^{43}$ para $0 < x < 1$ están presentes los iones trivalentes y tetravalentes del manganeso, de hecho para $0.6 < x < 0.8$ el sólido tiene una alta conductividad eléctrica y es ferromagnético. En este intervalo de composiciones la conducción se da por la transferencia electrónica de Mn(III) a Mn(IV) .

CAPITULO 3
COMPUESTOS $\text{LaNi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$

3.1 PEROVSKITAS LaNiO_3

SINTESIS

La perovskita LaNiO_3 con estructura hexagonal ha sido sintetizada mediante secado del rocío a partir de una disolución acuosa y recocida a 1000°C en flujo de O_2 ⁴⁴. Un incremento de la temperatura causa un decremento de la distorsión romboédrica dando como resultado una celda cúbica a 1020°C aproximadamente. Además se reporta que arriba de 825°C , el compuesto LaNiO_3 se descompone lentamente en NiO y una fase no identificada de LaNiO_3 , que se transforma de manera irreversible en La_2NiO_4 a 1166°C .

Se reportan otros tres métodos para la síntesis de LaNiO_3 con estructura hexagonal, en todos ellos se parte de una mezcla de carbonatos e hidróxidos de La y Ni, con uno se obtiene la fase a 700°C ⁴⁵ en 3 h, con otro se obtiene a 800°C ⁴⁶ en 3 h y con el último se obtiene a 900°C ⁴⁷ en el mismo tiempo, sin embargo, con ninguno de éstos se obtiene un patrón modelo de difracción.

Otro método de síntesis reportado para LaNiO_3 ⁴⁸ es el siguiente: La_2O_3 y NiO (99.9%) precalcinados, fueron calentados en flujo de Na_2CO_3 por 72 h a 800°C . El material resultante fue lavado hasta que no se detectó más sodio.

Para un estudio de propiedades de transporte eléctrico² se sintetizaron perovskitas $\text{LaNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($\text{M}=\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$) por descomposición térmica (1120-1370 K) de carbonatos básicos precipitados a partir de una disolución de nitratos. Se reporta en este caso, que la cantidad de oxígeno activo, determinada por titulación iodométrica, correspondía generalmente a la

estequiometría esperada. Cuando hubo deficiencia de oxígeno, las muestras fueron calentadas en flujo de O_2 a 1000 K por algunas horas para obtener la estequiometría requerida. Todos los compuestos preparados tenían estructura romboédrica.

El sistema $LaNi_{1-x}Mn_xO_3$ ⁴⁹ ha sido sintetizado a partir de una disolución estequiométrica de nitratos a la que se añadió hipoclorito alcalino. El precipitado obtenido se lavó y se calcinó a 1120°C.

Se ha mostrado que la pérdida de oxígeno en la estructura da como resultado la formación de nuevas fases en $LaNiO_3$, $LaCoO_3$ y otras perovskitas basadas en lantano. En atmósfera de H_2 se distingue la formación de tres nuevas fases que corresponden a los cambios sucesivos de un electrón en el estado de valencia efectivo del catión B de III a 0 (fig. 3.1)⁵⁰. Se incluyen las temperaturas de transición asociadas con los cambios de fase.

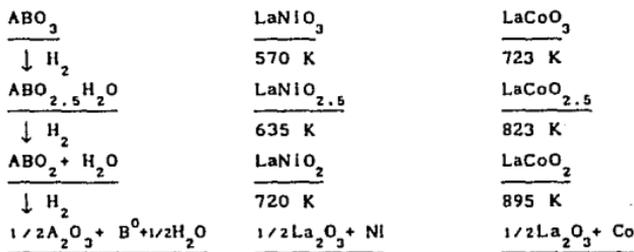


FIGURA 3.1 Pérdida de oxígeno en la estructura por tratamiento en atmósfera de H_2 .

Del diagrama, es bastante aparente que el níquelato de lantano es más fácilmente reducible que el cobaltato. Se concluye, que el remover oxígeno de la malla de $LaNiO_3$ con estructura perovskita, da como resultado la reducción del estado de oxidación de Ni(III) a Ni(I).

TRANSPORTE ELECTRICO

La perovskita LaNiO_3 es metálica, pues en ella Ni(III) tiene una configuración $(t_{2g}^6)(e_g^1)$ con un cuarto de banda llena y electrones d itinerantes⁵¹, mientras que las perovskitas de otros metales de transición de la primera serie son generalmente aislantes (LaCrO_3 , LaMnO_3 , LaFeO_3 y LaCoO_3 , donde se tiene un comportamiento de electrones d localizados). Ganguly et al² estudiaron la transición metal-aislante para el sistema $\text{LaNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($\text{M}=\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$), obteniendo los resultados que se presentan en las figuras 3.2, 3.3 y 3.4.

Se puede apreciar el carácter metálico de LaNiO_3 ($x=0$), así mismo que cuando x se incrementa, la resistividad lo hace también, mientras que la variación de ρ con T depende del metal M .

Vasanthacharya et al⁴⁹ realizaron un estudio del sistema $\text{LaNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ para $0 \leq x \leq 0.2$ y $x = 0.5$. Sus resultados para el comportamiento de la resistividad como función de la temperatura se presentan en la figura 3.5. Se observa un cambio sistemático de un comportamiento metálico a uno casi-semiconductor cuando se incrementa x . Algunas características importantes basadas en sus resultados y que remarcan en su trabajo son las siguientes.

1) Las muestras con $x=0.01$ y 0.03 esencialmente permanecen metálicas, pero sus conductividades tienden a ser independientes de la temperatura a bajas temperaturas. La dependencia de la temperatura se incrementa con x .

2) Cerca de la composición $x=0.05$ ocurre un cambio marcado en el comportamiento de la conductividad. Abajo de 40 K , la conductividad de esta muestra es esencialmente independiente de la temperatura.

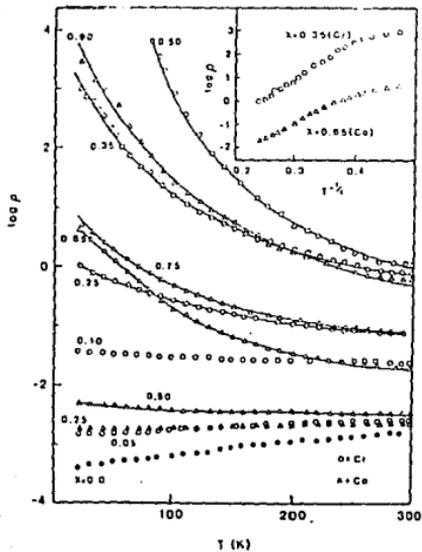


FIGURA 3.2 $\log \rho$ vs T
para $\text{LaNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$
(M=Cr, Co).

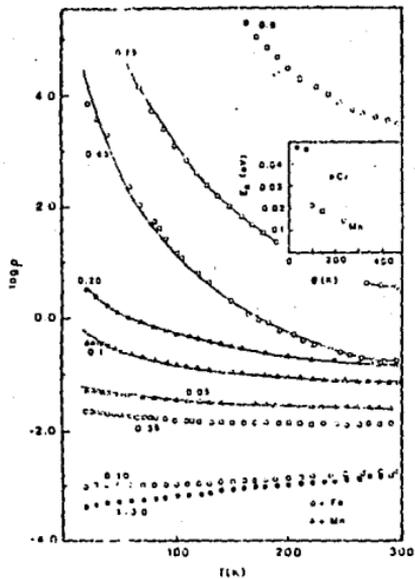


FIGURA 3.3 $\log \rho$ vs T para
 $\text{LaNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ (M=Fe, Mn).

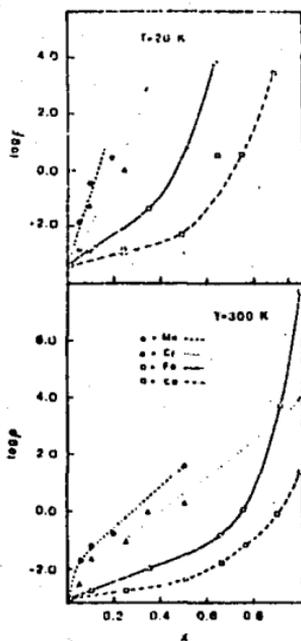


FIGURA 3.4 $\log \rho$ vs x para $\text{LaNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}$) a distinta temperatura.

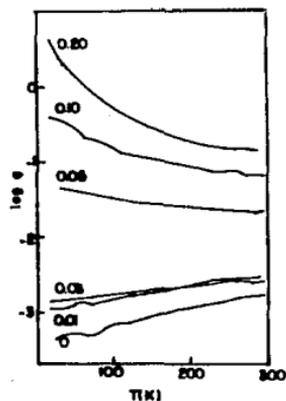


FIGURA 3.5 $\log \rho$ vs T para $\text{LaNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$.

Finalmente, se ha estudiado el sistema $\text{LaNi}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3^{52}$ y se ha encontrado que al incrementarse la concentración de aluminio en la estructura, las características metálicas de LaNiO_3 cambian gradualmente y en $x=0.4$ hay un comportamiento semiconductor con una transición a bajas temperaturas.

3.2 DESARROLLO EXPERIMENTAL

Siendo el objetivo de este trabajo estudiar el comportamiento eléctrico y estructural de óxidos tipo perovskita de lantano (catión A) y níquel (catión B) LaNiO_3 , al introducir en la estructura un catión divalente de la familia de los alcalinotérreos, la primera parte del trabajo consistió en determinar que cationes podían formar compuestos con estequiometría $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{NiO}_3$ y $\text{LaNi}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$.

Se intentó sintetizar los compuestos $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{NiO}_3$ con $\text{A}=\text{Mg}$, Ca , Sr y Ba , en el intervalo de concentraciones $0 \leq x \leq 0.5$. En todos los casos se partió de mezclas de nitratos de lantano, de níquel y del catión alcalinotérreo correspondiente de acuerdo con la estequiometría



sin embargo, los difractogramas de rayos X de los productos de la pirólisis de los nitratos (realizada a 500°C) indicaron que no se formaba la fase LaNiO_3 , sino una fase La_2NiO_4 y NiO ; la formación de esta estructura es irreversible, pues cuando se incrementó la temperatura se observó que los picos de La_2NiO_4 y NiO estaban mejor definidos. En el caso de la sustitución de lantano por magnesio, cuando se incrementa la concentración de éste, aunque no se forma de manera apreciable la fase La_2NiO_4 , la intensidad de los picos de NiO se incrementa y sólo se obtiene pura la fase de estequiometría $\text{La}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{NiO}_3$.

En el caso de los compuestos $\text{LaNi}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ con $\text{B}=\text{Mg}$, Ca , Sr y Ba y en el intervalo de composiciones $0 \leq x \leq 0.5$, utilizando también la pirólisis de nitratos descrita, encontramos que en el caso en que $\text{B}=\text{Ca}$, Sr y Ba no se forma la fase LaNiO_3 , sino que la fase estable es La_2NiO_4 . Sólo en el caso en que $\text{B}=\text{Mg}$ se encontró la fase que se esperaba, pero cuando $x > 0.075$ no se forma una fase

pura, por lo que el intervalo de concentraciones del catión sustituyente fue acotado a $0 \leq x \leq 0.075$.

La temperatura de síntesis se determinó con base en las siguientes condiciones:

1. Debe ser mayor que la temperatura de descomposición de los nitratos utilizados.
2. Debe ser menor a la temperatura de fusión o sublimación (según sea el caso) de los óxidos correspondientes.
3. Debe ser menor que la temperatura a partir de la cual la estructura LaNiO_3 se descompone de manera irreversible en La_2NiO_4 y NiO^{44} .

Una vez determinado el intervalo de temperatura de síntesis con base en los criterios expuestos, se establecieron las condiciones de temperatura y tiempo de sinterizado. Para determinar dichas condiciones, la temperatura se incrementó en intervalos de 5°C a partir de 800°C en periodos de 12 h, haciendo un seguimiento de la estructura por difracción de rayos X.

SÍNTESIS DE $\text{LaNi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$

Para la síntesis de los compuestos que se estudian, $\text{LaNi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$, los cationes constituyentes se obtuvieron de disoluciones valoradas de los nitratos correspondientes.

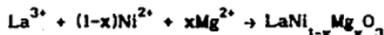
Las disoluciones de $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ se obtuvieron y valoraron de la siguiente manera:

- El nitrato de lantano se obtuvo a partir de La_2O_3 99.9%. Posteriormente se valoró con EDTA a pH=5, utilizando naranja de xileno 0.1% como indicador⁵³.

- El nitrato de níquel se obtuvo por disolución de NiO negro (no estequiométrico) 96.9%. La valoración se realizó con EDTA a pH=10, utilizando murexida como indicador⁵⁴.

- El nitrato de magnesio se obtuvo por disolución de $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg(OH)}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 41.6% como MgO. La valoración también se realizó con EDTA a pH=10, con la disolución entre 50 y 60°C, utilizando negro de eriocromo T como indicador⁵⁵.

Los nitratos obtenidos se mezclaron estequiométricamente de acuerdo con



Las mezclas de nitratos se llevaron a sequedad y se calcinaron a 500°C por 3 h. Posteriormente se pastillaron y se llevaron a 700°C durante 4 h y se incrementó la temperatura a 800°C por 2 días. Las condiciones de sinterizado son 815°C durante 7 días. Todas las muestras se enfriaron desde la temperatura de sinterizado a temperatura ambiente colocándolas en una placa de Cu. El tratamiento térmico se llevó a cabo en atmósfera de aire.

CARACTERIZACION

La determinación de la estructura y la obtención de parámetros de celda se realizó por difracción de rayos X en polvos en un difractómetro Siemens con radiación $\text{K}\alpha\text{Cu}$.

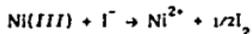
Una vez obtenida la fase pura y determinada la máxima concentración de Mg con la que no hay mezcla de fases, se procedió a caracterizar la muestra. Con el fin de determinar cual es el comportamiento de los compuestos obtenidos cuando son tratados en atmósferas distintas, se sometió una parte de cada muestra a dos tratamientos: atmósfera de O_2 a 600°C y atmósfera de Ar a 815°C. Para los dos tratamientos el enfriamiento de las

muestras se realizó de la misma manera que para las muestras tratadas en aire.

Debido a que en los rayos X se muestra que la estructura obtenida es hexagonal para todos los casos, se determinaron los parámetros de celda a y c, a excepción de las muestras tratadas en Ar, las cuales presentan una mezcla de fases de LaNiO_3 reportada como fase no identificada y NiO.

La resistencia de las muestras como función de la temperatura se realizó por el método de cuatro puntas con pintura de Ag. El intervalo de temperaturas fue de 298 a 18 K, para lo cual se utilizó un refrigerador de ciclo cerrado APD con He.

El contenido de Ni (III) se determinó iodométricamente en atmósfera inerte (Ar) para las muestras tratadas en aire y en O_2 . La reacción de titulación es la siguiente:



3.3 RESULTADOS Y DISCUSION

En la tabla 3.1 se muestra el resultado de los cálculos del factor de tolerancia de Goldschmidt, t . Para el cálculo se utilizaron los radios iónicos efectivos⁵⁶ con número de coordinación VI para el Ni^{3+} , Ni^{4+} y Mg^{2+} , y XII para el La^{3+} ; la contribución a r_B de cada uno de los iones B es

$$r_B = (1-2x)r_{Ni^{3+}} + xr_{Ni^{4+}} + xr_{Mg^{2+}}$$

TABLA 3.1 Factor de tolerancia de Goldschmidt para $LaNi_{1-x}Mg_xO_3$

x	FACTOR DE TOLERANCIA, t
0.000	0.9954
0.010	0.9950
0.025	0.9944
0.050	0.9934
0.075	0.9924
0.100	0.9914

De acuerdo con el valor de t para todos los casos se esperaba una estructura con distorsión romboédrica.

En las figuras 3.6 a 3.8 se muestran los patrones de difracción obtenidos para las muestras tratadas en atmósfera de aire, de O_2 y de Ar.

La comparación de los difractogramas con patrones de difracción reportados, indica que las muestras tratadas en aire y en O_2 presentan una fase pura con estructura de perovskita hexagonal⁴⁴ con grupo espacial $R\bar{3}m$ que corresponde a una distorsión romboédrica y que concuerda con la predicción del factor de tolerancia, t . Para las muestras tratadas en aire, en lo que se

refiere a la sustitución de los átomos de níquel por los de magnesio y únicamente bajo el criterio de pureza determinado por rayos X, podemos decir que existe un límite para la incorporación del magnesio en la estructura perovskita. Este límite se encuentra en $x=0.075$, pues en los difractogramas para concentraciones mayores se observa la presencia de picos cada vez más intensos de la estructura La_2NiO_4 y de NiO , aunque no de MgO .

Las muestras tratadas en Ar son una mezcla de la perovskita hexagonal, una perovskita no identificada LaNiO_3^{57} y NiO . Se observa que conforme se incrementa la concentración de magnesio, los picos de la fase no identificada y del NiO se vuelven más intensos.

Los resultados obtenidos para los parámetros de celda se encuentran en la tabla 3.2. La gráfica de los parámetros como función de x se encuentra en la figura 3.9. Para calcular los parámetros de celda se tomaron como referencia los índices de Miller (3,0,0) y (0,0,3) para a y c respectivamente; la velocidad de barrido fue de $2.5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ y se utilizó cuarzo como patrón interno. La corrección con el patrón interno se hizo en θ , y la distancia interplanar, d , se calculó con la ley de Bragg, $n\lambda = 2d \sin\theta$. Finalmente los parámetros se calcularon a partir de

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

donde h , k y l son los índices de Miller.

Para las muestras tratadas en aire se observa un máximo en el parámetro c para $x=0.025$ y un máximo en a para $x=0.01$, mientras que para las muestras tratadas en O_2 se da máximo en $x=0.01$ en c , mientras que el parámetro a sólo disminuye.

TABLA 3.2 Parámetros de celda para $\text{LaNi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$

x	AIRE		O ₂	
	a(A)	c(A)	a(A)	c(A)
0.000	4.726	6.570	4.735	6.577
0.01	4.734	6.584	4.734	6.581
0.025	4.726	6.592	4.731	6.575
0.05	4.726	6.583	4.729	6.568
0.075	4.725	6.581	-----	-----

Las gráficas de resistencia como función de temperatura en cada atmósfera se muestran en las figuras 3.10 a 3.12.

El comportamiento de LaNiO_3 ($x=0$) es metálico en todos los casos. Se observa para todas las muestras un incremento en la resistencia cuando x se incrementa. Aproximadamente a 140 K hay un cambio en la pendiente para toda la serie de las muestras tratadas en Ar.

En las figuras 3.13 a 3.15 se presentan gráficas donde se compara la resistencia de muestras con igual x , pero tratadas en distinta atmósfera. La tendencia es $R_{\text{Ar}}(T) > R_{\text{aire}}(T) > R_{\text{O}_2}(T)$, a excepción de las muestras con $x=0.05$.

En las figuras 3.16 a 3.18 se presentan las gráficas de R/R_{290} vs T. Para las muestras tratadas en aire se observa que las curvas con $x=0$ y 0.01 se cruzan aproximadamente a 180 K y cuando $x > 0.01$ el valor de R/R_{290} se incrementa al incrementarse x ; además se aprecia mejor el cambio de pendiente para $x=0.05$ aproximadamente a 40 K. En el caso de las muestras tratadas en O₂ existe también un cruce en las curvas con $x=0$ y 0.01 pero aproximadamente a 150 K; se aprecia la misma tendencia descrita

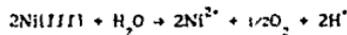
anteriormente para las muestras con $x > 0.01$. Finalmente para las muestras tratadas en Ar se da el mismo cruce de curvas antes mencionado pero a 230 K aproximadamente y se aprecia mejor el cambio de pendiente a 140 K así como la transición metal-no metal abajo de 50 K para $x > 0.05$.

En la tabla 3.3 se encuentran los datos obtenidos de Ni(III) por titulación iodométrica para las muestras tratadas en aire y O_2 y la gráfica de contenido de Ni(III) como función de x se muestra en la figura 3.19.

TABLA 3.3 Contenido de Ni(III) en $LaNi_{1-x}Mg_xO_3$

x	eq. de Ni(III)/g muestra		
	TEORICOS ($\times 10^3$)	AIRE ($\times 10^3$)	O_2 ($\times 10^3$)
0.000	4.07	3.15	2.55
0.01	4.00	3.44	3.37
0.025	3.88	3.63	3.37
0.05	3.69	3.42	---
0.075	3.50	3.29	2.77

En ningún caso se obtuvo más del 95% de Ni(III). Cabe mencionar que el tiempo que tardan las muestras en reaccionar es muy grande (aproximadamente 5 h), por lo que puede haber una competencia de reacciones entre la reacción principal y la reducción de Ni(III) por H_2O^{58}



No obstante, si analizamos la tendencia del contenido de Ni(III) como función de x, se observa un máximo en $x=0.025$ para las muestras tratadas en aire.

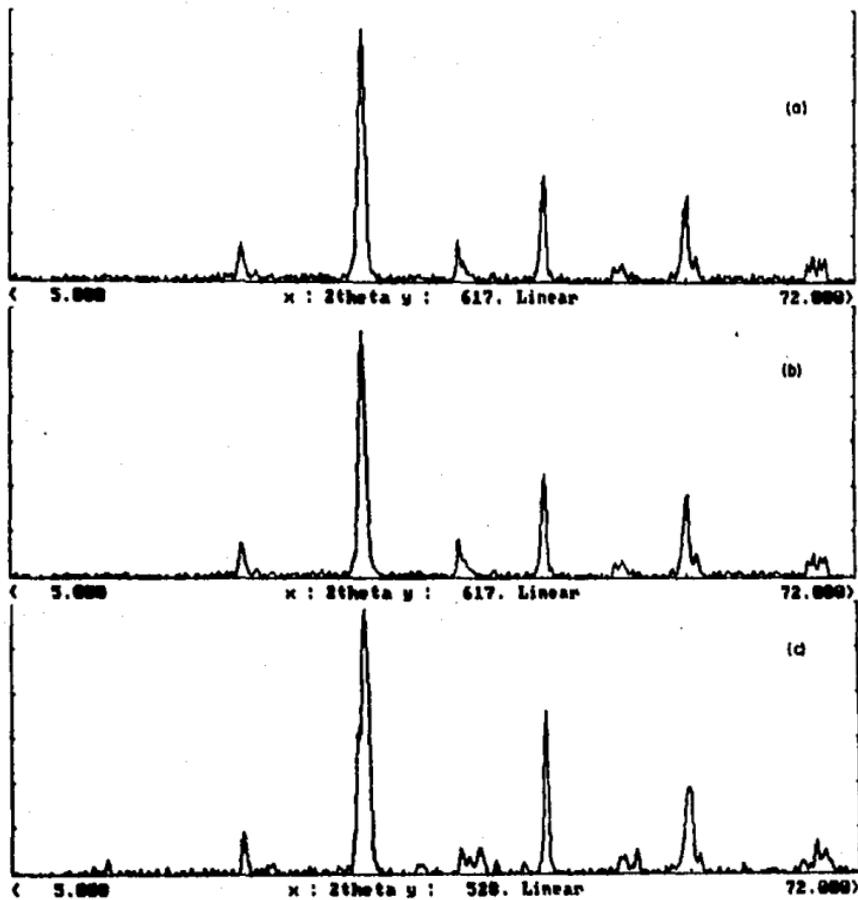


FIGURA 3.6 Difractogramas para LaNiO_3 de muestras tratadas en (a) aire, (b) O_2 y (c) Ar.

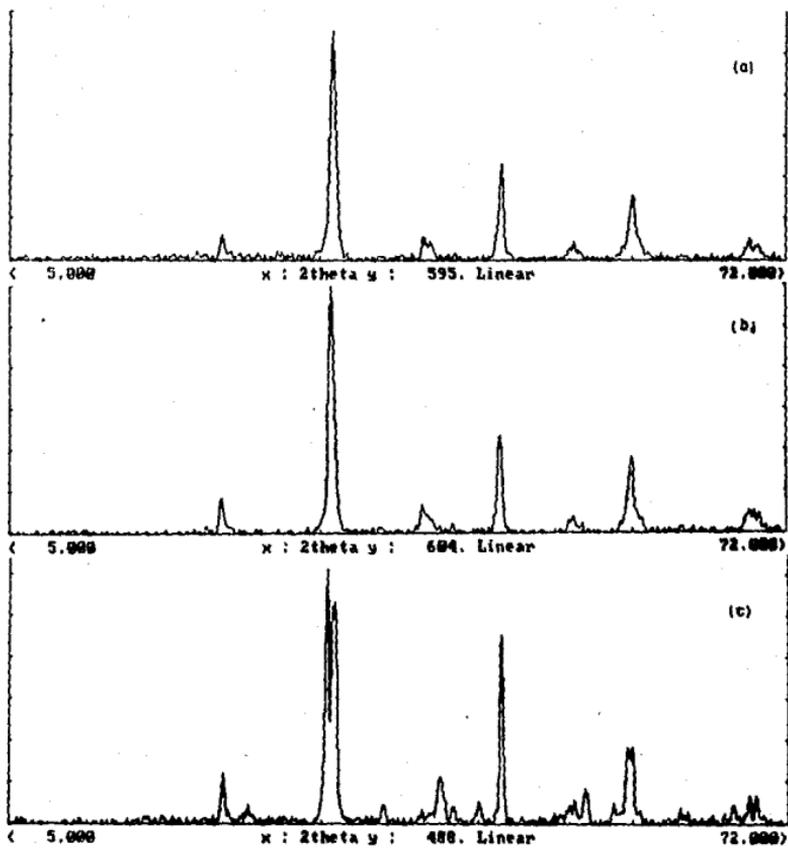


FIGURA 3.7 Difractogramas para $\text{LaNi}_{0.975}\text{Mg}_{0.025}\text{O}_3$ de muestras tratadas en (a) aire, (b) O_2 y (c) Ar.

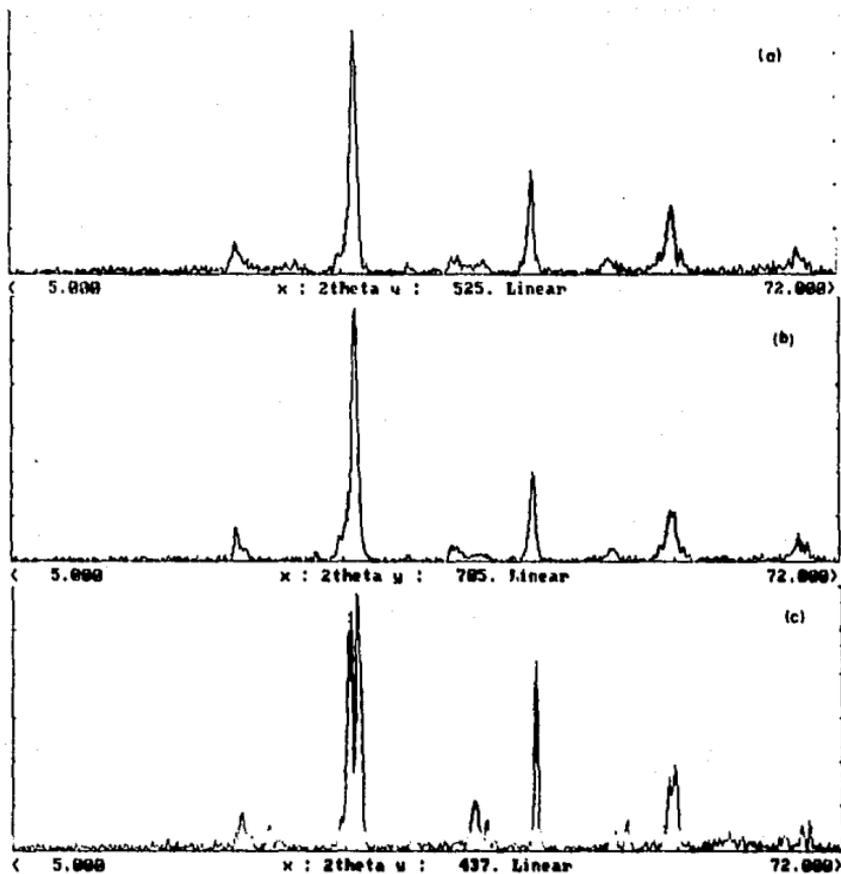


FIGURA 3.8 Difractogramas para $\text{LaNi}_{0.925}\text{Mg}_{0.075}\text{O}_3$ de muestras tratadas en (a) aire, (b) O_2 y (c) Ar.

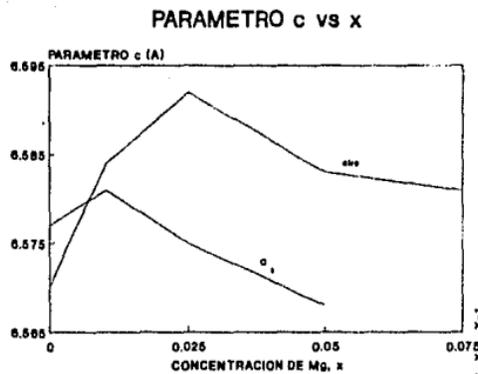
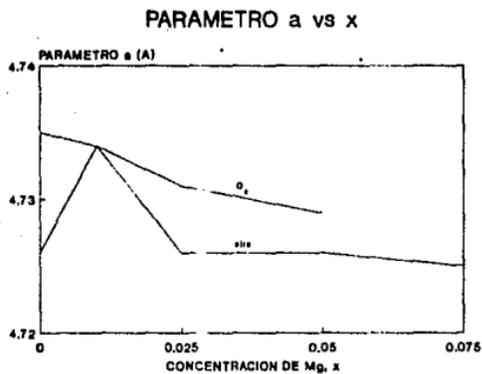


FIGURA 3.9. Parámetros a y c vs x de LANI, $MgO \cdot 1-x \cdot MgO \cdot 3$

R vs T

LaNi_{1-x}Mg_xO₃ atmósfera de aire

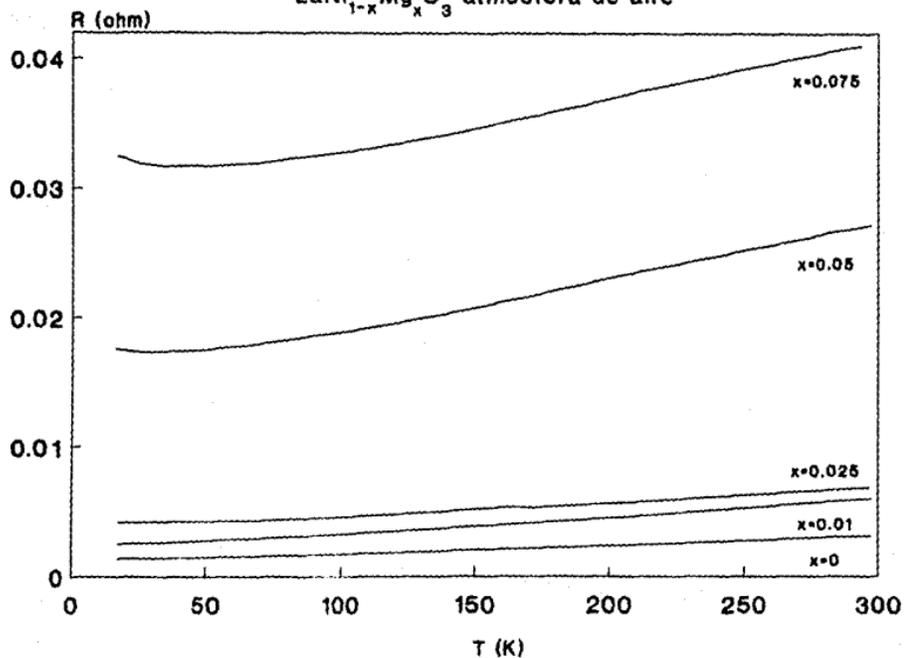
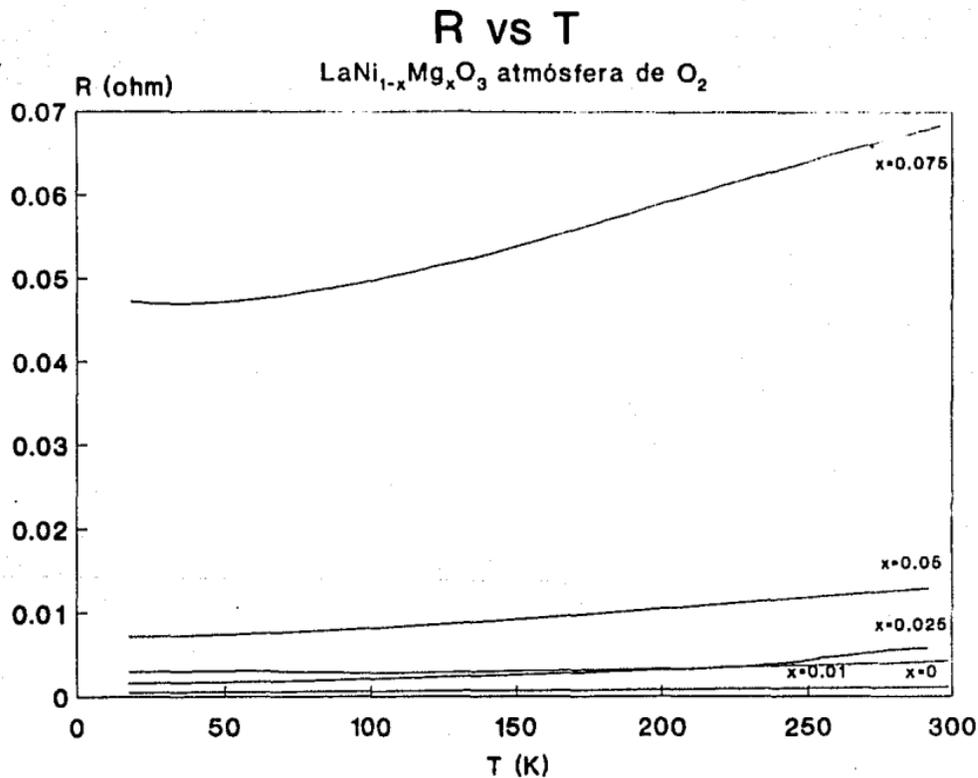


FIGURA 3.10 R vs T para LaNi_{1-x}Mg_xO₃ tratadas en aire.

FIGURA 3.11 R vs T para $\text{LaNi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ tratadas en O_2 .

R vs T

$\text{LaNi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ atmósfera de Ar

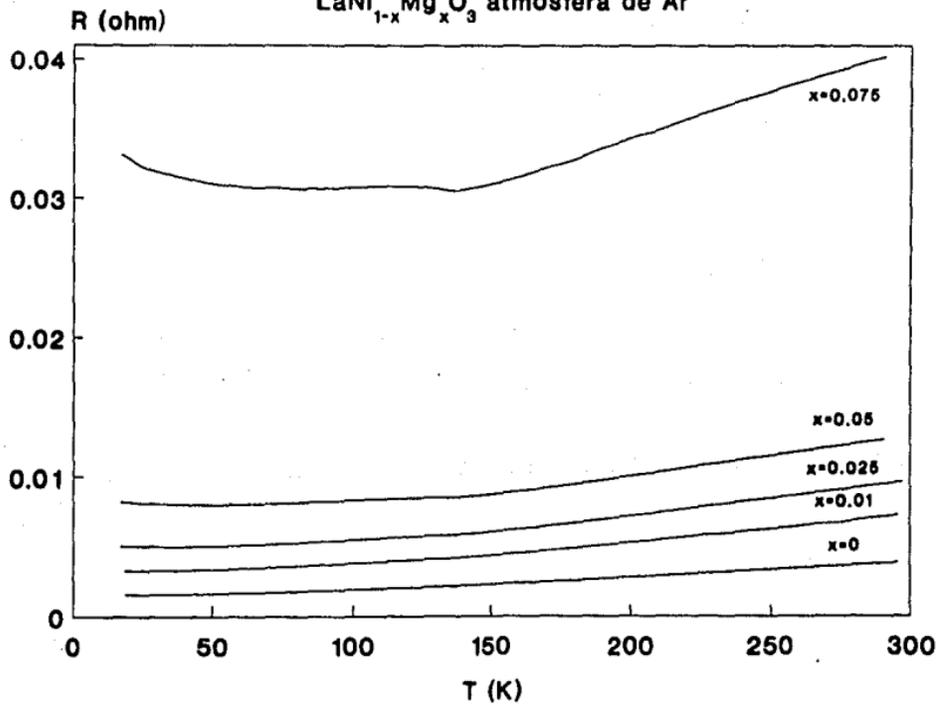


FIGURA 3.12 R vs T para $\text{LaNi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ tratadas en Ar.

R vs T

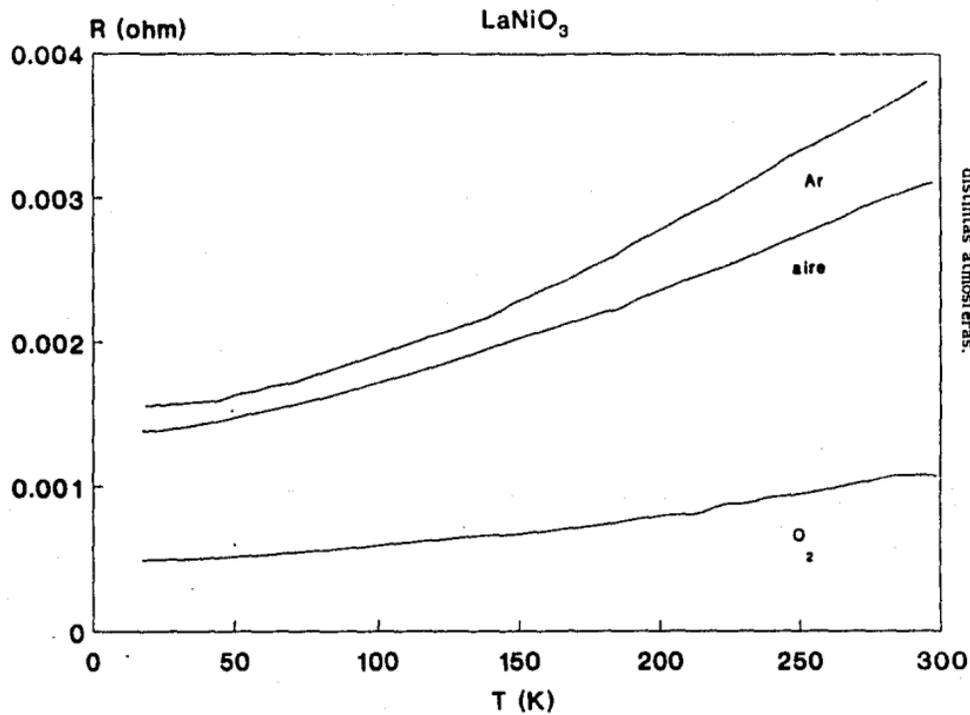


FIGURA 3.13 Comparación de resistencias para LaNiO₃ tratadas en distintas atmósferas.

R vs T

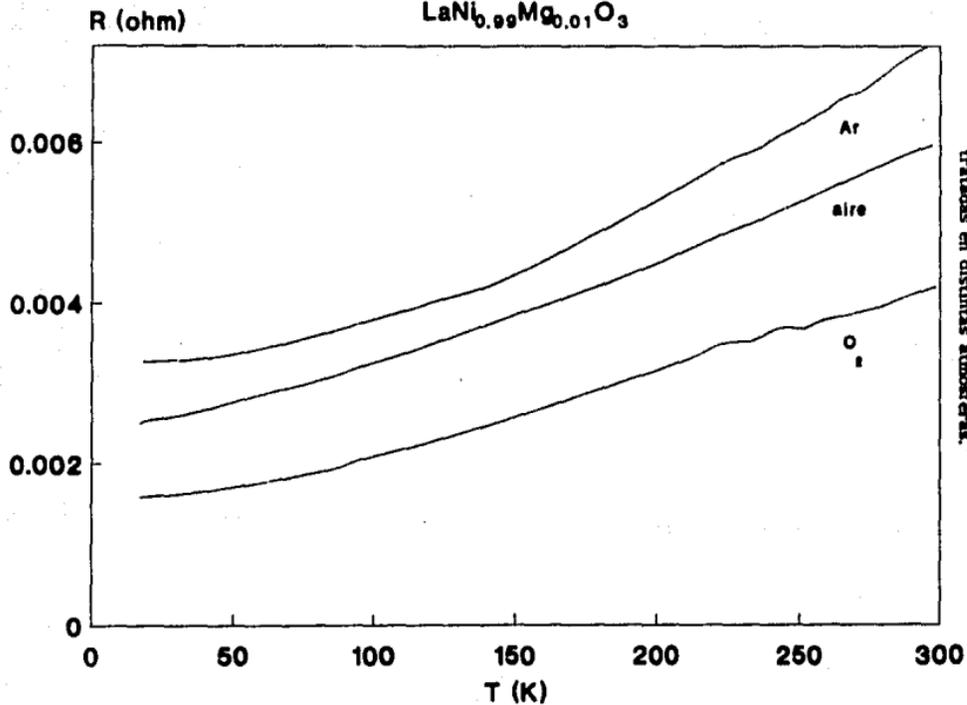


FIGURA 314 Comparación de resistencias para $\text{LaNi}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_3$ tratadas en distintas atmósferas.

R vs T

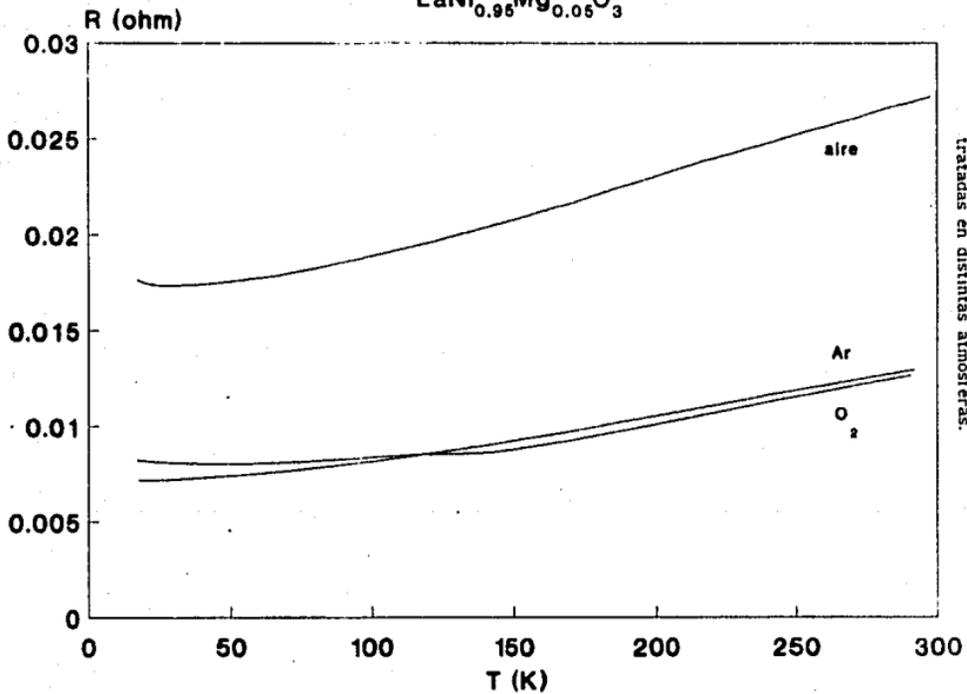


FIGURA 3.15 Comparación de resistencias para $\text{LaNi}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_3$ tratadas en distintas atmósferas.

8

R/R₂₉₀ VS T

LaNi_{1-x}Mg_xO₃ atmósfera de aire

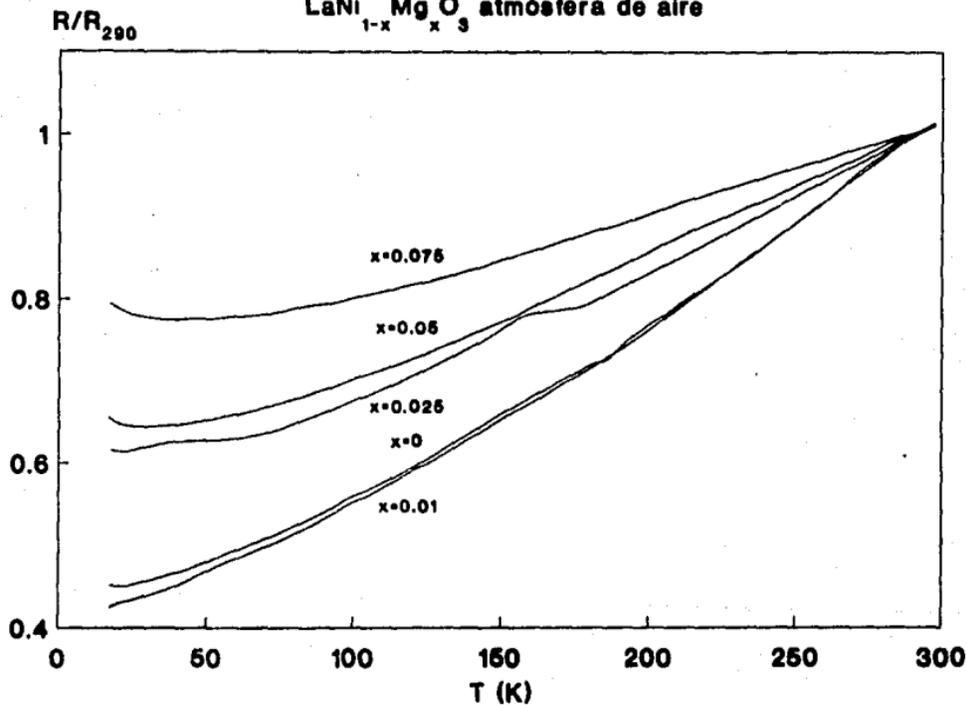


FIGURA 3.16 R/R₂₉₀ vs T para LaNi_{1-x}Mg_xO₃ tratadas en aire.

R/R₂₉₀ vs T

LaNi_{1-x}Mg_xO₃ atmósfera de O₂

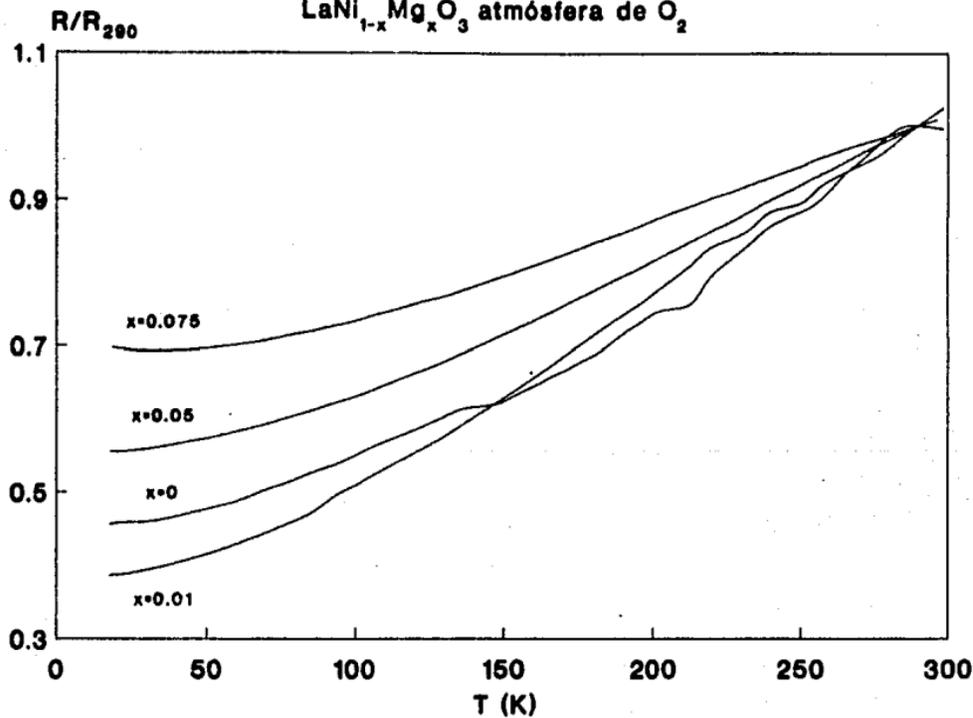


FIGURA 3.17 R/R₂₉₀ vs T para LaNi_{1-x}Mg_xO₃ tratadas en O₂.

R/R₂₉₀ vs T

LaNi_{1-x}Mg_xO₃ atmósfera de Ar

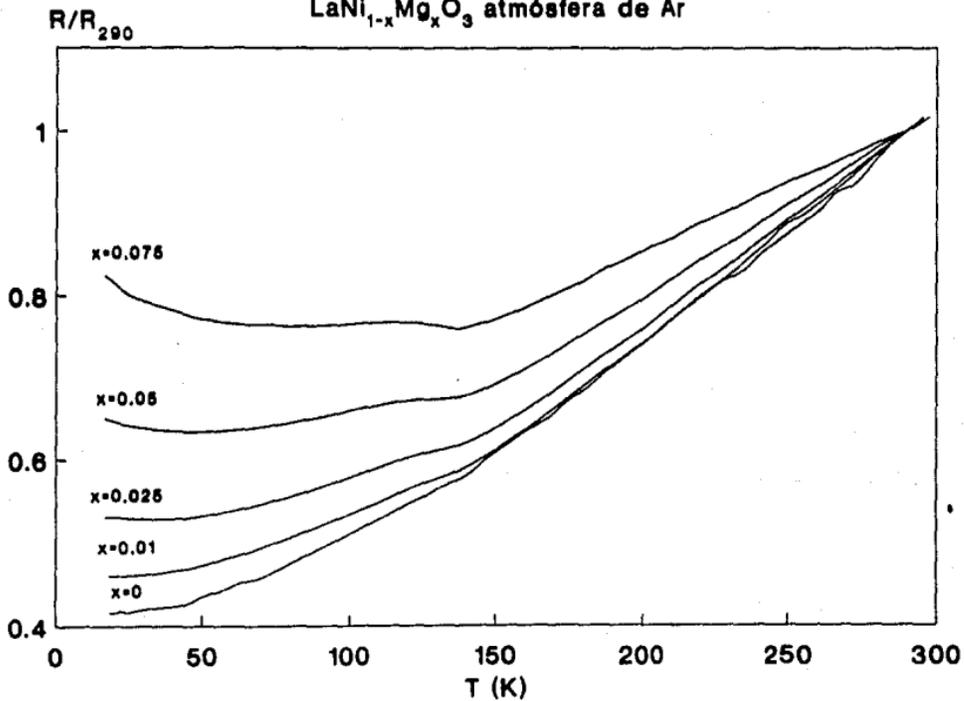
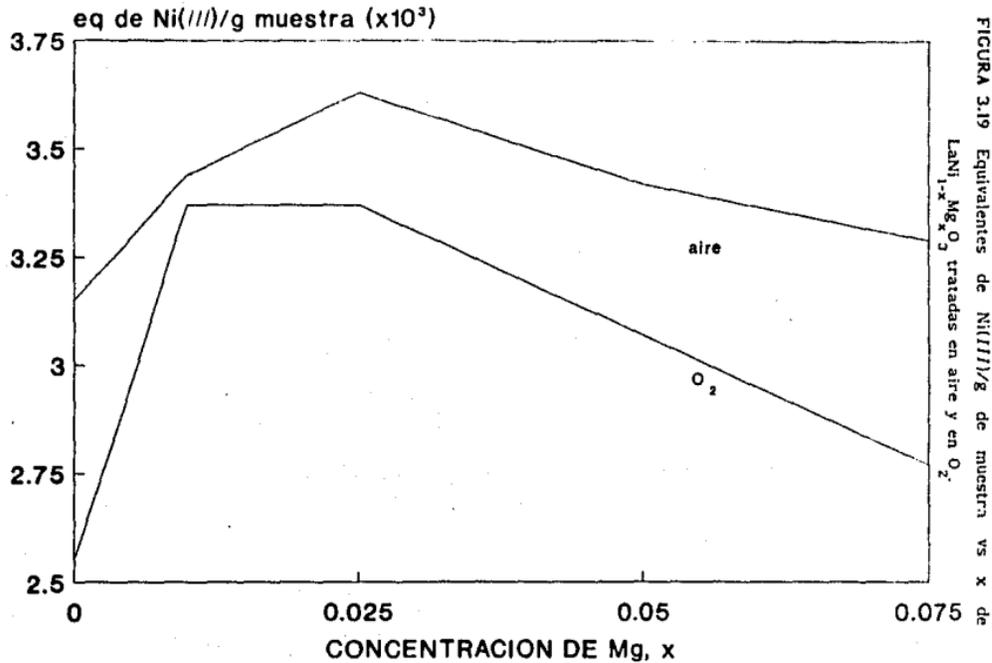


FIGURA 3.18 R/R₂₉₀ vs T para LaNi_{1-x}Mg_xO₃ tratados en Ar.

CONTENIDO DE Ni(III) vs x



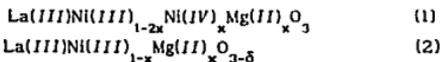
CONCLUSIONES

De la discusión y análisis de los resultados obtenidos para la serie de compuestos $\text{LaNi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.075$) por difracción de rayos X, podemos concluir que se forma la fase pura de perovskita hexagonal donde se han sustituido los átomos de níquel en la estructura. Con el método de síntesis empleado obtenemos en atmósfera de aire, a más baja temperatura, 815°C , muestras con la misma estructura que las sintetizadas en atmósfera de O_2 a 1000°C ⁴², sin embargo el método presenta la desventaja de que durante la pirólisis de los nitratos, se desprenden vapores de óxidos de nitrógeno, que son altamente tóxicos. Por otra parte, a pesar de que se reporta la síntesis de LaNiO_3 a 1000°C , con este método encontramos que a temperaturas mayores de 815°C se forma la estructura La_2NiO_4 y se segrega NiO .

La estructura obtenida concuerda con la predicción del factor de tolerancia de Goldschmidt; sin embargo, aunque el factor de tolerancia para $x > 0.075$ nos haría esperar la formación de una perovskita, experimentalmente encontramos que se forma, además, la fase La_2NiO_4 y NiO donde el estado de oxidación del níquel es *II*. Para las muestras tratadas en una atmósfera no oxidante, Ar , el estado de oxidación más estable para níquel también es *II*.

De las mediciones de transporte eléctrico se concluye que el estado metálico de LaNiO_3 se modifica con la inclusión de magnesio en la estructura, dando lugar, incluso, a una transición metal-no metal con $x \geq 0.050$ para las muestras tratadas en aire, y a pesar de que algunos investigadores señalan que óxidos con Ni(III) pueden ser superconductores, en este sistema no se encuentra superconductividad.

Para conservar la electroneutralidad del compuesto por la sustitución de níquel por magnesio, pueden tener lugar dos mecanismos



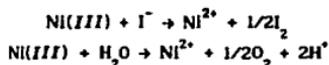
se ha informado en un caso similar³⁸ ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$) que el primer mecanismo predomina para concentraciones pequeñas del sustituyente. Pensando en esta situación, se sabe que Ni(III) con coordinación octaédrica, aún en estado de bajo espín tiene un electrón *d* itinerante, y una banda *d* parcialmente ocupada, lo que le confiere carácter metálico a los compuestos que lo contienen; en cambio, Ni(IV) ni aún en presencia de ligantes de campo débil⁵⁹ puede tener un estado de alto espín, lo que provoca que los orbitales *e_g* estén vacíos y también la banda de conducción. Atribuímos las transiciones metal-no metal para las muestras tratadas en aire a la presencia de Ni(IV), es decir la sustitución de níquel se da por el primer mecanismo descrito. Sin embargo, para corroborar la hipótesis anterior es necesario medir susceptibilidad magnética a bajas temperaturas con el fin de establecer el estado magnético de níquel en la estructura.

En el caso de las muestras tratadas en O₂ no se observa la transición metal-no metal. Esto se puede explicar por un posible acomodo de oxígeno en la estructura que provoque un medio propicio para una mejor conducción eléctrica. Se sugiere un estudio de termogravimetría en atmósfera de O₂ para corroborar si éste se incorpora a la estructura.

Por otra parte, se observa una anomalía en los máximos de los parámetros de celda y en el cruce de las curvas para $x=0$ y 0.01 de las muestras tratadas en las distintas atmósferas. Vasantacharya et al⁴⁸, encontraron un comportamiento eléctrico similar en $\text{LaNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ cuando $x=0.01$ y 0.03 . Ellos afirman que las conductividades tienden a ser independientes de *T* a bajas temperaturas. Pensamos que en nuestro caso existe una estrecha correlación entre los parámetros de celda (estructura) y el

comportamiento eléctrico para sustituciones pequeñas de níquel ($x < 0.025$), y ya que el método de síntesis permite preparar con exactitud compuestos con concentraciones muy pequeñas de sustituyente, se propone sintetizar muestras con $0 < x < 0.025$ con intervalos de 0.003 para determinar la correlación exacta entre la estructura y el comportamiento eléctrico.

Cabe señalar que aunque existe una correlación entre el contenido de Ni(III) y los parámetros de celda, la técnica de titulación no es aceptable ya que para la muestra con $x=0$ se esperaba un 100 % de Ni(III). Pensamos que el haber encontrado menos de 95 % de Ni(III) puede deberse a dos causas, (a) que existe una competencia de reacciones entre el yoduro y el H_2O para reducir al níquel, ya que el tiempo de reacción es muy grande



y (b) que exista un gran número de defectos estructurales dando como resultado una cantidad menor de Ni(III) de lo esperado.

BIBLIOGRAFIA

1. Bednorz, J. G. and Müller, K. A., *Rev. Mod. Phys.* 60, 585 (1988).
2. Ganguly, P. et al, *J. Solid. St. Chemistry.* 54, 400 (1984).
3. Goodenough, J. B. High temperature superconductors. p. 34-8, 96. Comunicación privada.
4. Cotton, F. A. In *Rev. of J. Chem. Ed.* (1986).
5. West, A. R. Solid state chemistry and its applications, p. 30. John Wiley & Sons. GB (1984).
6. Cox, P. A. The electronic structure and chemistry of solids, p. 74. Oxford University Press. USA (1987).
7. Robin, M. B. and Day, P., *Adv. Inorg. Chem and Radiochem.* 10, 247 (1967); Day, P., *Mundo Científico.* 1 (3), 274 (1986).
8. Onnes, K. *Commun.* 34b, 55 (1913).
9. West, A. R. *loc. cit.* p.497.
10. Cox, P. A. *loc. cit.* p. 72, 172.
11. Bleaney, B. and Bleaney, B. Electricity and magnetism. 2nd edition, p. 87. Oxford University Press. USA (1965).
12. Cheetam, A. K. and Day, P. eds. Solid State Chemistry, p. 291. Clarendon Press. GB (1987).
13. *op. cit.* p. 292.
14. Bednorz, J.G. and Müller, K. A., *Z. Phys. B-Condensed Matter.* 64, 189 (1986).
15. West, A. R. *loc. cit.* p. 540-9.
16. Parravano, G., *J. Chem. Phys.* 20, 342 (1952).
17. Hazen, R. M., *Scientific American.* 52 (Junio 1988).
18. Megaw, H. D., *Proc. Phys. Soc.* 58, 133, 326 (1946).
19. Tejuca, L. G. et al, *Adv. In Cat.* 36, p. 241 (1990).
20. Goodenough, J. B., in "Solid State Chemistry" (C. N. R. Rao, ed.), p. 326. Dekker. USA (1974).
21. Tejuca, L. G. *loc. cit.* p. 241.
22. Hazen, R. M. *loc. cit.* p. 56-7.
23. Tejuca, L. G. *loc. cit.* p. 242-3.
24. Goodenough, *loc. cit.* p. 334-5.

25. Hazen, R. M. *loc. cit.* p. 58.
26. Brixner, L. H., *J. Phys. Chem.* 64, 165 (1960).
27. Menyuk, N. et al, *J. Phys. Chem.* 28, 549 (1967).
28. Demazeau, G. et al, *J. Solid State Chem.* 9, 202 (1974).
29. Walewski, M. et al, *Mater. Res. Bull.* 18, 881 (1983).
30. Martínez, E. et al, *Mater. Res. Bull.* 21, 511 (1986).
31. Tejuca, L. G. *loc. cit.* p. 246-7.
32. Nag, K. and Roy, A. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 38, 1983 (1976).
33. Marcilly, C. et al, *J. Am. Ceram. Soc.* 53, 56 (1970).
34. Gallagher, P. K., *Mater. Res. Bull.* 3, 225 (1968).
35. Gallagher, P. K. et al, *Mater. Res. Bull.* 9, 1345 (1974).
36. West, A. R. *loc. cit.* p. 541.
37. Sleight, A. et al, *Solid St. Communication*, 17, 27 (1975).
38. Mattheiss, L. F. et al, *Phys. Rev. B.* 37, 3745 (1988).
39. Edward, P. P. and Rao, C. N. R. eds. The metallic and nonmetallic states of matter, p. 332. Taylor and Francis. GB (1985).
40. Jonker, G. H. and van Santen, J. H. *Physica.* 19, 120 (1953).
41. Rao, C. N. R. *loc. cit.* p. 341.
42. Douglar, P. and Casalot, A. *J. Solid. St. Chem.* 2, 296 (1970).
43. Zener, V. C. *Phys. Rev.* 82, 403 (1951).
44. Powder Diffraction File Inorganic Phases, JCPDS. Tarjeta 33-710.
45. Powder Diffraction File Inorganic Phases, JCPDS. Tarjeta 34-1077.
46. Powder Diffraction File Inorganic Phases, JCPDS. Tarjeta 34-1181.
47. Powder Diffraction File Inorganic Phases, JCPDS. Tarjeta 34-1028.
48. Drennan, J. et al, *Mat. Res. Bull.* 17, 621 (1982).
49. Vasanthacharya, N. Y. et al, *J. Phys. C: Solid St. Phys.* 17, 2745 (1984).
50. Wise, H. and Oudar, J. Material concept in surface reactivity and catalysis. Academic Press. USA (1990).