



**UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

Síntesis, caracterización estructural, eléctrica y  
magnética del sistema  $Gd_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$ .

**TESIS**  
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
**QUÍMICA**  
PRESENTA  
**Renata Virginia Miranda Rojas**



Ciudad Universitaria  
Ciudad de México

2018



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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 esta 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.

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:** Dra. María Elena del Refugio Villafuerte  
Y Castrejón

**VOCAL:** Dr. Gustavo Tavizón Alvarado

**SECRETARIO:** Dr. José Martín Enrique Carreto Cortés

**1er. SUPLENTE:** Dr. José Francisco Gómez García

**2° SUPLENTE:** Dr. Bruno Christian Landeros Rivera

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

**LABORATORIO F-104, FACULTAD DE QUÍMICA, CIUDAD UNIVERSITARIA.**

**ASESOR DEL TEMA:**

---

**Dr. Gustavo Tavizón Alvarado**

**SUSTENTANTE (S):**

---

**Renata Virginia Miranda Rojas**



# AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México, mi alma máter, por la gloria que representa pertenecer a ella y por el cobijo brindado.

Al Dr. Gustavo Tavizón, mi tutor, por haberme enseñado el mundo del estado sólido, por todo el apoyo brindado a lo largo de este proyecto en el ámbito académico y personal, por mostrar su sencillez y calidad de ser humano, estoy muy agradecida con usted.

A los miembros de mi jurado, por el tiempo que dedicaron a la revisión de este estudio, a la Dra. María Elena por su comprensión, al Dr. Carreto por su disposición y especialmente al Dr. José Francisco Gómez, por la ayuda brindada, por esos números cuánticos que me repitió tantas veces, por el magnetismo que me repitió muchas más.

Al M. en C. Jorge Barreto y laboratorio SQUID del Instituto de Física UNAM, por la facilidad brindada para la realización de medidas magnéticas.

A la Q. I. Cecilia Salcedo del USAII de la Facultad de Química de la UNAM, por su apoyo en las mediciones de los patrones de difracción de Rayos X.

Este trabajo se realizó con ayuda del proyecto PAPIIT IN-225217 y PAIP 5000-9009 de la Facultad de Química.

# CONTENIDO

1.	Resumen .....	1
2.	Estructura tipo perovskita .....	3
2.1.	Perovskitas.....	3
2.2.	Factor de tolerancia .....	4
2.3.	Efecto Jahn-Teller .....	7
2.4.	Variación de estequiometría.....	8
3.	Estructura tipo Ruddlesden-Popper .....	10
3.1.	Niquelatos de Ruddlesden-Popper .....	13
3.1.1.	$\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (n=1) .....	13
3.1.2.	$\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ .....	14
3.1.3.	$\text{Ln}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$ (n=2).....	14
3.1.4.	$\text{Ln}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ (n=3) .....	15
3.2.	Estequiometría de oxígeno en niquelatos .....	15
3.3.	Níquel en octaedros.....	16
4.	Propiedades relevantes de las perovskitas laminares.....	19
4.1.	Transporte eléctrico.....	19
4.2.	Propiedades magnéticas.....	20
4.2.1.	Magnetismo en compuestos.....	20
4.2.1.1.	Paramagnetismo y diamagnetismo.....	21
4.2.2.	Teoría cuántica del paramagnetismo.....	25
5.	Metodología del trabajo .....	33
5.1.	Ruta de síntesis .....	33
5.2.	Caracterización estructural .....	33
5.2.1.	Difracción de Rayos X.....	34
5.2.1.1.	Ley de Bragg .....	37
5.2.2.	Método de Rietveld .....	38
5.3.	Transporte eléctrico.....	43
5.4.	Propiedades magnéticas.....	44
5.4.1.	Susceptibilidad magnética .....	45
6.	Hipótesis .....	47
7.	Objetivos.....	48
8.	Desarrollo experimental .....	49
8.1.	Síntesis de compuestos.....	49

8.2. Caracterización estructural.....	51
8.3. Caracterización eléctrica.....	52
8.4. Caracterización magnética.....	54
<b>9. Resultados y discusión.....</b>	<b>56</b>
9.1. Síntesis.....	56
9.2. Refinamiento.....	69
9.3. Transporte eléctrico en la región de bajas temperaturas.....	78
9.4. Magnetismo en la región de bajas temperaturas.....	82
<b>10. Conclusiones.....</b>	<b>91</b>
<b>11. Anexo.....</b>	<b>93</b>
<b>12. Referencias.....</b>	<b>128</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Esquema de una perovskita ideal mostrando octaedros y celda unitaria. ....	3
Figura 2. Perovskita con octaedros inclinados. ....	6
Figura 3. Distorsión de Jahn-Teller a) Tipo I, cuando los ligantes se acercan por el eje z. b) Tipo II, cuando los ligantes se acercan en el plano x o y.....	8
Figura 4. Estructuras de perovskitas laminares, fase Aurivillius, Dion-Jacobson y Ruddlesden-Popper, de izquierda a derecha. ....	9
Figura 5. Estructura tipo R-P con $n = 1, 2, 3, \infty$ , de izquierda a derecha. Donde las esferas grises corresponden al sitio A y es ocupado por Gadolinio y estroncio, el átomo B, que es níquel, se encuentra dentro de los octaedros y las esferas rojas son oxígenos. ....	11
Figura 6. Perovskita R-P, $Gd_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$ , tomada del ICSD (81915), reportada por J. Paul Attfield en 1996.....	12
Figura 7. Orbitales d (izquierda), rompimiento de la degeneración en un entorno octaédrico (derecha). ....	16
Figura 8. $Ni^{3+}$ en entorno octaédrico, desdoblado a campo fuerte, bajo espín y $S=1/2$ . ....	17
Figura 9. Comparación de la temperatura en sustancias paramagnéticas, ferromagnéticas y antiferromagnéticas (de izquierda a derecha). Izquierda, una muestra paramagnética que sigue la ley de Curie. Centro, una sustancia ferromagnética, por debajo de la temperatura de Curie $T_C$ , el efecto cooperativo de los espines se traduce en un fuerte aumento de la susceptibilidad. Derecha, en una sustancia antiferromagnética, por debajo de la temperatura de Néel $T_N$ , la interacción de los espines se traduce en una disminución de la susceptibilidad. ....	23
Figura 10. Comportamiento del inverso de la susceptibilidad magnética vs la temperatura. a) La ley de Curie-Weiss; b) Ley de Curie-Weiss para una sustancia ferromagnética con temperatura de Curie, $T_C$ ; c) ley de Curie-Weiss para una sustancia antiferromagnético con temperatura de Néel, $T_N$ . ....	25
Figura 11. Estados de energía para un electrón.....	29
Figura 12. Poblaciones relativas de un sistema de dos niveles de spin en equilibrio térmico a temperatura T en un campo magnético B. ....	30
Figura 13. Esquema de un tubo de rayos X de cátodo incandescente. ....	34
Figura 14. Excitación por bombardeo de electrones. ....	35
Figura 15. Esquema de dispersión elástica e inelástica debido a la interacción de rayos X con un átomo. ....	36
Figura 16. Difracción de rayos x por los planos de un cristal .....	37
Figura 17. Difractograma obtenido por la técnica de difracción de rayos x de polvo. ....	38
Figura 18. Esquema de las terminales para medida de resistencia a 4 puntas. ....	43
Figura 19. Mecanismo de poliesterificación en el método de Pechini. ....	49
Figura 20. Esquema de mufla acoplado a tanque de oxígeno. ....	50
Figura 21. Dimensiones de la muestra para obtener resistividad.....	53

Figura 22. Ejemplo de diagrama RT obtenido por el método de 4 puntas a bajas temperaturas. ....	53
Figura 23. Patrón de difracción de rayos X que se obtuvo para el compuesto $Gd_{1.25}Sr_{0.75}NiO_{4+\delta}$ . Azul, patrón obtenido experimentalmente. Rojo, reflexiones de la fase reportado por Attfield & James (1996). Se utilizó haz de molibdeno. ....	59
Figura 24. Patrón de difracción de rayos X que se obtuvo para el compuesto $Gd_{0.75}Sr_{1.25}NiO_{4+\delta}$ . Azul, patrón obtenido experimentalmente. Rojo, reflexiones de la fase reportado por Attfield & James (1996). Se utilizó haz de molibdeno. ....	59
Figura 25. Patrones de DRX de todos los compuestos sintetizados, donde la cantidad de estroncio en el f compuesto $Gd_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$ de menor a mayor cantidad de abajo hacia arriba. ....	61
Figura 26. Patrones de DRX sobrepuestos obtenidos para la fase $Gd_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$ (de menor concentración de estroncio a mayor, de abajo hacia arriba) en donde se compara con el patrón reportado en el ICDD-PDF2 [01-089-0430] que se observa traslapado en el primer patrón que corresponde a una estequiometría de $Sr=0.75$ . ....	62
Figura 27. Planos del compuesto con $x=1.00$ en $19.857^\circ$ , $20.009^\circ$ , $20.266^\circ$ y $21.59^\circ$ en $2\theta$ . ....	64
Figura 28. Planos del compuesto con $x=0.75$ en $19.866^\circ$ , $20.032^\circ$ , $20.263^\circ$ y $21.564^\circ$ en $2\theta$ . ....	64
Figura 29. Planos del compuesto con $x=1.25$ en $19.885^\circ$ , $20.056^\circ$ , $20.276^\circ$ y $21.569^\circ$ en $2\theta$ . ....	65
Figura 30. Plano (015) en la estructura R-P. ....	66
Figura 31. Plano (006) en la estructura R-P. ....	66
Figura 32. Plano (114) en la estructura R-P. ....	67
Figura 33. Plano (020) en la estructura R-P. ....	67
Figura 34. Estructura obtenida con los datos cristalográficos reportados en la ICDD-PDF. ....	70
Figura 35. Celda unitaria de la estructura cristalina obtenida después de refinar $Gd_{1.25}Sr_{0.75}NiO_{4+\delta}$ . En donde se muestran los octaedros y dentro de estos se encuentra el níquel. ....	73
Figura 36. Celda unitaria de la estructura cristalina obtenida después de refinar $Gd_{1.25}Sr_{0.75}NiO_{4+\delta}$ . En donde se muestran los octaedros y dentro de estos se encuentra el níquel. ....	103
Figura 37. Celda unitaria de la estructura cristalina obtenida después de refinar $Gd_{1.20}Sr_{0.80}NiO_{4+\delta}$ . En donde se muestran los octaedros y dentro de estos se encuentra el níquel. ....	103
Figura 38. Celda unitaria de la estructura cristalina obtenida después de refinar $Gd_{1.10}Sr_{0.90}NiO_{4+\delta}$ . En donde se muestran los octaedros y dentro de estos se encuentra el níquel. ....	103
Figura 39. Celda unitaria de la estructura cristalina obtenida después de refinar $GdSrNiO_{4+\delta}$ . En donde se muestran los octaedros y dentro de estos se encuentra el níquel. ....	104
Figura 40. Celda unitaria de la estructura cristalina obtenida después de refinar $Gd_{0.90}Sr_{1.10}NiO_{4+\delta}$ . En donde se muestran los octaedros y dentro de estos se encuentra el níquel. ....	104

Figura 41. Celda unitaria de la estructura cristalina obtenida después de refinar  $Gd_{0.80}Sr_{1.20}NiO_{4+\delta}$ . En donde se muestran los octaedros y dentro de estos se encuentra el níquel. .... 104

Figura 42. Celda unitaria de la estructura cristalina obtenida después de refinar  $Gd_{0.75}Sr_{1.25}NiO_{4+\delta}$ . En donde se muestran los octaedros y dentro de estos se encuentra el níquel. .... 104

## ÍNDICE DE GRÁFICAS

Gráfica 1. Refinamiento por el método de Rietveld para $Gd_{1.25}Sr_{0.75}NiO_{4+\delta}$ . Se muestran algunos valores de los ajustes de bondad. ....	72
Gráfica 2. Parámetros de red vs cantidad de estroncio, con los valores obtenidos después del refinamiento de Rietveld. ....	75
Gráfica 3. Relación de parámetros de red vs cantidad de estroncio, con los valores obtenidos después del refinamiento de Rietveld. ....	75
Gráfica 4. Relación del volumen vs cantidad de estroncio, con los valores obtenidos después del refinamiento de Rietveld. ....	76
Gráfica 5. Gráfica de Resistividad (a 0.0005 A) en función de la temperatura para el sistema $Gd_{1.25}Sr_{0.75}NiO_{4+\delta}$ . ....	80
Gráfica 6. Gráfica de Resistividad (a 0.1 A) en función de la temperatura para el sistema $Gd_{0.75}Sr_{1.25}NiO_{4+\delta}$ . ....	80
Gráfica 7. Susceptibilidad magnética FC y ZFC en función de la temperatura para $Gd_{0.75}Sr_{0.75}NiO_{4+\delta}$ función de la temperatura para $Gd_{1.25}Sr_{0.75}NiO_{4+\delta}$ . ....	84
Gráfica 8. Ajuste C-W de ZFC. Inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura para $Gd_{1.25}Sr_{0.75}NiO_{4+\delta}$ . ....	84
Gráfica 9. Ajuste C-W de ZFC. Inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura para $Gd_{1.25}Sr_{0.75}NiO_{4+\delta}$ . ....	85
Gráfica 10. Susceptibilidad magnética FC y ZFC en función de la temperatura para $Gd_{0.75}Sr_{1.25}NiO_{4+\delta}$ . ....	86
Gráfica 11. Ajuste C-W de FC. Inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura para $Gd_{0.75}Sr_{1.25}NiO_{4+\delta}$ . ....	86
Gráfica 12. Ajuste C-W de ZFC. Inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura para $Gd_{0.75}Sr_{1.25}NiO_{4+\delta}$ . ....	87
Gráfica 13. Relación de la constante de Weiss ( $\theta$ ) con la concentración de estroncio ( $x$ ). ....	90
Gráfica 14. Relación de la constante de Curie (C) con la concentración de estroncio ( $x$ ). ....	90
Gráfica 15. Refinamiento por el método de Rietveld para $Gd_{1.25}Sr_{0.75}NiO_{4+\delta}$ . Se muestran algunos valores de los ajustes de bondad. ....	93
Gráfica 16. Refinamiento por el método de Rietveld para $Gd_{1.20}Sr_{0.80}NiO_{4+\delta}$ . Se muestran algunos valores de los ajustes de bondad. ....	94
Gráfica 17. Refinamiento por el método de Rietveld para $Gd_{1.10}Sr_{0.90}NiO_{4+\delta}$ . Se muestran algunos valores de los ajustes de bondad. ....	94
Gráfica 18. Refinamiento por el método de Rietveld para $GdSrNiO_{4+\delta}$ . Se muestran algunos valores de los ajustes de bondad. ....	95
Gráfica 19. Refinamiento por el método de Rietveld para $Gd_{0.90}Sr_{1.10}NiO_{4+\delta}$ . Se muestran algunos valores de los ajustes de bondad. ....	95

Gráfica 20. Refinamiento por el método de Rietveld para $Gd_{0.80}Sr_{1.20}NiO_{4+\delta}$ . Se muestran algunos valores de los ajustes de bondad. ....	96
Gráfica 21. Refinamiento por el método de Rietveld para $Gd_{0.75}Sr_{1.25}NiO_{4+\delta}$ . Se muestran algunos valores de los ajustes de bondad. ....	96
Gráfica 22. de Resistividad (a 0.0005 A) en función de la temperatura para el sistema $Gd_{1.25}Sr_{0.75}NiO_{4+\delta}$ .....	113
Gráfica 23. Resistividad (a 0.005 A) en función de la temperatura para el sistema $Gd_{1.20}Sr_{0.80}NiO_{4+\delta}$ .....	113
Gráfica 24. Resistividad (a 0.05 A) en función de la temperatura para el sistema $Gd_{1.10}Sr_{0.90}NiO_{4+\delta}$ .....	114
Gráfica 25. Resistividad (a 0.05 A) en función de la temperatura para el sistema $GdSrNiO_{4+\delta}$ .	114
Gráfica 26. Resistividad (a 0.01 A) en función de la temperatura para el sistema $Gd_{0.90}Sr_{1.10}NiO_{4+\delta}$ .....	115
Gráfica 27. Resistividad (a 0.05 A) en función de la temperatura para el sistema $Gd_{0.80}Sr_{1.20}NiO_{4+\delta}$ .....	115
Gráfica 28. Resistividad (a 0.1 A) en función de la temperatura para el sistema $Gd_{0.75}Sr_{1.25}NiO_{4+\delta}$ .....	116
Gráfica 29. Susceptibilidad magnética FC y ZFC para $Gd_{1.25}Sr_{0.75}NiO_{4+\delta}$ .....	117
Gráfica 30. Susceptibilidad magnética FC y ZFC para $Gd_{1.20}Sr_{0.80}NiO_{4+\delta}$ .....	118
Gráfica 31. Susceptibilidad magnética FC y ZFC para $Gd_{1.10}Sr_{0.90}NiO_{4+\delta}$ .....	118
Gráfica 32. Susceptibilidad magnética FC y ZFC para $GdSrNiO_{4+\delta}$ .....	119
Gráfica 33. Susceptibilidad magnética FC y ZFC para $Gd_{0.90}Sr_{1.10}NiO_{4+\delta}$ .....	119
Gráfica 34. Susceptibilidad magnética FC y ZFC para $Gd_{0.80}Sr_{1.20}NiO_{4+\delta}$ .....	120
Gráfica 35. Susceptibilidad magnética FC y ZFC para $Gd_{0.75}Sr_{1.25}NiO_{4+\delta}$ .....	120
Gráfica 36. Ajuste C-W de ZFC. Inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura para $Gd_{1.25}Sr_{0.75}NiO_{4+\delta}$ .....	121
Gráfica 37.. Ajuste C-W de FC. Inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura para $Gd_{1.25}Sr_{0.75}NiO_{4+\delta}$ .....	121
Gráfica 38. Ajuste C-W de ZFC. Inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura para $Gd_{1.20}Sr_{0.80}NiO_{4+\delta}$ .....	122
Gráfica 39. Ajuste C-W de FC. Inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura para $Gd_{1.20}Sr_{0.80}NiO_{4+\delta}$ .....	122
Gráfica 40. Ajuste C-W de ZFC. Inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura para $Gd_{1.10}Sr_{0.90}NiO_{4+\delta}$ .....	123
Gráfica 41. Ajuste C-W de FC. Inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura para $Gd_{1.10}Sr_{0.90}NiO_{4+\delta}$ .....	123
Gráfica 42. Ajuste C-W de ZFC. Inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura para $GdSrNiO_{4+\delta}$ .....	124

Gráfica 43. Ajuste C-W de FC. Inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura para $\text{GdSrNiO}_{4+\delta}$ .....	124
Gráfica 44. Ajuste C-W de ZFC. Inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura para $\text{Gd}_{0.90}\text{Sr}_{1.10}\text{NiO}_{4+\delta}$ .....	125
Gráfica 45. Ajuste C-W de FC. Inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura para $\text{Gd}_{0.90}\text{Sr}_{1.10}\text{NiO}_{4+\delta}$ .....	125
Gráfica 46. Ajuste C-W de ZFC. Inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura para $\text{Gd}_{0.80}\text{Sr}_{1.20}\text{NiO}_{4+\delta}$ .....	126
Gráfica 47. Ajuste C-W de FC. Inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura para $\text{Gd}_{0.80}\text{Sr}_{1.20}\text{NiO}_{4+\delta}$ .....	126
Gráfica 48. Ajuste C-W de ZFC. Inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura para $\text{Gd}_{0.75}\text{Sr}_{1.25}\text{NiO}_{4+\delta}$ .....	127
Gráfica 49. Ajuste C-W de FC. Inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura para $\text{Gd}_{0.75}\text{Sr}_{1.25}\text{NiO}_{4+\delta}$ .....	127

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Estructuras posibles por el factor de tolerancia de Goldschmidt. ....	6
Tabla 2. Factor de tolerancia de Goldschmidt para diferentes estequiometrías (x) de estroncio en la perovskita laminar .....	57
Tabla 3. Planos en desplazamiento 2θ similar para tres compuestos con diferentes composiciones normalizadas. ....	65
Tabla 4. Datos cristalográficos para el compuesto GdSrNiO <sub>4</sub> , reportados por P. Attfield y M. James con parámetros de red de a=3.7718 Å, c=12.2163 Å, α=β=γ=90°. Estructura tetragonal.....	70
Tabla 5. Parámetros de red y valores de bondad obtenidos después de refinar la estructura Gd <sub>1.25</sub> Sr <sub>0.75</sub> NiO <sub>4+δ</sub> .....	72
Tabla 6. Parámetros estructurales obtenidos después del refinamiento por el método de Rietveld. ....	73
Tabla 7. Resumen de parámetros de red y ajustes de bondad obtenidos para todas las composiciones de los compuestos sintetizados. ....	74
Tabla 8. Longitudes de enlace de Ni-O <sub>ecuatorial</sub> (con posición de Wyckoff 4c) y Ni-O <sub>apical</sub> (con posición de Wyckoff 4e).....	78
Tabla 9. Constates de Pascal para iones individuales y para los compuestos con diferente composición. ....	82
Tabla 10. Constantes magnéticas para el sistema Gd <sub>2-x</sub> Sr <sub>x</sub> NiO <sub>4+δ</sub> . ....	89
Tabla 11. Parámetros de red y valores de bondad obtenidos después de refinar la estructura Gd <sub>1.25</sub> Sr <sub>0.75</sub> NiO <sub>4+δ</sub> . ....	97
Tabla 12. Parámetros de red y valores de bondad obtenidos después de refinar la estructura Gd <sub>1.20</sub> Sr <sub>0.80</sub> NiO <sub>4+δ</sub> .....	97
Tabla 13. Parámetros de red y valores de bondad obtenidos después de refinar la estructura Gd <sub>1.10</sub> Sr <sub>0.90</sub> NiO <sub>4+δ</sub> . ....	98
Tabla 14. Parámetros de red y valores de bondad obtenidos después de refinar la estructura GdSrNiO <sub>4+δ</sub> . ....	98
Tabla 15. Parámetros de red y valores de bondad obtenidos después de refinar la estructura Gd <sub>0.90</sub> Sr <sub>1.10</sub> NiO <sub>4+δ</sub> . ....	99
Tabla 16. Parámetros de red y valores de bondad obtenidos después de refinar la estructura Gd <sub>0.75</sub> Sr <sub>1.25</sub> NiO <sub>4+δ</sub> . ....	99
Tabla 17. Parámetros de red y valores de bondad obtenidos después de refinar la estructura Gd <sub>0.75</sub> Sr <sub>1.25</sub> NiO <sub>4+δ</sub> . ....	100
Tabla 18. Parámetros estructurales obtenidos después del refinamiento por el método de Rietveld de la estructura Gd <sub>1.25</sub> Sr <sub>0.75</sub> NiO <sub>4+δ</sub> . ....	101
Tabla 19. Parámetros estructurales obtenidos después del refinamiento por el método de Rietveld de la estructura Gd <sub>1.20</sub> Sr <sub>0.80</sub> NiO <sub>4+δ</sub> .....	101

Tabla 20. Parámetros estructurales obtenidos después del refinamiento por el método de Rietveld de la estructura $Gd_{1.10}Sr_{0.90}NiO_{4+\delta}$ .....	101
Tabla 21. Parámetros estructurales obtenidos después del refinamiento por el método de Rietveld de la estructura $GdSrNiO_{4+\delta}$ .....	102
Tabla 22. Parámetros estructurales obtenidos después del refinamiento por el método de Rietveld de la estructura $Gd_{0.90}Sr_{1.10}NiO_{4+\delta}$ .....	102
Tabla 23. Parámetros estructurales obtenidos después del refinamiento por el método de Rietveld de la estructura $Gd_{0.80}Sr_{1.20}NiO_{4+\delta}$ .....	102
Tabla 24. Parámetros estructurales obtenidos después del refinamiento por el método de Rietveld de la estructura $Gd_{0.75}Sr_{1.25}NiO_{4+\delta}$ .....	102
Tabla 25. Parámetros de reflexión obtenidos para el compuesto $Gd_{1.25}Sr_{0.75}NiO_{4+\delta}$ .....	105
Tabla 26. Parámetros de reflexión obtenidos para el compuesto $Gd_{1.20}Sr_{0.80}NiO_{4+\delta}$ .....	106
Tabla 27. Parámetros de reflexión obtenidos para el compuesto $Gd_{1.10}Sr_{0.90}NiO_{4+\delta}$ .....	107
Tabla 28. Parámetros de reflexión obtenidos para el compuesto $GdSrNiO_{4+\delta}$ .....	108
Tabla 29. Parámetros de reflexión obtenidos para el compuesto $Gd_{0.90}Sr_{1.10}NiO_{4+\delta}$ .....	109
Tabla 30. Parámetros de reflexión obtenidos para el compuesto $Gd_{0.80}Sr_{1.20}NiO_{4+\delta}$ .....	110
Tabla 31. Parámetros de reflexión obtenidos para el compuesto $Gd_{0.75}Sr_{1.25}NiO_{4+\delta}$ .....	111
Tabla 32. Dimensiones de pastillas cortadas para realizar pruebas eléctricas. ....	112

---

## 1. Resumen

Los compuestos que pertenecen a la serie de Ruddlesden-Popper (R-P), recientemente han sido ampliamente estudiados, especialmente los niquelatos, debido a la similitud en estructura y propiedades electrónicas que presentan con los cupratos superconductores de altas temperaturas y a las aplicaciones que se han propuesto para ser usados como electrodos (cátodos) en celda combustibles de tipo óxido sólido (Amow, Davidson, & Skinner, 2006; E. Djurado, 2016; G. Amow, 2006; R.J., Woolley & S.J., 2013)

En este trabajo, se presentan los resultados sobre la síntesis, el estudio de la estructura, el transporte eléctrico y las propiedades magnéticas del sistema  $Gd_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$ , que pertenece a la familia R-P con  $n=1$ . Es importante mencionar que este compuesto fue previamente reportado por el grupo de P. Atfield (Atfield, 1996) y que, aunque se utilizó la misma metodología de síntesis, el intervalo de estabilidad reportada para ese sistema es distinto. En esta tesis se ha hecho un trabajo exhaustivo para mostrar propiedades adicionales de este sistema y se encuentra que el intervalo de solubilidad es distinto, mostrando además propiedades magnéticas y de transporte eléctrico que no han sido reportadas para el mismo.

El compuesto se sintetizó por el método del precursor polimérico de "Pechini", partiéndose de los nitratos de los metales correspondientes, lográndose obtener siete compuestos en un intervalo de formación de la fase ( $0.75 \leq x \leq 1.25$ ).

Los productos obtenidos se caracterizaron por difracción de rayos X en polvos y los patrones obtenidos fueron refinados utilizando el método de Rietveld desarrollado en el código computacional GSAS (von Dreele, 2014) con la interfase gráfica de B. Toby (Toby, 2001). Con los resultados que arrojó el refinamiento se obtuvieron los parámetros atómicos, observándose que los compuestos obtenidos cristalizan en el mismo grupo espacial ( $I/4mmm$ ) con estructura tetragonal.

Respecto a las propiedades de transporte eléctrico medidas por el método de 4 puntas, se determinó que los compuestos se comportan como semiconductores

---

en un intervalo de temperatura de 16 a 300 K, observándose que a mayores concentraciones de estroncio, el comportamiento ya no es el de un semiconductor clásico, pues comienza a aparecer cierto carácter metálico a temperaturas altas, también se observó la presencia de una transición metal-aislante, probablemente asociada con una transición de fase electrónica, para composiciones de  $\text{Sr}^{2+}$  mayores de  $x=1.0$  y para temperaturas alrededor de 200 K.

Las propiedades magnéticas se estudiaron en un magnetómetro SQUID, por la técnica de FC (field cooling) y ZFC (zero field cooling) en un intervalo de temperatura de 2 a 300 K, advirtiendo que los compuestos presentan un comportamiento del tipo Curie-Weiss. Se obtuvo la constante de Curie para los siete compuestos, así como la constante de Weiss y el momento magnético efectivo. Determinando que todos los compuestos presentan interacción antiferromagnética, sin tener relación alguna con la concentración de estroncio; sin embargo, para los dos compuestos con mayor concentración de  $\text{Sr}^{2+}$ , las muestras parecen mostrar una histéresis magnética que se puede relacionar con la presencia de un orden magnético en el sistema.

---

## 2. ESTRUCTURA TIPO PEROVSKITA

### 2.1. Perovskitas

Las perovskitas son sistemas cerámicos sólidos que combinan elementos metálicos con no metálicos. En su forma ideal, son descritas por la fórmula general  $ABX_3$ , generalmente forman estructuras cúbicas (que pueden presentar distorsiones) con tres elementos diferentes A, B y X en donde A es un catión alcalino, alcalinotérreo o lantánido, B puede ser ocupado por alrededor de 50 diferentes elementos estables (Hazen, 1988) de mayor valencia que el catión A, y X es un anión no metálico.

El arreglo tridimensional muestra octaedros  $BX_6$ , apilados que comparten sus vértices por X (figura 1), B se encuentra en los vértices de la celda unitaria y dentro de un octaedro, en donde los ángulos de enlace B-X-B, son idealmente  $180^\circ$  y A; debido a que es el catión más grande, se localiza en el centro de la celda, rodeado por 8 octaedros  $BX_6$ , coordinado por 12 aniones y formando mallas de cationes entre las capas de octaedros.

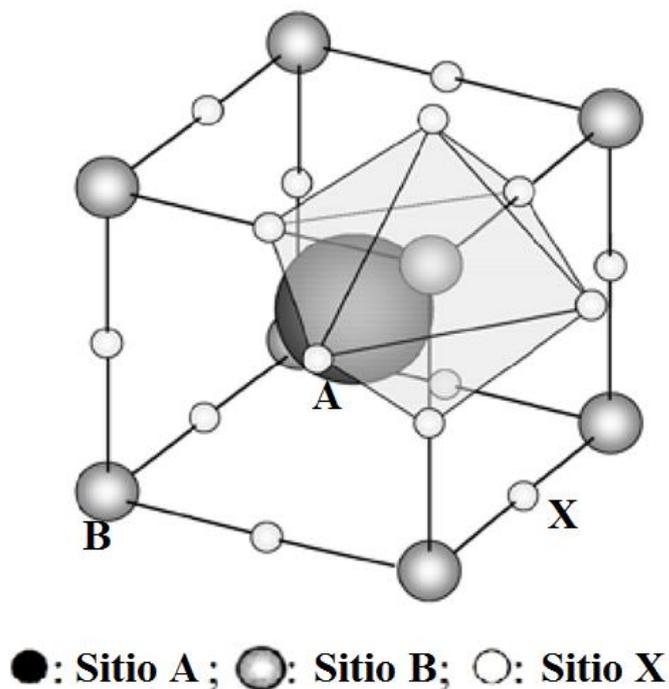


Figura 1. Esquema de una perovskita ideal mostrando octaedros y celda unitaria.

---

La perovskita natural ( $\text{CaTiO}_3$ ) es un mineral escaso en la naturaleza que cristaliza en forma ortorrómbica, fue descubierto por Gustave Rose en 1839, en los montes Urales, Rusia. En un inicio el nombre perovskita refería a este mineral, sin embargo, en la actualidad sirve para denominar a un gran número de compuestos que adoptan esta estructura.

En este trabajo nos enfocaremos al estudio de óxidos metálicos que adoptan una estructura tipo perovskita, en donde X es el anión  $\text{O}^{2-}$ , pero cabe señalar que existen compuestos en los que el anión es flúor, azufre, entre otros.

Las principales desviaciones que se presentan en esta estructura respecto a la ideal, vienen dadas por (Martínez Anaya, 2014): 1) relación de radios iónicos, 2) variación de enlaces B-O por efecto Jahn-Teller y 3) variaciones en la estequiometría, principalmente asociada al elemento X.

## 2.2. Factor de tolerancia

Victor Moritz Goldschmidt es considerado uno de los fundadores de la geoquímica moderna y la química de cristales. Estudió un gran número de perovskitas sintéticas con diferentes composiciones y estableció que (Bhalla, Guo, & Roy, 2000):

- La relación entre los radios de los iones es fundamental para la estructura.
- La relación de radios  $R_c/R_a$  determina el número de coordinación del catión (del poliedro formado), en donde  $R_c$  y  $R_a$  son los radios del anión y del catión en posición A.
- El empaque de poliedros sigue reglas simples (más tarde codificado por Pauling (Pauling, 1960)).

En 1926, Goldschmidt introduce el concepto de factor de tolerancia para la disposición de dodecaedros y octaedros, es decir, hasta qué punto del empaquetamiento ideal pueden variarse los tamaños de los iones y aún ser tolerados por la estructura de la perovskita.

---

El tamaño de la celda unitaria es determinado por dos veces la longitud del enlace B-O,  $2R_{B-O}$ , y la diagonal por  $\sqrt{2}$  veces la longitud del enlace A-O,  $\sqrt{2}R_{A-O}$ .

En una estructura ideal, el parámetro  $a$  de la celda puede ser descrito por la siguiente ecuación:

$$a = \sqrt{2}(R_A + R_O) = 2(R_B + R_O) \quad \text{ec. (1)}$$

El factor de tolerancia es un número adimensional que relaciona los radios iónicos:

$$R_A + R_O = t\sqrt{2}(R_B + R_O) \quad \text{ec. (2)}$$

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad \text{ec. (3)}$$

Para  $t = 1$  se espera una geometría cúbica ideal. En el caso de que,  $t > 1$ , los enlaces A-O disminuyen y los B-O se extienden provocando la estabilización de una estructura hexagonal. A medida que  $t$  va disminuyendo,  $t < 1$ ; de acuerdo a la relación de la ec. 3, la estructura comienza a distorsionarse, implicando la compresión de los enlaces B-O y un estiramiento de los enlaces A-O, para hacer frente a estos cambios en las longitudes de los enlaces, la estructura tiende a inclinar los octaedros  $BO_6$  (figura 2) disminuyendo su simetría.

Un resumen de este efecto en la estructura ideal de la perovskitas, puede observarse en la tabla 1.

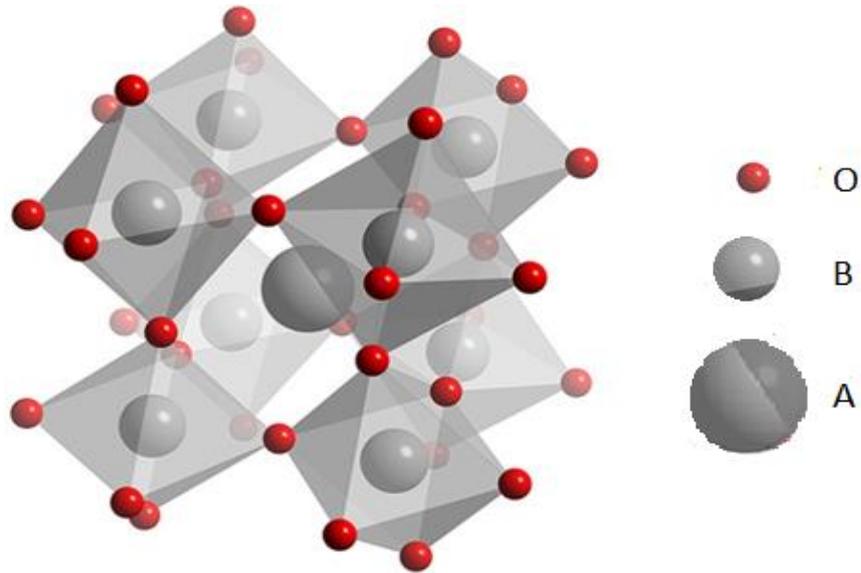


Figura 2. Perovskita con octaedros inclinados.

Tabla 1. Estructuras posibles por el factor de tolerancia de Goldschmidt.

Valor de $t$	Efecto	Estructuras posibles
$>1$	A es muy grande	Perovskitas hexagonales
$\sim 0.9 \dots 1.0$	Caso ideal	Perovskitas cúbicas
$0.71 \dots 0.9$	A es muy pequeño	Perovskitas ortorrómbicas tetragonales

Una de las causas por las cuales ocurre esta inclinación de octaedros, es debido a que el catión A es demasiado pequeño para ocupar el centro de un entorno cubo-octaedro. Cuando un octaedro se inclina, con la finalidad de mejorar el empaquetamiento y disminuir la energía del cristal, causa el giro de los octaedros vecinos. Estas combinaciones de giros, darán lugar a una gran cantidad de grupos espaciales posibles. Este fenómeno es el mecanismo de distorsión más común asociado con la perovskitas cúbicas.

La mencionada inclinación de  $BX_6$  produce una distorsión en el poliedro  $AX_{12}$  (la vecindad del catión A), ocasionando una variación en el número de coordinación de A. Si el ángulo de giro es pequeño, A puede conservar su número de coordinación  $N=12$ , al incrementar el ángulo de inclinación, la coordinación se afecta, debido a que algunos aniones se alejan demasiado generando diferencias

---

entre las longitudes de enlace y debido a esto se pueden considerar las distancias intermedias y más cortas observándose un poliedro AX<sub>8</sub> o únicamente, en casos más extremos, las más cortas, dando lugar a una coordinación efectiva cuadrado plana AX<sub>4</sub> (González, 2014).

### 2.3. Efecto Jahn-Teller

Otro efecto que describe la desviación de la simetría ideal de las perovskita, es el efecto Jahn-Teller que se presenta en los cationes (Cu<sup>2+</sup>, Cr<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>3+</sup>, Ni<sup>3+</sup>, o Co<sup>2+</sup>) que tienen un número impar de electrones en los niveles e<sub>g</sub>, de la posición con coordinación octaédrica (catión B). El teorema de Jahn-Teller (J-T) predice que una distorsión de la geometría ideal de un octaedro ocurrirá, proporcionando así una estabilización energética por la eliminación de la degeneración electrónica del orbital molecular más energético ocupado (Lufaso & Woodward, 2004).

Como resultado se pueden obtener dos tipos de distribuciones:

- Distribución I (figura 3a): Los dos oxígenos a lo largo del eje z pueden ser atraídos hacia el núcleo resultando en un octaedro distorsionado con dos distancias B-O cortas y cuatro distancias B-O largas. Conforme se acercan los oxígenos al núcleo, su efecto perturbador sobre el electrón que se encuentra en el orbital  $dz^2$  aumenta, volviendo a este nivel menos estable que el nivel  $dx^2 - dy^2$ .
- Distribución II (figura 3b): los dos oxígenos en el plano x-y se aproximan, resultando en un octaedro distorsionado con cuatro distancias B-O cortas y dos distancias B-O largas.

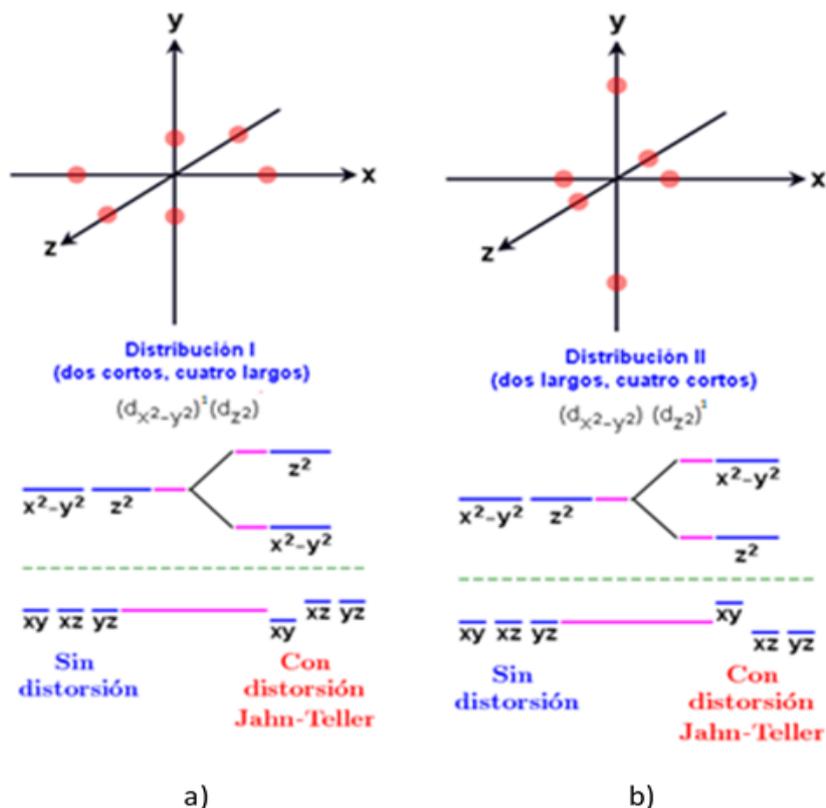


Figura 3. Distorsión de Jahn-Teller a) Tipo I, cuando los ligantes se acercan por el eje z. b) Tipo II, cuando los ligantes se acercan en el plano x o y.

En sólidos, el grado de libertad del spin en los niveles  $e_g$  muestra a menudo ordenamiento de largo alcance asociado con el efecto J-T que se denomina, efecto Jahn-Teller cooperativo.

#### 2.4. Variación de estequiometría

El número de las estructuras derivadas de la perovskita se eleva considerablemente cuando se consideran las variaciones en estequiometría, propiciando nuevas estructuras que dan como resultado la variación de simetría.

Las sustituciones catiónicas en la estructura  $ABO_3$  dan lugar a las perovskitas complejas. Por ejemplo: perovskitas dobles cuando la sustitución sólo tiene lugar en un sitio de ocupación, por ejemplo,  $A(BB')O_3$  o  $(AA')BO_3$ . Perovskitas

---

cuádruples: si la sustitución se lleva a cabo en diferentes sitios cristalográficos,  $(AA')(BB')O_3$  (González, 2014).

Cuando el cambio de estequiometría es tanto del catión A como del oxígeno, se pueden obtener familias de compuestos conocidos como perovskitas laminares (figura 4), como las fases Aurivillius  $(Bi_2O_2)[A_{n-1}B_nX_{3n+1}]$ , Dion-Jacobson  $(A_2'(A_{n-1}B_nX_{3n+1}))$  y Ruddlesden-Popper  $A'(A_{n-1}B_nO_{3n-1})$  ó  $(A_{n+1}B_nX_{3n+1})$ .

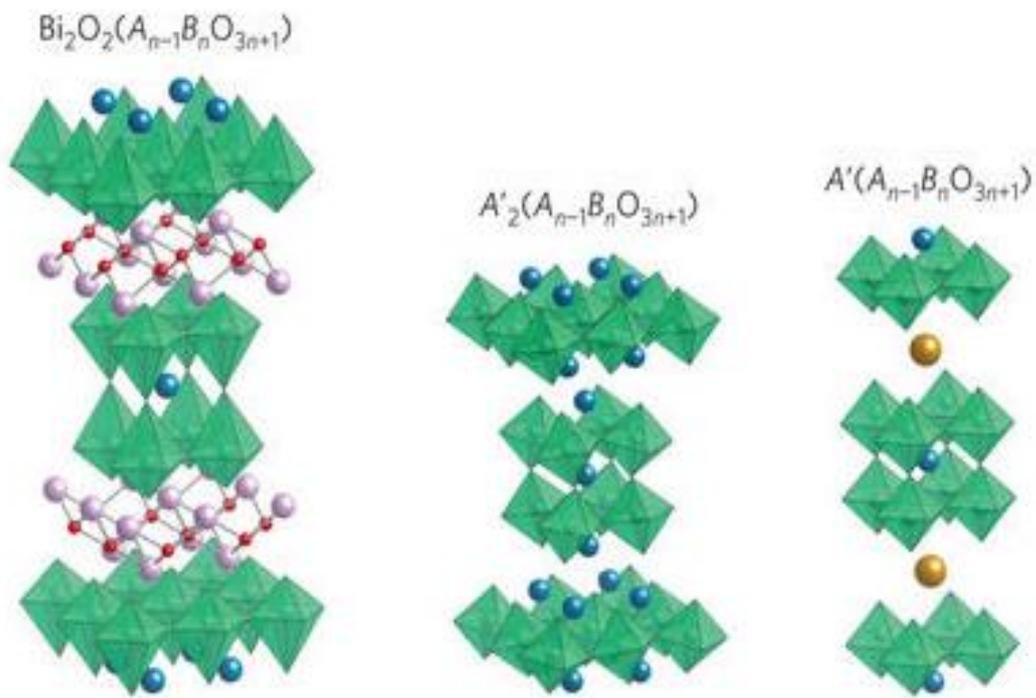


Figura 4. Estructuras de perovskitas laminares, fase Aurivillius, Dion-Jacobson y Ruddlesden-Popper, de izquierda a derecha.

---

### 3. ESTRUCTURA TIPO RUDDLESDEN-POPPER

En 1957 S. N. Ruddlesden y P. Popper investigaron compuestos nuevos con estructura tipo  $K_2NiF_4$ , equivalentes a perovskitas  $ABO_3$  pero en forma laminar, de manera que se tiene una capa de perovskita, seguida de una capa tipo cloruro de sodio, de esta manera  $(KF)(KNiF_3)$ ; estos fueron  $Sr_2TiO_4$ ,  $Ca_2MnO_4$  y  $SrLaAlO_4$ , en los cuales se observa un factor de tolerancia de entre 0.95 y 0.985 (Ruddlesden & Popper, 1957).

Las Perovskitas laminares han sido estudiadas por la variedad de aplicaciones que presentan. Su naturaleza laminar, les permite incorporar iones dentro de su estructura mejorando su conductividad y por ende las propiedades fotovoltaicas (Martínez Torres, 2010). Entre las familias de compuestos de la serie de Ruddlesden-Popper (R-P), el de  $La_{2-x}Sr_xNiO_4$  ha atraído la atención para ser emplearse como un material alternativo de cátodo en la fabricación de celdas de combustible de óxido sólido (SOFC, por sus siglas en inglés) para ser utilizado a menores temperaturas de operación que los usualmente empleados, con una aceptable conductividad eléctrica ( $\sim 100 \frac{S}{cm}$  a 973 K) (Amow et al., 2006). De igual manera, uno de los primeros superconductores de alta temperatura fue el  $La_2CuO_4$  que presenta una estructura tipo R-P (Bednorz, J. G.; Mueller, 1986), por citar algunos ejemplos.

Los compuestos de la serie Ruddlesden-Popper (R-P) tiene como fórmula general  $A_{n+1}B_nX_{3n+1}$  ó  $(AX)(ABX_3)_n$ , en donde A es usualmente un elemento de la familia de los alcalinotérreos o un metal perteneciente a las tierras raras, el elemento B es un metal de transición, X es un anión no metálico que en las estructuras más estudiadas es  $O^{2-}$ , y  $n = 1, 2, 3, \infty$ , representa el número de capas tipo perovskita (figura 5), en donde  $n = \infty$  es la perovskita simple con una estructura tridimensional "3D".  $n = 1$  corresponde a la estructura  $A_2BX_4$  y tiene un comportamiento bidimensional, "2D". En los compuestos con  $n = 2$  el comportamiento se vuelve más complejo y generalmente es descrito como cuasi-bidimensional "cuasi-2D".

---

Al aumentar el valor de  $n$ , específicamente  $n > 3$ , las fases son menos estables termodinámicamente.

Una estructura laminar con estructura tipo  $K_2NiF_4$ , con  $n = 1$  y que cumple con el factor de tolerancia de Goldschmidt, es el caso que se estudiará en este trabajo con el sistema  $Gd_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$  (figura 6) llevando a cabo un dopaje catiónico en el sitio A, utilizando  $Sr^{2+}$  en cantidades de  $x = 0.75, 0.80, 0.90, 1.0, 1.10, 1.20$  y  $1.25$ .

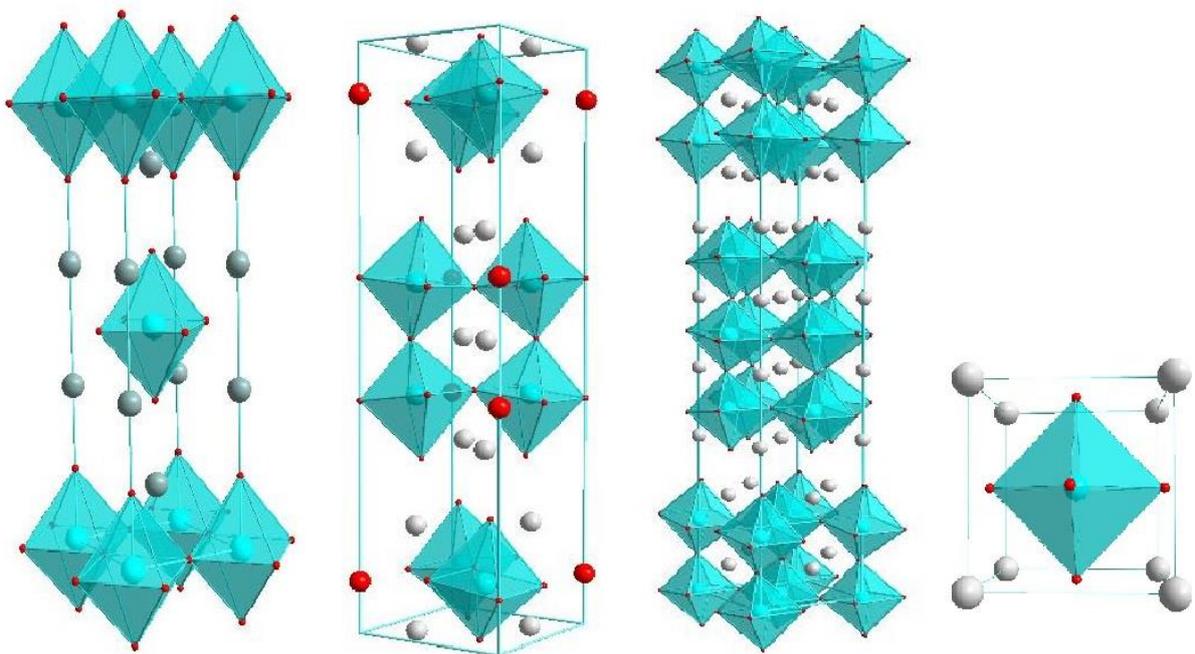


Figura 5. Estructura tipo R-P con  $n = 1, 2, 3, \infty$ , de izquierda a derecha. Donde las esferas grises corresponden al sitio A y es ocupado por Gadolinio y estroncio, el átomo B, que es níquel, se encuentra dentro de los octaedros y las esferas rojas son oxígenos.

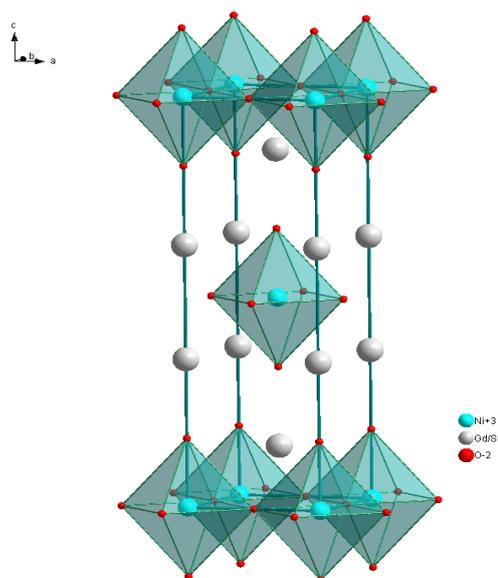


Figura 6. Perovskita R-P,  $Gd_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$ , tomada del ICSD (81915), reportada por J. Paul Attfield en 1996.

Dentro de la estructura con  $n=1$ , que es la que se sintetizará en este trabajo, las capas tipo perovskita simple ( $GdNiO_3$ ) se encuentran apiladas en el eje  $c$  alternadas por una capa tipo sal de roca ( $GdO$ ) y están desplazadas una de otra en el plano  $ab$  en  $\frac{1}{2}$  de  $a$  y  $\frac{1}{2}$  de  $b$ .

A diferencia de una estructura simple, el catión A que se localiza en el límite entre dos capas, está coordinado por nueve iones, cuatro de la capa de perovskita y cinco de la capa de sal de roca (González, 2014).

La estructura (RP), que es una estructura en capas, tiene múltiples modos de distorsión manteniendo la misma conectividad básica. Algunos tipos de distorsión no alteran la simetría de la estructura; más bien sirven sólo para ajustar longitudes de enlace, para permitir más apropiadamente que los iones constituyentes compensen la deformación del enlace.

---

### 3.1. Niquelatos con estructura Ruddlesden-Popper

Los niquelatos de tierras raras que tienen la estructura tetragonal de  $K_2NiF_4$ , recientemente han sido de gran interés debido a que muestran propiedades estructurales, eléctricas y magnéticas parecidas a las de los cupratos superconductores de altas temperaturas de transición  $La_{1-x}Sr_xCuO_4$  (Greenblatt, 1997), así como también aquellos en los que  $Sr^{2+}$  es reemplazado por  $Ca^{2+}$  y por  $Ba^{2+}$ . Otros compuestos que han sido ampliamente estudiados son:

#### 3.1.1 $Ln_2NiO_{4+\delta}$ ( $n = 1$ )

Durante los últimos 30 años se ha establecido que este compuesto exhibe un intervalo amplio de no-estequiometría de oxígeno, esta variación afecta fuertemente la estructura y las propiedades físicas (Buttrey DJ, 1991). Se ha establecido que el exceso en el valor nominal de la estequiometría de oxígeno no es continuo, es decir, se produce segregación de fases complejas en función de la composición de oxígeno y de la temperatura. Por ejemplo, el  $Ln_2NiO_{4+\delta}$  con  $\delta = 0$  es ortorrómbico y se observa una distorsión de fase tetragonal para  $0.02 \leq \delta \leq 0.03$  y la fase tetragonal no distorciónada (estructura ideal de la celda tipo  $K_2NiO_4$ ) es observada para una estequiometría de  $0.055 < \delta < 0.137$ . Por otra parte, una transición de fase ortorrómbica a tetragonal se ve para una composición dada en función de la temperatura (Greenblatt, 1997).

$Ln_2NiO_{4+\delta}$  es semiconductor a bajas temperaturas, incluso con incrementos de  $\delta$ , pero a  $\sim 600$  K, se ha observado un cambio a comportamiento metálico (Ganguly & Rao, 1973).

Otro fenómeno que se ha observado, es que en los compuestos deficientes de lantano,  $La_{2-x}NiO_{4+\delta}$ , hay un aumento de resistividad con el aumento de la temperatura, que previamente se atribuía a una transición metal aislante a temperaturas mayores a 600 K, ahora se sabe que es realmente debido a la pérdida de oxígeno y a una disminución de los portadores de carga (Bassat, Odier, & Loup, 1994).

---

### 3.1.2 $\text{Ln}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$

Los compuestos estables que se han reportado son con  $\text{Ln} = \text{La}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  y  $\text{Pr}^{3+}$ , se reportaba que los otros iones de tierras raras no forman esta estructura debido a que no cumplen con el factor de tolerancia (Brian W. Arbuckle, K. V. Ramanujachary, 1990).

En 1996, J. Paul Attfield y Michael James realizaron un estudio en el cual publicaron la síntesis de las soluciones sólidas de  $\text{Ln}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$  ( $\text{Ln} = \text{La}$ ,  $\text{Nd}$ ,  $\text{Sm}$  y  $\text{Gd}$   $1 \leq x \leq 1.67$ ) (Attfield, 1996) en el que reportaron propiedades estructurales y magnéticas. La sustitución de estroncio  $\text{Sr}^{2+}$  por los iones de tierras raras, estabiliza la estructura, porque la formación de  $\text{Ni}^{3+}$  reduce la tensión estructural entre las capas de  $\text{LnO}$  y  $\text{LnNiO}_3$ .

Las fases con  $x < 0.2$  presentan  $\delta > 0$ , mientras que las fases con  $x > 0.2$  son casi estequiométricas respecto a oxígeno ( $\delta \sim 0$ ). Los estudios muestran que con incrementos de  $x$ , la valencia formal de  $\text{Ni}^{3+}$  aumenta al igual que el parámetro de red  $c$  y el volumen de celda unitaria hasta  $x = 0.5 \sim 0.6$  y luego disminuyen, mientras que el parámetro  $a$  disminuye hasta  $x = 0.5 \sim 0.6$  y luego incrementa. Para  $x \geq 0.6$ , la disminución del parámetro  $c$  y el aumento en el eje  $a$  se atribuyen a un intercambio configuracional de la estructura electrónica del ion  $\text{Ni}^{3+}$  de  $t_{2g}^6 d_{z^2}^1 d_{x^2-y^2}^0$  a  $t_{2g}^6 d_{x^2-y^2}^1 d_{z^2}^0$  (Gopalakrishnan J, Colman G, 1977) o distorsión de Jahn-Teller.

### 3.1.3 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$ ( $n = 2$ )

Es el único compuesto con  $n = 2$  R-P que se ha estudiado detalladamente, sus propiedades físicas han sido tema de debate, esto es probablemente a que es incierto el contenido de oxígeno en las muestras. Por ejemplo, la muestra ligeramente deficiente en oxígeno  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{6.92}$  es semiconductora, mientras que la totalmente oxigenada,  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ , es ligeramente metálica por debajo de los 20 K. La fase reducida  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{6.35}$  es semiconductora, en este compuesto, la pérdida del ~65% de oxígenos apicales que conectan los octaedros  $\text{NiO}_6$  conduce a la

---

captura de los electrones  $d$  en las vacantes de oxígeno con energía en la región del band gap (Greenblatt, 1997).

#### 3.1.4 $\text{Ln}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ ( $n=3$ )

El ion más pequeño de tierras raras para estabilizar esta fase R-P con  $n = 3$  es el  $\text{Nd}^{3+}$ . Las fases con  $\text{Ln} = \text{Pr}$  y  $\text{Nd}$  son deficientes en oxígeno, mientras que en el compuesto con  $\text{Ln} = \text{La}$  se obtiene  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  como fase única.

Los compuestos con  $\text{Pr}$  y  $\text{Nd}$  muestran conductividad metálica y a 145 y 165 K respectivamente, presentan una anomalía en la resistividad que se puede ver como una transición metálica. Se han reportado propiedades de transporte electrónico similares para  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ , mostrando anomalías a  $\sim 170$  K (Greenblatt, 1995).

#### 3.2. Estequiometría de oxígeno en niquelatos

Los niquelatos de tierras raras presentan diferentes propiedades de acuerdo a la cantidad de oxígeno presente en la muestra.

Estos defectos de oxígeno se generan debido a que la posición A, que es  $\text{Gd}^{3+}$  en el sistema de estudio, se está sustituyendo parcialmente con  $x$  cantidad de  $\text{Sr}^{2+}$ , dando como resultado un desbalance de cargas en la estructura.

Sin embargo, el exceso de oxígeno y la probable formación de iones  $\text{Ni}^{3+}$  y  $\text{Ni}^{4+}$ , estabilizan la estructura al reducir la separación de carga intrínseca de las capas de sal de roca de  $\text{GdO}$ , que es electropositiva, y los bloques de perovskitas, que adquieren un exceso de carga negativa (Greenblatt, 1997) .

El incremento de carga negativa en el bloque de perovskitas  $\text{GdNiO}_3$ , puede compensarse oxidando los átomos B, en este caso  $\text{Ni(II)} \rightarrow \text{Ni(III)}$  o  $\text{Ni(IV)}$  o por sitios vacantes de oxígeno.

El exceso de carga positiva de las capas GdO, se puede contrarrestar reemplazando  $Gd^{3+}$  por un ion de menor valencia, en este caso es el  $Sr^{2+}$  o por un sitio vacante de  $Gd^{3+}$ , conduciendo a la aparición de defectos Schottky (Tavizón Alvarado, 1991).

El contenido de oxígeno en una muestra, depende principalmente del método de síntesis que sea empleado y algunos recursos utilizados para controlar el contenido de oxígeno implican altas presiones de oxígeno y técnicas de templado rápido.

### 3.3. Níquel en octaedros

Suponiendo que una porción de níquel que se encuentra dentro de los octaedros en el sistema  $Gd_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$  es Ni(III) por la cantidad de  $Sr^{2+}$  presente, estos átomos de níquel tendrán una configuración  $d^7$ , que, dentro de un entorno octaédrico, por acercamiento del  $O^{2-}$  ( $p^4$ ) sufrirá un desdoblamiento de orbitales en dos conjuntos, el conjunto  $e_g$  (axial y ecuatorial) que aumentarán su energía debido a que los oxígenos se acercan en direcciones  $x$ ,  $y$  y  $z$ , y el conjunto  $t_{2g}$  que la disminuirá (figura 7).

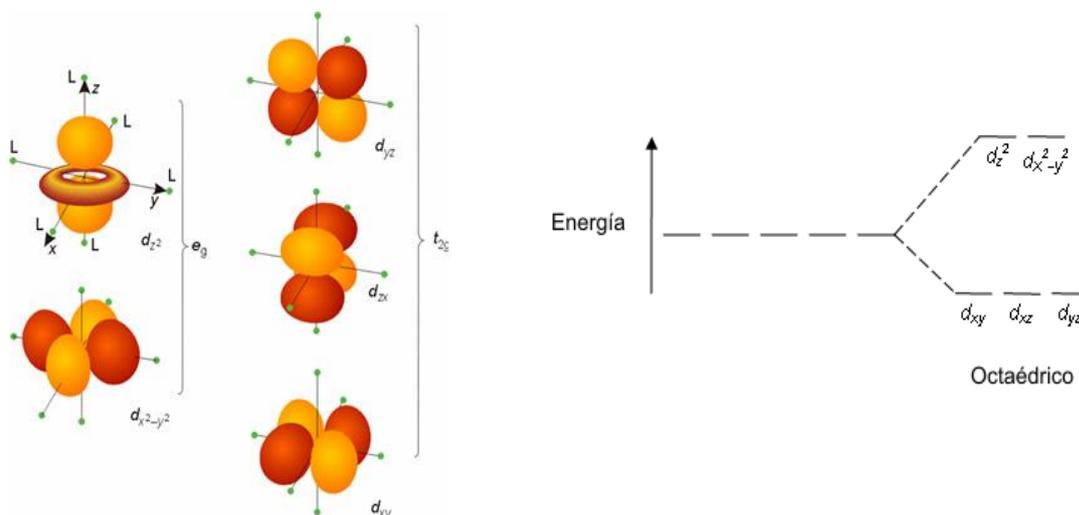


Figura 7. Orbitales d (izquierda), rompimiento de la degeneración en un entorno octaédrico (derecha).

La naturaleza del oxígeno, provoca que los orbitales  $d$  del níquel se desdoblén con las características de un ligante de campo fuerte.

Por su parte, los orbitales  $2p$  del oxígeno se desdoblan en  $2p_{\pi}$  y en  $2p_{\sigma}$ , siendo este último más estable al orientarse directamente hacia los orbitales de Ni, que son más electropositivos. Por este motivo, entre los orbitales  $2p_{\sigma}$  del oxígeno y los  $e_g$  del catión se establecen solapamientos energéticos de tipo  $\sigma$ , mientras que entre los orbitales  $2p_{\pi}$  y  $t_{2g}$  los solapamientos son de tipo  $\pi$  más débiles. Así se forman bandas de tipo enlazante ( $\sigma$  y  $\pi$ ) y antienlazante ( $\sigma^*$  y  $\pi^*$ ) (Palma, Jurado, Duran, & Pascual, 1991)

En la configuración  $d^7$  y en presencia de un campo fuerte impuesto por los iones  $O^{2-}$ , el valor del espín total para el  $Ni^{3+}$  será  $S = \frac{1}{2}$  (figura 8), de esta manera es de esperar que los óxidos  $Ln_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$  que contiene  $Ni^{3+}$ , muestren un carácter metálico, debido a que los orbitales  $dz^2$  y  $dx^2 - y^2$  son casi degenerados y dan lugar a una banda  $\sigma^*$  llena en un cuarto de su capacidad (*quarter-filled*) (Attfield, 1996). En contraste con el  $La_2CuO_4$  que contiene  $Cu^{2+}$ ,  $S=1/2$ , en el que los orbitales  $dz^2$  y  $dx^2 - y^2$  se dividen por una distorsión de Jahn-Teller y hay media banda  $\sigma(3dx^2-y^2)^*$  llena, y además, estos orbitales se separan por correlaciones electrónicas para dar un aislante Mott-Hubbard.

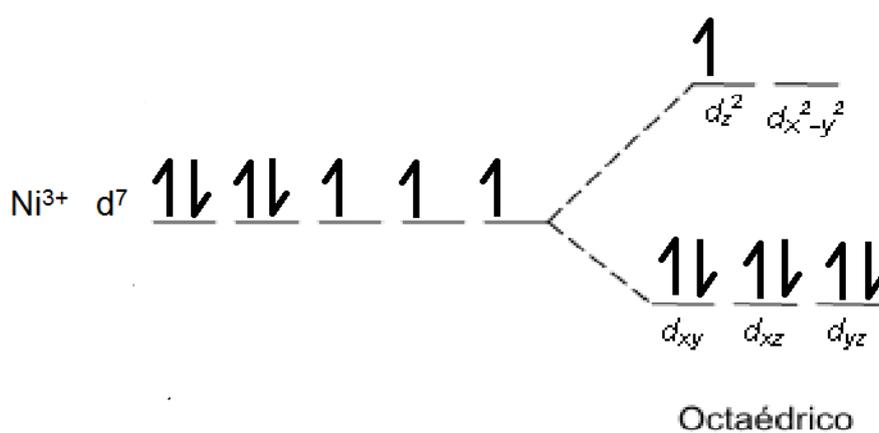


Figura 8.  $Ni^{3+}$  en entorno octaédrico, desdoblado a campo fuerte, bajo espín y  $S=1/2$ .

---

Es importante conocer la configuración, porque puede ocurrir el fenómeno de distorsión del tipo Jahn-Teller debido a que hay un número impar de electrones en el conjunto  $e_g$ .

En la perovskita simple el tamaño de la celda está determinado por la longitud de los enlaces A-O y B-O, a su vez, el cambio en la longitud de enlaces define la forma en la que se arreglan los octaedros y ocurre que algunas veces los mismos octaedros no son regulares. Sin embargo, en las perovskitas laminares, las capas de perovskitas pueden separarse entre sí a lo largo del eje  $c$  con respecto al eje  $a$ , que puede expandirse o contraerse para acomodar preferencias de tamaños de la red y el eje  $c$  puede compensar algunos de estos cambios (González, 2014).

Los aniones axiales o apicales se coordinan a sólo un catión del sitio B, y cinco de los cationes del sitio A, los aniones ecuatoriales o del plano están coordinados a dos cationes de sitio B y cuatro cationes de sitio A. Los aniones ecuatoriales rodean el catión del sitio B en el mismo plano, y dos veces la distancia de enlace B- $O_{eq}$  ( $Ni-O_{eq}$ ) determina el parámetro  $a$  de la red. Los aniones axiales,  $O_{ax}$ , se encuentran por encima de los cationes del sitio B y se colocan aproximadamente en el mismo plano con los cationes del sitio A. Las posiciones son fijadas en el plano  $ab$  pero son libres de moverse en la dirección  $c$ , permitiendo así la expansión o compresión del pseudo-octaedro (González, 2014).

---

#### 4. PROPIEDADES RELEVANTES DE LAS PEROVSKITAS LAMINARES

Dentro de los óxidos tipo perovskita  $ABO_3$  y perovskitas laminares R-P  $(AO)(ABO_3)$  en donde el catión B es un metal de transición, aparece una amplia variedad de propiedades como: eléctricas, cumpliendo toda la gama, desde aislantes hasta semiconductores, conductores superiónicos, conductores semejantes a los metales y superconductores a alta temperatura; sus propiedades magnéticas y catalíticas han resultado ser igualmente muy atractivas en el campo de la investigación de nuevos materiales. Es importante resaltar que las propiedades que presentan dependen de factores como fenómenos de distorsión de octaedros y de variación de estequiometría.

##### 4.1. Transporte eléctrico

Las propiedades de transporte en compuestos tipo R-P, no reflejan el comportamiento de electrones itinerantes, contrario a lo observado en propiedades magnéticas para algunos compuestos. Aunque se observen comportamientos aislantes o metálicos, el comportamiento metálico es predominante (Sharma & Singh, 1998).

Al disminuir la dimensionalidad de la estructura cristalina, de 3D ( $n = \infty$ ) a 2D ( $n = 1$ ), el valor del ancho de banda decrece y aumenta la localización de los electrones  $d$ , esto se traduce en el aumento de la resistencia eléctrica, por ejemplo, para la familia de compuestos  $(La/Sr)_{n-1}Mn_nO_{3n+1}$  ( $n = 1, 2$  y  $\infty$ ) para un mismo grado de dopaje, el compuesto con  $n = 1$  presenta un comportamiento semiconductor, el compuesto con  $n = 2$  presenta una transición metal-aislante y el compuesto perovskita un comportamiento metálico (Andújar Sánchez, 2002).

Goodenough (Goodenough, 2001), reporta que la acidez de los cationes A y B también tiene influencia sobre la estructura y las propiedades, pues mientras más básico es el catión de la posición A, mayor es la covalencia del enlace  $\pi(B-O)$ , el cual compite con el enlace  $\sigma(A-O)$ . El carácter metálico del compuesto  $LaSrNiO_{4+\delta}$  es debido a una fuerte covalencia del enlace Ni-O.

---

Otro factor que influye en el comportamiento de estas fases, es el efecto Jahn-Teller, por la diferencia en la población electrónica en los orbitales  $e_g$  (Sharma & Singh, 1998).

## 4.2. Propiedades magnéticas

El hecho de que las perovskitas presenten propiedades magnéticas particulares está estrechamente relacionado a su carácter bidimensional y al carácter localizado de los electrones  $d$ . En casi todos los casos en donde existe el magnetismo, los electrones están localizados y poseen espines localizados (Goodenough, 2001).

Cuando los cationes poseen espines localizados, puede ocurrir un orden magnético de largo alcance. El mecanismo principal de las interacciones espín-espín es el de super intercambio. Éste implica el acoplamiento antiferromagnético entre los cationes de la vecindad más cercana por intercambio de electrones con el ion de oxígeno que media en el enlace M-O-M.

Al igual que en las propiedades eléctricas de estos compuestos, las propiedades magnéticas son sensibles a la estequiometría del oxígeno.

### 4.2.1. Magnetismo.

El magnetismo es un fenómeno por el cual, los objetos ejercen fuerzas de atracción o de repulsión entre ellas. Al aplicar un campo magnético sobre un material, este sufre un proceso de imanación, generándose la magnetización  $M$ , que es la respuesta de las sustancias al aplicar un campo magnético. Esta respuesta se relaciona con el campo magnético ( $H$ ) por medio de una constante denominada susceptibilidad magnética ( $\chi_v$ ), como se puede observar en la ecuación 4.

$$M = \chi_v H \quad \text{ec. (4)}$$

---

La susceptibilidad magnética se obtiene en términos de los momentos magnéticos por unidad de masa de la sustancia medida, para obtener la susceptibilidad molar (emu/mol) se obtiene de la siguiente forma, donde  $n$  es el número de moles presentes en la muestra medida.

$$\chi = \frac{M}{B \cdot n} \quad \text{ec. (5)}$$

El valor de la susceptibilidad puede ser positivo, si la magnetización de la sustancia refuerza el campo (paramagnetismo) o negativo si se opone al campo (diamagnetismo).

La magnetización básicamente se explica como un proceso de alineamiento de los momentos magnéticos internos del material con el campo aplicado. El momento magnético se asocia con una carga moviéndose en una trayectoria cerrada, y en un átomo libre es debido a tres efectos:

- El cambio de momento angular orbital producido al aplicar un campo magnético induciéndose un momento magnético.
- El momento angular orbital de los electrones alrededor del núcleo.
- El espín de los electrones.

El primer efecto es responsable del diamagnetismo de Larmor y los otros dan lugar al paramagnetismo.

Además, los momentos magnéticos de los núcleos atómicos dan lugar al paramagnetismo nuclear. El orden de magnitud del momento magnético nuclear es  $10^{-3}$  más pequeño que el momento magnético electrónico, por lo que generalmente se desprecia.

#### 4.2.1.1. Paramagnetismo y diamagnetismo

El diamagnetismo proviene de circulaciones de electrones en sus orbitales inducidas por el campo magnético externo, por lo que todos los átomos y moléculas tienen contribución a este tipo de respuesta. Estas circulaciones no se

---

conciben dentro de cada uno de los átomos, sino que abarcan toda la molécula. A pesar de esto, la susceptibilidad diamagnética puede ser aproximada sumando la contribución de cada uno de los átomos y de los enlaces, utilizando las constantes de Pascal, por lo que esta susceptibilidad se denomina susceptibilidad de Pascal (Bain & Berry, 2008a).

El diamagnetismo presenta el efecto de repulsión de las sustancias ante un campo magnético, por lo que su valor es negativo, contrario al del paramagnetismo.

El paramagnetismo, por su parte, tiene su origen más general en dos contribuciones. La primera de éstas es la de Pauli y se puede explicar con base en el desequilibrio que se produce en los electrones de conducción cuando el material se expone a un campo magnético. Su valor no depende de la temperatura y las poblaciones de electrones, que, en ausencia del campo magnético, tendrían una población con orientaciones balanceadas del tipo “up” y “down” en el valor de su espín, ahora en la presencia de un campo magnético se provocaría una estabilización energética, favoreciendo a la población (e incrementándola) que tenga una orientación con el campo aplicado. Lo anterior produciría lo que se llama paramagnetismo de electrones libres o paramagnetismo de Pauli. Existe, por otro lado, otra contribución al paramagnetismo que tiene un origen en el valor de los momentos angulares de las partículas cargadas, los cuales tienen asociado un momento magnético. En un electrón, tanto el momento de espín como el momento angular orbital, aportan al paramagnetismo, aunque generalmente la aportación del espín es más significativa.

El momento magnético del electrón se alinea con el campo externo, por lo que el paramagnetismo es positivo.

La diferencia de población entre estados, y, por ende, la magnetización y susceptibilidad, disminuyen al incrementarse la temperatura. Este comportamiento se resume en la ley de Curie (ecuación 6).

$$\chi = \frac{C}{T} \quad \text{ec. (6)}$$

---

Donde  $C$  es la constante de Curie que se detallará más adelante.

Sin embargo, algunos materiales paramagnéticos no obedecen la ley de Curie, sino una dependencia más general de la temperatura dada por la ley de Curie-Weiss (ecuación 7).

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad \text{ec. (7)}$$

Donde  $\theta$  es la temperatura de Weiss.

En sistemas extendidos aparecen los estados ferromagnéticos y antiferromagnéticos en los que los momentos magnéticos pueden producir ordenamientos muy variados, algunas veces se restringen a una dimensión, a dos dimensiones o bien, pueden ordenarse en las tres dimensiones del material, originando así, ordenamientos de largo alcance u orden magnético de largo alcance (OMLA). Este tipo de arreglos, también son dependientes de la temperatura. Existiendo un límite en la temperatura que se da este ordenamiento, temperatura de Curie, para ferromagnetos, y temperatura de Néel para antiferromagnetos; por debajo del cual se favorece el OMLA y por encima de este se favorece el estado paramagnético (Gómez García, 2014) (figura 9).

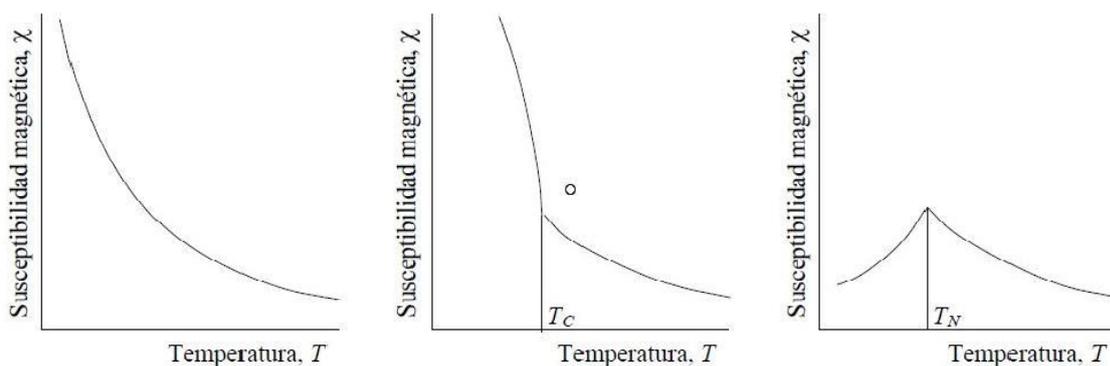


Figura 9. Comparación de la temperatura en sustancias paramagnéticas, ferromagnéticas y antiferromagnéticas (de izquierda a derecha). Izquierda, una muestra paramagnética que sigue la ley de Curie. Centro, una sustancia ferromagnética, por debajo de la temperatura de Curie  $T_C$  el efecto cooperativo de los espines se traduce en un fuerte aumento de la susceptibilidad. Derecha, en una sustancia antiferromagnética, por debajo de la temperatura de Néel  $T_N$ , la interacción de los espines se traduce en una disminución de la susceptibilidad.

---

Pierre Weiss explica el comportamiento llamado de Curie-Weiss por la postulación de la existencia una interacción interna entre los momentos localizados, a que él llamó campo molecular. Tratándose de una interacción mutua entre los electrones que tiende a alinear los momentos dipolares paralelos entre sí (Spaldin, 2003).

Weiss asume que la intensidad del campo molecular ( $H_w$ ) es proporcional a la magnetización.

$$H_w = \gamma M \quad \text{ec. (8)}$$

Donde  $\gamma$  es llamada constante del campo molecular. El campo total que actúa en la molécula es

$$H_{tot} = H + H_w \quad \text{ec. (9)}$$

Entonces si se tiene que

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{C}{T} \quad \text{ec. (10)}$$

Y se reemplaza H por  $H_{tot}$

$$\frac{M}{H + \gamma M} = \frac{C}{T}, \quad M = \frac{CH}{T - C\gamma} \quad \text{ec. (11)}$$

Por lo que

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{C}{T - \theta} \quad \text{ec. (12)}$$

Cuando  $T = \theta$ , hay una divergencia en la susceptibilidad, que corresponde a la transición de fase hacia una fase espontáneamente ordenada (Spaldin, 2003).

Si  $\theta = 0$  implica que el sistema se comporta como un paramagneto de Curie.

Valores de  $\theta > 0$ , indica que el campo molecular está actuando en la misma dirección que el campo aplicado y tiende a hacer que las subredes de campo

magnéticos se alineen paralelamente una de la otra y al campo aplicado. Este es el caso de un material ferromagnético.

En valores de  $\theta < 0$ , el modelo del campo molecular implica dos subredes ferromagnéticas orientadas de manera antiparalela para obtener el arreglo deseado. En esta situación, el campo molecular de las subredes es de igual magnitud, pero de signo contrario (Gómez García, 2014).

En la figura 10, se puede observar un resumen de los comportamientos magnéticos descritos por la temperatura de Weiss ( $\theta$ ).

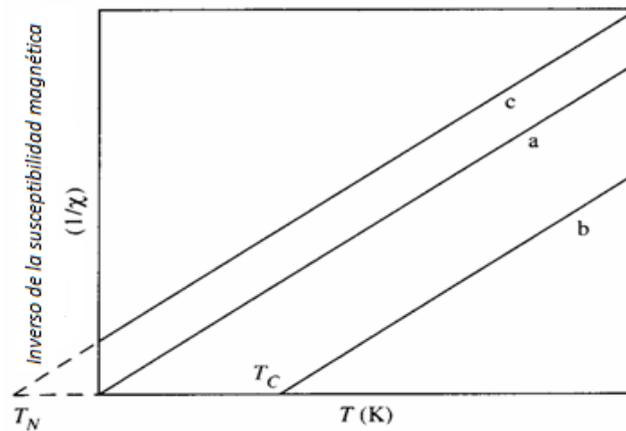


Figura 10. Comportamiento del inverso de la susceptibilidad magnética vs la temperatura. a) La ley de Curie-Weiss; b) Ley de Curie-Weiss para una sustancia ferromagnética con temperatura de Curie,  $T_C$ ; c) ley de Curie-Weiss para una sustancia antiferromagnético con temperatura de Néel,  $T_N$ .

#### 4.2.2. Teoría cuántica del paramagnetismo

La orientación del momento angular orbital ( $L_z$ ) en presencia de un campo magnético está cuantizada, y el número de orientaciones del momento angular orbital está determinado por el número cuántico magnético, también entero, que puede tomar valores  $-l \dots 0 \dots l$ , de tal modo que si el campo magnético es paralelo a la dirección z

$$L_z = m_l \hbar \quad \text{ec. (13)}$$

---

El hecho de que los electrones sean partículas cargadas que llevan un momento angular, significa que tienen momento magnético, similar al de una corriente de partículas cargadas que circulan en un espiral de alambre.

Teniendo en cuenta que, si un bucle de corriente tiene área  $A$  y lleva una corriente  $I$ , entonces el momento magnético es definido como

$$\boldsymbol{\mu} = IA = \left( \frac{e\mathbf{v}}{2\pi r} \right) \cdot \pi r^2 = -\frac{|e|\mathbf{v}r}{2} \quad \text{ec. (14)}$$

donde el área de la órbita es  $A=\pi r^2$  y la intensidad de la corriente es igual a carga del electrón ( $e$ ) por su velocidad ( $v$ ) dividida por la circunferencia de su órbita ( $2\pi r$ ).

Pero el momento angular de cualquier objeto que gira es la masa por su velocidad por la distancia del eje (en el caso de un electrón es  $m_e v r = L$ ). La ecuación 13 expresa que el momento angular orbital, proyectado en el eje del campo magnético, sólo puede tomar los valores  $m_l \hbar = L_z$ , así que el momento angular proyectado sobre el eje del campo es

$$\boldsymbol{\mu}_{Lz} = -\frac{|e|\mathbf{v}r}{2} \quad \text{ec. (15)}$$

Dado que

$$vr = \frac{m_l \hbar}{m_e} = \frac{L_z}{m_e} \quad \text{ec. (16)}$$

Sustituyendo en la ecuación 15, que viene de consideraciones vectoriales.

$$\boldsymbol{\mu}_{Lz} = -\frac{|e|\hbar}{2m_e} m_l = -\mu_B m_l \quad \text{ec. (17)}$$

En donde  $e$  es la carga y  $m_e$  la masa del electrón,  $\hbar$  la constante de Planck y  $\mu_B$  es una constante denominada magnetón de Bohr que equivale a  $9.274 \times 10^{-24}$  J/T

---

en el Sistema internacional (SI),  $9.274 \times 10^{-21}$  erg/G en el CGS y  $5.788 \times 10^{-5}$  eV/T en unidades de eV.

En la ecuación 17 se puede observar que el vector de momento magnético apunta en sentido opuesto a momento angular orbital, debido a la carga del electrón, la expresión correspondiente a la magnitud (no vector) de la contribución orbital al momento magnético (no proyectada sobre el eje del campo) es

$$\mu = \mu_B \sqrt{l(l+1)} \quad \text{ec. (18)}$$

Cada electrón tiene un momento angular de spin  $\mu_s$ , de módulo  $\hbar m_s$  y para el que sólo existen dos valores posibles de  $m_s$ :  $\pm 1/2$  con un momento magnético de spin del electrón asociado.

Sin embargo, el momento magnético de espín es mayor que el esperado por el electromagnetismo clásico.

Análogo a las ecuaciones anteriores

$$\mu_s = -g_e \mathbf{S} \left( \frac{e}{2m_e} \right) \quad \text{ec. (19)}$$

$$\mu_s = -g_e (s(s+1))^{1/2} \left( \frac{eh}{4\pi m_e} \right) = -g_e (s(s+1))^{1/2} \mu_B \quad \text{ec. (20)}$$

$$\mu_{sz} = -g_e \mu_B m_s \quad \text{ec. (21)}$$

Donde  $g_e$  es el factor-g del electrón y vale 2.0023.

El momento magnético de átomos con más de un electrón es la suma de las contribuciones de las componentes del número cuántico de espín electrónico total y el número cuántico de momento angular orbital total,  $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ .

El momento angular total de los electrones en un átomo,  $\mathbf{J}$ , es la suma de las contribuciones de las componentes del número cuántico de espín electrónico total

---

y el número cuántico de momento angular orbital total,  $J = L + S$  y se determina por la adición vectorial del espín atómico total y el momento angular orbital, según un acoplamiento de Russel-Saunders (Spaldin, 2003).

$$J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S| \quad \text{ec. (22)}$$

En este caso, los valores permitidos de  $L$  (número cuántico orbital total) son dados por la llamada serie de Clebsch-Gordan:

$$L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \dots, (l_1 - l_2) \quad \text{ec. (23)}$$

El módulo  $J$ , es  $J = \sqrt{J(J + 1)}$ . La orientación del momento angular total,  $\mathbf{m}_j$ , con respecto a un campo magnético (aplicado según el eje z) está también cuantizada y viene dada por

$$m_{jz} = m_j \hbar \quad \text{ec. (24)}$$

Por tanto, el momento magnético total de un átomo es igual a (momento magnético efectivo)

$$\boldsymbol{\mu} = -\left(\frac{g_j e}{2m_e}\right) \mathbf{J} \quad \text{ec. (25)}$$

$$\boldsymbol{\mu} = -g_j (J(J + 1))^{1/2} \mu_B \quad \text{ec. (26)}$$

$$\boldsymbol{\mu} = -g_j \mu_B \mathbf{m}_j \quad \text{ec. (27)}$$

$g_j$  es el factor de Landé para el momento magnético total y se estima como se muestra en la ecuación 28, tomado desde el punto de vista cuántico.

$$g_j = \frac{3}{2} + \frac{S(S + 1) - L(L - 1)}{2J(J + 1)} \quad \text{ec. (28)}$$

La energía de interacción del momento magnético,  $\boldsymbol{\mu}$ , con un campo magnético  $\mathbf{B}$  externo aplicado es

$$U = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} = -g_j \mu_B m_j B \quad \text{ec. (29)}$$

donde el número cuántico magnético  $M_j$  puede tomar los valores  $J, J-1, J-2, \dots, -J$ , es decir  $(2J + 1)$  valores posibles, dependiendo de la orientación del momento magnético con respecto al campo.

Para un electrón, con sólo momento angular de spin tenemos  $m_j = \pm 1/2$  y  $g = 2$ , así

$$U = \pm \mu_B B \quad \text{ec. (30)}$$

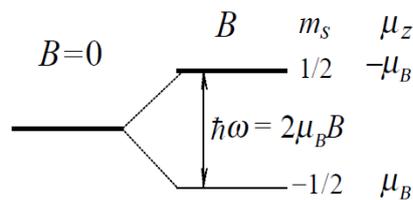


Figura 11. Estados de energía para un electrón.

En el estado de menor energía, el momento magnético es paralelo al campo. Si el sistema tiene sólo 2 niveles, sus poblaciones en equilibrio térmico son (estadística de Maxwell-Boltzmann)

$$\frac{N_1}{N} = \frac{\exp\left(\frac{\mu_B B}{k_B T}\right)}{\exp\left(\frac{\mu_B B}{k_B T}\right) + \exp\left(-\frac{\mu_B B}{k_B T}\right)} \quad \text{ec. (31)}$$

$$\frac{N_2}{N} = \frac{\exp\left(-\frac{\mu_B B}{k_B T}\right)}{\exp\left(\frac{\mu_B B}{k_B T}\right) + \exp\left(-\frac{\mu_B B}{k_B T}\right)} \quad \text{ec. (32)}$$

$N_1, N_2$ : poblaciones de nivel inferior y superior, respectivamente

$N = N_1 + N_2$ : número total de átomos por unidad de volumen

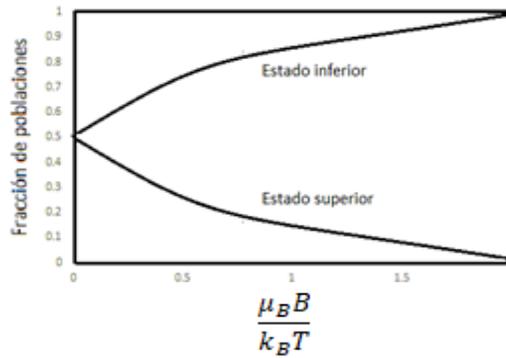


Figura 12. Poblaciones relativas de un sistema de dos niveles de spin en equilibrio térmico a temperatura  $T$  en un campo magnético  $B$ .

La proyección del momento magnético del estado superior sobre la dirección del campo es  $-\mu_B$  y la del estado inferior  $\mu_B$ . La imanación (o magnetización) resultante  $M$  para  $N$  átomos por unidad de volumen es igual a

$$M = (N_1 - N_2)\mu_B = N\mu_B \cdot \frac{\exp(x) - \exp(-x)}{\exp(x) + \exp(-x)} = N\mu_B \tanh(x) \quad \text{ec. (33)}$$

Con  $x = \frac{\mu_B B}{k_B T}$

Para  $x \ll 1, \tanh x \cong x \quad \therefore \quad M = N\mu_B \left( \frac{\mu_B B}{k_B T} \right) \quad \text{ec. (34)}$

Un átomo con momento angular de número cuántico  $J$  posee, en presencia de un campo magnético,  $2J + 1$  niveles de energía equidistantes y separados  $g\mu_B B$  (se simplifica con  $g$  que es el  $g_j$  de Landé), debidos a las  $2J + 1$  orientaciones permitidas de  $J$  con respecto al campo  $B$ , que vienen dadas por el número cuántico  $m_j$ . La imanación para un conjunto de  $N$  átomos por unidad de volumen, calculada como la suma de las proyecciones del momento magnético en la dirección del campo aplicado, viene dada por

$$M = Ng\mu_B \cdot \frac{\sum_{-J}^J -J \exp\left(-\frac{g\mu_B J B}{k_B T}\right)}{\sum_{-J}^J \exp\left(-\frac{g\mu_B J B}{k_B T}\right)} \quad \text{ec. (35)}$$

Para  $x = \frac{g\mu_B B}{k_B T} \ll 1$  (se cumple salvo a temperaturas muy bajas) se tiene

$$M \approx Ng\mu_B \cdot \frac{\sum_{-J}^J -J(1 - Jx)}{\sum_{-J}^J (1 - Jx)} = Ng\mu_B \cdot \frac{\sum_{-J}^J -J + x \sum_{-J}^J J^2}{2J + 1 + x \sum_{-J}^J -J} \quad \text{ec. (36)}$$

$$\sum_{-J}^J -J = 0 \text{ y } \sum_0^J J^2 = \frac{J(J+1)(2J+1)}{6}$$

$$\therefore M \approx Ng\mu_B \cdot \frac{g\mu_B B J(J+1)}{3k_B T} \quad \text{ec. (37)}$$

La susceptibilidad es igual a

$$\chi = \frac{\mu_0 M}{B} = \frac{M}{H} \cong \frac{NJ(J+1)g^2 \overbrace{\mu_B^2}^{p^2}}{3k_B T} = \frac{Np^2 \mu_B^2}{3k_B T} = \frac{C}{T} \quad \text{ec. (38)}$$

Teniendo en cuenta que la permeabilidad es  $\mu = \frac{B}{H}$

Con número efectivo de magnetones de Bohr

$$p \equiv [gJ(J+1)]^{1/2} \quad \text{ec. (39)}$$

Si el momento magnético efectivo es

$$\mu_{efe} = -g(J(J+1))^{1/2} \mu_B = p\mu_B \quad \text{ec. (40)}$$

y constante de Curie

$$C = \frac{Np^2 \mu_B^2}{3k_B} = \frac{N\mu_{efe}^2}{3k_B} \quad \text{ec. (41)}$$

De esta forma queda demostrada la ley de Curie.

Cuando se trata de metales de la primera serie de transición, generalmente el momento angular orbital se encuentra atenuado por los efectos del campo cristalino y se cumple que  $L=0$ .

---

Por lo tanto, el momento magnético efectivo es

$$\mu_{efe} = -g(S(S + 1)) \quad \text{ec. (42)}$$

---

## 5. METODOLOGÍA DEL TRABAJO

### 5.1. Ruta de síntesis

El sistema que se propone en este trabajo, se sintetizó por la ruta del complejo polimérico “Pechini”, que se encuentra dentro de los métodos de la química suave; *chimie douce*, la cual se fundamenta en formar precursores sólidos en una sola fase de estequiometría apropiada y convertirlos térmicamente al producto, todos a temperaturas relativamente bajas (Amparo & Santos, 2004).

La técnica de Pechini consiste básicamente en mezclar sales de los reactivos de partida en una solución de etanol, en donde los compuestos de partida son solubles; posteriormente son adicionados a una solución viscosa de etilenglicol y ácido cítrico en agitación vigorosa. Como en el sistema se encuentran presentes cationes, es posible que se conformen quelatos polibásicos, ácidos, que posteriormente, por calentamiento, experimenten polimerización, dando origen a una resina viscosa (Ochoa, Ortegón, Vargas, & Páez, 2009). En este paso es importante tener un control de pH para mantener solubilizados los cationes metálicos y evitar la precipitación de productos secundarios.

Finalmente, se calienta el gel resultante a temperaturas controladas; con moliendas cuando sea necesario, para inducir la reacción al producto deseado.

Entre las ventajas del procedimiento, se encuentra la eliminación de problemas de difusión y falta de homogeneidad del producto, la obtención de productos a menor temperatura que las del método cerámico, posibilidad de obtención de fases metaestables, eliminación de fases intermedias impuras, producción de compuestos con pequeños cristallitos (Amparo & Santos, 2004).

---

## 5.2. Caracterización estructural

### 5.2.1. Difracción de Rayos X.

La caracterización por difracción de rayos X es un medio útil y práctico para la determinar el arreglo de átomos en un compuesto sólido cristalino y para medir las longitudes y ángulos de enlace.

La difracción ocurre cuando la longitud de onda de la radiación incidente sobre un cristal es comparable con los espacios característicos dentro del objeto que causa la difracción. La separación entre las capas de átomos de un cristal es de alrededor de  $1 \text{ \AA}$ , por lo tanto, debe utilizarse radiación electromagnética de esa longitud de onda (Atkins, 2006); los rayos X tienen una longitud de onda de  $10^{-8}$  a  $10^{-11} \text{ m}$  ( $10^{-1} - 10^2 \text{ \AA}$ ) en el espectro electromagnético esta radiación se encuentra entre los rayos ultravioleta y los rayos gamma.

Un difractómetro de rayos X consta de un generador de rayos X, monocromadores, goniómetros; utilizado para medir y construir ángulos y detectores digitales. La producción de rayos X se basa en el hecho de que cuando una partícula cargada con masa muy pequeña y dotada de energía cinética choca contra un material, una pequeña parte de dicha energía se invierte en la producción de rayos X (Gorrín Lozano, 2003). El tubo de rayos X es donde se genera la radiación X dentro del difractómetro, está básicamente constituido por una ampolla de vidrio, que se encuentra a vacío elevado, del orden de  $10^{-7} \text{ mmHg}$ , contiene un filamento que funciona como cátodo en donde se generan los electrones, y un ánodo metálico (Mo en el caso del equipo utilizado) enfrentado al mismo (Figura 13).

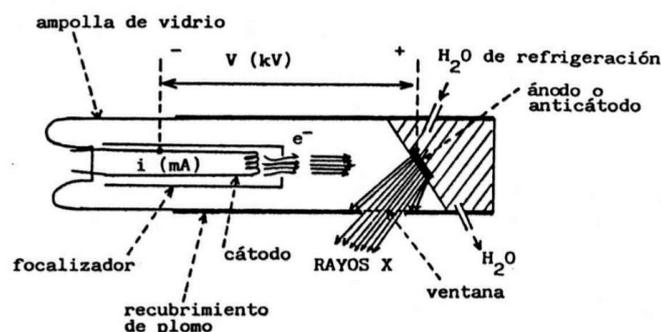


Figura 13. Esquema de un tubo de rayos X de cátodo incandescente.

---

La mayor parte de la energía de los electrones, al llegar al ánodo, se transforma en calor y menos del 1% de ella es transformada en radiación, por ello, el ánodo del tubo de rayos X debe estar refrigerado continuamente.

El calentamiento del cátodo, normalmente una espiral de wolframio, se logra haciendo pasar una corriente eléctrica de intensidad  $i$  (10 – 60 mA). Si entre el filamento y el ánodo se aplica una diferencia de potencial de varios kV (10 – 60 kV), los electrones emitidos por el filamento incandescente son fuertemente acelerados hacia el ánodo, produciendo, en el choque con él, la emisión de rayos X en todas las direcciones (Universidad Carlos III de Madrid, 2015).

Se generan dos tipos de radiación X, la primera ocurre cuando un electrón del ánodo es bombardeado por un electrón procedente del cátodo, dado que las cargas en aceleración y desaceleración emiten radiación electromagnética, los electrones generan radiación a medida que se acercan a la detención en el metal, cubriendo una amplia gama de frecuencias, incluyendo la de los rayos X; sin embargo, es necesaria una longitud de onda bien definida. Esta radiación se genera por un mecanismo diferente, un electrón incidente del cátodo choca con electrón de las capas internas de un átomo perteneciente al ánodo produciendo la expulsión de dicho electrón quedando el átomo en estado excitado (Figura 14).

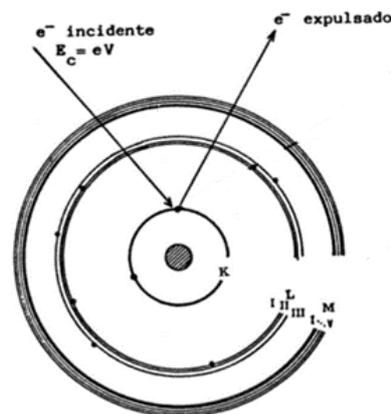


Figura 14. Excitación por bombardeo de electrones.

---

Esta colisión deja un hueco que se ocupa cuando otro electrón de una capa cae en el lugar vacante. La diferencia de energía se libera como un fotón. Dado que la diferencia de energía entre capas es tan alta, el fotón tiene energía elevada, correspondiente a la región de los rayos X. Si se usa Molibdeno como ánodo, la radiación X tiene una longitud de onda de 0.710806 Å.

Cuando se hace incidir un haz de rayos X sobre un cristal, este choca con los átomos haciendo que los electrones que se encuentren en su trayectoria vibren con una frecuencia idéntica a la de su radiación incidente. Estos electrones actúan como fuentes secundarias de frentes de onda de rayos x con la misma longitud de onda y frecuencia (Cortés H., Hector Fabio; Martínez Y., Pedro Nel; Alveiro V., 2006)

Un mecanismo responsable de la atenuación de la radiación X, al incidir ésta sobre la materia es el de la dispersión, que consiste en que el fotón incidente es desviado de su dirección original de propagación con igual (dispersión elástica) o menor (dispersión inelástica) energía, por colisión con un electrón (Figura 15), en la dispersión elástica se basa el fenómeno de difracción.

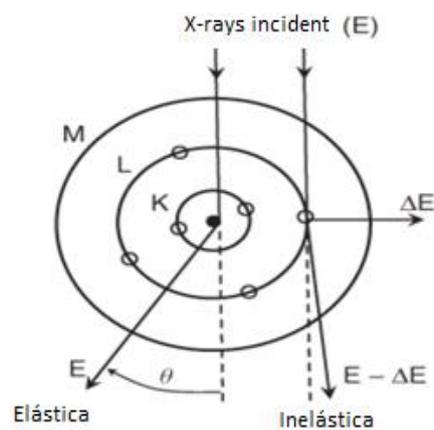


Figura 15. Esquema de dispersión elástica e inelástica debido a la interacción de rayos X con un átomo.

---

### 5.2.1.1. Ley de Bragg

Cuando los rayos X de longitud de onda  $\lambda$  inciden sobre dos planos de átomos paralelos de índices de Miller (hkl) (Figura 16), son difractados un ángulo  $\theta$ . Las ondas difractadas producirán intensidad máxima en un detector si ambas llegan en fase al detector, es decir si la diferencia entre las trayectorias de los rayos es un número entero de veces la longitud de onda de los rayos X empleados,  $n\lambda$ .

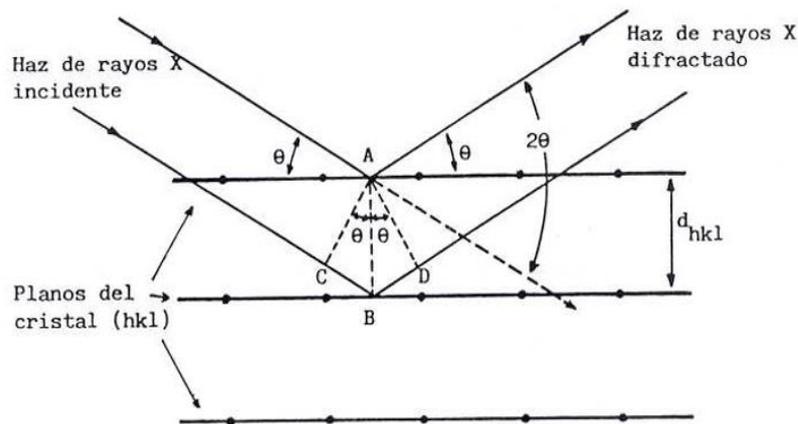


Figura 16. Difracción de rayos x por los planos de un cristal

La diferencia del recorrido de las dos ondas es  $2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta$ , donde  $d_{hkl}$  es la distancia entre los dos planos de la familia con índices de Miller (hkl). Así se tiene:

$$n\lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta \quad \text{ec. (43)}$$

Si se representa la intensidad de radiación que llega al detector, frente al ángulo  $\theta$ , aparecerá un pico cuando se cumpla la condición de Bragg (ec 43), a dicha representación se la denomina patrón de difracción o difractograma (Figura 17) (Universidad Carlos III de Madrid, 2015).

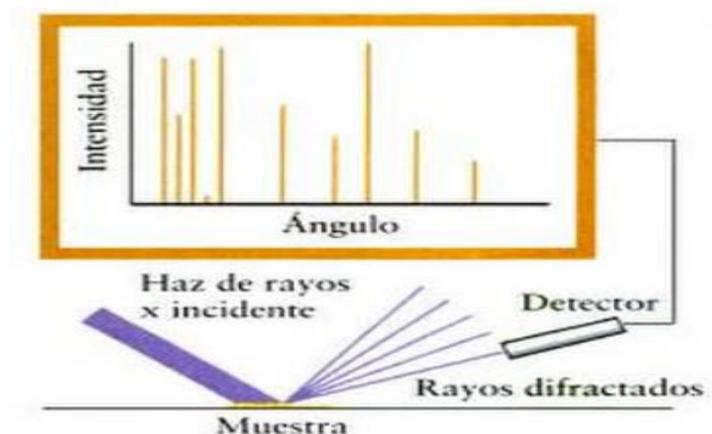


Figura 17. Difractograma obtenido por la técnica de difracción de rayos X de polvo.

En la técnica de difracción de rayos X de polvos, un haz monocromático de rayos X se dirige a una muestra pulverizada, dispersa en un soporte amorfo y la intensidad de la difracción se mide a medida que el detector se mueve a diferentes ángulos.

### 5.2.2. Método de Rietveld

A mediados de los años 60's, la comunidad científica se dio cuenta que se podía obtener mucha más información a partir de un patrón de polvo si la potencia total de los cálculos se pudiera aplicar al análisis de patrón completo. Hugo Rietveld fue el primero en elaborar procedimientos analíticos computarizados para utilizar completamente el patrón de difracción y puso en dominio público su programa de computo (Young, 1993).

El método de Rietveld es una técnica de refinamiento que tiene la capacidad de determinar con mayor precisión parámetros estructurales de la muestra, a partir de la construcción de un modelo teórico que se ajusta al patrón de difracción experimental, mediante el método de mínimos cuadrados (Ramón García, 2007). El principal objetivo es refinar parámetros estructurales, tales como: fondo, posición de átomos en la celda unitaria, parámetros térmicos, ocupación, etc. Las cosas que realmente se están refinando son parámetros en modelos para la

---

estructura, así como factores microestructurales que contemplan la concentración de las fases presentes, tamaño de cristal, microdeformaciones y efectos de la óptica del instrumento sobre el patrón de difracción.

El residuo ( $s_y$ ), que es la función que se minimiza por el método de cuadrados mínimos, se relaciona con las intensidades observadas y calculadas, y se obtiene de la siguiente manera:

$$S_y = \sum_i W_i (y_{i(obs)} - y_{i(calc)})^2 \quad \text{ec. (44)}$$

$y_{i(obs)}$ : intensidades experimentadas en en paso  $i$  del patrón

$y_{i(calc)}$ : intensidades calculdas en el paso  $i$

$W_i$ : peso respectivo dado a estas intensidades =  $\frac{1}{y_{i(obs)}}$

Un patrón de difracción de un material cristalino puede considerarse como una colección de perfiles individuales de reflexión, cada uno con su altura, posición, ancho medio y un área integrada la cual es proporcional a la intensidad de Bragg  $I_{hkl}$  ( $hkl$  representan los índices de Miller), la cual es proporcional al cuadrado del valor absoluto del factor de estructura  $|F_{hkl}|^2$ .

Muchas reflexiones de Bragg contribuyen a la intensidad observada,  $y_{i(obs)}$  en algún punto  $i$  escogido arbitrariamente en el patrón. Las intensidades calculadas,  $y_{i(calc)}$ , son determinadas por los valores obtenidos de  $|F_{hkl}|^2$  del modelo estructural sumando las contribuciones calculadas de los vecinos (dentro de un intervalo específico) más el fondo (Young, 1993):

$$y_{i(calc)} = s \sum_{hkl} L_{hkl} |F_{hkl}|^2 \varphi(2\theta_i - 2\theta_{hkl}) P_{hkl} A + y_{i(b)} \quad \text{ec. (45)}$$

---

*s*: factor de escala

*hkl*: índices de Miller para una reflexión de Bragg

$L_{hkl}$ : contiene factores de Lorentz, de polarización y de multiplicidad

$\varphi(2\theta_i - 2\theta_{hkl})$ : función del perfil de reflexión centrado en el ángulo de Bragg  $2\theta_{hkl}$

$P_{hkl}$ : función de orientación preferencial

*A*: factor de absorción el cual depende del espesor de la muestra y de la geometría equipo de difracción

$F_{hkl}$ : factor de estructura del plano *hkl*

$y_{i(b)}$ : intensidad del fondo en el paso *i*

El factor de absorción efectiva *A*, difiere con la geometría del instrumento. Uno de los parámetros más importantes es el factor de estructura, el cual nos indica la capacidad de difracción de la celda unitaria:

$$F_{hkl} = \sum_j N_j f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \exp[-M_j] \quad \text{ec. (46)}$$

$N_j$ : múltiplo de ocupación de sitio para el *j* – ésimo sitio atómico. La ocupación real del sitio dividida por *l* multilicidad del sitio

$f_j$ : factor atómico de dispersión del átomo *j*

$x_j, y_j, z_j$ : parámetros de posición del átomo *j* en la celda unitaria

$$M_j = 8\pi^2 \overline{u_s^2} \sin^2 \theta / \lambda^2 = B_j \sin^2 \theta / \lambda^2 \quad \text{ec. (47)}$$

$\overline{u_s^2}$ : desplazamiento cuadrático medio del átomo *j* provocado por vibraciones térmicas

$B_j = 8\pi^2 \overline{u_s^2}$  : coeficiente de temperatura isotrópico y está relacionado con la vibración de los átomos originado por el efecto de la temperatura

---

Los procedimientos de minimización de cuadrados mínimos conducen a un conjunto de ecuaciones normalizadas que involucran derivadas de todas las intensidades calculadas,  $y_{i(calc)}$  con respecto a cada parámetro ajustable ( $x_j$  y  $x_k$ ) y tienen solución por inversión de la matriz normalizada con elementos  $M_{jk}$ , formalmente dado por (Young, 1993):

$$M_{jk} = - \sum_i 2W_i \left[ (y_{i(obs)} - y_{i(calc)}) \frac{\partial^2 y_{i(calc)}}{\partial x_j \partial x_k} - \left( \frac{\partial y_{i(calc)}}{\partial x_j} \right) \left( \frac{\partial y_{i(calc)}}{\partial x_k} \right) \right] \quad \text{ec. (48)}$$

Por lo tanto, el método consiste en la creación e inversión de una matriz  $m \times m$  donde  $m$  es el número de parámetros que están siendo refinados, Debido a que la función residual es no lineal, la solución debe ser encontrada con un procedimiento iterativo en la que el desplazamiento está dado por:

$$\Delta x_k = \sum M_{jk}^{-1} \frac{\partial S_y}{\partial x_k} \quad \text{ec. (49)}$$

Los desplazamientos calculados son aplicados a los parámetros iniciales para producir un modelo mejorado y entonces es repetido todo el procedimiento hasta la convergencia.

La descripción exacta de la forma de los picos de difracción es un proceso crítico en el refinamiento Rietveld, algunas de las funciones que se utilizan para modelar la forma de los picos son la función Gaussiana (G), Lorentziana (L), Pseudo – Voigt (pV) que está formado por una combinación lineal de una función Gaussiana y una Lorentziana y la función Pseudo – Voigt modificada de Thompson – Cox – Hastings (TCHZ).

El proceso de refinamiento ajustará los parámetros refinables hasta que el residuo ( $S_y$ ) se minimice en cierto sentido; es decir, se obtendrá un mejor ajuste de todo el patrón calculado a todo el patrón observado.

---

Los criterios de ajuste más utilizados son:

- El residuo del patrón pesado,  $R_{wp}$ , muestra el progreso del refinamiento, pues toma en cuenta la función que se está minimizando.

$$R_{wp} = \left[ \frac{\sum W_i (y_i (obs) - y_i (calc))^2}{\sum W_i (y_i (obs))^2} \right]^2 \quad \text{ec. (50)}$$

- El valor esperado,  $R_{exp}$ , son conteos estadísticos que reflejan la calidad de los datos obtenidos en la medición del patrón de difracción.

$$R_{exp} = \left[ \frac{(N - P)}{\sum W_i (y_i (obs))^2} \right]^{1/2} \quad \text{ec. (51)}$$

*N: número de datos observados*

*P: números de parámetros a refinar*

- La bondad del ajuste,  $\chi^2$ , es la relación entre el residuo del patrón pesado y el valor esperado, Es mejor el ajuste es cuando este valor se acerca más a 1, muy raramente logrado (von Dreele, 2014).

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad \text{ec. (52)}$$

Los valores antes mencionados pueden ser útiles para evaluar los pasos que se están siguiendo en el proceso de refinamiento, pero no se deben olvidar los criterios más importantes para juzgar la calidad de un refinamiento Rietveld, que son, el ajuste de los datos del patrón calculado con los datos del patrón observado, para ello se debe observar la gráfica con la diferencia de estos dos últimos y el sentido físico de los datos obtenidos en el refinamiento (Ramón García, 2007).

---

### 5.3. Transporte eléctrico

El transporte eléctrico de los materiales es una propiedad importante que puede ser caracterizado por distintas técnicas. Una de ellas es el análisis de resistividad eléctrica que puede ser medido por el método de las 4 puntas. Fue desarrollada originalmente por Lord Kelvin, más tarde perfeccionada por Frank Wenner, a comienzos del siglo XX, que la utilizó para medir la resistividad de muestras de tierra (Schuetze, Lewis, Brown, & Geerts, 2004).

La medida de resistividad de los materiales es muy importante, pues se obtiene información muy valiosa, un ejemplo de esto es la caracterización de semiconductores, debido a que la resistividad está fuertemente relacionada al nivel de impurezas adicionadas.

Con el método de 2 puntos, la corriente y el voltaje se miden en el mismo cable. Por lo tanto, el voltaje medido se agrega con la diferencia de potencial creada en los cables. Este método puede ser utilizado para medir altas resistencias, alrededor de  $1\text{ M}\Omega$ . Para las mediciones de baja resistividad, este método no será exacto porque la resistencia de contacto y de dispersión en el cable se aproximará mucho a la resistencia de la muestra (Microworld, 2003).

El método de medición de resistencia a 4 puntas resuelve los problemas antes mencionados del método de dos puntas y es útil para medir materiales que presentan bajas resistividades.

En esta técnica se hace uso de dos circuitos vinculados (figura 18), en donde se hace pasar una corriente por el circuito exterior y por el interno se mide la caída de potencial generada por la resistencia que presenta el material al paso de corriente.

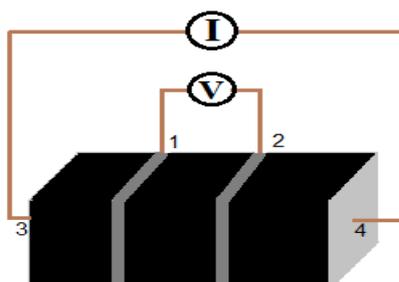


Figura 18. Esquema de las terminales para medida de resistencia a 4 puntas.

---

Es importante conocer las dimensiones de la muestra para así poder pasar de resistencia a resistividad.

#### 5.4. Propiedades magnéticas

Existen diferentes técnicas que proporcionan información para estudiar las propiedades magnéticas, una de ellas es utilizando el dispositivo de interferencia cuántica de superconducción (SQUID por sus siglas en inglés).

El magnetómetro SQUID consta de un anillo superconductor interceptado por una (SQUID rf) o dos (SQUID dc) uniones de Josephson.

El dispositivo cuenta con voltímetros, amplificadores de corriente, normas de metrología, sensores de movimiento y magnetómetros, por lo que una de sus aplicaciones es en magnetometría (Martínez-Pérez & Koelle, 2016) en donde se pueden detectar campos increíblemente pequeños.

El equipo se basa en la cuantificación de flujo magnético en el interior del anillo superconductor, por lo que los estados favorecidos para el anillo son aquellos en los que el flujo magnético es múltiplo de cierto cuanto de flujo, este valor se denomina fluxón y está determinado por:

$$\Phi_0 = \frac{h}{2e} = 2 \cdot 10^{-7} \text{ Oe} \cdot \text{cm}^2 \quad \text{ec. (53)}$$

$h = \hbar 2\pi$  : constante de planck reducida o constante de Dirac

$e$ : carga del electrón

Cuando dentro de este anillo se coloca la muestra, se hace incidir un campo magnético produciéndose una variación en dicho flujo que se traduce en una corriente; ésta es transmitida al dispositivo SQUID rf; a través de la unión Josephson, mediante una bobina acoplada, se suministra la corriente suficiente para restablecer el flujo magnético existente en el interior de la bobina antes de

---

introducir la muestra. El voltaje necesario es directamente proporcional a la magnetización de la sustancia objeto de estudio. Para realizar las medidas se promedian las señales obtenidas al introducir y sacar la muestra dos veces consecutivas del interior de la bobina (Gorrín Lozano, 2003). El valor de la magnetización de un material, refleja su espín intrínseco y su momento angular orbital, haciendo uso de las dimensiones apropiadas para la masa de la muestra.

#### 5.4.1. Susceptibilidad magnética

Con el magnetómetro SQUID, es posible realizar medidas de susceptibilidad magnética a bajas temperaturas para saber el comportamiento magnético que presenta la muestra cuando se le aplica un campo magnético en un intervalo de temperatura.

Las técnicas que se realizaron fueron:

- ZFC, que es una manera de medir la susceptibilidad inicial de la muestra desmagnetizando la misma a una temperatura mucho mayor que la temperatura de bloqueo (los momentos de las partículas quedan orientados aleatoriamente), y entonces enfriarla sin campo hasta una temperatura mucho menor que  $T_N$  o  $T_C$ , si es el caso, para entonces aplicar un campo magnético,  $H$ , e ir midiendo la magnetización mientras la temperatura de la muestra se aumenta (Knobel, Socolovsky, & Vargas, 2004).
- FC, ésta se obtiene enfriando la muestra con un pequeño campo aplicado y se mide la magnetización.

Conociendo el campo magnético que se aplicó, es posible conocer la susceptibilidad magnética.

El tratamiento de datos, el cual se explicará en la sección de análisis de resultados, puede ser complicado dependiendo del comportamiento (paramagnético o diamagnético) que presente.

---

Debido a que los compuestos sintetizados en este trabajo, que tienen al menos tres cationes magnéticos ( $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Ni}^{3+}$ ) se puede inferir que será un paramagneto, y se ignora ahora si existirán acoplamientos magnéticos entre los momentos magnéticos individuales, que conduzcan a un estado de ordenamiento magnético, sin embargo, es importante conocer su comportamiento respecto a las sustancias paramagnéticas ideales que cumplen con la ley de Curie-Weiss (ec. 7).

---

## 6. HIPÓTESIS

La síntesis de compuestos con estructura tipo perovskita de Ruddlesden-Popper para el sistema  $Gd_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$ , es factible dentro de un cierto valor de composición de  $x$  que, por el valor promedio de los radios iónicos de  $Sr^{2+}$  y  $Gd^{3+}$ , haga válida la regla de estabilidad de la estructura con el factor de tolerancia de Goldschmidt. Estas composiciones presentarán las propiedades eléctricas de un semiconductor de acuerdo a su estructura, que consta de un plano  $ab$  conductor y un eje  $c$  no conductor. Con respecto a la caracterización magnética, el sistema presentará diversos comportamientos magnéticos asociados a su estructura y a los estados de oxidación de los cationes metálicos que ocupan las posiciones A y B. La no estequiometría de oxígeno de estos compuestos, tendrá influencia en sus propiedades estructurales, eléctricas y magnéticas.

---

## 7. OBJETIVOS

### OBJETIVO GENERAL

Encontrar el intervalo de composición de los compuestos  $Gd_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$  a través de la metodología apropiada, reportar propiedades eléctricas y magnéticas e investigar la relación que existe entre éstas y su composición química.

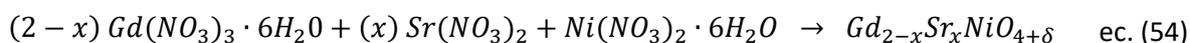
### OBJETIVOS PARTICULARES

- Sintetizar los compuestos  $Gd_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$ , por el método del precursor polimérico (Pechini), utilizando como reactivos de partida cantidades estequiométricas de los metales correspondientes;  $Gd(NO_3)_3$ ,  $Ni(NO_3)_2$  y  $Sr(NO_3)_2$ , buscando el intervalo ( $x$ ) de formación de la fase.
- Caracterizar estructuralmente los compuestos obtenidos por el método de difracción de rayos X de polvos.
- Obtener información detallada sobre sus parámetros estructurales por medio del refinamiento por el método de Rietveld para cada compuesto obtenido.
- Caracterizar el comportamiento de la resistencia eléctrica del sistema  $Gd_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$ , por el método de las cuatro puntas en el intervalo 16 a 300 K.
- Realizar medidas magnéticas en un magnetómetro SQUID, para determinar su comportamiento magnético el intervalo de 2 a 300 K.

## 8. DESARROLLO EXPERIMENTAL

### 8.1. Síntesis de compuestos

La síntesis de la serie de compuestos de la solución sólida  $Gd_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$ , se llevó a cabo solubilizando cantidades estequiométricas de nitratos de los metales precursores (ec. 56) en etanol R.A. en agitación constante a  $80^\circ\text{C}$  durante 3 horas aproximadamente.



Se agregó ácido nítrico para favorecer la solubilidad de los metales en la disolución, manteniendo un pH de 7 con ayuda de hidróxido de amonio como base. Se adicionó etilenglicol en proporción 4:1 con relación a los cationes metálicos, la disolución debe ser completamente traslúcida, sin muestras de sólidos suspendidos o precipitados. En seguida se añadió ácido cítrico en cantidad 2:1 con relación al etilenglicol, en agitación constante. Esto ayuda a tener una mezcla uniforme y a la estabilización de los metales formando el citrato metálico y posteriormente, elevando la temperatura a  $120^\circ\text{C}$ , para favorecer la reacción de poliesterificación (figura 19).

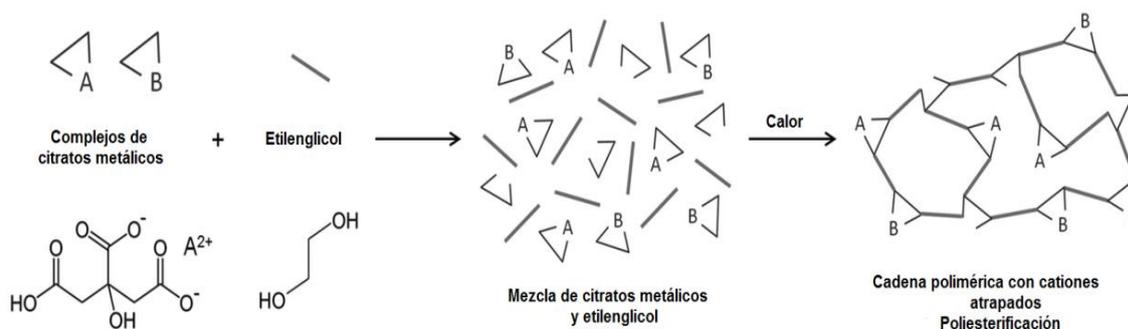


Figura 19. Mecanismo de poliesterificación en el método de Pechini.

---

Es importante tener un control de pH, manteniéndolo en 6-7 para evitar precipitación de sales, con la ayuda de ácido nítrico fumante (100% Merck) y/o hidróxido de amonio (28-30% J.T.Baker).

Una vez que se tiene una mezcla homogénea se elevó la temperatura a 150°C con el objetivo de llevar a cabo la condensación del polímero formado. Se siguió aumentando la temperatura gradualmente hasta 450°C hasta lograr la calcinación de la resina, obteniendo un sólido negro al que se le denomina precursor polimérico. El precursor se molió en un mortero de ágata con adición de acetona como medio dispersivo y se metió a la mufla en navecillas de alúmina a 800°C durante 24 horas. Posteriormente se hizo una segunda molienda de los polvos y se comprimieron con 7 toneladas métricas sobre un área de 0.80 cm<sup>2</sup>, obteniéndose pastillas de 10 mm de diámetro. Estas se calcinaron a 1350°C en una mufla tubular con atmósfera cerrada durante 5 días, los primeros tres días se mantuvo con flujo de aire con la ayuda de una bomba de aire y los últimos dos días con atmósfera de oxígeno, como se muestra en la figura 20, para ayudar a la oxidación del níquel presente y favorecer la formación de la fase deseada, los gases se pasaron a través de un matraz con etilenglicol para observar el burbujeo que indicaba la cantidad de gas que circulaba por el sistema, para recoger sustancias que pudieran desprender los compuestos y por su baja presión de vapor (0.06 mmHg a 20°C); comparada con el agua (17.54 mmHg a 20°), evitando así la recirculación de vapores.

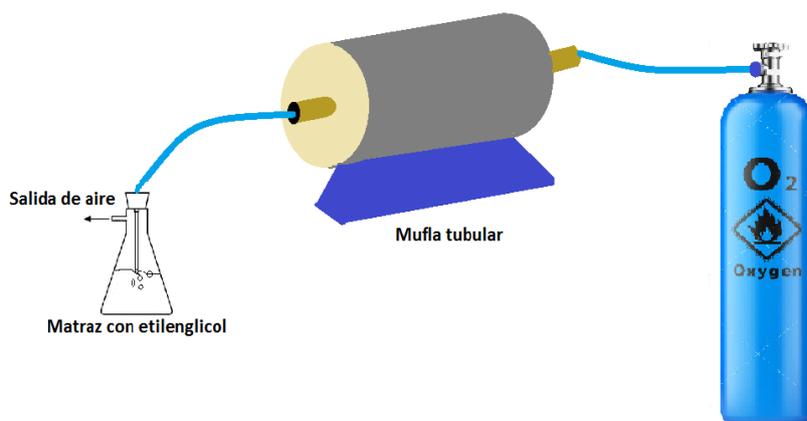


Figura 20. Esquema de mufla acoplado a tanque de oxígeno.

---

## 8.2. Caracterización estructural

A los polvos obtenidos se les realizaron análisis por difracción de rayos X de polvos, utilizando un difractómetro Bruker modelo D8 Advance con lámpara de Molibdeno con una radiación  $K\alpha$  de  $0.710806 \text{ \AA}$  acoplado a un detector Lynxeye, los patrones se midieron en la escala  $2\theta$  en un intervalo de  $10^\circ$  a  $90^\circ$ , con un tamaño de paso de  $0.0103^\circ$  y una velocidad de barrido de  $0.72 \text{ s/paso}$ .

La identificación de fases se realizó con el programa MATCH! Phase Identification from Powder Diffraction – Versión 2 con la base de datos PDF2004.

La caracterización estructural se llevó a cabo realizando un refinamiento de cada uno de los patrones de difracción por el método de Rietveld, utilizando el código GSAS – Generalized Structure Analysis System de los autores Larson and Robert B. von Dreele de la universidad de California, 2001, acoplado a EXPGUI, una interfaz gráfica (Toby, 2001). El fondo se refinó con una función tipo 1 (de Chebyshev) con 12 términos. Y el perfil del pico fue ajustado usando una función pseudo-Voigt.

La estrategia de refinamiento que se siguió, fue la siguiente:

- i. Factor de escala.
- ii. Fondo del patrón.
- iii. Parámetro de red.
- iv. Desplazamiento (cero) del patrón.
- v. Posiciones atómicas, iniciando con el átomo de mayor multiplicidad en las posiciones de Wyckoff.
- vi. Parámetros térmicos, uno por uno y también considerando primero a los de mayor multiplicidad
- vii. Perfil.
- viii. Mejor calidad en la descripción del fondo
- ix. Orientación preferencial.

---

En esta estrategia de refinamiento no se atendió a los factores de ocupación atómicos porque: a) los recursos instrumentales (difracción de rayos X) no son los adecuados y b) los productos de la reacción son óxidos refractarios con muy reducida presión de vapor en las condiciones de síntesis.

### 8.3. Caracterización eléctrica

Las pruebas de transporte eléctrico se realizaron en el intervalo de 16 a 300 K. Las mediciones se fueron hechas por la técnica de las cuatro puntas, que fue descrita en la sección 5.

El equipo utilizado para las mediciones de transporte consta de un refrigerador de ciclo cerrado de helio (APD Cryosystems) acoplado a un multímetro Keithley 770 para medir la diferencia de potencial, la corriente alimentada se suministró mediante un generador de corriente Keithley 220 mientras que la temperatura fue monitoreada a través de un diodo de silicio calibrado (Lakeshore DT-670-Sd) conectado a un controlador de temperatura Lakeshore 330. Este equipo se encuentra en el laboratorio F104 (FQ) y la adquisición de datos se realiza de manera automatizada por medio de un software diseñado utilizando la paquetería de datos LabView 8.5, usando una interface GPIB para obtener los datos de  $T(K)$  vs  $R(\Omega)$  automáticamente. Las pastillas previamente sinterizadas fueron cortadas con una cortadora con disco de nitruro de boro.

Para obtener medidas de resistividad ( $\rho$ ) es necesario tener una geometría regular en la muestra (figura 21), pues esta propiedad se relaciona con la resistencia eléctrica ( $R$ ) (que depende de las dimensiones del conductor y se define como la oposición que presente un material al paso de corriente eléctrica) por la ecuación 55. El valor de resistividad no depende de la forma ni de la masa del cuerpo, sino más bien, su dependencia es únicamente de las propiedades microscópicas de la sustancia de la que está hecho el cuerpo y de la temperatura.

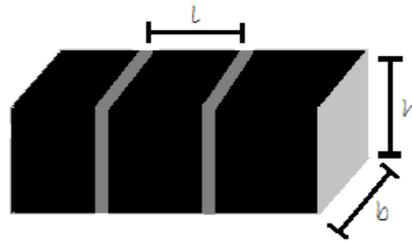


Figura 21. Dimensiones de la muestra para obtener resistividad.

$$\rho = R \frac{A}{l} \quad \text{ec. (55)}$$

En la ecuación 55 se muestra la relación que existe entre la resistencia y la resistividad donde el área ( $A$ ) es la sección transversal metalizada por la que se hace pasar intensidad de corriente,  $A = b \cdot h$ , y  $l$  es la distancia que hay entre las dos puntas que miden la diferencia de potencial (figura 21).

De acuerdo a la ecuación de la resistividad, sus unidades son  $\Omega \cdot cm$ . Las medidas de resistencia, generalmente se determinan a bajas temperaturas, por lo cual, es necesario un circuito que pueda soportar la variación de temperatura y sea capaz de monitorearla, dando origen a una gráfica  $R$  vs  $T$ , como el que se muestra en la figura 22.

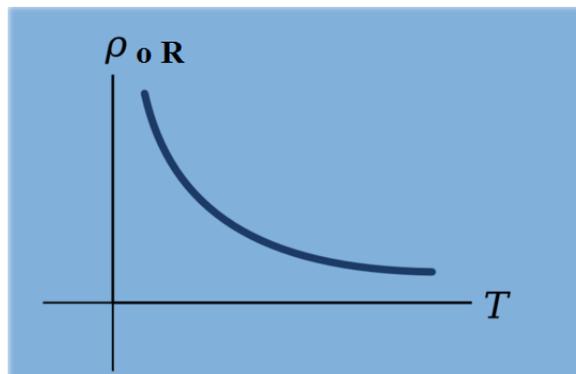


Figura 22. Ejemplo de diagrama  $RT$  obtenido por el método de 4 puntas a bajas temperaturas.

---

#### 8.4. Caracterización magnética

El equipo utilizado fue un MPSM, Quantum Design Squid Magnetometer, localizado en el laboratorio SQUID del Instituto de Física de la UNAM.

Se realizaron mediciones de susceptibilidad magnética (emu/mol) vs temperatura (K) de los 7 compuestos obtenidos.

El campo magnético externo que se aplicó fue de 100 Oe, en un intervalo de temperatura de 2 a 300 K. Las muestras se analizaron mediante la ruta de ZFC y FC, que como ya se indicó consisten en colocar la muestra en el SQUID, y enfriar sin campo magnético y calentar con campo magnético aplicado, ZFC; posteriormente se realiza la medida enfriando con campo magnético, FC.

Para el tratamiento de datos, se realizó un ajuste de Curie-Weiss para determinar el momento magnético efectivo, la constante de Curie y hacer una propuesta sobre el comportamiento magnético (en términos de orden o desorden magnético).

El magnetómetro arroja datos de magnetización en términos de magnetización molar, por lo que es importante corregir estas medidas utilizando la masa fórmula del compuesto y la masa de la muestra medida, como se indica en la ecuación 56.

La susceptibilidad que se obtiene directamente (ec. 5) una vez hecha la conversión a unidades de magnetización específica y dividida por el valor del campo, son medidas de susceptibilidad magnética ( $\chi_{meas}$ ) como se indica en la ecuación, la cual involucra la susceptibilidad paramagnética ( $\chi_P$ ) y la diamagnética ( $\chi_D$ ), pues ésta; a diferencia de la  $\chi_P$ , está presente en todas las sustancias debido a que todos los electrones (apareados o no apareados) causan diamagnetismo. Dado que los valores de la susceptibilidad diamagnética son negativos, y con el fin de considerar la contribución diamagnética, debe hacerse en una compensación de esos valores, realizando una suma de esta contribución a los valores que reporta el equipo, una vez convertidos a la susceptibilidad molar (que es como se reporta la contribución diamagnética, en las constantes de Pascal).

---

$$\chi_{meas} = \chi_P + \chi_D \quad \text{ec. (56)}$$

Los valores de  $\chi_D$  ya se encuentran reportados en la literatura para moléculas completas, fragmentos de esta o átomos individuales, iones o enlaces. La susceptibilidad diamagnética se calculó como lo explican Bain y Berry (Bain & Berry, 2008) y así fue posible obtener únicamente la contribución paramagnética, la cual se ajusta a la ley de Curie-Weiss.

---

## 9. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 9.1. Síntesis

Se determinó el intervalo de formación para la solución sólida  $Gd_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$ . Esto se logró variando las cantidades de estroncio, como dopante en posición A, obteniéndose una sola fase policristalina cuando se dopa con una composición  $0.75 \leq x \leq 1.25$ . La determinación de este intervalo se realizó mediante la observación directa de los patrones de difracción, que se muestran más adelante y estableciendo los límites cuando se aparecían reflexiones ajenas a aquellas indicadas para la fase tetragonal del tipo  $K_2NiF_4$  y que a temperatura ambiente se encuentra en  $La_2CuO_4$ ,  $La_2NiO_4$  y  $GdSrNiO_4$  (Attfield, 1996) y  $Nd_2NiO_4$ , como compuestos de referencia.

Se puede utilizar la ecuación de Goldschmidt (ec 3) para definir anticipadamente si es posible obtener la estructura tipo perovskita, y si es así, que tipo de distorsión presentará. Aunque esta ecuación se utiliza para perovskitas simples, es aceptable extrapolar su uso para fases laminares Ruddlesden-Popper, pues es una medida cualitativa del desajuste entre las capas de sal de roca  $Gd_2O_2$  (iónica) y la perovskita (covalente)  $NiO_2$  (Greenblatt, 1997).

Un ajuste del factor de tolerancia de Goldschmidt, se muestra en la ecuación 57, en donde se toma en cuenta la estequiometría de la posición A.

$$t = \frac{\left( \left( \frac{2-x}{x} \right) R_{Gd^{3+}} + \left( \frac{x}{2} \right) R_{Sr^{2+}} \right) + R_{O^{2-}}}{\sqrt{2}(R_{Ni^{2+}} + R_{O^{2-}})} \quad \text{ec. (57)}$$

Donde  $R_{Gd^{3+}} = 1.06 \text{ \AA}$  con número de coordinación (NC) 9,  $R_{Sr^{2+}} = 1.32 \text{ \AA}$  con NC de 9,  $R_{Ni^{2+}} = 0.70 \text{ \AA}$  con NC de 6 y por último  $R_{O^{2-}} = 1.26 \text{ \AA}$ , NC=2 (R.D.Shannon & C.T.Prewitt, 1968).

Los valores obtenidos del factor de tolerancia son enlistados en la tabla 2.

Tabla 2. Factor de tolerancia de Goldschmidt para diferentes estequiometrías (x) de estroncio en la perovskita laminar

$Gd_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$	Factor de tolerancia
x	t
0.75	0.87215849
0.80	0.87450349
0.90	0.87919348
1.00	0.88388348
1.10	0.88857347
1.20	0.89326346
1.25	0.89560846

En la tabla 2, se puede observar que la perovskita R-P se va a formar y qué distorsión va a presentar de acuerdo a la tabla 1, que se encuentra en la página 6. De acuerdo a la información que predice la tabla 1, se infiere que la estructura no es hexagonal y tampoco es la celda cúbica ideal, se podría decir que una estructura posible es ortorrómbica o tetragonal.

También se puede observar que el factor de tolerancia aumenta con la concentración de estroncio, y esto se esperaba, pues el radio iónico de éste es mayor que el de gadolinio, por lo que en este tratamiento el  $Sr^{2+}$  contribuiría a darle estabilidad a la celda de la perovskita, sin embargo, este hecho se ve afectado por más factores que son difíciles de controlar, algunas suposiciones pueden ser:

- La celda se está dopando en posición A, con un catión de menor valencia, de  $Gd^{3+}$  a  $Sr^{2+}$ , de esta manera se podría deducir rápidamente que por cada catión de estroncio que se introduzca a la red, se puede formar un catión de  $Ni^{3+}$  (que en el caso de  $x = 0$  sólo se tiene  $Ni^{2+}$ ) para compensar la carga, lo cual induce a una mezcla de valencia en los cationes que hacen los octaedros, por un lado  $Ni^{2+}$  y por otro  $Ni^{3+}$ . Lo anterior sin considerar la muy probable presencia de sitios vacantes de oxígeno, asociadas con la introducción de un catión aliovalente, como  $Sr^{2+}$ .

- 
- Existe la posibilidad de que en lugar de  $\text{Ni}^{3+}$ , a través de un  $\delta$ , se genere la no estequiometría del oxígeno por la presencia de defectos para estabilizar la celda en lo referente al balance de cargas iónicas.

Tomando en cuenta estos supuestos, se puede considerar el factor de tolerancia sólo para saber el intervalo de composición en el que se podría formar la estructura de perovskita, pero con la cantidad de variables involucradas en el sistema, no se podría estar en la condición de anticipar un tipo de distorsión estructural en el sistema.

Es importante hacer mención de que esta serie (completa) de compuestos no está reportada, por lo que no fue fácil el proceso de síntesis, teniendo varios incidentes en el camino. Al parecer la sinterización que se llevó a cabo a  $1350^\circ\text{C}$ , no fue suficiente pues las muestras se mostraban muy frágiles, sin embargo, no fue posible elevar más la temperatura porque cada compuesto, debido a que su concentración es distinta, también presentaba diferencias en su temperatura de sinterización que no fue posible controlar; al momento de formar pastillas se usó alcohol polivinílico para crear consistencias más firmes, con el debido cuidado durante el tratamiento, y en el procedimiento de manipulación para realizar pruebas de transporte eléctrico, fue difícil obtener la geometría deseada.

Como se mencionó anteriormente, la identificación de fases cristalinas se llevó con el software MATCH!, comparando con las reflexiones con difractogramas obtenidos con la base de datos *Internacional Centre for Diffraction Data (ICDD-2)* reportadas por Michael James y J. Paul Attfield en 1996, utilizando haz de cobre (Attfield, 1996), contrario a este trabajo que se utilizó haz de molibdeno.

En la figura 23 se observa el patrón de difracción de  $\text{Gd}_{1.25}\text{Sr}_{0.75}\text{NiO}_{4+\delta}$ , y en la figura 24 el de  $\text{Gd}_{0.75}\text{Sr}_{1.25}\text{NiO}_{4+\delta}$ , que son las fases obtenidas con menor y mayor concentración de estroncio respectivamente.

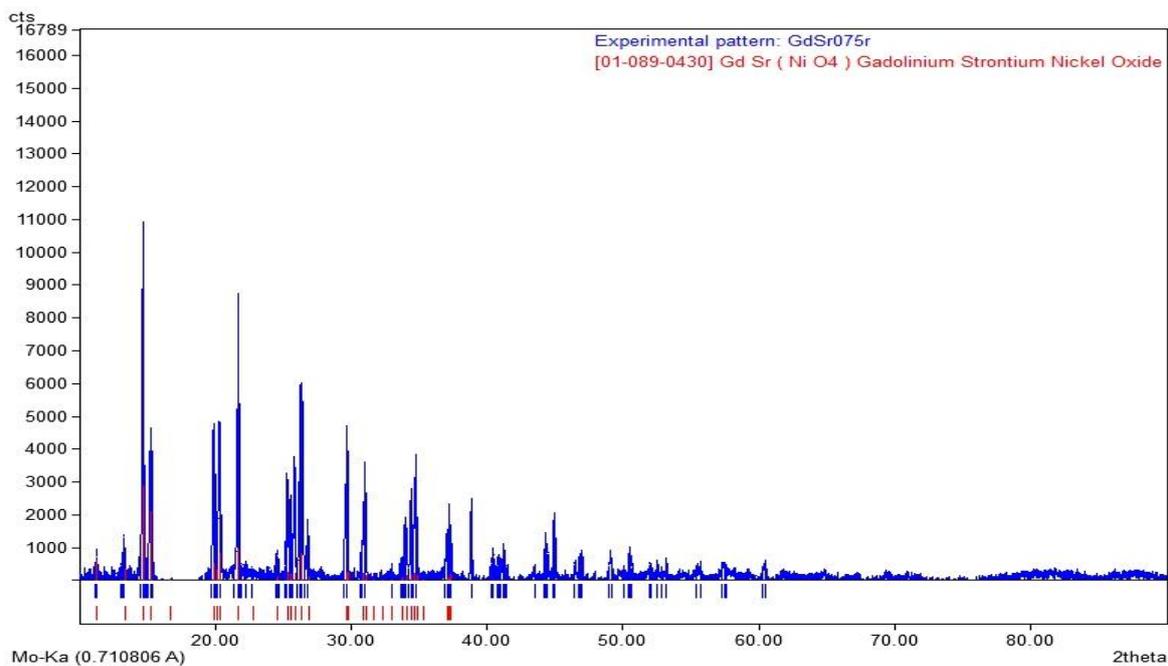


Figura 23. Patrón de difracción de rayos X que se obtuvo para el compuesto  $Gd_{1.25}Sr_{0.75}NiO_{4+\delta}$ . Azul, patrón obtenido experimentalmente. Rojo, reflexiones de la fase reportado por Attfield & James (1996). Se utilizó haz de molibdeno.

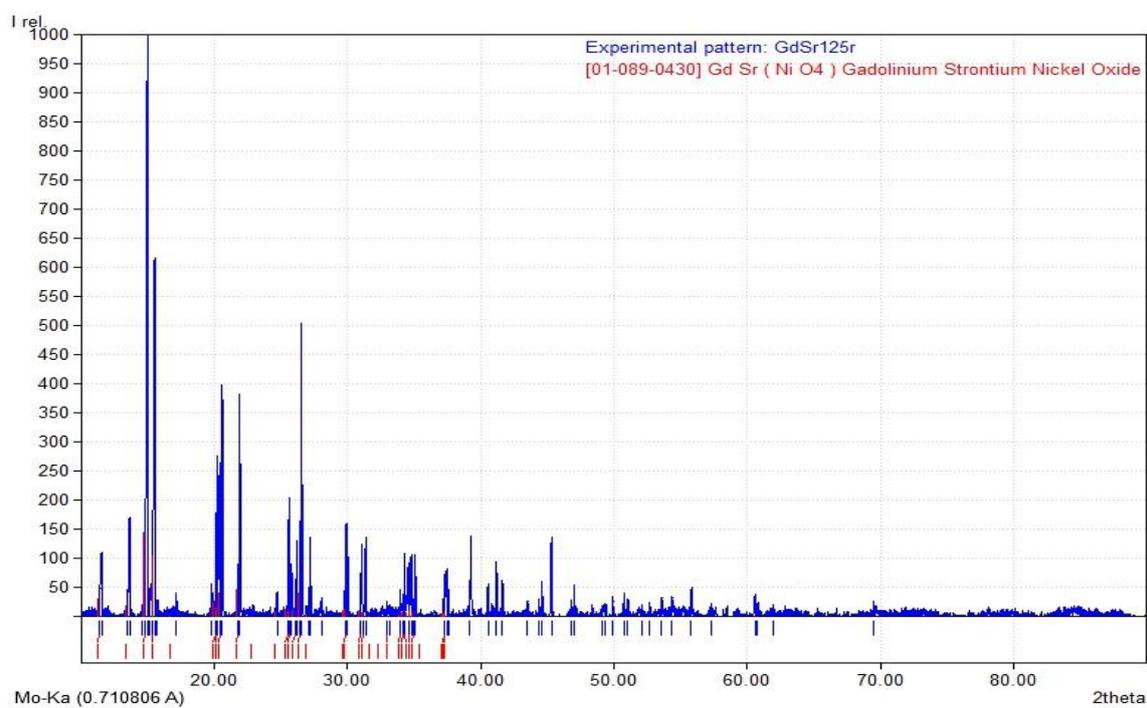


Figura 24. Patrón de difracción de rayos X que se obtuvo para el compuesto  $Gd_{0.75}Sr_{1.25}NiO_{4+\delta}$ . Azul, patrón obtenido experimentalmente. Rojo, reflexiones de la fase reportado por Attfield & James (1996). Se utilizó haz de molibdeno.

---

En estas dos figuras se observa que los patrones experimentales, muestran las mismas reflexiones de Bragg del compuesto modelo de P. Attfield y M. James. Se sabe que este compuesto muestra un sistema cristalino tetragonal y posee un grupo espacial  $I4/mmm$  (Attfield, 1996). Así pues, en el caso del sistema que aquí se estudia, al margen de que pudiera existir una transformación estructural de fase, de tetragonal a ortorrómbica, por ejemplo, sólo se limita a establecer las condiciones de síntesis para la obtención de la fase tetragonal de  $Gd_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$ .

Los patrones obtenidos para la estequiometría  $x = 0.75, 0.80, 0.90, 1.0, 1.10, 1.20, 1.25$ , se muestran en la figura 25, que es indicativa de un carácter isoestructural de los compuestos obtenidos; sin embargo, para un análisis más detallado y una mejor comparación entre estas fases, la figura 26 muestra una sobreposición de los patrones de difracción. Se decidió tomar solo hasta  $50^\circ$  en  $2\theta$ , pues arriba de este ángulo, los patrones no muestran reflexiones importantes como se puede ver en las dos imágenes anteriores, se dispuso esto pues la intensidad neta de la radiación dispersada depende de la dirección que se considere, decreciendo al aumentar el ángulo ( $2\theta$ ) entre la radiación dispersada y la incidente.

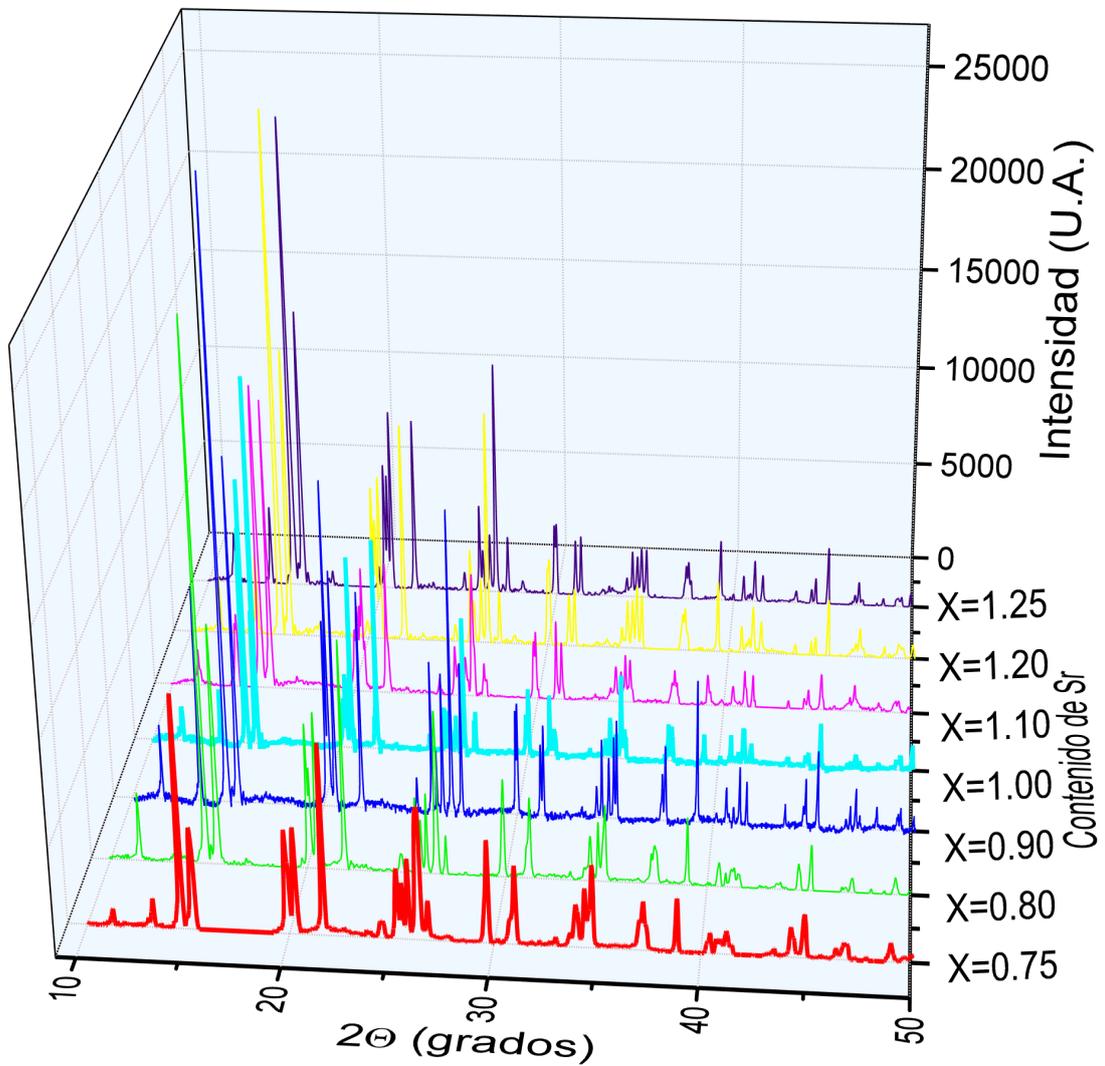


Figura 25. Patrones de DRX de todos los compuestos sintetizados, donde la cantidad de estroncio en el compuesto  $Gd_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$  de menor a mayor cantidad de abajo hacia arriba.

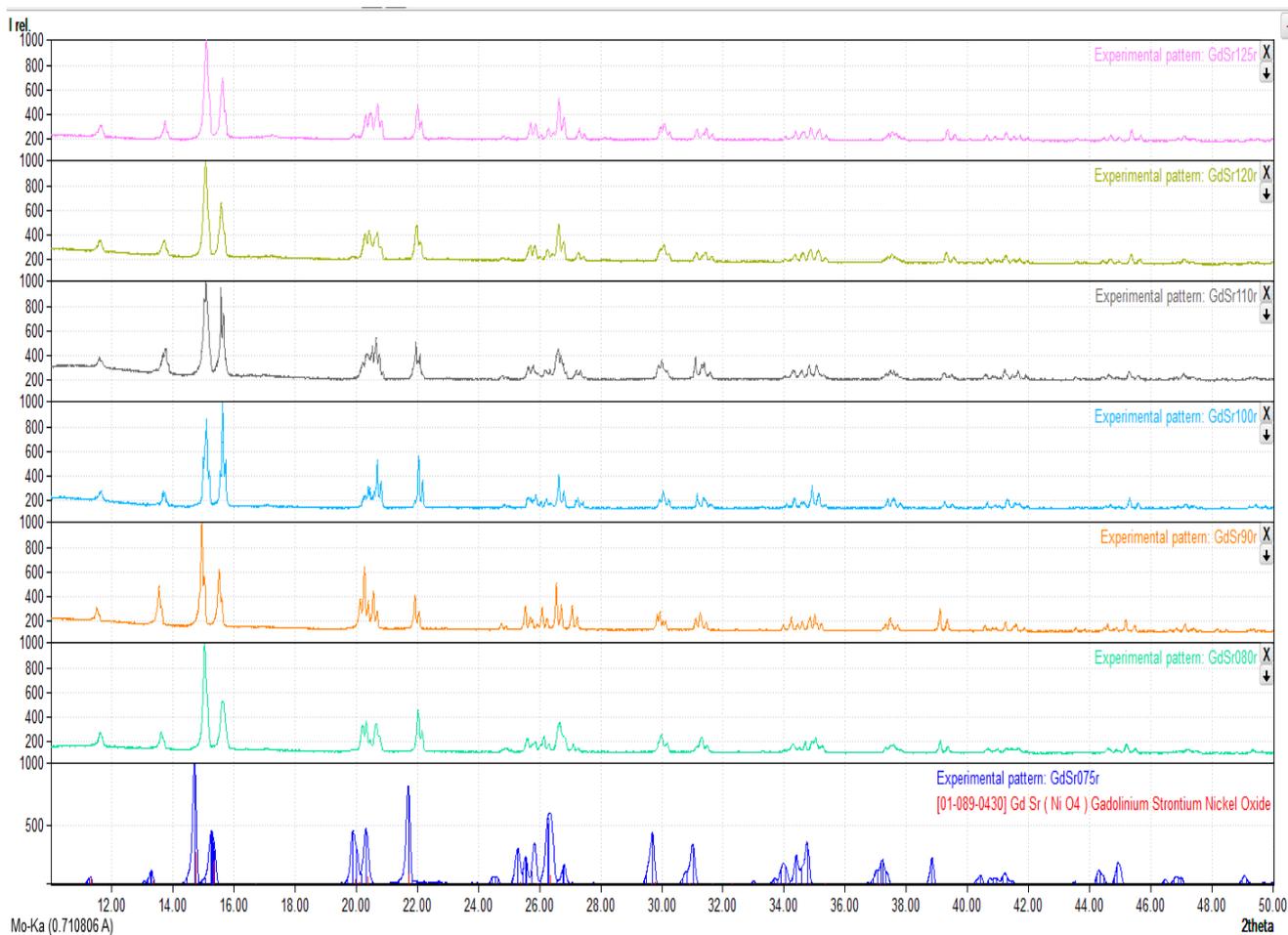


Figura 26. Patrones de DRX sobrepuestos obtenidos para la fase  $Gd_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$  (de menor concentración de estroncio a mayor, de abajo hacia arriba) en donde se compara con el patrón reportado en el ICDD-PDF2 [01-089-0430] que se observa traslapado en el primer patrón que corresponde a una estequiometría de Sr=0.75.

---

Los patrones de difracción que se observan en las figuras 25 y 26, sugieren que las muestras presentan un carácter isoestructural, debido a que aparecen todas las reflexiones que presenta el difractograma de referencia (01-089-0430), y ya se observó que en el compuesto  $Gd_{1.25}Sr_{0.75}NiO_{4+\delta}$ , se muestran todas las reflexiones reportadas. De este hecho, puede sugerirse cualitativamente, que en todas las composiciones se tiene un sistema cristalino tetragonal, que es lo que se esperaba.

Se puede ver que existan diferencias en la intensidad de las reflexiones, principalmente en los que aparecen en  $20^{\circ}$ - $25^{\circ}$  en  $2\theta$ , pero esto se debe a el factor de estructura que es el resultado de todas las ondas dispersadas en dichas reflexiones correspondientes a los planos (hkl), que es proporcional al factor de dispersión atómico que mide el poder de dispersión que ejercen cada átomo sobre los átomos de rayos X, de esta manera, se puede observar en la figura anterior que las intensidades mayores dentro de este intervalo de  $2\theta$  se presentan cuando hay un mayor contenido de gadolinio, debido a que es un átomo de mayor número atómico que presenta una densidad electrónica más grande que en el átomo de estroncio, que es el sustituyente en posición A y de esta manera hay un incremento en la dispersión de los rayos X provocando un aumento en la intensidad neta de estas posiciones. Para explicarlo de una mejor manera, se indexarán los patrones de difracción de rayos X, tomando en cuenta el de mayor, igual y menor concentración de gadolinio. Los datos completos de indexación se encuentran en el anexo.

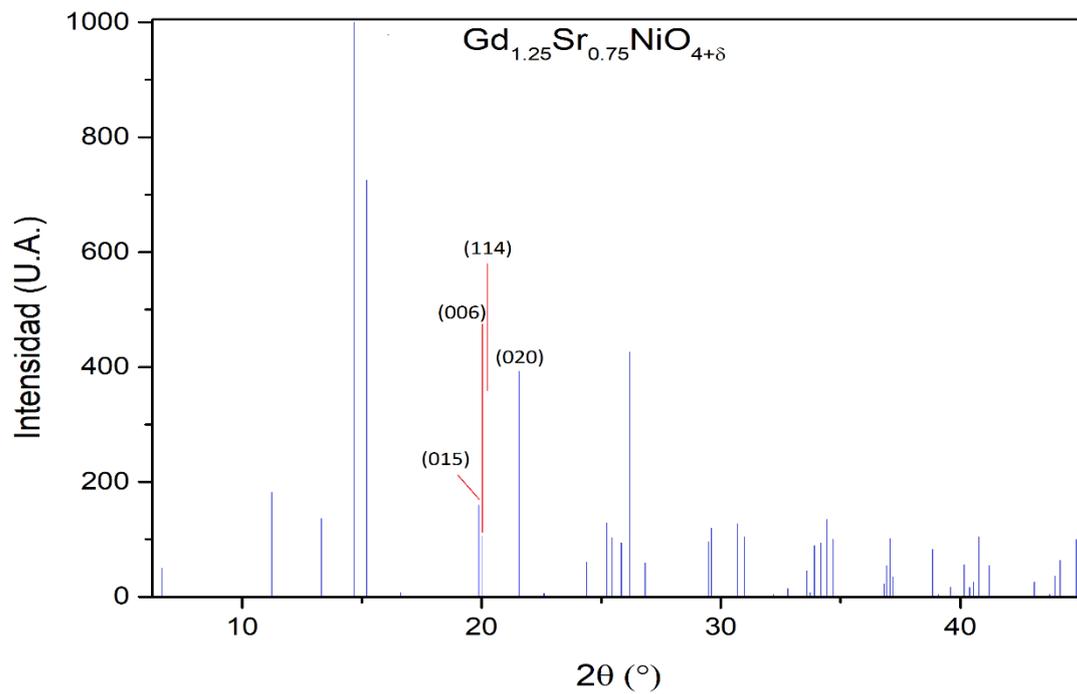


Figura 28. Planos del compuesto con  $x=0.75$  en  $19.866^\circ$ ,  $20.032^\circ$ ,  $20.263^\circ$  y  $21.564^\circ$  en  $2\theta$ .

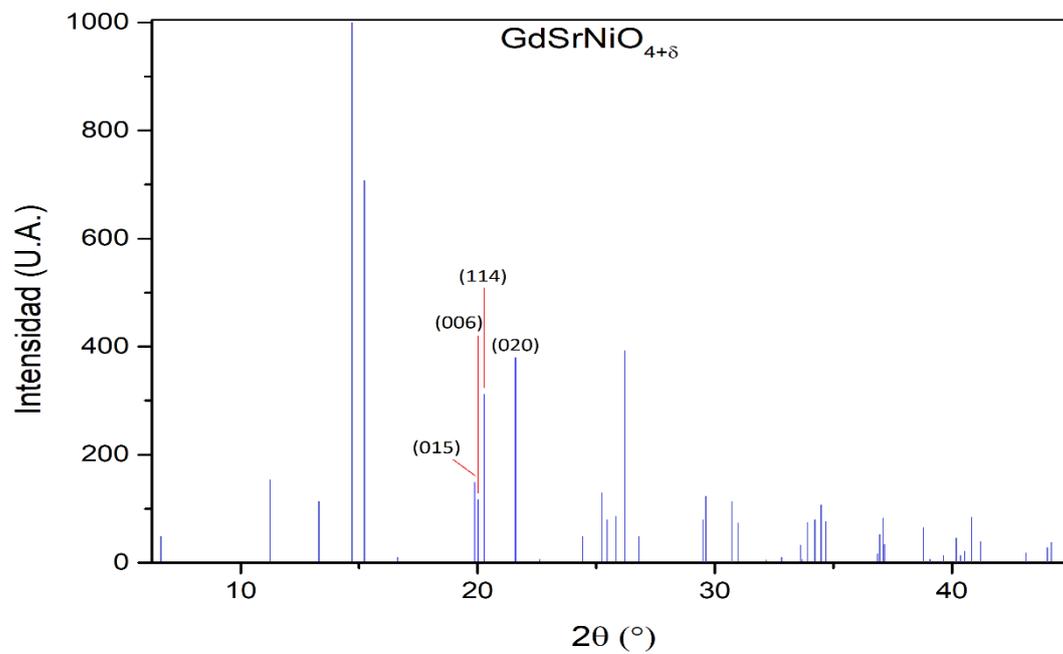


Figura 27. Planos del compuesto con  $x=1.00$  en  $19.857^\circ$ ,  $20.009^\circ$ ,  $20.266^\circ$  y  $21.59^\circ$  en  $2\theta$ .

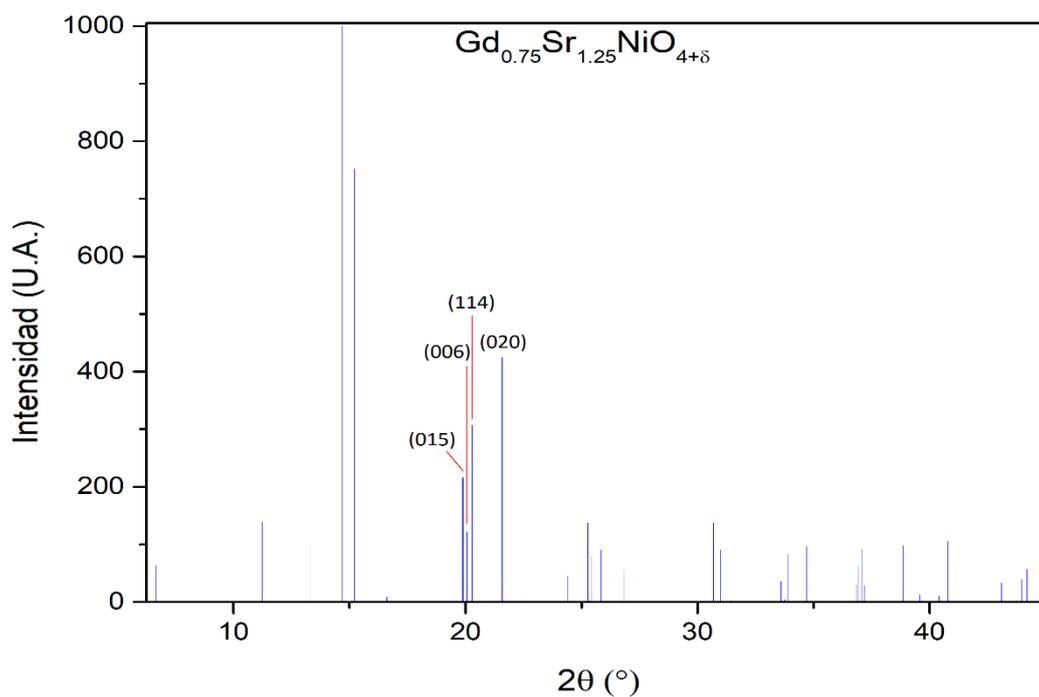


Figura 29. Planos del compuesto con  $x=1.25$  en  $19.885^\circ$ ,  $20.056^\circ$ ,  $20.276^\circ$  y  $21.569^\circ$  en  $2\theta$ .

Tabla 3. Planos en desplazamiento  $2\theta$  similar para tres compuestos con diferentes composiciones normalizadas.

Plano (hkl)	$Gd_{1.75}Sr_{0.25}NiO_{4+\delta}$		$GdSrNiO_{4+\delta}$		$Gd_{0.25}Sr_{1.75}NiO_{4+\delta}$	
	$2\theta$ ( $^\circ$ )	Intensidad (U.A.)	$2\theta$ ( $^\circ$ )	Intensidad (U.A.)	$2\theta$ ( $^\circ$ )	Intensidad (U.A.)
(015)	19.866	160.070	19.857	149.435	19.885	216.713
(006)	20.032	105.823	20.009	117.609	20.056	121.981
(114)	20.263	345.438	20.266	310.957	20.276	306.678
(020)	21.564	392.571	21.590	379.875	21.569	424.396

---

A continuación, se muestran los planos (015), (006), (114), (020) en la estructura obtenida.

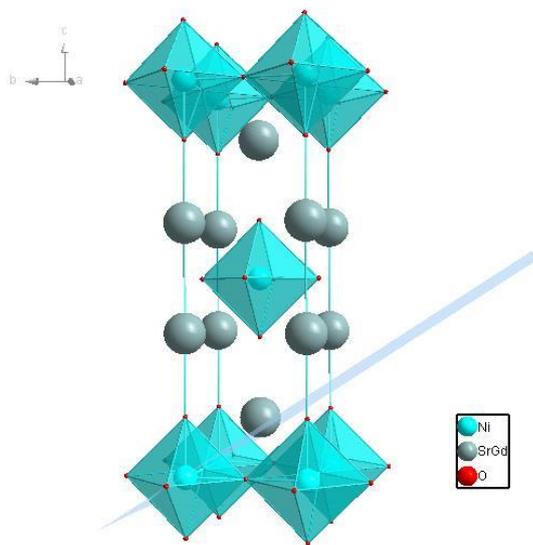


Figura 30. Plano (015) en la estructura R-P.

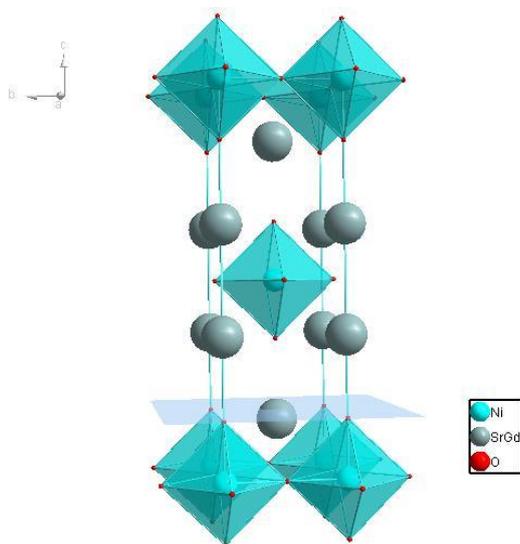


Figura 31. Plano (006) en la estructura R-P.

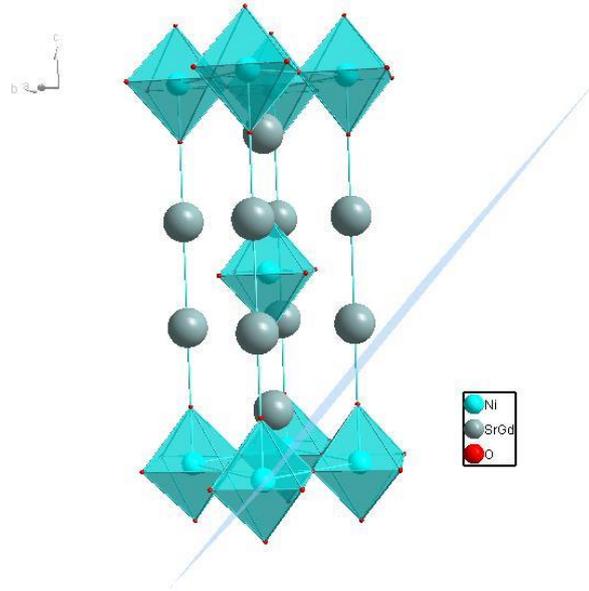


Figura 32. Plano (114) en la estructura R-P.

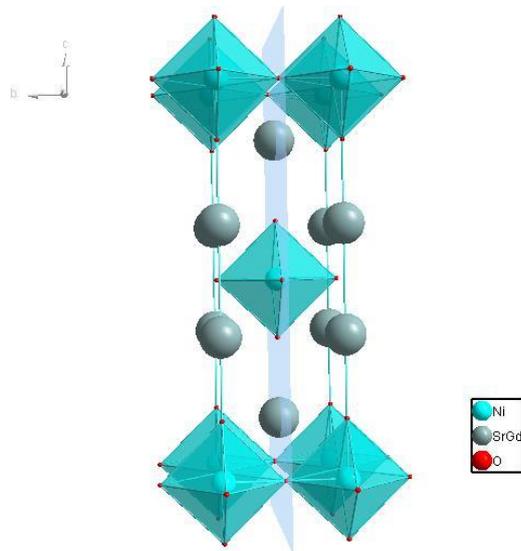


Figura 33. Plano (020) en la estructura R-P.

---

Observando las imágenes 27-33 y tabla 3, se puede atribuir la diferencia de intensidad a los átomos presentes en los planos con los que difractan los rayos X, el pico que corresponde al plano (020) es visiblemente más intenso para los compuestos que contienen una menor cantidad de estroncio, si observamos la figura 33, se puede ver que este plano atraviesa el átomo de la posición A ( $Gd^{3+}$  o  $Sr^{2+}$ ), de esta manera se infiere que la diferencia de intensidades puede ser debida al factor de dispersión atómica por la mayor densidad electrónica del gadolinio.

De igual manera el plano (015) en donde se toca la posición A, hay una disminución de intensidades a mayor contenido de estroncio, por lo explicado en el párrafo anterior.

Es importante indicar que considerar el factor de dispersión atómica no hace a éste el único responsable de la diferencia de intensidades. Otra causa de esto, puede ser la orientación preferencial que pueden tener los cristales en el compuesto policristalino, como consecuencia de las condiciones de formación del cristal, mencionando además que las condiciones de síntesis no fueron las mismas pues los compuestos no se sintetizaron el mismo día, debido a problemas técnicos.

Puede observarse que los picos son anchos, que, en algunos casos, como en  $2\theta \sim 20^\circ$ , puede deberse a que más de una reflexión se encuentran en posiciones próximas, en otros, como en  $2\theta \sim 13^\circ$ , puede deberse a factores instrumentales o parámetros basados en la microestructura de la muestra, que no se abordará en este trabajo.

Es importante resaltar, que sólo la composición  $GdSrNiO_{4+\delta}$  es la que se encuentra reportada en el ICDD-PDF, así que el pequeño desplazamiento de los patrones respecto a  $2\theta$ , se puede atribuir a cambios en los parámetros de la celda cristalina debido a que se está llevando a cabo un dopaje en la posición A,  $Gd^{3+}$  por  $Sr^{2+}$  que tienen diferente valencia y radio iónico 1.06 Å y 1.32 Å respectivamente (R.D.Shannon & C.T.Prewitt, 1968). Así, con la sustitución de Sr por Gd, y de acuerdo con la ley de Vegard, se espera que la celda incremente su volumen y que de esta manera las posiciones de las reflexiones cambien hacia

---

valores de  $2\theta$  más pequeños. Lo anterior no contempla la presencia de otros efectos, por ejemplo, la cantidad de  $\text{Ni}^{3+}$  ( $0.56 \text{ \AA}$ ) que en coordinación 6 tiene un radio iónico menor que el de  $\text{Ni}^{2+}$  ( $0.70 \text{ \AA}$ ); tampoco se contempla la presencia de  $\text{Ni}^{4+}$  aún menos la existencia de distorsiones electrónicas asociados con el efecto Jahn-Teller, que tendría como consecuencia la contracción o alargamiento de las distancias O-Ni-O axiales y ecuatoriales.

Se observa que en la concentración  $x = 0.75$  de estroncio, (patrón azul marino de la figura 26) hay reflexiones a  $50^\circ$  en  $2\theta$  que no son observadas en los demás patrones, esto se atribuye a que los compuestos se sintetizaron en diferente día lo cual conlleva errores debidos al ambiente y a las condiciones de síntesis, por lo que las condiciones de formación de fases no fueron precisamente las mismas.

Otro hecho que aparece en todos los patrones de DRX, es que, a muy bajo ángulo,  $2\theta < 10^\circ$ , se observa que el fondo presenta un levantamiento, este hecho también puede atribuirse a la posición de la lámpara de rayos X con respecto al detector.

Un aspecto importante que no se ha considerado, es que la temperatura de sinterización fue de  $1350^\circ\text{C}$  y es posible que este tipo de estructuras, que no están reportadas, necesiten un mayor tratamiento térmico para elevar su grado de pureza y su uniformidad, que no fue posible realizar, debido a que no se contaba con muflas que pudieran alcanzar temperaturas mayores a  $1400^\circ$ .

## 9.2. Refinamiento

El refinamiento estructural se llevó por el método de Rietveld (ver sección 5.2.2), con el programa de cómputo GSAS (von Dreele, 2014), con la interfaz gráfica EXPEGUI (B. Toby, 2001) y tomando como modelo inicial el modelo reportado por J. Attfield y M. James (Attfield, 1996), que se especifica en la tabla 4.

Tabla 4. Datos cristalográficos para el compuesto  $GdSrNiO_{4+\delta}$ , reportados por P. Atfield y M. James con parámetros de red de  $a=3.7718 \text{ \AA}$ ,  $c=12.2163 \text{ \AA}$ ,  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ . Estructura tetragonal.

GdSrNiO <sub>4+δ</sub>   Celda tipo- K <sub>2</sub> NiF <sub>4</sub>		Grupo espacial: <i>I</i> 4/ <i>m</i> <i>m</i> <i>m</i> (139)			
Átomo	Sitio de Wyckoff	x/a	y/b	z/c	S.O.F.
Ni	2a	0	0	0	1.0
Gd	4e	0	0	0.3610(1)	0.5
Sr	4e	0	0	0.3610(1)	0.5
O(1)	4c	½	0	0	1.0
O(2)	4e	0	0	0.1682(5)	1.0

Es importante destacar que existen dos átomos de oxígeno cristalográficamente diferentes, de acuerdo al sitio de Wyckoff que ocupan, como se muestra en la figura 34, que es la estructura obtenida a partir de los datos cristalográficos del modelo reportado por P. Atfield en el software Diamond. El O(1) corresponde a la posición ecuatorial dentro del poliedro y el O(2) a la posición axial o apical.

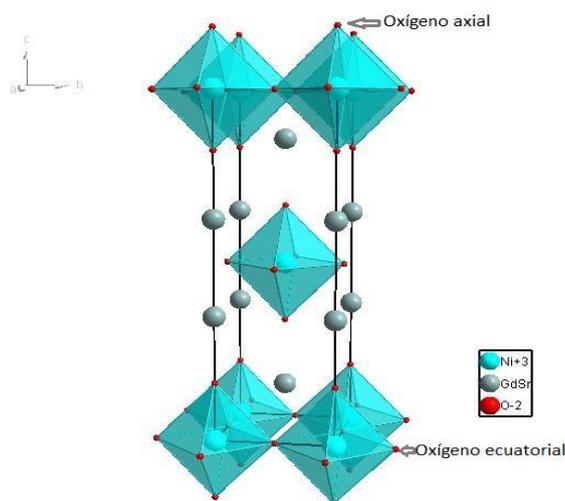


Figura 34. Estructura obtenida con los datos cristalográficos reportados en la ICDD-PDF

La estrategia de refinamiento se describió en el apartado 8.2, siguiendo un orden de ajuste con la condición de que cada parámetro llegará a la convergencia para así continuar con el siguiente.

Los valores de ocupación cristalográfica se fijaron de acuerdo a la estequiometría de cada uno de los compuestos y por este motivo no fueron refinados, cabe mencionar que el refinar estos parámetros, se obtenían valores de bondad

---

mayores a los que se habían logrado hasta el momento de la convergencia anterior es esta.

Cabe señalar que, al momento de refinar la posición atómica, se inició con los átomos de mayor multiplicidad en los sitios y se hizo en orden descendente de masa del átomo.

El resultado gráfico del proceso de refinamiento estructural de Rietveld de los siete compuestos sintetizados, son mostrados en el anexo, sin embargo, en la gráfica 1 y en la tabla 5 y 6, se muestran la gráfica de refinamiento para la composición  $x = 0.75$ , así como valores obtenidos de datos cristalográficos ajustados, los valores de bondad del ajuste y los parámetros de red con los cuales es posible construir la celda unitaria (figura 35) de los compuestos para poder visualizar espacialmente las posiciones atómicas. Las estructuras de todos los demás compuestos, así como la gráfica de refinamiento y las tablas de parámetro de red y de valores de bondad obtenidos, son mostrados en el anexo.

Estas estructuras visuales se construyeron de igual manera con el software Diamond 3.2, y se pueden observar los octaedros formados por seis oxígenos que encierran un níquel,  $\text{NiO}_6$ , cada oxígeno es compartido por dos octaedros.

○  $Gd_{1.25}Sr_{0.75}NiO_{4+\delta}$

Gráfica 1. Refinamiento por el método de Rietveld para  $Gd_{1.25}Sr_{0.75}NiO_{4+\delta}$ . Se muestran algunos valores de los ajustes de bondad.

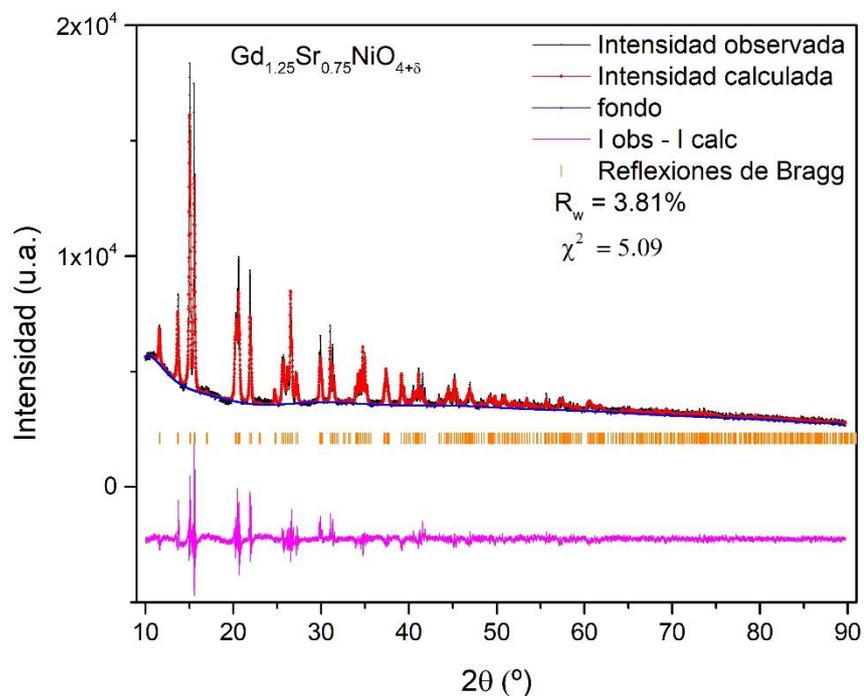


Tabla 5. Parámetros de red y valores de bondad obtenidos después de refinar la estructura  $Gd_{1.25}Sr_{0.75}NiO_{4+\delta}$ .

$Gd_{1.25}Sr_{0.75}NiO_{4+\delta}$		Tetragonal
Parámetros de red	a(Å)	3.7916
	b(Å)	3.7916
	c(Å)	12.2350
	$\alpha$ (°)	90
	$\beta$ (°)	90
	$\gamma$ (°)	90
Valores de bondad	$R_p$	2.49
	$R_{wp}$	3.81
	$\chi^2$	5.460

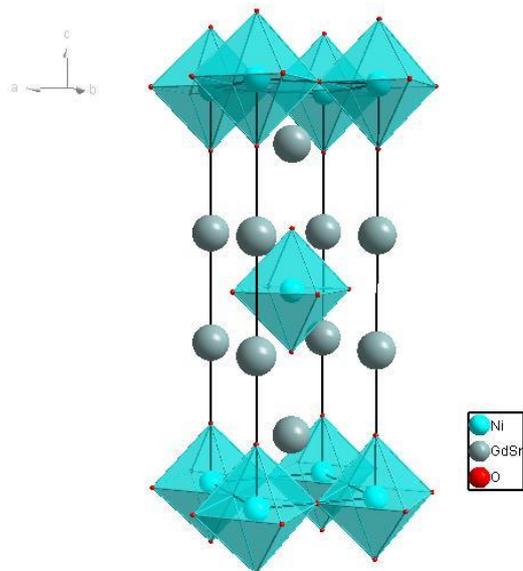


Figura 35. Celda unitaria de la estructura cristalina obtenida después de refinar  $Gd_{1.25}Sr_{0.75}NiO_{4+\delta}$ . En donde se muestran los octaedros y dentro de estos se encuentra el níquel.

Tabla 6. Parámetros estructurales obtenidos después del refinamiento por el método de Rietveld.

Gd <sub>1.25</sub> Sr <sub>0.75</sub> NiO <sub>4+δ</sub>			Grupo espacial: $I 4/m m m$ (139)			
Átomo	Sitio de Wyckoff	x/a	y/b	z/c	S.O.F.	U (Å <sup>3</sup> )
Ni	2 <sup>a</sup>	0	0	0	1.0	0.0015
Gd	4e	0	0	0.36079	0.625	0.0001
Sr	4e	0	0	0.36100	0.375	0.0001
O(1)	4c	½	0	0	1.043	0.0072
O(2)	4e	0	0	0.15322	1.034	0.0040

En la tabla 7, se detalla un resumen de parámetros importantes obtenidos por el método de Rietveld.

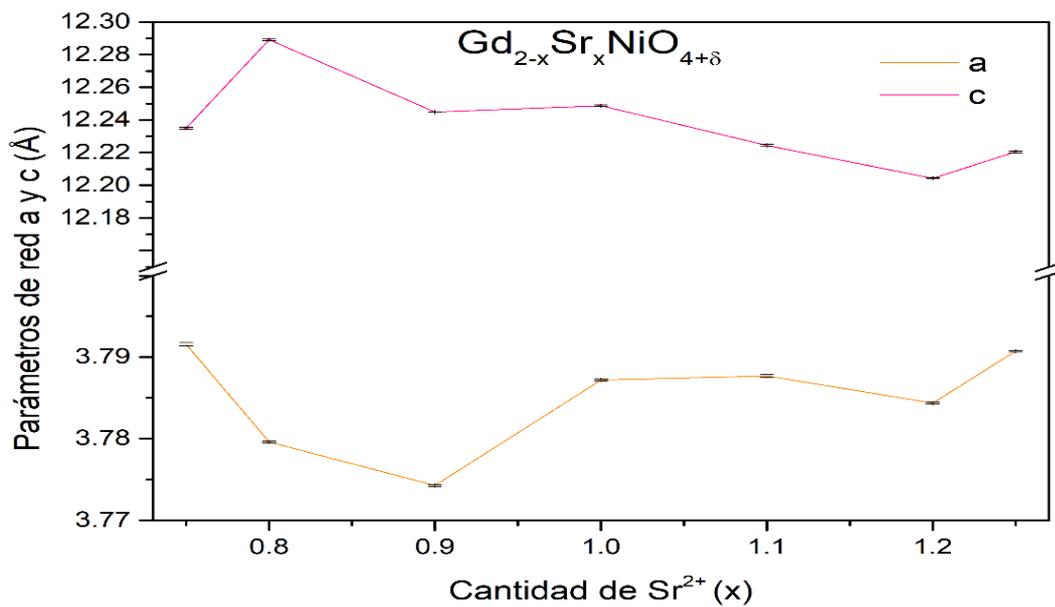
Tabla 7. Resumen de parámetros de red y ajustes de bondad obtenidos para todas las composiciones de los compuestos sintetizados.

Composición Gd <sub>2-x</sub> Sr <sub>x</sub> NiO <sub>4+δ</sub>	$\chi^2$	$R_{wp}$ (%)	Parámetro de red a (Å)	Parámetro de red b (Å)	Volumen (Å <sup>3</sup> )
0.75	5.460	3.81	3.7916	12.2350	175.89(2)
0.80	5.090	5.090	3.7796(1)	12.2891(4)	175.55(1)
0.90	6.733	4.09	3.7742(1)	12.2449	174.43 (1)
1.0	8.033	3.815	3.7872(1)	12.2488	175.68(1)
1.10	5.294	3.75	3.7877(2)	12.2244(7)	175.38(2)
1.20	5.281	3.11	3.7844(1)	12.2044(4)	174.78(1)
1.25	5.35	3.21	3.7907(1)	12.2204	175.60(1)

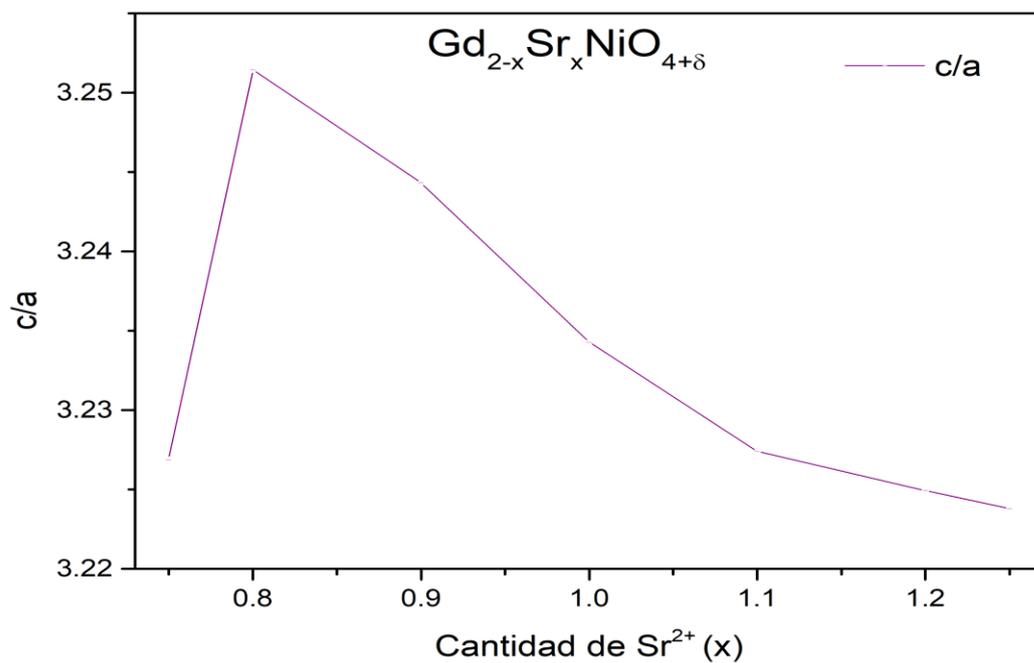
Al analizar los parámetros de bondad obtenidos, se percibe que los ajustes en el refinamiento fueron adecuados, pues muestra valores aceptables de parámetros de bondad (ver página 42) y confirma el hecho de haber usado un buen modelo inicial.

Se consigue observar que los parámetros de red a y c, no cumplen con alguna tendencia sistemática respecto a la concentración de estroncio (II), como también se analiza en las gráficas 2 y 3. Sin embargo, esta desviación en la muestra con menor concentración de estroncio es del orden de picómetros por lo que una explicación de esto (como ya se mencionó anteriormente) es que las condiciones de síntesis no se pudieron controlar totalmente.

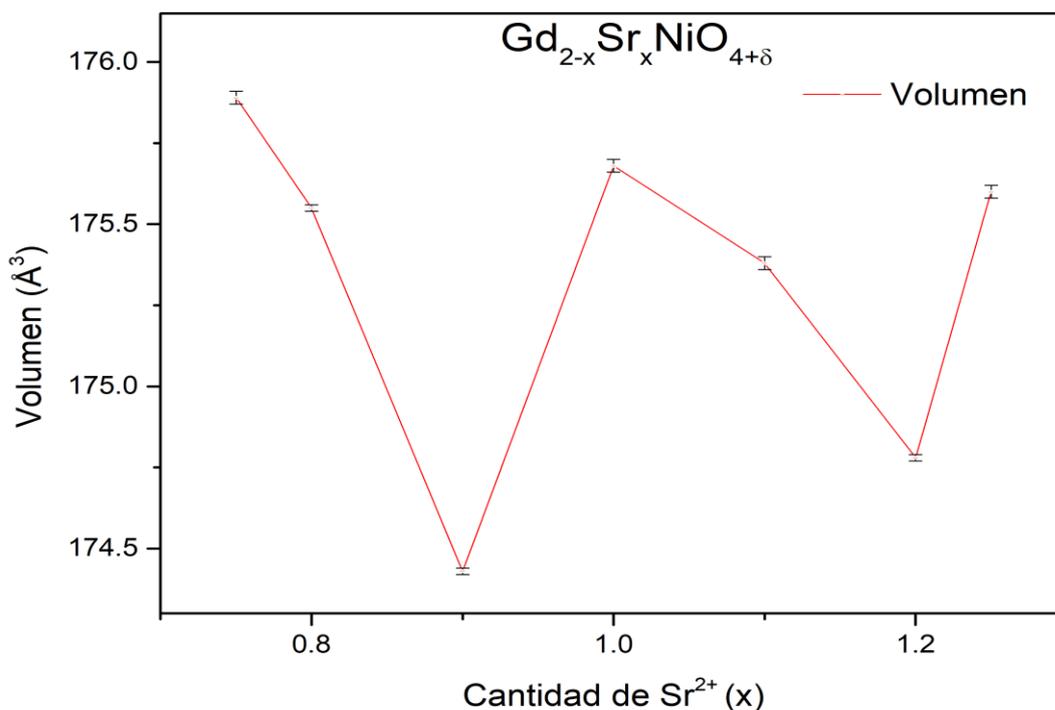
Gráfica 2. Parámetros de red vs cantidad de estroncio, con los valores obtenidos después del refinamiento de Rietveld.



Gráfica 3. Relación de parámetros de red vs cantidad de estroncio, con los valores obtenidos después del refinamiento de Rietveld.



Gráfica 4. Relación del volumen vs cantidad de estroncio, con los valores obtenidos después del refinamiento de Rietveld.



En las gráficas 2, 3 y 4, como ya se había examinado en la tabla 7, no se encuentra algún tipo de tendencia en los parámetros de red, al menos no en las concentraciones menores de estroncio ( $x = 0.75$  y  $0.80$ ), a partir de  $x = 0.90$ , se puede considerar un aumento de longitud en el parámetro de celda  $a$  y una disminución en  $c$ . Gopalakrishnan, et.al. reporta similares tendencias para  $La_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$  en los parámetros de celda, debido a cambios en la configuración electrónica del níquel (Brian W. Arbuckle, K. V. Ramanujachary, 1990). Estudiando el sistema se puede inferir que el sistema es complejo, pues aparte de los factores que ya se mencionaron anteriormente acerca de la formación de  $Ni^{3+}$  por la introducción de  $Sr^{2+}$  a la celda y la presencia de defectos de oxígeno, existen otras causas que afectarán la geometría de los compuestos, algunas de estas son:

- 
- A parte del  $\text{Ni}^{3+}$  que se forma para estabilizar la estructura, cuando  $x > 1$ , existe la posibilidad de que se esté formando  $\text{Ni}^{4+}$ , si no hay la cantidad necesaria de defectos de oxígeno con un  $\delta$  apropiado, pues el balance de cargas de la celda para  $x \geq 1$ , exige una suficiente disminución en la carga negativa o un aumento adecuado de carga positiva. Este fenómeno, de la formación de  $\text{Ni}^{4+}$ , es difícil de cuantificar debido a que se tendrían tres especies de níquel presentes en las muestras. Cuando se trata de los defectos de oxígeno, que pueden estabilizar la carga de la perovskita laminar con un  $\delta$  positivo o negativo según sea el caso, también es difícil obtener una caracterización cuantitativa. Se puede hacer un estudio de TGA en atmósfera reductora, sin embargo, la cantidad de oxígeno que tendrá el compuesto también depende de las condiciones de síntesis y debido a las dificultades presentadas, pudo haber parámetros no controlados totalmente.
  - Otro motivo, del cual se ha hablado y que puede afectar significativamente los parámetros de celda, es el efecto de Jahn-Teller del ion  $\text{Ni}^{3+}$ , el cual va a romper la degeneración en los orbitales  $e_g$  cuando haya  $\text{Ni}^{3+}$  ( $d^7$  - bajo espín) dentro del octaedro, pues hay un número impar de electrones en el bloque  $e_g$  (González, 2014) (ver sección 3.3) y referente a este, los cambios en parámetro de celda se pueden interpretar como un intercambio configuracional de  $\text{Ni}^{3+}$  de  $t_{2g}^6 d_{z^2}^1$  a  $t_{2g}^6 d_{x^2-y^2}^1$ . En la tabla 8 se dará un resumen acerca de valores de longitudes de enlace de Ni-O en los octaedros para analizar la presencia de este efecto en los compuestos de estudio.
  - La interacción electrostática entre los iones cargados, también puede influir en los parámetros de celda. Al sustituir un catión trivalente por un divalente, la atracción electrostática que existe entre O y el ion A disminuye.

Tabla 8. Longitudes de enlace de Ni-O<sub>ecuatorial</sub> (con posición de Wyckoff 4c) y Ni-O<sub>apical</sub> (con posición de Wyckoff 4e).

Gd <sub>2-x</sub> Sr <sub>x</sub> NiO <sub>4+δ</sub>							
x	0.75	0.80	0.90	1.0	1.10	1.20	1.25
Ni <sub>2a</sub> -O <sub>4c(ec)</sub> (Å)	1.8958(1)	1.8898	1.8871	1.8936	1.8938(1)	1.8922	1.8954(1)
Ni <sub>2a</sub> -O <sub>4e(ap)</sub> (Å)	1.8744(1)	2.0977	2.0596(61)	1.9463(147)	1.853(1)	2.1126	2.0555(1)
Distorsión							

Se observa que la composición de estroncio de 0.75 y 1.10 son las únicas que presentan una disminución en la longitud de enlace Ni-O orientados en el eje z, esto se explica como el desdoblamiento del bloque e<sub>g</sub>, con el electrón en el orbital  $d_{x^2-y^2}^1$ , o sea, localizado en el plano *ab*, por lo que la repulsión electrónica genera que los O<sub>ecuatoriales</sub> se alejen del Ni(II).

Contrario a esto, en las otras estequiometrías de estroncio, el electrón se encuentra en el orbital  $d_{z^2}^1$ , aumentando las distancias de enlace en el eje c.

De igual manera que con los parámetros de red, no existe una tendencia de estas distorsiones por lo que no se pueden atribuir a la cantidad de estroncio cuando se toma en cuenta su radio iónico (mayor que el de gadolinio) y se tendría que recurrir nuevamente a las conjeturas ya planteadas sobre la formación de Ni(III), Ni(IV), defectos de oxígeno y distorsión de octaedros.

### 9.3. Transporte eléctrico en la región de bajas temperaturas.

La técnica utilizada para medir propiedades de transporte eléctrico fue la de cuatro-puntas a bajas temperaturas, en un intervalo de 16 a 300 K.

Con este análisis sólo se pretende conocer el comportamiento de los compuestos sintetizados, no se puede hacer una comparación cuantitativa porque hay dudas en la calidad del sinterizado y los efectos de éste en la conducción eléctrica.

---

Existen sin embargo tendencias muy marcadas que hacen de este sistema una situación también complicada en lo que a transporte eléctrico se refiere.

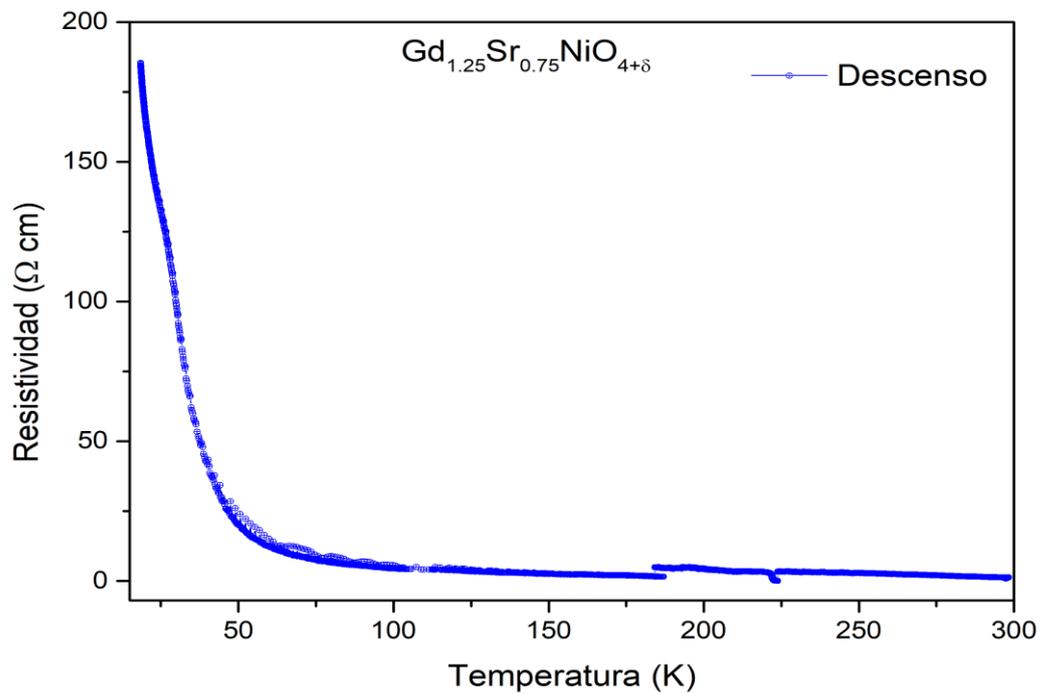
Además se reporta que en las muestras policristalinas se espera que la resistividad en función de la temperatura varíe con el tamaño y la forma de los límites de grano y por lo tanto, la estimación precisa de los valores de resistividad es a menudo complicada en los niquelatos de tierras raras (Brian W. Arbuckle, K. V. Ramanujachary, 1990), sin poder tener una tendencia adecuada respecto al intercambio de  $\text{Sr}^{2+}$  por  $\text{Gd}^{3+}$ .

Por otra parte, se sabe que las propiedades electrónicas, en este tipo de sistemas, está estrechamente relacionado con el contenido de oxígeno, pues se piensa que éstas dependen de los niveles de energía de los orbitales  $d$  del níquel y  $p$  del oxígeno cercanos a la energía de Fermi (S. M. Doyle, 1992).

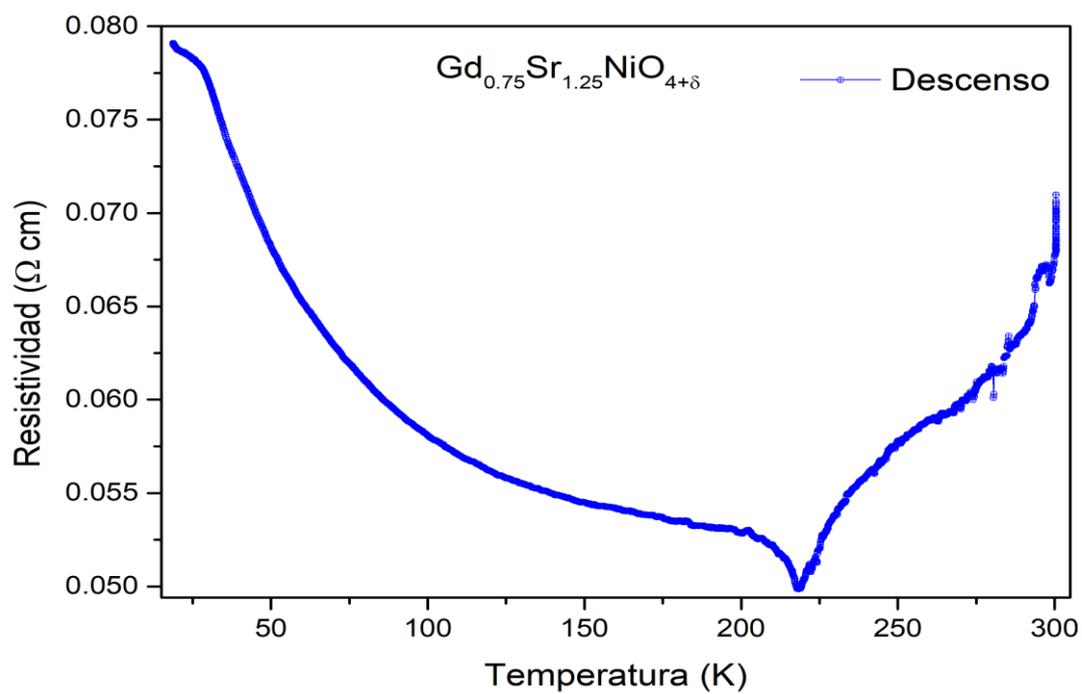
Los datos obtenidos de resistividad vs temperatura, con descenso de ésta, se muestran en las gráficas 5 y 6 para  $x = 0.75$  y  $1.25$  respectivamente (mayor y menor concentración de estroncio) así como en el anexo para todas las composiciones. Los resultados para la disminución y el aumento de temperatura, presentan prácticamente el mismo comportamiento, por lo que sólo se tabula el descenso de temperatura.

Las dimensiones de las pastillas medidas se muestran en la sección de resistividad eléctrica en el anexo.

Gráfica 5. Gráfica de Resistividad ( $\alpha$  0.0005 A) en función de la temperatura para el sistema  $Gd_{1.25}Sr_{0.75}NiO_{4+\delta}$ .



Gráfica 6. Gráfica de Resistividad ( $\alpha$  0.1 A) en función de la temperatura para el sistema  $Gd_{0.75}Sr_{1.25}NiO_{4+\delta}$ .



---

En las gráficas de resistividad (5, 6 y anexo de propiedades eléctricas), se observa que el sistema  $\text{Gd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  para composiciones  $x = 0.75, 0.80$  y  $0.90$  presentan un comportamiento del tipo semiconductor, con una energía de activación que puede anticiparse (sin hacer un análisis detallado) del tipo Arrhenius. Típicamente al disminuir la temperatura, la resistividad incrementa como una función exponencial de la temperatura.

Las gráficas del transporte eléctrico en las composiciones mayores de  $x = 0.90$  comienzan a presentar comportamientos que ya no son típicos de un semiconductor clásico y un cierto carácter metálico aparece en la región de altas temperaturas, particularmente para  $x = 1.10$  y  $1.20$  (ver apartado de medidas eléctricas en anexo). Es también notorio que existe una transición de fase electrónica en estas composiciones y que, de un comportamiento metálico a temperaturas mayores de 200 K, se pasa a un comportamiento aislante, para un mismo valor de la composición. Análisis más detallados sobre estos comportamientos están siendo elaborados, pero se anticipa que serán complejos y que se requerirá de alguna información sobre el estado electrónico de los cationes de Ni. Lo que sí parece claro es que en todas las situaciones el valor de la resistividad es fuertemente dependiente del contenido de  $\text{Sr}^{2+}$  y que, de valores relativamente altos de la resistividad, del orden de las decenas de  $\Omega\text{-cm}$  se pasa a valores de varias milésimas de  $\Omega\text{-cm}$ . Lo anterior debe ser correlacionado, tanto con los parámetros de celda cristalina, ya que la conductividad en el plano  $ab$  se espera que sea 100 veces mayor que en el eje  $c$ , como del contenido de  $\text{Ni}^{3+}$  y los estados electrónicos con los que se asocia la ruptura de la degeneración que origina la distorsión estructural de Jahn-Teller. De esta manera se puede tener una sugerencia sobre si la población del nivel electrónico para los niveles  $e_g$  está favorecida para  $d(x^2 - y^2)$  o para  $d(z^2)$ ; el primer caso haría al sistema menos resistivo y el segundo lo haría más resistivo. Conjuntamente con esto deben realizarse medidas de estados paramagnéticos y su población relativa mediante espectroscopia de resonancia paramagnética electrónica (EPR).

---

#### 9.4. Magnetismo en la región de bajas temperaturas

Los experimentos para determinar propiedades magnéticas se realizaron en un intervalo de 2 a 300 K. En un apartado anterior (8.4) ya se han descrito las características del equipo y las condiciones.

Se obtuvieron resultados de magnetización vs temperatura, los cuales fueron cambiados a términos de susceptibilidad magnética por mol de fórmula utilizando la ecuación 5 conociendo la magnitud del campo aplicado (100 Oe).

Para sustraer la componente diamagnética, se utilizó la ecuación 56. Las constantes de pascal (Bain & Berry, 2008b) para los cationes individuales se muestran en la tabla 8 y posteriormente se presenta el cálculo para obtener  $\chi_D$  de cada compuesto.

Tabla 9. Constantes de Pascal para iones individuales y para los compuestos con diferente composición.

Constantes de Pascal			
Catión	$\times 10^{-6}$ (emu/mol)	Composición ( $x$ ) $Gd_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$	$\times 10^{-6}$ (emu/mol)
Gd <sup>3+</sup>	-20	0.75	-99.25
Sr <sup>2+</sup>	-19	0.80	-99.2
Ni <sup>3+</sup>	-12	0.90	-99.1
O <sup>2-</sup>	-12	1.00	-99
		1.10	-98.9
		1.20	-98.8
		1.25	-98.75

---


$$\chi_D = (2 - x)Gd^{3+} + xSr^{2+} + Ni^{3+} + 4O^{2-}$$

$$\chi_D = 2Gd^{3+} + Ni^{3+} + 4O^{2-} + x(Sr^{2+} - Gd^{3+})$$

$$\chi_D = [2(20) + 12 + 4(12) + x(19 - 20)] \cdot \frac{10^{-6} \text{ emu}}{\text{mol}} = [100 + x(-1)] \cdot \frac{10^{-6} \text{ emu}}{\text{mol}}$$

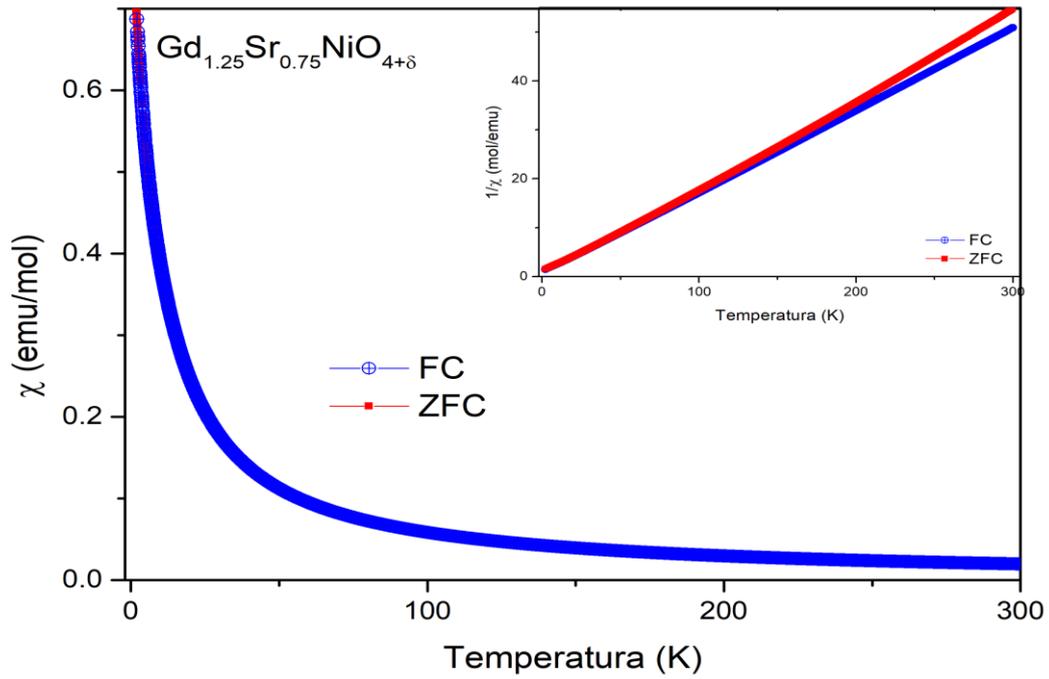
Se llevó a cabo el ajuste de Curie-Weiss, para así poder determinar las constantes magnéticas de cada compuesto en la región de comportamiento paramagnético. Cabe mencionar aquí un par de cosas, a) el sistema parece carecer de orden magnético de largo alcance y que en todo el intervalo de temperaturas que aquí se ha estudiado es aparentemente un paramagneto, b) el ajuste de los datos de acuerdo con una ecuación de Curie-Weiss debe ser estrictamente realizado en las condiciones de campos magnéticos bajos y altas temperaturas, según dicta la deducción de Langevin (Knobel et al., 2004).

Debido a que el sistema parece retener el campo a composiciones elevadas de estroncio, como se muestra en las gráficas 7 y 10 para  $x = 0.75$  y  $1.25$  respectivamente (todas las gráficas de susceptibilidad magnética vs temperatura se muestran en el anexo, en el apartado de medidas magnéticas), se determinaron las constantes magnéticas en los dos experimentos (FC y ZFC).

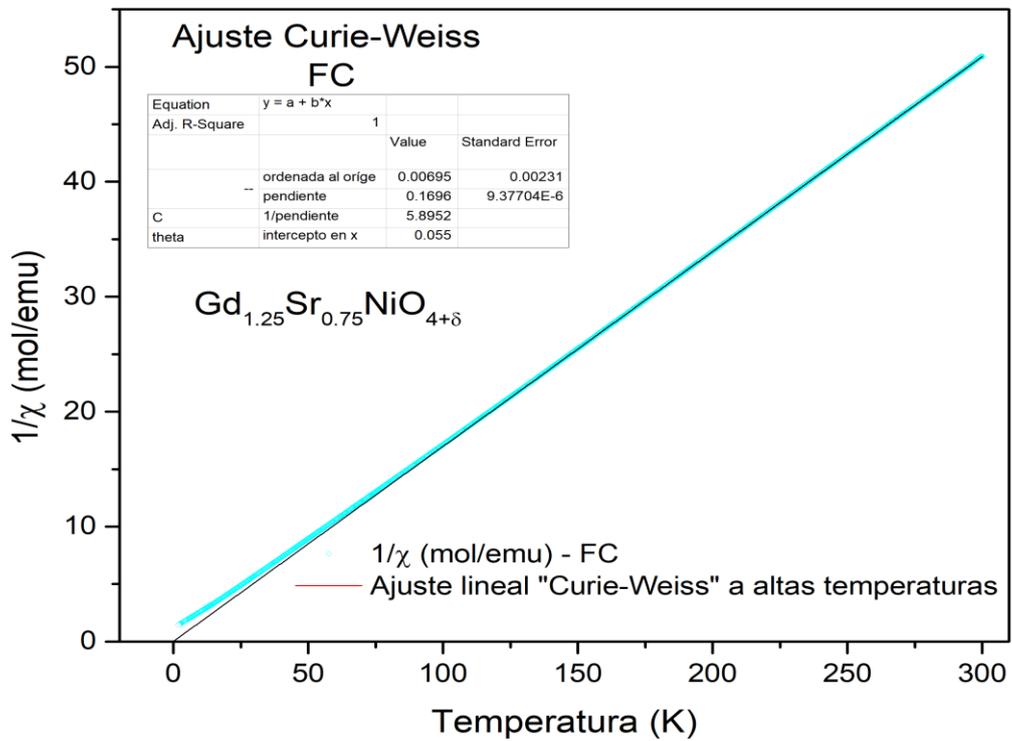
Posteriormente se presentan las gráficas 8 y 9 para  $x = 0.75$  en FC y ZFC respectivamente y 11 y 12 para  $x = 1.25$  (las gráficas para todas las concentraciones se muestran en el anexo) en donde se muestra el inverso de la ecuación 12 (ley de Curie-Weiss), para obtener la constante de Curie C (como pendiente) y la constante de Weiss  $\theta$  (como intersección en T(x)), se puede analizar que los datos de susceptibilidad paramagnética obtenidos para cada compuesto, siguen la ley de Curie-Weiss pues muestran un comportamiento lineal.

○  $Gd_{1.25}Sr_{0.75}NiO_{4+\delta}$

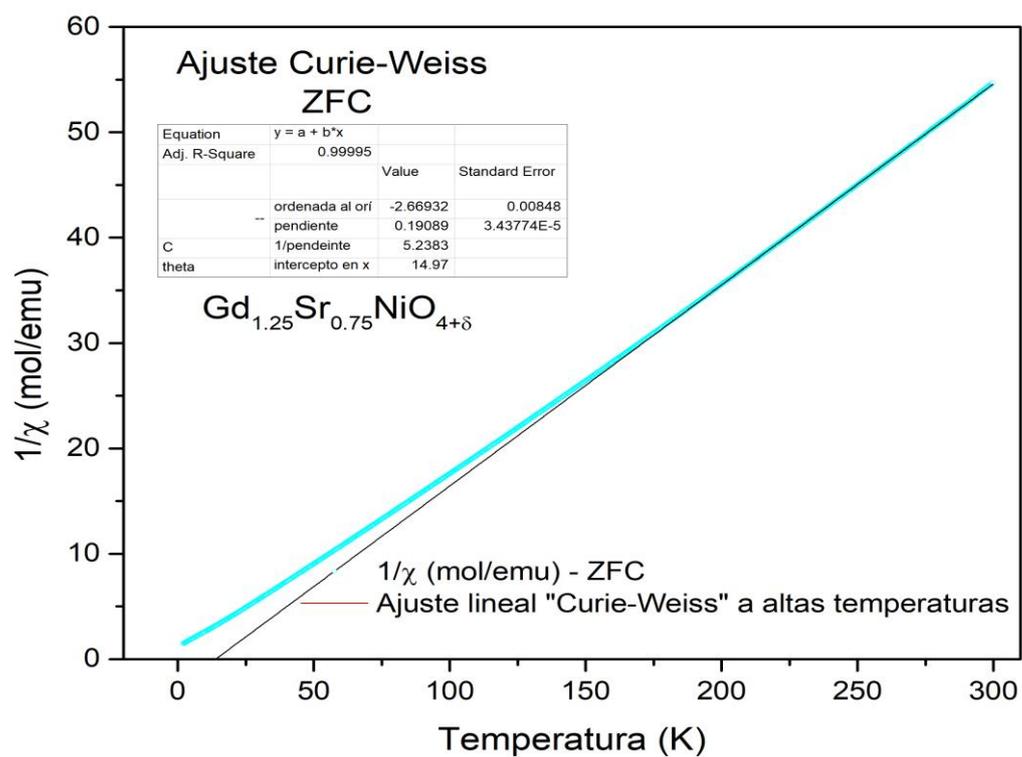
Gráfica 7. Susceptibilidad magnética FC y ZFC en función de la temperatura para  $Gd_{0.75}Sr_{0.75}NiO_{4+\delta}$



Gráfica 8. Ajuste C-W de ZFC. Inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura para  $Gd_{1.25}Sr_{0.75}NiO_{4+\delta}$ .

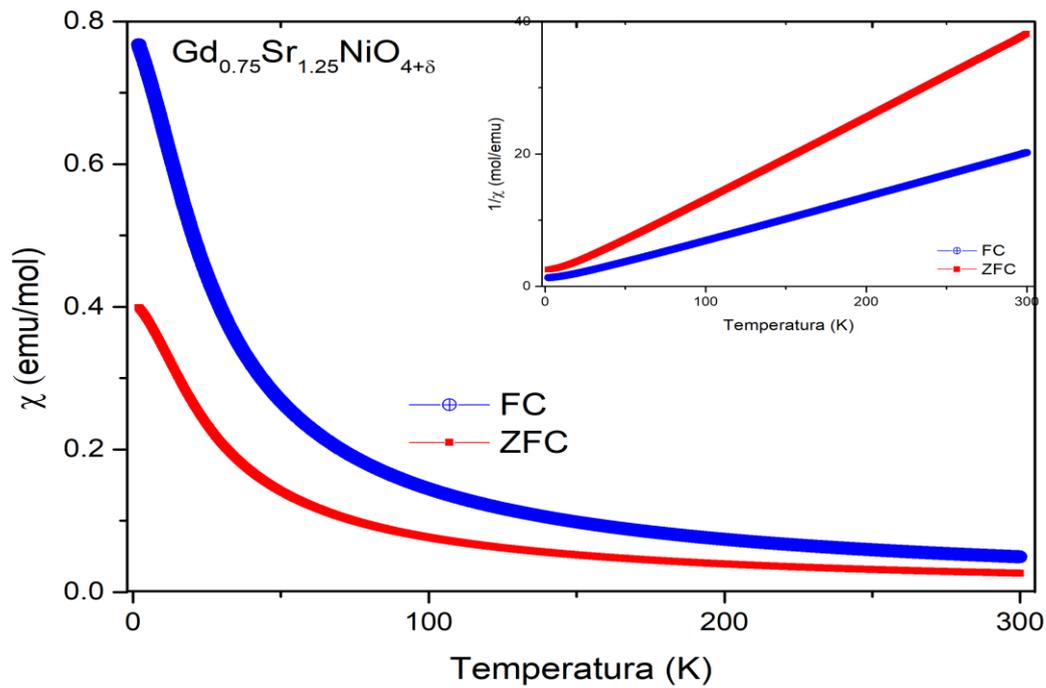


Gráfica 9. Ajuste C-W de ZFC. Inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura para  $Gd_{1.25}Sr_{0.75}NiO_{4+\delta}$ .

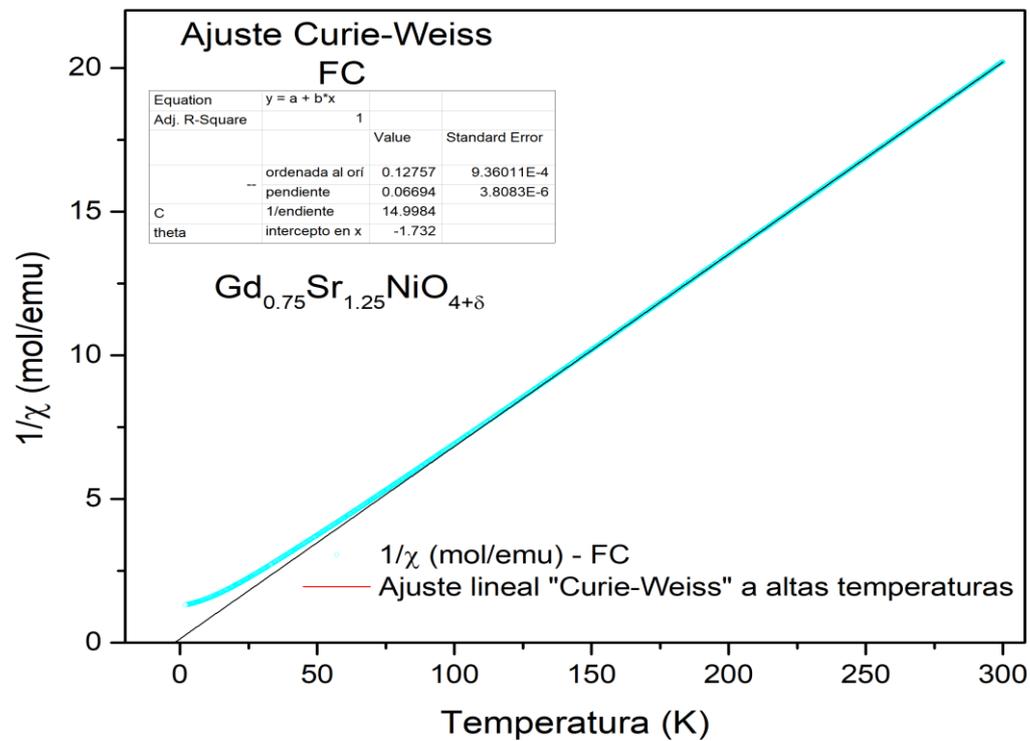


○  $Gd_{0.75}Sr_{1.25}NiO_{4+\delta}$

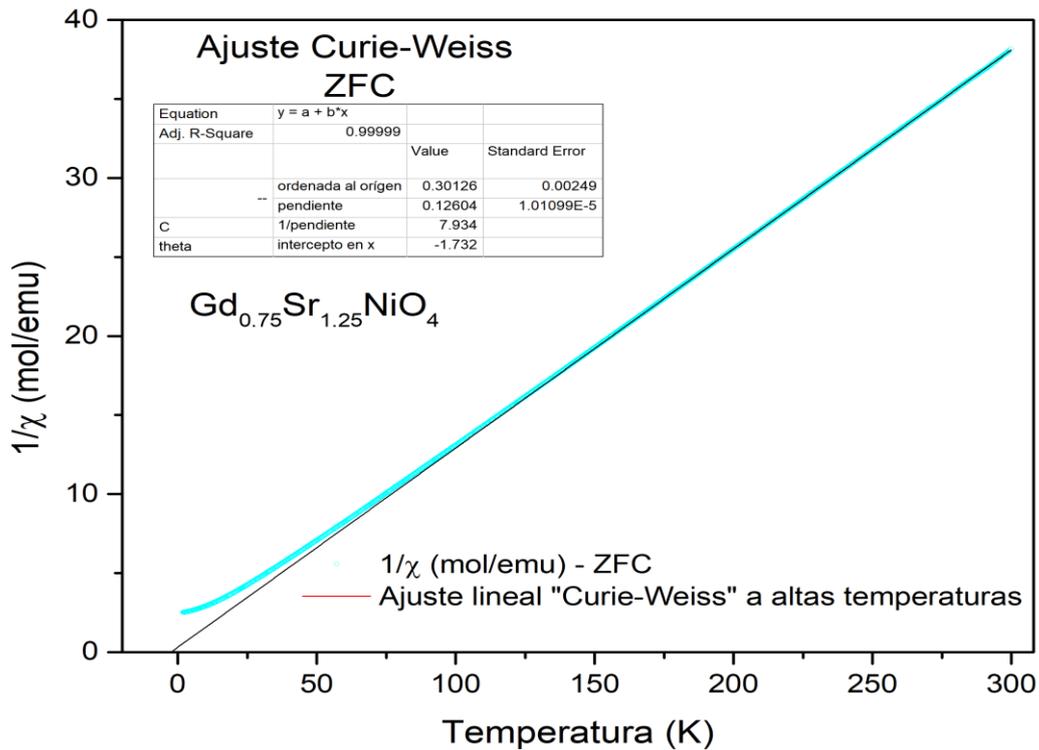
Gráfica 10. Susceptibilidad magnética FC y ZFC en función de la temperatura para  $Gd_{0.75}Sr_{1.25}NiO_{4+\delta}$ .



Gráfica 11. Ajuste C-W de FC. Inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura para  $Gd_{0.75}Sr_{1.25}NiO_{4+\delta}$ .



Gráfica 12. Ajuste C-W de ZFC. Inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura para  $Gd_{0.75}Sr_{1.25}NiO_{4+\delta}$ .



No se observa ningún máximo en las gráficas de susceptibilidad vs temperatura (7 y 10) por lo que no es posible notar un máximo a la susceptibilidad que se asocia a un cambio en el orden magnético y se observa que hay un buen apego a un paramagneto de C-W a altas temperaturas.

De los ajustes, se obtienen la constante de Curie y la constante de Weiss, las cuales se muestran en la tabla 9.

Los estudios magnéticos en el sistema  $Gd_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$  parecen corresponder a un sistema de Curie-Weiss en los menores contenidos de Sr ( $x = 0.75, 0.80, 0.90$  y  $1.0$ ), sin embargo, la aparición de diferentes valores en la magnetización para una misma muestra en las rutas de ZFC y FC estarían asociados con la presencia de un orden magnético en valores de  $x = 1.10, 1.20$  y  $1.25$ . Ahora, dado que los valores de la magnetización en la ruta de FC son mayores, de manera constante en todas las muestras con esta composición, puede sugerirse que existe una fracción de fase en la que existe un ordenamiento ferromagnético. De esta manera se explica el diferente

---

comportamiento de las medidas en ZFC y FC, ya que la muestra al ser medida con por la ruta de FC, tendría la capacidad de retener un cierto valor de la magnetización que sería mostrado al momento de hacer la medición en la ruta de descenso en temperatura. Sin embargo, los valores de la constante de Weiss ( $\theta$ ) por ambas rutas de medición parecen no ser contundentes, ya que su valor no se aleja mucho de un valor de cero, que sería el caso de un paramagneto ideal. A partir de estas consideraciones resulta claro que las mediciones magnéticas en estas muestras deben ahora contemplar las mediciones de magnetización contra campo magnético a un valor constante de temperatura. De esta manera, por la presencia de una histéresis magnética se tendrá la prueba convincente de que la muestra tiene un comportamiento ferromagnético en los intervalos de composición que se han mencionado.

En los compuestos de  $Gd_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$ , se tiene tres cationes magnéticos que son  $Gd^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$  (bajo espín) y  $Ni^{3+}$  (bajo espín), pero debido a que las composiciones de los iones magnéticos no son de estequiometría 1, se hace un ajuste a la ecuación 41 para obtener el número efectivo de magnetones de Bohr  $p$ , que nos lleva al momento magnético efectivo.

$$p = \left(\frac{3k_B}{\mu_B^2 N}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{C}{n}\right)^{1/2} \quad \text{ec. (57)}$$

En donde  $n$  representa el número de mol de átomo magnético por mol de compuesto, para Gadolinio es igual a  $\frac{2-x}{x}$ , para níquel  $Ni^{2+}$  es  $1-x$  y  $x$  para  $Ni^{3+}$ , debido a que se considera que la fracción de  $Ni^{3+}$  aumenta proporcionalmente con la concentración de  $Sr^{2+}$ . Considerando los valores teóricos de  $\mu_{efe}$  para  $Gd^{3+}$  es de  $7.94 \mu_B$ , para  $Ni^{2+}$   $2.83 \mu_B$  y para  $Ni^{3+}$   $1.73 \mu_B$ . Los valores obtenidos para el momento efectivo están en términos de magnetones de Bohr, que en el SI es  $9,27400968(20) \times 10^{-24} \text{ J/T}$ .

Tabla 10. Constantes magnéticas para el sistema  $Gd_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$ .

Composición (x) $Gd_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$	C (emuK/mol)	$\Theta$ (°)	$\mu_{efe}$ ( $\mu_B$ )
0.75 (FC)	5.895	0.055	5.951
0.75 (ZFC)	5.2383	14.97	6.0
0.80 (FC)	7.054	-11.448	6.66
0.80 (ZFC)	7.088	17.12	6.598
0.90 (FC)	10.1306	-0.41	8.36
0.90 (ZFC)	10.1812	-2.587	8.48
1.00 (FC)	6.3633	-2.587	6.98
1.00 (ZFC)	6.3975	-4.84	7.11
1.10 (FC)	7.333	-7.87	8.012
1.10 (ZFC)	7.374	-10.126	8.02
1.20 (FC)	7.823	-7.018	8.69
1.20 (ZFC)	4.152	-7.018	6.38
1.25 (FC)	14.948	-1.732	3.79
1.25 (ZFC)	7.934	-1.732	8.84

Nótese que, al aumentar la concentración de estroncio, los valores para los  $\mu_{efe}$  calculados son más cercanos al  $\mu_{efe}$  de  $Gd^{3+}$  que es el catión con mayor momento magnético.

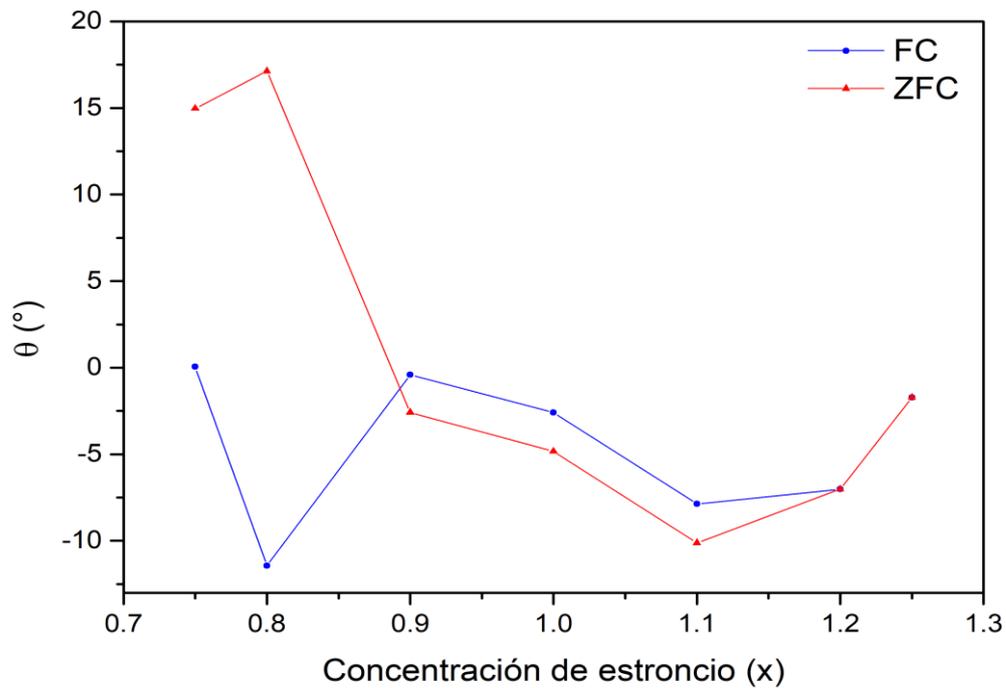
El valor de la constante de Weiss ( $\theta$ ), demuestra que todos los compuestos (gráfica 13) a excepción del  $Gd_{1.25}Sr_{0.75}NiO_{4+\delta}$  muestran interacción antiferromagnética entre los momentos magnéticos dentro del compuesto.

En la gráfica 14, se observa que no existe alguna relación entre el valor de la constante de Curie con la concentración de estroncio en los compuestos, sin embargo, si se puede apreciar que los dos experimentos (FC) y (ZFC) muestran la misma tendencia. A pesar que en las gráficas 7 y 10 en donde se muestran los experimentos, se aprecia que debido a que el ZFC se realiza primero, las

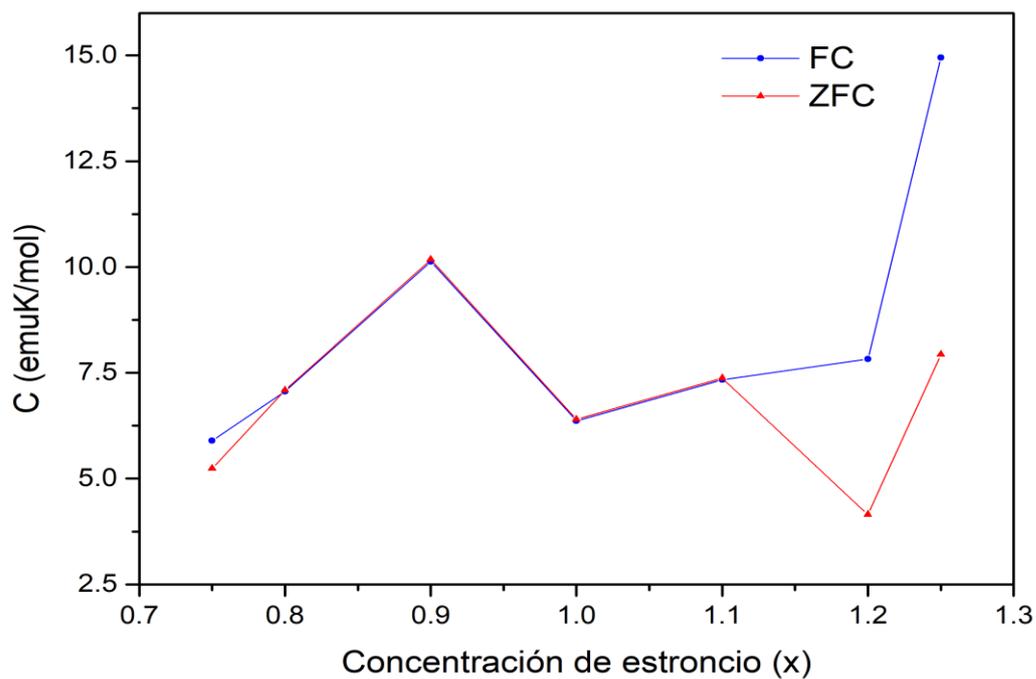
---

muestras quedan magnetizadas debido al campo aplicado cuando se hace el experimento FC.

Gráfica 13. Relación de la constante de Weiss ( $\theta$ ) con la concentración de estroncio ( $x$ ).



Gráfica 14. Relación de la constante de Curie ( $C$ ) con la concentración de estroncio ( $x$ ).



---

## 10. CONCLUSIONES

- Se logró sintetizar el sistema  $\text{Gd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  por el método del precursor polimérico de “Pechini”, determinando el intervalo de formación en  $0.75 \leq x \leq 1.25$ . Los compuestos obtenidos no se encuentran reportados en la base de datos de la ICDD a excepción de  $x = 1.0$ .
- Se logró caracterizar los compuestos por medio de la técnica de difracción de rayos X en polvos, obteniéndose patrones prácticamente puros que sugieren la formación de una sola fase con la estructura tipo  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ .
- A partir de los refinamientos por el método de Rietveld, se determinó que los compuestos presentan una estructura tetragonal perteneciente al grupo espacial  $I 4/m m m$ .
- El análisis de los resultados de los refinamientos estructurales mostró que estos compuestos presentan distorsión de Jahn-Teller en los octaedros de Ni, sin revelar alguna tendencia sistemática con la concentración ( $x$ ) de estroncio, proponiendo que  $x$  no es directamente proporcional a la formación de  $\text{Ni}^{3+}$  y que existe la posibilidad de la formación de  $\text{Ni}^{4+}$ , especialmente en altos contenidos de Sr
- Las propiedades de transporte eléctrico exhiben un comportamiento de semiconductor clásico para  $x < 0.90$  y para  $x > 1.0$  comienzan a mostrar metalicidad con la presencia de una transición metal aislante a “altas temperaturas”.
- Se observó que la resistividad ( $\rho$ ) del compuesto es inversamente proporcional al contenido de estroncio ( $x$ ) en la estructura. Los cambios en la resistividad eléctrica van de centenas de  $\Omega\text{-cm}$ , para  $x = 0.75$ , a milésimas de  $\Omega\text{-cm}$  para  $x = 1.25$ .
- Se sugiere realizar un estudio de la estequiometría del oxígeno en el compuesto, pues las propiedades eléctricas dependen fuertemente de los niveles energéticos de éste, así como de los niveles del  $\text{Ni}^{2+/3+/4+}$ .

- 
- Las medidas de las propiedades magnéticas, mostraron un comportamiento tipo Curie-Weiss para todos los compuestos, con un acoplamiento antiferromagnético.
  - No existe una tendencia del momento magnético efectivo de los compuestos con el contenido de estroncio, por lo que es indispensable un estudio más completo de la valencia del níquel presente en la estructura como catión magnético.
  - Las estructuras con mayor contenido de estroncio  $x \geq 1.10$ , sugieren que existe una fracción de fase en la que existe un ordenamiento ferromagnético, debido a la diferencia en comportamiento que presentan para los dos experimentos realizados (FC y ZFC), sin embargo, se recomienda realizar medidas de magnetización vs campo magnético a temperatura constante para obtener información de la presencia o no de histéresis magnética.

---

## 11. ANEXO

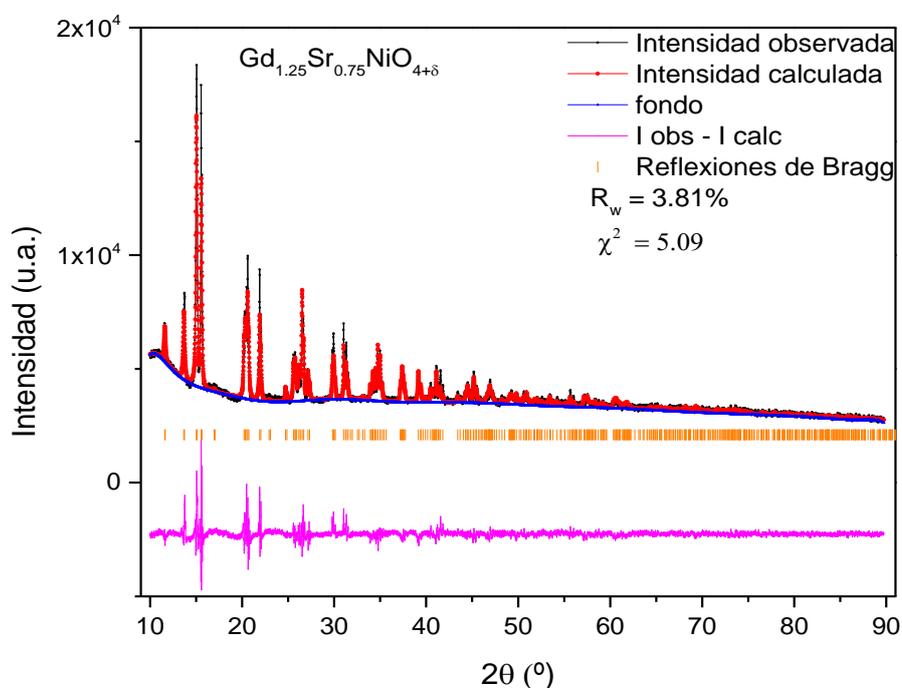
- *Resultados de Refinamiento*

En esta sección se muestran las gráficas de refinamiento obtenidas por el método de Rietveld. Además, se incluyen tablas que contienen los parámetros de red, así como los ajustes de bondad obtenidos del refinamiento.

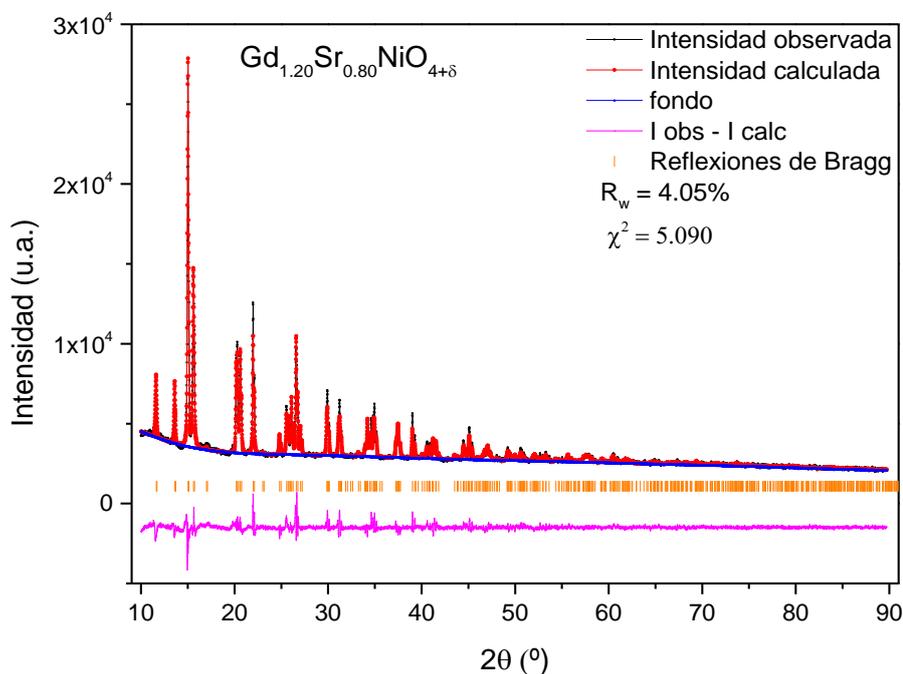
También se incluyen las tablas que contienen los parámetros estructurales. Todos los patrones se ajustaron con el grupo espacial  $I4/mmm$ , los valores del sitio de ocupación cristalográfica (SOF) se fijaron según la estequiometría del compuesto. Las estructuras se construyeron utilizando los parámetros obtenidos después del refinamiento.

### Gráficas de refinamiento

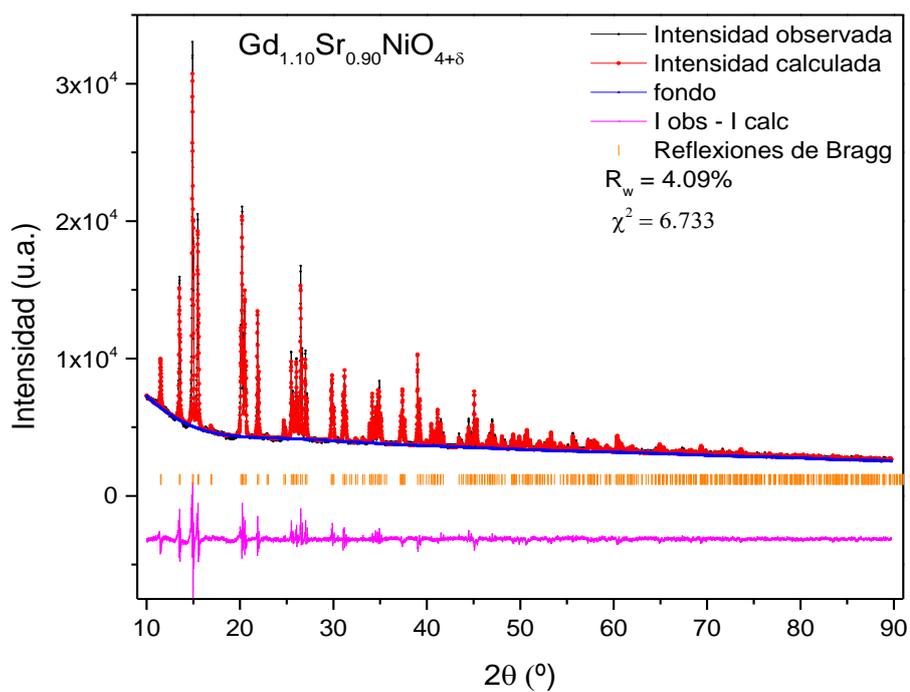
Gráfica 15. Refinamiento por el método de Rietveld para  $Gd_{1.25}Sr_{0.75}NiO_{4+\delta}$ . Se muestran algunos valores de los ajustes de bondad.



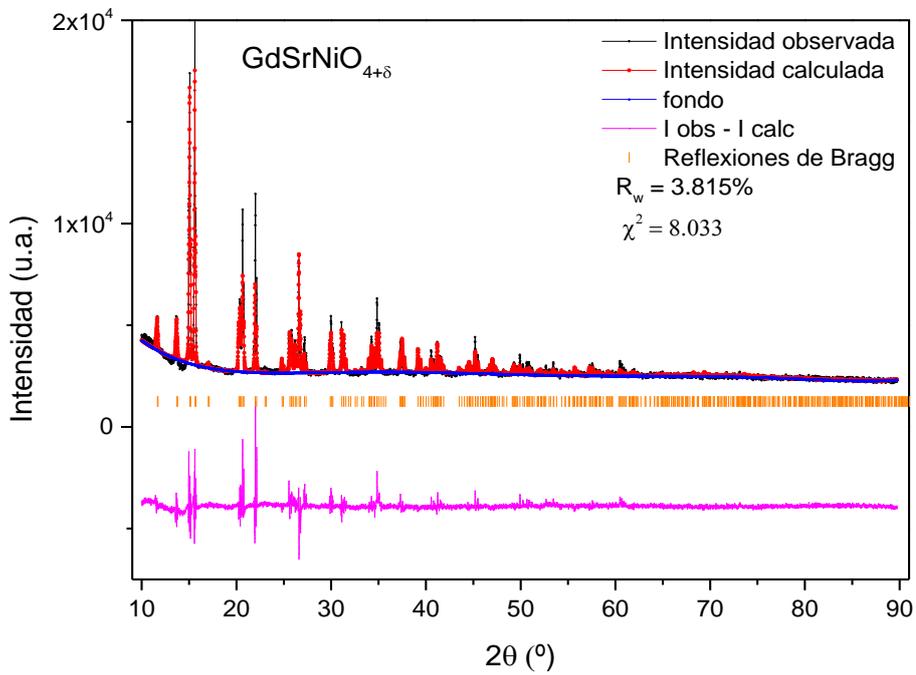
Gráfica 16. Refinamiento por el método de Rietveld para  $Gd_{1.20}Sr_{0.80}NiO_{4+\delta}$ . Se muestran algunos valores de los ajustes de bondad.



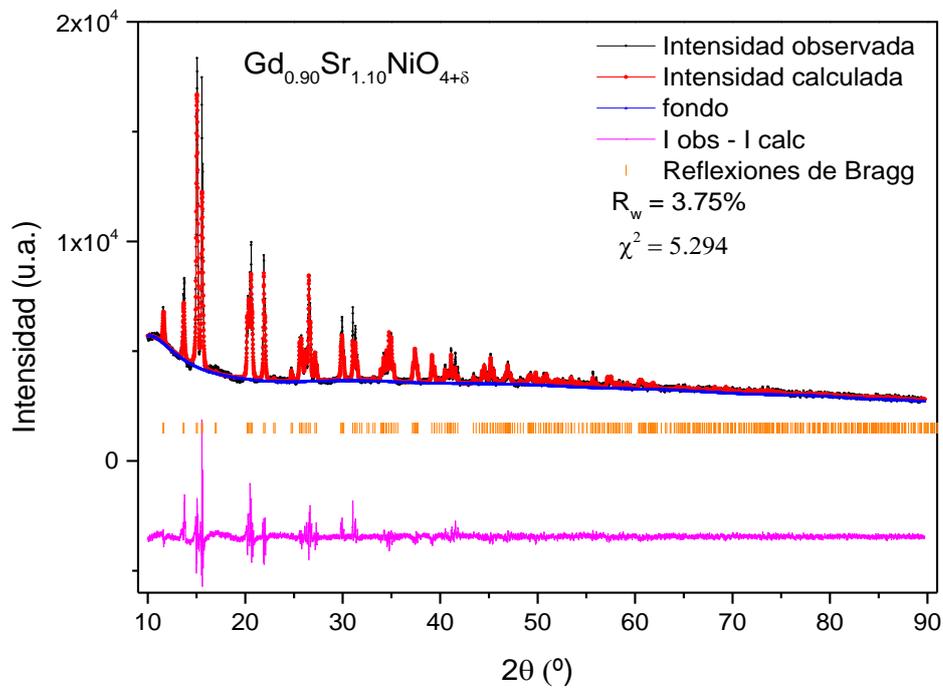
Gráfica 17. Refinamiento por el método de Rietveld para  $Gd_{1.10}Sr_{0.90}NiO_{4+\delta}$ . Se muestran algunos valores de los ajustes de bondad.



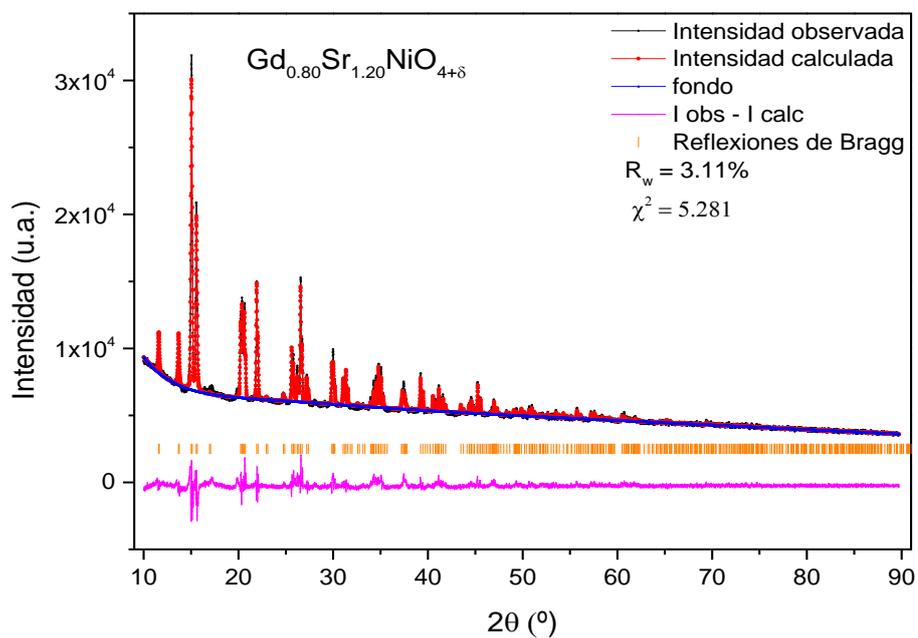
Gráfica 18. Refinamiento por el método de Rietveld para  $\text{GdSrNiO}_{4+\delta}$ . Se muestran algunos valores de los ajustes de bondad.



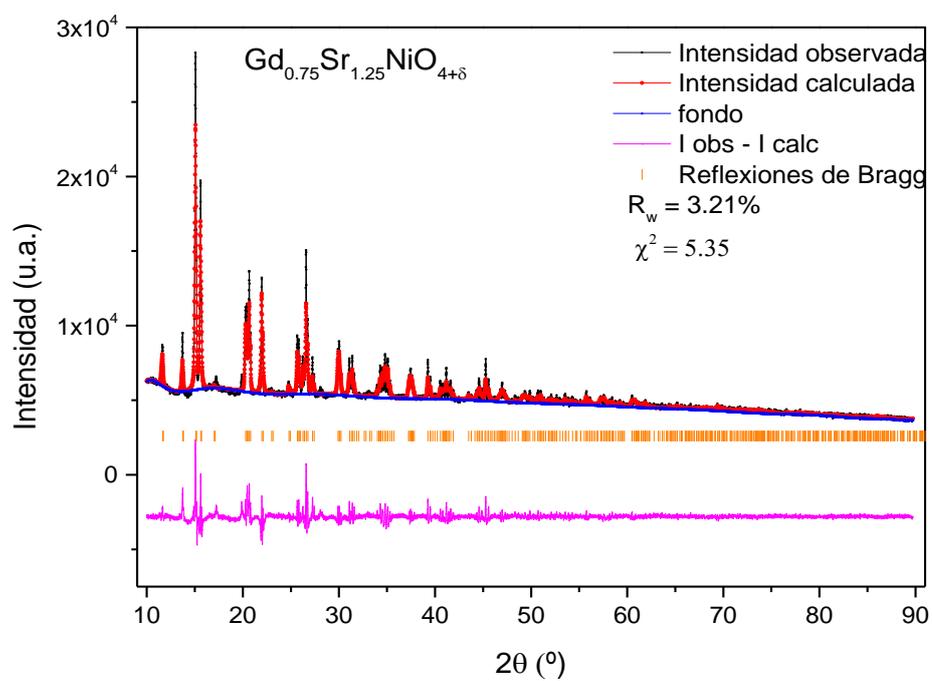
Gráfica 19. Refinamiento por el método de Rietveld para  $\text{Gd}_{0.90}\text{Sr}_{1.10}\text{NiO}_{4+\delta}$ . Se muestran algunos valores de los ajustes de bondad.



Gráfica 20. Refinamiento por el método de Rietveld para  $Gd_{0.80}Sr_{1.20}NiO_{4+\delta}$ . Se muestran algunos valores de los ajustes de bondad.



Gráfica 21. Refinamiento por el método de Rietveld para  $Gd_{0.75}Sr_{1.25}NiO_{4+\delta}$ . Se muestran algunos valores de los ajustes de bondad.



## Tablas de parámetros de red y ajustes de bondad

Tabla 11. Parámetros de red y valores de bondad obtenidos después de refinar la estructura  $Gd_{1.25}Sr_{0.75}NiO_{4+\delta}$ .

$Gd_{1.25}Sr_{0.75}NiO_{4+\delta}$		Tetragonal
Parámetros de red	a(Å)	3.7916
	b(Å)	3.7916
	c(Å)	12.2350
	$\alpha(^{\circ})$	90
	$\beta(^{\circ})$	90
	$\gamma(^{\circ})$	90
Valores de bondad	$R_p$	2.49
	$R_{wp}$	3.81
	$\chi^2$	5.460

Tabla 12. Parámetros de red y valores de bondad obtenidos después de refinar la estructura  $Gd_{1.20}Sr_{0.80}NiO_{4+\delta}$ .

$Gd_{1.20}Sr_{0.80}NiO_{4+\delta}$		Tetragonal
Parámetros de red	a(Å)	3.7796(1)
	b(Å)	3.7796(1)
	c(Å)	12.2891(4)
	$\alpha(^{\circ})$	90
	$\beta(^{\circ})$	90
	$\gamma(^{\circ})$	90
Valores de bondad	$R_p$	2.82
	$R_{wp}$	4.05
	$\chi^2$	5.090

Tabla 13. Parámetros de red y valores de bondad obtenidos después de refinar la estructura  $Gd_{1.10}Sr_{0.90}NiO_{4+\delta}$ .

$Gd_{1.10}Sr_{0.90}NiO_{4+\delta}$		Tetragonal
Parámetros de red	a(Å)	3.7742(1)
	b(Å)	3.7743(1)
	c(Å)	12.2449
	$\alpha(^{\circ})$	90
	$\beta(^{\circ})$	90
	$\gamma(^{\circ})$	90
Valores de bondad	R <sub>p</sub>	2.69
	R <sub>wp</sub>	4.09
	$\chi^2$	6.733

Tabla 14. Parámetros de red y valores de bondad obtenidos después de refinar la estructura  $GdSrNiO_{4+\delta}$ .

$GdSrNiO_{4+\delta}$		Tetragonal
Parámetros de red	a(Å)	3.7872(1)
	b(Å)	3.7872(1)
	c(Å)	12.2488(5)
	$\alpha(^{\circ})$	90
	$\beta(^{\circ})$	90
	$\gamma(^{\circ})$	90
Valores de bondad	R <sub>p</sub>	3.25
	R <sub>wp</sub>	3.815
	$\chi^2$	8.033

Tabla 15. Parámetros de red y valores de bondad obtenidos después de refinar la estructura  $Gd_{0.90}Sr_{1.10}NiO_{4+\delta}$ .

$Gd_{0.90}Sr_{1.10}NiO_{4+\delta}$		Tetragonal
Parámetros de red	a(Å)	3.7877(2)
	b(Å)	3.7877(2)
	c(Å)	12.2244(7)
	$\alpha(^{\circ})$	90
	$\beta(^{\circ})$	90
	$\gamma(^{\circ})$	90
Valores de bondad	$R_p$	2.39
	$R_{wp}$	3.75
	$\chi^2$	5.294

Tabla 16. Parámetros de red y valores de bondad obtenidos después de refinar la estructura  $Gd_{0.75}Sr_{1.25}NiO_{4+\delta}$ .

$Gd_{0.80}Sr_{1.20}NiO_{4+\delta}$		Tetragonal
Parámetros de red	a(Å)	3.7844(1)
	b(Å)	3.7844(1)
	c(Å)	12.2044(4)
	$\alpha(^{\circ})$	90
	$\beta(^{\circ})$	90
	$\gamma(^{\circ})$	90
Valores de bondad	$R_p$	2.15
	$R_{wp}$	3.11
	$\chi^2$	5.281

Tabla 17. Parámetros de red y valores de bondad obtenidos después de refinar la estructura  $Gd_{0.75}Sr_{1.25}NiO_{4+\delta}$ .

$Gd_{0.75}Sr_{1.25}NiO_{4+\delta}$		Tetragonal
Parámetros de red	a(Å)	3.7907(1)
	b(Å)	3.7907(1)
	c(Å)	12.2204
	$\alpha(^{\circ})$	90
	$\beta(^{\circ})$	90
	$\gamma(^{\circ})$	90
Valores de bondad	$R_p$	2.08
	$R_{wp}$	3.21
	$\chi^2$	5.35

Tablas de parámetros estructurales

Tabla 18. Parámetros estructurales obtenidos después del refinamiento por el método de Rietveld de la estructura  $Gd_{1.25}Sr_{0.75}NiO_{4+\delta}$ .

$Gd_{1.25}Sr_{0.75}NiO_{4+\delta}$			Grupo espacial: $I 4/m m m$ (139)			
Átomo	Sitio de Wyckoff	x/a	y/b	z/c	S.O.F.	U ( $\text{\AA}^2$ )
Ni	2a	0	0	0		0.0015
Gd	4e	0	0	0.36079	0.625	0.0001
Sr	4e	0	0	0.36100	0.375	0.0001
O(1)	4c	$\frac{1}{2}$	0	0	1.043	0.0072
O(2)	4e	0	0	0.15322	1.034	0.0040

Tabla 19. Parámetros estructurales obtenidos después del refinamiento por el método de Rietveld de la estructura  $Gd_{1.20}Sr_{0.80}NiO_{4+\delta}$ .

$Gd_{1.20}Sr_{0.80}NiO_{4+\delta}$			Grupo espacial: $I 4/m m m$ (139)			
Átomo	Sitio de Wyckoff	x/a	y/b	z/c	S.O.F.	U ( $\text{\AA}^2$ )
Ni	2a	0	0	0		0.0250
Gd	4e	0	0	0.36147(10)	0.6	0.0009(3)
Sr	4e	0	0	0.3610	0.4	0.0250
O(1)	4c	$\frac{1}{2}$	0	0		0.0087(22)
O(2)	4e	0	0	0.1707(7)		0.0250

Tabla 20. Parámetros estructurales obtenidos después del refinamiento por el método de Rietveld de la estructura  $Gd_{1.10}Sr_{0.90}NiO_{4+\delta}$ .

$Gd_{1.10}Sr_{0.90}NiO_{4+\delta}$			Grupo espacial: $I 4/m m m$ (139)			
Átomo	Sitio de Wyckoff	x/a	y/b	z/c	S.O.F.	U ( $\text{\AA}^2$ )
Ni	2a	0	0	0		0.0042
Gd	4e	0	0	0.35999	0.55	0.0001
Sr	4e	0	0	0.36100	0.45	0.0001
O(1)	4c	$\frac{1}{2}$	0	0	1.10922	0.0003
O(2)	4e	0	0	0.16816		0.0003

Tabla 21. Parámetros estructurales obtenidos después del refinamiento por el método de Rietveld de la estructura  $GdSrNiO_{4+\delta}$

GdSrNiO <sub>4+δ</sub>			Grupo espacial: <i>I</i> 4/ <i>m m m</i> (139)			
Átomo	Sitio de Wyckoff	x/a	y/b	z/c	S.O.F.	U (Å <sup>2</sup> )
Ni	2a	0	0	0		0.0115(13)
Gd	4e	0	0	0.3590(7)	0.5	0.0014
Sr	4e	0	0	0.3606(13)	0.5	0.0190(23)
O(1)	4c	½	0	0		0.0001(4)
O(2)	4e	0	0	0.1589(12)		0.0156

Tabla 22. Parámetros estructurales obtenidos después del refinamiento por el método de Rietveld de la estructura  $Gd_{0.90}Sr_{1.10}NiO_{4+\delta}$

Gd <sub>0.90</sub> Sr <sub>1.10</sub> NiO <sub>4+δ</sub>			Grupo espacial: <i>I</i> 4/ <i>m m m</i> (139)			
Átomo	Sitio de Wyckoff	x/a	y/b	z/c	S.O.F.	U (Å <sup>2</sup> )
Ni	2a	0	0	0		0.0028(9)
Gd	4e	0	0	0.3613(2)	0.45	0.0001
Sr	4e	0	0	0.36100	0.45	0.0001
O(1)	4c	½	0	0		0.0001(27)
O(2)	4e	0	0	0.1515(8)		0.0037(27)

Tabla 23. Parámetros estructurales obtenidos después del refinamiento por el método de Rietveld de la estructura  $Gd_{0.80}Sr_{1.20}NiO_{4+\delta}$

Gd <sub>0.80</sub> Sr <sub>1.20</sub> NiO <sub>4+δ</sub>			Grupo espacial: <i>I</i> 4/ <i>m m m</i> (139)			
Átomo	Sitio de Wyckoff	x/a	y/b	z/c	S.O.F.	U (Å <sup>2</sup> )
Ni	2a	0	0	0		0.0027(7)
Gd	4e	0	0	0.36000(17)	0.4	0.0250
Sr	4e	0	0	0.36100	0.6	0.0250
O(1)	4c	½	0	0		0.0250
O(2)	4e	0	0	0.1731(7)		0.0216(24)

Tabla 24. Parámetros estructurales obtenidos después del refinamiento por el método de Rietveld de la estructura  $Gd_{0.75}Sr_{1.25}NiO_{4+\delta}$

Gd <sub>0.75</sub> Sr <sub>1.25</sub> NiO <sub>4+δ</sub>			Grupo espacial: <i>I</i> 4/ <i>m m m</i> (139)			
Átomo	Sitio de Wyckoff	x/a	y/b	z/c	S.O.F.	U (Å <sup>2</sup> )
Ni	2a	0	0	0		0.0001
Gd	4e	0	0	0.36100	0.375	0.0001
Sr	4e	0	0	0.36100	0.625	0.0001
O(1)	4c	½	0	0		0.0002
O(2)	4e	0	0	0.16820		0.0003

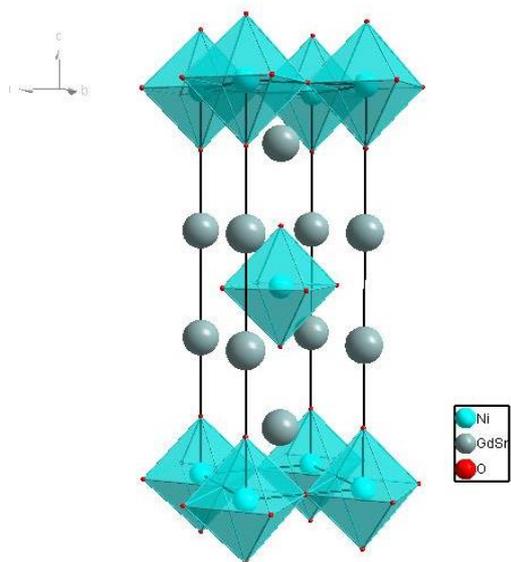


Figura 36. Celda unitaria de la estructura cristalina obtenida después de refinar  $Gd_{1.25}Sr_{0.75}NiO_{4+\delta}$ . En donde se muestran los octaedros y dentro de estos se encuentra el níquel.

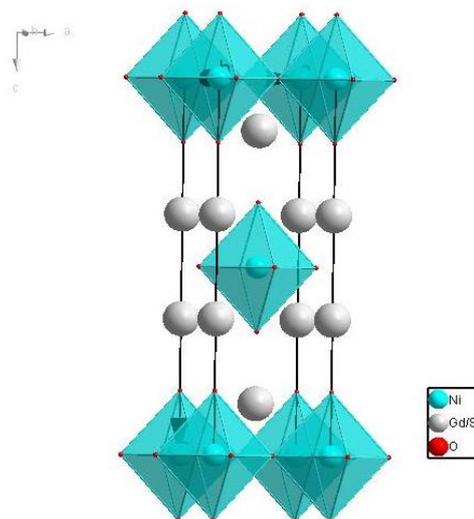


Figura 37. Celda unitaria de la estructura cristalina obtenida después de refinar  $Gd_{1.20}Sr_{0.80}NiO_{4+\delta}$ . En donde se muestran los octaedros y dentro de estos se encuentra el níquel.

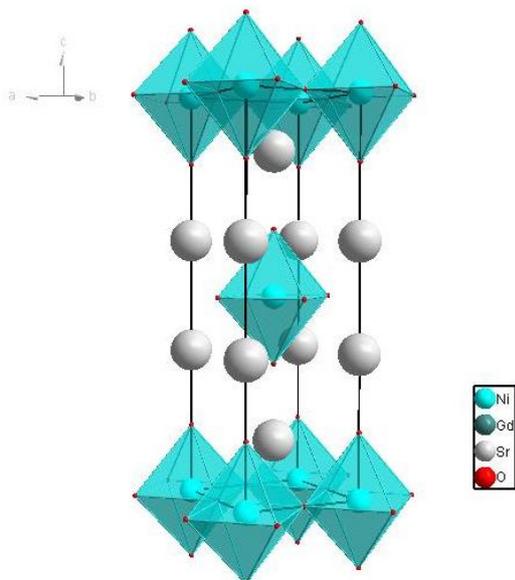


Figura 38. Celda unitaria de la estructura cristalina obtenida después de refinar  $Gd_{1.10}Sr_{0.90}NiO_{4+\delta}$ . En donde se muestran los octaedros y dentro de estos se encuentra el níquel.

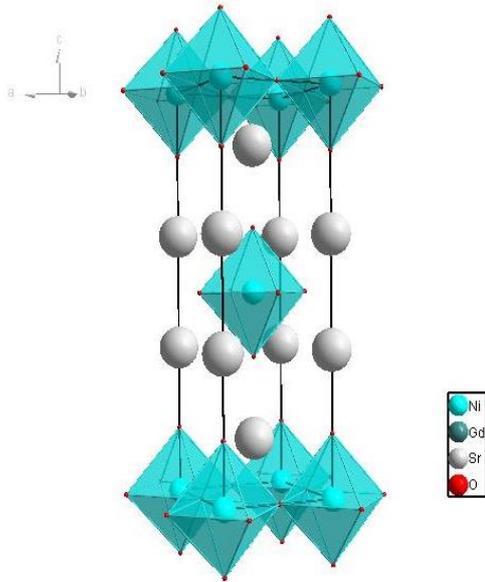


Figura 39. Celda unitaria de la estructura cristalina obtenida después de refinar  $GdSrNiO_{4+\delta}$ . En donde se muestran los octaedros y dentro de estos se encuentra el níquel.

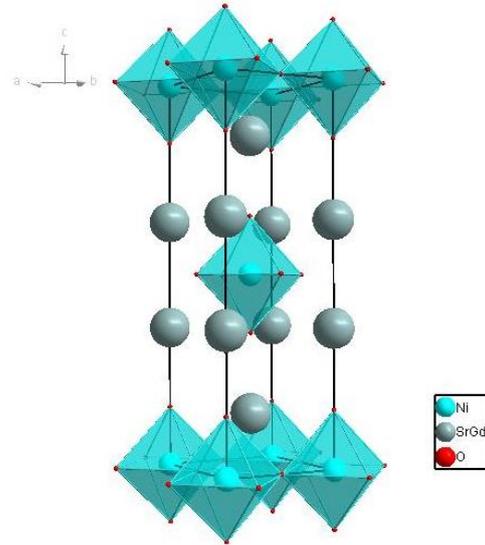


Figura 40. Celda unitaria de la estructura cristalina obtenida después de refinar  $Gd_{0.90}Sr_{1.10}NiO_{4+\delta}$ . En donde se muestran los octaedros y dentro de estos se encuentra el níquel.

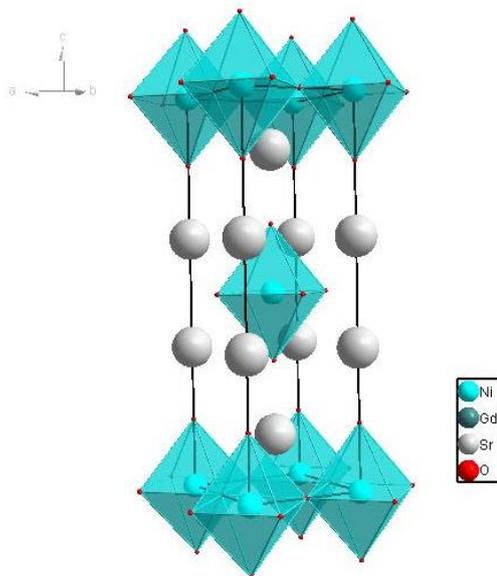


Figura 41. Celda unitaria de la estructura cristalina obtenida después de refinar  $Gd_{0.80}Sr_{1.20}NiO_{4+\delta}$ . En donde se muestran los octaedros y dentro de estos se encuentra el níquel.

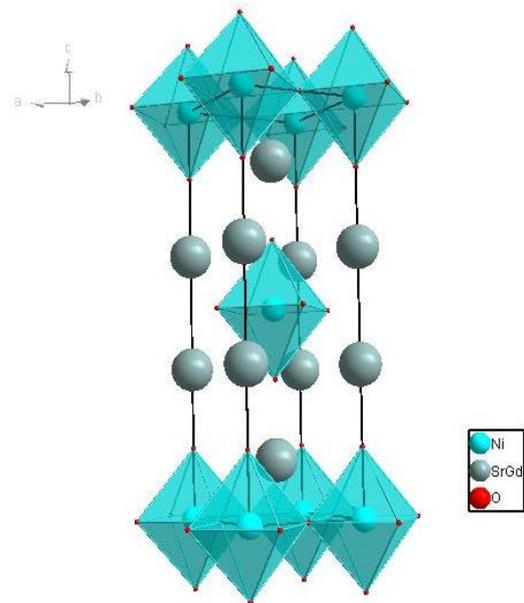


Figura 42. Celda unitaria de la estructura cristalina obtenida después de refinar  $Gd_{0.75}Sr_{1.25}NiO_{4+\delta}$ . En donde se muestran los octaedros y dentro de estos se encuentra el níquel.

Tabla 25. Parámetros de reflexión obtenidos para el compuesto  $Gd_{1.25}Sr_{0.75}NiO_{4+δ}$ .

Gd <sub>1.25</sub> Sr <sub>0.75</sub> NiO <sub>4+δ</sub>						
No.	2θ (°)	d (Å)	Intensidad (U.A.)	F	h	k l
1	6.647	6.1175	764533.60	35.93	0	0 2
2	11.240	3.6217	2824309.90	58.60	0	1 1
3	13.317	3.0587	2124196.59	120.70	0	0 4
4	14.675	2.7769	15517501.37	180.06	0	1 3
5	15.203	2.6811	11258950.70	224.86	1	1 0
6	16.609	2.4556	103969.04	16.72	1	1 2
7	19.866	2.0560	2483889.46	98.28	0	1 5
8	20.032	2.0392	1642101.48	161.19	0	0 6
9	20.263	2.0162	5360341.86	147.35	1	1 4
10	21.564	1.8958	6091716.75	236.96	0	2 0
11	22.589	1.8108	89972.28	21.37	0	2 2
12	24.380	1.6796	927267.55	52.55	1	2 1
13	25.244	1.6231	1974694.78	112.48	1	1 6
14	25.429	1.6114	1608223.78	102.29	0	2 4
15	25.822	1.5873	1458754.36	99.01	0	1 7
16	26.184	1.5657	6616561.20	151.31	1	2 3
17	26.818	1.5294	916646.97	163.38	0	0 8
18	29.484	1.3937	1493743.69	81.56	1	2 5
19	29.599	1.3885	1857459.47	129.16	0	2 6
20	30.682	1.3405	1974108.95	195.70	2	2 0
21	30.969	1.3284	1618116.11	126.54	1	1 8
22	31.429	1.3095	21253.14	14.73	2	2 2
23	32.180	1.2797	58428.55	25.06	0	1 9
24	32.772	1.2572	214491.59	48.97	0	3 1
25	33.579	1.2278	719653.68	92.11	2	2 4
26	33.701	1.2235	113585.97	73.47	0	0 10
27	33.885	1.2170	1368069.54	90.69	1	2 7
28	34.169	1.2072	1456985.02	133.56	0	3 3
29	34.410	1.1990	2090965.94	161.23	1	3 0
30	34.669	1.1903	1552109.28	140.05	0	2 8
31	35.086	1.1766	9300.06	7.77	1	3 2
32	36.822	1.1229	350344.60	71.08	0	3 5
33	36.917	1.1202	843947.51	110.63	2	2 6
34	37.049	1.1163	1576275.38	107.33	1	3 4
35	37.160	1.1131	543442.03	89.42	1	1 10
36	38.817	1.0673	1273981.83	143.67	0	1 11
37	39.069	1.0607	59299.71	22.08	1	2 9
38	39.571	1.0477	255791.39	46.50	2	3 1
39	40.136	1.0336	867109.76	86.98	1	3 6
40	40.363	1.0280	263503.40	68.24	0	2 10
41	40.521	1.0242	403394.76	84.80	0	3 7
42	40.711	1.0196	4856.77	18.71	0	0 12
43	40.765	1.0183	1622181.37	121.05	2	3 3
44	41.196	1.0081	841763.61	124.77	2	2 8
45	43.072	0.9662	397640.43	63.74	2	3 5
46	43.697	0.9530	55805.94	34.32	1	1 12
47	43.944	0.9479	555529.71	154.11	0	4 0
48	44.155	0.9436	998141.63	103.84	1	3 8
49	44.496	0.9367	2957.94	8.06	0	4 2
50	44.833	0.9300	1543281.61	131.36	1	2 11

Tabla 26. Parámetros de reflexión obtenidos para el compuesto  $Gd_{1.20}Sr_{0.80}NiO_{4+6}$ .

$Gd_{1.20}Sr_{0.80}NiO_{4+6}$						
No.	$2\theta$ (°)	d (Å)	Intensidad (U.A.)	F	h	k l
1	6.618	6.1445	603088.40	31.77	0	0 2
2	11.268	3.6126	3152631.63	62.08	0	1 1
3	13.258	3.0723	1864194.01	112.57	0	0 4
4	14.671	2.7778	14577006.93	174.46	0	1 3
5	15.252	2.6726	10505471.51	217.91	1	1 0
6	16.641	2.4508	169750.03	21.41	1	1 2
7	19.823	2.0605	2854346.79	105.11	0	1 5
8	19.943	2.0482	1482157.21	152.43	0	0 6
9	20.261	2.0164	5015808.07	142.52	1	1 4
10	21.634	1.8898	5543699.71	226.81	0	2 0
11	22.647	1.8063	47770.63	15.61	0	2 2
12	24.455	1.6745	1174342.36	59.32	1	2 1
13	25.202	1.6257	1615478.77	101.56	1	1 6
14	25.457	1.6097	1538726.00	100.17	0	2 4
15	25.741	1.5922	1834444.45	110.66	0	1 7
16	26.239	1.5625	5910885.63	143.33	1	2 3
17	26.697	1.5361	758044.12	147.87	0	0 8
18	29.506	1.3927	1481004.75	81.28	1	2 5
19	29.589	1.3889	1506049.22	116.26	0	2 6
20	30.782	1.3363	1695909.95	182.02	2	2 0
21	30.888	1.3318	1268433.03	111.73	1	1 8
22	31.520	1.3058	5736.69	7.68	2	2 2
23	32.063	1.2842	13271.83	11.90	0	1 9
24	32.876	1.2533	293479.19	57.48	0	3 1
25	33.548	1.2289	95404.45	67.00	0	0 10
26	33.647	1.2254	729814.33	92.96	2	2 4
27	33.868	1.2176	1731418.10	101.96	1	2 7
28	34.257	1.2042	1248171.84	123.97	0	3 3
29	34.523	1.1952	1724465.37	146.95	1	3 0
30	34.619	1.1920	1242221.72	125.09	0	2 8
31	35.191	1.1732	33453.72	14.78	1	3 2
32	36.883	1.1212	310625.84	67.05	0	3 5
33	36.951	1.1192	628830.33	95.59	2	2 6
34	37.041	1.1165	485218.92	84.20	1	1 10
35	37.132	1.1139	1605323.63	108.58	1	3 4
36	38.663	1.0714	1239670.61	141.10	0	1 11
37	39.011	1.0622	9745.51	8.93	1	2 9
38	39.700	1.0445	367388.07	55.93	2	3 1
39	40.188	1.0323	588187.85	71.74	1	3 6
40	40.272	1.0302	237291.48	64.59	0	2 10
41	40.524	1.0241	13122.91	30.59	0	0 12
42	40.546	1.0236	514873.02	95.86	0	3 7
43	40.880	1.0155	1341305.39	110.42	2	3 3
44	41.192	1.0082	653325.27	109.91	2	2 8
45	43.162	0.9642	322011.34	57.49	2	3 5
46	43.539	0.9563	102397.48	46.30	1	1 12
47	44.091	0.9449	436771.48	137.16	0	4 0
48	44.169	0.9433	740407.45	89.47	1	3 8
49	44.637	0.9339	4.09	0.30	0	4 2
50	44.733	0.9320	1421149.07	125.74	1	2 11
51	45.042	0.9259	1950.58	6.64	0	3 9
52	45.503	0.9171	17083.44	19.87	0	1 13
53	45.656	0.9141	253021.57	54.29	1	4 1
54	46.168	0.9046	162025.14	62.22	2	2 10
55	46.244	0.9031	289934.12	83.39	0	4 4
56	46.394	0.9004	42712.12	32.12	0	2 12
57	46.414	0.9000	682220.57	90.82	2	3 7
58	46.714	0.8946	816942.00	100.12	1	4 3
59	46.920	0.8909	274272.47	116.60	3	3 0
60	47.441	0.8816	8375.37	14.59	3	3 2
61	47.661	0.8778	124339.14	113.02	0	0 14
62	48.778	0.8589	188628.82	50.53	1	4 5
63	48.832	0.8580	193205.41	72.41	0	4 6
64	48.904	0.8568	398585.53	73.66	1	3 10
65	48.977	0.8556	323147.62	93.96	3	3 4
66	49.624	0.8451	543015.74	123.63	2	4 0

Tabla 27. Parámetros de reflexión obtenidos para el compuesto  $Gd_{1.10}Sr_{0.90}NiO_{4+6}$ .

<b><math>Gd_{1.10}Sr_{0.90}NiO_{4+6}</math></b>							
No.	$2\theta$ (°)	d (Å)	Intensidad (U.A.)	F	h	k	l
1	6.642	6.1224	572800.37	31.08	0	0	2
2	11.286	3.6068	2535970.41	55.76	0	1	1
3	13.306	3.0612	1643931.11	106.10	0	0	4
4	14.706	2.7711	14337254.38	173.45	0	1	3
5	15.273	2.6688	10405188.44	217.18	1	1	0
6	16.671	2.4465	165989.87	21.21	1	1	2
7	19.882	2.0544	2669160.39	101.96	0	1	5
8	20.016	2.0408	1686781.34	163.23	0	0	6
9	20.309	2.0117	4564468.12	136.29	1	1	4
10	21.665	1.8871	5714448.44	230.61	0	2	0
11	22.683	1.8034	66542.99	18.46	0	2	2
12	24.491	1.6721	833494.17	50.06	1	2	1
13	25.274	1.6212	1968095.76	112.43	1	1	6
14	25.509	1.6064	1282398.29	91.65	0	2	4
15	25.825	1.5871	1519804.23	101.07	0	1	7
16	26.285	1.5598	6018924.83	144.91	1	2	3
17	26.796	1.5306	734302.22	146.10	0	0	8
18	29.570	1.3898	1526068.09	82.69	1	2	5
19	29.662	1.3856	1882759.35	130.33	0	2	6
20	30.827	1.3344	1845146.35	190.16	2	2	0
21	30.985	1.3277	1203174.72	109.18	1	1	8
22	31.569	1.3038	15116.02	12.49	2	2	2
23	32.174	1.2799	52654.58	23.79	0	1	9
24	32.925	1.2515	194756.41	46.90	0	3	1
25	33.673	1.2245	91068.18	65.73	0	0	10
26	33.708	1.2232	587298.51	83.55	2	2	4
27	33.954	1.2146	1393445.51	91.73	1	2	7
28	34.314	1.2023	1312005.15	127.33	0	3	3
29	34.573	1.1935	1889585.73	154.06	1	3	0
30	34.716	1.1888	1250529.32	125.90	0	2	8
31	35.245	1.1715	21316.08	11.82	1	3	2
32	36.954	1.1191	347111.62	71.03	0	3	5
33	37.030	1.1169	850536.58	111.44	2	2	6
34	37.165	1.1129	487276.32	84.68	1	1	10
35	37.197	1.1120	1398918.12	101.56	1	3	4
36	38.801	1.0677	1323964.33	146.39	0	1	11
37	39.123	1.0593	52413.26	20.79	1	2	9
38	39.759	1.0430	234772.59	44.79	2	3	1
39	40.271	1.0303	830904.20	85.46	1	3	6
40	40.396	1.0272	216997.30	61.98	0	2	10
41	40.637	1.0214	407055.91	85.45	0	3	7
42	40.677	1.0204	909.20	8.09	0	0	12
43	40.946	1.0140	1447911.80	114.93	2	3	3
44	41.293	1.0058	679794.83	112.42	2	2	8
45	43.241	0.9626	385809.59	63.06	2	3	5
46	43.691	0.9531	33841.64	26.72	1	1	12
47	44.156	0.9436	517787.25	149.59	0	4	0
48	44.273	0.9412	740501.58	89.71	1	3	8
49	44.705	0.9326	1763.99	6.26	0	4	2
50	44.872	0.9293	1575350.97	132.85	1	2	11
51	45.158	0.9237	14688.33	18.27	0	3	9
52	45.670	0.9139	14572.67	18.43	0	1	13
53	45.725	0.9129	157852.74	42.96	1	4	1
54	46.295	0.9022	144143.29	58.87	2	2	10
55	46.322	0.9017	225754.26	73.72	0	4	4
56	46.511	0.8982	533183.44	80.48	2	3	7
57	46.547	0.8976	3931.33	9.78	0	2	12
58	46.789	0.8932	901314.91	105.35	1	4	3
59	46.990	0.8896	322375.95	126.63	3	3	0
60	47.514	0.8804	4671.82	10.92	3	3	2
61	47.844	0.8746	148531.42	124.06	0	0	14
62	48.865	0.8575	240336.76	57.15	1	4	5
63	48.925	0.8565	297395.20	90.03	0	4	6
64	49.033	0.8547	391538.19	73.23	1	3	10
65	49.059	0.8543	279451.28	87.54	3	3	4
66	49.699	0.8440	667420.90	137.30	2	4	0

Tabla 28. Parámetros de reflexión obtenidos para el compuesto  $GdSrNiO_{4+\delta}$ .

GdSrNiO <sub>4+δ</sub>							
No.	2θ (°)	d (Å)	Intensidad (U.A.)	F	h	k	l
1	6.640	6.1244	663622.70	33.44	0	0	2
2	11.250	3.6182	2073962.84	50.27	0	1	1
3	13.302	3.0622	1545838.97	102.85	0	0	4
4	14.677	2.7766	13511508.97	168.04	0	1	3
5	15.221	2.6779	9550858.93	207.35	1	1	0
6	16.622	2.4536	141796.59	19.55	1	1	2
7	19.857	2.0569	2019087.95	88.56	0	1	5
8	20.009	2.0415	1589072.67	158.38	0	0	6
9	20.266	2.0158	4201495.01	130.48	1	1	4
10	21.590	1.8936	5132679.03	217.78	0	2	0
11	22.611	1.8091	79386.03	20.10	0	2	2
12	24.408	1.6777	655062.03	44.22	1	2	1
13	25.236	1.6235	1732688.01	105.33	1	1	6
14	25.443	1.6105	1068766.91	83.44	0	2	4
15	25.802	1.5885	1158328.89	88.16	0	1	7
16	26.206	1.5644	5291369.28	135.43	1	2	3
17	26.787	1.5311	658810.50	138.34	0	0	8
18	29.497	1.3931	1075863.55	69.25	1	2	5
19	29.602	1.3883	1658757.27	122.07	0	2	6
20	30.719	1.3390	1532843.22	172.67	2	2	0
21	30.951	1.3292	989950.74	98.92	1	1	8
22	31.463	1.3081	18605.23	13.80	2	2	2
23	32.151	1.2808	77875.27	28.91	0	1	9
24	32.811	1.2557	145541.58	40.39	0	3	1
25	33.607	1.2268	443305.63	72.35	2	2	4
26	33.662	1.2249	83747.40	63.01	0	0	10
27	33.887	1.2170	1016157.13	78.16	1	2	7
28	34.203	1.2061	1075662.33	114.88	0	3	3
29	34.452	1.1976	1446503.40	134.28	1	3	0
30	34.661	1.1906	1035589.50	114.37	0	2	8
31	35.125	1.1754	18864.01	11.07	1	3	2
32	36.848	1.1222	226417.09	57.19	0	3	5
33	36.935	1.1196	699841.08	100.80	2	2	6
34	37.082	1.1153	1099206.55	89.72	1	3	4
35	37.132	1.1139	445809.70	80.92	1	1	10
36	38.778	1.0683	887691.06	119.79	0	1	11
37	39.060	1.0609	74994.96	24.82	1	2	9
38	39.618	1.0465	166488.86	37.57	2	3	1
39	40.160	1.0330	615517.98	73.33	1	3	6
40	40.344	1.0285	180657.14	56.47	0	2	10
41	40.537	1.0238	282073.85	70.94	0	3	7
42	40.664	1.0207	17.62	1.13	0	0	12
43	40.809	1.0173	1109525.60	100.23	2	3	3
44	41.204	1.0079	522850.57	98.35	2	2	8
45	43.108	0.9654	232349.09	48.77	2	3	5
46	43.658	0.9538	19423.97	20.23	1	1	12
47	43.998	0.9468	371728.20	126.23	0	4	0
48	44.169	0.9433	508071.99	74.11	1	3	8
49	44.548	0.9357	2578.04	7.54	0	4	2
50	44.813	0.9304	988649.20	105.08	1	2	11
51	45.063	0.9255	20577.06	21.57	0	3	9
52	45.561	0.9160	106333.60	35.11	1	4	1
53	45.646	0.9143	13779.37	17.91	0	1	13
54	46.169	0.9045	144054.08	58.67	0	4	4
55	46.211	0.9038	109976.42	51.32	2	2	10
56	46.384	0.9006	350624.93	65.06	2	3	7
57	46.497	0.8985	303.24	2.71	0	2	12
58	46.628	0.8961	647575.64	88.95	1	4	3
59	46.820	0.8926	209358.11	101.63	3	3	0
60	47.345	0.8833	4116.86	10.21	3	3	2
61	47.828	0.8749	116142.72	109.66	0	0	14
62	48.707	0.8601	133655.50	42.46	1	4	5
63	48.776	0.8589	214574.25	76.21	0	4	6
64	48.894	0.8570	192753.00	72.43	3	3	4
65	48.934	0.8563	314229.56	65.45	1	3	10
66	49.518	0.8468	447815.14	112.00	2	4	0

Tabla 29. Parámetros de reflexión obtenidos para el compuesto  $Gd_{0.90}Sr_{1.10}NiO_{4+\delta}$ .

$Gd_{0.90}Sr_{1.10}NiO_{4+\delta}$							
No.	$2\theta$ (°)	d (Å)	Intensidad (U.A.)	F	h	k	l
1	6.653	6.1122	957497.85	40.25	0	0	2
2	11.251	3.6180	1876236.45	47.82	0	1	1
3	13.328	3.0561	1636455.49	106.04	0	0	4
4	14.690	2.7743	13115148.25	165.70	0	1	3
5	15.219	2.6783	9627321.55	208.15	1	1	0
6	16.625	2.4531	70412.58	13.78	1	1	2
7	19.885	2.0541	2214361.14	92.88	0	1	5
8	20.050	2.0374	1461645.63	152.21	0	0	6
9	20.282	2.0143	4491077.14	135.01	1	1	4
10	21.587	1.8938	5364373.38	222.61	0	2	0
11	22.612	1.8090	123754.19	25.09	0	2	2
12	24.406	1.6779	643480.72	43.82	1	2	1
13	25.267	1.6216	1642384.90	102.68	1	1	6
14	25.455	1.6098	1227515.80	89.46	0	2	4
15	25.845	1.5859	1074027.08	85.04	0	1	7
16	26.211	1.5641	5553172.19	138.77	1	2	3
17	26.841	1.5280	830881.81	155.69	0	0	8
18	29.513	1.3924	1322604.42	76.83	1	2	5
19	29.628	1.3871	1645116.27	121.68	0	2	6
20	30.715	1.3392	1728796.28	183.35	2	2	0
21	30.997	1.3272	1387208.98	117.28	1	1	8
22	31.462	1.3081	31843.03	18.06	2	2	2
23	32.209	1.2785	51982.03	23.66	0	1	9
24	32.807	1.2559	153843.34	41.52	0	3	1
25	33.614	1.2266	549949.64	80.61	2	2	4
26	33.731	1.2224	82273.13	62.59	0	0	10
27	33.918	1.2159	1025527.78	78.60	1	2	7
28	34.205	1.2060	1217534.06	122.23	0	3	3
29	34.447	1.1978	1744857.61	147.46	1	3	0
30	34.702	1.1892	1400235.67	133.16	0	2	8
31	35.123	1.1754	7092.53	6.79	1	3	2
32	36.860	1.1218	308285.83	66.75	0	3	5
33	36.954	1.1191	745591.72	104.10	2	2	6
34	37.087	1.1152	1328350.63	98.64	1	3	4
35	37.195	1.1121	448659.39	81.33	1	1	10
36	38.852	1.0664	1059761.89	131.16	0	1	11
37	39.107	1.0597	51231.27	20.54	1	2	9
38	39.613	1.0467	188273.66	39.94	2	3	1
39	40.178	1.0326	702603.00	78.38	1	3	6
40	40.402	1.0271	191780.38	58.28	0	2	10
41	40.562	1.0232	306731.57	74.03	0	3	7
42	40.748	1.0187	3260.07	15.34	0	0	12
43	40.809	1.0173	1350684.26	110.58	2	3	3
44	41.238	1.0071	757755.11	118.51	2	2	8
45	43.117	0.9652	347770.93	59.68	2	3	5
46	43.738	0.9522	53378.39	33.60	1	1	12
47	43.992	0.9469	484776.86	144.13	0	4	0
48	44.200	0.9427	837702.75	95.24	1	3	8
49	44.544	0.9358	5429.25	10.94	0	4	2
50	44.876	0.9292	1280676.89	119.79	1	2	11
51	45.104	0.9248	14416.31	18.08	0	3	9
52	45.555	0.9161	127800.92	38.49	1	4	1
53	45.736	0.9126	1380.43	5.68	0	1	13
54	46.171	0.9045	207123.95	70.36	0	4	4
55	46.261	0.9028	125686.18	54.93	2	2	10
56	46.405	0.9002	407435.53	70.17	2	3	7
57	46.572	0.8971	10626.58	16.09	0	2	12
58	46.626	0.8962	844859.65	101.60	1	4	3
59	46.814	0.8928	297684.35	121.16	3	3	0
60	47.341	0.8834	1715.59	6.59	3	3	2
61	47.929	0.8732	157013.00	127.81	0	0	14
62	48.714	0.8599	218632.89	54.32	1	4	5
63	48.789	0.8587	261290.92	84.12	0	4	6
64	48.895	0.8570	261575.13	84.38	3	3	4
65	48.981	0.8555	352759.46	69.42	1	3	10
66	49.511	0.8470	624760.87	132.27	2	4	0

Tabla 30. Parámetros de reflexión obtenidos para el compuesto  $Gd_{0.80}Sr_{1.20}NiO_{4+\delta}$ .

Gd <sub>0.80</sub> Sr <sub>1.20</sub> NiO <sub>4+δ</sub>							
No.	2θ (°)	d (Å)	Intensidad (U.A.)	F	h	k	l
1	6.664	6.1022	638528.32	32.92	0	0	2
2	11.262	3.6146	1561247.41	43.66	0	1	1
3	13.350	3.0511	1003886.89	83.19	0	0	4
4	14.708	2.7708	11308024.61	154.05	0	1	3
5	15.232	2.6760	8298436.68	193.42	1	1	0
6	16.642	2.4507	78968.67	14.61	1	1	2
7	19.913	2.0512	2292938.99	94.65	0	1	5
8	20.083	2.0341	1280303.36	142.70	0	0	6
9	20.307	2.0118	2637475.21	103.59	1	1	4
10	21.606	1.8922	4148184.76	195.93	0	2	0
11	22.634	1.8073	101993.52	22.80	0	2	2
12	24.428	1.6764	293075.29	29.60	1	2	1
13	25.302	1.6193	1369092.85	93.89	1	1	6
14	25.483	1.6081	529725.52	58.84	0	2	4
15	25.885	1.5835	706264.54	69.07	0	1	7
16	26.237	1.5626	3905857.22	116.51	1	2	3
17	26.886	1.5256	460448.58	116.10	0	0	8
18	29.547	1.3908	1129610.15	71.09	1	2	5
19	29.665	1.3854	1192219.81	103.72	0	2	6
20	30.742	1.3380	1076433.22	144.82	2	2	0
21	31.044	1.3253	688711.68	82.77	1	1	8
22	31.491	1.3069	33613.34	18.57	2	2	2
23	32.261	1.2766	57892.48	25.01	0	1	9
24	32.837	1.2548	39116.13	20.96	0	3	1
25	33.649	1.2253	161866.53	43.78	2	2	4
26	33.788	1.2204	18248.50	29.53	0	0	10
27	33.962	1.2144	431002.99	51.03	1	2	7
28	34.238	1.2049	698666.78	92.69	0	3	3
29	34.478	1.1967	992713.87	111.33	1	3	0
30	34.750	1.1876	651181.58	90.95	0	2	8
31	35.156	1.1744	348.98	1.51	1	3	2
32	36.900	1.1206	221926.39	56.70	0	3	5
33	36.997	1.1178	448922.38	80.88	2	2	6
34	37.125	1.1141	372198.60	52.27	1	3	4
35	37.253	1.1104	106208.56	39.64	1	1	10
36	38.916	1.0647	616127.79	100.19	0	1	11
37	39.162	1.0582	59545.97	22.18	1	2	9
38	39.650	1.0457	26304.95	14.95	2	3	1
39	40.223	1.0314	416322.26	60.41	1	3	6
40	40.462	1.0256	27451.18	22.08	0	2	10
41	40.611	1.0220	83492.62	38.67	0	3	7
42	40.818	1.0170	595.43	6.57	0	0	12
43	40.848	1.0163	632897.72	75.78	2	3	3
44	41.290	1.0059	292932.62	73.79	2	2	8
45	43.162	0.9642	213751.81	46.84	2	3	5
46	43.808	0.9507	649.40	3.71	1	1	12
47	44.032	0.9461	197040.27	91.99	0	4	0
48	44.254	0.9416	299038.54	56.98	1	3	8
49	44.586	0.9349	9477.02	14.47	0	4	2
50	44.943	0.9279	597622.05	81.97	1	2	11
51	45.162	0.9236	17271.66	19.82	0	3	9
52	45.598	0.9153	9195.90	10.34	1	4	1
53	45.813	0.9112	40.52	0.98	0	1	13
54	46.217	0.9036	26428.98	25.16	0	4	4
55	46.324	0.9017	10961.55	16.25	2	2	10
56	46.458	0.8992	71388.91	29.41	2	3	7
57	46.644	0.8958	1811.43	6.66	0	2	12
58	46.671	0.8953	324210.79	63.01	1	4	3
59	46.857	0.8920	112435.07	74.54	3	3	0
60	47.386	0.8826	1050.61	5.16	3	3	2
61	48.013	0.8717	46001.16	69.32	0	0	14
62	48.764	0.8591	115917.43	39.60	1	4	5
63	48.841	0.8578	109809.32	54.60	0	4	6
64	48.944	0.8561	32846.57	29.93	3	3	4
65	49.046	0.8545	34919.99	21.88	1	3	10
66	49.557	0.8462	206165.68	76.06	2	4	0

Tabla 31. Parámetros de reflexión obtenidos para el compuesto  $Gd_{0.75}Sr_{1.25}NiO_{4+6}$ .

<b><math>Gd_{0.75}Sr_{1.25}NiO_{4+6}</math></b>							
No.	$2\theta$ (°)	d (Å)	Intensidad (U.A.)	F	h	k	l
1	6.655	6.1102	763714.18	35.96	0	0	2
2	11.243	3.6205	1682993.42	45.25	0	1	1
3	13.333	3.0551	1212881.07	91.32	0	0	4
4	14.685	2.7750	12063862.41	158.87	0	1	3
5	15.207	2.6804	9071908.23	201.89	1	1	0
6	16.615	2.4546	100918.67	16.48	1	1	2
7	19.885	2.0541	2614467.28	100.92	0	1	5
8	20.056	2.0367	1471562.86	152.78	0	0	6
9	20.276	2.0149	3699727.24	122.50	1	1	4
10	21.569	1.8954	5119867.25	217.29	0	2	0
11	22.596	1.8103	107237.24	23.34	0	2	2
12	24.387	1.6792	549547.21	40.46	1	2	1
13	25.265	1.6217	1662498.20	103.30	1	1	6
14	25.442	1.6106	944518.42	78.44	0	2	4
15	25.848	1.5857	1088906.08	85.64	0	1	7
16	26.194	1.5651	5145349.19	133.49	1	2	3
17	26.850	1.5276	672548.52	140.12	0	0	8
18	29.500	1.3930	1529675.81	82.58	1	2	5
19	29.619	1.3875	1662611.06	122.29	0	2	6
20	30.690	1.3402	1657223.53	179.36	2	2	0
21	30.999	1.3272	1090120.57	103.97	1	1	8
22	31.438	1.3091	29719.98	17.43	2	2	2
23	32.216	1.2783	37614.77	20.13	0	1	9
24	32.780	1.2569	128011.34	37.84	0	3	1
25	33.593	1.2273	430974.17	71.31	2	2	4
26	33.742	1.2220	55075.65	51.23	0	0	10
27	33.909	1.2162	999017.66	77.56	1	2	7
28	34.180	1.2068	1134910.09	117.92	0	3	3
29	34.419	1.1987	1667442.44	144.02	1	3	0
30	34.698	1.1894	1163623.14	121.38	0	2	8
31	35.096	1.1763	7554.39	7.00	1	3	2
32	36.839	1.1224	354546.92	71.54	0	3	5
33	36.936	1.1196	757903.86	104.90	2	2	6
34	37.063	1.1159	1102887.38	89.82	1	3	4
35	37.200	1.1119	338917.44	70.70	1	1	10
36	38.861	1.0661	1176485.93	138.24	0	1	11
37	39.102	1.0598	39486.81	18.03	1	2	9
38	39.581	1.0475	154102.51	36.10	2	3	1
39	40.156	1.0331	721553.13	79.39	1	3	6
40	40.402	1.0271	132128.39	48.37	0	2	10
41	40.545	1.0236	291676.72	72.15	0	3	7
42	40.762	1.0184	498.85	6.00	0	0	12
43	40.778	1.0180	1265200.93	106.94	2	3	3
44	41.224	1.0074	640285.23	108.90	2	2	8
45	43.089	0.9658	400812.33	64.02	2	3	5
46	43.746	0.9520	28423.09	24.52	1	1	12
47	43.955	0.9477	469560.81	141.72	0	4	0
48	44.183	0.9430	691543.29	86.50	1	3	8
49	44.508	0.9365	5794.41	11.29	0	4	2
50	44.876	0.9292	1415071.91	125.92	1	2	11
51	45.090	0.9250	11569.01	16.19	0	3	9
52	45.517	0.9168	103169.85	34.55	1	4	1
53	45.748	0.9124	2101.89	7.01	0	1	13
54	46.137	0.9051	164542.57	62.66	0	4	4
55	46.252	0.9030	87853.84	45.91	2	2	10
56	46.380	0.9006	381041.35	67.82	2	3	7
57	46.575	0.8971	2256.11	7.42	0	2	12
58	46.589	0.8968	794466.62	98.43	1	4	3
59	46.774	0.8935	288351.41	119.13	3	3	0
60	47.302	0.8841	1424.32	6.00	3	3	2
61	47.946	0.8729	126933.13	114.96	0	0	14
62	48.680	0.8605	253616.83	58.45	1	4	5
63	48.758	0.8592	269571.50	85.38	0	4	6
64	48.858	0.8576	217070.76	76.80	3	3	4
66	49.469	0.8476	608357.74	130.39	2	4	0

- *Resultados de resistividad a 4 puntas*

A continuación, se muestran las gráficas que se obtuvieron de las mediciones de resistencia en función de la temperatura en grados Kelvin.

Los datos obtenidos de resistencia ( $\Omega$ ) se transformaron a resistividad ( $\Omega\text{-cm}$ ) utilizando la ecuación 55 para tener la resistencia eléctrica específica de los compuestos.

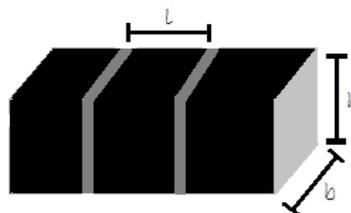
$$\rho = R \frac{A}{l} \quad \text{ec. 55}$$

Las dimensiones de las pastillas se muestran en la tabla 25.

*Tabla 32. Dimensiones de pastillas cortadas para realizar pruebas eléctricas.*

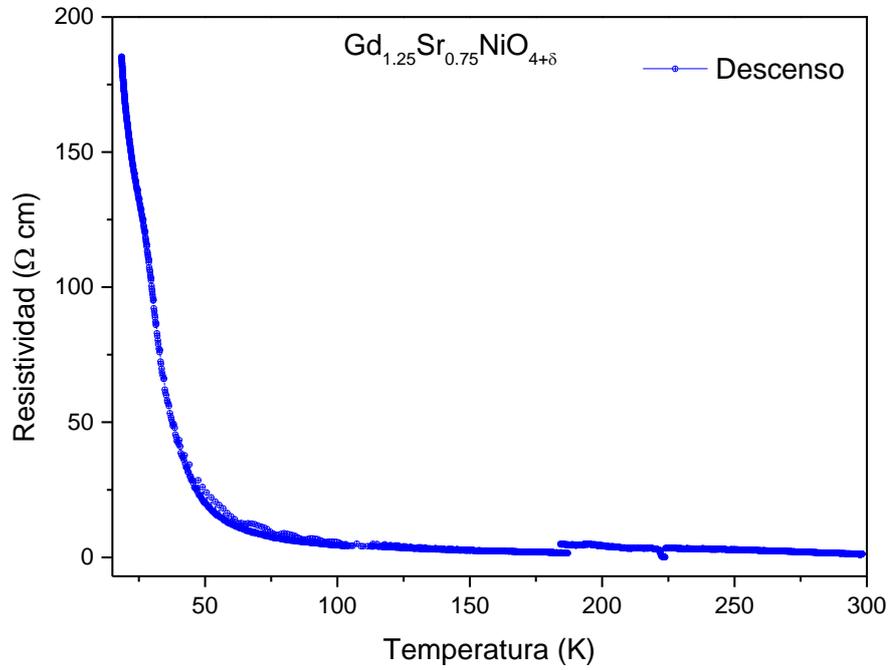
Composición (x) $\text{Gd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$	$l$ ( $\times 10^{-4}$ cm)	$A$ ( $\times 10^{-1}$ cm <sup>2</sup> )
0.75	1.6	1.3
0.80	2.34	0.8
0.90	4.0	1.7
1.0	4.5	2.2
1.10	3.28	1.5
1.20	5.32	0.9
1.25	3.0	2.0

Las dimensiones fueron tomadas como se muestra en la figura 20.

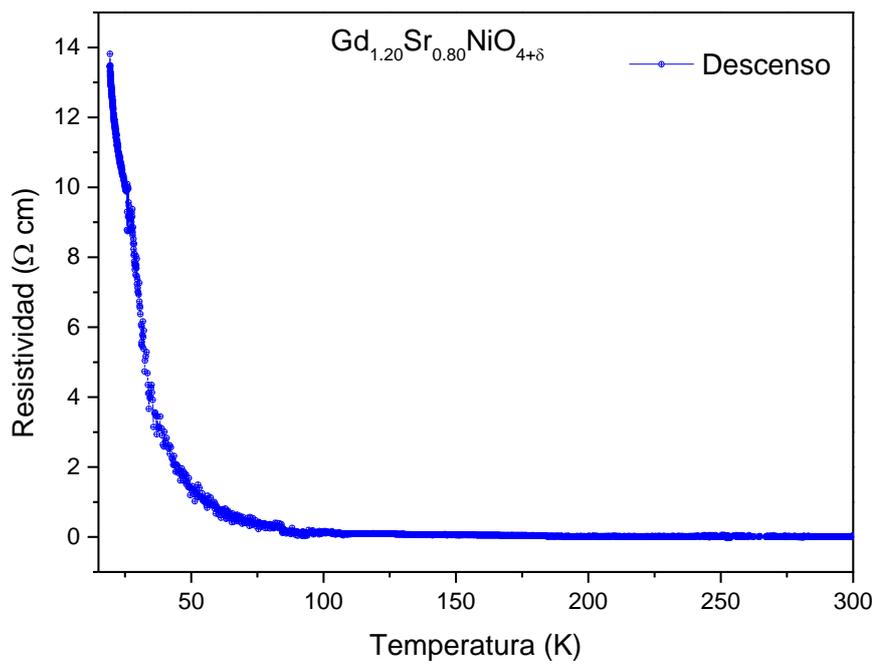


Todas las gráficas se muestran en descenso, para evitar una saturación de puntos de medidas, sin embargo, los resultados son prácticamente los mismo.

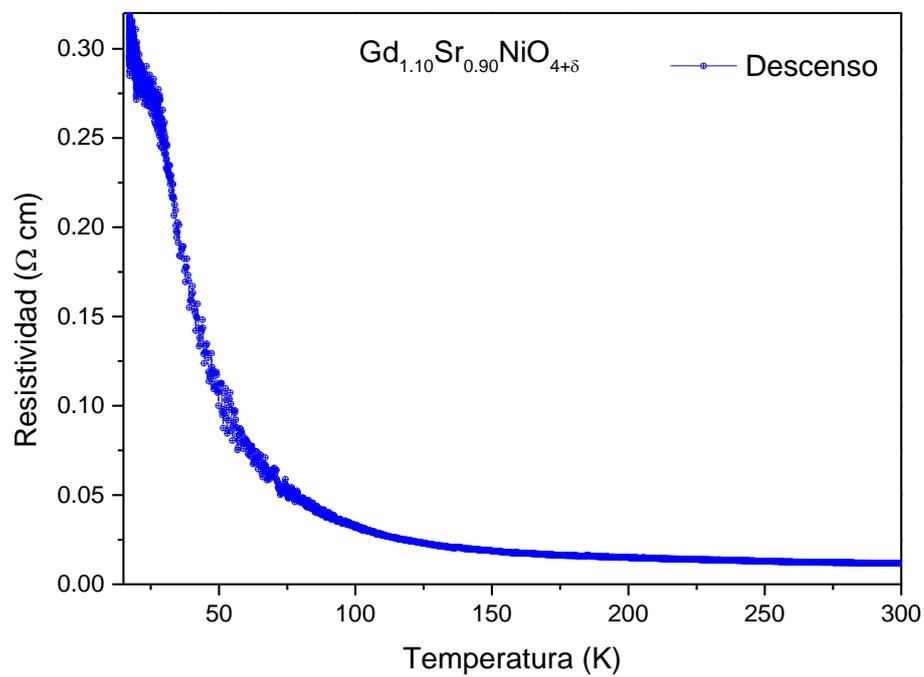
Gráfica 22. de Resistividad (a 0.0005 A) en función de la temperatura para el sistema  $Gd_{1.25}Sr_{0.75}NiO_{4+\delta}$ .



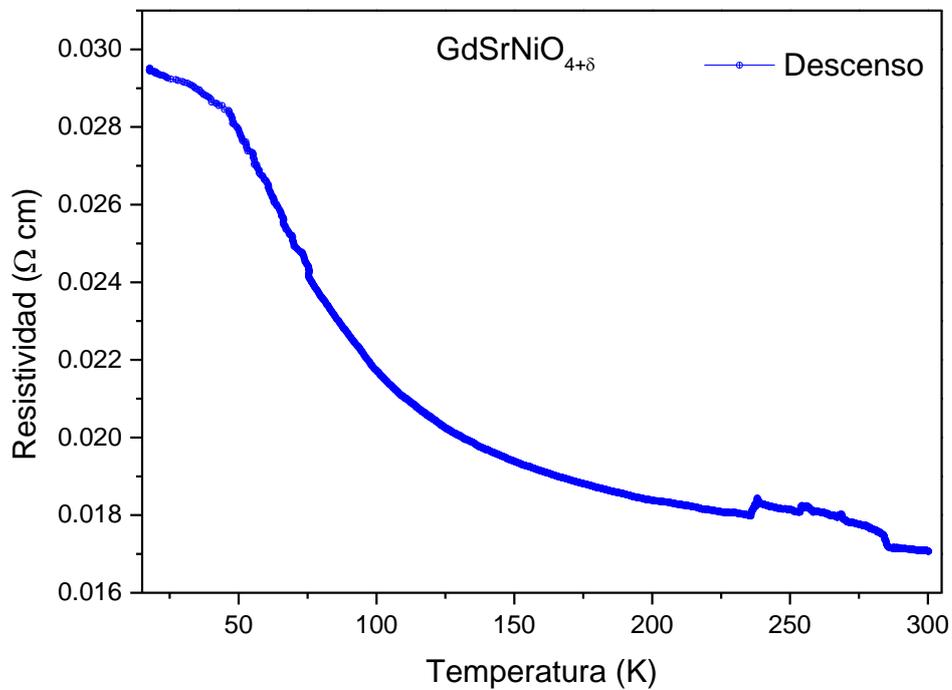
Gráfica 23. Resistividad (a 0.005 A) en función de la temperatura para el sistema  $Gd_{1.20}Sr_{0.80}NiO_{4+\delta}$ .



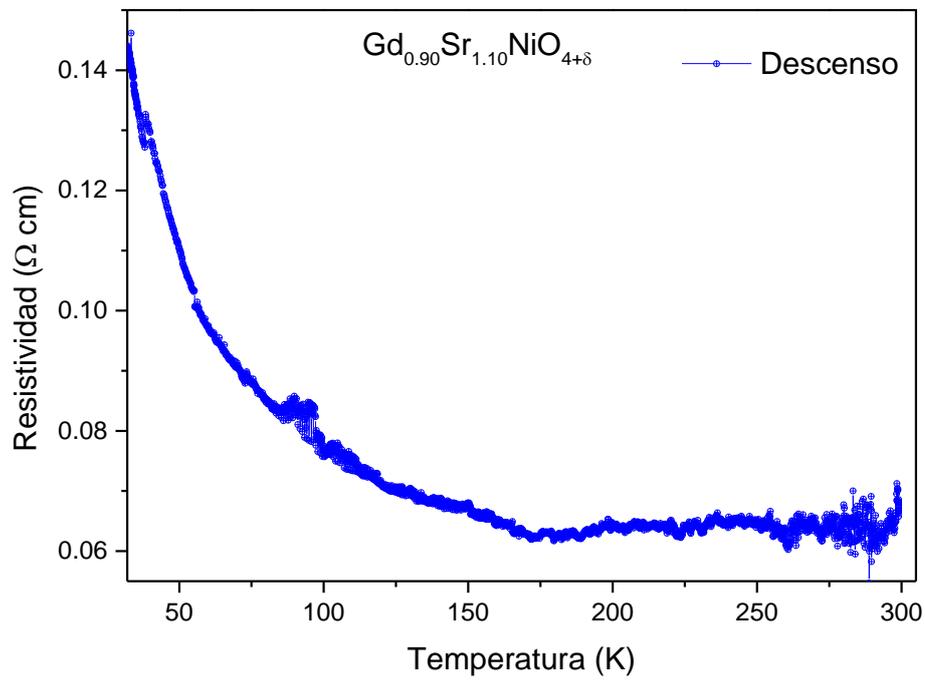
Gráfica 24. Resistividad (a 0.05 A) en función de la temperatura para el sistema  $Gd_{1.10}Sr_{0.90}NiO_{4+\delta}$ .



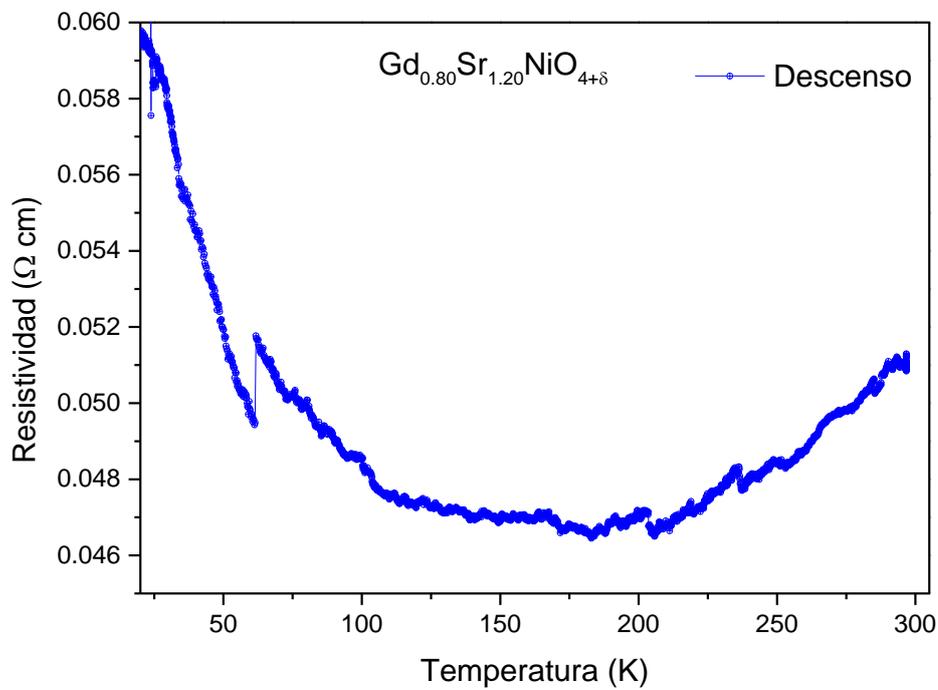
Gráfica 25. Resistividad (a 0.05 A) en función de la temperatura para el sistema  $GdSrNiO_{4+\delta}$ .



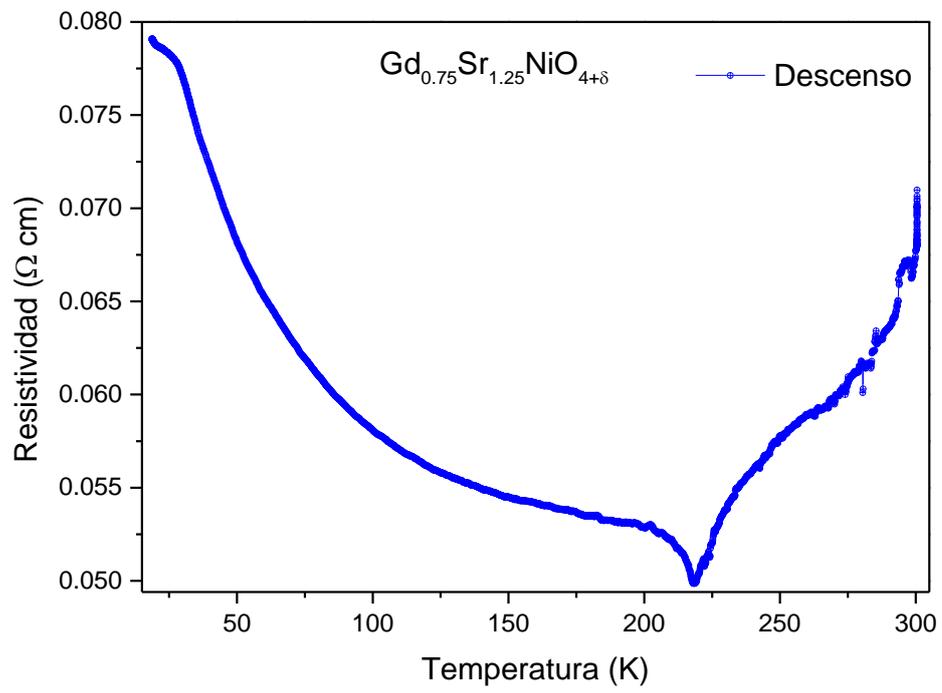
Gráfica 26. Resistividad (a 0.01 A) en función de la temperatura para el sistema  $Gd_{0.90}Sr_{1.10}NiO_{4+\delta}$ .



Gráfica 27. Resistividad (a 0.05 A) en función de la temperatura para el sistema  $Gd_{0.80}Sr_{1.20}NiO_{4+\delta}$ .



Gráfica 28. Resistividad (a 0.1 A) en función de la temperatura para el sistema  $Gd_{0.75}Sr_{1.25}NiO_{4+\delta}$ .



---

- *Resultados de experimentos FC y ZFC*

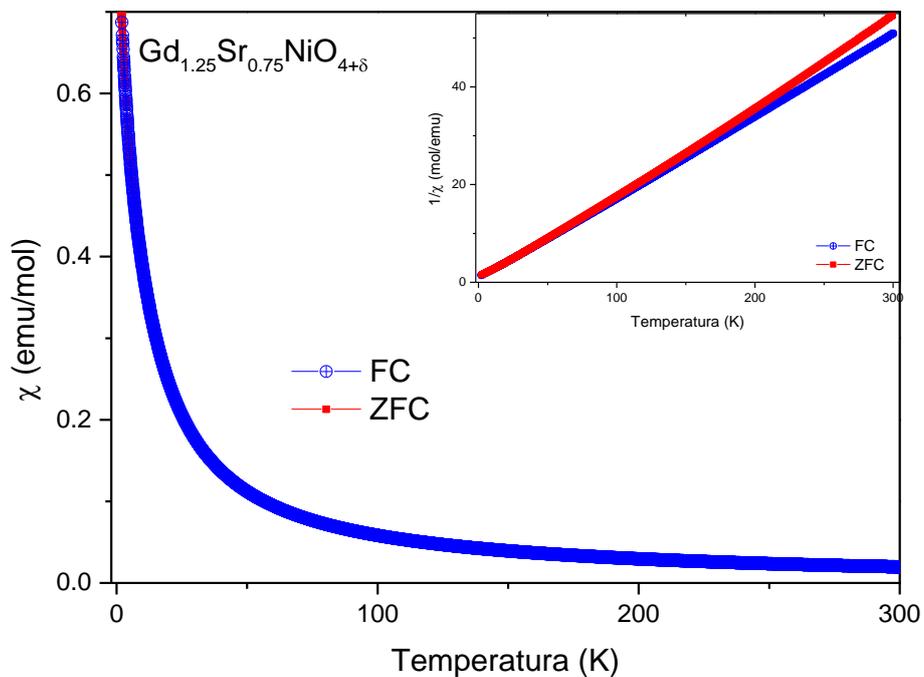
En este apartado se presentan las gráficas obtenidas de los experimentos de enfriamiento a campo cero (ZFC, por sus siglas en inglés) y enfriamiento con campo (FC), las cuales se realizaron a campo bajo (100 Oe).

Se muestran las gráficas de susceptibilidad (molar) magnética en función de la temperatura, en las cuales se insertan los dos experimentos realizados (ZFC y FC).

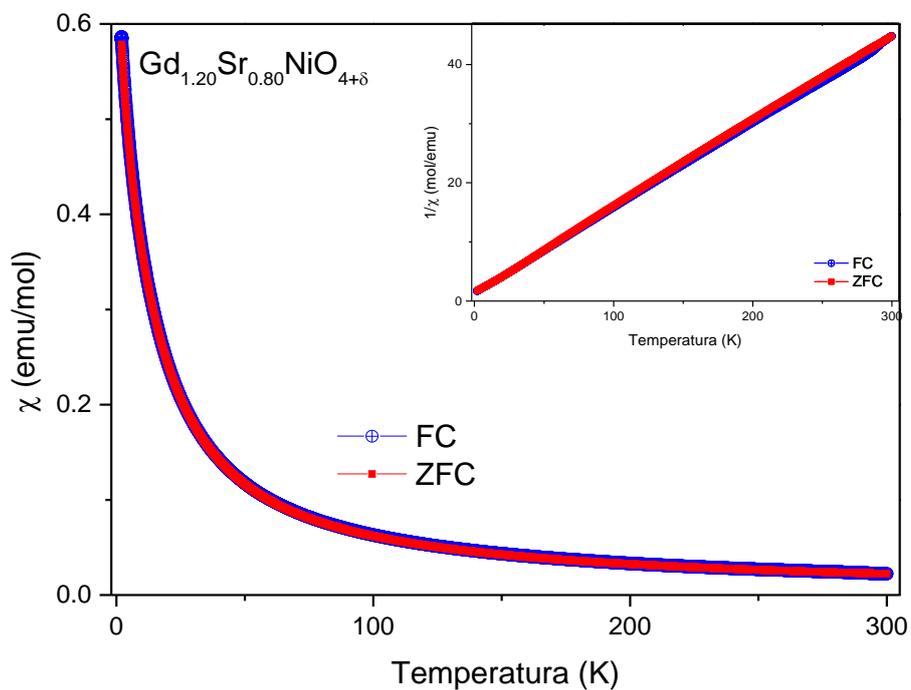
Debido a que las muestras con alta concentración de estroncio presentan magnetización, el ajuste de Weiss se realizó por separado para cada experimento.

### *Gráficas de Susceptibilidad magnética*

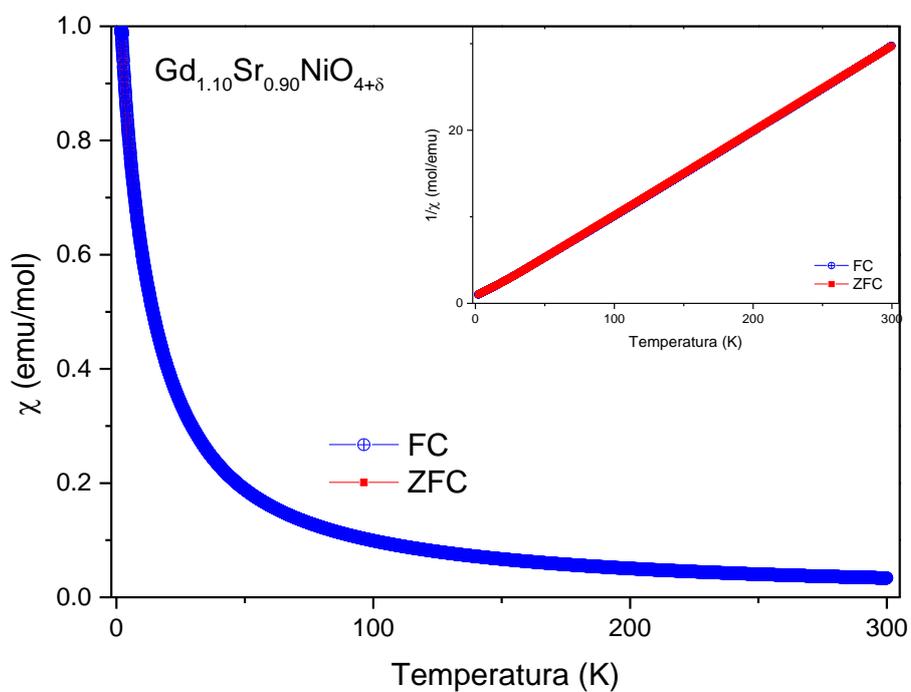
Gráfica 29. Susceptibilidad magnética FC y ZFC para  $Gd_{1.25}Sr_{0.75}NiO_{4+\delta}$ .



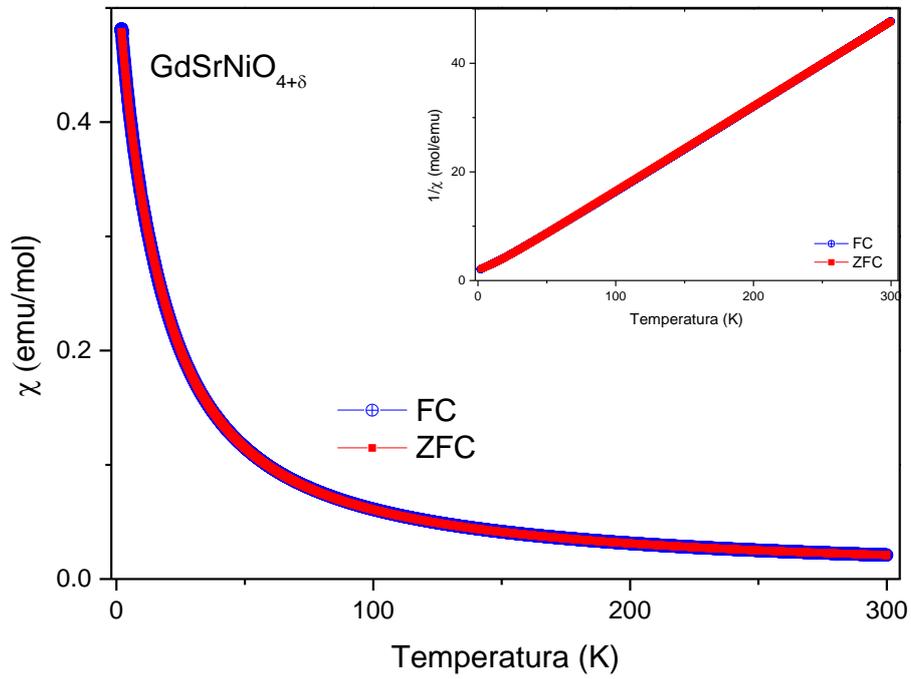
Gráfica 30. Susceptibilidad magnética FC y ZFC para  $Gd_{1.20}Sr_{0.80}NiO_{4+\delta}$ .



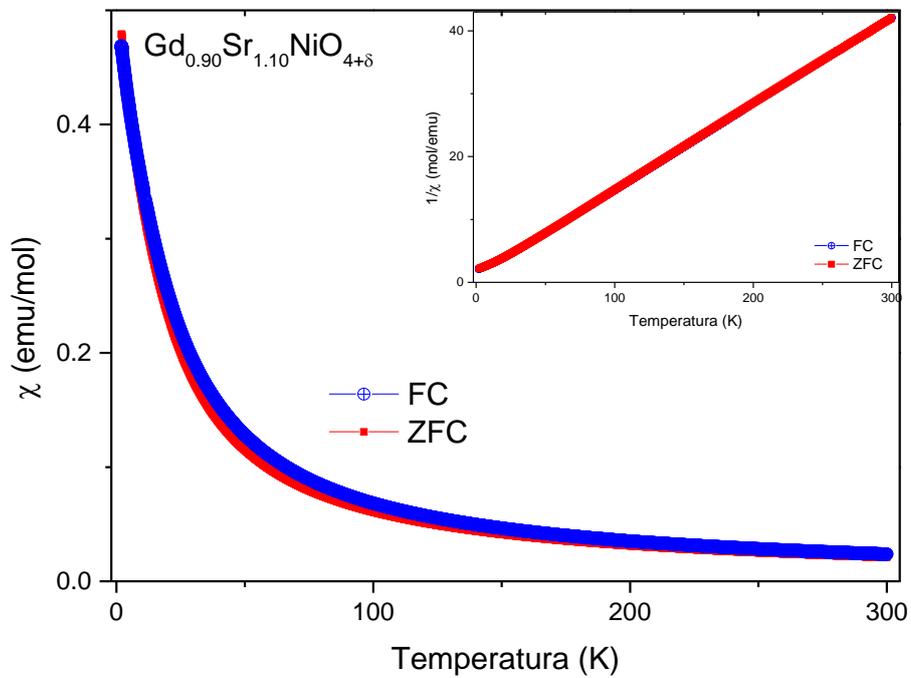
Gráfica 31. Susceptibilidad magnética FC y ZFC para  $Gd_{1.10}Sr_{0.90}NiO_{4+\delta}$ .



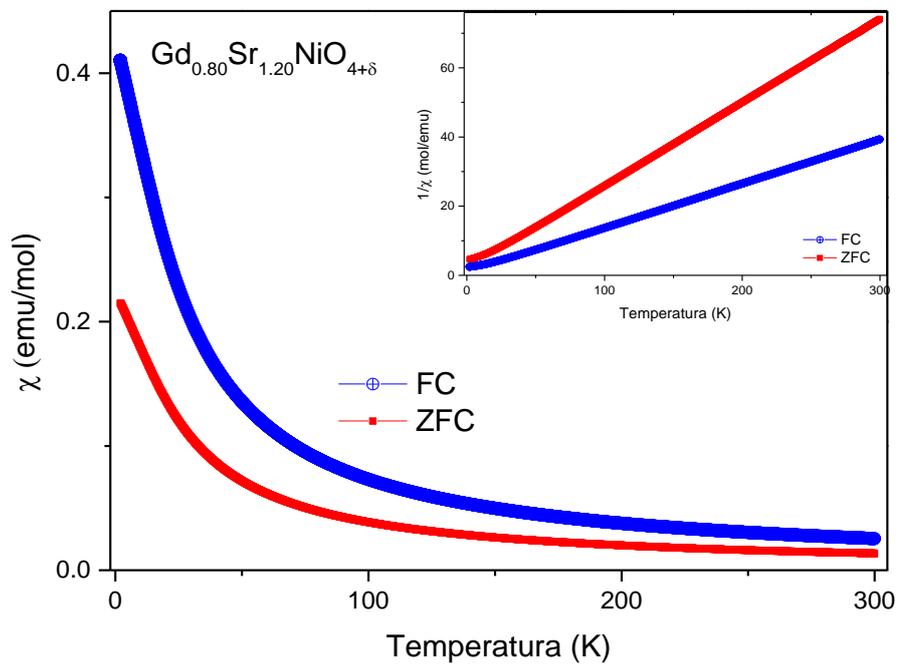
Gráfica 32. Susceptibilidad magnética FC y ZFC para  $GdSrNiO_{4+\delta}$ .



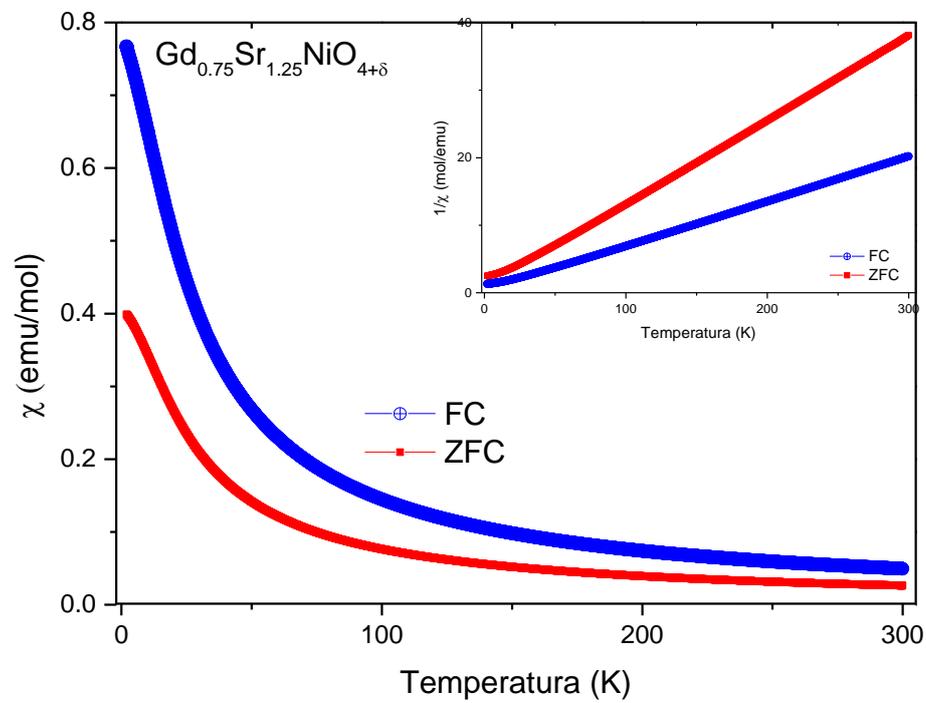
Gráfica 33. Susceptibilidad magnética FC y ZFC para  $Gd_{0.90}Sr_{1.10}NiO_{4+\delta}$ .



Gráfica 34. Susceptibilidad magnética FC y ZFC para  $Gd_{0.80}Sr_{1.20}NiO_{4+\delta}$ .

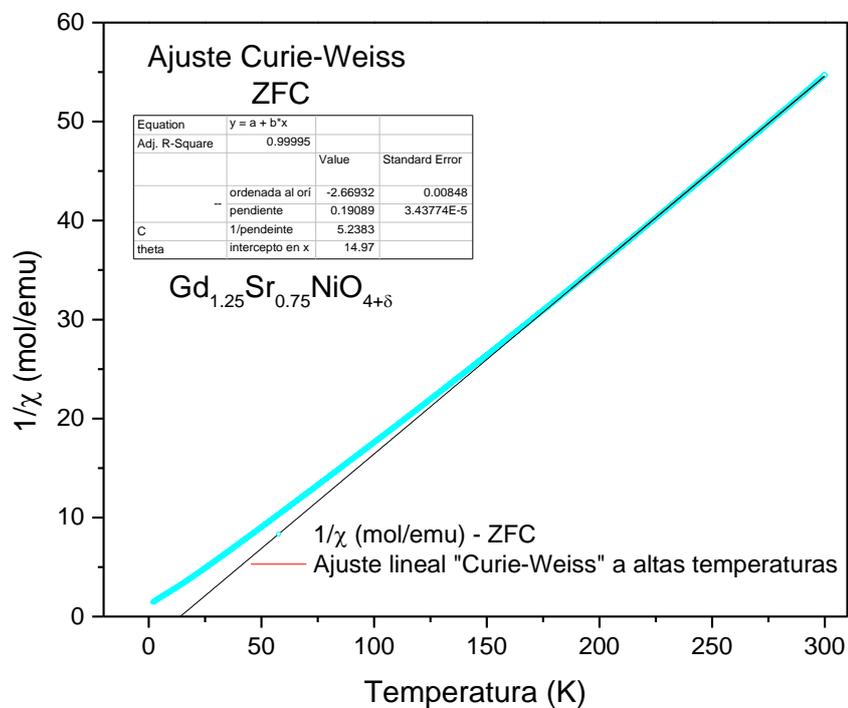


Gráfica 35. Susceptibilidad magnética FC y ZFC para  $Gd_{0.75}Sr_{1.25}NiO_{4+\delta}$ .

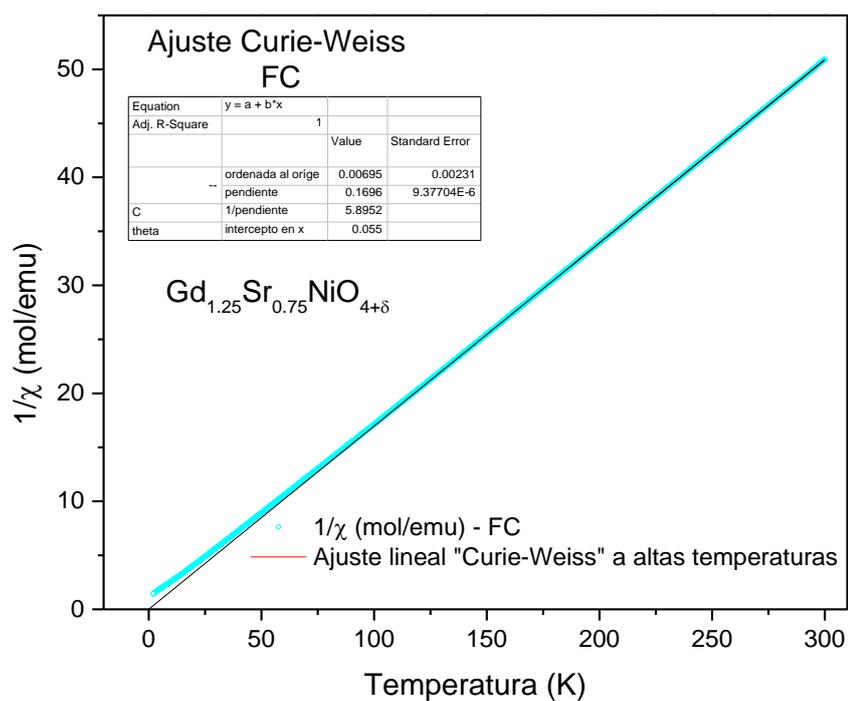


## Ajustes Curie-Weiss para los datos de susceptibilidad magnética

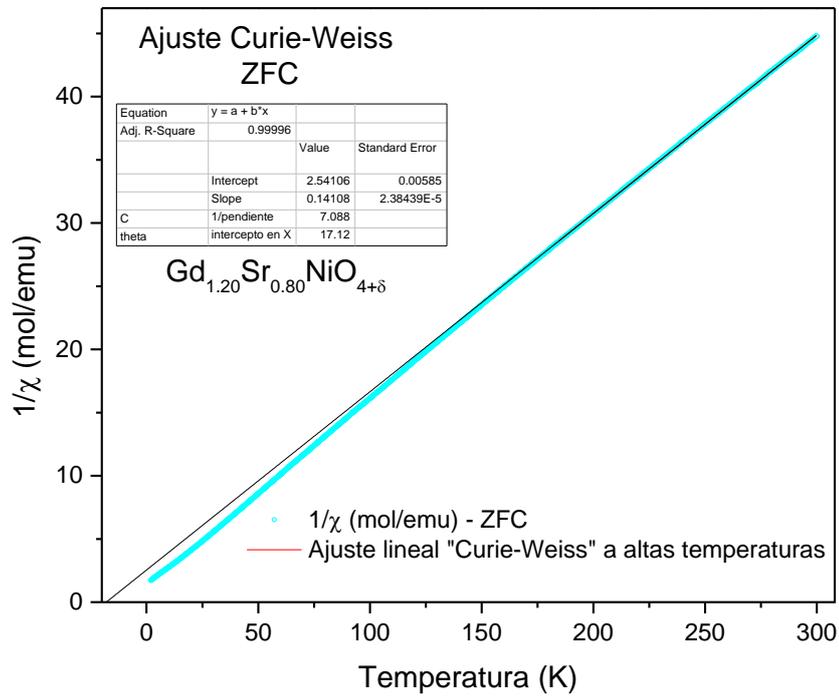
Gráfica 36. Ajuste C-W de ZFC. Inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura para  $Gd_{1.25}Sr_{0.75}NiO_{4+\delta}$ .



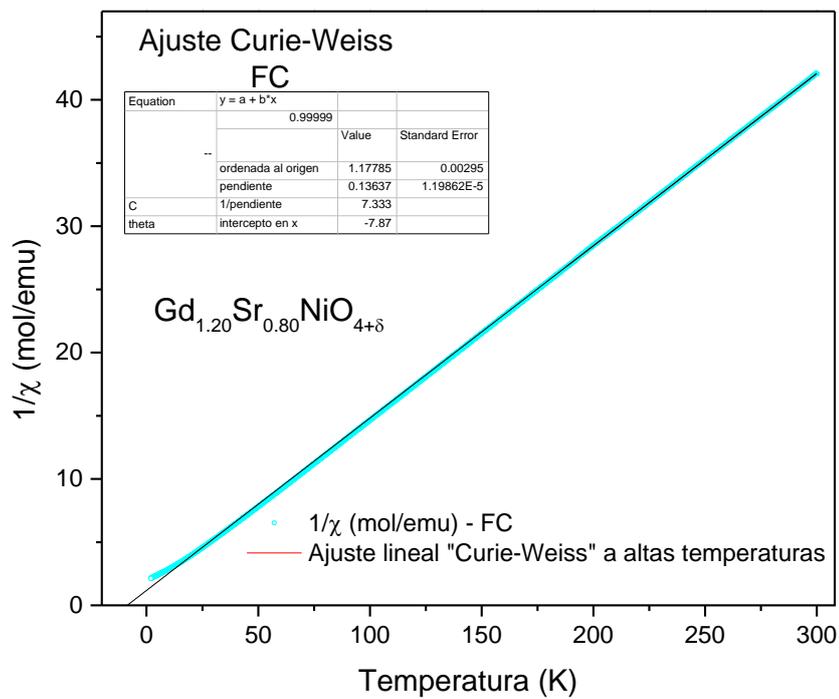
Gráfica 37. Ajuste C-W de FC. Inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura para  $Gd_{1.25}Sr_{0.75}NiO_{4+\delta}$ .



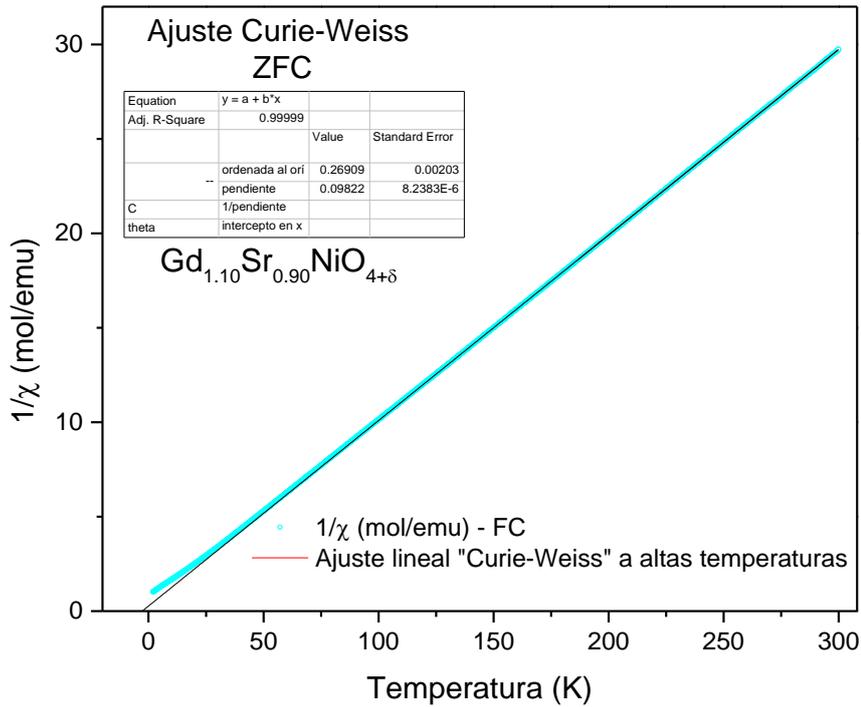
Gráfica 38. Ajuste C-W de ZFC. Inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura para  $Gd_{1.20}Sr_{0.80}NiO_{4+\delta}$ .



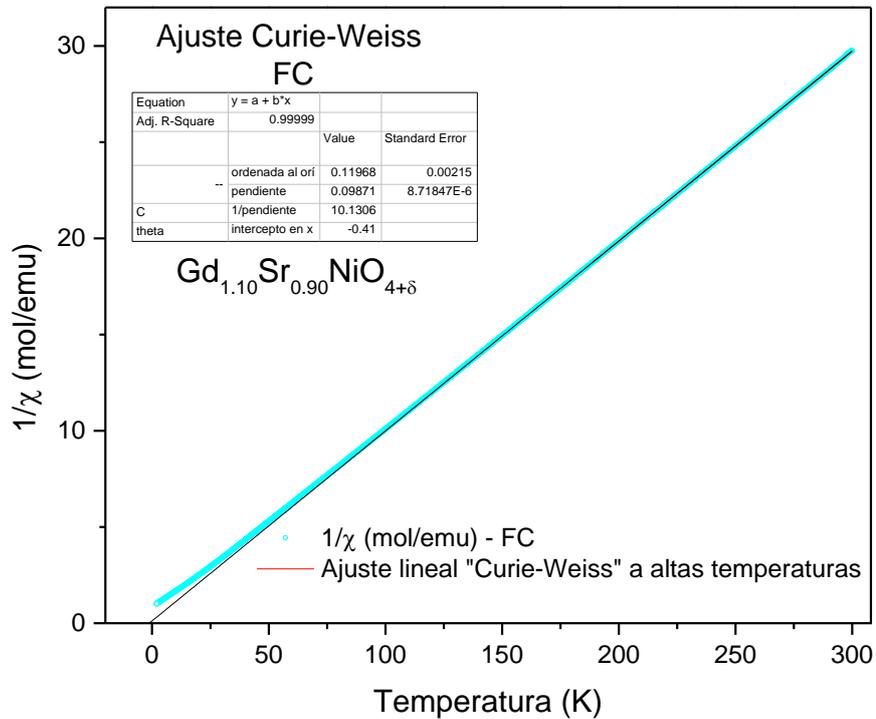
Gráfica 39. Ajuste C-W de FC. Inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura para  $Gd_{1.20}Sr_{0.80}NiO_{4+\delta}$ .



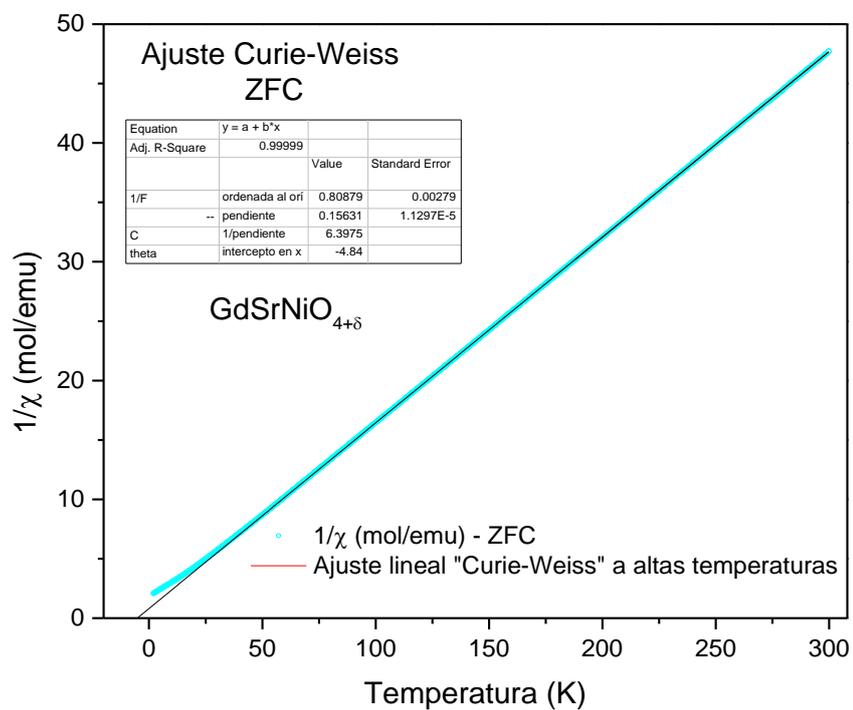
Gráfica 40. Ajuste C-W de ZFC. Inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura para  $Gd_{1.10}Sr_{0.90}NiO_{4+\delta}$ .



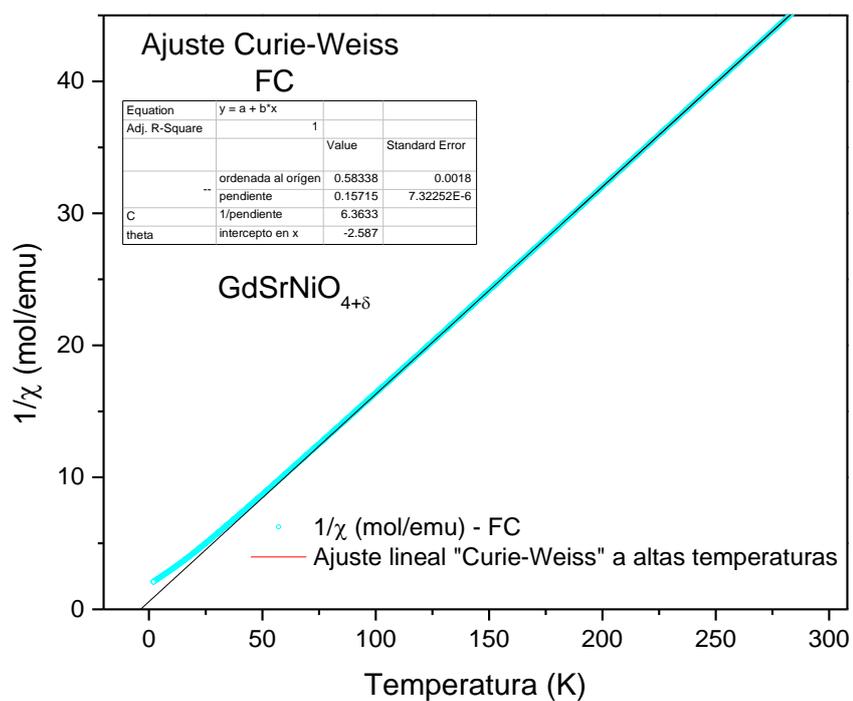
Gráfica 41. Ajuste C-W de FC. Inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura para  $Gd_{1.10}Sr_{0.90}NiO_{4+\delta}$ .



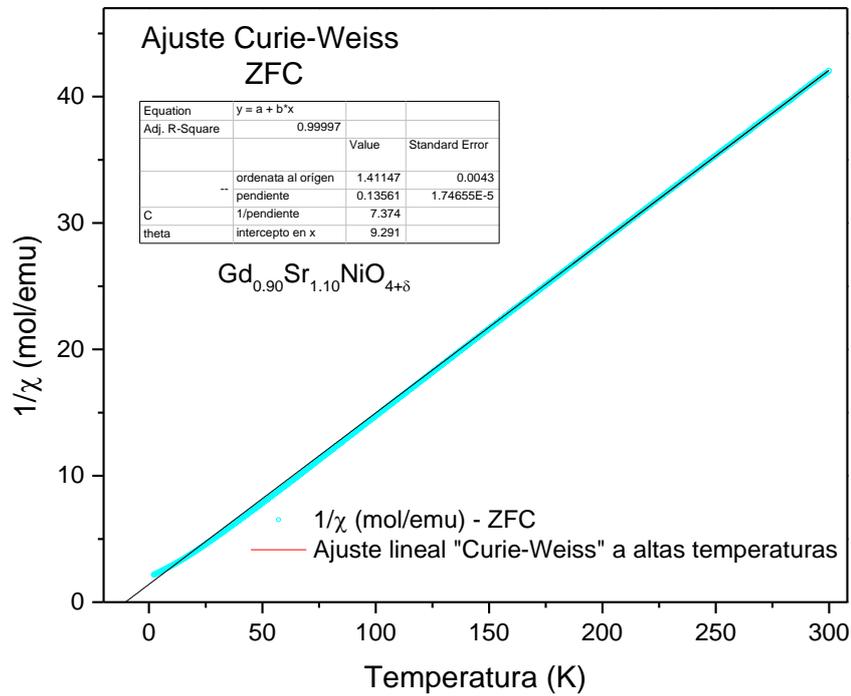
Gráfica 42. Ajuste C-W de ZFC. Inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura para  $GdSrNiO_{4+\delta}$ .



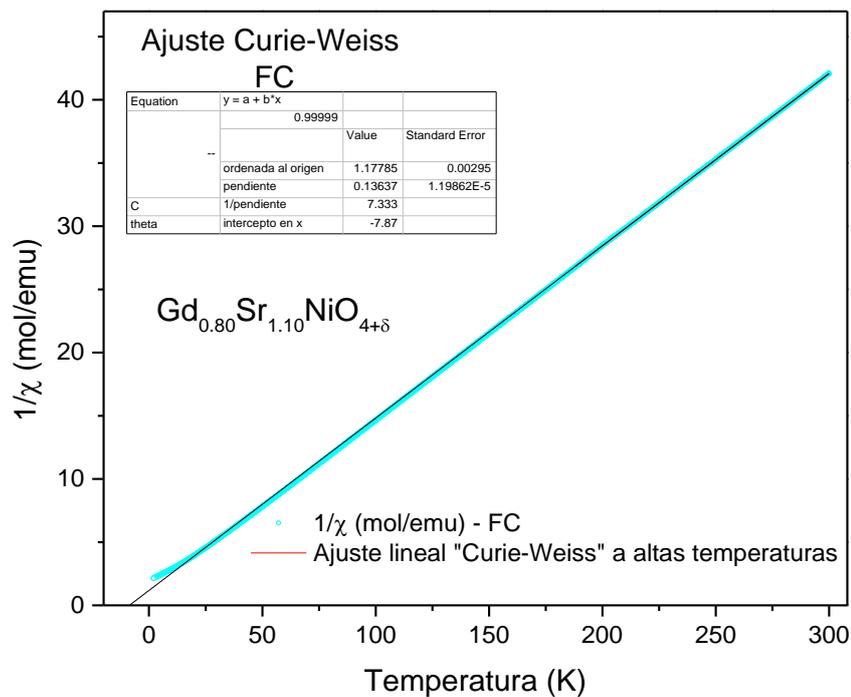
Gráfica 43. Ajuste C-W de FC. Inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura para  $GdSrNiO_{4+\delta}$ .



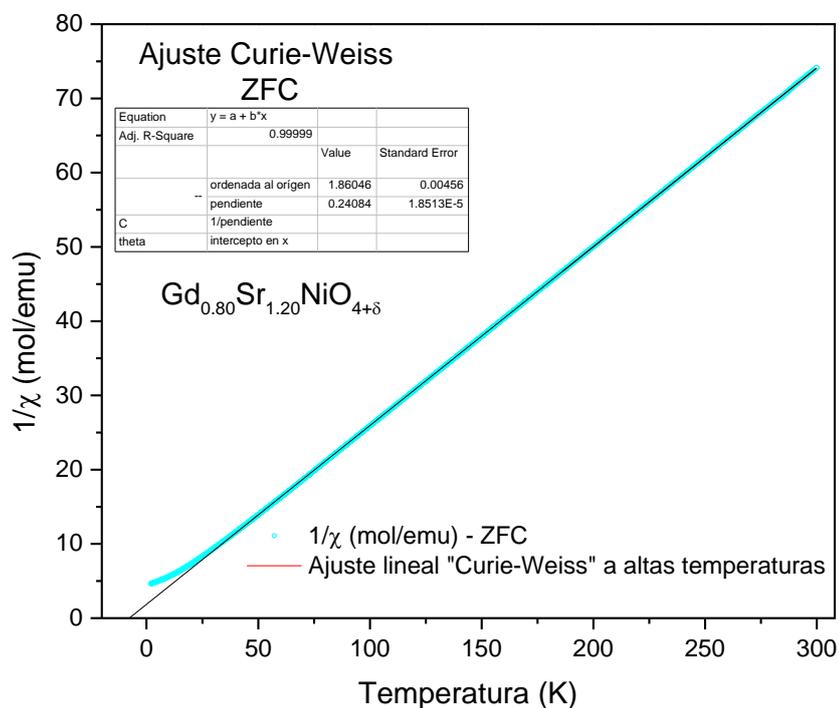
Gráfica 44. Ajuste C-W de ZFC. Inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura para  $Gd_{0.90}Sr_{1.10}NiO_{4+\delta}$ .



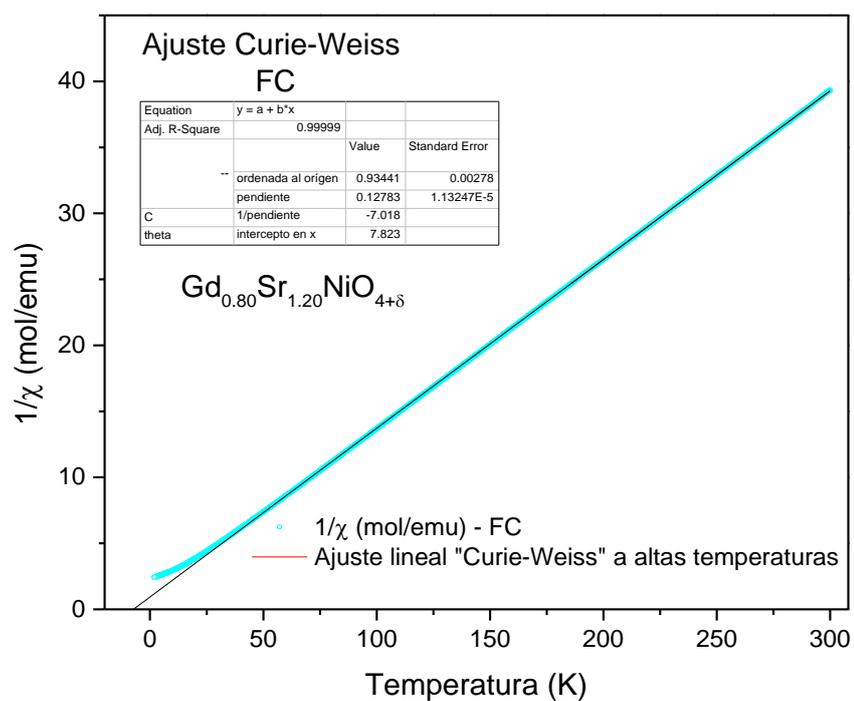
Gráfica 45. Ajuste C-W de FC. Inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura para  $Gd_{0.90}Sr_{1.10}NiO_{4+\delta}$ .



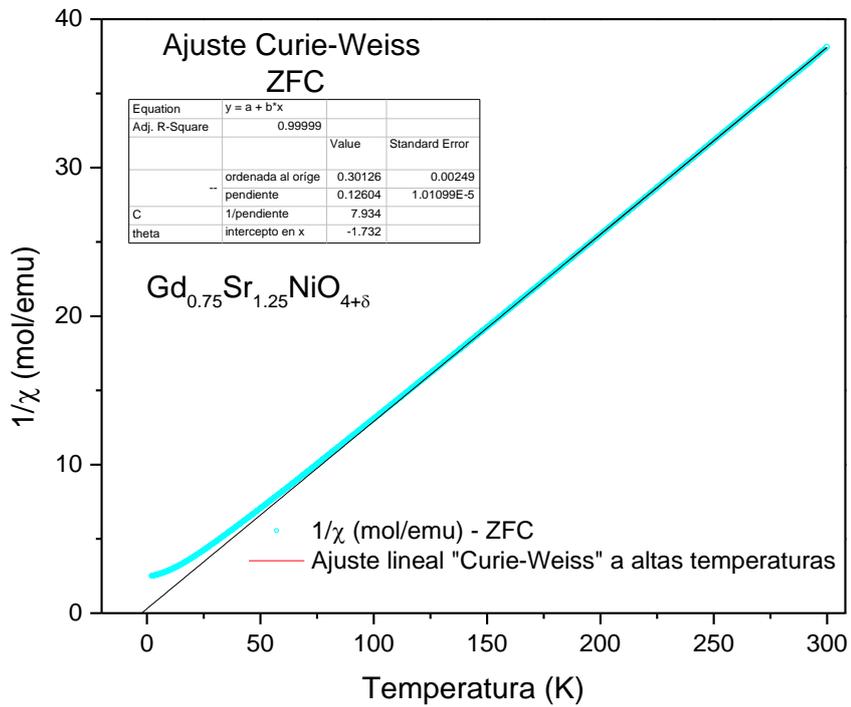
Gráfica 46. Ajuste C-W de ZFC. Inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura para  $Gd_{0.80}Sr_{1.20}NiO_{4+\delta}$ .



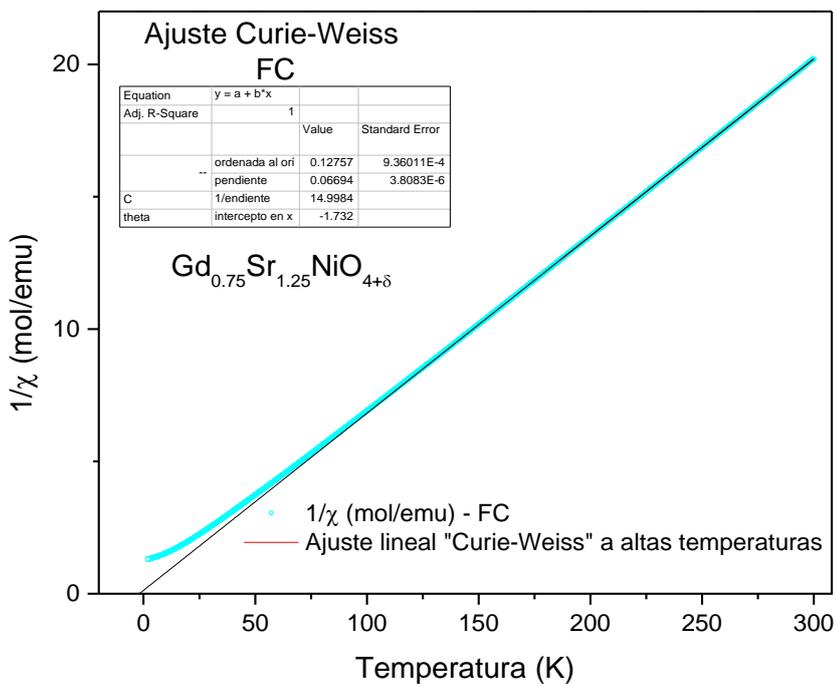
Gráfica 47. Ajuste C-W de FC. Inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura para  $Gd_{0.80}Sr_{1.20}NiO_{4+\delta}$ .



Gráfica 48. Ajuste C-W de ZFC. Inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura para  $Gd_{0.75}Sr_{1.25}NiO_{4+\delta}$ .



Gráfica 49. Ajuste C-W de FC. Inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura para  $Gd_{0.75}Sr_{1.25}NiO_{4+\delta}$ .



---

## 12. REFERENCIAS

- Amow, G., Davidson, I. J., & Skinner, S. J. (2006). A comparative study of the Ruddlesden-Popper series ,  $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$  (  $n = 1, 2$  and  $3$  ), for solid-oxide fuel-cell cathode applications. *Solid State Ionics*, *177*, 1205–1210. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2006.05.005>
- Amparo, L., & Santos, P. (2004). Métodos de síntesis de nuevos materiales basados en metales de transición. *Revista de Facultad de Ingeniería*, 51–61.
- Andújar Sánchez, M. (2002). *Fases de Ruddlesden-Popper de cobalto y materiales relacionados : síntesis , caracterización y propiedades de magneto-transporte*. Universidad de Coruña.
- Atkins, P. W. & J. L. (2006). Principios de química: los caminos del descubrimiento. In *Principios de química: los caminos del descubrimiento* (pp. 620–390).
- Attfield, J. P. J. M. (1996). Synthesis, crystal structure and magnetic properties of  $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$  solutions ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}$  and  $\text{Gd}$ ;  $1.0 < x < 1.67$ ). *J. Mater. Chem*, *6*, 57–62.
- Bain, G. A., & Berry, J. F. (2008a). Diamagnetic Corrections and Pascal's Constants. *Journal of Chemical Education*, *85*(4), 532. <https://doi.org/10.1021/ed085p532>
- Bain, G. A., & Berry, J. F. (2008b). Diamagnetic Corrections and Pascal's Constants. *Journal of Chemical Education*, *85*(4), 532. <https://doi.org/10.1021/ed085p532>
- Bassat, J. M., Odier, P., & Loup, J. P. (1994). The Semiconductor-to Metal transition in Question in  $\text{La}_{2-x}\text{NiO}_{4+d}$  ( $d > 0$  or  $d < 0$ ). *Journal of Solid State Chemistry*.
- Bednorz, J. G.; Mueller, K. A. (1986). Zeitschrift fuer Physik. *Condensed Matter*, *64*, 189–193.

- 
- Bhalla, A. S., Guo, R., & Roy, R. (2000). The perovskite structure - a review of its role in ceramic science and technology. *Materials Research Innovations*, 4(1), 3–26. <https://doi.org/10.1007/s100190000062>
- Brian W. Arbuckle, K. V. Ramanujachary, Z. Z. & M. G. (1990). Investigations on the Structural, Electrical and Magnetic Properties of  $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+d}$ . *Journal of Solid State Chemistry*.
- Buttrey DJ, H. J. (1991). Synthesis, structure, and properties of  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+e}$ . Synthesis, structure, and properties of  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+e}$  In The Chemistry of High Temperature Superconductors. *World Scientific Publishing*.
- Cortés H., Hector Fabio; Martínez Y., Pedro Nel; Alveiro V., H. (2006). *Fundamentos de cristalografía*. (Elizcom, Ed.). Colombia.
- Djurado, R. K. S. M. B. L. D. J.-M. B. & E. (2016).  $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n = 2$  and  $3$ ) phases and composites for solid oxide fuel cell cathodes: Facile synthesis and electrochemical properties. *J. Power Sources*, 325, 337–345.
- G. Amow, S. J. S. (2006). Recent developments in Ruddlesden–Popper nickelate systems for solid oxide fuel cell cathodes. *J. Solid State Electrochem*, 10, 538–546.
- Ganguly, P., & Rao, C. (1973). Electron transport properties of transition metal oxide systems with the  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  structure. *Materials Research Bulletin*, 8(4), 405–412. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(73\)90044-5](https://doi.org/10.1016/0025-5408(73)90044-5)
- García Gómez, J. F. (2014). Estudio experimental de la estructura y propiedades electrónicas en redes magnéticas de óxidos con estructura de weberita  $\text{Ln}_3\text{TzO}_7$ .
- González, P. K. (2014). *Nuevas perovskitas dobles obtenidas en condiciones extremas de presión y temperatura*. UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID.
- Goodenough, J. B. (2001). *Localized to Itinerant Electronic Transition in Perovskite Oxides*. (Board, Ed.) (J.B. Goode). Berlin, Heidelberg, New York,

---

Barcelona, Hong Kong.

- Gopalakrishnan J, Colson G, R. (1977). Studies of the  $\text{Ln}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $0 < x < 1$ ) system. *Solid State Chem*, 22.
- Gorrín Lozano, A. D. L. (2003). *Estudio estructural y magnético de Perovskitas de óxidos mixtos de cobalto y rutenio*. Dialnet.Unirioja.Es.
- Greenblat, Z. Z. & M. (1995). synthesis, structure and properties of  $\text{Ln}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10-d}$  (Ln=La, Pr and Nd). *Journal of Solid State*, 117, 236–246.
- Greenblatt, M. (1997). Ruddlesden-Popper properties  $\text{Ln}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ , nickelates : structure and properties. *Current Chemistry*, 174–183.
- Hazen, R. M. (1988). Perovskites. *SCIENTIFIC-AMERICAN*, (June).
- Knobel, M., Socolovsky, L. M., & Vargas, J. M. (2004). Propiedades magnéticas y de transporte de sistemas nanocristalinos: conceptos básicos y aplicaciones a sistemas reales. *Revista Mexicana de Física E*, 50(1), 8–28.
- Lufaso, M. W., & Woodward, P. M. (2004). Jahn-Teller distortions, cation ordering and octahedral tilting in perovskites. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 60(1), 10–20.  
<https://doi.org/10.1107/S0108768103026661>
- Martínez-Pérez, M. J., & Koelle, D. (2016). NanoSQUIDs: Basics & recent advances, 1–25. Retrieved from <http://arxiv.org/abs/1609.06182>
- Martínez Anaya, O. (2014). *Estudio de las propiedades electrónicas en sistemas  $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7-2$  con estructura  $T$* . Universidad Nacional Autónoma de México.
- Martínez Torres, L. (2010). Desarrollo de semiconductores con estructuras tipo perovskitas para purificar el agua mediante oxidaciones avanzadas, *XIII(4)*.
- Microworld. (2003). « Four Point Probe Resistivity». *Current*, 33(2), 1–9.
- Ochoa, Y., Ortega, Y., Vargas, M., & Páez, J. E. R. (2009). Síntesis de  $\text{TiO}_2$ ,

---

fase anatasa, por el método pechini. *Suplemento de La Revista Latinoamericana de Metalurgia Y Materiales*, 1(3), 931–937.

Palma, J., Jurado, J. R., Duran, P., & Pascual, C. (1991). Química de defectos y mecanismos de conducción en óxidos de estructura perovskita ABO<sub>3</sub>. *Boletín de La Sociedad Española de Cerámica Y Vidrio*, 30, 472–475.

Pauling, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*. (C. U. Press, Ed.) (3rd ed.). Press, Cornell University.

Popper, S. N. R. & P. (1957). New compounds of the K<sub>2</sub>NiF<sub>7</sub>-type. *Acta Cryst*, 538–539. <https://doi.org/10.1107/S0365110X57001929>

R.D.Shannon, & C.T.Prewitt. (1968). Effective ionic radii in oxides and fluorides. *Acta Cryst*, B25(1454), 925. <https://doi.org/10.1007/s13398-014-0173-7.2>

R.J., Woolley & S.J., S. (2013). Novel La<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub> and La<sub>4</sub>Ni<sub>3</sub>O<sub>10-δ</sub> composites for solid oxide fuel cell cathodes. *J. Power Sources*, 243, 790–795.

Ramón García, M. L. (2007). *Centro de Investigación en Energía Introducción al Método Rietveld*. Retrieved from [http://xml.ier.unam.mx/xml/ms/Doctos/Manual\\_RietveldML1.pdf](http://xml.ier.unam.mx/xml/ms/Doctos/Manual_RietveldML1.pdf)

S. M. Doyle, M. P. S. K. & D. M. P. (1992). Magnetism and resistivity of Nd<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>NiO<sub>4+d</sub> compounds. *Journal of Physics*, 4.

Schuetze, A. P., Lewis, W., Brown, C., & Geerts, W. J. (2004). A laboratory on the four-point probe technique. *American Journal of Physics*, 72(2), 149–153. <https://doi.org/10.1119/1.1629085>

Sharma, I. B., & Singh, D. (1998). Solid state chemistry of Ruddlesden-Popper type complex oxides. *Bulletin of Materials Science*, 21(5), 363–374. <https://doi.org/10.1007/BF02744920>

Spaldin, N. (2003). *Magnetic Materials, fundamentals and device applications*. (C. U. Press, Ed.). Reyno Unido.

- 
- Tavizón Alvarado, G. (1991). *Estructura y transporte electrónico en el sistema  $La_{2-x}Sr_xNiO_4$* . Universidad Autónoma de México.
- Toby, B. H. (2001). What is GSAS? What is EXPGUI?, 1–11.
- Universidad Carlos III de Madrid. (2015). Difracción de Rayos X. *Curso Caracterización de Materiales*, 1–22. Retrieved from <http://ocw.uc3m.es/ciencia-e-oin/caracterizacion-de-materiales/practicas-2/>
- von Dreele, R. B. & A. C. L. (2014). Refinement. *Altex*, 31(1), 4–10. <https://doi.org/10.14573/altex.1312191>
- Young, R. A. (1993). *The Rietveld Method*. Georgia, Atlanta: International Union of Crystallography OXFORD University Press.