



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS  
INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES

CARACTERIZACIÓN Y ESTUDIO DE LA ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DEL  
SISTEMA  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  POR MEDIO DE LA ESPECTROSCOPIA DE  
ABSORCIÓN Y EMISIÓN DE RAYOS X

TESIS  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA:  
GIOVANNI ALBERTO CARABALÍ SANDOVAL

TUTOR PRINCIPAL  
DR. JOSÉ JIMÉNEZ MIER Y TERÁN  
INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES

COMITÉ TUTOR  
JORGE PEÓN PERALTA  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
GUSTAVO TAVIZÓN ALVARADO  
FACULTAD DE QUÍMICA

MÉXICO, D. F. FEBRERO 2013



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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.

*Dedicada*

*A mis padres: María y Luis Alfonso  
y a mis hermanos:  
Elizabeth y Nando.  
“Para ustedes, con todo mi amor”*

## **Agradecimientos**

Empiezo agradeciendo a mi familia, por el apoyo incondicional que me brindaron durante estos años fuera de casa.

Quiero expresar mis sinceros agradecimientos a mi tutor José Jiménez Mier y Terán, por sus consejos, su paciencia y todo el apoyo que me brindó durante la realización de esta investigación.

A todos mis amigos, por toda su colaboración y los momentos felices que compartimos.

A todo el personal administrativo, técnico y de intendencia del Instituto de Ciencias Nucleares y del Instituto de Investigaciones en Materiales.

A todo el personal que administra posgrado de Ciencias Químicas, su trabajo es esencial para que todo funcione y avance en orden. Agradezco su enorme colaboración.

A mi comité tutor: Gustavo Tavizón Alvarado y Jorge Peón Peralta, por sus consejos.

A los miembros del jurado

A la Dr. Elizabeth Chavira Martínez

A la Universidad Nacional Autónoma de México

Finalmente al CONACYT por la beca otorgada para realizar los estudios de doctorado. Numero de becario: 223866. Este trabajo también se realizó con apoyo del proyecto: CONACYT 56764, titulado: “Estructura electrónica de nanopartículas de compuestos de metales de transición y tierras raras obtenida por absorción y emisión de rayos x.

Este trabajo fue realizado en el Instituto de Ciencias Nucleares (ICN) y en el Instituto de investigación en Materiales (IIM) de la Universidad Nacional Autónoma de México. Las mediciones espectroscópicas fueron realizadas en la línea 8.0.1 del anillo de almacenamiento “Advanced Light Source (ALS)” del Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL), EEUU.

Algunos resultados de esta tesis fueron publicados en las siguientes revistas:

- Carabalí, G.; Chavira, E.; Castro, I.; Bucio, E.; Huerta, L.; Jiménez-Mier, J., Novel sol-gel methodology to produce  $\text{LaCoO}_3$  by acrylamide polymerization assisted by  $\gamma$ -irradiation. *Radiat. Phys. Chem.* **81**, 512 (2012).
- J. Jiménez-Mier, G. Herrera-Pérez, a P. Olalde-Velasco, G. Carabalí, E. Chavira, P. de la Mora, W.L. Yang, J. Denlinger, A. Moewes, and R. Wilks, Electron dynamics of transition metal compounds studied with resonant soft x-ray scattering. *Rev. Mex. Fís. S*, **57** (1) 6–13 (2011)
- Carabali, G. A.; Chavira, E.; Jimenez-Mier, J.; Fregoso-Israel, E.; Banos, L., Synthesis of lithium cobaltite ( $\text{LiCoO}_2$ ) prepared by solid state and sol-gel acryl amide polymerization reaction. *Microscopy and Microanalysis*. **15**, 1312-1313 (2009).

Los resultados de esta tesis también han sido presentados de manera oral y como cartel. A continuación se dan las citas de los trabajos presentados:

- Carabali, G and Jimenez-Mier, J. Study of electronic structure of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  compound by absorption and emission of X-rays. *New developments in the field of synchrotron radiation*, “Escola São Paulo de Ciência Avançada” (ESPCA). Campina SP., Brazil. January 2011: **Poster**.
- J. Jiménez-Mier, G. Herrera-Pérez, P. Olalde-Velasco, G. Carabalí, A. Moewes, R. Wilks, W.L. Yang, J. Denlinger, D. Ederer and E. Chavira. A soft x-ray resonant inelastic x-ray scattering (RIXS) syllabus. *First Mexican Synchrotron Radiation Users*. Cuernavaca, Morelos, México. April 2011. **Presentación oral**.
- G. Carabali, J. Jiménez-Mier, Olalde, P, E. Chavira, W. Yang, E. Bucio. Novel sol-gel methodology to produce nano-materials using gamma irradiation: Preliminary results of the electronic structure of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  compound by XAS. Anisotropic conductors and superconductors. ESPCA School. Lorena, SP., Brazil. August 2011: **Cartel. PREMIADO COMO EL MEJOR DEL EVENTO**.
- Carabali, G and Jimenez-Mier, J. Electronic structure of the  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  compound studied by x-ray Absorption and Emission Spectroscopy. *QUIMIUNAM -2011*, Ciudad Universitaria, México D.F. November 2011: **Presentación oral**.
- G. Carabali, E. Chavira, J. Jiménez-Mier, E. Bucio, L. Huertas. Novel Sol-gel methodology to produce  $\text{LaCoO}_3$  compound by acrylamide polymerization assisted by  $\gamma$ -irradiation. Materials Research Society (MRS) fall Meeting. Boston, U.S.A. November, 2010: **Cartel**.
- Carabali, G. A.; Chavira, E.; Jimenez-Mier, J.; Fregoso-Israel, E.; Banos, L., Synthesis of lithium cobaltite ( $\text{LiCoO}_2$ ) prepared by solid state and sol-gel acryl amide polymerization reaction. *Microscopy and Microanalysis meeting*. Richmond, VA. USA. 20-30 July **2009**: **Cartel**.

## CONTENIDO

<b>Capítulo 1</b>		
1	Introducción.....	1
1.1	Estructura de perovskitas.....	4
1.2	Información de orbitales empleando espectroscopia rayos-x.....	5
1.3	Esquema de Zaanen Sawatzky y Allen.....	6
1.4	Espín del sistema.....	9
1.6	Bibliografía.....	12
<b>Capítulo 2</b>		
2.1	Introducción.....	15
2.2	Espectroscopia de rayos-x.....	16
2.2.1	Espectroscopia de absorción de rayos-x.....	17
2.2.2	Teoría del multiplete atómico.....	20
2.2.3	Teoría del campo ligante.....	21
2.2.4	Teoría de la transferencia de carga.....	24
2.2.5	Espectros XAS en la orilla <i>K</i> del ligando.....	25
2.2.6	Espectros XAS en la orilla $L_{2,3}$ del metal de transición.....	26
2.3	Espectroscopia de emisión de rayos rayos-x.....	26
2.4	Espectroscopia de fotoelectrones de rayos-x.....	28
2.5	Bibliografía.....	30
<b>Capítulo 3</b>		
3.1	Introducción.....	32
3.2	Métodos sol-gel para la síntesis del compuesto $\text{LaCoO}_3$ .....	32
3.2.1	Método A: polimerización de la acrilamida con AIBN.....	32
3.2.2	Método B: polimerización de la acrilamida con rayos- $\gamma$ .....	35
3.3	Reacción de estado sólido para la preparación de muestras poli-cristalinas.....	36
3.4	Caracterización de las muestras.....	38
3.5	Bibliografía.....	39
<b>Capítulo 4</b>		
4.1	Síntesis del compuesto $\text{LaCoO}_3$ con las metodologías sol-gel.....	40
4.1.1.	Análisis térmico de los Xerogeles.....	40
4.1.2.	Análisis SEM de los xerogeles obtenido con los métodos A y B.....	40
4.1.3.	Análisis de los espectros FTIR de los xerogeles calcinados en diferentes temperaturas.....	42
4.1.4.	Análisis de difracción de rayos x para el compuesto $\text{LaCoO}_3$ .....	43
4.1.5.	Micrografías de los Xerogeles obtenidas con el microscopio de fuerza atómica.....	44
4.1.6.	Análisis TEM de las partículas de $\text{LaCoO}_3$ .....	46
4.1.7.	Análisis XPS.....	47
4.2.	Caracterización del sistema $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ .....	49
4.2.1.	Patrones de difracción de rayos x.....	49
4.2.2.	Análisis EDX de las muestras.....	54
4.2.3.	Susceptibilidad magnética del sistema $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ .....	54
4.3.	Espectros XAS de nanopartículas del compuesto $\text{LaCoO}_3$ .....	56
4.4.	Espectros XAS Co- <i>L</i> del sistema $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ( $x = 0, 0.15, 0.3$ y $0.5$ )......	60
4.4.1.	Comparación entre los espectros XAS Co- <i>L</i> experimentales y calculados.....	61

4.4.2	Espín del sistema	63
4.5.	Transición metal-aislante: Energías de Hubbard y de transferencia de carga	67
4.5.1.	Caracterización de las señales de emisión observadas los espectros XES O-K.	67
4.5.2.	Caracterización de las señales observadas los espectros XAS O-K	69
4.5.3.	Espectros XAS y XES O- K analizados en una escala común de energía	69
4.6.	Espectros de dispersión resonante de rayos x inelásticos ( <i>RIXS</i> )	75
4.7.	Bibliografía	79
<b>Capítulo 5</b>		
5.1	Conclusiones.....	81
5.2	Bibliografía.....	84
<b>Anexos</b>		
A.1	Fuente de luz sincrotrón.....	85
A.2	Determinación de las vacancias de oxígeno en el sistema LSCO.....	91
A.3	Espectros EDX de los compuestos $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ con $x = 0.15, 0.3$ y $0.5$ .....	94
A.4	Mediciones de la susceptibilidad magnética.....	95
<b>Publicaciones</b>		

## Lista de acrónimos

AA	Acrilamida
AC	Acido cítrico
AFM	Atomic force microscopy
ALS	Advanced Light Source
BC	Banda de conducción
BV	Banda de Valencia
DOS	Density of states
$EA$	Espín alto
$EB$	Espín bajo
$E_{BA}$	Estado base
$E_{BA}$	Estado base
EDTA	Ácido etilendiaminotetraacético
$E_{EX}$	Estado excitado
$EI$	Espín intermedio
eV	Electron volts
FTIR	Fourier transform infrared spectroscopy
ICDD	International Center for Diffraction Data
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
kGy	kilogray
LBNL	Lawrence Berkeley National Laboratory
LDA+U	Local Density Approximation + U
MCP	Multi channel plate
MT	Metal de transición
NXES	Normal X-ray emission <i>spectroscopy</i> (NXES)
$O_h$	Simetría octaedral
RES	Reacción en estado sólido
RIXS	Resonant Inelastic X-ray Scattering
RMN	Resonancia magnética nuclear
RS	Radiación sincrotrónica
SEM	Scanning electron microscope
SQUID	Superconducting quantum interference device
SXF	Soft X-ray Fluorescence
TEM	Transmission electron microscopy
TEY	Total Electron Yield
TFY	Total Fluorescence Yield
TGA	Thermogravimetric analysis
TMA	Teoría del multiplete atómico
XAS	Absorción de rayos-x
XES	Emisión de rayos-x
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy
XRD	X-ray diffraction
ZSA	Zaanen-Sawastzky-Allen
$\Delta_{ZSA}$	Energía de transferencia de carga de Zaanen-Sawastzky-Allen
$U_{d-d}$	Energía de Hubbard
$\sigma_{abs}$	Orilla o borde de absorción de rayos-x
$\sigma_{sta}$	Sección transversal de absorción
$\Delta_{ct}$	Parámetro de transferencia de carga
$10D_q$	Parámetro de campo ligando

## **Jurado asignado**

Presidente	Dr. Stephen Muhl Saunders
Vocal	Dr. José Luis Hernández Pozos
Vocal	Dr. Gustavo Tavizón Alvarado
Vocal	Heriberto Pfeiffer Perea
Secretario	Dr. Vojtech Jancik

## Resumen

En este trabajo se estudió la estructura electrónica de los compuestos  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $x = 0, 0.15, 0.3$  y  $0.5$ ) usando la espectroscopia de absorción (XAS) y de emisión (XES) de rayos x. Los estudios se realizaron en muestras policristalinas sintetizadas con la reacción de estado sólido. Todos los espectros fueron obtenidos con rayos x generados en la línea 8.0.1 del anillo de almacenamiento Advanced Light Source (ALS) en el Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL). La energía de los rayos x fue sintonizada para excitar las orillas  $L$  de cobalto (Co- $L$ ) y  $K$  de oxígeno (O- $K$ ). Para determinar el estado de espín y la simetría del estado base ( $E_{BA}$ ), se realizó una comparación entre los espectros experimentales XAS Co- $L$  con los espectros calculados empleando la teoría del multiplete atómico (TMA) que incluye los efectos de campo ligando ( $10D_q$ ) y de transferencia de carga ( $\Delta_{ct}$ ). Los resultados muestran que el incremento en  $10D_q$  afecta el estado base del sistema, que cambia su configuración  $t_{2g}^4 e_g^2$  con alto espín ( $S = 2$ ) a  $t_{2g}^6 e_g^0$  con espín bajo ( $S = 0$ ).

Con el fin de caracterizar las bandas superior e inferior de Hubbard (Estados desocupados y ocupados, respectivamente) y estudiar el mecanismo de la transición aislante-metal al aumentar el dopaje, fueron obtenidos los espectros XAS y XES en la orilla  $K$  de oxígeno. Al normalizar y calibrar adecuadamente estos espectros, es posible colocarlos en una escala común de energía y analizarlos empleando el marco teórico definido por Zaanen-Swastzki-Allen (ZSA). Los resultados indican que la densidad de estados desocupados cerca del nivel de Fermi aumenta de forma apreciable, lo cual explica la conducción del sistema en muestras altamente dopadas. Con este procedimiento fue posible medir experimentalmente los valores de las energías de Hubbard ( $U_{d-d}$ ) y de transferencia de carga ( $\Delta_{ZSA}$ ), que hasta la fecha no han sido reportadas para esta familia de compuestos. La tendencia que muestran ambos parámetros ( $U_{d-d}$  y  $\Delta_{ZSA}$ ) al aumentar el dopaje, permiten concluir que los compuestos son de tipo Mott-Hubbard.

Finalmente, en este trabajo también se muestran los resultados de la síntesis de nanocristales de  $\text{LaCoO}_3$  con un método sol-gel modificado. En una de las etapas del proceso, se emplearon rayos gamma ( $\gamma$ ) para generar un hidrogel de acrilamida con cationes metálicos ( $\text{Co}^{3+}$  y  $\text{La}^{2+}$ ) dentro de la red polimérica. La reacción de polimerización fue iniciada con los rayos- $\gamma$  generados en la fuente de cobalto-60 del equipo Gamma-Beam ubicado en el Instituto de Ciencias Nucleares (ICN) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM). Con esta nueva metodología se obtuvieron nanocristales con un tamaño de 20 nm y se observaron cambios en la morfología de las partículas.

## Abstract

The electronic structure of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $x = 0, 0.15, 0.3$  and  $0.5$ ) is studied by means of soft x-ray absorption (XAS) and emission (XES) spectroscopy. The studies were performed on polycrystalline samples synthesized by solid state reaction. All the spectra were obtained at beamline 8.0.1 of the synchrotron radiation facility The Advanced Light Source (ALS) of Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL). The incident x-ray energy was tuned to excite the cobalt  $L$ -edge (Co- $L$ ) and oxygen  $K$ -edge (O- $K$ ). A comparison between experimental results of XAS spectra in the vicinity of the Co- $L$  edge with atomic multiplet calculations (TMA) that include the ligand field ( $10D_q$ ) and charge transfer ( $\Delta_{ct}$ ) effects is used to determine the spin state and symmetry of ground state ( $E_{BA}$ ). The theoretical results show that changes in  $E_{BA}$  configuration occurred when  $10D_q$  parameter is increased, which changes its configuration from a high-spin  $t_{2g}^4 e_g^2$  ( $S = 2$ ) to a low-spin  $t_{2g}^6 e_g^0$  ( $S = 0$ ) state.

In order to analyze the upper and lower Hubbard bands (unoccupied and occupied states, respectively) and to study the mechanism of the insulator-metal transition with increasing doping, oxygen  $K$ -edge XAS and XES spectra were measured. By performing an appropriate energy scale calibration and an intensity normalization of these spectra, it is possible to place them on a common scale and analyze energy using the theoretical framework defined by Zaanen-Swastzki-Allen (ZSA). The results indicate that the density of unoccupied states near the Fermi level increases appreciably, which explains the conduction system in highly doped samples. With this procedure was measured the values of Hubbard ( $U_{d-d}$ ) and charge transfer ( $\Delta_{ZSA}$ ) energies, which have not been reported to this family of compounds. The behavior observed in both parameters ( $U_{d-d}$  and  $\Delta_{ZSA}$ ) as a function of doping, allow us to conclude that the  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  compounds are Mott-Hubbard type.

Finally, in this thesis also the main results of the synthesis of  $\text{LaCoO}_3$  nanocrystals with a modified sol-gel method are shown. In this new method, gamma rays to generate acrylamide hydrogel that contain metal cations ( $\text{Co}^{3+}$  and  $\text{La}^{2+}$ ) inside the polymer network were used. The polymerization reaction was initiated by  $\gamma$ -rays generated in a Gamma-Beam with a source Co-60. This equipment is located at Instituto de Ciencias Nucleares (ICN) of the Universidad Nacional Aut3noma de M3xico (UNAM). With this new method,  $\text{LaCoO}_3$  nanocrystals with a size of 20 nm were obtained. Also, changes in the morphology of the particles were observed.

## Capítulo 1

### 1. Introducción

Actualmente se están realizando muchas investigaciones con el fin de estudiar y comprender el comportamiento de los compuestos formados por metales de transición (MT). El interés creciente en estos materiales, se debe a la gran variedad de propiedades físicas que presentan. Algunos son superconductores,<sup>1</sup> otros presentan propiedades magnéticas interesantes<sup>2</sup> y en otros ocurren las transiciones metal-aislante.<sup>2</sup> Todas estas propiedades hacen que estos materiales sean potencialmente usados en muchas aplicaciones tecnológicas, como por ejemplo: en la producción de dispositivos magnéticos para el almacenamiento de información<sup>3</sup> y dispositivos termoeléctricos,<sup>4</sup> entre otros.

Una familia de compuestos que ha sido ampliamente estudiada, son aquellos que presentan la estructura de perovskita  $ABO_3$ ,<sup>5</sup> en donde A es un metal de tierras raras y B es un metal de transición. Estructuralmente, la perovskita se caracteriza por presentar el cation B dentro de un ambiente octahedral formado por átomos de oxígeno (O)<sup>-2</sup> y el cation A que ocupa las cavidades intersticiales formadas entre los octaedros.<sup>5</sup> Estos compuestos pueden ser modificados estructuralmente cuando se varía la cantidad o el tipo de catión en su estructura. Lo mismo ocurre al introducir en forma controlada pequeñas cantidades de otros metales, como por ejemplo los alcalinotérreos (Sr y Ca) que sirven como dopantes. Todos estos cambios también alteran la estructura electrónica generando una amplia gama de materiales con diversas propiedades físicas.<sup>6</sup> Estas propiedades son el resultado del llenado de orbitales  $d$  del MT y de los procesos electrónicos que allí suceden.<sup>7</sup>

Cuando el metal de transición se encuentra en un ambiente octaédrico, ocurre un desdoblamiento en el nivel  $3d$  que genera tres orbitales degenerados  $t_{2g}$  y dos orbitales degenerados  $e_g$ , ambos separados por una energía de campo cristalino  $10D_q$ .<sup>8, 9</sup> El llenado electrónico de estos subniveles ( $t_{2g}$  y  $e_g$ ) siguiendo las reglas de Pauli, genera sub-bandas con diferente espín, que se encuentran estabilizadas por una energía de intercambio intraatómico ( $J_{ex}$ ).<sup>10, 11</sup> Este arreglo de espines y  $J_{ex}$ , explican el ordenamiento magnético que presentan muchas perovskitas,<sup>6</sup> como por ejemplo las cobaltitas.<sup>10, 11</sup>

El compuesto  $\text{LaCoO}_3$  (LCO) presenta un comportamiento magnético complejo. A temperatura ambiente adopta una estructura de perovskita distorsionada con simetría romboedral (grupo espacial  $R\bar{3}c$ ).<sup>11</sup> Muchas investigaciones se han realizado sobre este material para tratar de entender el magnetismo que presenta en un amplio intervalo de temperaturas (40-600 K).<sup>12, 13</sup> El compuesto muestra una transición magnética en  $\sim 90$  K,<sup>14</sup> en donde deja de ser un aislante no-magnético para convertirse en un aislante paramagnético. Este comportamiento se debe a los diferentes estados de espín que presenta el ion  $\text{Co}^{3+}$  y se puede interpretar como una transición desde un estado base ( $E_{BA}$ ) con una configuración de espín bajo ( $EB$ ) ( $t_{2g}^6 e_g^0$ ;  $S = 0$ ) hacia un estado excitado ( $E_{EX}$ ), del que aún no se tiene suficiente información.<sup>15</sup> De acuerdo a los diagramas de Tanabe-Sugano,<sup>16</sup> en el  $E_{EX}$  solo es posible un estado de espín alto ( $EA$ ) con una configuración  $t_{2g}^4 e_g^2$  ( $S = 2$ ). Sin embargo, Potze et al,<sup>17</sup> propusieron que un estado de espín intermedio ( $EI$ ) con una configuración  $t_{2g}^5 e_g^1$  ( $S = 1$ ), debe estar presente en el  $E_{EX}$  cuando el hueco en el ligante es estabilizado por efectos de hibridación.<sup>17, 18</sup> Una descripción alternativa para este escenario involucrando los estados EB/EI fue hecha por Korotin usando cálculos teóricos LDA+U.<sup>18</sup> Los resultados arrojados por estos, demuestran que el estado  $S = 1$  es más estable que el  $S = 2$ , debido a la hibridación fuerte ente los niveles  $\text{Co-}e_g$  y  $\text{O-}2p$ . Adicionalmente, la distorsión de la red observada durante la transición de espín (reportada por Yamaguchi)<sup>19</sup> se convierte en una evidencia experimental que indica una distorsión de tipo Jahn-Teller.<sup>20</sup> Hasta la fecha se han reportado muchos estudios experimentales y teóricos sobre el compuesto  $\text{LaCoO}_3$ , pero el mecanismo de la transición EB/EI continua sin tener mucha comprensión.

Cuando se sustituye el lantano ( $\text{La}^{3+}$ ) por átomos de estroncio ( $\text{Sr}^{2+}$ ) se produce el compuesto  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  (LSCO),<sup>21</sup> que a bajas temperaturas presenta una estructura de perovskita distorsionada con simetría romboedral perteneciente al grupo espacial  $R\bar{3}c$ .<sup>11</sup> La distorsión en esta perovskita o desviación de la simetría cubica  $Pm\bar{3}m$ , es causada por la rotación que presentan los octaedros  $\text{CoO}_6$ .<sup>21</sup> El dopaje con estroncio crea vacancias de oxígeno y reduce la distorsión generando estructuras cúbicas en compuestos altamente dopados ( $x > 0.5$ ).<sup>21</sup>

La cantidad de estroncio es un factor importante que determina la estructura electrónica en el compuesto LSCO, pues induce cambios en la configuración electrónica de la capa  $d$  del MT, en una forma similar a la ocurrida en las perovskitas dopadas de  $\text{LaFeO}_3$  y  $\text{LaMnO}_3$ .<sup>7</sup> El dopaje afecta las propiedades físicas del sistema induciendo a una transición aislante-metal que ocurre simultáneamente con una transición magnética.<sup>2, 12</sup> Realizando mediciones experimentales de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura y de la estequiometría, Goodenough y

Señarís-Rodríguez<sup>12</sup> construyeron el diagrama de fases magnéticas para el compuesto  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ . Los resultados muestran que con cantidades bajas de estroncio ( $x < 0.2$ ) el compuesto es un aislante-paramagnético y con altos valores de estroncio ( $x > 0.3$ ) se comporta como un metal-ferromagnético. En un estudio empleando resonancia magnética nuclear (RMN) de cobalto en compuestos poco dopados ( $x < 0.18$ ), se muestra la existencia del  $\text{Co}^{3+}$  con un estado base de simetría  $^1A_1$ , lo cual es consistente con el comportamiento no-magnético.<sup>22, 23</sup> En el otro extremo (muestras altamente dopadas) en donde predominan las fases ferromagnéticas, no se ha establecido con claridad la naturaleza del estado base, pero se ha propuesto que consiste en una mezcla de estados con espín intermedio y alto ( $EI/EA$ ).<sup>24</sup>

Por otro lado, el aumento de la conductividad al aumentar el dopaje, es una evidencia experimental de la transición aislante-metal en el compuesto  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ .<sup>2</sup> Una transición similar fue observada en el compuesto no dopado (LCO) al aumentar la temperatura hasta 500 K.<sup>25</sup> Para entender el mecanismo de esta transición, se han realizado muchos estudios experimentales usando la espectroscopia de absorción (XAS) y emisión (XES) de rayos X.<sup>23, 24, 26</sup> Los resultados obtenidos con estas técnicas han sido interpretados empleando cálculos teóricos, lo cual ha arrojado importante información sobre la distribución espacial de la densidad de electrones. Toulemonde<sup>24</sup> y Sarma<sup>26</sup> reportan resultados XAS en la orilla  $K$  de oxígeno (O- $K$ ) que muestran cambios significativos inducidos por el dopaje. Las nuevas estructuras observadas en los espectros fueron asociadas a un incremento en el efecto de transferencia de carga del sistema. Sarma también concluye que el carácter metálico del compuesto en valores altos de dopaje se debe a los nuevos estados generados dentro de la brecha (*gap*) electrónica.<sup>26</sup>

En este trabajo de tesis, se realizó un estudio de la estructura electrónica del compuesto  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  usando las técnicas espectroscópicas de absorción (XAS) y emisión (XES) de rayos X. Con el objetivo de estudiar el estado de espín en cada muestra ( $x = 0, 0.15, 0.3$  y  $0.5$ ), se midieron espectros XAS en la orilla  $L$  de cobalto (Co- $L$ ). La configuración electrónica del sistema fue analizada mediante ajustes de los espectros experimentales XAS empleando el cálculo del multiplete atómico (MA).<sup>27</sup> Para realizar esto, fueron tomadas en cuenta las energías de campo ligando ( $10D_q$ ) y de transferencia de carga ( $\Delta_{ct}$ ). Asimismo, para explicar los cambios que presentan los espectros XAS Co- $L$  y el magnetismo en función del dopaje, se graficó un diagrama similar al propuesto por Tanabe y Sugano<sup>16</sup> empleando los resultados obtenidos por los cálculos MA. También se realizó un análisis de la estructura electrónica en una forma similar a la reportada por Olalde et al.,<sup>28</sup> empleando el diagrama propuesto por Zaanen-Sawastzky-Allen (ZSA).<sup>29</sup> En el

esquema ZSA, los espectros O-K XES y XAS representan los estados  $d^{n-1}$  y  $d^{n+1}\underline{L}$  de la familia de muestras del compuesto  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ , respectivamente ( $\underline{L}$  = hueco en el ligante). Finalmente, al colocar los espectros XAS y XES en una escala común de energía, fue posible medir experimentalmente y de manera directa los valores de las energías de Hubbard ( $U_{d-d}$ ) y de transferencia de carga ( $\Delta_{ZSA}$ ) definidos por ZSA. Entonces, siguiendo la evolución de los parámetros  $U_{d-d}$  y  $\Delta_{ZSA}$  con el dopaje, obtenemos una imagen completa de la estructura electrónica de la perovskita  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ .

### 1.1. Estructura de perovskitas

La estructura de perovskita es adoptada por un gran número de compuestos con estequiometría  $\text{ABO}_3$ . Este ordenamiento se caracteriza por presentar una celda unitaria unidad cúbica y se puede describir ubicando al catión A (que puede ser metal de tierras raras) en el centro del cubo, el catión B (el metal de transición) en los vértices y los oxígenos en la mitad de las aristas. En esta configuración, A presentan una coordinación octaédrica con los oxígenos vecinos y el ión central B una coordinación dodecaédrica.<sup>5, 30, 31</sup> Muchos óxidos de metales de transición presentan la estructura de perovskita como por ejemplo el titanato de estroncio  $\text{SrTiO}_3$  que es un material ferroeléctrico,<sup>32</sup> la serie de manganitas  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  que presentan la propiedad de magneto-resistencia colosal<sup>33</sup> y la familia de compuestos  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  que presentan una transición metal aislante e interesantes propiedades magnéticas al cambiar el dopaje (cantidad de estroncio).<sup>26</sup>

Goldschmidt en 1920 propuso un factor de tolerancia ( $t$ ) para estudiar la estabilidad de perovskitas.<sup>31</sup> Este sirve como indicador de la estabilidad y la distorsión de las estructuras cristalinas.<sup>34</sup> Originalmente fue utilizado para describir la estructura de perovskita, pero ahora se utilizan también para la ilmenita.<sup>34</sup> El valor de  $t$  es adimensional y se puede calcular empleando la siguiente ecuación:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (1)$$

Donde  $r_A$ ,  $r_B$  y  $r_O$  representan los radios iónicos de los cationes A, B y O, respectivamente. En la ecuación 1,  $t$  es calculado realizando la suma de los radios iónicos y se ha definido que una perovskita ideal presenta un valor de  $t = 1.0$ .<sup>30</sup> Sin embargo, Goldschmidt encontró como hecho experimental, que los valores de  $t$  para muchas perovskitas cubicas están en el intervalo de 0.8-0.9.

Mientras que las perovskitas con distorsión presentan valores de  $t$  por fuera de ese intervalo.<sup>31</sup> El factor de tolerancia de Goldschmidt ha sido ampliamente usado por investigadores como criterio de estabilidad de perovskitas. Es importante resaltar que aunque los valores de  $t$  se aproximen a 1 en algunos sistemas, esto no es una condición suficiente para garantizar la formación de la estructura perovskita. Algunos sistemas presentan valores de  $t$  en el intervalo de (0.8-0.9) y no muestran la estructura de perovskita.<sup>31</sup>

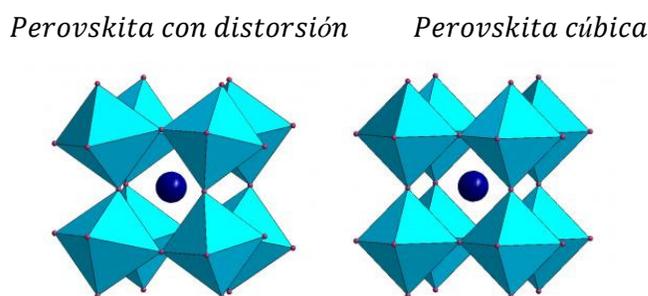


Figura 1.1. Estructura de la perovskita con fórmula estequiometría  $ABO_3$ . La estructura cúbica no presenta ningún tipo de distorsión. En la estructura de perovskita con distorsión los octaedros presentan una rotación con respecto al eje vertical y horizontal.

## 1.2. Información de los orbitales del $La_{1-x}Sr_xMO_3$ empleando espectroscopia de rayos-x

Los materiales dopados que presentan la estequiometría  $La_{1-x}Sr_xMO_3$  (donde  $M$  representa los metales de transición de la primera fila) muestran cambios muy interesantes en sus propiedades físicas y químicas en función de la composición.<sup>35, 36</sup> La sustitución de  $La^{3+}$  por átomos de  $Sr^{2+}$  en esta clase de materiales conduce a cambios en la configuración electrónica, lo que representa una forma indirecta de controlar la valencia del metal de transición.<sup>7</sup> Esta suposición se hace pensando en modelo simple de electroneutralidad, en donde se consideran átomos de oxígenos fuertemente electronegativos interactuando con electrones 3d que pueden ser fácilmente ionizados.<sup>7</sup> El anterior es un modelo simple que puede generar predicciones erróneas para los metales de transición ubicados en la parte final de la serie (Ni, Cu y Zn). Estos errores, principalmente en materiales con estequiometría  $La_{1-x}Sr_xMO_3$ , justifican una investigación más detallada de los cambios en la estructura electrónica en función del dopaje.

Una de las principales preguntas que debe ser contestada es: ¿Cómo ocurren los cambios en la estructura electrónica de los estados 3d, al variar el dopaje en el material? Una herramienta que nos

puede ayudar a descifrar el mecanismo de estos procesos es la espectroscopia de absorción de rayos x (XAS).<sup>37</sup> El potencial de esta técnica ha sido demostrado en numerosos estudios de la estructura electrónica de materiales incluyendo los superconductores de alta temperatura.<sup>37, 38</sup>

Con XAS ha sido posible obtener información sobre la ocupancia de la banda de conducción,<sup>39</sup> lo cual juega un papel muy importante en muchos óxidos de metales de transición. En el proceso XAS para metales de transición se mide la transición de un electrón en un nivel 2p hacia los orbitales 3d desocupados.<sup>40-42</sup> La interpretación teórica de los espectros y el desarrollo experimental de la técnica ha tenido un gran progreso en los últimos 20 años. De tal forma que se ha podido extraer información de la estructura electrónica, analizando la estructura de multipletes observada en los espectros.<sup>43, 44</sup>

Recientemente, se mostró que para óxidos formados por los primeros metales de la serie de transición (Ti, V y Cr), las cargas extras introducidas por el dopaje se ubican en los estados que tienen carácter 3d.<sup>45</sup> Esto contrasta con la tendencia encontrada para los compuestos formados de metales de transición ubicados en la parte final de la serie (Ni, Cu y Zn). En esos óxidos se observó que los huecos inducidos por el dopaje van a estados de oxígeno con carácter 2p.<sup>46-48</sup> Por otro lado, una situación especial describen los óxidos de materiales de transición ubicados en la mitad de la serie (Mn, Fe y Co). Las cargas extras en estos compuestos van a bandas que consisten en una mezcla de los estados 3d del metal de transición con los 2p del oxígeno.<sup>7</sup>

### 1.3. Esquema de Zaanen-Sawatzky-Allen (ZSA)

Con cálculos teóricos, empleando el modelo de impurezas de Anderson es posible describir los espectros de fotoemisión de la serie de óxidos de metales de transición.<sup>49</sup> Para realizar esto adecuadamente es necesario tomar en cuenta dos parámetros importantes: el de interacción de Coulomb ( $U_{d-d}$ ) de los electrones en los estados d y el de transferencia de carga ( $\Delta$ ) entre los estados 2p de oxígeno y 3d del metal de transición.<sup>27</sup> Basados en los resultados obtenidos con este tipo de análisis, J. Zaanen, G. Sawatzky y J.W. Allen,<sup>50</sup> en 1985 desarrollaron un modelo que clasifica los óxidos de metales de transición (compuestos altamente correlacionados) en dos clases: de Mott-Hubbard donde  $\Delta > U_{d-d}$  y de transferencia de carga donde  $\Delta < U_{d-d}$ . El esquema en la figura 1.2 representa las dos principales interacciones consideradas en el modelo de Zaanen-Sawatzky-Allen (ZSA).<sup>50</sup>

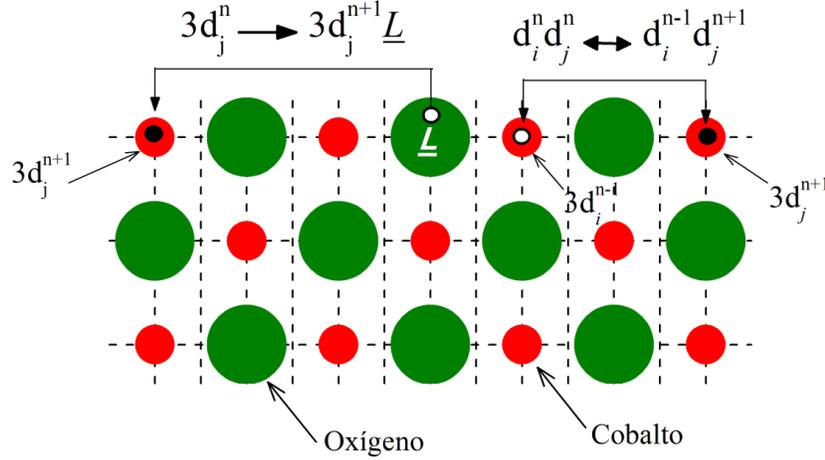


Figura 1.2. Esquema de una red iónica en donde los puntos pequeños en rojo representan los metales de transición y las circunferencias grandes en verde representan los aniones o ligandos. Los dos tipos de fluctuaciones consideradas en el modelo de ZSA se muestran con flechas. Una de ellas es de tipo Mott-Hubbard  $3d_i^n 3d_j^n \leftrightarrow 3d_i^{n-1} 3d_j^{n+1}$  y la segunda es la fluctuación de transferencia de carga  $3d_j^n \leftrightarrow 3d_j^{n+1} \underline{L}$ . (Este figura fue reproducida basada en el esquema ZSA).<sup>50</sup>

Cuando  $\Delta > U_{d-d}$  el compuesto es un aislante de tipo Mott-Hubbard con una brecha electrónica (*gap*) definida únicamente por estados *d*, cuyo valor de energía es proporcional a  $U_{d-d}$ . La fluctuación de carga en estos sistemas se describe con la expresión.<sup>27, 50</sup>

$$3d_i^n 3d_j^n \leftrightarrow 3d_i^{n-1} 3d_j^{n+1} \quad (2)$$

Donde *i* y *j* son diferentes sitios *d*. Un sitio  $3d$  que ha perdido un electrón se denota como  $3d_i^{n-1}$  y el sitio que gana ese electrón es indicado con  $3d_j^{n+1}$ . Entonces, considerando las energías de los diferentes estados, se puede definir el parámetro  $U_{d-d}$  como:<sup>27, 50</sup>

$$U_{d-d} = E(d_i^{n-1}) + E(d_j^{n+1}) - 2E(d_i^n) \quad (3)$$

El parámetro  $U_{d-d}$  se puede interpretar como la energía mínima que necesita un electrón para la transferencia electrónica entre estados  $3d$  (fig. 2).<sup>27, 50</sup>

Si en un sistema se presenta  $\Delta < U_{d-d}$ , ocurre una mezcla entre los estados  $2p$  de oxígeno y  $3d$  del MT. En este caso, la brecha electrónica es afectada por los estados  $2p$  con un valor de energía proporcional a  $\Delta$ . Los compuestos con este comportamiento se denominan de transferencia de carga y la fluctuación de carga se describe con la siguiente expresión.<sup>27, 50</sup>

$$3d_j^n \leftrightarrow 3d_j^{n+1} \underline{L}. \quad (4)$$

Donde  $\underline{L}$  representa un hueco en el ligante. El parámetro  $\Delta$  representa la energía mínima que requiere un electrón para pasar desde un estado 2p del ligando al  $d$  del metal de transición y su valor de energía se representa con la siguiente ecuación:<sup>27, 50</sup>

$$\Delta = E(d^{n+1}\underline{L}) - E(d^n) \quad (5)$$

En la figura 1.3 se muestra un diagrama de niveles que ejemplifica los dos tipos de fluctuaciones de carga descritas por el modelo de ZSA.<sup>27, 50</sup> El esquema para el aislante de tipo Mott-Hubbard, muestra que el valor de  $U_{d-d} < \Delta_{ZSA}$  y la transición electrónica ocurre solo entre sitios 3d. En el caso contrario, donde  $U_{d-d} > \Delta_{ZSA}$  la transición electrónica ocurre desde un estado 2p del ligando a los estados 3d del metal de transición. A este tipo de compuestos se les denomina de transferencia de carga.

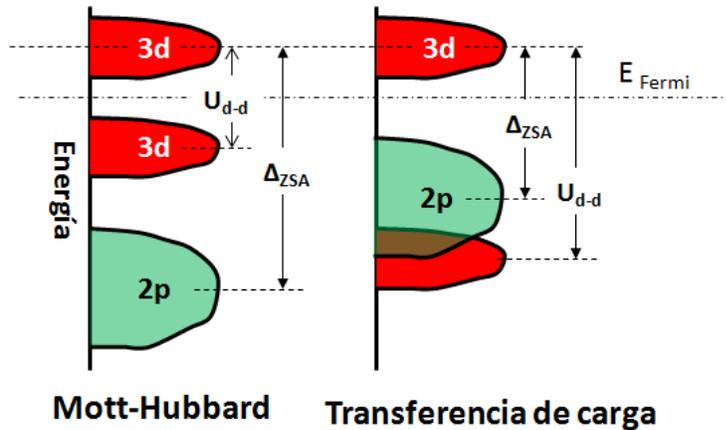


Figura 1.3. Diagrama de niveles de energía que muestra las fluctuaciones de carga consideradas en el modelo de ZSA: tipo Mott-Hubbard ( $U_{d-d}$ ) y de transferencia de carga  $\Delta_{ZSA}$ .<sup>27</sup>

Considerando criterios definidos anteriormente, se ha observado una tendencia general en la serie de metales de transición, pues al disminuir el número atómico  $\Delta$  incrementa y  $U_{d-d}$  decrece. De acuerdo a esta tendencia, en la parte media de la serie de los metales de transición se espera que  $\Delta$  y  $U_{d-d}$  presenten valores cercanos ( $\Delta \approx U_{d-d}$ ). Este es el caso del MnO, el cual es clasificado en un régimen intermedio. Para otros sistemas, tales como los óxidos CuO, NiO y CoO, se ha concluido que son aislantes de transferencia de carga. Algo interesante, es que al dopar algunos de estos óxidos, como en el caso del CuO, se han obtenido materiales que presentan superconductividad.<sup>27</sup>

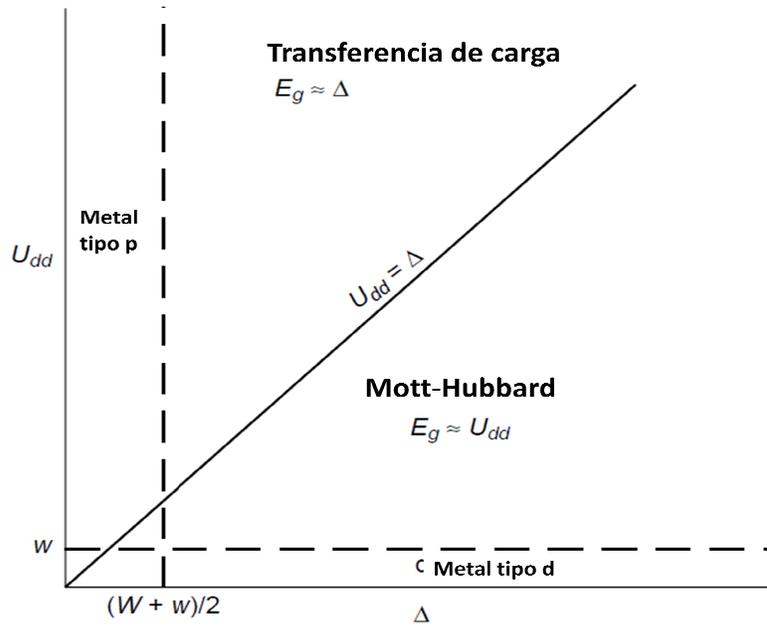


Figura 1.4. Diagrama Zaanen-Sawatzky-Allen.<sup>27</sup>

#### 1.4. Espín del sistema

En esta investigación se analizará como cambia el estado de espín en la serie de muestras LSCO en función del contenido de estroncio ( $x$ ). Como se mencionó anteriormente, el sistema es paramagnético en ausencia del dopaje, pero al introducir  $\text{Sr}^{2+}$  ( $x > 2$ ) en la estructura, se obtiene un material ferromagnético.<sup>12</sup> Es importante recordar que el proceso de absorción de rayos-x en la orilla  $L$  de cobalto ( $\text{Co-L}$ ) sigue las reglas de transición dipolar, en donde solo son permitidas las transiciones desde el nivel  $2p$  hasta los estados  $3d$  y  $4s$ . La transición  $2p$ - $3d$  es la que observamos con mayor intensidad en los espectros de absorción y por ende la información espectral obtenida corresponde a la densidad de estados desocupados de la banda  $d$  en el sistema  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ .

La primera pregunta que nos podemos hacer es: ¿Cómo relacionar el espectro XAS con el estado de espín del sistema? La respuesta es: mediante el análisis de la estructura de multipletes. Esto es posible porque la forma del espectro XAS depende de las transiciones entre los multipletes del estado base ( $E_{\text{BA}}$ ) y excitado. Específicamente, estas transiciones ocurren entre los diferentes niveles de energía que conforman a cada configuración. Resolver este problema no es muy sencillo, porque la serie de compuestos  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  contiene el ion  $\text{Co}^{3+}$  con una configuración  $3d^6$ . En este sistema, el número de estados a considerar es de 210 y además, se debe tomar en cuenta la energía

de intercambio ( $J_{Ex}$ ) o energía de separación entre estados con diferente espín. En la estructura electrónica del sistema  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  el parámetro  $J_{Ex}$  juega un papel muy importante.<sup>24</sup> La introducción de dopantes modula la energía de campo ligando ( $10D_q$ ), estableciéndose una competencia con  $J_{Ex}$ .<sup>24</sup> Lo anterior se puede entender al analizar los diagramas de la figura 1.5, en donde se muestran esquemas de las diferentes configuraciones de espín que pueden ocurrir para la configuración  $3d^6$ . En el estado de espín bajo (simetría  $^1A_1$ ), el valor de  $10D_q$  es mayor que  $J_{Ex}$  y la configuración del sistema es  $t_{2g}^6e_g^0$  con todos los orbitales  $t_{2g}$  llenos. Para el espín alto (simetría  $^5T_2$ ) se ha establecido que  $J_{Ex} \cong 10D_q$  y la configuración del sistema es  $t_{2g}^4e_g^2$ , en donde  $J_{Ex}$  separa los diferentes estados de espín (*bajo* ( $\downarrow$ ) y *alto* ( $\uparrow$ )).<sup>24</sup>

De acuerdo con lo anterior, se puede decir que la estructura de los diferentes niveles de energía que conforman al multiplete, depende de la configuración electrónica o estado de espín que presente el sistema. Entonces, uno puede conocer la configuración del sistema, estudiando el comportamiento de los diferentes estados en función de la energía de campo cristalino. Los primeros en hacer esto fueron Tanabe y Sugano,<sup>16</sup> quienes graficaron las energías calculadas para los estados electrónicos de las configuraciones  $d^n$  (con  $2 < n < 8$ ) en función de  $10D_q$ . Los diagramas de Tanabe y Sugano son importantes porque con ellos se puede conocer el estado base para cualquier configuración  $3d^n$ . En el capítulo 4 se construirán esquemas semejantes a los reportados por Tanabe y Sugano, con resultados obtenidos de los cálculos atómicos. La principal diferencia de los diagramas que reportamos, es la inclusión de la energía del acoplamiento espín-órbita que genera un desdoblamiento de los niveles de energía.

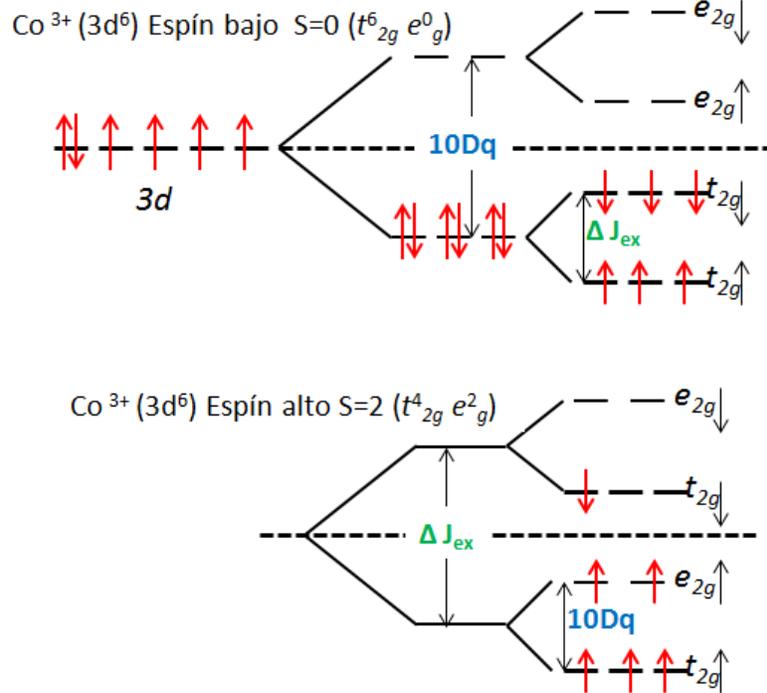


Figura 1.5. Diagrama de las configuraciones de espín que pueden ocurrir para la configuración  $3d^6$ . En el estado de espín bajo ( $t_{2g}^6 e_g^0$ ) el valor de  $10Dq > J_{Ex}$ . En el estado de espín alto ( $t_{2g}^4 e_g^2$ ) se ha establecido que  $J_{Ex} \cong 10Dq$ . El parámetro  $J_{Ex}$  representa la energía de separación entre los estados con diferente espín.

Al inicio de esta introducción, se mencionaron los principales antecedentes sobre la familia de compuestos  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ . Como se vió, este es un sistema muy interesante por la variedad de propiedades físicas que presenta, pero a la vez es un sistema complejo de entender por la forma como ocurren algunos cambios en las propiedades al variar el contenido del estroncio en la estructura. Sin duda, estos cambios están estrechamente relacionados a los cambios estructurales. Por esta razón, será importante tener a mano herramientas que permitan establecer una correlación entre el cambio de estructura y la propiedad física. En este trabajo de tesis, se hace un análisis empleando espectroscopias de rayos x, con el fin de estudiar la estructura electrónica del compuesto y entender mejor la variación en las propiedades físicas del sistema influenciadas por el dopaje. Para el sistema en mención, aún existen interrogantes que no se han podido resolver, tal como la existencia de un estado de espín intermedio ( $t_{2g}^5 e_g^1$ ,  $S = 1$ ). Con los resultados que aquí se presentan, se ofrece valiosa información que contribuye a la discusión.

En esta introducción rápidamente fueron esbozados los principales aspectos estructurales del compuesto, el cual presenta una estructura cristalina de perovskita. También muy brevemente se hizo un preámbulo a la importancia de usar espectroscopias de rayos-x para el análisis de materiales y básicamente se mencionó la información sobre los orbitales que se puede obtener al usar estas técnicas. Finalmente, se describió el modelo de Zaanen-Sawatzky-Allen empleado para estudiar las fluctuaciones de carga en los sistemas. Este es un modelo que en la parte final de la tesis será importante para la interpretación de algunos resultados experimentales de absorción (XAS) y emisión (XES) de rayos-x.

Esta tesis está dividida en cinco capítulos. En el capítulo 2 se describirá la teoría del multiplete atómico tomando en cuenta los efectos de transferencia de carga y de campo cristalino. Esta teoría será importante para la interpretación de los espectros de absorción de rayos-x. También, se explica el fundamento de las técnicas espectroscópicas XAS y XES. En el capítulo 3 se mostraran los métodos empleados para obtener las muestras. Allí mismo se presenta la caracterización de los compuestos obtenidos. Uno de los resultados más importantes en este capítulo, es la nueva ruta sintética que fue empleada para producir exitosamente nano-partículas compuesto  $\text{LaCoO}_3$ . En el capítulo 4 se presentara el análisis de resultados, el cual está dividido en dos partes. En la primera se presentan los resultados de la síntesis y caracterización de las muestras. En la segunda se presentan los resultados de la estructura electrónica de la series muestras del compuesto. Esta tesis finaliza con las conclusiones en donde se resaltaran los aportes generados en la investigación realizada durante la elaboración de esta tesis.

## 1.6. Bibliografía

- <sup>1</sup> K. Takada, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, R. A. Dilanian and T. Sasaki, *Nature* **422**, 53 (2003).
- <sup>2</sup> M. Imada, A. Fujimori and Y. Tokura, *Rev. Mod. Phys* **70**, 1039 (1998).
- <sup>3</sup> M. Kroutvar, Y. Ducommun, D. Heiss, M. Bichler, D. Schuh, G. Abstreiter and J. J. Finley, *Nature* **432**, 81 (2004).
- <sup>4</sup> I. Terasaki, Y. Sasago and K. Uchinokura, *Phys. Rev. B* **56**, 12685 (1997).
- <sup>5</sup> M. A. Pena and J. L. G. Fierro, *Chem. Rev.* **101**, 1981 (2001).
- <sup>6</sup> T. Wolfram and S. Ellialtioglu, *Electronic and Optical Properties of D-Band Perovskites* (Cambridge University Press, 2006).
- <sup>7</sup> M. Abbate, F. M. F. Degroot, J. C. Fuggle, A. Fujimori, O. Strebel, F. Lopez, M. Domke, G. Kaindl, G. A. Sawatzky, M. Takano, Y. Takeda, H. Eisaki, S. Uchida, *Phys. Rev. B* **46**, 4511 (1992).
- <sup>8</sup> A. L. Companion and D. J. Trevor, *J. Chem. Educ.* **52**, 710 (1975).
- <sup>9</sup> L. E. Sutton, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **8**, 23 (1958).
- <sup>10</sup> S. Xu, Y. Moritomo, K. Mori, T. Kamiyama, T. Saitoh and A. Nakamura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **70**, 3296 (2001).

- 11 R. Caciuffo, D. Rinaldi, G. Barucca, J. Mira, J. Rivas, M. A. Senaris-Rodriguez, P. G.  
Radaelli, D. Fiorani and J. B. Goodenough, *Phys. Rev. B* **59**, 1068 (1999).
- 12 M. A. Senaris-Rodriguez and J. B. Goodenough, *J. Solid State Chem.* **118**, 323 (1995).
- 13 D. Samal and P. S. A. Kumar, *J. Phys.: Condens. Matter.* **23**, 9 (2010).
- 14 T. Saitoh, T. Mizokawa, A. Fujimori, M. Abbate, Y. Takeda and M. Takano, *Phys. Rev. B*  
**56**, 1290 (1997).
- 15 C. Zobel, M. Kriener, D. Bruns, J. Baier, M. Gruninger, T. Lorenz, P. Reutler and A.  
Revcolevschi, *Phys. Rev. B* **66**, 4 (2002).
- 16 S. Sugano, Y. Tanabe and H. Kamimura, *Multiplets of transition-metal ions in crystals*  
(Academic Press, New York, 1970).
- 17 R. H. Potze, G. A. Sawatzky and M. Abbate, *Phys. Rev. B* **51**, 11501 (1995).
- 18 M. A. Korotin, S. Y. Ezhov, I. V. Solovyev, V. I. Anisimov, D. I. Khomskii and G. A.  
Sawatzky, *Phys. Rev. B* **54**, 5309 (1996).
- 19 S. Yamaguchi, Y. Okimoto and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **55**, R8666 (1997).
- 20 J. B. Goodenough, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **28**, 1 (1998).
- 21 J. Mastin, M. A. Einarsrud and T. Grande, *Chem. Mater.* **18**, 6047 (2006).
- 22 M. Itoh, I. Natori, S. Kubota and K. Motoya, *J. Magn. Magn. Mater.* **140**, 1811 (1995).
- 23 M. Abbate, J. C. Fuggle, A. Fujimori, L. H. Tjeng, C. T. Chen, R. Potze, G. A. Sawatzky,  
H. Eisaki and S. Uchida, *Phys. Rev. B* **47**, 16124 (1993).
- 24 O. Toulemonde, N. N'Guyen, F. Studer and A. Traverse, *J. Solid State Chem.* **158**, 208  
(2001).
- 25 S. Yamaguchi, Y. Okimoto, H. Taniguchi and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **53**, R2926 (1996).
- 26 D. D. Sarma, A. Chainani, R. Cimino, P. Sen, C. Carbone, M. Mathew and W. Gudat,  
*Europhys. Lett.* **19**, 513 (1992).
- 27 F. Groot and A. Kotani, *Core level spectroscopy of solids* (CRC Press, 2008).
- 28 P. Olalde-Velasco, J. Jimenez-Mier, J. D. Denlinger, Z. Hussain and W. L. Yang, *Phys.*  
*Rev. B* **83**, 4 (2011).
- 29 J. Zaanen, G. A. Sawatzky and J. W. Allen, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 418 (1985).
- 30 L. G. Tejuca and J. L. G. Fierro, *Properties and applications of perovskite-type oxides*  
(Marcel Dekker Inc, 1993).
- 31 Chonghe L, Kitty Chi Kwan Soh and P. W, *J. Alloys Compd.* **372**, 40 (2004).
- 32 M. Itoh, R. Wang, Y. Inaguma, T. Yamaguchi, Y. J. Shan and T. Nakamura, *Phys. Rev.*  
*Lett.* **82**, 3540 (1999).
- 33 A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido and Y. Tokura, *Phys. Rev. B*  
**51**, 14103 (1995).
- 34 X. Liu, R. Hong and C. Tian, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **20**, 323 (2009).
- 35 A. P. Ramirez, *J. Phys.: Condens. Matter.* **9** (1997).
- 36 Y. Tokura, *Colossal magnetoresistive oxides* (Gordon and Breach Science Publishers,  
2000).
- 37 J. C. Fuggle, J. E. Inglesfield, and P. Andrews, *Unoccupied electronic states: fundamentals*  
*for XANES, EELS, and BIS* (Springer-Verlag, 1992).
- 38 H. von Lips, Z. Hu, C. Grazioli, S. L. Drechsler, G. Behr, M. Knupfer, M. S. Golden, J.  
Fink, H. Rosner, G. Kaindl, *Phys. Rev. B* **60**, 11444 (1999).
- 39 F. M. F. Degroot, M. Grioni, J. C. Fuggle, J. Ghijsen, G. A. Sawatzky and H. Petersen,  
*Phys. Rev. B* **40**, 5715 (1989).
- 40 F. M. F. Degroot, J. C. Fuggle, B. T. Thole and G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* **42**, 5459  
(1990).
- 41 F. M. F. Degroot, J. C. Fuggle, B. T. Thole and G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* **41**, 928  
(1990).
- 42 F. M. F. de Groot, *Coord. Chem. Rev.* **249**, 31 (2005).

- <sup>43</sup> B. T. Thole, R. D. Cowan, G. A. Sawatzky, J. Fink and J. C. Fuggle, *Phys. Rev. B* **31**, 6856 (1985).
- <sup>44</sup> J. Fink, T. Muller-Heinzerling, B. Scheerer, W. Speier, F. U. Hillebrecht, J. C. Fuggle, J. Zaanen and G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* **32**, 4899 (1985).
- <sup>45</sup> M. Abbate, et al., *Phys. Rev. B* **44**, 5419 (1991).
- <sup>46</sup> P. Kuiper, G. Kruizinga, J. Ghijsen, G. A. Sawatzky and H. Verweij, *Phys. Rev. Lett* **62**, 221 (1989).
- <sup>47</sup> P. Kuiper, J. van Elp, G. A. Sawatzky, A. Fujimori, S. Hosoya and D. M. de Leeuw, *Phys. Rev. B* **44**, 4570 (1991).
- <sup>48</sup> J. van Elp, H. Eskes, P. Kuiper and G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* **45**, 1612 (1992).
- <sup>49</sup> A. Kotani, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **100**, 75 (1999).
- <sup>50</sup> J. Zaanen and G. A. and Sawatzky, *Can. J. Phys* **65**, 1262 (1987).

## Capítulo 2

### Espectroscopia de rayos x

#### 2.1. Introducción

Las técnicas espectroscópicas de rayos x son muy útiles en la caracterización de las bandas de valencia (BV) y de conducción (BC) en los semiconductores dopados y otros tipos de materiales que contienen metales de transición.<sup>1, 2</sup> Los cambios en BV y BC, indican cómo los átomos dopantes afectan la estructura electrónica del material. El análisis de los espectros de rayos x ofrece información sobre algunos parámetros importantes, tales como: el de campo ligando ( $10Dq$ ) y el de transferencia de carga ( $\Delta_{ct}$ ).<sup>3</sup> Ambos se pueden calcular con un ajuste teórico de los espectros de absorción de rayos x (XAS). Información adicional de la estructura electrónica de un sistema puede ser obtenida realizando la comparación de los espectros XAS con los espectros de emisión de rayos x (XES).<sup>2, 4, 5</sup>

XAS ofrece información sobre la densidad de los estados desocupados<sup>6-8</sup> del metal de transición (MT), mientras que la espectroscopia XES prueba la densidad de los estados ocupados.<sup>3, 8, 9</sup> Estas técnicas son complementarias y se han convertido en una herramienta práctica para estudiar la estructura electrónica local en los materiales, la cual puede cambiar significativamente debido a la presencia de impurezas o dopantes.<sup>10</sup>

En este capítulo se describirá el proceso de absorción (XAS) y de emisión (XES) de rayos x en los metales de transición (MT). También se presentará la teoría del multiplete atómico que es usada para la interpretación de los espectros XAS y XES cuando se excitan electrones en los orbitales  $2p$  del MT. Para la descripción de este tipo de espectroscopia, en algunos apartes y de forma muy breve se hará mención de la técnica y al tipo de radiación empleada. La descripción de los sincrotrones y la producción de radiación sincrotrónica se expone con mayor detalle en el capítulo 4. También, en una forma muy rápida se introducirá la notación usada en este tipo de espectroscopia. Finalmente, se presenta la técnica espectroscópica de fotoelectrones de rayos x (XPS) la cual se usó para la caracterización de las muestras sintetizadas del compuesto  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ .

## 2.2. Espectroscopia de rayos x

Los métodos XAS y XES son métodos espectroscópicos experimentales, con los cuales se pueden monitorear las transiciones electrónicas ocurridas durante un proceso de excitación. En el proceso XAS se mide la cantidad de fotones que son absorbidos para la creación de un hueco, que se genera por la excitación de un electrón interno hacia la banda de conducción. De esta forma, el espectro XAS ofrece información sobre la densidad de estados desocupados del material. En el proceso XES un hueco es creado mediante la excitación con rayos x y una transición radiativa ocurre debido al llenado del hueco. El mecanismo para el llenado del hueco, involucra la transición de un electrón desde la banda de valencia hasta el nivel interno. Los datos obtenidos con XES suministran la densidad de estados ocupados del material.

En la figura 2.1 se muestra un esquema que representa los procesos XAS y XES, en donde un electrón de capa interna es excitado hacia estados de la banda de conducción. Como se mencionó anteriormente, el proceso XAS mide la sección transversal de absorción de rayos x en la proximidad de uno o más bordes (niveles de capa interna). Mientras que con el método XES se mide la energía emitida por electrones que decaen para llenar el hueco. En ambos procesos, la transición electrónica cumple las reglas de selección dipolar. Estas reglas gobiernan los cambios en los números cuánticos que pueden ocurrir en un electrón durante el proceso de excitación o relajación. Entonces, la transición permitida que se produce es aquella que no viola la siguiente condición:  $\Delta l = \pm 1$  y  $\Delta s = 0$ . Esto indica que las excitaciones desde un nivel  $1s$ , solo podrán alcanzar el nivel  $2p$  ( $s \rightarrow p$ ) y los electrones excitados desde el nivel  $2p$ , solo alcanzarán estados finales  $d$  o  $s$  ( $p \rightarrow d$ ,  $p \rightarrow s$ ).

Los espectros de rayos x generalmente se etiquetan de acuerdo a los números cuánticos correspondientes al hueco generado por el proceso de excitación. Para esto se usa la notación de rayos x con las letras K, L, M... que corresponde al valor del número cuántico principal  $n$ . El esquema de la figura 2.2 representa todas las transiciones de excitación y de emisión permitidas por las reglas de selección.<sup>11</sup>

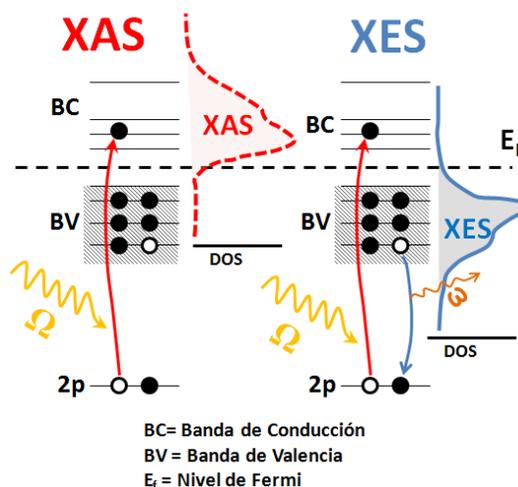


Figura 2.1. Esquema que representa el proceso de absorción (XAS) y de emisión (XES) de rayos x. Un haz de rayos x con energía  $\Omega$ , excita un electrón interno 2p hasta un estado desocupado de la banda de conducción. La emisión con energía  $\omega$  se produce por el decaimiento de un electrón de valencia.

Ambas técnicas XAS y XES son específicas en sitio y en elemento, es decir se puede seleccionar una región determinada de rayos x para estudiar las contribuciones individuales de los componentes de un material. Esto es posible, porque la excitación se puede llevar a cabo selectivamente en un orbital de un elemento. Es importante mencionar que las técnicas de emisión de rayos x presentan algunas dificultades debido a la baja eficiencia de la fluorescencia producida en la región de los rayos x blandos (energía < 10 keV).<sup>11</sup> Esto ocurre debido a que los huecos creados en algunos niveles internos son llenados eficientemente a través de procesos no radiativos. Esta limitación ha sido superada con la construcción de poderosas y modernas fuentes de radiación sincrotrónica, que producen un haz con mucha intensidad en un amplio rango del espectro.

### 2.2.1. Espectroscopia de absorción de rayos x

La espectroscopia de absorción de rayos x (XAS) es una técnica ampliamente utilizada para determinar la estructura electrónica de un material. El espectro XAS, es el resultado de la excitación que ocurre cuando un haz de fotones de rayos x interacciona con los electrones de capa interna (orillas *K* y *L*).<sup>3, 8</sup> La absorción ocurre en un intervalo específico de energía denominado borde de absorción ( $\sigma_{abs}$ ).<sup>8</sup> La energía del  $\sigma_{abs}$  está determinada por la energía de enlace del electrón en el nivel interno. De esta manera, cuando la energía de los fotones incidentes es igual a la energía de enlace de ese nivel, se cumple la condición de resonancia y ocurre una transición electrónica desde

un estado inicial (basal) hacia un estado desocupado de menor energía (banda de conducción)<sup>8</sup> como se muestra en la figura 2.1.

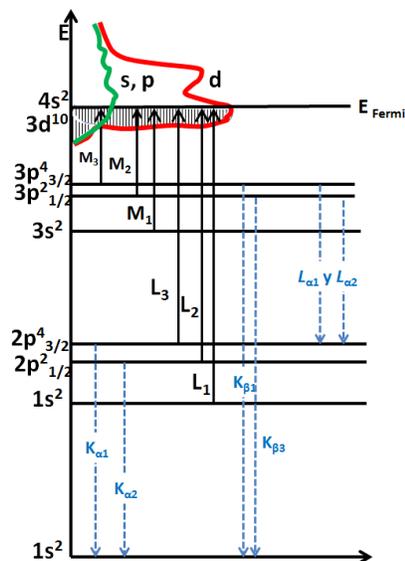


Figura 2.2. Transiciones electrónicas permitidas en el proceso de absorción de rayos x. Se muestran las excitaciones correspondientes a las orillas K, L, M.

En XAS se mide la absorción de los rayos x en función de la energía de los fotones incidentes.<sup>3</sup> Por consiguiente, el coeficiente de absorción<sup>11</sup>  $\mu(E) = -d \ln(I/dx)$  se determina por el decaimiento en la intensidad de los rayos x incidentes  $I_0$  en una profundidad  $x$  (fig. 2.3). Esta técnica es muy usada para estudiar la densidad de estados desocupados (DOS) y se puede relacionar directamente con el tipo de enlace y con las propiedades de transporte de un material.

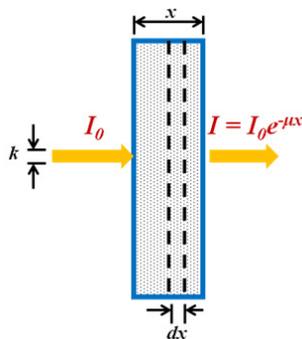


Figura. 2.3. Esquema del proceso de absorción de rayos x. En la gráfica  $I_0$  representa la intensidad inicial del haz de rayos x incidente con un ancho  $k$ . Cuando el haz cruza una sección infinitesimal de la placa  $dx$  ocurre una pérdida en la intensidad  $dI$ . Los rayos x transmitidos presentan una intensidad que se describe con la expresión  $I = I_0 e^{-\mu x}$ , donde  $\mu$  el coeficiente de absorción.

La figura 2.4 muestra el espectro de la sección transversal de absorción ( $\sigma_{sta}$ ) de rayos x del compuesto  $\text{LaCoO}_3$ . El valor de  $\sigma_{sta}$  mide la probabilidad del proceso de absorción. En el espectro de la fig. 2.4 se observan cambios en  $\sigma_{sta}$  al aumentar la energía de fotones. Estos cambios se deben a las transiciones electrónicas que ocurren en los diferentes átomos que conforman el material. La sección transversal de absorción es proporcional a la intensidad de la absorción (o emisión) entre los dos niveles implicados y por consiguiente indican la energía de enlace en una determinada orilla u borde (nivel de energía).

La nomenclatura empleada en la espectroscopia XAS sirve para indicar el nivel y el tipo de orbital excitado. Por ejemplo, cuando se habla de la orilla  $K$  se está haciendo referencia al nivel  $1s$ , la etiqueta  $L_{2,3}$  indica los orbitales  $2p$  que se dividen en  $p_{1/2}$  y  $p_{3/2}$  debido al acoplamiento espín-orbita.<sup>8</sup>

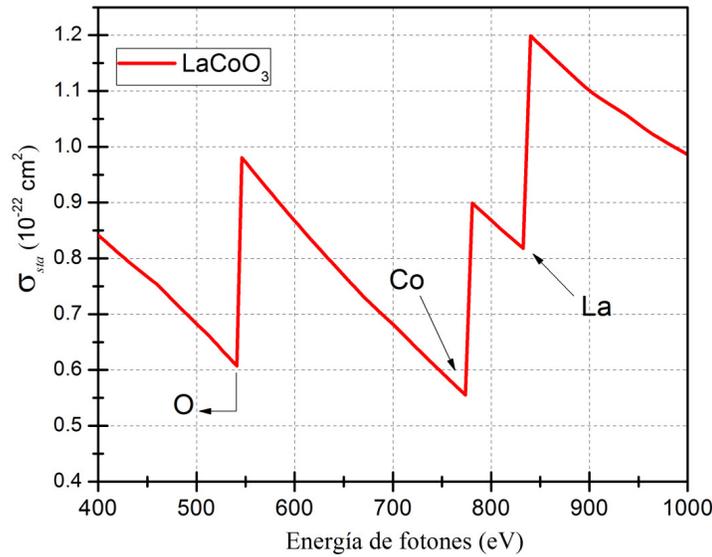


Fig. 2.4. Espectro de la sección transversal de absorción ( $\sigma_{sta}$ ) de rayos x del compuesto  $\text{LaCoO}_3$ . Las flechas indican las energías de las orillas de absorción de los diferentes átomos: la orilla  $K$  de oxígeno en  $\sim 545$  eV,  $L_{2,3}$  de Cobalto en  $\sim 793$  eV y  $M_{4,5}$  de lantano en 850 eV. La figura fue graficada con información obtenida de la base de datos del “Centro de Óptica y Rayos x”.<sup>12</sup>

Por otro lado, la orilla o borde de absorción de rayos x ( $\sigma_{Ex}$ ) se puede describir empleando la regla de oro de Fermi, que calcula la transición desde un estado inicial ( $\Phi_i$ ) hacia un estado final ( $\Phi_f$ ) y se describe con la siguiente ecuación:<sup>3, 8</sup>

$$\sigma_{Ex} \sim \sum_f |\langle \Phi_i | X | \Phi_f \rangle|^2 \delta(E_i + E_x - E_f) \quad (2.1)$$

En la expresión  $E_i$ ,  $E_f$  representan las energías de los estados iniciales y finales, respectivamente.  $E_x$  indica la energía del haz de fotones incidente. La función delta ( $\delta$ ) se utiliza para la conservación de la energía y establece que una transición ocurre, si la energía del estado final  $E_f$  es igual a  $E_i$  más la energía del haz de fotones (rayos x).

### 2.2.2. Teoría del multiplete atómico.

Como ya se mencionó en el proceso XAS, un electrón interno es excitado hacia un estado desocupado generando un hueco. Por ejemplo, en el ion de  $\text{Co}^{3+}$  un hueco se crea en el estado 2p y ocurre la transición  $2p^6 3d^6 \rightarrow 2p^5 3d^7$ . El hueco generado en el estado 2p y aquellos presentes en la banda 3d, tiene funciones radiales que se traslapan significativamente. Este traslape constituye un efecto atómico fuerte, que dispersa los estados y crea nuevos a los que se les conoce con el nombre de “multiplete”.<sup>3, 7, 13</sup>

La teoría del multiplete atómico (TMA) describe la estructura electrónica de los átomos empleando la mecánica cuántica.<sup>8, 11, 14</sup> La descripción teórica de los efectos del multiplete ha sido importante para la interpretación de muchas espectroscopias electrónicas y de rayos x. Principalmente, aquellas que implican la generación de un hueco en niveles internos. Para ilustrar como se calculan los espectros de sistemas con electrones fuertemente correlacionados, empezaremos con la descripción del modelo en un átomo libre. Para ello se emplea la ecuación de Schrödinger que está compuesta por los términos de la energía cinética de los electrones ( $p^2/2m$ ), la interacción electrostática de los electrones con el núcleo ( $Ze^2/r$ ), la repulsión electrón-electrón ( $e^2/r$ ) y el acoplamiento espín-órbita de cada electrón ( $l \cdot s$ ):<sup>3, 8</sup>

$$H_{\text{Átomo}} = \sum_N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_N \frac{-Ze^2}{r_i} + \sum_N \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_N \zeta(r_i) l_i \cdot s_i \quad (2.2)$$

Para una determinada configuración atómica, los dos primeros términos en el Hamiltoniano definen la energía media de la configuración y no afectan el multiplete. Los dos términos restantes definen la energía relativa de los diferentes estados dentro de la configuración y generan la división multiplete. El término  $e^2/r$  es demasiado grande y crea dificultades para resolver la ecuación de Schrödinger. Las soluciones para  $e^2/r$ , son expresiones que determinan la energía de separación de los diferentes estados o términos (multipletes) de la configuración.

Los términos o multipletes de una configuración se denotan empleando los números cuánticos de momento de orbital ( $L$ ), de spin ( $S$ ) y de momento angular total ( $J$ ). Por consiguiente, un término se

indica empleando el símbolo  $^{2S+1}L_J$ , en donde  $L$  representa los orbitales S, P, D, F...etc, correspondientes a  $L = 0, 1, 2, 3...$ etc, respectivamente. Por ejemplo, un electrón en el orbital  $s$  se indica con el símbolo  $^2S_{1/2}$ . De la misma manera un electrón en el orbital  $p$  se denota con  $^2P_{1/2}$  y  $^2P_{3/2}$ . Estos dos últimos términos son observados en los espectros experimentales  $2p$ -XAS de los metales de transición y se denominan bordes  $L_2$  y  $L_3$ , respectivamente. En el espectro XAS, estos términos se encuentran separados debido al efecto del acoplamiento espín-orbita.<sup>3</sup>

El proceso de excitación  $2p \rightarrow 3d$  es importante en la espectroscopia de absorción de rayos x, debido a la gran cantidad de información que ofrece. La excitación de electrones en los orbitales  $2p$  es usada para estudiar la estructura electrónica de la serie de metales de transición ( $3d$ ).

Es importante mencionar, que cuando se usa solamente la TMA, no es posible obtener una descripción completa del espectro XAS de MT. Esto ocurre porque no toma en cuenta el efecto de los átomos vecinos en los estados  $3d$ . Para mejorar la simulación, es necesario considerar ese efecto estableciendo una interacción entre el metal de transición y los ligandos. Lo anterior es posible introduciendo el parámetro de campo ligando ( $10D_q$ ) y tomando en cuenta el efecto de transferencia de carga (interacción entre las configuraciones de los átomos vecinos).<sup>3</sup>

### 2.2.3. Teoría del campo ligando.

La teoría del campo ligando es un modelo utilizado para explicar las propiedades electrónicas de los compuestos de metales de transición. Esta teoría se desarrolló en los años cincuenta, para explicar los espectros ópticos y los datos obtenidos de EPR. Para espectroscopias de rayos x de niveles internos la teoría fue desarrollada por Thole y colaboradores.<sup>15</sup> El punto de partida del modelo del campo ligando es aproximar el metal de transición como un ion aislado rodeado por una distribución de cargas.

Con este modelo se han podido describir exitosamente algunas propiedades de muchos sistemas, empleando operaciones de simetría. Teóricamente hablando, la principal operación que se hace al considerar el campo cristalino es un traslado de los resultados obtenidos en simetría atómica a resultados en términos de simetría cúbica o cualquier otro grupo puntual de menor simetría (tabla 2.1). Las operaciones matemáticas para hacer estas transformaciones son complejas y extensas. Por esta razón, en esta sección solo se utilizarán los principales resultados de la teoría de grupos para

estudiar sus efectos en el estado base del sistema así como en la forma de los espectros. Una descripción detallada del desarrollo matemático se puede leer en las referencias<sup>14,16</sup>

Tabla 2.1. Conversión de elementos de simetría esférica ( $SO_3$ ) a octaédrica ( $O_h$ ). La primera columna se refiere a los términos atómicos (simetría esférica) y las siguientes dos columnas muestran la división de los términos cuando se pasa a simetría octaédrica. Las dos notaciones que más se usan en teoría de grupos son la de Butler y la de Mulliken.<sup>8</sup>

Termino	SO3	$O_h$ (Butler)	$O_h$ (Mulliken)
S	0	0	$A_1$
P	1	1	$T_1$
D	2	$2 + \hat{1}$	$E + T_2$
F	3	$\hat{0} + 1 + \hat{1}$	$A_2 + T_1 + T_2$
G	4	$0 + 1 + 2 + \hat{1}$	$A_1 + E + T_1 + T_2$

El campo ligando que también se denota con el símbolo  $10Dq$ , puede ser considerado en la teoría del multiplete atómico. Para realizar esto se debe sumar el Hamiltoniano atómico ( $H_{Atomo}$ ) y el electrostático ( $H_{CF}$ ) como se muestra en la ecuación 2.3.

$$H_T = H_{Atomo} + H_{CF} \quad (2.3)$$

El Hamiltoniano electrostático ( $H_{CF}$ ) se describe como el producto entre la carga electrónica ( $e$ ) y el potencial de los átomos vecinos en los alrededores ( $\phi(r)$ ):

$$H_{CF} = e\phi(r) \quad (2.4)$$

En un metal de transición está rodeado por seis u ocho vecinos, los átomos están ubicados exactamente sobre los tres ejes cartesianos ( $x, y, z$ ). Esto genera un campo octaédrico alrededor del ion metálico (grupo puntual Octaédrico ( $O_h$ )), que rompe la degeneración de los orbitales 3d y genera dos grupos con las representaciones simétricas  $t_{2g}$  y  $e_g$  (fig. 2.5). Los orbitales  $e_g$  están formados por 2 orbitales degenerados que apuntan directamente hacia el centro de las caras del cubo, en donde se encuentran los átomos del ligando. Por esta razón, los estados  $e_g$  interaccionan fuertemente con los orbitales del ligando y esto determina la covalencia del sistema. Los 3 orbitales  $t_{2g}$  apuntan hacia las esquinas del cubo y la interacción con los ligandos es pequeña.

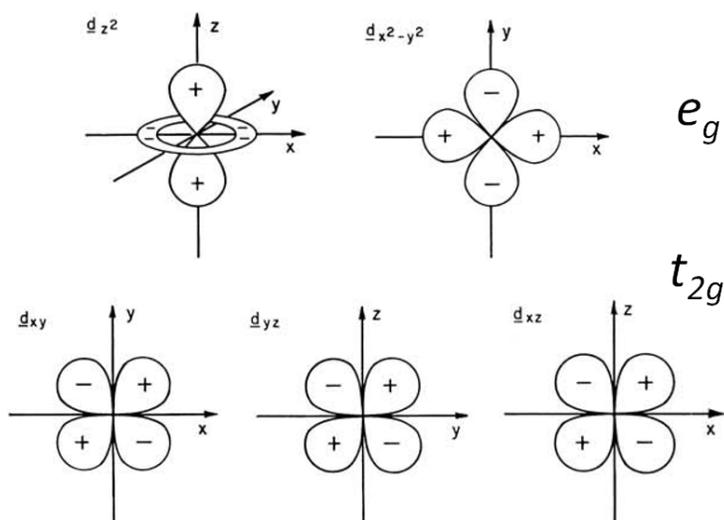


Figura 2.5. Diagrama de los orbitales  $e_g$  y  $t_{2g}$  generados por la acción del campo cristalino  $10Dq$ .

Por otro lado, al variar el valor de  $10Dq$ , se pueden observar cambios en las formas de los espectros XAS, que en algunos sistemas como el  $\text{Co}^{3+}$ , están relacionados a la transición de espín del estado base. Esto fue demostrado teórica y experimentalmente por Cramer y colaboradores<sup>17</sup> para una serie de compuestos de  $\text{Mn}^{2+}$ . Una gran ventaja de la espectroscopia de rayos x es su resolución que hace que el espectro sea sensible a detalles la estructura electrónica, tales como valencia, simetría, estado de espín y valores del  $10Dq$ .<sup>18</sup>

En la figura 2.6 se muestra el efecto de incrementar el valor de  $10Dq$  cúbico en el espectro XAS para el  $\text{Co}^{3+}$ . Los cálculos fueron realizados con la teoría del multiplete atómico incluyendo los efectos de campo ligando. Específicamente, se calculó la transición  $3d^6 \rightarrow 2p^5 3d^7$  empleando valores de  $10Dq = 1.4$  y  $2.0$  eV. En los espectros se observan algunas diferencias, principalmente en la señal  $L_3$  que están asociados a cambios en la estructura de los multipletes.<sup>19</sup>

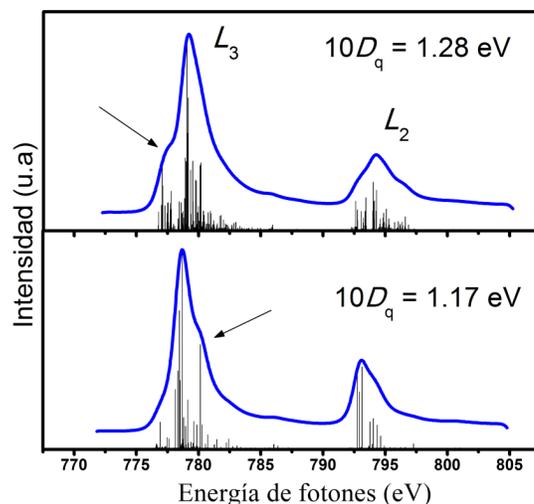


Figura 2.6. Espectros XAS obtenidos con cálculos de multiplete atómico para la transición  $3d^6 \rightarrow 2p^5 3d^7$  en el ion  $\text{Co}^{3+}$ . Los espectros muestran algunas diferencias principalmente en la señal  $L_3$ . Los espectros fueron simulados usando los valores de  $10D_q = 1.17$  eV para el espectros en el panel inferior y de 1.28 eV para el espectros ubicado en la parte superior.

#### 2.2.4. Teoría de la transferencia de carga.

Para mejorar el cálculo del espectro XAS con la teoría del multiplete atómico, también debe incluirse el efecto de la transferencia de carga ( $\Delta_{ct}$ ). Para realizar esto, se debe tomar en cuenta la configuración  $3d^{n+1}\underline{L}$  en donde  $\underline{L}$  indica un hueco en el ligando. Dicho de otra forma, se calcula la interacción entre las configuraciones basal ( $3d^6$ ) y excitada con hueco en el ligando ( $3d^7\underline{L}$ ). La diferencia de energía entre las configuraciones  $3d^n$  y  $3d^{n+1}\underline{L}$  es denominada energía de transferencia de carga ( $\Delta_{ct}$ ). Uno puede considerar más electrones transfiriéndose desde el ligando hacia el metal y por consiguiente, agregar la configuración  $3d^{n+2}\underline{L}^2$  o  $3d^{n+i}\underline{L}^i$  etc. En muchos casos, dos configuraciones son suficientes para explicar algunas formas espectrales. Sin embargo, para estados de valencia alta es importante incluir más configuraciones.<sup>20, 21</sup> Para incluir el efecto de transferencia de carga en los procesos de absorción y emisión de rayos x, se debe realizar el siguiente cálculo:<sup>18, 21</sup>

$$I_{XAS} \propto \langle 3d^{N+1}\underline{L} | p | 2p^5 3d^{N+2}\underline{L} \rangle^2 \quad (2.5)$$

### 2.2.5. Espectros XAS en la orilla *K* del ligando.

Es importante recordar que la espectroscopia de absorción de rayos x es un proceso local, en el cual un electrón es promovido hacia un estado excitado que se encuentra acoplado con el nivel interno por la regla de selección dipolar. Esta regla indica que el cambio en el número cuántico de momento angular ( $\Delta L$ ) es  $\pm 1$ , mientras no cambie el espín.<sup>22</sup> Debido a que el borde de oxígeno 1s tiene  $L = 0$ , el único estado que se puede alcanzar en la excitación es un estado de oxígeno con carácter *p* debido a que presenta  $L = 1$ . El espectro generado puede ser considerado como una imagen proyectada de la densidad de estados desocupados del oxígeno.<sup>22</sup>

En la figura 2.7 se muestra el espectro XAS en la orilla K (1s) del oxígeno para el compuesto  $\text{LaCoO}_3$ . Las diferentes señales en el espectro corresponden a una mezcla de los estados 2p del oxígeno con estados del metal de transición y de las tierras raras. En la región de bajas energías ubicada en (528 - 536 eV) que también es conocida como la zona de los “pre-picos”, se observa una señal que corresponde a estados 3d del metal de transición mezclados con los estados 2p del oxígeno.<sup>22</sup> En la región de energía comprendida entre 533 y 537 eV se encuentran los estados generados por la mezcla de los orbitales 2p de oxígeno y 5d del lantano. Finalmente en la región de energía entre 542 y 547 eV se encuentran señales correspondientes a bandas Co-4*sp* hibridizadas con estados 2*p* de oxígeno.<sup>22</sup>

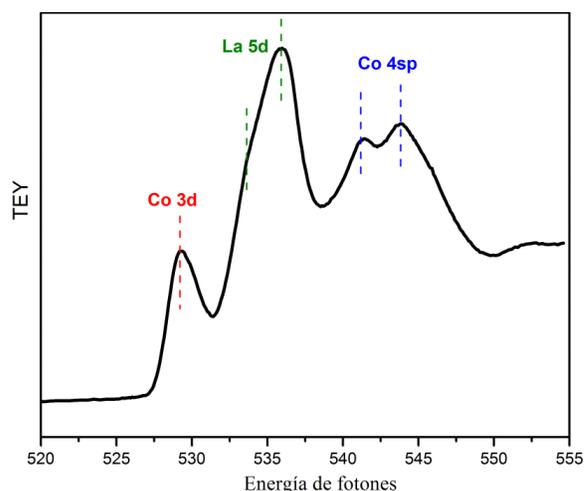


Figura 2.7. Espectro de absorción de rayos x tomado en la orilla *K* (1s) de oxígeno para el compuesto  $\text{LaCoO}_3$ . La región del pre-pico corresponde a la mezcla de estados O-2*p* con la banda 3*d* del metal de transición. Las estructuras en energías mayores corresponden a la mezcla de los estados O-2*p* con La-5*d* y con las bandas Co-4*sp*.<sup>22</sup>

### 2.2.5. Espectros XAS en la orilla $L_{2,3}$ del metal de transición.

Los espectros de absorción de rayos x (XAS) en la orilla  $L_{2,3}$  del metal de transición muestran la transición de un electrón en un orbital  $2p$  interno hacia un estado vacío de la banda de conducción. Anteriormente se mencionó que el electrón en un orbital  $2p$  solo tiene dos simetrías  $^2P_{1/2}$  and  $^2P_{3/2}$ . Esas dos configuraciones son las que se observan en el espectro XAS como dos señales denominadas bordes de absorción  $L_2$  y  $L_3$ . La intensidad de  $L_3$  es dos veces mayor que la intensidad de  $L_2$  y están separadas por una energía de 5 a 20 eV asociada al efecto del acoplamiento espín-orbita.

La Figura 2.8 muestra el espectro de absorción de rayos x medido en la orilla  $L$  del cobalto (Co- $L$ ) para el compuesto  $\text{LaCoO}_3$ . En los espectros aparecen estructuras intensas que corresponden a las orillas de absorción  $L_2$  y  $L_3$  que se encuentran en energías de  $\sim 793$  y  $\sim 779$  eV respectivamente. Tanto en el espectro de XAS O-K (fig. 2.7) como en el espectro de XAS Co- $L$ , la intensidad se mide registrando cantidad total de electrones producidos (TEY) en el proceso de absorción. TEY es una medida del flujo de corriente que se produce cuando electrones en niveles internos son expulsados de la muestra y son reemplazados por electrones provenientes del porta-muestra o del polo a tierra (en el capítulo 3 se presenta una descripción detallada del proceso).

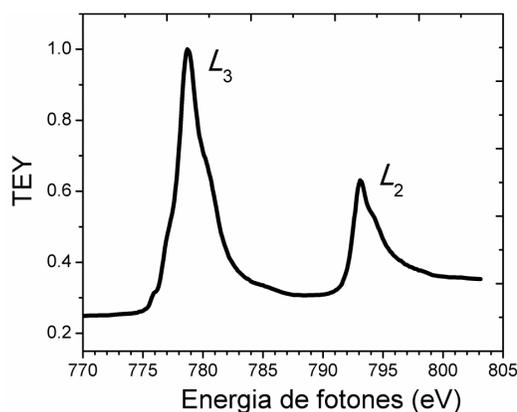


Figura 2.8. Espectro experimental XAS medido en la orilla  $L$  de cobalto en el compuesto  $\text{LaCoO}_3$ .

### 2.3. Espectroscopia de emisión de rayos x

La emisión de rayos x es un proceso óptico que ocurre cuando un electrón en un nivel superior o banda de valencia decae radiativamente para llenar el hueco creado en un nivel interior debido a la excitación de un electrón (fig. 2.9).<sup>23</sup> El proceso de emisión puede clasificarse en dos, de acuerdo a

la energía de excitación ( $\Omega$ ) usada. Si el electrón es excitado resonantemente, el espectro de emisión generado depende fuertemente de la energía del fotón incidente (como en el proceso XAS) y a esta técnica se le conoce con el nombre de espectroscopia resonante de rayos x (RXES, por sus siglas en inglés). Por otro lado, un proceso de emisión normal de rayos x (NXES, por sus siglas en inglés) puede ocurrir si el electrón en el nivel interno es excitado con una  $\Omega$  mayor que la energía del umbral de absorción de cierta orilla ( $K, L$  o  $M$ ).<sup>23</sup> Cuando esto ocurre, el electrón es excitado hacia el continuo (estados de mayor energía que la banda de conducción) y la forma espectral no depende de la energía de excitación. El estado intermedio del proceso RXES es el mismo como en el proceso XAS, mientras que en NXES el estado final es el mismo al que ocurre en el proceso de fotoemisión de rayos x (XPS, por sus siglas en inglés). Esta última técnica se describirá en la sección 2.4.

Lo anterior se puede entender si hacemos un análisis más profundo del mecanismo en el proceso NXES y su similar XPS. En estas espectroscopias la energía de excitación  $\Omega$  es suficientemente alta para generar un fotoelectrón.<sup>23</sup> Cuando esto ocurre, la muestra se ioniza porque tiene un electrón menos y como consecuencia la estructura de multipletes que se observa difiere de la estructura que presentaría el estado base sin perder ese electrón.<sup>9, 23</sup> Todo lo contrario ocurre en el proceso RXES en donde el electrón excitado no sale del sistema conservándose la neutralidad de cargas y por ende la estructura de multipletes que describe el proceso de emisión corresponde a la configuración del estado base del sistema.<sup>9</sup> Es importante mencionar que la sustracción o adición de un electrón  $3d$  de valencia genera una disminución o un aumento en la hibridación, que afecta fuertemente la energía de Hubbard ( $U_{d-d}$ ) (energía necesaria para la transición electrónica en estados  $d$  del metal de transición).

El espectro RXES se clasifica en dos categorías de acuerdo a la energía de fotones emitida ( $\omega$ ). Cuando  $\omega$  es igual a la energía de los fotones incidentes ( $\Omega$ ) ( $\omega = \Omega$ ) las señales son debidas a un proceso de “*dispersión resonante de rayos x o elásticos*” o también conocida como “*dispersión Rayleigh*”. Pero si  $\omega \neq \Omega$  la señal se denominan “*dispersión resonante de rayos x inelásticos*” (RIXS, por sus siglas en inglés).<sup>8, 23</sup> La espectroscopia RIXS es una de las herramientas más poderosas para el estudio de los estados electrónicos en sólidos. Sin embargo, la intensidad de la señal en esta técnica es muy débil debido a la baja eficiencia de los rayos x emitidos. Para obtener buenos datos experimentales, es necesario utilizar instrumentación moderna de alta tecnología. Esto solo es posible empleando rayos-x producidos en un sincrotrón.<sup>24</sup>

Para describir el proceso RIXS, se debe considerar el proceso de dispersión de rayos x en el cual un fotón con energía  $\Omega$  incide sobre un material y entonces un fotón de rayos x con energía  $\omega$  es emitido como resultado de la interacción electrón-fotón en el material (fig. 2.9). Kramers y Heisenberg<sup>8,23</sup> desarrollaron una expresión que describe el proceso RIXS:

$$F(\Omega, \omega) = \sum_j \left| \sum_i \frac{\langle j|T|i\rangle\langle i|T|g\rangle}{E_g + \Omega - E_i - i\Gamma_i} \right|^2 \times \delta(E_g + \Omega - E_i - \omega) \quad (2.7)$$

En donde  $\Omega$  es la energía de los fotones incidentes,  $\omega$  es la energía de la radiación de rayos x emitida. En la ecuación  $T$  es el operador de la transición radiativa;  $g$ ,  $i$  y  $j$  son los estados inicial, intermedio y final del sistema, con sus respectivas energías  $E_g$ ,  $E_i$  y  $E_j$ . El valor de  $\Gamma_i$  depende del proceso Auger y de otros procesos de decaimiento en niveles internos para llenar el hueco generado en el proceso de excitación.<sup>23</sup> Si el estado final es el mismo que el estado inicial, el espectro de la ecuación 2.7, describe un proceso de dispersión resonante de rayos x elástico. Mientras que si el estado  $j$  no es igual al estado  $g$  el proceso es denominado dispersión inelástica de rayos x (RIXS).<sup>23</sup>

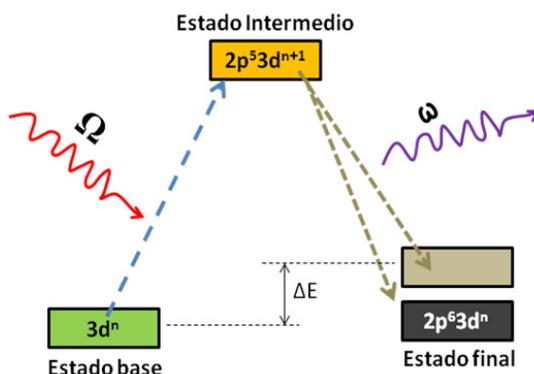


Figura 2.9. Representación esquemática de la espectroscopia resonante de rayos x inelásticos (RIXS). Al incidir un haz de rayos x con una energía  $\Omega$ , un electrón desde el estado base ( $3d^n$ ) es excitado hacia un estado intermedio ( $2p^5 3d^{n+1}$ ). Finalmente, ocurre una transición radiativa desde el estado  $2p^5 3d^{n+1}$  hacia el estado final.

#### 2.4. Espectroscopia de fotoelectrones de rayos x

La espectroscopia de fotoelectrones de rayos x (XPS) es considerada hoy como una de las técnicas de superficie más potentes. La creación y desarrollo de esta empieza en 1887 con el descubrimiento del efecto fotoeléctrico. Esta es una técnica espectroscópica semi-cuantitativa que habitualmente se utiliza para estimar la estequiometría (con un error del 10% aproximadamente), el estado químico y la estructura electrónica de los elementos que existen en un material.<sup>25</sup> Los espectros XPS son

obtenidos cuando una muestra es irradiada por rayos x (habitualmente el ánodo puede ser de Al o Mg) al tiempo que se mide la energía cinética y el número de electrones que escapan de la superficie del material analizado. Para una medición de XPS se requieren condiciones de ultra-alto vacío debido a que a presiones mayores pueden haber otras partículas que impiden la medición de la superficie que realmente se quiere analizar.<sup>25</sup>

El experimento de XPS se presenta esquemáticamente en la figura 2.10, en donde fotones con alta energía (rayos x) son absorbidos en una muestra generando fotoelectrones que son detectados en un contador de electrones. Si la energía de los fotones incidentes es suficientemente alta, la excitación en la muestra excede el umbral de ionización lo cual genera un fotoelectrón. La energía cinética del fotoelectrón puede ser medida y en consecuencia la energía del estado inicial del electrón antes de la excitación puede calcularse. Dependiendo de la energía de la radiación incidente, la técnica experimental puede clasificarse como: espectroscopia de fotoelectrones ultra violeta (UPS) cuando  $h\nu < 100 \text{ eV}$  y espectroscopia de fotoelectrones (XPS) cuando  $h\nu > 100 \text{ eV}$ . En este último método (XPS), los rayos x más usados son las radiaciones  $K_\alpha$  del Al que equivale a 1486 eV y la  $K_\alpha$  del Mg con un valor de 1253.6 eV.

De acuerdo a la teoría del efecto fotoeléctrico de Einstein y tomando en cuenta el caso general de electrones con diferente energía de enlace, la energía cinética ( $E_c$ ) del electrón expulsado es descrita por:<sup>25</sup>

$$E_c = h\nu - E_B - (\Phi_{\text{esp}} - \Phi_s) \quad (2.8)$$

Donde  $h\nu$  es la energía de los fotones incidentes,  $E_B$  es la energía de enlace del orbital atómico de donde proviene el fotoelectrón,  $\Phi_{\text{esp}}$  y  $\Phi_s$  representan las funciones de trabajo del espectrómetro y la muestra, respectivamente. Este último parámetro es específico de cada material y se define como la energía mínima tomada desde el nivel de Fermi para que un electrón abandone la superficie. El espectro XPS consiste en una grafica de número de electrones (intensidad) en función de la energía de enlace.<sup>25</sup>

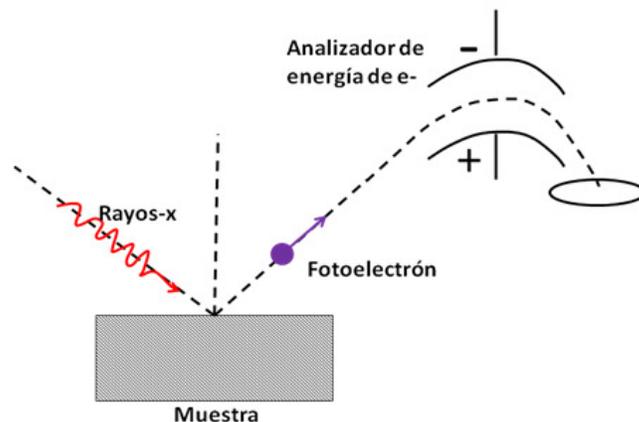


Figura 2.10. Esquema que representa el diseño experimental de la espectroscopia de fotoelectrones de rayos x (XPS).

## 2.5. Bibliografía

- <sup>1</sup> M. D. Abbate, F. M. F. Fuggle, J. C. Fujimori, A. Strebel, O. Lopez, F. Domke, M. Kaindl, G. Sawatzky, G. A. Takano, M. Takeda, Y. Eisaki, H. Uchida, S, Phys. Rev. B **46**, 4511 (1992).
- <sup>2</sup> P. Olalde-Velasco, J. Jimenez-Mier, J. D. Denlinger, Z. Hussain and W. L. Yang, Phys. Rev. B **83**, 4 (2011).
- <sup>3</sup> F. M. F. de Groot, Coord. Chem. Rev. **249**, 31 (2005).
- <sup>4</sup> J. Zaanen and G. A. Sawatzky, Can. J. Phys **65**, 1262 (1987).
- <sup>5</sup> J. Zaanen, G. A. Sawatzky and J. W. Allen, Phys. Rev. Lett. **55**, 418 (1985).
- <sup>6</sup> J. C. Fuggle, J. E. Inglesfield and P. Andrews, *Unoccupied electronic states: fundamentals for XANES, EELS, and BIS* (Springer-Verlag, 1992).
- <sup>7</sup> J. Fink, T. Muller-Heinzerling, B. Scheerer, W. Speier, F. U. Hillebrecht, J. C. Fuggle, J. Zaanen and G. A. Sawatzky, Phys. Rev. B **32**, 4899 (1985).
- <sup>8</sup> F. Groot and A. Kotani, *Core level spectroscopy of solids* (CRC Press, 2008).
- <sup>9</sup> S. M. Butorin, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **110**, 213 (2000).
- <sup>10</sup> M. Imada, A. Fujimori and Y. Tokura, Rev. Mod. Phys **70**, 1039 (1998).
- <sup>11</sup> J. J. Rehr and R. C. Albers, Rev. Mod. Phys. **72**, 621 (2000).
- <sup>12</sup> [http://henke.lbl.gov/optical\\_constants/](http://henke.lbl.gov/optical_constants/) (visitada el 12 de julio del 2012).
- <sup>13</sup> F. M. F. Degroot, J. C. Fuggle, B. T. Thole, and G. A. Sawatzky, Phys. Rev. B **42**, 5459 (1990).
- <sup>14</sup> S. Sugano, Y. Tanabe and H. Kamimura, *Multiplets of transition-metal ions in crystals* (Academic Press, New York, 1970).
- <sup>15</sup> B. T. Thole, G. Vanderlaan and P. H. Butler, Chem. Phys. Lett. **14**, 9295 (1988).
- <sup>16</sup> P. H. Butler, *Point Group Symmetry Applications: Methods and Tables* (Plenum Press, New York, 1981).
- <sup>17</sup> S. P. Cramer, F. M. F. Groot., Y. J. Ma., C. T. Chen., F. Sette., C. A. Kipke., D. M. Eichhorn., M. K. Chan., W. H. Armstrong., E. Libby., G. Christou., S. Brooker., V. McKee., O. C. Mullins., J. C. Fuggle, J. Am. Chem. Soc. **113**, 7937 (1991).
- <sup>18</sup> F. M. F. Groot, Chem. Rev. **101**, 1779 (2001).
- <sup>19</sup> F. M. F. Degroot, J. C. Fuggle, B. T. Thole and G. A. Sawatzky, Phys. Rev. B **41**, 928 (1990).

- <sup>20</sup> C. De Nadai, A. Demourgues, J. Grannec and F. M. F. de Groot, *Phys. Rev. B* **63**, 125123 (2001).
- <sup>21</sup> P. Mahadevan and D. D. Sarma, *Phys. Rev. B* **61**, 7402 (2000).
- <sup>22</sup> F. M. F. Degroot, M. Grioni, J. C. Fuggle, J. Ghijsen, G. A. Sawatzky and H. Petersen, *Phys. Rev. B* **40**, 5715 (1989).
- <sup>23</sup> A. Kotani and S. Shin, *Rev. Mod. Phys.* **73**, 203 (2001).
- <sup>24</sup> D. Attwood, *Soft X-rays and Extreme Ultraviolet Radiation: Principles and Applications* (Cambridge University Press, 1999).
- <sup>25</sup> S. Hufner, *Photoelectron spectroscopy* (Springer-Verlag, Berlin, 1995).

## Capítulo 3

### Síntesis y caracterización de los materiales

#### 3.1. Introducción

En este capítulo se describe la preparación de los materiales estudiados en esta tesis. Primero se presenta la síntesis del compuesto  $\text{LaCoO}_3$  (LCO), empleando dos metodologías sol-gel, las cuales difieren en la reacción de polimerización de la acrilamida (AA). Posteriormente, se describe la producción del sistema  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  (LSCO) ( $x = 0, 0.15, 0.3$  y  $0.5$ ) usando la reacción de estado sólido (RES). Finalmente, se mencionaran las técnicas empleadas en la caracterización de las muestras.

#### 3.2. Métodos sol-gel para la síntesis del compuesto $\text{LaCoO}_3$

Las dos metodologías empleadas en la preparación del LCO, se basan en la reacción sol-gel reportada por Sin y Odier.<sup>1</sup> En el primer método utilizado, el cual se nombrará con la letra A, se adiciona el  $\alpha,\alpha'$ -Azoisobutironitrilo (AIBN) para iniciar la reacción de polimerización de la AA. Mientras que en el segundo método, la polimerización de la AA ocurre por el efecto de la irradiación con rayos- $\gamma$ . A este último, se le denominará con la letra B en las siguientes secciones.

##### 3.2.1. Método A: polimerización de la acrilamida con AIBN

La síntesis de nanopartículas de LCO se realizó siguiendo el método de Sin y Odier.<sup>1</sup> El primer paso de la reacción, consiste en la disolución de cada catión en cantidades estequiométricas. Para hacer esto, se adicionó 0.653 g de  $\text{La}_2\text{O}_3$  (CERAC, el 99.99%) y 1.326 g de  $\text{Co}_2\text{O}_3$  (Aldrich, el 99.9%) en 150 ml de agua destilada acidificada con 3.4 ml de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) (J.T. Baker, 69–70%). Después de su disolución, los cationes metálicos fueron complejados por la adición de ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) (Fluka, 99%), en la proporción molar 1:1 (M: EDTA), donde M es el metal en la solución y EDTA es el agente que se encarga de encapsular los iones metálicos formando un quelato como se muestra en la figura 3.1. El EDTA es un ligando hexadentado y reacciona con el catión metálico formando un complejo octaédrico.

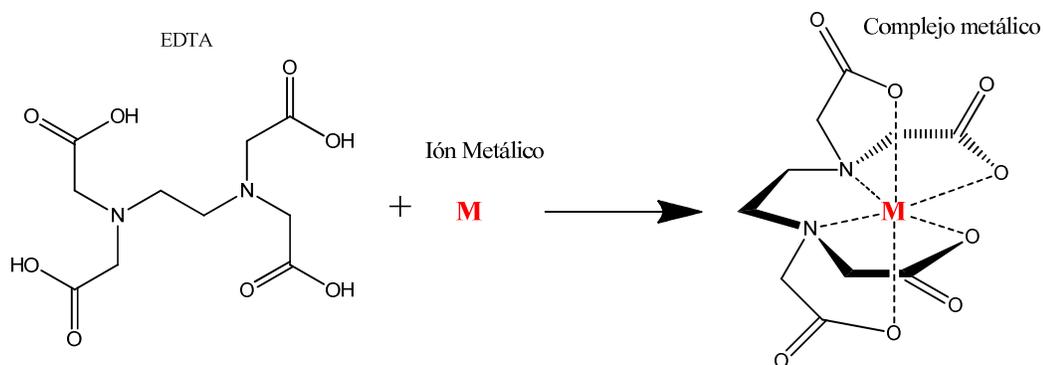


Figura 3.1. Reacción entre el ion metálico y el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA). El EDTA es una sustancia utilizada como agente quelante, que reacciona formando complejos octaédricos con el metal. La coordinación es reversible y se hace por cuatro posiciones acetato y dos amino.

Las disoluciones con cationes metálicos complejados [Co(EDTA)]<sup>-</sup> y [La(EDTA)]<sup>3-</sup>, fueron mezcladas adicionando la acrilamida (Fluka, 99.9%) y el agente de reticulación N, N'-metilén-bis-acrilamida (MBA). Las cantidades de estos dos componentes en la reacción se expresan generalmente en términos de su relación T/C,<sup>2</sup> en donde T = ((w / v)% de AA) y C = ((w / v)% de MBA). Para la síntesis de los materiales en este trabajo se utilizó la relación T/C = 5.10. Finalmente, fueron añadidos 2 miligramos del iniciador químico, α,α'-azoisobutironitrilo (AIBN, Fluka 98%). El AIBN inicia la reacción de polimerización cuando la temperatura de calentamiento es 80 °C. La reacción procede rápidamente y en pocos minutos se produce un hidrogel de color rojizo. En la figura 3.2 se muestran el mecanismo de la reacción de polimerización de la acrilamida, sin considerar los quelatos metálicos. El primer paso es la descomposición de AIBN en N<sub>2</sub> (gaseoso) y dos especies radicales, que atacan al monómero de acrilamida para empezar la reacción de polimerización. La función del agente entrecruzante es unir las diferentes cadenas de poliacrilamida para formar el hidrogel.

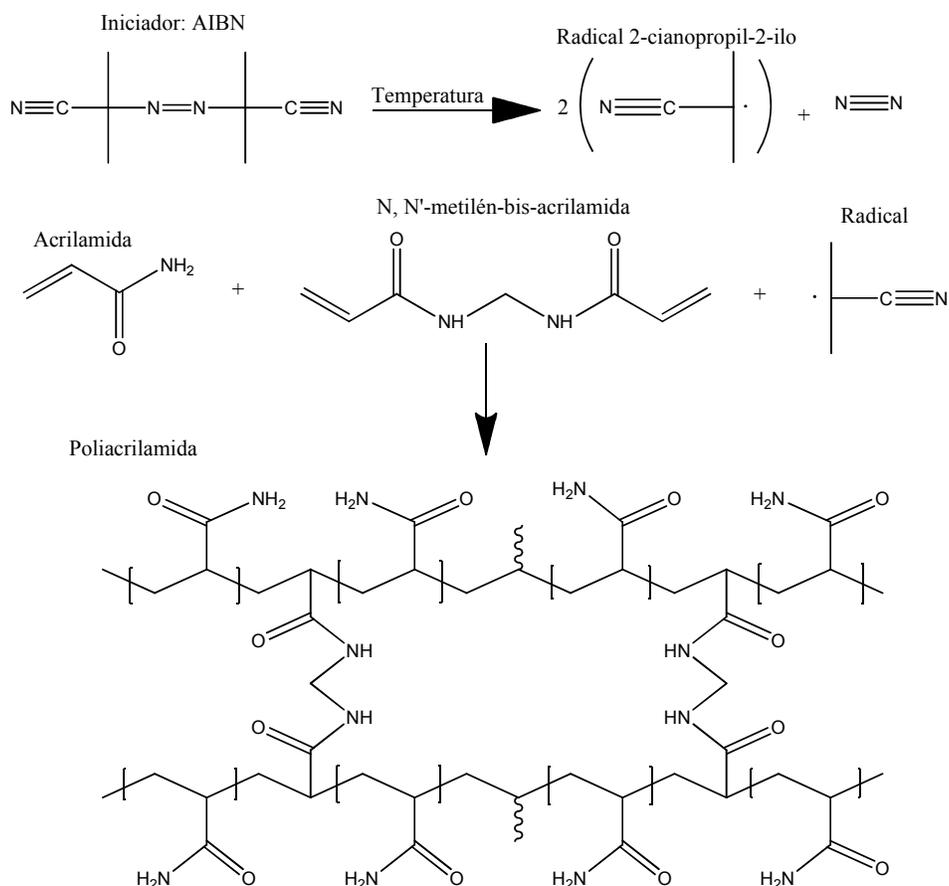


Figura 3.2. Etapas de la reacción de polimerización de la acrilamida con el agente entrecruzante MBA para formar el hidrogel. Como agente de iniciación fue usado el AIBN, que al calentarse se descompone liberando  $N_2$  y los radicales libres que inician la reacción.

Para obtener un gel totalmente seco (xerogel), el hidrogel de acrilamida fue secado en el interior de un horno de microondas (SEV-MIC IV) especialmente acondicionado para funcionar en atmósfera de argón. El xerogel obtenido fue molido en un mortero de ágata RM 100 (modelo Retsch), produciéndose un polvo muy fino que posteriormente fue calentado a 200 °C durante 3 h en una mufla Thermolyne 46100. La temperatura de la mufla fue incrementada hasta 500 °C empleando pasos de 100 °C. A los 500 °C, empieza la descomposición del material orgánico para favorecer el crecimiento de los nanocristales del compuesto. Finalmente, el polvo fue calentado a 900 °C durante 4 horas, con lo que fue posible remover el ~ 98% de la materia orgánica presente y se obtuvo 1.89 g (98.3%) de la muestra.

### 3.2.2. Método B: polimerización de la acrilamida con rayos- $\gamma$

Esta metodología es una modificación del método sol-gel reportado por Sin y Odier.<sup>1, 3</sup> Los principales cambios introducidos son: el proceso de iniciación de la reacción de polimerización y el mecanismo de reticulación. A continuación se describen los pasos empleados para producir el compuesto LCO con esta metodología.<sup>4</sup>

#### a) Reactivos utilizados en la reacción.

Los reactivos utilizados fueron: 1.326 g de  $\text{Co}_2\text{O}_3$  (Aldrich, el 99.9%); 0.653 g de  $\text{La}_2\text{O}_3$  (CERAC, el 99,99%), 3.4 ml de  $\text{HNO}_3$  (JT Baker, 69-70%),  $\text{NH}_4\text{OH}$  (JT Baker, 28-30%), ácido-etilendiaminotetraacético, EDTA (Fluka, 99%), y acrilamida, (Fluka, 99,9%).

#### b) Disolución y complejación de los cationes metálicos con EDTA

Para obtener 2 g de la muestra, las proporciones estequiométricas de los óxidos  $\text{La}_2\text{O}_3$  y  $\text{Co}_2\text{O}_3$  se disolvieron por separado en 150 ml de agua destilada. A cada una de ellas se añadió 3.4 ml de  $\text{HNO}_3$  para obtener soluciones transparentes de cada catión. Con el fin de favorecer el proceso de solvatación, las disoluciones fueron calentadas a 90 °C y agitadas fuertemente empleando un agitador magnético (IKA CERAMAG, modelo *Midi*). Luego, a cada solución se le adicionó una cantidad estequiométrica del agente quelante EDTA, usando la relación molar 1:1.

#### c) Formación del hidrogel de Poliacrilamida.

Después de obtener los quelatos metálicos  $[\text{Co}(\text{EDTA})]^-$  y  $[\text{La}(\text{EDTA})]^-$ , ambas disoluciones fueron mezcladas a temperatura ambiente bajo agitación constante. El control de pH es importante debido a que la polimerización de acrilamida ocurre generalmente en un medio acuoso con pH casi neutro.<sup>1</sup> Por tal motivo, el pH de esta mezcla fue ajustado a 6.0. La acrilamida fue añadida lentamente a la solución calentando el sistema a 90 °C y agitando vigorosamente. Para evacuar el oxígeno y otros gases que afecten la reacción, la solución resultante fue colocada en ampollas de vidrio. Estas fueron sometidas a un proceso de desgasificación empleando ciclos repetidos de congelación-descongelación en condiciones de bajo vacío. Antes de sellar las ampollas, se hizo fluir argón en su interior para eliminar el aire. Finalmente las ampollas fueron expuestas a la radiación gamma ( $\gamma$ ) empleando una dosis de 10.8 kGy (durante 1 hora). La irradiación en la mezcla genera el radical

hidroxilo, debido al proceso de radiólisis del agua. Este radical ataca a la acrilamida e inicia la reacción de polimerización (fig. 3.3). Los rayos- $\gamma$  fueron generados en una fuente de cobalto-60, en el equipo Gamma-Beam (Gammabeam 651 PT, MDS Nordion), ubicado en el Instituto de Ciencias Nucleares de la Universidad Nacional Autónoma de México. El resultado final fue un hidrogel de color rojizo.

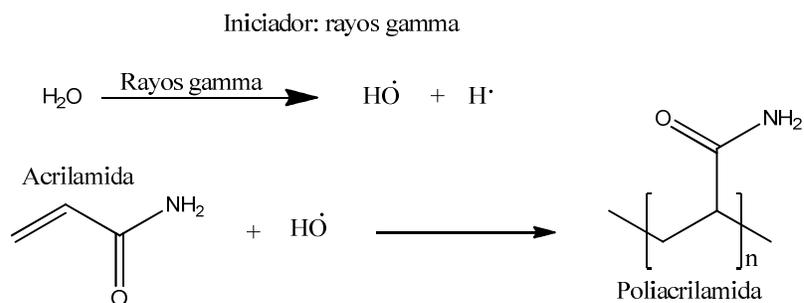


Figura 3.3. Polimerización de la acrilamida empleando radiación gamma.

#### d) Proceso de secado del hidrogel

El hidrogel generado, fue secado en un horno de microondas acondicionado con atmósfera de argón, para evitar cualquier proceso de ignición del xerogel. Un polvo fino del xerogel fue obtenido después de sucesivas moliendas en un mortero de ágata mecánico. Posteriormente, el polvo fue calentado en una mufla Thermolyne 46100. La temperatura de la mufla fue aumentada hasta 500 °C empleando incrementos de 100 °C. Finalmente, el polvo fue calentado a 900 °C durante 4 horas.<sup>4</sup>

### 3.3. Reacción de estado sólido para la preparación de muestras poli-cristalinas

Para preparar perovskitas y otros compuestos cristalinos con este método, se mezclan en un mortero cantidades estequiométricas de dos o más óxidos metálicos. Posteriormente la mezcla es colocada en un crisol de alúmina y se lleva al interior de una mufla en donde se calienta a altas temperaturas por periodos de tiempo prologados.<sup>5</sup>

#### a) Reactivos y materiales

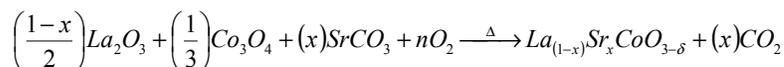
Los reactivos de partida utilizados en la fabricación de muestras policristalinas de  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  con  $x = 0, 0.15, 0.3$  y  $0.5$  fueron:  $\text{Co}_2\text{O}_3$  (CERAC, 99.9%),  $\text{La}_2\text{O}_3$  (CERAC, 99.99%) y  $\text{SrCO}_3$  (Aldrich, 99.9%).

Antes de sintetizar la serie de compuestos LSCO, fue importante realizar un tratamiento previo de algunos reactivos para evitar impurezas que pudieran afectar la estequiometría del producto final. La simple manipulación del  $\text{La}_2\text{O}_3$  en aire puede producir su hidratación y carbonatación, formando hidróxidos de lantano  $\text{La}(\text{OH})_3$  en la superficie. Para obtener fases hexagonales de  $\text{La}_2\text{O}_3$  sin impurezas, se ha reportado que este óxido debe ser calentado a temperaturas mayores de  $900\text{ }^\circ\text{C}$ .<sup>6,7</sup>

Entonces, para producir las muestras analizadas en esta tesis, el reactivo  $\text{La}_2\text{O}_3$  fue calentado hasta  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  durante 9 horas, con el fin de remover cualquier cantidad de  $\text{La}(\text{OH})_3$  y otras especies que pudieran estar presentes.

**b) Cálculos estequiométricos para la preparación de las muestras**

Para la preparación de los materiales, es necesario realizar el cálculo de las cantidades estequiométricas de los reactivos. La reacción que describe el proceso formación de los compuestos es la siguiente:



En la tabla 3.3, se muestran las cantidades de reactivos calculadas para la preparación de 2g de muestra.

Tabla 3.1: pesos (g) de reactivos utilizados en la preparación del compuesto  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$

Reactivo	Peso (g)			
	Dopaje (x)			
	0	0.15	0.3	0.5
$\text{La}_2\text{O}_3$	1.326	1.220	1.012	0.763
$\text{Co}_3\text{O}_4$	0.653	0.709	0.712	0.752
$\text{SrCO}_3$		0.196	0.391	0.692

Después de determinar y pesar las cantidades de cada reactivo, el siguiente paso fue mezclarlos en un mortero de ágata (Retsch, RM 100). Finalmente, la mezcla se colocó en el interior de una mufla (thermolyne 46100) en donde fue calcinada a  $900\text{ }^\circ\text{C}$  durante 3 horas. Para favorecer la formación de la fase de compuesto, se realizaron sucesivas moliendas y calentamientos. Después de cada tratamiento térmico, se analizó la formación de la fase usando difracción de rayos-x.

### 3.4. Caracterización de las muestras.

Para realizar el análisis térmico de los xerogeles obtenidos con los métodos sol-gel A y B, se empleó un analizador termogravimétrico (TG) Hi-Res-2950 TGA (TA Instruments) y un equipo térmico-diferencial (TD) modelo DTA-2910 (TA Instruments). Las pruebas se llevaron a cabo colocando aproximadamente 5 mg de muestra en crisoles de alúmina, que se calentaron desde 25 °C hasta 1000 °C, en aire. La velocidad para el incremento de la temperatura en todos los análisis se fijó en 10 °C/min. Los espectros de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) del xerogel calcinado fueron medidos en un equipo Perkin-Elmer Spectrum-100 (Perkin-Elmer Cetus Instruments, Norwalk, CT).

Para estudiar la morfología y el tamaño de cristal del compuesto LCO, se obtuvieron imágenes en un microscopio electrónico de transmisión (TEM) JEOL (JEM-1200EXII). También se empleó un microscopio electrónico de barrido (SEM), marca Leica-Cambridge Stereoscan 440. El análisis de la composición elemental de las muestras, se realizó con un detector EDS Oxford modelo Pentafet ISIS, que está acoplado al microscopio SEM. Este sistema permite medir la energía de rayos x dispersados por la muestras (EDX). Los patrones de difracción de rayos-x (XRD) fueron medidos en un difractómetro Bruker AXS D-8 Advance,<sup>8</sup> equipado con un detector Vantec-1 y una fuente de Cobre (Cu- $K_{\alpha}$ ) con  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ . Los difractogramas se obtuvieron a temperatura ambiente en el intervalo de ángulo  $2\theta$  15-90° empleando un tamaño de paso de 0.021° y un tiempo por paso de 0,6 s. Las mediciones de la susceptibilidad magnética<sup>9</sup> ( $\chi_m$ ) en la serie de muestras LSCO, se realizaron en un dispositivo superconductor de interferencia cuántica SQUID MPMS, Quantum Design Magnetometer.<sup>10</sup>

Para determinar los valores de la deficiencia de oxígeno ( $\delta$ ) en las muestras de los compuestos  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  ( $x=0, 0.15, 0.3, 0.5$ ), se realizó una titulación iodométrica.<sup>11</sup> Para ello se disolvió 10 mg de cada muestra en una solución de ácido clorhídrico (HCl) 4 M, mezclada con 0.5 g de yoduro de potasio (KI). El yodo ( $\text{I}_2$ ) producido en la reacción se determinó volumétricamente con una solución de tiosulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) 0.08 M. Para detectar el punto final de la reacción de titulación, se midió el voltaje con un electrodo de platino (Pt) y un electrodo de referencia de plata/cloruro de plata (Ag/AgCl), que se conectaron a un pH-metro digital Jenway modelo 3540 Benchy. Una descripción completa de esta metodología se muestra en el anexo 2.

Los espectros de fotoelectrones de rayos-x (XPS) se midieron en un equipo de vacío ultra alto (UHV) ESCA 2000 de VG Microtech MultiLab. Este equipo tiene una fuente de rayos x de  $Al_{K\alpha}$  ( $h\nu = 1\,486,6$  eV) y un analizador CLAM4 MCD. Antes de tomar los espectros XPS, la superficie de las muestras fue erosionada usando iones de Argón con una energía de 3.5 keV y una corriente de  $0.36\ \mu A/cm^2$ . El espectrómetro fue calibrado usando los picos de Cu  $2p_{3/2}$  (932.4 eV) y Cu  $3p_{3/2}$  (74.9 eV). Para la calibración de la energía se tomó el pico de C 1s en 284.6 eV.

Los espectros de absorción (XAS) y de emisión (XES) de rayos-x se midieron en el anillo de almacenamiento denominado “Advanced Light Source” (ALS) que pertenece al *Lawrence Berkeley National Laboratory* (LBNL).<sup>12, 13</sup> El anillo del ALS tiene una circunferencia de 196.8 m con 12 secciones rectas en donde se ubican los imanes de curvatura. El haz generado en el ALS, alcanza energías en el intervalo de 1.0 a 1.9 GeV, con un tamaño vertical de 10  $\mu m$  y horizontal de 301  $\mu m$ . El ondulator en la línea 8.0.1 tiene un arreglo de polos magnéticos que le permite operar en el rango espectral de 65-1400 eV.<sup>13-15</sup> una descripción más completa del ALS se puede leer en el anexo 1.

### 3.5. Bibliografía

- <sup>1</sup> A. Sin and P. Odier, *Adv. Mater.* **12**, 649 (2000).
- <sup>2</sup> R. Ruchel, R. L. Steere and E. F. Erbe, *J. Chromatogr.* **166**, 563 (1978).
- <sup>3</sup> A. Sin, B. El Montaser and P. Odier, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **26**, 541 (2003).
- <sup>4</sup> G. Carabalí, E. Chavira, I. Castro, E. Bucio, L. Huerta and J. Jiménez-Mier, *Radiat. Phys. Chem.* **81**, 512 (2012).
- <sup>5</sup> L. E. Smart and E. A. Moore, *Solid state chemistry: An introduction. 3rd ed.* (Taylor & Francis, 2005).
- <sup>6</sup> V. G. Milt, C. A. Querini and E. E. Miró, *Thermochim. Acta*, **404**, 177 (2003).
- <sup>7</sup> S. Bernal, J. A. Diaz, R. Garcia and J. M. Rodriguez-izquierdo, *J. Mater. Sci.* **20**, 537 (1985).
- <sup>8</sup> [http://www.bruker-axs.com/d8\\_advance.html](http://www.bruker-axs.com/d8_advance.html). (Visitada el 12 de septiembre del 2012).
- <sup>9</sup> P. Mohn, *Magnetism in the Solid State: An Introduction* (Springer, 2003).
- <sup>10</sup> D. Drung, C. Assmann, J. Beyer, A. Kirste, M. Peters, F. Ruede and T. Schurig, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **17**, 699 (2007).
- <sup>11</sup> O. Haas, C. Ludwig and A. Wokaun, *Anal. Chem.* **78**, 7273 (2006).
- <sup>12</sup> [http://www.lbl.gov/MicroWorlds/ALSTool/ALS\\_Components/Linac/](http://www.lbl.gov/MicroWorlds/ALSTool/ALS_Components/Linac/), (Revisada el 11 de julio del 2012).
- <sup>13</sup> <http://www-als.lbl.gov/>. (Visitada el 10 de septiembre del 2012).
- <sup>14</sup> D. Attwood, *Soft X-rays and Extreme Ultraviolet Radiation: Principles and Applications* (Cambridge University Press, 1999).
- <sup>15</sup> P. Heimann, D. Mossessian, C. Warwick, A. Wang, S. Marks, H. Padmore, B. Kincaid, E. M. Gullikson, *Rev. Sci. Instrum.* **66**, 1885 (1995).

## Capítulo 4

### Resultados y análisis

Con el fin de facilitar la presentación de los resultados obtenidos, este capítulo está dividido en 2 partes. En la primera (parte 1) se muestran los resultados obtenidos de la síntesis y caracterización de los materiales. En la segunda (parte 2) se presenta el análisis de la estructura electrónica en el sistema LSCO.

#### Parte 1: Resultados de la síntesis y caracterización de los materiales

##### 4.1. Síntesis del compuesto $\text{LaCoO}_3$ con las metodologías sol-gel

###### 4.1.1. Análisis térmico de los Xerogeles

En la figura 4.1a se muestran el análisis termogravimétrico (TG) de los xerogeles obtenidos con los métodos A y B. Allí se observan diferencias en el número de eventos térmicos y en el porcentaje de pérdida de peso. La primera pérdida observada en ambas curvas desde el inicio hasta 250 °C, se debe a la deshidratación y la liberación de sustancias volátiles. Los eventos térmicos ocurridos en el intervalo de temperaturas entre 250 °C y 350 °C, están asociados a la descomposición de EDTA en carbonatos y nitratos.<sup>1</sup> En la figura 4.1b, se observan máximos exotérmicos en las temperaturas de ~482 °C y ~518 °C, que corresponden a la combustión del material orgánico de los xerogeles A y B, respectivamente.<sup>2</sup> Estos eventos térmicos ocurren con porcentajes de pérdidas de peso de 97-98%. Como se describirá en las secciones siguientes, en esta temperatura el componente amorfo desaparece y comienza el proceso de cristalización del compuesto  $\text{LaCoO}_3$ .<sup>2</sup>

###### 4.1.2. Análisis SEM de los xerogeles obtenido con los métodos A y B.

En la figura 4.2 se muestran las micrografías SEM de los xerogeles A y B, en donde se observan diferencias en la morfología de ambos. El xerogel obtenido por el método A (Fig. 4.2a), presenta una estructura irregular y porosa. Mientras que el xerogel obtenido por B (fig. 4.2b), muestra una superficie compacta. Estas diferencias estructurales en ambos xerogeles dependen en gran medida del proceso de polimerización. Ruchel et al.,<sup>3</sup> reporta diferencias en la morfología de geles de poli(acrilamida), que fueron sintetizados variando la concentración entre monómeros y el agente de reticulación. En el caso de la polimerización de acrilamida usando irradiación (método B), la dosis de rayos- $\gamma$  empleada en la síntesis es una de las variables principales que afecta la superficie y

morfología del gel.<sup>4</sup> La superficie compacta en el xerogel B, se debe al efecto ionizante de los rayos- $\gamma$ . Esta radiación promueve el entrecruzamiento de las cadenas de acrilamida debido a que la reacción de polimerización es iniciada en múltiples sitios.<sup>5</sup>

La Figura 4.3 muestra las micrografías SEM de los polvos de compuesto LCO sintetizados por los métodos A y B, calcinados a 700 °C. Las imágenes muestran algunas diferencias en la morfología de los granos de obtenidos por ambos métodos. Es importante señalar que los polvos obtenidos muestran una fase amorfa que cubre la superficie del grano. De acuerdo con los espectros FTIR de los precursores a 700 °C (figura 4.4), esta fase amorfa podría ser una fase orgánica remanente en el producto final. Para eliminar toda la materia orgánica y otras impurezas fue necesario calentar las muestras a 900 °C durante 4 horas.

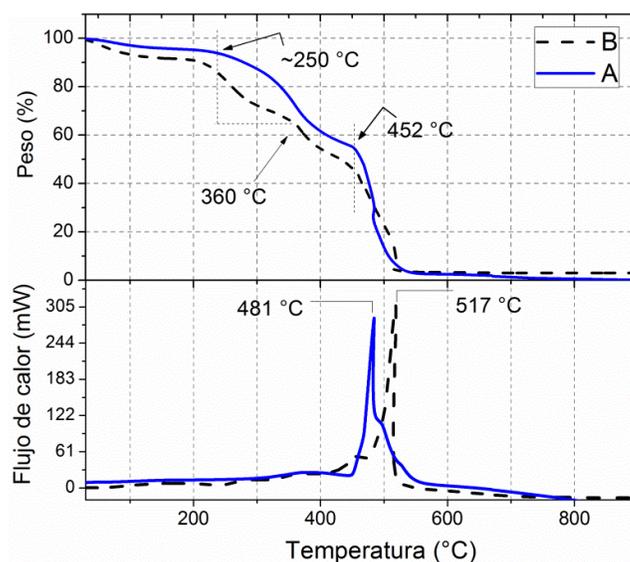


Fig. 4.1. Curvas de análisis termogravimétrico (TG) y análisis térmico diferencial (DT) del xerogel preparado por los métodos A y B.

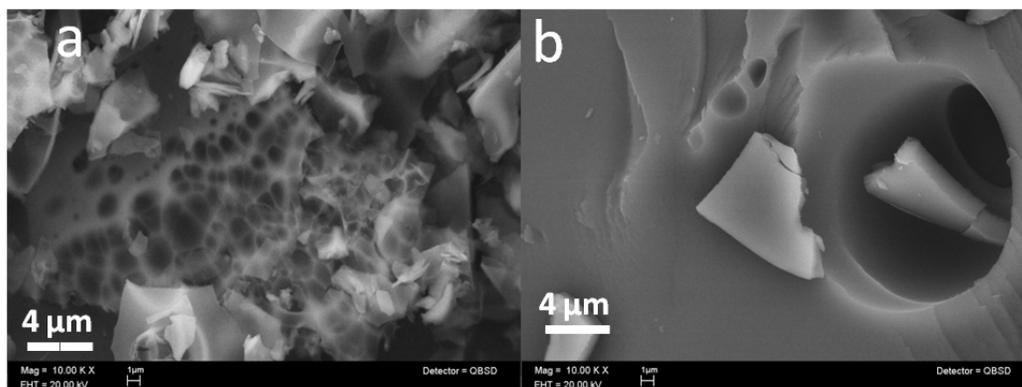


Fig. 4.2. Imágenes SEM de los xerogeles obtenidos con: (a) el método A (usando AIBN) y (b) el método B (empleando rayos- $\gamma$ ).

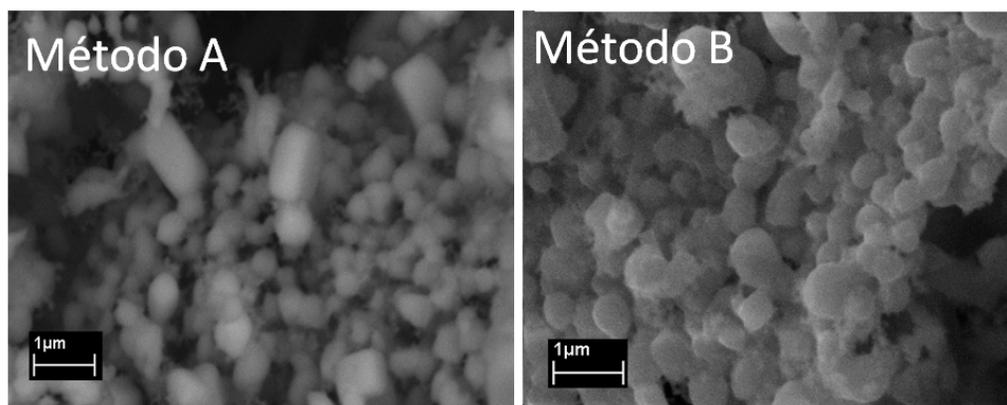


Fig. 4.3. Imágenes SEM de partículas del compuesto  $\text{LaCoO}_3$  obtenidas con los métodos A y B.

#### 4.1.3. Análisis de los espectros FTIR de los xerogeles calcinados en diferentes temperaturas

Para observar la descomposición de material orgánico se tomaron espectros de FTIR de los xerogeles en las diferentes temperaturas de calcinación. Los xerogeles obtenidos por los métodos A y B fueron calentados aumentando la temperatura desde 100 °C a 900 °C. En la figura 4.4 se muestra la serie de espectros FTIR de los xerogeles A (línea segmentada) y B (línea continua). En temperaturas inferiores a 600 °C no se observan cambios significativos en los espectros, pero con un aumento secuencial es posible ver cómo las bandas de absorción de algunos grupos funcionales comienzan a desaparecer. Estos cambios se hacen visibles cuando la temperatura del calentamiento alcanza 800 °C. Esto es consecuencia del proceso de descomposición de materia orgánica y de la formación lenta del compuesto. Las bandas más intensas en los espectros de FTIR se presentan en

tres regiones del espectro:<sup>6</sup> 2900-3500  $\text{cm}^{-1}$  que corresponden a las vibraciones simétricas y asimétricas de los grupos  $\text{NH}_2$ ,  $\text{OH}$  y  $\text{CH}$ .<sup>6</sup> Las bandas en 1500-1700  $\text{cm}^{-1}$  son originadas por la vibración del  $\text{C}=\text{O}$ ,<sup>6</sup> y en 1100-1400  $\text{cm}^{-1}$  están las bandas asociadas a la vibración  $\text{CN}$ .<sup>6</sup>

El análisis FTIR de los xerogeles se realizó para monitorear la descomposición de la matriz orgánica durante el proceso de calcinación. Se esperaba que la fase orgánica desapareciera totalmente entre 500 y 600  $^{\circ}\text{C}$ , pero los espectros FTIR muestra que aún a temperaturas de 700  $^{\circ}\text{C}$  esta permanece parcialmente. Esta fue la principal razón, por la cual los polvos fueron calcinados hasta 900  $^{\circ}\text{C}$ . Sin embargo, en esta temperatura los espectros evidencian presencia de pequeñas cantidades de material que absorben en el IR.

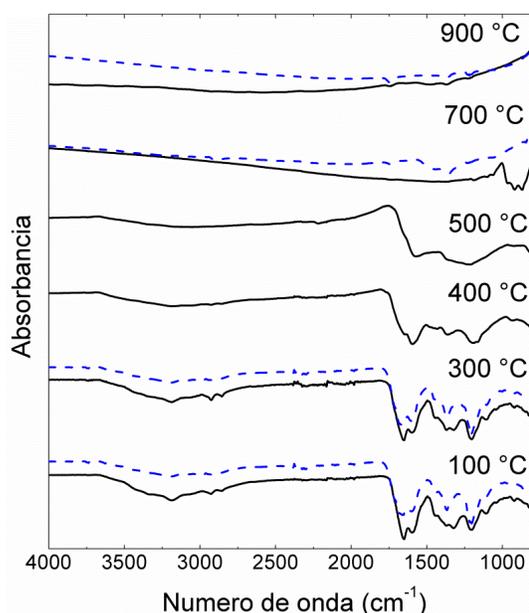


Figura 4.4. Espectros FTIR de los xerogeles calcinados a diferentes temperaturas. En línea segmentada se muestra la serie de espectros FTIR del xerogel obtenido con el método A y en línea continua se muestra la serie FTIR del xerogel producido con el método B.

#### 4.1.4. Análisis de difracción de rayos x para el compuesto $\text{LaCoO}_3$

Para estudiar la formación del compuesto LCO se midieron los patrones de difracción de rayos x (XRD) de los xerogeles calcinados en diferentes temperaturas. En las figuras 4.5a y b, se muestran los XRD de los xerogeles A y B, respectivamente. A temperaturas menores de 400  $^{\circ}\text{C}$  solo se observa la fase amorfa del gel, pero a temperaturas superiores a 500  $^{\circ}\text{C}$ , aparecen las primeras

reflexiones que indican la formación de la fase de perovskita. Todos los picos de difracción y sus intensidades se ajustan con aquellos indexados en el archivo estándar de difracción JCPDS 48-0123.<sup>7</sup> La estructura cristalina del compuesto  $\text{LaCoO}_3$  pertenece al grupo espacial romboedral  $R\bar{3}c$ .

El tamaño de los cristales del compuesto LCO, se puede calcular utilizando la fórmula de Debye-Scherer (4.1).<sup>2, 8</sup>

$$d = \frac{k\lambda}{\beta_{1/2} \cos \theta} \quad (4.1)$$

Donde  $k$  es el factor de forma.<sup>9</sup> Este es un parámetro adimensional que depende de la forma del cristal y su valor varía entre 0.62 y 2.08.<sup>9</sup> El valor de  $k$  empleado para el cálculo fue de 0.9, considerando que los cristales presentan una forma esférica. En la ecuación,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos x ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ),  $\beta_{1/2}$  es la anchura a media altura de la reflexión más intensa (FWHM) y  $\theta$  es el ángulo de Bragg. Es importante señalar, que el cálculo realizado con la ecuación de Debye-Scherer es una estimación del tamaño del cristal, pero no representa el valor real.<sup>8</sup> Una mejor aproximación del tamaño, se obtendría corrigiendo  $\beta_{1/2}$  con la ecuación de Warren<sup>10</sup>  $(B_{1/2}^2 - B_I^2)^{1/2}$ , en donde  $B_I$  representa el ancho instrumental. En la tabla 4.1 se muestran los resultados del cálculo de tamaño de cristal, empleando  $\beta_{1/2}$  (sin corregir). En este trabajo el diámetro real del cristal se midió usando micrografías TEM.

Tabla 4.1. Tamaños de cristal determinados con la ecuación de Scherrer.

<i>Temperatura</i> (°C)	Tamaño (nm)	
	<i>A</i> (AIBN)	<i>B</i> (rayos- $\gamma$ )
700 °C	30	17
900 °C	63	81

#### 4.1.5. Micrografías de los Xerogeles obtenidas con el microscopio de fuerza atómica

En la fig. 4.6 se muestran las micrografías de la superficie de los xerogeles, que fueron obtenidas con un microscopio de fuerza atómica (AFM).<sup>2</sup> Las figuras 4.6a y b corresponden a las imágenes AFM en dos dimensiones (AFM-2D) de los xerogeles sintetizados con los métodos A y B, respectivamente. En ellas se observan diferencias significativas en la morfología de la superficie. El xerogel obtenido con A muestra una superficie irregular formada por partículas pequeñas, mientras

que el xerogel sintetizado con el método B, muestra una superficie formada por agregados de poliacrilamida que presentan una forma de varilla. La figura 4.6 c y d, corresponde a las micrografías AFM en tercera dimensión (AFM-3D) de los xerogeles A y B, respectivamente. La topografía de estas imágenes revela diferencias, que son inducidas por la forma en cómo se lleva a cabo la reacción de polimerización. Por ejemplo, la superficie del xerogel B muestra una rugosidad mayor que la superficie del xerogel A. De acuerdo a lo anterior, se puede concluir que el procedimiento de polimerización y el mecanismo del entrecruzamiento de las cadenas de acrilamida, son los factores más importantes que afecta la estructura del gel.

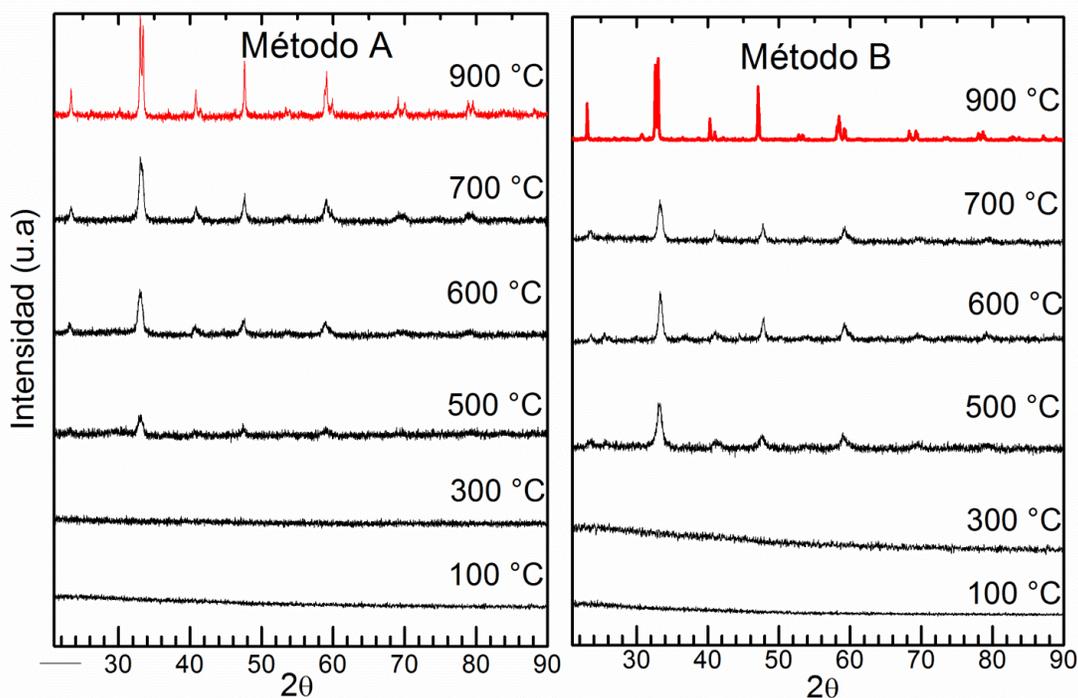


Fig. 4.5. Análisis de difracción de rayos x de los xerogeles A y B calcinados a diferentes temperaturas.

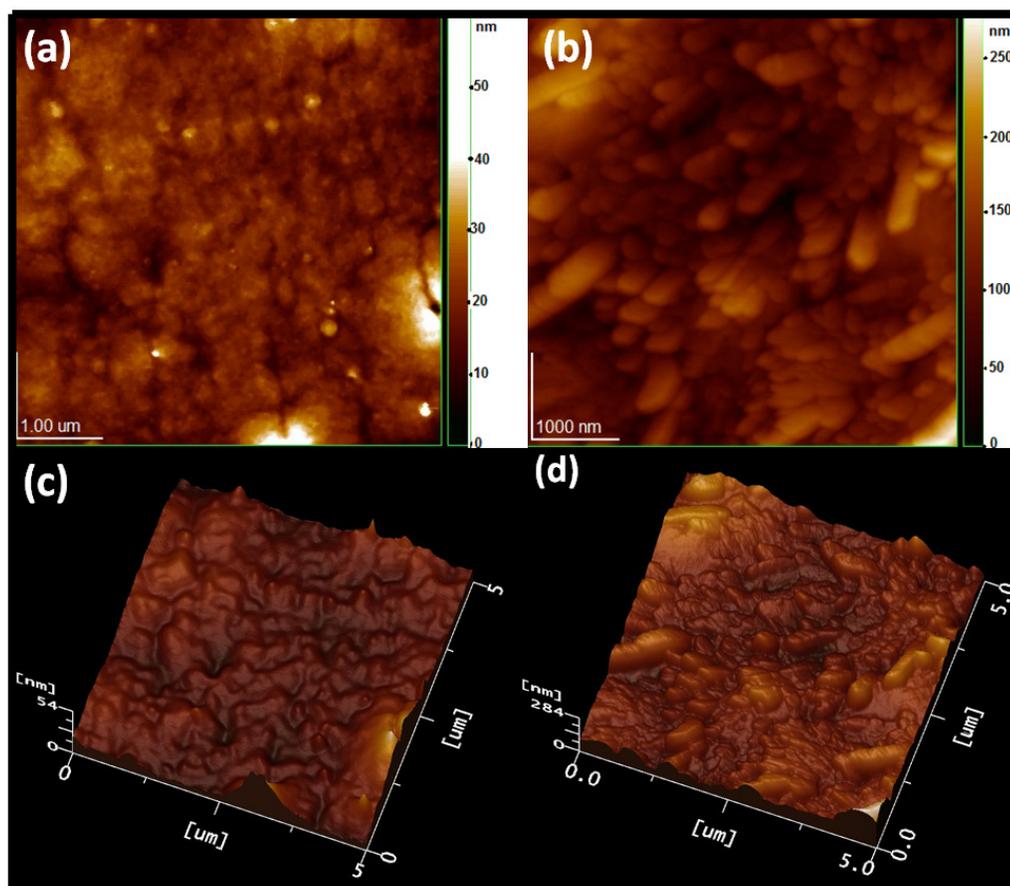


Figura 4.6. Micrografías obtenidas con el microscopio de fuerza atómica (AFM). (a) y (b) corresponden a las imágenes AFM-2D de los xerogeles A y B, respectivamente. La imágenes (c) y (d) corresponden las imágenes AFM-3D de los xerogeles A y B.

#### 4.1.6. Análisis TEM de las partículas de $\text{LaCoO}_3$

Las figuras 4.7 a y b, muestran las micrografías TEM de los polvos del compuesto  $\text{LaCoO}_3$  sintetizados por los métodos A y B, respectivamente.<sup>2</sup> Estos fueron obtenidos después de calcinar las muestras a 700 °C durante 3 horas. Las imágenes TEM muestran que los polvos de  $\text{LaCoO}_3$  están conformados por pequeñas partículas esféricas con una distribución de tamaño no homogénea para ambas muestras. Las partículas obtenidas con el método A presentan un tamaño de 42 nm, mientras que aquellas producidas con B, tienen un tamaño de 20 nm. En las imágenes de TEM, también es posible observar algunas diferencias en la morfología y la forma de agregación de las partículas. Los polvos obtenidos con el método A se encuentran más dispersos que aquellos

obtenidos con B. Las inserciones en la figura 4.7 muestran el patrón de difracción de electrones para cada una de las muestras. Existen diferencias en ambos patrones que pueden estar asociados con la magnitud y distribución del tamaño en cada muestra. Estos patrones están conformados por anillos no uniformes, lo cual sugiere una orientación aleatoria de los nanocristales en las muestras.

Se debe mencionar que las micrografías TEM presentadas en la fig. 4.7, se obtuvieron después de revelar los negativos obtenidos en el equipo TEM JEOL (JEM-1200EXII). Posteriormente, las fotografías fueron almacenadas digitalmente mediante un escáner. Las imágenes obtenidas con este proceso, carecen de un contraste adecuado para su análisis con el software SCION.<sup>11</sup> Debido a lo anterior, no se presenta un análisis de la distribución de tamaño de cristal. En consecuencia, el valor promedio del diámetro se midió con el programa Corel Photo Shop, analizando seis cristales en cada imagen.

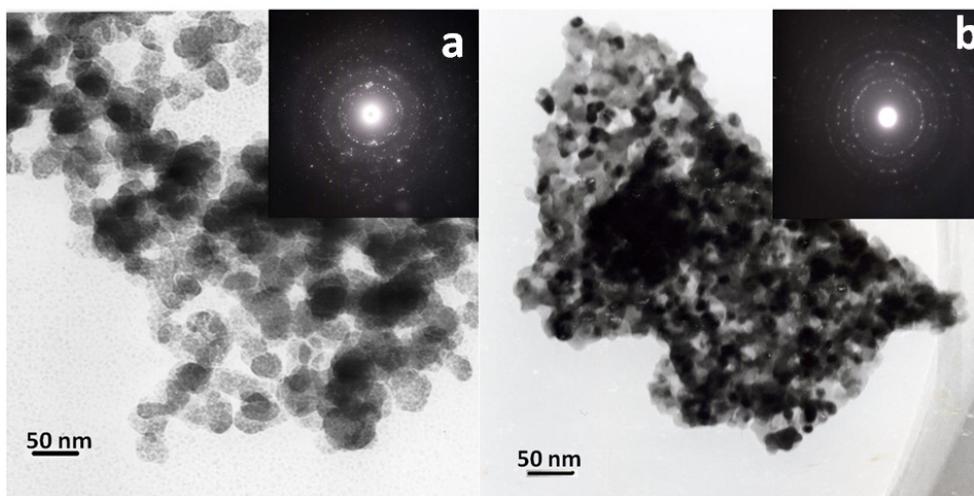


Figura 4.7. Imágenes TEM del compuesto LCO preparado con los métodos A y B. Los recuadros en la parte superior derecha, corresponden a los patrones de difracción de electrones de cada muestra.

#### 4.1.7. Análisis XPS

La superficie del compuesto LCO preparado con los métodos A y B, fue analizada empleando la espectroscopia de fotoelectrones de rayos x (XPS).<sup>2</sup> Antes de tomar los espectros, las muestras se limpiaron por erosión con iones de Argón durante 10 min. La figura 4.8 muestra el espectro XPS tomado en el intervalo de energía de enlace de 0-1000 eV. En ellos se observan las líneas características de los elementos de lantano, cobalto y oxígeno. Estos espectros no revelan la

presencia de otros elementos, excepto carbono. La línea de fotoemisión 1s de carbono (C-1s) en 289 eV, evidencia la existencia de pequeñas impurezas de material orgánico en el producto. La muestra preparada por el método de B muestra la señal C-1s con mayor intensidad. La presencia de este carbono, posiblemente se debe a material derivado del proceso de calcinación de la matriz polimérica. Resultados similares, han sido obtenidos en la elaboración de cerámicos empleando otras metodologías sol-gel.<sup>12</sup> Aunque estas son técnicas de preparación muy versátiles, la presencia de estas impurezas en los compuestos, puede afectar algunas de sus propiedades físicas.<sup>12</sup> en la sección 4.3, se mostraran los cambios significativos que ocurren en la estructura electrónica del LCO sintetizado con el método sol-gel A.

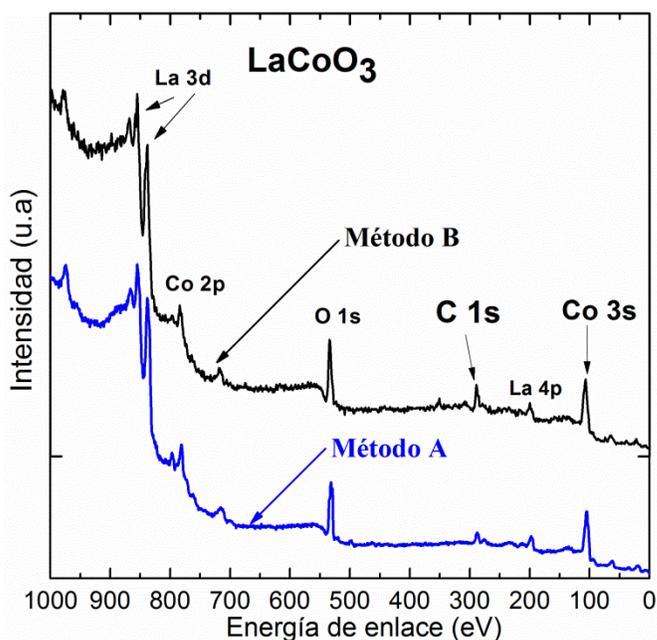


Fig. 4.8. Espectros de fotoelectrones de rayos x en el intervalo de energía de enlace de 0-1000 eV para las muestras de  $\text{LaCoO}_3$  preparadas por: A y B.

Las figuras 4.9 a y b muestran los espectros XPS de oxígeno 1s (O-1s) y de cobalto 2p (Co-2p) del compuesto LCO preparado con los métodos A y B. Los espectros XPS O1s (fig. 4.8 a), muestran un doblete con energías de enlace de 529,1 eV y 531,2 que de acuerdo a Imamura et al.,<sup>13</sup> se deben asignar al oxígeno de la red ( $\text{O}_R$ ) y a especies de oxígeno adsorbidos ( $\text{O}_S$ ) en la superficie respectivamente.<sup>14</sup> La proporción de  $\text{O}_S$  en el compuesto producido con el método B, es ligeramente mayor que en el compuesto sintetizado con A. Esto evidencia una mayor área superficial, debido al menor tamaño de partícula que posee el compuesto obtenido con B. También se observa una

diferencia de 0.4 eV en la posición de energía en la que aparece el pico  $O_S$  en ambos compuesto. Aunque no es un valor significativo, esto indicaría pequeñas diferencias en las especies adsorbidas.

En la Figura 4.8 b, se muestra los espectros XPS Co-2p. Estos presentan el doblete de picos  $2P_{3/2}$  y  $2p_{1/2}$  generados por el acoplamiento espín-órbita, los cuales se ubican en las energía de enlaces de 780 y, 796 eV, respectivamente. Aunque se observan pequeños cambios en la forma de los espectro, la posición en energía de los principales picos de se conserva. Además no se observa estructuras satélites intensas entre los picos  $2P_{3/2}$  y  $2p_{1/2}$ , que indiquen la presencia de cobalto en otros estados de oxidación.

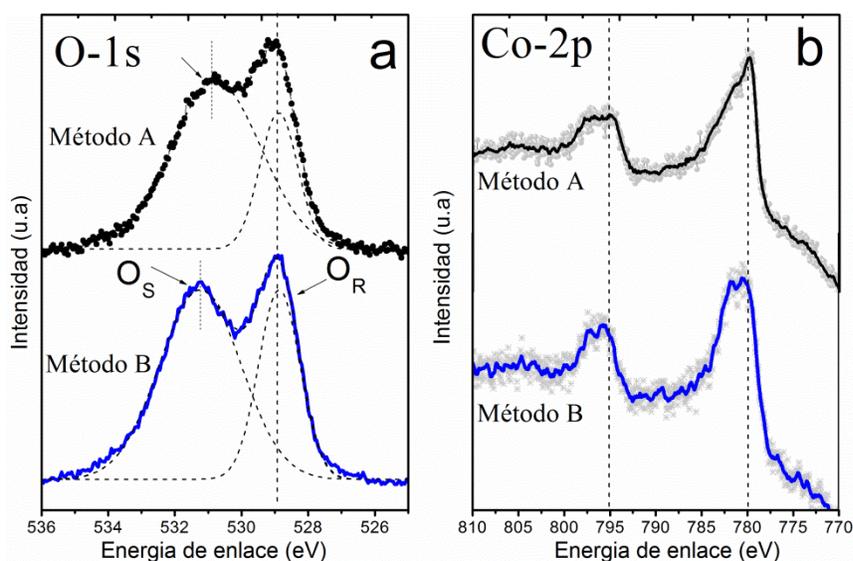


Fig. 4.9. Espectros XPS de: (a) O-1s y (b) Co-2p del compuesto  $LaCoO_3$  sintetizado por las metodologías sol-gel A y B.

## 4.2. Caracterización del sistema $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$

### 4.2.1. Patrones de difracción de rayos x

En esta sección se muestran los resultados del análisis de los patrones de difracción de rayos x (XRD) para la serie de compuestos LSCO con  $x = 0, 0.15, 0.3, 0.5$ . El análisis XRD se realizó en muestras policristalinas que fueron sintetizadas con la reacción de estado sólido. En la figura 4.10 se muestran los XRD de los compuestos LSCO. Para comprobar la formación de la fase en cada una de las muestras sintetizadas, se realizó un análisis cualitativo comparando los XRD medidos, con aquellos reportados en el programa Diffract-Plus: EVA,<sup>15</sup> que contiene la base de datos de la ICCD

(*International Center for Diffraction Data*). En la figura 4.10 se observa el acuerdo que hay entre la distribución de reflexiones del XRD para el compuesto  $\text{LaCoO}_3$  (LCO) y las reflexiones reportadas en el patrón de difracción estándar PDF # 48-0123,<sup>7</sup> con grupo espacial romboedral  $R\bar{3}c$ . Es importante mencionar que en los difractogramas no se observó la presencia de los óxidos  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  ni de otras fases.

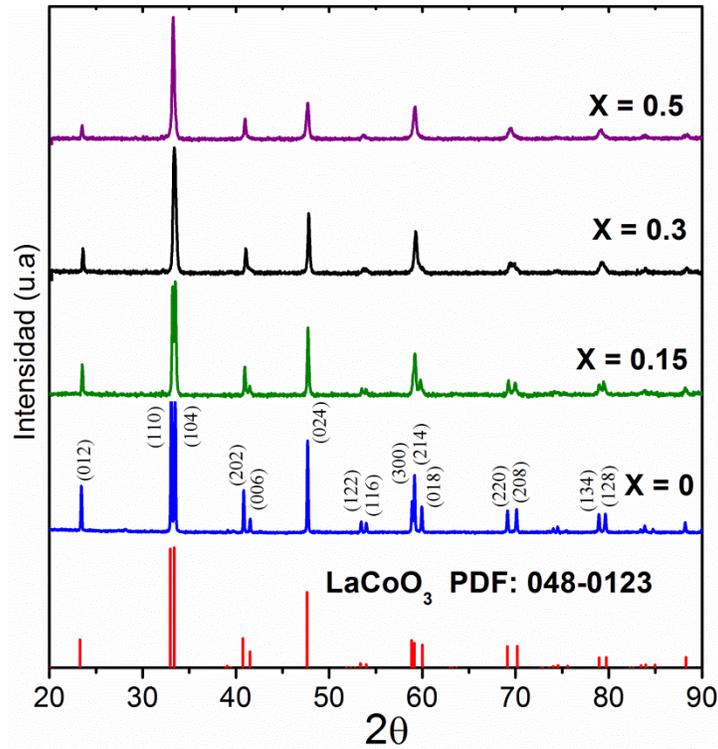


Figura 4.10. Patrones de difracción de rayos x del compuesto  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $x = 0, 0.15, 0.3, 0.5$ ).

Los patrones de difracción de rayos x muestran importantes cambios al aumentar la cantidad de estroncio en la estructura. En el compuesto sin dopar y en aquel que tiene  $x = 0.15$  claramente se observan dos reflexiones intensas ubicadas en los ángulos  $2\theta \approx 32.8^\circ$  y  $33.5^\circ$ . Pero conforme aumenta el dopaje ( $x = 0.3$  y  $0.5$ ), solo se aprecia una reflexión centrada en el ángulo  $2\theta \approx 33.4^\circ$ . Este comportamiento se observa de manera general en todas las reflexiones, excepto en la ocurrida en  $2\theta \approx 47.4^\circ$  que solo muestra un cambio en la intensidad. Todo lo anterior evidencia los cambios estructurales en el sistema e indica que la fase tiende a cambiar su grupo espacial. En estudios reportados por Mastin et al.,<sup>16</sup> sobre el análisis de la cristaloquímica del sistema LSCO, se observó que ocurre una transición de fase cuando se sustituye el  $\text{La}^{3+}$  por iones de  $\text{Sr}^{2+}$ . Cuando el dopaje en el sistema es  $x < 0.55$  la estructura se caracteriza por presentar una celda cúbica distorsionada romboédrica que pertenece al grupo espacial  $R\bar{3}c$ ,<sup>16</sup> mientras que en casos de  $x > 0.55$ , la perovskita

presenta una celda cúbica con el grupo espacial  $Pm\bar{3}m$ .<sup>16</sup> El efecto del dopaje en la estructura del sistema LSCO es reducir gradualmente la distorsión causada por la rotación y compresión de los octaedros  $CoO_6$  a en la celda unitaria como se muestra en figura 4.11.<sup>16</sup>

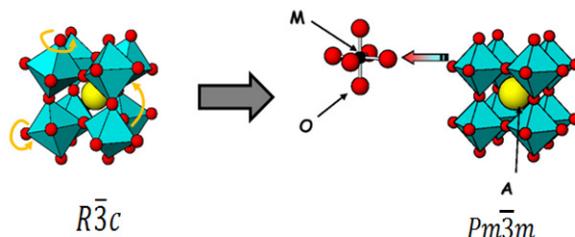


Figura 4.11. Representación de una estructura de perovskita con celda romboédrica distorsionada perteneciente al grupo espacial  $R\bar{3}c$  y una perovskita sin distorsión con celda cúbica dentro del grupo espacial  $Pm\bar{3}m$ .

Para obtener los parámetros de red la red cristalina y demostrar que los picos de difracción de la serie de compuestos LSCO pertenecen al grupo espacial romboedroal  $R\bar{3}c$ , se realizó un análisis estructural siguiendo la metodología de Rietveld.<sup>17</sup> Para esto se empleó el código computacional FullProf-Suite.<sup>18</sup> Como punto de partida para el proceso de refinamiento de la serie  $La_{1-x}Sr_xCoO_3$  con  $x = 0, 0.15, 0.3$  y  $0.5$  se emplearon datos cristalográficos reportados en las referencias 19-22, respectivamente. En la tabla 4.2 se muestran los valores de los principales parámetros cristalográficos obtenidos del refinamiento, los valores de la “bondad” del ajuste  $\chi^2$  y el “residuo del patrón pesado”(R<sub>wp</sub>).<sup>23</sup> Estos dos últimos son criterios usados para evaluar la calidad del refinamiento y los valores encontrados están dentro de lo aceptable.<sup>23</sup> Los valores de los parámetros de red a y c, muestran un cambio sistemático al aumentar el dopaje.

Tabla 4.2: Parámetros de red a, c y cociente c/a para las muestras de  $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$  obtenidos mediante el refinamiento de Rietveld.<sup>17</sup>

Parámetro	Dopaje X			
	0	0.15	0.3	0.5
a (Å)	5.447	5.446	5.442	5.438
c (Å)	13.103	13.139	13.213	13.248
c/a	2.406	2.412	2.428	2.436
Co-O (Å)	1.962	1.933	1.918	1.921
R <sub>wp</sub>	11.0	11.4	11.3	11.3
$\chi^2$	1.59	2.03	1.83	2.00

En la figura 4.12 se muestra el comportamiento de los parámetros de red, del cociente  $c/a$  y la tendencia de la distancia del enlace Co-O al dopar el compuesto  $\text{LaCoO}_3$ . En dicha figura se puede ver una reducción en el parámetro  $a$  y un incremento en  $c$  al aumentar el dopaje en el compuesto. De la misma manera, se observa que la distancia de enlace Co-O disminuye al aumentar el dopaje.

En la figura 4.12d se observa una reducción significativa en la longitud del enlace Co-O cuando se dopa con  $x = 0.15$ . El valor más bajo de Co-O ocurre en el compuesto con  $x = 0.3$ , mientras que para  $x = 0.5$  se observa un ligero aumento. Se podría pensar que el leve aumento de la distancia Co-O en  $x = 0.5$  podría deberse a la incertidumbre asociada al cálculo. Sin embargo en otros estudios un comportamiento similar fue asociado a un aumento en el ángulo Co-O-Co que ocurre en ese valor del dopaje.<sup>21</sup>

La evolución estructural observada por el cambio en los parámetros de red que ocurre en el sistema LSCO al sustituir el  $\text{La}^{3+}$  por el  $\text{Sr}^{2+}$ , es generada por la diferencia en los tamaños de ambos iones.<sup>16</sup> <sup>24</sup> El radio iónico del  $\text{Sr}^{2+}$  es 1.44 Å y del  $\text{La}^{3+}$  es 1.36 Å,<sup>24</sup> lo cual hace que el factor de tolerancia de Goldschmidt ( $t = r_A + r_O / \sqrt{2}(r_B + r_O)$ ) incremente desde 0.987 para la perovskita  $\text{LaCoO}_3$  hasta 1.015 para el compuesto con dopaje de  $x = 0.5$ . Para este cálculo se asume que la estructura de la perovskita es ideal, se desprecia el efecto de las vacancias de oxígeno y el valor del radio iónico del  $\text{Co}^{3+}$  usado (0.58 Å)<sup>16</sup> es el promedio del que presenta en los estados de espín alto y bajo, tal como lo demostró Asai et al.<sup>25</sup>

De los resultados anteriores se puede concluir que para los compuestos LSCO en los diferentes valores del dopaje, los patrones de difracción de rayos x se describen muy bien utilizando el grupo espacial  $R\bar{3}c$ . También se puede confirmar que el incremento observado en los parámetros de red y en la longitud del enlace Co-O están directamente relacionados a la sustitución del ion  $\text{La}^{3+}$  por el  $\text{Sr}^{2+}$ . Finalmente, tomando en cuenta la reflexión más intensa de los XRD y utilizando la ecuación de Scherrer (ecuación 4.1), también se calculó el diámetro de grano para cada compuesto de la serie LSCO. Los valores del tamaño encontrados para las muestras con  $x = 0, 0.15, 0.3$  y  $0.5$  fueron 0.9, 0.7, 0.7 y 0.5  $\mu\text{m}$ , respectivamente.

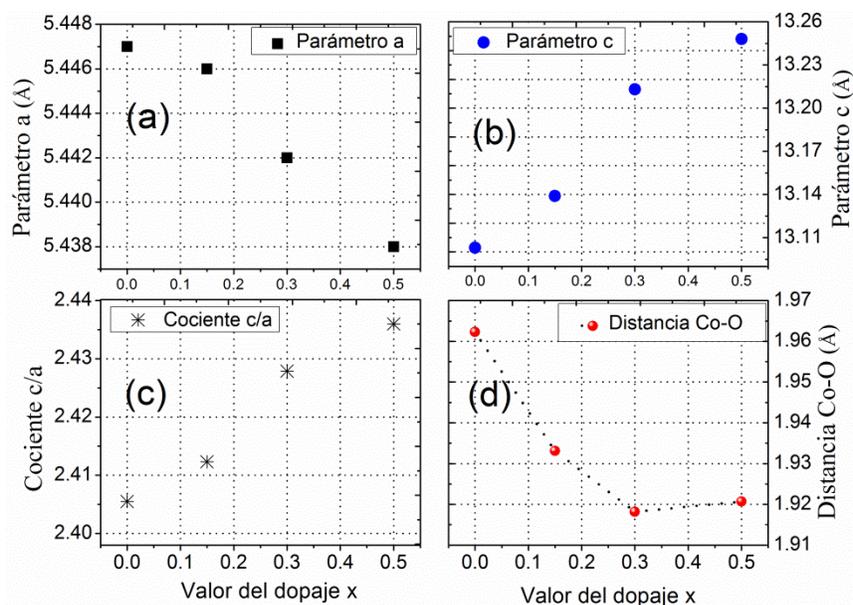


Figura 4.12. El comportamiento en función del dopaje de: (a) el parámetro de red a, (b) el parámetro de red c, (c) el cociente entre c/a y (d) la longitud del enlace Co-O.

Es importante mencionar que en la fórmula estequiométrica del compuesto  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ , el símbolo  $\delta$  denota la deficiencia de oxígeno que se produce como resultado de la compensación de carga debido a dopaje con  $\text{Sr}^{2+}$ . Estas vacancias de oxígeno consisten en un defecto puntual de tipo Schottky<sup>26</sup> de la red cristalina que también se denotan con el símbolo  $V_{\text{O}}$  de acuerdo a la notación establecida por Kröger-Vink.<sup>27</sup> El defecto Schottky ha sido observado en materiales cerámicos con la composición  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{BO}_3$  ( $B = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$  y  $\text{Co}$ ) y se genera para mantener la electroneutralidad del material.<sup>27</sup> En valores altos de estroncio la creación de vacancias de oxígeno en el sistema  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  es energéticamente más favorable que la estabilización realizada por la formación del catión ( $\text{Co}^{4+}$ ).<sup>16</sup>

Para determinar los valores de la deficiencia de oxígeno ( $\delta$ ) en las muestras de los compuestos  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  ( $x = 0, 0.15, 0.3, 0.5$ ), se realizó una titulación iodométrica.<sup>28</sup> Para ello se disolvió 10 mg de cada muestra en una solución de ácido clorhídrico (HCl) 4 M, mezclada con 0.5 g de yoduro de potasio (KI). Para medir el potencial redox y registrar el punto final de la reacción de titulación, se usó un electrodo de platino (Pt) y un electrodo de referencia de plata/cloruro de plata (Ag/AgCl). Una descripción completa de la metodología y de las reacciones empleadas en la determinación de  $\delta$  se muestra en el anexo 2. Los valores del contenido de oxígeno ( $3-\delta$ ) encontrados para la serie de muestras se muestran en la figura 4.13.

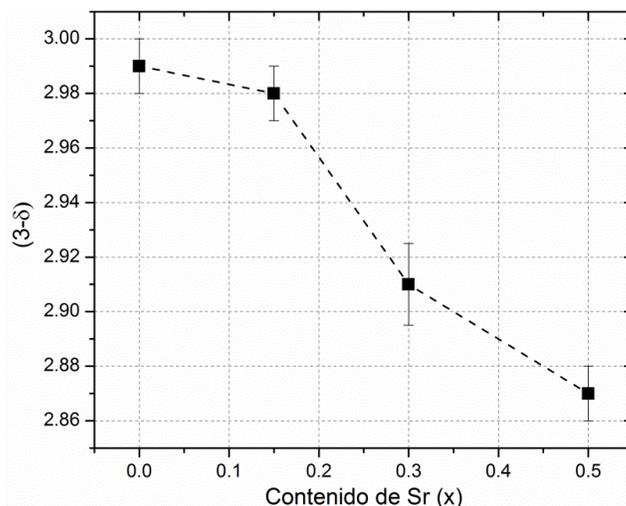


Figura 4.13. Valores del contenido de oxígeno ( $3 - \delta$ ) en las muestras del compuesto  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $x = 0, 0.15, 0.3, 0.5$ ) medidos mediante una titulación iodométrica.<sup>28</sup>

#### 4.2.2. Análisis EDX de las muestras

El análisis semicuantitativo de la composición química de la serie de muestras LSCO ( $x = 0.15, 0.3$  y  $0.5$ ), se realizó con la espectroscopia de energía dispersada de rayos x (EDX). En los espectros EDX que se muestran en el anexo 3, se observa la emisión correspondiente a los átomos de lantano, estroncio, cobalto y oxígeno. Los resultados de la composición atómica porcentual se muestran en la tabla 4.3. Allí se observa que los valores experimentales están en buen acuerdo con los calculados.

Tabla 4.3. Composición atómica (%) de las muestras.

Composición atómica (%)								
LSCO (x)	Experimental				Calculada			
	La	Sr	Co	O	La	Sr	Co	O
<b>0.15</b>	16.8	2.1	17.1	64.0	17.0	3.0	20.0	59.8
<b>0.3</b>	15.7	5.8	19.5	59.0	14.0	6.0	20.0	58.2
<b>0.5</b>	9.4	10.8	21.6	58.0	10.0	10.0	20.0	57.2

#### 4.2.3. Susceptibilidad magnética del sistema $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$

Las mediciones de la susceptibilidad magnética ( $\chi_m$ ) en la serie de muestras  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $x = 0, 0.15, 0.3, 0.5$ ) se realizaron con el fin verificar el comportamiento magnético y descartar la presencia de otras fases. La relevancia de obtener fases homogéneas yace en la resolución del

equipo empleado para obtener los espectros XAS y XES, que permiten elucidar la estructura electrónica de las diferentes muestras. Los resultados de  $\chi_m$  que se obtuvieron, solo fueron comparados con otros ya publicados.<sup>29, 30</sup> Un análisis detallado es complicado, e implica un profundo conocimiento de temas relacionados con el magnetismo, lo cual está fuera del alcance de esta tesis. En el anexo 4, se observa que la curva de susceptibilidad magnética para la muestra sin dopaje, coincide perfectamente con mediciones previamente publicadas y se nota la de transición de espín a 90 K. El comportamiento que se observa en las muestras con alto dopaje ( $x > 0.2$ ) corresponde al de un sistema ferromagnético.<sup>29</sup>

## Parte 2: Resultados de estructura electrónica.

En esta sección se presentarán los espectros de absorción de rayos x (XAS), obtenidos al excitar electrones en los orbitales 2p (orilla  $L_{2,3}$ ) del cobalto, para la serie de compuestos  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $x = 0, 0.15, 0.3$  y  $0.5$ ). La interpretación de los espectros fue realizada con la teoría del multiplete atómico. Como se mencionó en el capítulo 2, esta teoría describe la variación de los diferentes estados en función de los parámetros de campo ligando (energía de separación de estados 3d) y de transferencia de carga (energía de transferencia de un electrón desde el ligando a los estados d del MT). El análisis de los espectros XAS, está enfocado en estudiar la transición de espín que ocurre en el compuesto  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  al aumentar el dopaje. Físicamente, la transición de espín se manifiesta con un cambio en el comportamiento magnético de las muestras.<sup>31</sup>

Para evidenciar la transición de espín ocurrida en el sistema  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ , se construyeron diagramas semejantes a los descritos por Tanabe y Sugano (TS).<sup>32</sup> En estos diagramas, se estudia el comportamiento de los niveles de energía en función del parámetro  $10D_q$  para la configuración  $3d^6$ . Al identificar los niveles con la menor energía, se puede conocer el comportamiento del estado base del sistema ( $E_{BA}$ ). Cuando se estudia  $E_{BA}$  en función de la energía de transferencia de carga ( $\Delta_{ct}$ ), se puede construir un diagrama de cruce de espín, el cual muestra el equilibrio de fases entre los estados de alto y bajo espín.

En esta sección también se muestra el análisis de los espectros de absorción XAS y de emisión (XES) de rayos x obtenidos al excitar electrones en los orbitales 1s (orilla  $K$ ) del oxígeno. Los espectros XAS y XES de la orilla  $K$  de oxígeno ofrecen información de la densidad de estados desocupados y ocupados, respectivamente. La excitación en la orilla  $K$  del ligando produce una transición hacia los estados desocupados  $d$  del MT mezclados con los estados  $p$  del ligando. La

comparación directa de estos espectros al colocarlos en una escala común de energía, muestra las variaciones en la banda de Hubbard debido al dopaje. Este análisis fue realizado con el procedimiento reportado por Olalde et al.<sup>33</sup> En esa metodología se emplea el diagrama propuesto por Zaanen-Swastzki-Allen (ZSA)<sup>34</sup>. En el esquema ZSA, los espectros XES y XAS de la orilla *K* de oxígeno, representan los estados  $d^{n-1}$  y  $d^{n+1}\underline{L}$  ( $\underline{L}$  = hueco en el ligando) de la familia de muestras del compuesto  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ , respectivamente. Finalmente, al colocar los espectros XAS y XES en una escala común de energía, fue posible medir experimentalmente y de manera directa los valores de las energías de Hubbard ( $U_{d-d}$ ) y de transferencia de carga ( $\Delta_{ZSA}$ ) definidos por ZSA. Entonces, siguiendo la evolución de los parámetros  $U_{d-d}$  y  $\Delta_{ZSA}$  con el dopaje, obtenemos experimentalmente una imagen completa de la transición aislante-metal en la peroviskita  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ .

En este capítulo, también se expondrán los espectros de dispersión inelástica de rayos x resonantes (RIXS) obtenidos para la serie de muestras  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ . La espectroscopia RIXS ofrece información importante sobre los estados ocupados. Con esta técnica es posible obtener espectros de emisión en diferentes energías de excitación, que permiten probar diferentes estados intermedios. Con la información obtenida de RIXS,<sup>35</sup> se analizará la influencia del dopaje en la estructura electrónica del compuesto  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ .

### 4.3. Espectros XAS de nanopartículas del compuesto $\text{LaCoO}_3$

En esta sección se presentará el análisis de la estructura electrónica de las nanopartículas de  $\text{LaCoO}_3$  (LCO) obtenidas con el método sol-gel A (capítulo 3). El objetivo es comparar los espectros XAS de las nanopartículas con los espectros medidos para el compuesto LCO sintetizado con la reacción de estado sólido (RES). En la figura 4.14, se muestra el espectro XAS en la orilla *L* de las nanopartículas de cobalto, reportado por Liu y colaboradores.<sup>36</sup> Este presenta dos picos intensos  $L_3$  y  $L_2$ , separados por una energía de 14 eV debido al efecto del acoplamiento espín-orbita. Sin embargo, la característica más notable, es el nuevo pico de absorción ubicado a 6.0 eV arriba de  $L_3$  (energía de 784.0 eV) y que se indica con la letra *R*. Este pico, no ha sido observado en los espectros XAS para las diferentes valencias (0, 2+ 3+ y 4+) del cobalto. Lo que uno esperaría en los espectros XAS al cambiar la valencia o el número de electrones en la capa *d*, es un corrimiento en la energía de las principales señales y cambios significativos en la estructura de los multipletes. Lo anterior indica, que el pico *R* no se genera por nuevos estados de valencia en el cobalto. El origen de esta señal, podrían ser nuevos procesos electrónicos en las nanopartículas de LCO, inducidos por las impurezas orgánicas que quedan en los polvos.

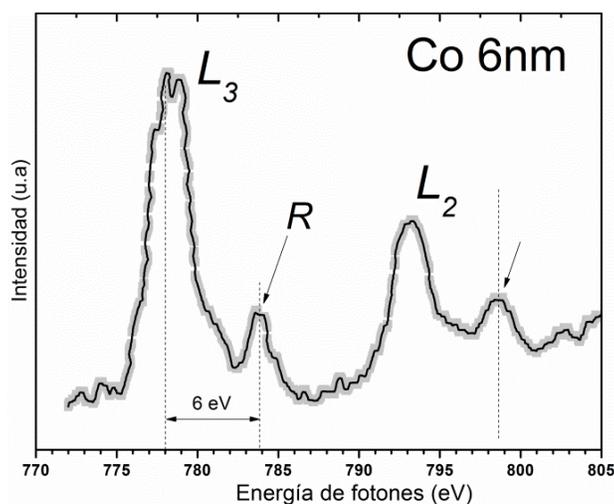


Figura 4.14. Espectro de absorción de rayos x de la orilla  $L$  de nanopartículas de Cobalto con un diámetro de 6 nm. El pico  $R$  ubicado en  $\sim 784$  eV es atribuido a un efecto de transferencia de carga desde el metal al ligando. Este espectro fue reportado por Liu y colaboradores.<sup>36</sup>

En la figura 4.15 se muestran los espectros XAS Co- $L$  del compuesto LCO producido con los métodos A y RES. Las mediciones se realizaron empleando el método de conteo de electrones totales producidos (TEY).<sup>37</sup> Los espectros son similares, ambos presentan los picos intensos correspondientes a las orillas de absorción  $L_2$  y  $L_3$ , pero difieren en la señal  $R$  observada en el espectro de las nanopartículas.

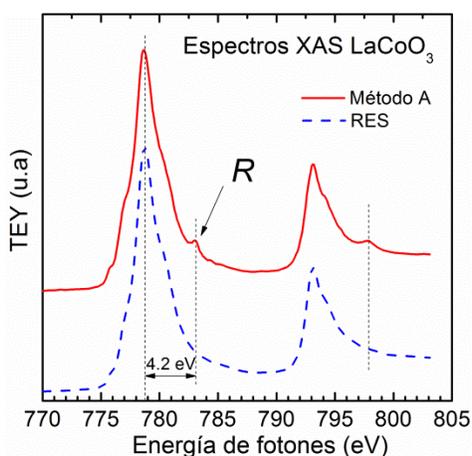


Figura 4.15. Espectros XAS del compuesto LCO producido con el método sol-gel A y con la reacción de estado sólido (RES). La intensidad se midió con el modo TEY.

La figura 4.16 corresponde a los espectros XAS Co-*L* del compuesto LCO producido con los dos métodos en discusión (A y RES). Pero en este caso, la intensidad se midió con la técnica de fluorescencia total (TFY)<sup>38</sup> y nuevamente se observa el pico *R* (~ 783 eV) en el espectro de las nanopartículas. El método TFY mide fluorescencia de rayos x emitidos por el proceso de relajación en capas internas.<sup>39</sup> Debido a que la profundidad de penetración de TFY es de 100 nm, esta técnica es usada para obtener información del “bulto” o partes internas del material.<sup>39</sup> La presencia de *R* en los espectros TEY y TFY de las nanopartículas, permite descartar su origen por efectos de superficie. Posiblemente, se genera por un nuevo proceso electrónico, que no ocurre en las partículas LCO con tamaños mayores. Una señal similar fue observada en algunos complejos inorgánicos de níquel y cobalto.<sup>40, 41</sup> Esta fue simulada exitosamente, considerando los efectos de la transferencia de carga desde el metal hacia el ligando en los cálculos de multiplete atómico.

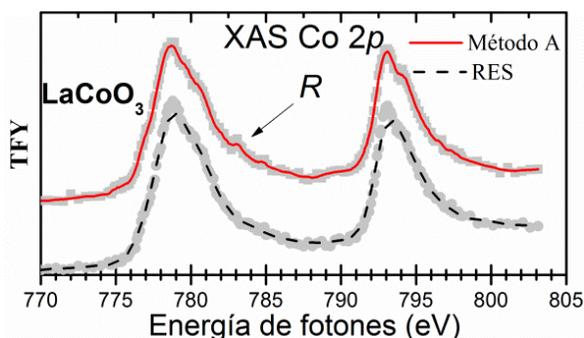


Figura 4.16. Espectros XAS medidos en el modo de fluorescencia total (TFY) para las muestras de LCO producida con los métodos A y RES.

Para indagar sobre el origen de la señal *R* en los espectros de absorción de las nanopartículas de LCO, se realizaron cálculos teóricos considerando diferentes valores de  $\Delta_{ct}$  en el intervalo de  $[-4, +4]$  eV. En la figura 4.17 se observa que los cálculos reproducen la débil señal de transferencia de carga (indicada con flechas en la figura 4.17). Con el fin de hacer más visible esta señal, la intensidad de los espectros XAS se graficó en la escala logarítmica. En los cálculos de multiplete atómico se incluyen los efectos de transferencia de carga considerando configuraciones adicionales. Por ejemplo, para describir la transferencia de carga desde el ligando a un ion metálico con una configuración  $3d^6$  (*Ligando*  $\rightarrow$  *Co*), la suma de configuraciones considerada es  $3d^6 + 3d^7\bar{L}$  (en donde  $\bar{L}$  representa un hueco en el ligando). En el caso contrario, cuando la transferencia procede desde el metal hacia el ligando (*Ligando*  $\leftarrow$  *Co*), la configuración del estado base es  $3d^6 + 3d^5L$  (con  $L$  = ligando sin el hueco). Este último canal de transferencia es el que nos interesa porque

describe la nueva señal de absorción en los espectros de las nanopartículas de cobalto<sup>36</sup> y del compuesto LCO.

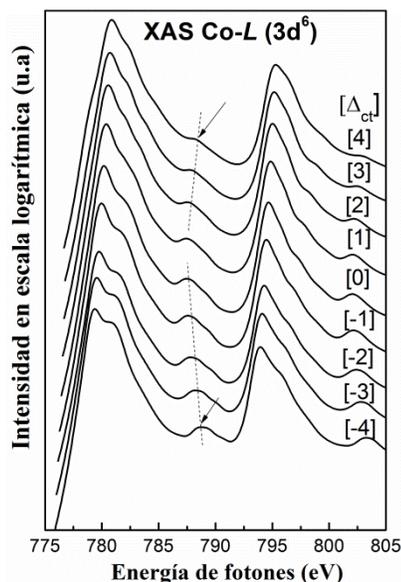


Figura 4.17. Espectros de absorción de rayos x de la orilla *L* de cobalto (Co-*L*) generados con cálculos de multiplete atómico. En la figura, la flecha señala la señal de transferencia de carga generada al considerar diferentes valores del parámetro  $[\Delta_{ct}]$  mostrados entre corchetes.

La figura 4.18 muestra los espectros XAS O-*K* del compuesto LCO sintetizado con los métodos A y RES. Las diferentes características en los espectros corresponden a las transiciones de electrones en los orbitales 1s del ligando hacia los estados desocupados 2p mezclados con las bandas *d* del cobalto y lantano.<sup>42</sup> Las etiquetas en cada pico de los espectros O-*K* XAS, indican los estados 2p del oxígeno mezclados con las bandas Co-3d, La-5d y Co-4sp.<sup>42</sup> Los espectros presentan diferencias en la forma y en la intensidad de las señales, principalmente en la región alrededor de 530 eV (mezcla de estados O-2p con Co-3d). El espectro XAS del compuesto LCO producido con el método RES presenta un pico bien definido en 530 eV, mientras que el compuesto sintetizado con la reacción A muestra dos picos no muy definidos entre 529 eV y 531 eV. Como se discutirá en la próxima sección, el pico definido del compuesto generado por RES, sin duda puede ser asignado a estados  $e_g$  del metal de transición. Para las nanopartículas aparece un pico extra ubicado a mayor energía del pico  $e_g$ , lo cual puede ser asociado a cambios en la estructura electrónica de la banda de conducción.

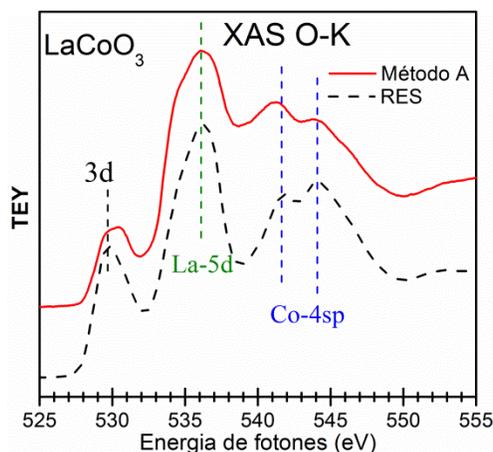


Figura 4.18. Espectros XAS O-K, para el compuesto  $\text{LaCoO}_3$  producido con los métodos A y RES.

#### 4.4. Espectros XAS Co-L del sistema $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ( $x = 0, 0.15, 0.3$ y $0.5$ ).

El proceso de absorción de rayos x (XAS) en los metales de transición se describe muy bien empleando la teoría del “*Multiplete Atómico*” (MA) mencionada en el capítulo 2. En esta sección se presentarán los espectros XAS medidos al excitar las orillas  $L_3$  y  $L_2$  del cobalto (Co-L) y gran parte de su interpretación se hará empleando los cálculos del multiplete atómico. Con el fin de mejorar la simulación atómica y modelar otros efectos ocurridos en el sólido, en los cálculos se tomaran en cuenta los efectos de campo ligando ( $10D_q$ ) y transferencia de carga ( $\Delta_{ct}$ ).

En la figura 4.19 se muestran los espectros XAS en la orilla  $L$  de cobalto (Co-L) medidos experimentalmente para la serie de compuestos  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $x = 0, 0.15, 0.3$  y  $0.5$ ). Estos espectros son el resultado de las transiciones ocurridas desde el estado base a un estado excitado ( $2p^6 3d^n \rightarrow 2p^5 3d^{n+1}$ ) y presentan dos grupos de multipletes en 780 y 795 eV (señales más intensas en los espectros  $L_3$  y  $L_2$ ), generados por el acoplamiento espín-orbita del hueco en el nivel  $2p$ .<sup>35, 43, 44</sup> La forma de los multipletes en los espectros XAS Co-L ofrece información importante sobre el espín y la simetría del estado base.<sup>43, 44</sup> De hecho, las simulaciones con la teoría del multiplete atómico, sirven como una herramienta de diagnostico de la estructura electrónica de la banda  $3d$ .<sup>45</sup> Los espectros en la figura 4.19 fueron normalizados usando como referencia el pico de máxima intensidad ( $L_3$ ) y se puede ver que para diferentes concentraciones de estroncio aparecen algunos cambios en los espectros siendo más notables en  $L_3$ . En la orilla  $L_2$  para  $x = 0$  se distinguen claramente dos estructuras, mientras que en  $x = 0.5$  solo es visible una señal. En  $L_3$  se observa que en  $x = 0$  aparece un hombro en altos valores de energía (780.5 eV), pero al aumentar el dopaje, la forma de los espectros cambia y un hombro de poca intensidad aparece en valores más bajos de

energía entre 777.20 y 777.30 eV. Cambios similares fueron reportados por Abbate<sup>43</sup> para los espectros XAS Co-L del compuesto  $\text{LaCoO}_3$  medidos a diferentes temperaturas. Estos cambios se deben a variaciones en la estructura de los multipletes, que están estrechamente relacionados con los cambios en la hibridación del compuesto. Otro argumento que explica la aparición de señales satélites en las regiones de  $L_3$  y  $L_2$  son los cambios estructurales en el sistema. En el conjunto de muestras analizadas ( $x = 0, 0.15, 0.3$  y  $0.5$ ) el grupo espacial se conserva, pero los parámetros de la celda cambian y ocurre un re-arreglo en la estructura. La distorsión en la perovskita se va eliminando gradualmente al incrementar la cantidad de estroncio.<sup>46</sup>

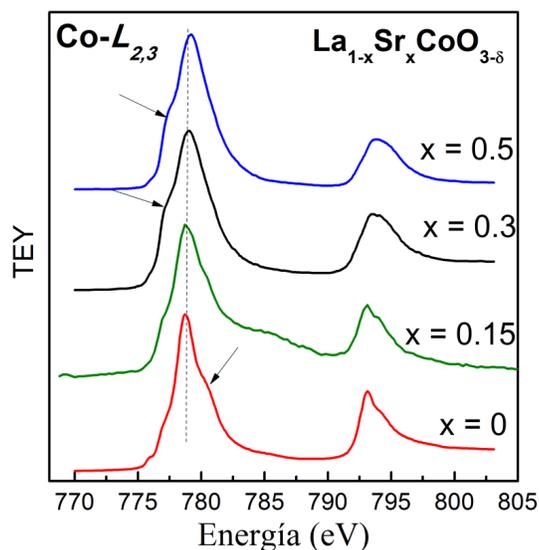


Figura 4.19. Espectros de absorción de rayos x (XAS) medidos al excitar la orilla  $L$  ( $2p$ ) de cobalto (Co- $L$ ) para la serie de muestras del compuesto  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  con  $x = 0, 0.15, 0.3$  y  $0.5$ .

#### 4.4.1. Comparación entre los espectros XAS Co-L experimentales y calculados

En la figura 4.20 se muestra una comparación entre los espectros experimentales XAS Co-L del compuesto  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $x = 0, 0.15, 0.3$  y  $0.5$ ) y los espectros XAS calculados con la teoría del multiplete atómico. Además de considerar el parámetro  $10D_q$  también se incluyó  $\Delta_{ct}$  en cada uno de los cálculos y fue posible reproducir las principales características de los espectros de absorción. Los valores de los parámetros  $10D_q$  y  $\Delta_{ct}$  obtenidos del ajuste para cada compuesto se muestran en la tabla 4.4. Ambos parámetros presentan una tendencia similar, pues sus valores disminuyen al incrementar el dopaje con estroncio.

Tabla 4.4. Parámetros de campo cristalino  $10D_q$  y de transferencia de carga  $\Delta_{ct}$  obtenidos con el cálculo de multiplete atómico.

<b>x</b>	<b><math>\Delta</math></b>	<b><math>10D_q</math></b>
<b>0</b>	4.0	1.28
<b>0.15</b>	3.7	1.25
<b>0.3</b>	3.3	1.20
<b>0.5</b>	3.2	1.17

Como se mencionó anteriormente, los posibles cambios en la forma de los espectros están directamente asociados a modificaciones en la estructura de los multipletes. La comparación entre los espectros XAS experimentales y los calculados, ayuda a entender como ocurren estos procesos cuando se dopan las muestras. De los resultados obtenidos en los cálculos, se puede inferir que  $10D_q$  ejerce un efecto directo en la posición de las señales satélites (hombros) cercanos a en  $L_3$ . La substitución de  $\text{La}^{3+}$  por iones  $\text{Sr}^{2+}$  genera huecos que inducen cambios en la configuración electrónica  $3d$ . Estos huecos pueden ir directamente a los estados  $3d$  como ocurre en los primeros metales de la serie de transición, o pueden afectar los estados  $2p$  de oxígeno como se ha encontrado para los últimos metales de la serie.<sup>45</sup> El caso del cobalto con configuración  $3d^6$  es especial, porque este se considera en la mitad de la serie de transición y las cargas extras introducidas por el dopaje afectan a los estados  $3d$  del metal y a los  $2p$  del oxígeno, debido a que ambos se encuentran mezclados ( $3d-2p$ ). En las próximas secciones se dará más evidencia de esta mezcla y se demostrará que estos huecos, también afectan considerablemente los estados  $2p$  del oxígeno.

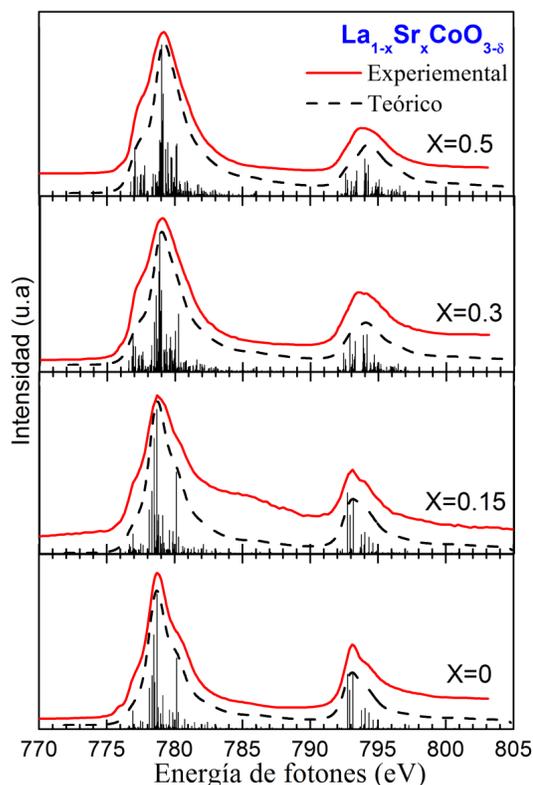


Figura 4.20. Espectros XAS Co-L del compuesto  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  para  $x = 0, 0.15, 0.3$  y  $0.5$ . La línea continua (roja) muestra los espectros XAS obtenidos experimentalmente excitando electrones en el nivel  $2p$  de Co y en línea segmentada se muestran los espectros XAS teóricos obtenidos con los cálculos del multiplete atómico (MA). Además de considerar el parámetro  $10D_q$  también se incluyó  $\Delta_{ct}$  en cada uno de los cálculos. Las barras verticales en representan la probabilidad de transiciones ocurridas desde el estado base hacia un estado excitado.

#### 4.4.2 Espín del sistema

En la figura 4.21 muestra el comportamiento de los niveles de energía para la configuración  $3d^6$  en función del campo cristalino ( $10D_q$ ). La figura se realizó con resultados obtenidos de los cálculos de multiplete atómico en donde se consideró el acoplamiento espín-órbita. Estos cálculos permiten clasificar los niveles de energía en grupos de acuerdo a su simetría como se muestra en los cinco paneles de la figura 4.21. La notación de simetría empleada en estos resultados ( $A_1, A_2, E, T_1$  y  $T_2$ ), es la definida por Mulliken.<sup>35</sup> En un grupo de simetría un estado queda definido por su configuración electrónica y estado de espín. Por ejemplo, para el ion  $\text{Co}^{3+}$  ( $3d^6$ ) el grupo de simetría  $A_1$  contiene estados de configuración  $t_{2g}^6 e_g^0$  y con un estado de espín bajo ( $S = 0$ ). Mientras que el

grupo  $T_2$  describe estados de alto espín ( $S=2$ ), con la configuración  $t_{2g}^4 e_g^2$ .<sup>43</sup> Es importante mencionar, que en los cálculos el parámetro  $\Delta_{ct}$  fue fijado en un valor alto (15 eV) para evitar la mezcla de los diferentes estados del multiplete (el estado basal  $2p^6 3d^6$  y el estado  $2p^6 3d^7 \underline{L}$  con hueco en el ligando) y de esta forma identificar fácilmente el estado base del sistema.

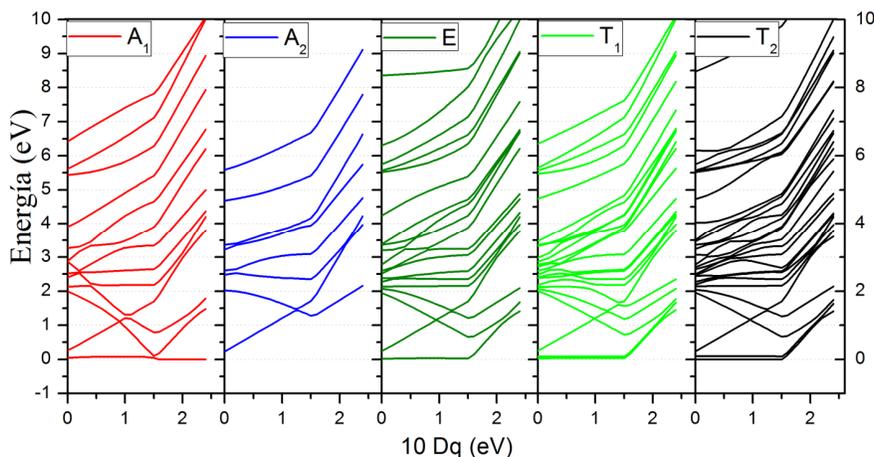


Figura 4.21. Diagramas de Tanabe-Sugano generados con la teoría del multiplete atómico para la configuración  $3d^6$ . En los cálculos se toma en cuenta el efecto del acoplamiento spin-orbita que causa una separación de los diferentes niveles de energía.

La figura 4.22 muestra una sección del diagrama de Tanabe-Sugano para la configuración  $3d^6$ , en donde se gráfican todos niveles de energía de la figura 4.21, empleando una escala común de  $10D_q$ . El análisis de los niveles de energía en función del parámetro  $10D_q$  permite estudiar el comportamiento y la naturaleza del estado base. En el diagrama se observa claramente que al aumentar la energía del parámetro de campo, aparecen cambios en la energía de los diferentes niveles. Específicamente, se puede ver que en valores bajos de  $10D_q$  el estado base consiste en una mezcla de niveles de energía con las simetrías  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $T_1$  y  $T_2$ . Sin embargo, el estado de más baja energía tiene simetría  $T_2$  (de alto espín). Para valores mayores del campo cristalino se observa un punto en donde el estado base cambia su simetría y pasa a ser únicamente de tipo  $A_1$  (bajo espín). Es importante mencionar, que este cálculo fue realizado considerando la energía de acoplamiento espín-órbita. Todo lo anterior esta en acuerdo a lo definido por la regla de Hund, que establece un estado de espín alto para valores bajos de campo ligando y de espín bajo cuando  $10D_q$  aumenta.<sup>32, 47</sup> En la tabla 4.5 se muestran los resultados de la simetría, los valores de  $\Delta_{ct}$ , y  $10D_q$  obtenidos de la comparación de los espectros XAS Co-L experimentales con los calculados del sistema LSCO. La simetría del estado base es consistente con lo predicho en la teoría de Tanabe y Sugano<sup>32</sup> para sistemas con una configuración  $3d^6$ .

Tabla 4.5. Simetría del estado base calculado para la serie de compuestos  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $x=0, 0.15, 0.3$  y  $0.5$ ) usando la teoría del multiplete atómico con inclusión de  $10D_q$  y  $\Delta_{ct}$ .

Estado base			
x	Simetría	$\Delta_{ct}$	$10D_q$
0	$A_1$	4.0	1.28
0.15	$A_1$	3.7	1.25
0.3	$A_1$	3.3	1.2
0.5	$T_2$	3.2	1.17

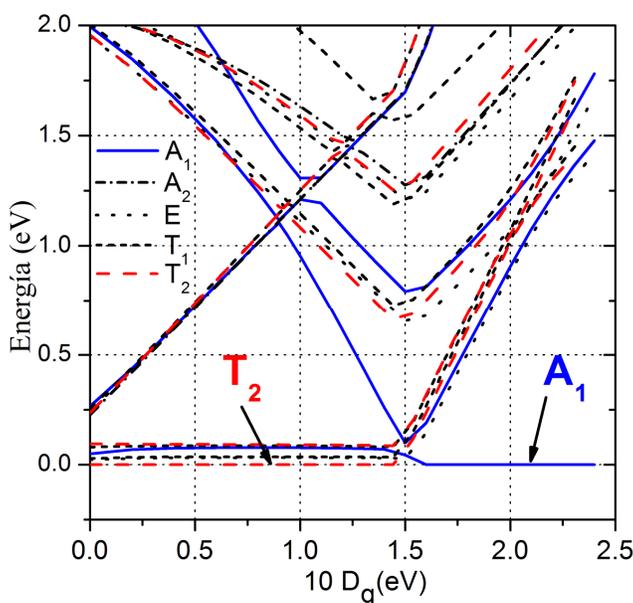


Figura 4.22. Diagrama de los diferentes niveles de energía en función del parámetro  $10D_q$  para la configuración electrónica  $3d^6$ , construido con cálculos de multiplete atómico considerando el efecto del acoplamiento espín orbita, sin incluir el efecto de transferencia de carga.

La figura 4.23 muestra el resultado obtenido al estudiar el comportamiento del estado base considerando la hibridación o la mezcla de los estados iniciales y excitados del multiplete. El cálculo fue similar al descrito anteriormente mediante la teoría del multiplete atómico para el ion  $\text{Co}^{3+}$ , teniendo en cuenta  $10D_q$  e introduciendo el efecto de la energía de transferencia de carga ( $\Delta_{ct}$ ). En este caso se consideraron energías de  $\Delta_{ct}$  en el intervalo de 2.0 a 4.0 eV que fueron los valores obtenidos en el ajuste de los espectros experimentales XAS Co-L. En la figura 4.23 se observa que los valores de  $10D_q$  y  $\Delta_{ct}$  en donde el estado base cambia de simetría muestran una tendencia lineal. Sin embargo se puede observar que este cambio es más sensible a la variación del parámetro  $10D_q$ .

Esta figura a la que hemos denominado diagrama de “cruce de espín” (CE),<sup>47</sup> muestra el equilibrio de fases entre los estados de alto y bajo espín. Los asteriscos muestran la ubicación de la serie de compuestos  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $x = 0, 0.15, 0.3$  y  $0.5$ ) dentro del diagrama CE.

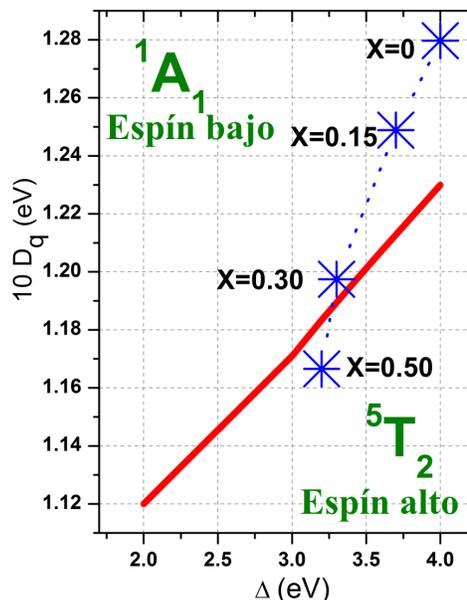


Figura 4.23. Diagrama de cruce de espín. La curva (roja) representa los valores de  $10D_q$  y  $\Delta_{ct}$  donde cambia la simetría del estado base (Frontera entre las fases con configuraciones  $^1A_1$  y  $^5T_2$ ). La línea de puntos (azul) muestra la tendencia para la serie de compuestos  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $x = 0, 0.15, 0.3$  y  $0.5$ ). La cual corresponde a los parámetros obtenidos del análisis de los espectros XAS Co-L. Los cálculos fueron realizados empleando la teoría del multiplete atómico, considerando diferentes valores de  $10D_q$  y  $\Delta_{ct}$  en la configuración  $3d^6$ .

El análisis en las secciones anteriores estuvo enfocado a la descripción de los espectros de absorción de rayos x en la orilla L de cobalto y a su interpretación empleando la teoría del multiplete atómico. Esto nos permitió conocer y entender un poco más sobre la transición de espín que muestra el compuesto  $\text{LaCoO}_3$  al doparlo con  $\text{Sr}^{2+}$ . En las siguiente secciones se presentará el estudio de los espectros de absorción y de emisión de rayos x en la orilla K del oxígeno. Esto se realizará con el fin de estudiar la transición metal-aislante inducida por el dopaje en la serie de compuestos  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ .

#### 4.5. Transición metal-aislante: Energías de Hubbard y de transferencia de carga

Con el análisis que se presentará en las siguientes secciones, se describe el mecanismo de la transición-metal aislante en el compuesto  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ . Experimentalmente se ha observado que el compuesto sin dopaje es un aislante, pero cuando el dopaje alcanza valores de  $x > 0.3$  el material se comporta como un conductor.<sup>31</sup> Para desarrollar este análisis, se estudiarán los espectros de absorción y de emisión de rayos x excitando la orilla  $K$  (1s) del oxígeno. Para interpretar la información obtenida de los espectros experimentales se empleará el modelo de Zaanen-Sawatzky-Allen en una manera similar a la descrita por Olalde-Velasco y colaboradores.<sup>33</sup> En ese método los espectros XES (densidad de estados ocupados) y XAS (densidad de estados desocupados) se colocan en una misma escala de energía. Este esquema permite comparar la posición de los estados 2p del anión con respecto a los estados 3d del metal de transición. La energía de separación 2p-3d es la energía de transferencia de carga ( $\Delta_{ZSA}$ ) que es uno de los principales parámetros introducidos en la teoría de ZSA. Con esta comparación también podemos medir la distancia entre los estados 3d, que constituye otro parámetro importante denominado energía de Hubbard ( $U_{d-d}$ ).

##### 4.5.1. Caracterización de las señales de emisión observadas los espectros XES O-K

En la figura 4.24 se muestra el espectro de fotoelectrones de rayos x (XPS) de la banda de valencia del compuesto  $\text{LaCoO}_3$ , reportado por Abbate et al,<sup>43</sup> el cual se compara con los espectros XES O-K y el NXES  $\text{Co-L}_\alpha$ , medidos experimentalmente para el compuesto con  $x = 0$ . Para hacer la comparación, los espectros fueron normalizados y ubicados en una escala común de energía y las diferentes señales fueron ajustadas con funciones gaussianas.

En la figura 4.24 se observa claramente que los picos de mayor energía en todos los espectros se alinean en una energía de  $\sim 1.2$  eV por debajo del nivel de Fermi. En el espectro XPS los diferentes picos son causados por efectos fuertes del multiplete<sup>43</sup> y el pico de mayor energía es la fotoionización correspondiente al estado base para la configuración  $3d^6$  que se genera mediante el canal de fotoemisión:  $t_{2g}^6(A_1) + h\nu \rightarrow t_{2g}^5(T_2) + e^-$ .<sup>43</sup> Esto indica que esa línea de fotoemisión corresponde a un estado  ${}^2T_2$ . La anterior clasificación reportada por Abbate y colaboradores,<sup>43</sup> se realizó con cálculos teóricos (modelo de cluster) y está en acuerdo con otro estudio realizado por Saitoh y colaboradores en donde se asigna los picos A y B a la contribución de estados 3d de cobalto y 2p de oxígeno, respectivamente.<sup>48</sup> El espectro XES (NXES) ( $\text{Co} - L_\alpha$ ), que se reporta en esta tesis, ofrece información sobre los estados 3d de la banda de valencia, porque el proceso de

emisión se produce por electrones ubicados en el nivel ocupado de más alta energía, que decaen para llenar el hueco producido de la excitación de un electrón 2p hacia el continuo. Este espectro es clave en la comparación, porque confirma que los picos de mayor energía en todos los espectros de emisión (fig. 4.24) son el resultado de la contribución de estados 3d.<sup>35, 43</sup> Otra característica observada en la comparación, es la alineación que ocurre entre el pico B del espectro XPS, con el pico de emisión más intenso en el espectro XES O-K. Los resultados de los cálculos teóricos con el modelo de clúster para el espectro XPS,<sup>48</sup> indican que esa línea de fotoemisión corresponde a estados 2p del oxígeno.

En esta tesis fue necesario realizar la caracterización de las señales en el espectro XES O-K, porque de acuerdo a nuestro conocimiento, hasta la fecha no se han reportado espectros de emisión para el sistema LSCO. Estos espectros serán fundamentales para el análisis que se desarrollara a continuación, en donde se observa cómo evoluciona el estado de Co-3d en función del dopaje.

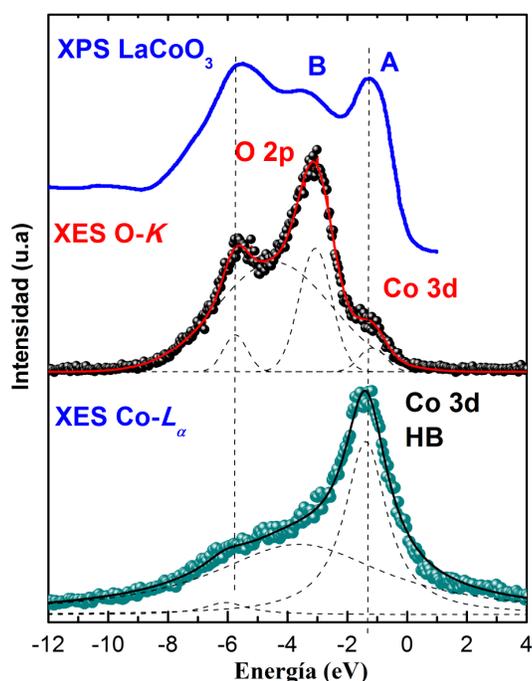


Figura 4.24. Comparación entre el espectro XPS de la banda de valencia reportado por Abbate et al,<sup>43</sup> y los espectros XES O-K y NXES Co – L<sub>α</sub> obtenidos experimentalmente para el compuesto LaCoO<sub>3</sub>. Para realizar la comparación, los espectros fueron normalizados y ubicados en una escala común de energía.

#### 4.5.2. Caracterización de las señales observadas los espectros XAS O-K

En la figura 4.25, se presentan los espectros de absorción O-K (nivel 1s de oxígeno) normalizados para la serie de compuestos  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $X=0, 0.15, 0.3, 0.5$ ). Los espectros XAS O-K fueron medidos empleando el método de “rendimiento total de electrones” (TEY). Para su análisis se empleó un ajuste con funciones gaussianas, en donde se usó como línea base una función arco-tangente para simular el escalón que se presenta en  $\sim 4$  eV.<sup>42</sup> Los espectros pueden ser divididos en tres regiones, correspondientes a las diferentes excitaciones que ocurren desde el nivel 1s de oxígeno hacia los estados desocupados de la banda de valencia, que se encuentran hibridizados fuertemente con los estados 2p de oxígeno. El primer intervalo de energía, entre -0.5 y 4 eV (picos a y b), corresponde a transiciones desde el nivel 1s hacia los estados 2p hibridizados con orbitales 3d de cobalto. En el segundo intervalo, ubicado entre 5 y 10 eV (picos c y d), se presentan las transiciones concernientes a la mezcla de estados de La-5d y Sr-4s. Finalmente, en la región de energías mayores de 12 eV (picos e y f), se encuentra la mezcla de estados de cobalto 4sp, que también están hibridizados con los estados 2p de oxígeno.<sup>42, 49, 50</sup>

Por otro lado, se tiene que mencionar, que aunque existen diversos estudios de la absorción de rayos x en la orilla K de oxígeno para el sistema LSCO,<sup>42, 49, 50</sup> Los espectros que se presentan en esta tesis, poseen la resolución apropiada para hacer un análisis cuantitativo de los cambios espectrales. Además, se brinda una interpretación alternativa de los cambios que ocurren en el sistema cuando se aumenta el dopaje.

#### 4.5.3. Espectros XAS y XES O- K analizados en una escala común de energía

Para hacer la comparación entre los espectros XAS y XES O-K, fue necesario ubicarlos en una escala común de energía. Esto se realizó tomando como referencia los picos de menor (banda superior de Hubbard (BSH) y de mayor energía (banda inferior de Hubbard (BIH)) de los espectros XAS y XES, respectivamente. La posición en la escala de energía de estos picos fue hallada mediante el ajuste con funciones gaussianas como se discute a continuación. La parte más importante en este proceso es definir la posición de inicio o nivel de Fermi (energía de 0 eV en nuestra escala de energía) que será el punto de referencia para ubicar los espectros. En este caso, el nivel de Fermi se ubicará justamente en la región de energía comprendida entre los estados desocupados y ocupados. Es importante emplear un método adecuado que nos permita hallar el sitio en donde comienzan ambas densidades de estados. Para esto debemos encontrar el punto de

inflexión ( $x_{PI}$ ) de las gaussianas que ajustan a las bandas superior e inferior de Hubbard. Esto se puede hacer calculando la segunda derivada de ambas funciones gaussianas. De manera similar, se puede obtener la segunda derivada directamente de los espectros XAS y XES, la cual se gráfica en una escala común de energía como se muestra en el panel inferior de la figura 4.26. Sin embargo, se debe tener cuidado en definir  $x_{PI}$  para el espectro XES debido a que presenta mucho ruido. Para facilitar esto, se puede suavizar la curva obtenida al computar la segunda derivada del espectro XES tal como lo demuestra Kurmaev y colaboradores.<sup>51</sup>

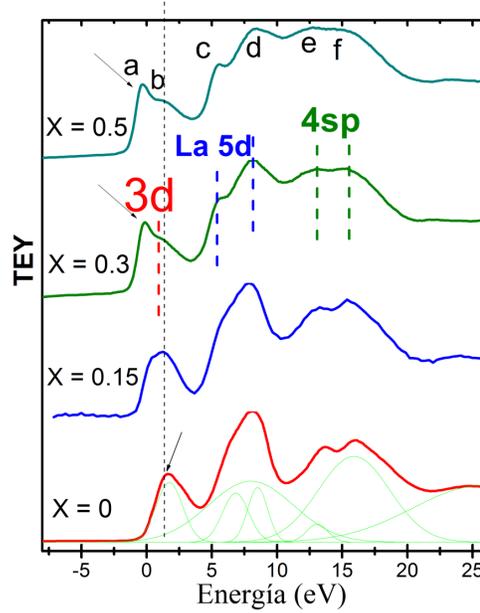


Figura 4.25. Espectros de absorción de rayos x normalizados para la orilla O-K (1s de oxígeno) de la serie de compuestos  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $x = 0, 0.15, 0.3, 0.5$ ).

Después de hacer el anterior proceso, el nivel de Fermi se traza exactamente en donde se cruzan los puntos de inflexión de los espectros XAS y XES. Finalmente, se debe considerar la brecha electrónica (gap) del compuesto  $\text{LaCoO}_3$ , cuyo valor experimental reportado es  $E_{gap} = 0.6 \text{ eV}$ .<sup>52</sup> La energía del gap es entonces usada para separar a las bandas superior e inferior de Hubbard desde sus puntos de inflexión (fig. 4.26). Kurmaev y colaboradores,<sup>51</sup> emplearon un método similar al anterior para calcular el valor del gap y parámetros de transferencia de carga en algunos óxidos de metales de transición. En nuestro caso, lo empleamos para obtener los valores de  $U_{d-d}$  y  $\Delta_{ZSA}$  que definen la estructura electrónica del compuesto  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  con valores de  $x = 0, 0.15, 0.3, 0.5$ . Lo anterior nos permite ver cómo evolucionan las bandas inferior y superior de Hubbard en función del dopaje.

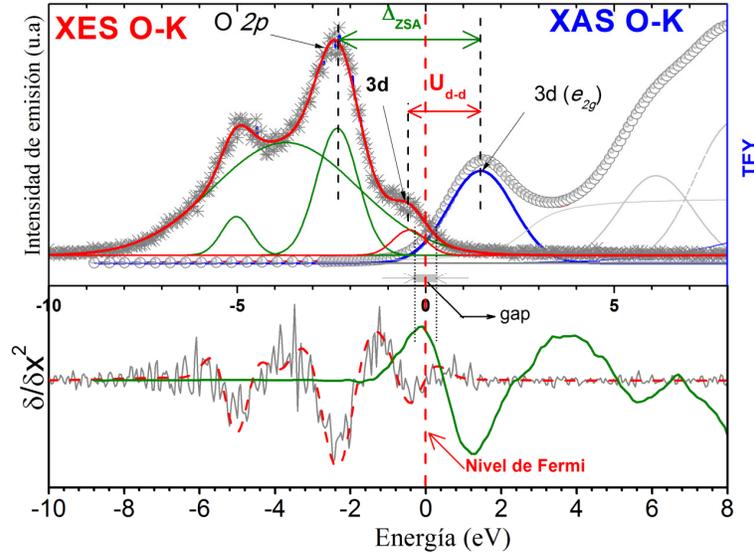


Figura 4.26. Ubicación de los espectros de absorción y de emisión de rayos x en una escala común de energía. Como ejemplo, se muestran los espectros XAS y XES del compuesto  $\text{LaCoO}_3$  en el panel superior. Con flechas se indica a que estado corresponde cada pico en ambos espectros y también se muestran las distancias asociadas a los parámetros  $U_{d-d}$  y  $\Delta_{ZSA}$ . La figura en el panel inferior corresponde a la segunda derivada de los espectros XAS y XES usada para encontrar el punto de inflexión.

En la figura 4.27, se presentan todos los espectros de absorción y de emisión O-K para la serie de compuestos  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $x = 0, 0.15, 0.3, 0.5$ ), los cuales fueron normalizados y colocados en una escala común de energía. En la figura se observa que al incrementar el dopaje de estroncio en el compuesto  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  aparecen cambios importantes en la forma de los espectros XAS O-K. En el primer intervalo de energía (de -1 a 4 eV) para el espectro del compuesto con  $x = 0$ , se observa un solo pico, pero al incrementar gradualmente la cantidad de  $\text{Sr}^{2+}$ , un nuevo estado aparece en esa misma región de energía. Este nuevo estado aparece muy cercano al nivel de Fermi y muestra un cambio significativo en su intensidad. Toulemonde y colaboradores<sup>50</sup> sugieren que esa separación ocurre debido a los cambios de valencia que puede presentar el cobalto cuando se aumenta el dopaje y también lo relaciona con un incremento en el efecto de transferencia de carga del sistema. Sarma<sup>53</sup> por otro lado, asocia este comportamiento a un aumento en la hibridación del sistema y concluye que el carácter metálico del compuesto en valores altos de dopaje se debe al nuevo estado que se aproxima al nivel de Fermi.

La comparación directa de los espectros de absorción y de emisión O-K, permite observar cambios importantes en los estados de valencia en función del dopaje. El desdoblamiento del pico de menor energía en el espectro XAS O-K (banda superior de Hubbard, (BSH)) explica el carácter metálico que presenta el compuesto al aumentar el dopaje.<sup>53</sup> El nuevo estado que se forma moviéndose hacia bajas energías, también presenta un aumento considerable en la intensidad. En los espectros de emisión O-K, se aprecian cambios en la intensidad del pico que aparece en  $\sim 0.4$  eV por debajo del nivel de Fermi, el cual corresponde a la banda inferior de Hubbard (BIH). En el espectro no se observaron cambios en las otras señales, las cuales se alinean en la misma posición de energía y conservan su intensidad relativa.

Empleando el modelo teórico de Zaanen-Sawatzky-Allen,<sup>34</sup> se midieron los parámetros  $U_{d-d}$  y  $\Delta_{ZSA}$ , directamente de la comparación de los espectros experimentales (fig. 4.27), cuyo valor se muestra en la tabla 4.6. Los valores de la energía de transferencia decrecen con el dopaje, lo cual concuerda con la tendencia encontrada con los cálculos de multiplete atómico. Es importante resaltar que aunque  $\Delta_{ZSA}$  y  $\Delta_{ct}$  presentan una similar tendencia, no se puede hacer una comparación directa con sus valores porque las distancias que definen a cada uno de ellos son diferentes. En el caso del cálculo de multiplete,  $\Delta_{ct}$  es la diferencia de energía que existe entre los centros de gravedad de las configuraciones basal y excitada del multiplete.<sup>35</sup> Mientras que en el modelo descrito por Zaanen-Sawatzky-Allen,<sup>34</sup>  $\Delta_{ZSA}$  se mide entre el pico de la superior banda de Hubbard y el pico emisión asociado a estados 2p del oxígeno.

Tabla 4.6. Valores de los parámetros  $\Delta_{ZSA}$ , y  $U_{d-d}$  obtenidos directamente de la comparación de los espectros XES y XAS O-K del sistema LSCO ( $x = 0, 0.15, 0.3, 0.5$ ).

X	Energía (eV)	
	$U_{d-d}$	$\Delta_{ZSA}$
<b>0</b>	1.8	3.71
<b>0.15</b>	1.51	3.23
<b>0.3</b>	0.57	2.09
<b>0.5</b>	0.51	2

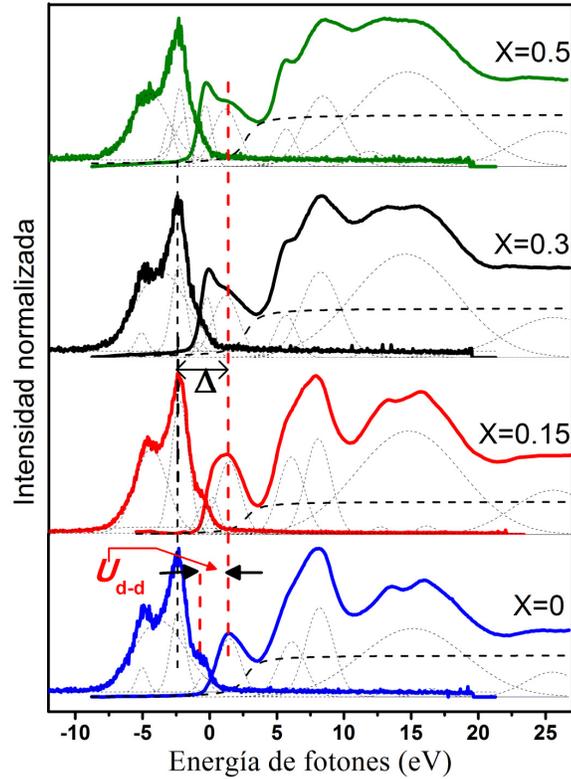


Figura 4.27. Espectros experimentales XAS y XES en la orilla  $K$  de oxígeno ( $O-K$ ), colocados en una escala de energía común. Las líneas de punto dentro de los espectros corresponden al análisis con curvas gaussianas. El nivel de fermi se traza entre los puntos de inflexión de las curvas XES y XAS (respectivamente para la banda superior e inferior de Hubbard) considerando el valor del gap experimental de 0.6 eV, reportado por Chainani et al.,<sup>52</sup> para el compuesto  $LaCoO_3$ .

Por otro lado, la intensidad de los picos en el espectro XAS, es una importante característica que puede usarse para analizar los efectos del dopaje. La forma más simple, es tomar en cuenta el conteo de electrones en los orbitales  $3d$ .<sup>49</sup> Los orbitales  $t_{2g}$  ( $xy, xz, yz$ ) pueden ser ocupados por 6 electrones y los  $e_g$  ( $x^2-y^2, z^2$ ) pueden tomar cuatro. Con esto se puede definir un cociente entre ambos orbitales  $t_{2g}:e_g$ , lo cual permite interpretar el comportamiento de las intensidades en los picos de mayor energía del espectro XAS  $O-K$  de la serie de compuestos. Si consideramos el estado de espín bajo, el cual posee orbitales  $t_{2g}$  llenos con los  $e_g$  vacíos ( $t_{2g}^6 e_g^0$ ) y asociamos esto a la intensidad de las señales en el espectro de absorción XAS  $O-K$ , se observa que en el compuesto sin dopaje, la señal de menor energía corresponde a los estados desocupados  $e_g$ . Conforme aumente el dopaje, la intensidad de esta señal disminuye y aparece un nuevo estado que presenta un aumento significativo en su intensidad cuando  $x > 0.15$ .

En la figura 4.28 (a) se muestra la tendencia en el razón de intensidades de LHB y UHB en función de dopaje. LHB fue analizada estableciendo el cociente  $(I_{LHB})/(I_{O-2p})$ , mientras que para UHB se usó  $(I_{UHB})/(I_{e_g})$ . En la figura 4.28 (a) se observa que al aumentar la cantidad de estroncio, UHB gana intensidad, mientras que LHB decrece. Este comportamiento evidencia los cambios que ocurren en la ocupación de electrones en los orbitales 3d y puede servir como una clara indicación del estado de espín.<sup>50</sup> En la figura 4.28 (b), se muestra el corrimiento en energía de LHB y UHB (picos de mayor y menor energía en los espectros XES y XAS O-K, respectivamente). Se observa que al aumentar el dopaje, ambas señales se mueven hacia valores de energías menores, lo cual explica el comportamiento metálico en muestras con alto valor del dopaje. Finalmente, en el panel (c) se muestra la tendencia de los parámetros  $U_{d-d}$  y  $\Delta_{ZSA}$ , medidos directamente de la comparación espectral.

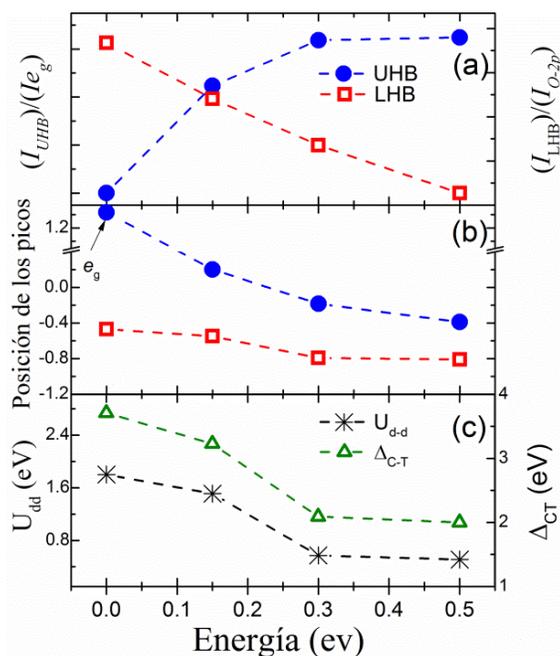


Figura 4.28. Resumen de los parámetros medidos en la comparación espectral: a) cambio en las intensidades de LHB y UHB. (b) La posición de LHB y UHB. (c) Tendencia de los parámetros  $U_{d-d}$  y  $\Delta_{ZSA}$ . Estos datos fueron medidos en la comparación de los espectros XES y XAS O-K del sistema LSCO.

En la figura 4.29, se presenta diferencia (resta) entre los espectros XAS O-*K* del compuesto  $\text{LaCoO}_3$  y de la serie  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ , realizado con un procedimiento similar al reportado en la referencias.<sup>53, 54</sup> Con este método se elimina la contribución espectral del compuesto con  $x = 0$  y se obtiene así, el efecto de la substitución de  $\text{La}^{3+}$  por  $\text{Sr}^{2+}$  en las diferentes señales. La principal característica que se observa después de hacer la resta, es un aumento en la intensidad del pico de menor energía (estado  $t_{2g}$ ), lo cual es una clara evidencia del efecto de dopaje en los estados con carácter  $2p$ . Las contribuciones negativas obtenidas después de la resta en cada espectro (indicadas con la flecha en la fig. 4.29) se deben a una disminución en la contribución de los estados  $\text{La-5d}$  para altos valores del dopaje ( $x = 0.3$  y  $0.5$ ).

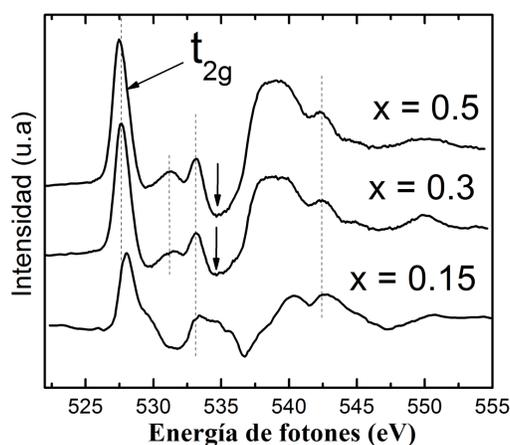


Figura 4.29. Diferencia (resta) entre los espectros XAS O-*K* del compuesto  $\text{LaCoO}_3$  y de la serie  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ .

#### 4.6. Espectros de dispersión resonante de rayos x inelásticos (*RIXS*)

En el proceso de absorción de rayos x un electrón de capa interna es excitado hacia un estado intermedio, creando un hueco que posteriormente es llenado por el decaimiento del estado excitado mediante la emisión de rayos x. Si la energía de excitación es igual a la energía del electrón en capa interna (CI), el proceso de emisión es resonante y depende fuertemente de la energía del fotón incidente ( $\Omega$ ), a este proceso se le conoce como espectroscopia de dispersión resonante de rayos x (RXES)<sup>55</sup>. Por otro lado, si la energía usada en el proceso de excitación es mayor que la energía del electrón en CI, la excitación será hacia el continuo y la forma del espectro de emisión no depende de ( $\Omega$ ). Este último proceso es análogo a lo que ocurre en la espectroscopia de fotoemisión de rayos x y se le denomina espectroscopia de emisión normal de rayos x (NXES)<sup>35, 55</sup>.

La técnica RXES es muy interesante porque en ella se conserva la neutralidad de cargas durante el proceso de medición ofreciendo información importante sobre el estado base del sistema<sup>56</sup>. Los espectros obtenidos con RXES generan dos señales caracterizadas por la energía de emisión ( $\omega$ ). Cuando  $\omega$  es igual a la energía del fotón incidente ( $\omega = \Omega$ ) la señal en el espectro se debe a una dispersión elástica de rayos x, pero cuando  $\omega \neq \Omega$  la señal es debida a un proceso resonante de dispersión inelástica de rayos x (RIXS)<sup>55</sup>. Este último proceso es especial, porque ofrece información sobre las excitaciones  $d-d$  de baja energía y también sobre las excitaciones de transferencia de carga que siguen el canal de decaimiento  $3d, 4s \longrightarrow 2p$ .<sup>56</sup>

En la figura 4.30 se muestran los espectros RIXS para las muestras del compuesto  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  con valores del dopaje  $x = 0, 0.15, 0.3, 0.5$ . En cada figura se ha colocado un panel superior que muestra el espectro experimental XAS Co-L (línea roja) de cada compuesto. En el panel XAS también se agregó el espectro teórico (línea negra) obtenido con cálculos del multiplete atómico considerando la energía de campo cristalino ( $10D_q$ ) y la energía de transferencia de carga ( $\Delta_{ct}$ ). A lo largo del espectro XAS hay unas etiquetas (letras del alfabeto) que indican las energías de excitación usadas para obtener cada espectro de emisión, los cuales se muestran en cada panel inferior y que también están etiquetados con su respectiva letra. Los espectros sin denotación ubicados en la parte más alta del panel RIXS corresponden a procesos de emisión normal (NXES) tomados a energías de excitación superiores ( $\sim 830$  eV), que se encuentran muy lejanas de los bordes de absorción  $L_3$  y  $L_2$ , lo cual genera dos estructuras de fluorescencia que corresponde al llenado de los huecos generados en  $2p_{3/2}$  y  $2p_{1/2}$ . La débil intensidad de fluorescencia observada en la región de  $2p_{1/2}$  se debe a un proceso de Coster-Kronig<sup>57</sup> o llenado del hueco por el decaimiento de un electrón proveniente del subnivel  $2p_{3/2}$ .

La serie RIXS de cada compuesto se caracterizan por presentar un pico de emisión elástico (indicado con la flecha en la figura 4.30) y señales en energías menores debidas a un proceso de emisión normal y a emisiones de transferencia de carga desde el ligando al metal de transición. En los espectros de emisión no se observan cambios significativos al aumentar la energía de excitación a través de la orilla  $L$  ( $2p$ ), lo cual ha sido asociado al alto grado de deslocalización de los electrones  $3d$ .<sup>56, 58</sup> A simple vista, la estructura de los espectros de emisión en la serie RIXS de cada compuesto es muy similar. Sin embargo, al comparar los espectros de emisión tomados resonantemente en la orilla  $L_3$  para cada muestra, se puede observar que la señal elástica se separa y aumenta en intensidad al aumentar el dopaje. Esta tendencia se puede ver claramente en la figura 4.31.

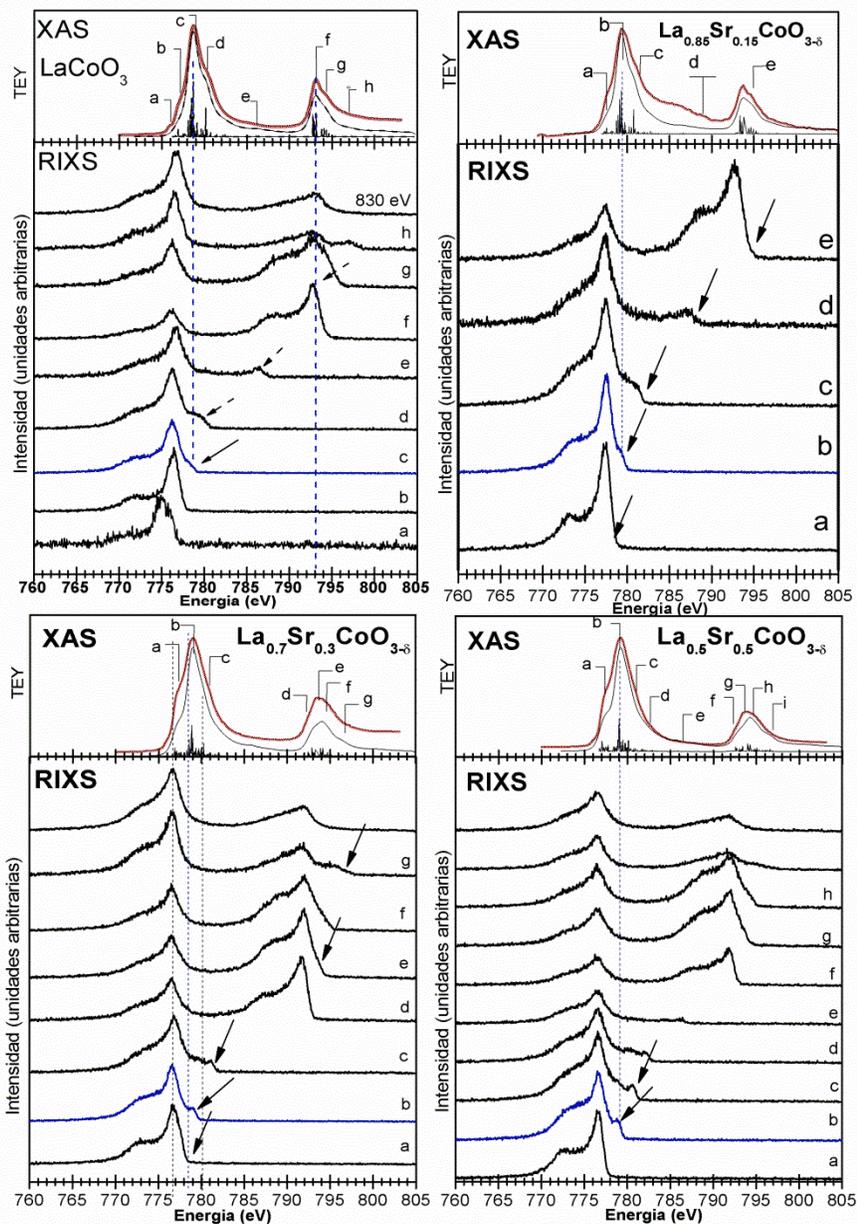


Figura 4.30. Espectros RIXS para las muestras del compuesto  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  con valores del dopaje  $x = 0, 0.15, 0.3, 0.5$ . En el panel superior de las gráficas se encuentra el espectro de absorción de rayos x (XAS) (línea roja) y el espectro simulado empleando cálculos del multiplete atómico considerando los parámetros  $10D_q$  y  $\Delta_{ct}$ . El panel inferior muestra los espectros de emisión de rayos x tomados en diferentes energías de emisión denotadas por las letras del abecedario (a, b, c, etc). La línea azul corresponde a los espectros de emisión resonante (RXES), mientras que los espectros sin denotación (excepto para  $x = 0.15$ ) corresponden a los de emisión normal (NXES) tomados a energías de excitación superior a 830 eV.

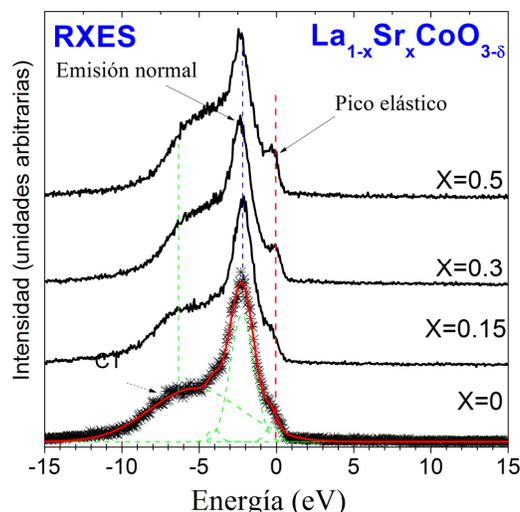


Figura 4.31. Espectros XES Co-*L* medidos con una energía de excitación  $\sim 779$  eV.

Un comportamiento similar al mostrado por la señal elástica en función del dopaje fue observado por Taguchi<sup>59</sup> y Magnuson<sup>58</sup> en los espectros de emisión resonante en  $L_3$  del compuesto  $\text{LaCoO}_3$ . Allí se observa que el pico elástico aumenta en intensidad al aumentar la temperatura. Taguchi et al.,<sup>59</sup> asoció ese comportamiento al cambio de espín del compuesto, debido a una reducción en el número de cationes de cobalto con estado de espín bajo. Por otro lado, Magnuson<sup>58</sup> concluye que ese comportamiento se debe al carácter deslocalizado que presenta la banda  $d$  en el compuesto  $\text{LaCoO}_3$ . La hipótesis de la deslocalización de la banda  $d$  puede entenderse cuando se compara el comportamiento que presentan las diferentes estructuras de emisión en sistemas localizados, Pues en esos espectros de emisión el pico elástico tiende a presentar una mayor intensidad y se observan señales inelásticas de baja intensidad que anteceden al pico inelástico en cualquier energía de excitación.<sup>58</sup>

En este capítulo se presentó el análisis de los espectros XAS y XES obtenidos para la serie de compuestos  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  con  $x = 0, 0.15, 0.3$  y  $0.5$ . Con los resultados obtenidos de este análisis se pudo estudiar la estructura electrónica del sistema LSCO. De manera general se puede concluir que al reemplazar el  $\text{La}^{3+}$  por el  $\text{Sr}^{2+}$  el sistema presenta una transición de espín debido a un cambio de configuración y de simetría en el estado base. El dopaje en el sistema también induce a una transición aislante-metal. Esta se presenta por los cambios que ocurren en las bandas de superior e inferior de Hubbard. Al incrementar la cantidad de Sr se genera una división en la banda superior de Hubbard creando un nuevo estado cerca del nivel de Fermi. De los resultados presentados en la parte final del capítulo y en acuerdo con aquellos reportado por Butorin, se concluye la deslocalización en los electrones  $d$  del sistema  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  aumenta con el dopaje.<sup>56</sup>

## 4.7. Bibliografía

- 1 G. Herrera, E. Chavira, J. Jimenez-Mier, L. Banos, J. Guzman and C. Flores, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **46**, 1 (2008).
- 2 G. Carabalí, E. Chavira, I. Castro, E. Bucio, L. Huerta and J. Jiménez-Mier, *Radiat. Phys. Chem.* **81**, 512 (2012).
- 3 R. Ruchel, R. L. Steere and E. F. Erbe, *J. Chromatogr.* **166**, 563 (1978).
- 4 P. Ulanski and J. M. Rosiak, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B*, **151**, 356 (1999).
- 5 M. M. Alam, M. F. Mina and F. Akhtar, *Chin. J. Polym. Sci.*, **21**, 437 (2003).
- 6 K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry* (Wiley, 2009).
- 7 International Center for Diffraction Data, JCPDS, PDF No. 48-0123.
- 8 U. Holzwarth and N. Gibson, *Nat. Nanotechnol.*, **6**, 534 (2011).
- 9 J. I. a. A. W. Langford, A.J.C., *J. Appl. Cryst.* **11**, 102 (1978).
- 10 B. B. He, *Powder Diffr* **18**, 71 (2003).
- 11 H. Taguchi, M. Shimada and M. Koizumi, *Phys. Status Solidi*, **85**, 523 (1984).
- 12 A. Calleja, X. Casas, I. G. Serradilla, M. Segarra, A. Sin, P. Odier and F. Espiell, *Physica C*, **372**, 1115 (2002).
- 13 M. Imamura, N. Matsubayashi and H. Shimada, *J. Phys. Chem. B.*, **104**, 7348 (2000).
- 14 Y. Zhang-Steenwinkel, J. Beckers and A. Blik, *Appl. Catal. A* **235**, 79 (2002).
- 15 <http://www.bruker-axs.com/eva.html>, (Visitada el 12 de septiembre del 2012).
- 16 J. Mastin, M. A. Einarsrud and T. Grande, *Chem. Mater.* **18**, 6047 (2006).
- 17 H. M. Rietveld, *Aust. J. Phys.* **41**, 113 (1988).
- 18 C. Frontera and J. Rodriguez-Carvajal, *Physica B*, **350**, E731 (2004).
- 19 O. Haas, R. P. W. J. Struis and J. M. McBreen, *J. Solid State Chem.* **177**, 1000 (2004).
- 20 V. V. Sikolenko, E. V. Pomjakushina and S. Y. Istomin, *J. Magn. Magn. Mater.* **258**, 300 (2003).
- 21 A. Mineshige, M. Inaba, T. Yao, Z. Ogumi, K. Kikuchi and M. Kawase, *J. Solid State Chem.* **121**, 423 (1996).
- 22 A. Das, S. K. Paranjpe, P. A. Joy and S. K. Date, *J. Alloys Compd.* **326**, 101 (2001).
- 23 B. H. Toby, *Powder Diffr* **1**, 67 (2006).
- 24 R. D. Shannon, *Acta Cryst.* **A32**, 751 (1976).
- 25 K. Asai, A. Yoneda, O. Yokokura, J.M. Tranquada, G. Shirane, K. Kohn, *J. Phys. Soc. Jpn.* **67**, 290 (1998).
- 26 C. Kittel, *Introduction to solid state physics* (Wiley, 1971).
- 27 F. M. Figueiredo, F. M. B. Marques and J. R. Frade, *Solid State Ionics*, **111**, 273 (1998).
- 28 O. Haas, C. Ludwig and A. Wokaun, *Anal. Chem.* **78**, 7273 (2006).
- 29 M. Itoh, I. Natori, S. Kubota and K. Motoya, *J. Phys. Soc. Jpn.* **63**, 1486 (1994).
- 30 S. Mukherjee, R. Ranganathan, P. S. Anilkumar and P. A. Joy, *Phys. Rev. B*, **54**, 9267 (1996).
- 31 M. A. Senaris-Rodriguez and J. B. Goodenough, *J. Solid State Chem.* **118**, 323 (1995).
- 32 S. Sugano, Y. Tanabe and H. Kamimura, *Multiplets of transition-metal ions in crystals* (Academic Press, New York, 1970).
- 33 P. Olalde-Velasco, J. Jimenez-Mier, J. D. Denlinger, Z. Hussain and W. L. Yang, *Phys. Rev. B*, **83**, 4 (2011).
- 34 J. Zaanen, G. A. Sawatzky and J. W. Allen, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 418 (1985).
- 35 F. Groot and A. Kotani, *Core level spectroscopy of solids* (CRC Press, 2008).
- 36 H. J. Liu, et al., *Nano Letters*, **7**, 1919 (2007).
- 37 A. Erbil, G. S. Cargill, R. Frahm and R. F. Boehme, *Phys. Rev. B*, **37**, 2450 (1988).
- 38 F. M. F. de Groot, M. A. Arrio, P. Sainctavit, C. Cartier and C. T. Chen, *Physica B*, **208**, 84 (1995).

- 39 J. Jaklevic, J. A. Kirby, M. P. Klein, A. S. Robertson, G. S. Brown, and P. Eisenberger, *Solid State Commun.* **23**, 679 (1977).
- 40 T. Hatsui, Y. Takata and N. Kosugi, *Chem. Phys. Lett.* **284**, 320 (1998).
- 41 C. C. D. Moulin, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 6653 (2000).
- 42 M. Imamura, N. Matsubayashi and H. Shimada, *J. Phys. Chem B*, **104**, 7348 (2000).
- 43 M. Abbate, J. C. Fuggle, A. Fujimori, L. H. Tjeng, C. T. Chen, R. Potze, G. A. Sawatzky, H. Eisaki and S. Uchida, *Phys. Rev. B*, **47**, 16124 (1993).
- 44 F. M. F. Degroot, J. C. Fuggle, B. T. Thole and G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. B*, **42**, 5459 (1990).
- 45 M. Abbate, et al., *Phys. Rev. B*, **46**, 4511 (1992).
- 46 J. Mastin, M. A. Einarsrud and T. Grande, *Chem. Mater.* **18**, 6047 (2006).
- 47 J. S. Griffith, *The Theory of Transition-Metal Ions* (Cambridge University Press, 1961).
- 48 T. Saitoh, T. Mizokawa, A. Fujimori, M. Abbate, Y. Takeda and M. Takano, *Phys. Rev. B*, **55**, 4257 (1997).
- 49 F. M. F. Degroot, M. Grioni, J. C. Fuggle, J. Ghijsen, G. A. Sawatzky and H. Petersen, *Phys. Rev. B*, **40**, 5715 (1989).
- 50 O. Toulemonde, N. N'Guyen, F. Studer and A. Traverse, *J. Solid State Chem.* **158**, 208 (2001).
- 51 E. Z. Kurmaev, R. G. Wilks, A. Moewes, L. D. Finkelstein, S. N. Shamin and J. Kunes, *Phys. Rev. B*, **77**, 165127 (2008).
- 52 A. Chainani, M. Mathew and D. D. Sarma, *Phys. Rev. B*, **46**, 9976 (1992).
- 53 D. D. Sarma, A. Chainani, R. Cimino, P. Sen, C. Carbone, M. Mathew and W. Gudat, *Europhys. Lett.* **19**, 513 (1992).
- 54 C. T. Chen, et al., *Phys. Rev. Lett.* **66**, 104 (1991).
- 55 A. Kotani and S. Shin, *Rev. Mod. Phys.* **73**, 203 (2001).
- 56 S. M. Butorin, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **110**, 213 (2000).
- 57 M. Cini, E. Perfetto, G. Stefanucci and S. Ugenti, *Phys. Rev. B*, **76**, 205412 (2007).
- 58 M. Magnuson, S. M. Butorin, C. Sathe, J. Nordgren and P. Ravindran, *Europhys. Lett.* **68**, 289 (2004).
- 59 Y. Taguchi, Y. Okabayashi, T. Uozumi, K. Mimura, K. Ichikawa, S. Kawamata, K. Okuda and O. Aita, *Surf. Rev. Lett.* **9**, 871 (2002).

## Capítulo 5

### 5.1. Conclusiones

En este capítulo se presentan las conclusiones obtenidas de la síntesis y caracterización del compuesto  $\text{LaCoO}_3$  (LCO) y del sistema  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  (LSCO) con  $x = 0, 0.15, 0.3$  y  $0.5$ . También, se concluye sobre los resultados de la estructura electrónica del sistema LSCO, analizada con la espectroscopia de absorción y de emisión de rayos x.

- En esta tesis se sintetizaron nanopartículas del compuesto LCO empleando dos metodologías sol-gel. En la primera, la acrilamida se polimerizó adicionando un iniciador termoquímico (método A)<sup>1</sup> y en la segunda la polimerización se realizó con rayos gamma (método B).<sup>2</sup> Las micrografías TEM de las partículas obtenidas con ambos métodos (A y B), presentan diferencias significativas en la morfología. Además se observa que las nanopartículas obtenidas con el método A tienen un tamaño de 42 nm, mientras que las partículas sintetizadas con el método B presentan un tamaño de 20 nm. Aunque ambos métodos funcionaron bien para la síntesis del compuesto LCO, se debe mencionar que las nanopartículas se obtienen con pequeñas cantidades de impurezas derivadas del proceso de calcinación del material orgánico. La calcinación a 900 °C ayuda en la eliminación de estas impurezas. Sin embargo, quedan trazas que afectan las mediciones de la estructura electrónica con rayos x.
- Del análisis de la estructura electrónica de nanopartículas del compuesto  $\text{LaCoO}_3$  (LCO), se concluye que la nueva señal en el espectros XAS Co-L, ubicada 4.2 eV por encima de la orilla  $L_3$ , puede originarse por la presencia trazas de material orgánico en los polvos obtenidos. Esta señal fue simulada con espectros XAS teóricos, generados con cálculos del multiplete atómico. El análisis teórico muestra que la señal puede producirse por un efecto de transferencia de carga desde el metal hacia el ligando.
- Por medio del análisis de difracción de rayos x, se analizó la sustitución de  $\text{La}^{3+}$  por  $\text{Sr}^{2+}$  en el sistema LSCO ( $x = 0, 0.15, 0.3$  y  $0.5$ ). Se encontró que el dopaje modifica las distancias y ángulos de enlace de la celda unitaria. Específicamente, se observó que al aumentar la cantidad de estroncio ocurre una reducción en la longitud del enlace Co-O, lo cual está de acuerdo, con el aumento en la hibridación que presentan las muestras dopadas. Todo lo

anterior, ocurre por la diferencia de los radios iónicos del  $\text{La}^{3+}$  y  $\text{Sr}^{2+}$ , siendo esto, uno de los factores más importante que afecta la estructura electrónica del sistema.

- Realizando un análisis simple de electroneutralidad para estudiar los efectos de sustitución de  $\text{La}^{3+}$  por  $\text{Sr}^{2+}$ , se deduce un posible cambio en el estado de oxidación de  $\text{Co}^{3+}$ . Sin embargo, esto no fue observado al examinar los espectros XAS Co-L. La presencia de cobalto en otras valencias modificaría significativamente la forma de los espectros. De acuerdo con Mastin et al.,<sup>3</sup> en este trabajo se concluye que el dopaje favorece la creación de vacancias de oxígeno en el sistema  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ , lo cual es energéticamente más favorable que la estabilización realizada por la aparición del catiónica ( $\text{Co}^{4+}$ ).
- Empleando la teoría del multiplete atómico incluyendo los efectos del campo ligando ( $10D_q$ ), fue posible analizar los cambios en los espectros XAS cuando se introduce  $\text{Sr}^{2+}$  en el sistema. Al variar el valor del parámetro  $10D_q$ , aparecen nuevas estructura o señales que son más visibles en  $L_3$ .
- Se pudo establecer que en valores bajos de  $10D_q$ , el estado base consiste en una mezcla de niveles de energía con las simetrías  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $T_1$  y  $T_2$ . Para valores mayores del campo cristalino el estado base cambia su simetría y pasa a ser únicamente de tipo  $A_1$  (bajo espín). Estos resultados se obtuvieron al estudiar las variaciones en los espectros XAS, empleando la teoría del multiplete atómico. Con los resultados de los cálculos se graficó un diagrama similar al reportado por de Tanabe-Sugano para la configuración  $3d^6$ , que muestra el comportamiento de los niveles de energía en función del parámetro  $10D_q$ .
- Analizando el estado base del sistema LSCO, fue posible construir el diagrama de “cruce de espín” (CE),<sup>4</sup> que muestra el equilibrio de fases entre los estados de espín alto y bajo. Este resultado se obtuvo al estudiar el comportamiento del estado base, considerando la hibridación o la mezcla de los estados iniciales y excitados del multiplete. A partir de este diagrama se puede concluir que el efecto de la sustitución de  $\text{La}^{3+}$  por  $\text{Sr}^{2+}$ , es un cambio en los valores de las energías de campo ligando ( $10D_q$ ) y de transferencia de carga ( $\Delta_{ct}$ ), siendo este último parámetro más sensible a los efectos del dopaje.
- Se caracterizaron las diferentes señales observadas en los espectros XAS (estados desocupados o banda de conducción) y XES O-K (estados ocupados o banda de valencia). Las señales en los espectros XAS O-K, fueron asignadas empleado los resultados de

Imamura y colaboradores.<sup>5</sup> Ellos encontraron que las señales se deben a las excitaciones en oxígeno desde el nivel 1s, hacia sus estados desocupados 2p mezclados con bandas metálicas. De estas regiones, se destaca la de baja energía (pre-pico) o banda superior de Hubbard (BSH), que corresponde a la mezcla de los estados 2p de oxígeno con los 3d del metal de transición.

- También se pudo establecer el origen de las principales señales del espectro XES O-K, por la comparación directa con los espectros XPS y XES Co- $L_{\alpha}$  del compuesto LCO. La señal de mayor energía se origina por contribución de estados 3d de cobalto y es asignada como banda inferior de Hubbard (BIH). También fue posible identificar la señal correspondiente a los estados 2p de oxígeno.

Otro resultado importante que destacamos en este trabajo, son los cambios en la estructura electrónica del sistema LSCO, observados al comparar los espectros XAS y XES O-K en una escala común de energía. Esta comparación fue realizada siguiendo el esquema de Zaanen-Sawatzky-Allen (ZSA) y nos permite concluir lo siguiente:

- Al remplazar  $\text{La}^{3+}$  por  $\text{Sr}^{2+}$  la banda superior de Hubbard (BSH) se divide y se mueve hacia el nivel de Fermi, indicando que nuevos estados son creados dentro de la brecha. La generación de estos estados explica el aumento en la conductividad y la transición aislante-metal que presenta el sistema LSCO al aumentar el dopaje. Esto se puede observar claramente en la región del pre-pico de los espectros XAS O-K.
- La banda inferior de Hubbard (BIH) decrece en intensidad y lentamente se aleja del nivel de Fermi. La tendencia en BIH se observa en los espectros XES O-K del sistema LSCO.
- De la comparación XAS y XES O-K, se pudo medir directamente las energías de Hubbard ( $U_{d-d}$ ) y de transferencia de carga ( $\Delta_{ZSA}$ ). Este es un resultado importante, pues hasta la fecha, estos parámetros no habían sido medidos experimentalmente para el sistema LSCO. Ambos parámetros muestran una reducción en sus valores, lo que permite clasificar al sistema LSCO como un aislante de tipo Mott-Hubbard.
- Finalmente, de los resultados obtenidos en el análisis de los espectros de dispersión resonante de rayos x inelásticos (RIXS) y en acuerdo con aquellos reportados por Butorin,<sup>6</sup>

se concluye que hay un aumento en la deslocalización de los electrones  $d$  del sistema  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  cuando aumenta el dopaje.

## 5.2. Bibliografía

- <sup>1</sup> A. Sin and P. Odier, *Adv. Mater.* **12**, 649 (2000).
- <sup>2</sup> G. Carabalí, E. Chavira, I. Castro, E. Bucio, L. Huerta and J. Jiménez-Mier, *Radiat. Phys. Chem.* **81**, 512 (2012).
- <sup>3</sup> J. Mastin, M. A. Einarsrud and T. Grande, *Chem. Mat.* **18**, 6047 (2006).
- <sup>4</sup> J. S. Griffith, *The Theory of Transition-Metal Ions* (Cambridge University Press, 1961).
- <sup>5</sup> M. Imamura, N. Matsubayashi and H. Shimada, *J. Phys. Chem. B* **104**, 7348 (2000).
- <sup>6</sup> S. M. Butorin, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **110**, 213 (2000).

# Anexo 1

---

## Anexo 1

### Fuente de luz sincrotrón

#### A.1. Introducción.

En esta sección se describe brevemente la instrumentación utilizada para medir los espectros de absorción (XAS) y de emisión (XES) de rayos-x. También se explicará el principio para la generación de la radiación sincrotrónica (RS) y su manipulación en la estación experimental. La generación de la RS ocurre cuando se aceleran electrones relativistas en trayectorias curvas.<sup>1</sup> Para tener una comprensión total de este proceso, habría que revisar algunas formulaciones de relatividad y de electrodinámica que no son triviales y requieren un análisis más riguroso.<sup>1</sup> Por esta razón, en este capítulo solo se describirá el principio básico para la generación de RS.

#### A.2. Radiación sincrotrónica.

El descubrimiento de la radiación sincrotrónica (RS) ocurrió accidentalmente en 1947 cuando se observó una pérdida de energía en un acelerador de electrones de la compañía “General Electric”.<sup>2</sup> En los primeros años de su descubrimiento fue considerada un subproducto perjudicial de los aceleradores circulares, pero en este momento se ha convertido en una herramienta científica de gran interés para el estudio de los materiales.<sup>1</sup> La RS es generada en instalaciones muy modernas denominadas “anillos de almacenamiento”, en donde los electrones se mueven con velocidades relativistas en una trayectoria circular.<sup>1</sup> Para estimular la producción de RS de alto “brillo” (entiéndase como una medida de la intensidad y la direccionalidad del haz de rayos x)<sup>3</sup> y con un alto flujo de fotones (número de fotones por segundo que pasa a través de un área definida) se emplean dispositivos de inserción (DI).<sup>1</sup> Estos elementos son estructuras magnéticas diseñadas para afectar la dirección del movimiento de los electrones, de tal forma que se genere radiación.

#### A.3. Fuentes de luz sincrotrón

La parte central de una fuente de luz, es un anillo de almacenamiento en cuya órbita se conserva un haz continuo de partículas circulando a altas energías.<sup>1, 2</sup> En la figura A.1 se muestra un esquema de una fuente de radiación sincrotrónica. Los electrones son inyectados al sistema por medio de un dispositivo denominado cañón de electrones. Este contiene un disco de aluminato de bario en donde se generan los electrones mediante una emisión térmica.<sup>1</sup> Los electrones generados pasan inmediatamente al acelerador lineal (LINAC), que funciona como una catapulta electromagnética para lograr velocidades altas.<sup>1</sup> Después, los electrones sufren una aceleración adicional que es proporcionada en el anillo de aceleración o “Booster ring”. Finalmente los electrones entran al anillo de almacenamiento en donde permanecen girando periódicamente.<sup>1</sup> Este anillo está equipado

## Anexo 1

con una serie de imanes de curvatura, cuyo objetivo es producir una deflexión en la trayectoria el haz electrones que los obligue a desplazarse en la órbita del anillo.<sup>1</sup>

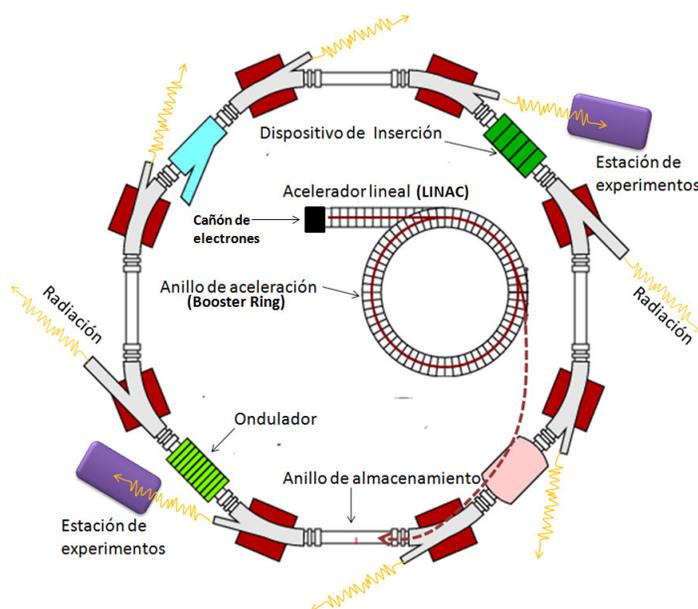


Figura A.1. Esquema de un sincrotrón.

Como se mencionó anteriormente, la RS se produce cuando el haz de electrones atraviesa el dispositivo de inserción (DI). Estos dispositivos son colocados en los tramos rectos de los anillos de almacenamiento y están formados por un arreglo periódico de imanes que generan campos magnéticos muy intensos.<sup>1</sup> Uno de los DI más utilizados son los denominados “onduladores” cuyo nombre está asociado a la trayectoria que estos provocan en los electrones que los atraviesan (fig.A.2).<sup>1</sup>

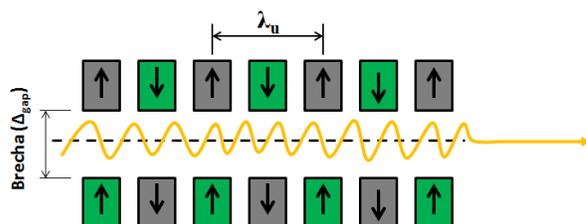


Figura A.2. El Ondulator.

En la estación de trabajo (línea de haces 8.0.1)<sup>4</sup> donde fueron realizadas las mediciones de absorción y de emisión de rayos-x, el ondulator (U5)<sup>4</sup> tiene un periodo magnético de 5 cm y cuenta con 89 polos magnéticos que alcanzan magnitudes de campo entre 0.85 y 1.0 Teslas.<sup>4</sup> La brecha o

gap en el ondulator puede variar entre 1.4 y 4.5 cm con lo que cubre el intervalo de energía de fotones de 65 eV a 1400 eV.

### **A.4. Línea 8.0.1 del anillo de almacenamiento Advanced Light Source (ALS).**

Los espectros de absorción y emisión de rayos-x que se reportan en esta tesis fueron medidos en la línea 8.0.1 del ALS.<sup>4,5</sup> Esta es la sección final de la fuente de luz sincrotrón en donde se realizan los experimentos. Comúnmente se denominan “Beamlines” (línea de haces) y se componen de instrumentos diseñados para transportar el haz de fotones energético producidos en el ondulator. En la fuente de luz ALS existen aproximadamente 40 beamlines, cada una optimizada para realizar una investigación específica. Las diferencias entre las líneas de haces, dependen del tipo de dispositivo de inserción, que a su vez, determina la intensidad y la distribución espectral de la radiación. Como se mencionó anteriormente, el ondulator en la línea 8.0.1 tiene un arreglo de polos magnéticos que le permite operar en el rango espectral de 65-1400 eV.<sup>1,4,6</sup> Después del ondulator los fotones pasan a la línea 8.0.1, en donde viajan en el interior de tuberías de aluminio que se encuentran en un vacío ultra alto. En el diagrama de la figura A.3 se muestra el esquema de la línea 8.0.1.<sup>7</sup>

#### **A.4.1. El Monocromador**

Después de atravesar la rendija de entrada, la radiación incide en tres rejillas de difracción esféricas recubiertas con oro, que son intercambiables. Con ellas es posible seleccionar el intervalo de energía con el que se va a trabajar. Estas rejillas tienen un radio de curvatura de 70 m (radio de Rowland) y están formadas por múltiples ranuras que presentan la misma separación, las cuales son elaboradas de forma holográfica.<sup>8</sup> El número de ranuras o rendijas en un determinado segmento de área establece la región de energía que es capaz de seleccionar cada rejilla. Entre las tres rejillas se abarca el intervalo completo de energía de fotones de la línea (70-1200 eV). Las tres rejillas tienen densidades de ranuras de 150, 380 y 925 líneas/mm, para seleccionar radiación en los intervalos de energía de fotones de 70-200 eV, 180-500 eV y 450-1200 eV, respectivamente.<sup>8</sup> En este sistema las rejillas están montadas paralelamente sobre un mecanismo de traslación en vacío (fig. A.3).

#### **A.4.2 Detección de absorción y emisión de rayos x.**

##### **A.4.2.1. Absorción de rayos x.**

Para la obtención de los espectros XAS se emplearon dos métodos. En uno de ellos se detecta la cantidad de electrones producidos (TEY) y en otro se mide a cantidad de fluorescencia producida (TFY). A continuación se da una breve descripción de estos métodos.

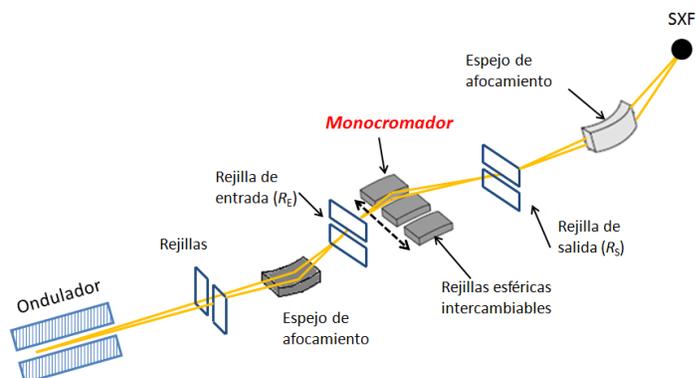


Figura A.3. Esquema de la línea o estación experimental 8.0.1 del ALS.

### A.4.2.1.1. TEY

Una forma directa de medir la absorción de rayos-x por la muestra es mediante la medición de la cantidad total de electrones (TEY). El modo TEY es una técnica no-radiativa, en donde se determina la absorción de fotones incidentes monitoreando la corriente que fluye de la muestra en función de la energía de excitación.<sup>9</sup> El flujo de corriente se produce cuando electrones en niveles internos son expulsados de la muestra y son reemplazados por electrones provenientes del portamuestra o del polo a tierra. Si la energía de la radiación incidente excede la energía de ionización, el electrón interno es expulsado de la muestra. Ese electrón puede ser reemplazado si la neutralidad eléctrica de la muestra se mantiene. Los electrones que fluyen desde el portamuestras eléctricamente aislado generan una corriente positiva. La magnitud de esa corriente ( $10^{-12}$  A) es proporcional al número de electrones que son removidos de la muestra y también a la magnitud de la sección de absorción.<sup>9</sup> Con el modo TEY se analizan los estados electrónicos desocupados de la muestra. Sin embargo, es importante mencionar que esta técnica es más sensible a la superficie con una profundidad de penetración que va desde los 2 nm a los 20 nm.<sup>10</sup>

### 4.4.2.1.2. TFY

El método TFY mide la fluorescencia o rayos-x emitidos por el proceso de relajación en el hueco generado durante la excitación. Dicho en otros términos, en el proceso de llenado del hueco ocurre un proceso de decaimiento que implica la emisión de fotones desde la muestra. Estos fotones son detectados por un multiplicador de electrones (CEM, *Channel Electron Multiplier*) que también es denominado “channeltron”.<sup>11</sup> Cuando un electrón incide en el interior del channeltron, se generan electrones secundarios que son acelerados por una diferencia de voltaje. Este proceso da lugar a la creación de una cascada de electrones con la cual se puede generar una señal. El método TFY es útil

porque provee información de la estructura electrónica interna del material, pues la profundidad de penetración es de 100 nm.<sup>10</sup> Esta distancia permite descartar los efectos ocurridos en la superficie.

### **A.4.2.2 Emisión de rayos x.**

Para medir los espectros XES en la línea 8.0.1 del ALS, se emplea un detector de área. Este está formado por un acople de tres de platos de canales múltiples (MCP). Los MCPs están constituidos por centenares de canales de silicio, a los cuales se aplica un voltaje muy alto para favorecer la aceleración de los electrones. Estos canales tienen un diámetro interno comprendido entre 5-25 $\mu$ m con una longitud de 5 mm. Todo lo anterior, permite que se puedan detectar espectros XES con 1024 elementos o pixeles. Cuando un fotón choca con las paredes del canal se produce un fotoelectrón, que es acelerado por el alto voltaje generando una cascada de electrones de forma similar a la ocurrida en los tubos fotomultiplicadores. Este proceso forma un pulso o señal con aproximadamente  $10^7$  electrones, que finalmente son procesados digital o análogamente para construir el espectro.<sup>1</sup>

#### **A.4.2.2.1. La estación SXF**

La figura A.4 muestra un esquema de la estación SXF (Soft X-ray Fluorescence) de la línea 8.0.1 del ALS.<sup>12</sup> La cámara de la muestra y el área para el espectrómetro se mantienen en condiciones de vacío ultra-alto. Cuando un haz de rayos-x incide en la muestra, se produce la emisión de fotones como resultado del llenado de huecos en la capa interna. Los fotones que son emitidos en dirección del espectrómetro, primero pasan a través de una rendija de entrada. Posteriormente llegan a la superficie de cuatro rejillas que sirve para separar los fotones de acuerdo a su energía. Después son medidos en un detector de área en donde se identifica la cantidad (intensidad) de fotones que llegan con diferentes energías para producir el espectro de emisión. De manera similar al monocromador, el detector y la rejilla de entrada al espectrómetro están ubicados de acuerdo a la geometría de Rowland que optimiza el enfoque del haz (fig. A.4b).<sup>12</sup>

## Anexo 1

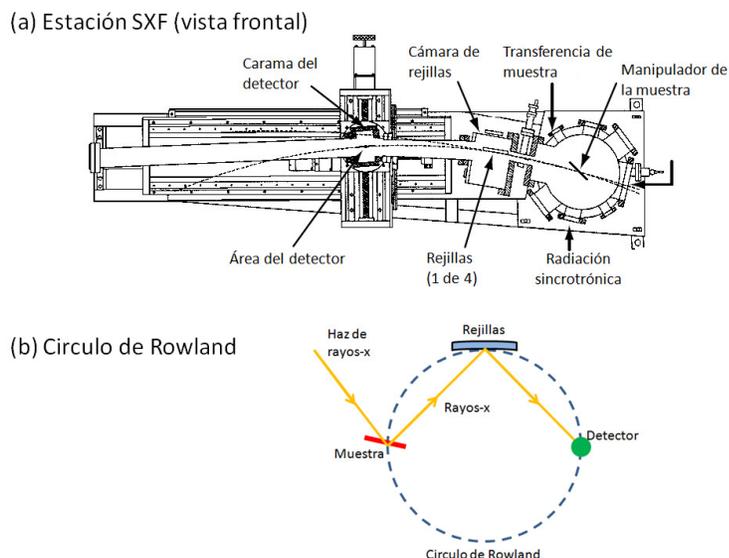


Figura A.4. (a) Esquema de la estación SXF y (b) Geometría de Rowland que optimiza el enfoque del haz de rayos-x.

### 4.5. Bibliografía

- 1 D. Attwood, *Soft X-rays and Extreme Ultraviolet Radiation: Principles and Applications* (Cambridge University Press, 1999).
- 2 H. C. Pollock, *Am. J. Phys.* **51** 278 (1983).
- 3 G. Margaritondo, *Introduction to Synchrotron Radiation* (University Press, Oxford, USA 1988).
- 4 <http://www-als.lbl.gov/>.
- 5 [http://www.lbl.gov/MicroWorlds/ALSTool/ALS\\_Components/Linac/](http://www.lbl.gov/MicroWorlds/ALSTool/ALS_Components/Linac/), (Revisada el 11 de julio del 2012).
- 6 P. Heimann, D. Mossessian, C. Warwick, A. Wang, S. Marks, H. Padmore, B. Kincaid, E. M. Gullikson, *Rev. Sci. Instrum.* **66**, 1885 (1995).
- 7 J. J. Jia, et al., *Review of Scientific Instruments* **66**, 1394 (1995).
- 8 A. L. Sources ed., *High Resolution and Flux for Materials and Surface Science. Beamline 8.0.1* (<http://iop.vast.ac.vn/theor/conferences/smp/1st/kaminuma/AdvanceLightSource/datasheets.html>, 2010).
- 9 T. Ohta, K. Asakura, T. Yokoyama, H. Saisho and Y. Gohshi, in *Analytical Spectroscopy Library* (Elsevier, 1996), Vol. Volume 7, p. 307.
- 10 J. Jaklevic, J. A. Kirby, M. P. Klein, A. S. Robertson, G. S. Brown and P. Eisenberger, *Solid State Commun.* **23**, 679 (1977).
- 11 M. Terasawa, M. Kihara, H. Saisho and Y. Gohshi, in *Analytical Spectroscopy Library* (Elsevier, 1996), Vol. Volume 7, p. 1.
- 12 *Advanced Light Sources. Soft X-Ray Fluorescence (SXF) Spectrometer. Beamline 8.0.1*. <http://iop.vast.ac.vn/theor/conferences/smp/1st/kaminuma/AdvanceLightSource/datasheets.html> (Visitada el 10 de abril del 2010).

## Anexo 2

**A2.1. Determinación de las vacancias de oxígeno en el sistema LSCO**

Para determinar el contenido de oxígeno en el sistema LSCO se empleó una titulación iodométrica.<sup>1</sup> Esta es una reacción redox usada para medir la concentración de sustancias fácilmente reducibles como los metales de transición. El catión con mayor valencia de la muestra se reduce en presencia de un exceso del ion ioduro ( $I^-$ ). En esta reacción, se libera una cantidad de yodo ( $I_2$ ) equivalente químicamente a la cantidad del cation reducido de la muestra. El  $I_2$  liberado se determina volumétricamente con una solución de tiosulfato de sodio ( $Na_2S_2O_3$ ).<sup>2</sup>

En la titulación iodométrica realizada en este trabajo de tesis, se disolvió 10 mg de cada muestra en una solución de ácido clorhídrico (HCl) 4 M, mezclada con 0.5 g de ioduro de potasio (KI). Para medir el potencial redox y registrar el punto final de la reacción de titulación, se usó un electrodo de platino (Pt) y un electrodo de referencia de plata/cloruro de plata (Ag/AgCl) como se muestra en la figura A2.1

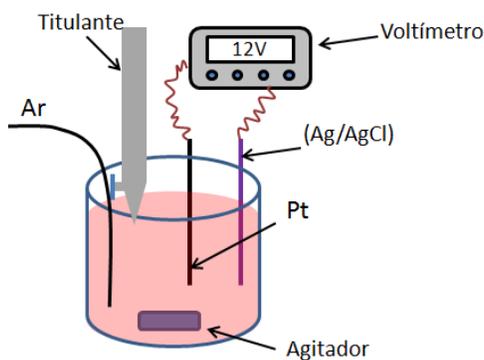
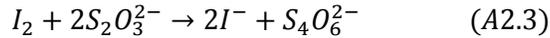
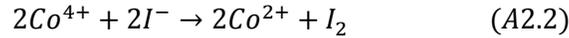
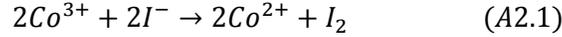


Figura A2.1. Montaje empleado en la titulación iodométrica.

A continuación se muestran y se describen las ecuaciones empleadas en el proceso de titulación iodométrica.

Primero se debe disolver la muestra, es importante tener en cuenta que este proceso es lento debido a la estabilidad del material. En las disoluciones de perovskitas de cobalto se emplean ácidos fuertes (HCl y  $H_2SO_4$ ). Hay que tener cuidado porque en medios muy ácidos, puede ocurrir un escape de yodo junto con oxígeno, lo cual afecta las mediciones.<sup>2</sup> Las reacciones empleadas en la reacción de titulación iodométrica son las siguientes:<sup>2</sup>

## Anexo 2



En las ecuaciones A2.1 y A2.2, los iones de cobalto de  $Co^{3+}$  y  $Co^{4+}$  respectivamente, se reducen a  $Co^{2+}$ . Esto ocurre al adicionar un exceso de ioduro proveniente ioduro de potasio ( $KI$ ). La ecuación A2.3, muestra la reacción de titulación del  $I_2$  con el  $NaS_2O_3$ . En las valoraciones realizadas, el punto final se detectó midiendo el potencial de la solución como se muestra en la figura A2.2.

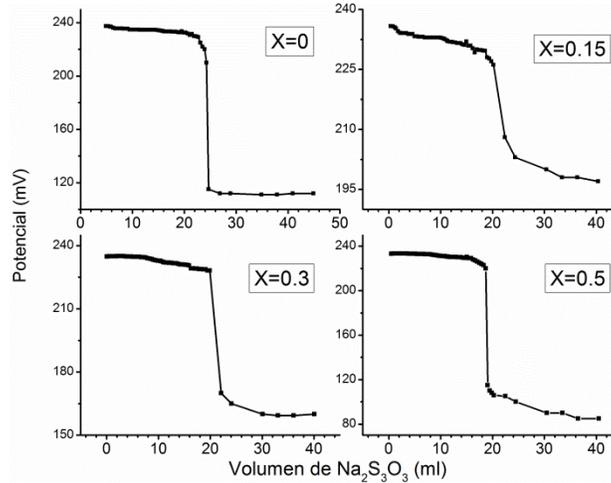


Figura A2.2. Curvas de la titulación iodométrica del  $I_2$  con  $NaS_2O_3$

### A2.2. Cálculos para determinar la cantidad de oxígeno

Primero, debemos considerar que el número de moles totales de Co ( $nCo$ ) en la disolución, es la suma de las moles de  $Co^{3+}$  y  $Co^{4+}$ :

$$\text{Moles totales de cobalto} = nCo = nCo^{3+} + nCo^{4+}$$

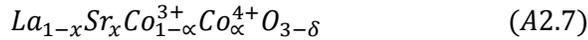
Se debe tener en cuenta, que la titulación iodométrica da el número total de especies oxidadas presentes, pero no confirma la identidad de ellas. En este estudio, se supone que el ion  $Co^{3+}$  está en mayor cantidad. De las ecuaciones A2.1-A2.3 se obtiene que la relación molar entre el Co y el  $NaS_2O_3$  es 1:1. Las moles de  $NaS_2O_3$  se obtiene al multiplicar el volumen de titulante ( $V_T$ ) por su concentración ( $C$ ) ( $nS_2O_3^{2-} = V_T C$ ).

Entonces, las moles de cobalto ( $nCo$ ) se obtienen del siguiente cálculo:

$$nCo = V_T C \times \frac{1 \text{ mol de } I_2}{2 \text{ mol de } S_2O_3^{2-}} \times \frac{1 \text{ mol de Co}}{1 \text{ mol de } I_2} \quad (A2.4)$$

$$nCo = \frac{1}{2} V_T C \quad (A2.5)$$

El contenido de oxígeno depende de las cantidades de balance de  $Co^{3+}$  y  $Co^{4+}$  en la estructura de la perovskita



De acuerdo a lo anterior y estableciendo la electroneutralidad tenemos que:

$$3 - \delta = \frac{c_{La}(1 - x) + c_{Sr}(x) + c_i(1 - \alpha) + c_j(\alpha)}{2} \quad (A2.8)$$

En donde  $c_{La}$ ,  $c_{Sr}$ ,  $c_i$  y  $c_j$  son los estados de oxidación de los iones  $La^{3+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Co^{3+}$  y  $Co^{4+}$  respectivamente. Las expresiones en los paréntesis, representan la cantidad de cada ion en la perovskita de la ecuación A2.7.

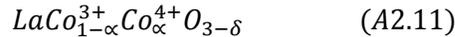
Finalmente, al resolver la ecuación A2.8 obtenemos la deficiencia de oxígeno:

$$\delta = \frac{x-\alpha}{2} \quad (A2.9)$$

En donde  $\alpha$  se despeja de la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{2}V_T C = 1 - \alpha \quad (A2.10)$$

Para el compuesto sin dopaje  $LaCoO_{3-\delta}$  tenemos que considerar la siguiente perovskita:



Realizando un análisis similar al anterior, se obtenemos que:

$$\delta = \frac{\alpha}{2} \quad (A2.12)$$

Finalmente, los resultados obtenidos del análisis se muestran en la tabla A2.1.

Tabla A2.1. Resultados de la titulación iodométrica usando una solución de  $Na_2S_2O_3$  0.08M

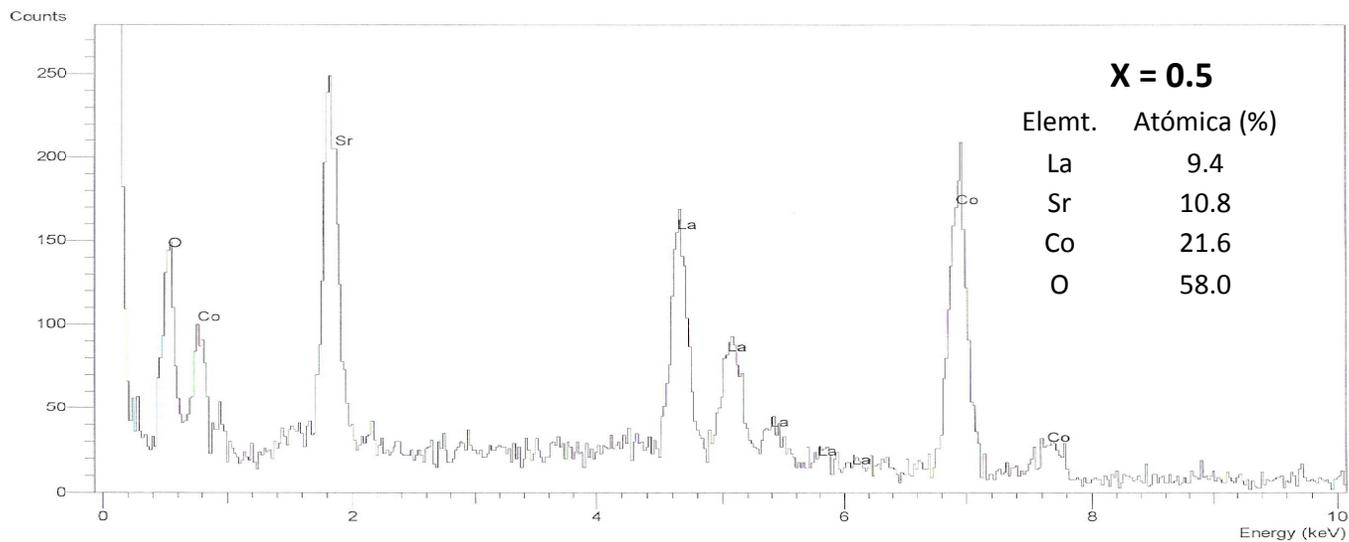
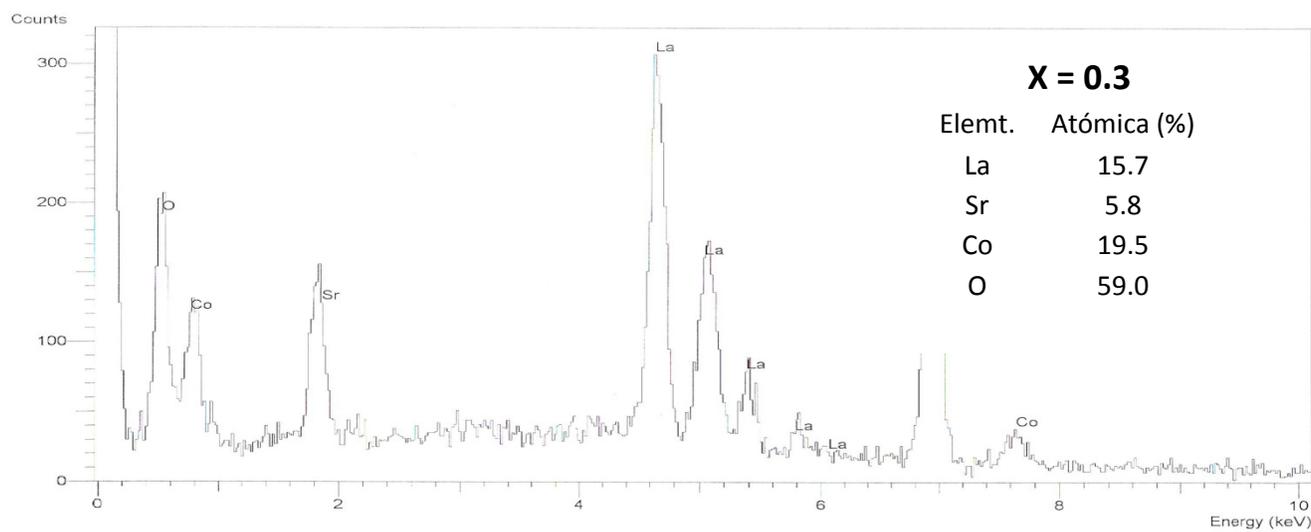
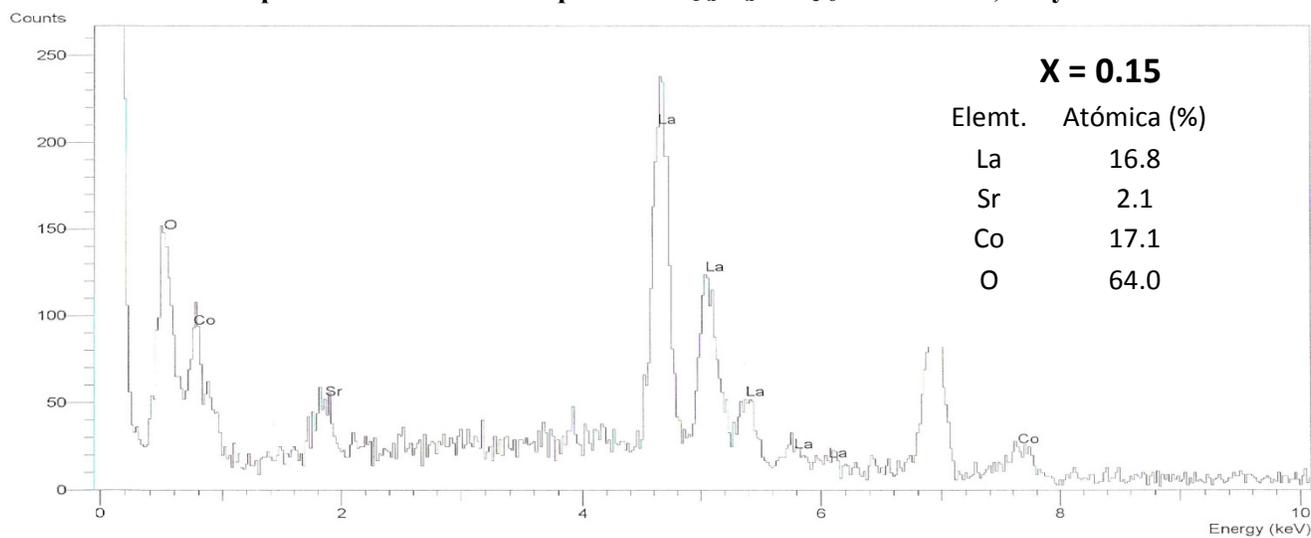
x	$\delta$	$V_T$ (ml)
<b>0</b>	0.01	24.7
<b>0.2</b>	0.02	22.4
<b>0.3</b>	0.09	22.1
<b>0.5</b>	0.13	19.1

## A2.2. Bibliografía

- <sup>1</sup> D. A. Skoog and D. M. West, *Química Analítica* (Cengage Learning Latin America, 2005).
- <sup>2</sup> O. Haas, C. Ludwig, and A. Wokaun, *Anal. Chem.* **78**, 7273 (2006).

### Anexo 3

#### Espectros EDX de los compuestos $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ con $x = 0.15, 0.3$ y $0.5$



A4.1. Mediciones de la susceptibilidad magnética en el sistema  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $x = 0, 0.15, 0.3, 0.5$ ).

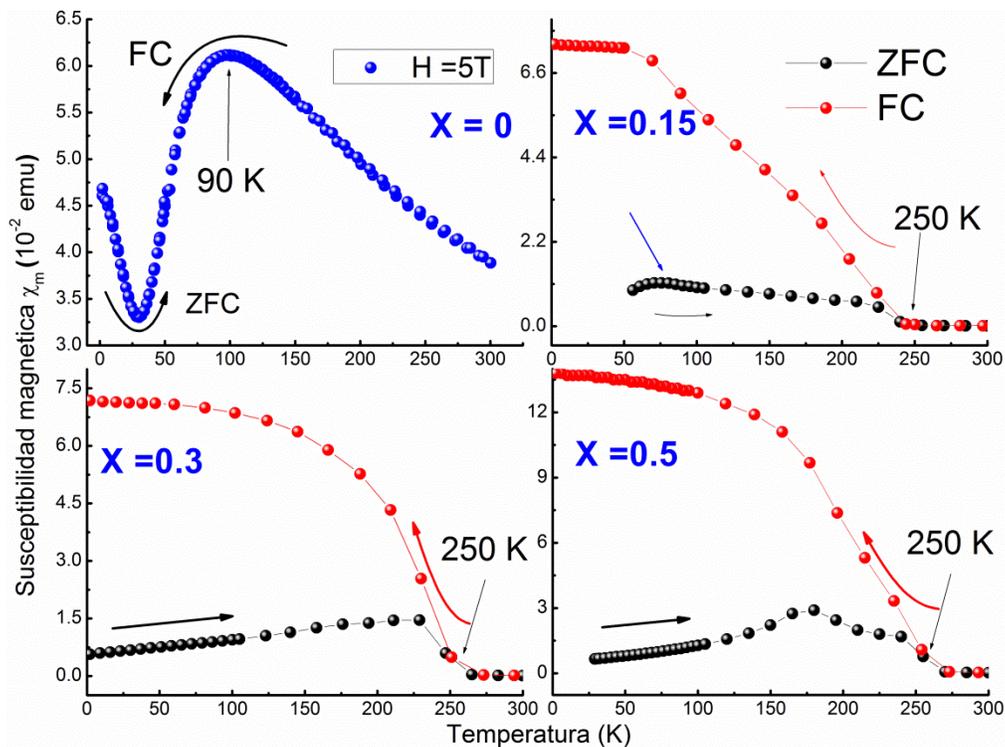


Figura A4.1. Curvas de magnetización en función de la temperatura medidas en un SQUID para la familia de compuestos  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $x = 0, 0.15, 0.3, 0.5$ ).



ELSEVIER

Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

## Radiation Physics and Chemistry

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/radphyschem](http://www.elsevier.com/locate/radphyschem)

# Novel sol–gel methodology to produce LaCoO<sub>3</sub> by acrylamide polymerization assisted by $\gamma$ -irradiation

G. Carabalí<sup>a,b,\*</sup>, E. Chavira<sup>c</sup>, I. Castro<sup>c</sup>, E. Bucio<sup>b</sup>, L. Huerta<sup>c</sup>, J. Jiménez-Mier<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior s/n, 70-360, 04510 México D.F., México

<sup>b</sup> Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México, 70-543, 04510 México D.F., México

<sup>c</sup> Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, 70-360, 04510 México D.F., México

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 8 February 2011

Accepted 30 January 2012

Available online 3 February 2012

## Keywords:

Sol–gel reaction

Polyacrylamide

Thermochemical initiator

Gamma radiation

Semiconductor material LaCoO<sub>3</sub>

## ABSTRACT

In this paper we report the synthesis of LaCoO<sub>3</sub> (LCO) nano-particles with two methodologies: the conventional sol–gel reaction of acrylamide (AA) polymerization using a cross-linking agent (methylenebisacrylamide or MBA) with the activation of the polymerization reaction by thermo-chemical initiator (azobisisobutyronitrile or AIBN). The second was a novel sol–gel methodology in which the polymerization of AA monomers was done without MBA and the initiation was achieved by gamma radiation. With thermochemical initiator a xerogel with a foam and porous structure was obtained, while the gamma-irradiation of the mixture leads to the formation of a compact resin with entrapped cations. X-ray diffraction (XRD) shows that formation of the product begins around 500 °C and according to analysis of microscopy images of powders calcined in 700 °C the average sizes of particles are 20 nm and 42 nm for samples obtained using  $\gamma$ -irradiation and AIBN as initiators, respectively. TEM images also show differences in particle morphology. Those synthesized using AIBN as initiator are dispersed, while those with  $\gamma$ -irradiation are in aggregates.

© 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. Introduction

In recent years, the majority of research in synthesis of materials has concentrated on the preparation and characterization of single phase of nano-sized compounds using wet chemical methods. More recently the field of interest has focused in sol–gel methodologies to produce a broad kind of ceramic material, because of their interesting catalytic, electrical and optical properties.

Among the most studied ceramic materials are the mixed oxides with the Perovskite structure ABO<sub>3</sub>, which have been extensively investigated because of their interesting physical properties (Peña and Fierro, 2001). This is the case of the lanthanum cobaltite LaCoO<sub>3</sub> (LCO), a semiconductor (Chainani et al., 1992; Haas et al., 2004) that has shown interesting catalytic properties (Voorhoeve et al., 1977; Kim et al., 2010; Colonna et al., 2002). The most common method used for the synthesis of ceramic materials is the solid state reaction (SSR). To produce materials with SSR, it is necessary to perform successive millings of the powder and also to heat the sample to elevated temperatures by long periods. This results in inhomogeneous materials,

which in some cases have unwanted phases with larger grain size and low superficial area (Sin and Odier, 2000).

The limitation to produce powders with small grain size has been overcome by introduction of various wet-chemical reactions or sol–gel methodologies that have been developed to prepare high quality and homogenous products. These methods are based on the principle that the reactants are mixed at the molecular level. Low calcination temperature is then needed to produce fine powders with higher surface area and high purity (Sin and Odier, 2000; Brinker and Scherer, 1990).

An interesting sol–gel route used to prepare nano-particles of ceramic materials is the chemical reaction of polymerization of the acrylamide (SGPA) (Sin and Odier, 2000; Cheng et al., 2008; Sin et al., 2003; Herrera et al., 2008; Calleja et al., 2011), which is also interesting because it is cheap and can be performed at large scales (Calleja et al., 2002). The most important step in the SGPA method is the creation of a polymeric gel, which is an array of crosslinked acrylamide chains forming a network. The polymerization of acrylamide proceeds via a free-radical mechanism, which is activated by the thermo-initiator  $\alpha,\alpha$ -azobisisobutyronitrile (AIBN) and to promote the formation of the gel, the cross-linking agent *N,N*'-methylenebisacrylamide (MBA) is added (Sin and Odier, 2000). Cheng et al., (2008) reported the synthesis of LCO nano-particles by a similar method and they found that the particle size of LCO is modulated by the variation between cation concentration and total amount of organic precursors (acrylamide and crosslinking agent) in the mixture.

\* Corresponding author at: Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior s/n, 70-360, 04510 México D.F., México. Tel.: +52 55 56 22 46 72; fax: +52 55 56 16 22 33.

E-mail address: [giovanni.carabali@nucleares.unam.mx](mailto:giovanni.carabali@nucleares.unam.mx) (G. Carabalí).

Here, we report a new method for the preparation of LCO nanocrystals by a sol–gel methodology polymerizing the acrylamide monomer with  $\gamma$ -irradiation ( $\gamma$ -SGPA), which was done at room temperature and atmospheric pressure. In this method, the cationic metals and organic monomer are mixed homogeneously at the molecular level in solution. The  $\gamma$ -irradiation of the mixture leads to the formation of a polymeric resin with entrapped cations homogeneously dispersed. In the last stage of this new synthetic process, the decomposition of the organic matrix with heat treatment, leads to the formation of nanocrystals of the material. This new  $\gamma$ -SGPA method shows good results and more experiments should be performed to study the effect of dosage and concentration of monomers in the size and morphology of the final product. The results that are obtained with  $\gamma$ -SGAP are compared with the LCO particles synthesized using the SGAP method where the polymerization reaction begins by the effect of the chemical initiator AIBN.

## 2. Experimental procedure

### 2.1. Method of sol–gel acrylamide polymerization (SGAP)

The synthesis of fine  $\text{LaCoO}_3$  powders was done using the acrylamide polymerization method reported by Sin and Odier (2000). The first stage is the dissolution of each cation in their stoichiometric ratio  $\text{La}_2\text{O}_3$  (CERAC, 99.99%) and  $\text{Co}_2\text{O}_3$  (Aldrich, 99.9%). These oxides were completely dissolved in 100 ml of distilled water in separated beakers. After their dissolution, the  $\text{Co}^{3+}$  and  $\text{La}^{3+}$  cations were complexed by the addition of ethylenediamine tetraacetic acid (EDTA) (Fluka, 99%), in the ratio 1:1 and the pH was adjusted in the range of 2–6 just to dissolve completely the elements into a clear solution. The solutions were mixed together at room temperature, then acrylamide monomer (AA) (Fluka, 99.9%) and the crosslinked agent *N,N*-methylenebisacrylamide (MBA) were then added to the mixture. The amounts of these two components in the reaction are usually expressed in terms their *T/C* ratio (Rüchel et al., 1978), in where  $T = ((w/v)\% \text{ of AA})$  and  $C = ((w/v)\% \text{ of MBA})$ . To synthesize the materials in this work we used the ratio  $T/C = 10/5$ . Finally, a few milligrams of a chemical initiator  $\alpha,\alpha'$ -azoisobutyronitrile (AIBN; Fluka 98%) was added to initiate the polymerization reaction. The AIBN initiates the polymerization in 80 °C and the final result was a red hydrogel.

To obtain a desiccated gel (xerogel), the acrylamide-hydrogel was placed inside a microwave oven (SEV-MIC IV) during 40 min operating at 600 W. In the interior of the oven there was a glass container into which a flow of argon (Ar) was supplied during the drying process. The Ar gas provides an inert atmosphere which avoids the ignition of the gel. This xerogel was grinded in an agate RM 100 mortar (model Retsch), and the powder was heated into a thermolyne 46100 furnace. In order to avoid a spontaneous auto-ignition of the xerogel during thermal treatment, carefully controlled the furnace temperature. The heating was done slowly with temperature increases in 100 °C steps up to 700 °C. In this stage important organic and amorphous materials are removed and nanocrystals are grown. Finally the powder was heated at 900 °C during 4 h to obtain 1.89 g (94.3%) of the sample.

### 2.2. Method of sol–gel acrylamide polymerization initiated with gamma irradiation ( $\gamma$ -SGAP)

To produce samples of  $\text{LaCoO}_3$  by the  $\gamma$ -SGAP method, a similar procedure as described in Section 2.1 was followed. The same chemical reagents were used with the exception of the crosslinking agent MBA and the initiator of the polymerization

reaction AIBN. The amount of acrylamide added to the cation mixture was  $\sim 10$  g (10 w/v %). The resulting solution was placed in glass ampoules which were degassed by repeated freeze–thaw cycles and filled with argon to remove air. The ampoules were hermetically sealed by melting the thin top with an open flame. Finally, the ampoules were exposed to  $^{60}\text{Co}$   $\gamma$ -source (Gamma-beam 651 PT, MDS Nordion) at room temperature, at a dose of 10.8 kGy. The final result was again a red hydrogel which was removed from the ampoules. The process of drying and the subsequent heat treatment was the same as the one described above.

## 3. Characterization techniques

In order to determine the temperature interval in which the reaction should be carried out, thermogravimetric analysis (TGA) was performed in a Hi-Res 2950 TGA (TA Instruments). Differential thermal measurements (DTA) were made in a 2910 DTA with a DTA 1600 cell (TA Instruments). About 5–6 mg of the xerogel samples obtained by both SGAP and  $\gamma$ -SGAP methods were placed in alumina crucibles and heated starting at room temperature to 1000 °C. The temperature rate to carry out the analysis was set to 10 °C/min and the flow of air used was 100 ml/min. FTIR-ATR spectra of the calcined xerogel were analyzed using a Perkin-Elmer Spectrum 100 spectrometer (Perkin-Elmer Cetus Instruments, Norwalk, CT). XRD diffractograms were obtained on a Bruker-axs D8-advance diffractometer, with radiation of  $\lambda_{(\text{CuK}\alpha)} = 1.5406$  Å. Diffractograms were collected at room temperature in a range 15–90° with a step size of 0.02° and a time per step of 0.6 s. The morphology of the samples obtained was analyzed by SEM on a Cambridge-Leica Stereoscan 440 electron microscope. The micrographs were taken with a voltage of 20 kV, current intensity of 1000 pA and  $\text{WD} = 25$  mm. Samples for SEM analysis were prepared by depositing either the xerogel or the  $\text{LaCoO}_3$  powder onto a SEM sample holder previously covered with carbon tape.

The analysis of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was carried out in a VG Microtech ESCA2000 Multilab UHV system, with an Al K $\alpha$  X-ray source ( $h\nu = 1486.6$  eV), operated at 11.7 kV, 16 mA beam and a CLAM4 MCD analyzer. The surface of the samples was etched for 10 min with 3.5 kV  $\text{Ar}^+$  at 0.12  $\mu\text{A mm}^{-2}$ . The XPS spectrum was obtained at 55° to the normal surface in the constant pass energy mode (CAE),  $E_0 = 50$  and 20 eV, for survey and high resolution scans, respectively. The atomic relative sensitivity factors (RSF) reported by Scofield (1976) were corrected by the transmission function of the analyzer and by the reference materials  $\text{Co}_3\text{O}_4$  and  $\text{La}_2\text{O}_3$ . The peak positions were referenced to the background silver  $3d_{5/2}$  photopeak at 367.30 eV (1.10 eV FWHM) and C 1s hydrocarbon groups at a central position of 285.00 eV.

## 4. Analysis of results

In sol–gel methodology it is important to carry out a thermal analysis of the starting materials to know its thermal behavior during the heating stage. TGA and DTA curves give useful information about of decomposition reaction of gel during calcinations processes. Fig. 1 shows the TGA and DTA curves of the powder xerogel precursor obtained by the  $\gamma$ -SGAP and SGAP methods.

Fig. 1a gives the trend of the TGA curves for both precursors. Some differences in the number of thermal events and in the percentage of weight losses can be noticed. For the xerogel obtained with the SGAP method, only 3 thermal events were

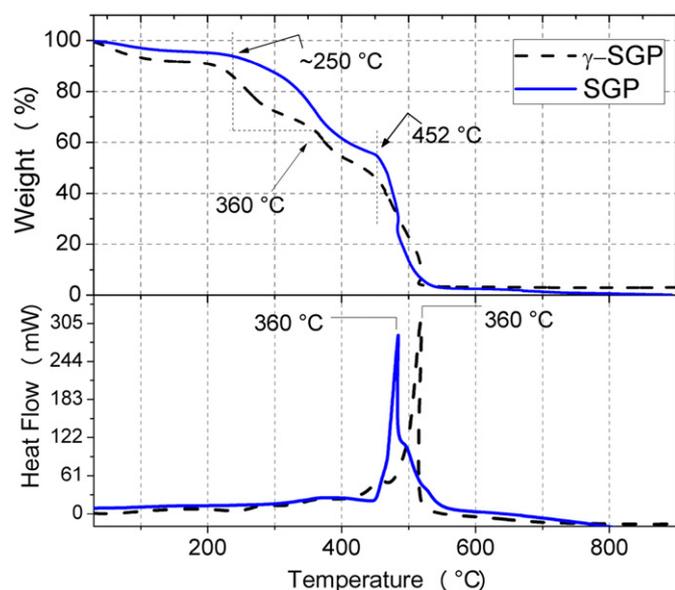


Fig. 1. TGA and DSC curves of xerogel powders synthesized by the  $\gamma$ -SGAP and SGAP methods.

observed, whereas one additional between 250 and 360 °C appears for the  $\gamma$ -SGAP precursor. The first loss, occurring from the beginning until 250 °C, is due to dehydration and release of volatile substances. The second thermal event in the TG curve of  $\gamma$ -SGAP precursor is observed around 250 °C and 350 °C, but it is not clearly seen in the profile of the precursor obtained by the SGAP method. This event can be associated with the decomposition of EDTA in carbonates and nitrates (Herrera et al., 2009). The late thermal events, which have weight losses between 97% and 98%, are generated by the complete combustion of organic material of the polymer matrix. The calcination temperature of the organic material is different for the two precursors: in the precursor obtained by the SGAP method occurs at 482 °C, while for that obtained by the  $\gamma$ -SGAP method is about 518 °C (Fig. 1b).

Fig. 1b shows the DTA curves of SGAP and  $\gamma$ -SGAP precursors. A strong exothermic behavior in the range 300–550 °C was observed, which can be primarily associated with the burn out of organic species and the nitrate decomposition process. The temperature at which the total decomposition of organic matter was observed is different in both precursors. The maximum exothermic peaks in DTA curves of SGAP and  $\gamma$ -SGAP precursors are about 482 °C and 518 °C, respectively, and are due to thermal degradation of 97–98% of organic matter (according to TGA analysis). As it will be described in the following sections, in this temperature the amorphous component disappears and the crystallization process of the  $\text{LaCoO}_3$  compound begins.

#### 4.1. Fourier transforms infrared spectroscopy

In order to study the calcination processes of organic material, the xerogels obtained by the  $\gamma$ -SGAP and SGAP methods were slowly heated at different temperatures. FTIR spectra were used to observe the decomposition behavior of organic material. The FTIR spectra of the xerogel powders at different calcination temperatures are plotted in Fig. 2.

The FTIR spectra of the xerogel calcined at different temperatures show important changes: the wave numbers of the absorptions decrease gradually, bandwidths tend to increase and band numbers also decrease. These changes become visible when the heating temperature is increased. They are due to the decomposition process of organic material and the slow formation of the

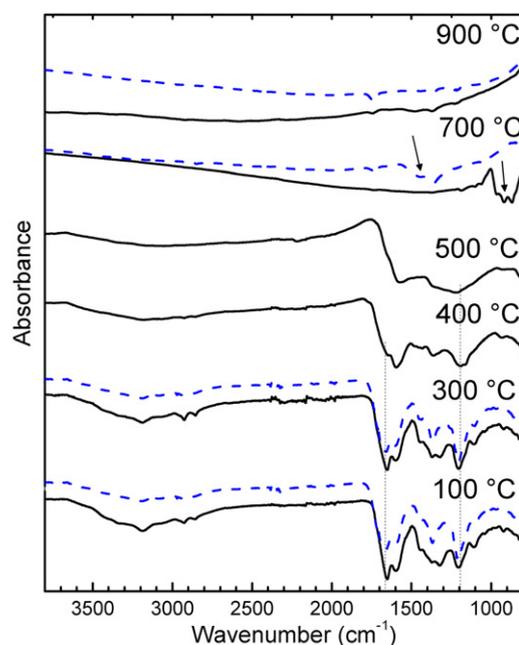


Fig. 2. FTIR spectra of the xerogels obtained by the  $\gamma$ -SGAP (solid line) and the SGAP (dashed line) methods and calcined at different temperatures (from 100 °C to 900 °C).

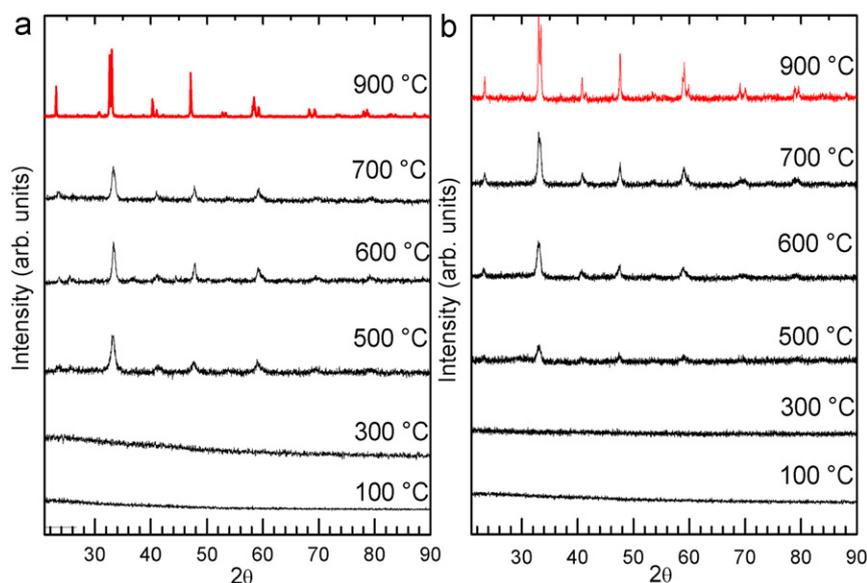
desired compound. The most intense bands in FTIR spectra are presented in three regions of spectrum: those at 2900–3500 are due to symmetrical and asymmetrical vibrations of the N–H groups, the ones at 1500–1700 are the main contribution for the characteristic bands belonging to the C=O vibration and those at 1100–1400  $\text{cm}^{-1}$  are associated to the C–N vibration. Hydrogen bond formation between C=O and N–H groups produce considerable displacements of bands to the lower frequencies. Also it is important to consider that EDTA, some inorganic substances and high crosslinking effect in gel could produce significant differences in absorption bands of characteristic functional groups.

#### 4.2. X ray diffraction

The crystallization behavior of solid precursors at different heat treatments was analyzed by X-ray diffraction. The  $\gamma$ -SGAP and SGAP xerogels were calcined in air at temperatures from 100 °C to 900 °C, maintaining each intermediate temperature for 12 h (Fig. 3). The XRD patterns of milled gel calcined at temperatures below 300 °C do not show any reflection peaks, which indicates that the powders are still amorphous. The formation of nanocrystals becomes evident at 500 °C. The crystal size of the powders synthesized by the  $\gamma$ -SGAP and SGAP methods and calcined at 600 and 900 °C were calculated using the Scherrer formula (Warren, 1990; Holzwarth and Gibson, 2011).

$$d = \frac{K\lambda}{\beta_{1/2} \cos \theta}$$

where  $K$  is the shape factor,  $\lambda$  is the X-ray wavelength ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ),  $\beta$  is the line broadening at half the maximum intensity (FWHM) in radians and  $\theta$  is the Bragg angle. The value of dimensionless shape factor ( $K$ ) considered in the calculations was 0.9 (it is important to note that the Scherrer formula is not always a reliable measure of particle size) (Warren, 1990; Holzwarth and Gibson, 2011). Table 1 shows the crystallite sizes calculated from XRD data using the Scherrer equation. All products obtained in this study were nanocrystalline with sizes of 16.1 and 25.3 nm for



**Fig. 3.** XRD pattern of the xerogel powders calcined at different temperatures corresponds to (a) precursor prepared by the  $\gamma$ -SGAP method and (b) precursor obtained by the SGAP method.

**Table 1**

Average grain size determined by the Scherrer equation using the FWHM from XRD pattern.

Temperature (°C)	Size	
	SGAP (nm)	$\gamma$ -SGAP (nm)
600	25.3	16.1
900	62.9	80.8

samples produced by the  $\gamma$ -SGAP and SGAP methods, respectively. Broad XRD peaks at temperatures lower than 900 °C indicate the nanocrystalline nature of the synthesized powders. It is worth noting that the crystallite sizes obtained by the  $\gamma$ -SGAP method are smaller than those obtained by the SGAP method. It can be observed that the widths of the XRD reflections at 900 °C are narrower than the widths found at lower temperatures. This occurred because further heating produced an increase in particle size. The diffraction peaks of the powders calcined at 900 °C (top side of Fig. 4a and b) are indexed to the rhombohedral structures with the R3c space group, referring to the standard diffraction data JCPDS 01-084-0848.

#### 4.3. Analysis SEM of xerogel and LaCoO<sub>3</sub> powder obtained by the $\gamma$ -SGAP and SGAP methods

Fig. 4 shows SEM micrographs of the LCO xerogel obtained by  $\gamma$ -SGAP and SGAP methods. Differences in the morphology of the precursors can be observed in these images. The xerogel obtained by the  $\gamma$ -SGAP (Fig. 4a) method shows a compact and regular surface in which a porous structure is not observed. The xerogel obtained by SGAP (Fig. 4b) presents a structure with small pores. It also exhibits an unorganized clustered structure. We think that the differences in the structural features of both xerogels depend strongly of the way as crosslinking is achieved. Rùchel et al. (1978) report differences in the morphology of polyacrylamide gels obtained by varying the concentration between monomers and crosslinking agent. In the case of polymerization of acrylamide by irradiation method, it is believed that the irradiation dosage during hydrogel synthesis is the main controlling variable to obtain xerogels with different surfaces and morphology

(Ulanski and Rosiak, 1999). The compact surface in xerogel obtained by the  $\gamma$ -SGAP method is achieved because  $\gamma$ -ray is a powerful ionizing radiation that promotes the crosslinking because the polymerization reaction begins in multiple sites of acrylamide chains (Alam et al., 2003).

Fig. 5 shows SEM micrographs of LCO powder synthesized by the  $\gamma$ -SGAP and SGAP methods and calcined at 700 °C (Fig. 5a and b). The images show some differences in grain morphology of LCO samples obtained by both methods. Additionally, it has to be pointed out that powders obtained by both methods show an amorphous phase that covers the grain surface. According to the FTIR spectra of precursors at 700 °C, this amorphous phase could be organic impurities that remained in final product. To remove all organic matter and other impurities it was necessary to heat the samples to 900 °C during 4 h.

#### 4.4. Analysis of AFM images of xerogel

Fig. 6 shows the AFM images of xerogels obtained by  $\gamma$ -SGAP and SGAP methods. Clear differences in the morphology and microstructure of the xerogels surface can be seen in the 2D AFM images (Fig. 6a and b). The xerogel obtained by  $\gamma$ -SGAP shows a surface formed by polyacrylamide aggregates with rod-shape morphology, whereas the xerogel synthesized from the SGAP method shows an irregular surface formed by small particles. Fig. 6c and d shows the 3D AFM images of xerogels produced by  $\gamma$ -SGAP and SGAP methods, respectively. The topography of 3D images reveals differences induced by the gelation procedure of polyacrylamide. The ways in which crosslinking was done in the hydrogel are the most important factors that influence the gel microstructure.

#### 4.5. TEM analysis of LaCoO<sub>3</sub> powder obtained by $\gamma$ -SGAP and SGAP methods

Fig. 7 shows the TEM micrographs of LCO perovskite powders synthesized by the  $\gamma$ -SGAP and SGAP methods (Fig. 7a and b) and calcined in air at 700 °C for 3 h. The powders were characterized by sphere-type particles with a non-homogenous size distribution for both samples. According to TEM micrographs, the primary particle sizes of samples produced by the  $\gamma$ -SGAP method are

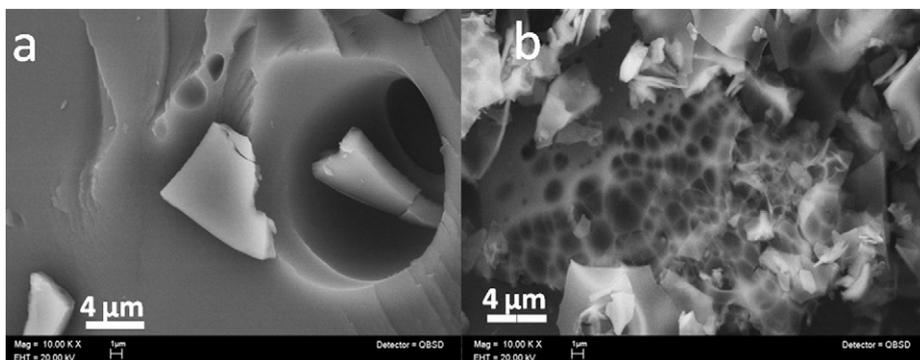


Fig. 4. SEM micrograph of the xerogel powder prepared by (a) the  $\gamma$ -SGAP and (b) the SGAP methods.

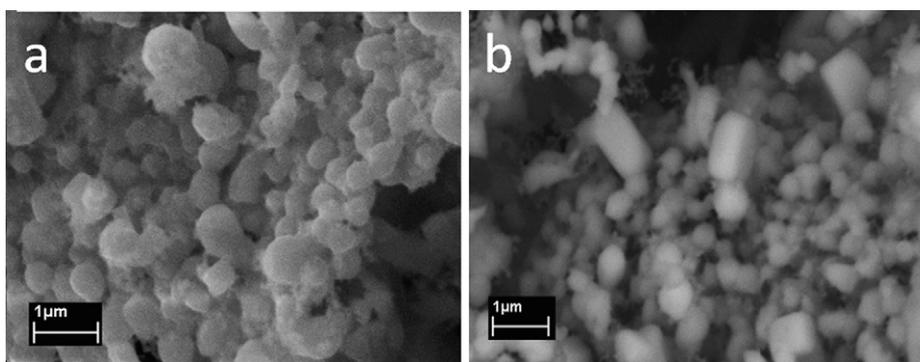


Fig. 5. SEM micrograph of the  $\text{LaCoO}_3$  powders calcined at  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , prepared by (a) the  $\gamma$ -SGAP and (b) the SGAP methods.

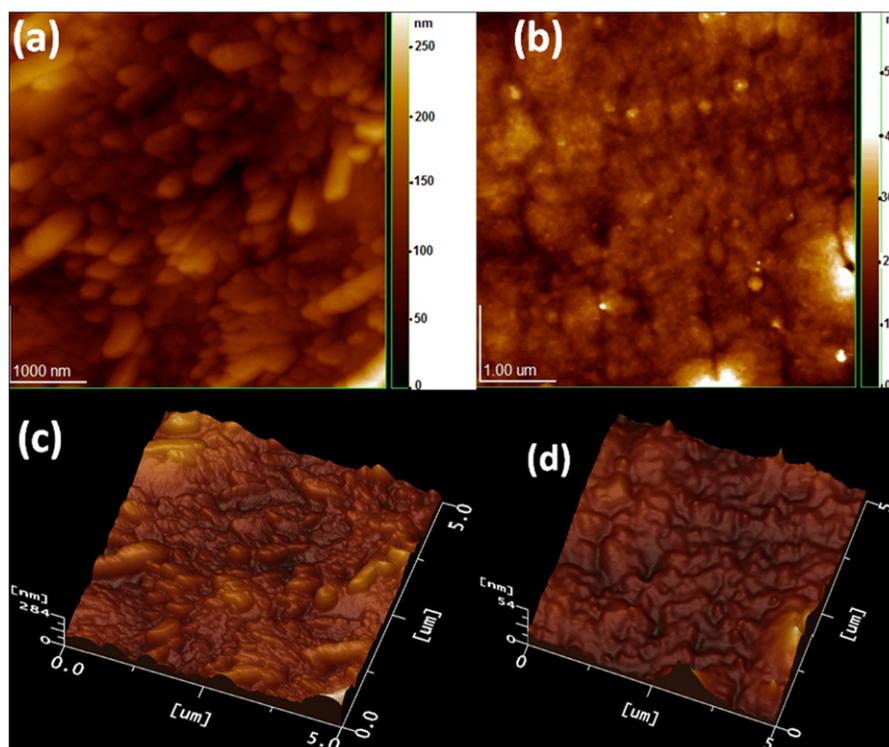
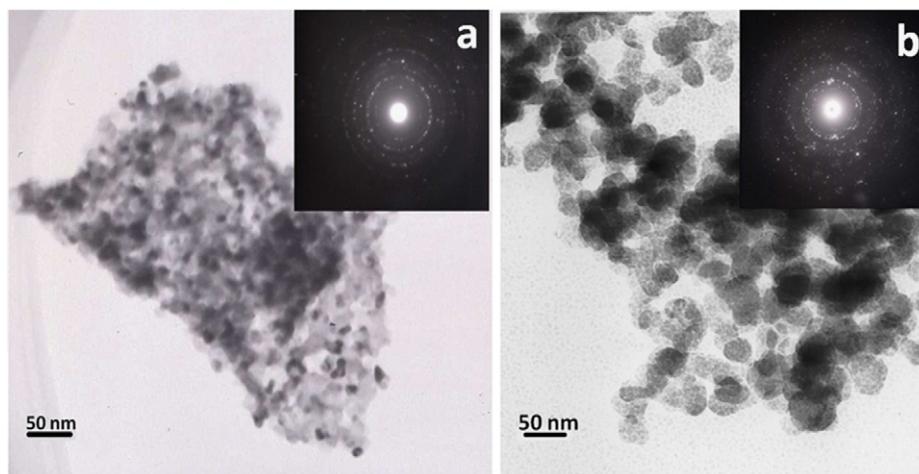


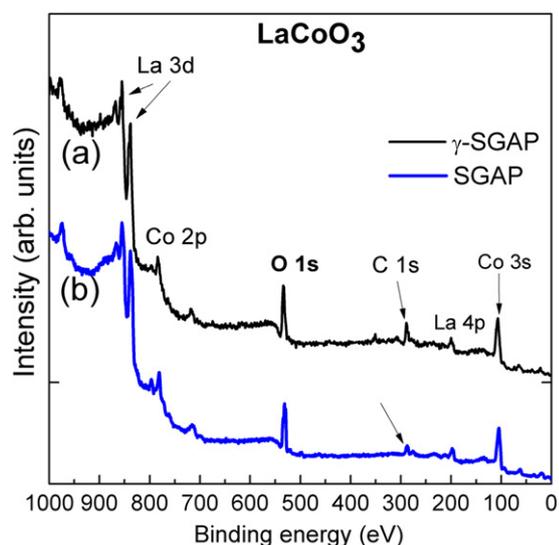
Fig. 6. AFM images of the xerogels. (a), (b) correspond to 2D AFM images of xerogel obtained by the  $\gamma$ -SGAP and SGAP methods, respectively. (c), (d) show the 3D AFM images to xerogels obtained by the  $\gamma$ -SGAP and SGAP methods.

about 20 nm. The average particle size measured to particles obtained by the method SGAP is 42 nm. In the TEM images, it is also possible to observe some differences in morphology and

aggregation of particles. The particles synthesized by the  $\gamma$ -SGAP (Fig. 7a), have the smallest size and seem to be closely attached forming aggregates, those particles obtained by SGAP method



**Fig. 7.** TEM micrograph of the  $\text{LaCoO}_3$  fine powders prepared by (a) the  $\gamma$ -SGAP and (b) the SGAP methods at the calcination temperature of  $700^\circ\text{C}$ . In inset are shown the TEM diffraction pattern of each sample.



**Fig. 8.** Survey XP spectra of  $\text{LaCoO}_3$  prepared by (a) the  $\gamma$ -SGAP and (b) the SGAP methods.

(Fig. 7b) have the largest size and appear to be dispersed. The insets in Fig. 7 show the TEM diffraction pattern of samples produced by both methods ( $\gamma$ -SGAP and SGAP). There are differences in both patterns that can be associated to the size of the particle in each sample and to the particle size distribution. The TEM pattern also exhibits non-uniform bright rings that suggest that the nanocrystals have random orientations in the samples.

#### 4.6. XPS analysis

The surface and chemical elemental compositions of the  $\text{LaCoO}_3$  powders synthesized by the  $\gamma$ -SGAP and SGAP methods were studied by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Fig. 8 shows the XPS survey spectra (binding energy of 0–1000 eV) where characteristic lines for La, Co and O are present. These spectra do not reveal the presence of extraneous species, except carbon. The presence of carbonate phases, which is the main drawback in the sol-gel techniques (Calleja et al., 2002) is observed in the survey XP spectra. The sample prepared by the  $\gamma$ -SGAP method shows a C1s signal more intense than the observed in the sample prepared by the SGAP method. This is

due to the presence of carbon on the surfaces probably due to  $\text{CO}_2$  adsorbed and contamination by handling the samples.

Fig. 9a and b shows the oxygen 1s (O-1s) and Cobalt 2p (Co-2p) XP spectra, respectively, of  $\text{LaCoO}_3$  prepared by both methods. These spectra are in agreement to those reported in previous studies (Imamura et al., 2000). The O-1s XP spectra (Fig. 8a) show doublet features with the peak energies at 529.1 and 531.2 eV that according to Imamura et al. (2000) must be assigned to lattice oxygen and adsorbed oxygen species, respectively. It was reported, that this O1s higher binding energy feature corresponds to adsorbed oxygen-containing species. It can also be associated to the  $\text{OH}^-$  surface formed by water adsorption (Zhang-Steenwinkel et al., 2002). It is known that compounds with rare earth oxides become hygroscopic when exposed to ambient conditions (Li et al., 2004). The ratio between adsorbed oxygen and lattice oxygen  $\text{O}_s/\text{O}_L$  is slightly higher in particles obtained by the  $\gamma$ -SGAP method; this could be associated to a major surface area due to the small size of the particle.

In Fig. 9b the Co2p XPS spectra of LCO prepared by  $\gamma$ -SGAP and SGAP methods are presented. The spectra have  $2p_{3/2}$  and  $2p_{1/2}$  spin-orbit doublet peaks located at 780 and 796 eV, respectively. The absence of intense satellites in the Co2p XP spectra of the two samples indicated that Co(II) is not present. However, it is important to note the shape of the peaks in Co2p XP spectra of the compound synthesized by the  $\gamma$ -SGAP method show a broadening towards higher binding energies.

## 5. Conclusions

Powders of  $\text{LaCoO}_3$  samples have been successfully synthesized using two different reactions: the conventional of sol-gel reaction of acrylamide polymerization activated by thermo-chemical initiator and a novel sol-gel methodology of polymerization of acrylamide initiated by gamma radiation. The dry gels (xerogels) obtained by the two methodologies present different features that are induced by the way the reactions were initiated and the kind of cross-linking in the polymeric network. The analysis of SEM micrographs reveals some differences in structure of xerogels synthesized by both methods. The xerogel obtained by the SGAP method has a foamy nature and porous structure, while that the xerogel obtained by the  $\gamma$ -SGAP method consist in a very compact resin in which porous structure is not observed. Also differences in calcinations temperatures were observed by thermogravimetric analysis, where organic matter in xerogel produced by the  $\gamma$ -SGAP method

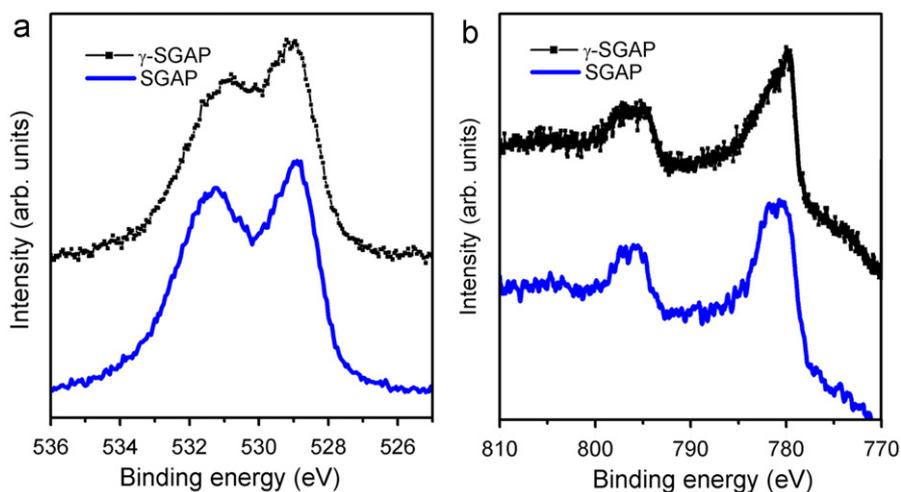


Fig. 9. XP spectra of (a) oxygen 1s and (b) cobalt 2p of  $\text{LaCo}_3$  powders prepared by the  $\gamma$ -SGAP and the SGAP methods.

burned at a higher temperature. The compact surface in xerogel obtained by the  $\gamma$ -SGAP method could be achieved because  $\gamma$ -ray is a powerful ionizing radiation that lets the polymerization reaction begin in multiple sites of acrylamide chains. Also, cations within the polymeric network could enhance the crosslinking behavior.

We also observed significant morphological differences between LCO powders. Specifically, the agglomeration of particles varies according to the method used in the synthesis. The TEM micrographs show that LCO particles obtained by the  $\gamma$ -SGAP method have a size of 20 nm and form agglomerates; in contrast, LCO particles synthesized by SGAP are more dispersed with particles size of 42 nm.

The novel  $\gamma$ -SGAP method utilized for the preparation of perovskite-type  $\text{LaCo}_3$  nanocrystals was found to be convenient and versatile. It also provided powders with nanometer sizes. The  $\gamma$ -SGAP shows good results and there are many variables that could be changed to control size and morphology of the powders. For example, one can vary the concentration of acrylamide and the dose of gamma radiation to change gel texture that can influence the properties of final powder. This method can be potentially adopted for the preparation of other complex oxides.

## Acknowledgments

The authors would like to acknowledge financial support from CONACyT project 80380. We would like to thank to Carlos Flores for his technical support in TEM and AFM analysis of powders.

## References

- Alam, M.M., Mina, M.F., Akhtar, F., 2003. Effect of gamma rays in the preparation of polymer and hydrogel from acrylamide monomer. *Chin. J. Polym. Sci.* 21, 437–442.
- Brinker, C.J., Scherer, G.W., 1990. *Sol–Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol–Gel Processing*. Academic Press, San Diego.
- Calleja, A., Casas, X., Serradilla, I.G., Segarra, M., Sin, A., Odier, P., Espiell, F., 2002. Up-scaling of superconductor powders by the acrylamide polymerization method. *Physica C* 372, 1115–1118.
- Calleja, A., Capdevila, X.G., Segarra, M., Frontera, C., Espiell, F., 2011. Cation order enhancement in  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  by water-saturated hydrogen reduction. *J. Eur. Ceram. Soc.* 31, 121–127.
- Chainani, A., Mathew, M., Sarma, D.D., 1992. Electron-spectroscopy study of the semiconductor–metal transition in  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ . *Phys. Rev. B* 46, 9976–9983.
- Cheng, C.S., Zhang, L., Zhang, Y.J., Jiang, S.P., 2008. Synthesis of  $\text{LaCoO}_3$  nanopowders by aqueous gel-casting for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics* 179, 282–289.
- Colonna, S., De Rossi, S., Faticanti, M., Pettiti, I., Porta, P., 2002. Zirconia supported La, Co oxides and  $\text{LaCoO}_3$  perovskite: structural characterization and catalytic CO oxidation. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 180, 161–168.
- Haas, O., Struis, R.P.W.J., McBreen, J.M., 2004. Synchrotron X-ray absorption of  $\text{LaCoO}_3$  perovskite. *J. Solid State Chem.* 177, 1000–1010.
- Herrera, G., Chavira, E., Jimenez-Mier, J., Baños, L., Guzmán, J., Flores, C., 2008. Synthesis and structural characterization of  $\text{YVO}_3$  prepared by sol-gel acrylamide polymerization and solid state reaction methods. *J. Sol–Gel Sci. Technol.* 46, 1–10.
- Herrera, G., Chavira, E., Jimenez-Mier, J., Ordoñez, A., Fregoso-Israel, E., Baños, L., Bucio, E., Guzmán, J., Noelo, O., Flores, C., 2009. Structural and morphology comparison between m- $\text{LaVO}_4$  and  $\text{LaVO}_3$  compounds prepared by sol-gel acrylamide polymerization and solid state reaction. *J. Alloys Compd.* 479, 511–519.
- Holzwarth, U., Gibson, N., 2011. The Scherrer equation versus the ‘Debye–Scherrer equation’. *Nat. Nanotechnol.* 6, 534.
- Imamura, M., Matsubayashi, N., Shimada, H., 2000. Catalytically active oxygen species in  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  studied by XPS and XAFS spectroscopy. *J. Phys. Chem. B* 104, 7348–7353.
- Kim, C.H., Qi, G., Dahlberg, K., Li, W., 2010. Strontium-doped perovskites rival platinum catalysts for treating  $\text{NO}_x$  in simulated diesel exhaust. *Science* 327, 1624–1627.
- Li, Y., Chen, N., Zhou, J., Song, S., Liu, L., Yin, Z., Cai, C., 2004. Effect of the oxygen concentration on the properties of  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  thin films. *J. Cryst. Growth* 265, 548–552.
- Peña, M.A., Fierro, J.L.G., 2001. Chemical structures and performance of perovskite oxides. *Chem. Rev.* 101, 1981–2017.
- Rüchel, R., Steere, R.L., Erbe, E.F., 1978. Transmission-electron microscopic observations of freeze-etched polyacrylamide gels. *J. Chromatogr.* 166, 563–575.
- Scofield, J.H., 1976. Hartree–Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 8, 129–137.
- Sin, A., El Montaser, B., Odier, P., 2003. Nanopowders by organic polymerisation. *J. Sol–Gel Sci. Technol.* 26, 541–545.
- Sin, A., Odier, P., 2000. Gelation by acrylamide, a quasi-universal medium for the synthesis of fine oxide powders for electroceramic applications. *Adv. Mater.* 12, 649–652.
- Ulanski, P., Rosiak, J.M., 1999. The use of radiation technique in the synthesis of polymeric nanogels. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B* 151, 356–360.
- Voorhoeve, R.J.H., Johnson Jr, D.W., Remeika, J.P., Gallagher, P.K., 1977. Perovskite oxides: materials science in catalysis. *Science* 195, 827–833.
- Warren, B.E., 1990. *X-ray Diffraction*, second ed. Dover, New York.
- Zhang-Steenwinkel, Y., Beckers, J., Bliet, A., 2002. Surface properties and catalytic performance in CO oxidation of cerium substituted lanthanum-manganese oxides. *Appl. Catal. A* 235, 79–92.

# Electron dynamics of transition metal compounds studied with resonant soft x-ray scattering

J. Jiménez-Mier,<sup>a</sup> G. Herrera-Pérez,<sup>a</sup> P. Olalde-Velasco,<sup>a,b</sup> G. Carabalí,<sup>a</sup> E. Chavira,<sup>c</sup> P. de la Mora,<sup>d</sup> W.L. Yang,<sup>b</sup> J. Denlinger,<sup>b</sup> A. Moewes,<sup>e</sup> and R. Wilks,<sup>e</sup>.

<sup>a</sup>*Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México, México, D.F., 04510, México.*

<sup>b</sup>*The Advanced Light Source, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, CA.*

<sup>c</sup>*Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, México D.F., 04510, México.*

<sup>d</sup>*Facultad de Ciencias, Universidad Nacional Autónoma de México, México D.F., 04510, México.*

<sup>e</sup>*Department of Physics and Engineering Physics, University of Saskatchewan, Canada.*

Recibido el 10 de marzo de 2010; aceptado el 31 de agosto de 2010

High resolution experimental data for resonant soft x-ray scattering of transition metal compounds are shown. The compounds studied are the ionic transition metal di-fluorides, ionic and covalent orthovanadates and members of the  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  perovskite family. In all compounds we studied the transition metal  $L_{2,3}$  edge and also the ligand (oxygen or fluorine)  $K$  edge. For the ionic compounds the transition metal data are in good agreement with atomic multiplet ligand field calculations that include charge transfer effects. Density functional calculations give very useful information to interpret the ligand x-ray emission data. The experimental metal  $L_\alpha$  emission data show that the region between valence and conduction bands in the di-fluorides has several d-excited states. At the  $L_2$  edge of the ionic orthovanadates we found the signature of a fast Coster-Kronig decay process that results in a very localized emission peak. Changes in the oxidation state in the  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  compounds are observed at both the metal  $L_{2,3}$  edge and the oxygen  $K$  edge absorption spectra.

**Keywords:** Resonant inelastic x-ray scattering; transition metal oxides and fluorides; electronic structure; Coster-Kronig decay.

Se presentan datos experimentales para el esparramiento resonante de rayos x en compuestos de metales de transición. Los compuestos estudiados son los difluoruros de metales de transición que son iónicos, ortovanadatos iónicos y covalentes, y varios miembros de la familia de Perovskitas  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ . En todos los compuestos estudiamos la orilla  $L_{2,3}$  del metal de transición y la orilla  $K$  del ligando (oxígeno o flúor). Para los compuestos iónicos los datos del metal de transición están en buen acuerdo con cálculos de multiplete atómico con campo ligante que incluyen transferencia de carga. Cálculos que emplean funcionales de densidad dan información muy útil para interpretar los datos de emisión de rayos x en la orilla del ligando. Los datos de emisión  $L_\alpha$  muestran que la región entre las bandas de valencia y conducción en los difluoruros tiene estados excitados d. En la orilla  $L_2$  de los ortovanadatos iónicos encontramos características de un proceso Coster-Kronig de decaimiento que da lugar a un pico de emisión muy localizado. En las orillas  $L_{2,3}$  del metal y  $K$  de oxígeno se observaron cambios en el estado de oxidación en los compuestos  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ .

**Descriptores:** Esparramiento inelástico de rayos x; óxidos y fluoruros de metales de transición; estructura electrónica; decaimiento Coster-Kronig.

PACS: 78.70.Ck; 78.70.En

## 1. Introduction

X-Ray spectroscopies are well established tools to study the electronic structure and dynamics of condensed matter systems [1, 2]. In X-Ray absorption an inner shell electron is promoted into unoccupied states of the continuum. It therefore probes the unoccupied density of states. X-Ray emission is the complementary process in which a valence electron makes a transition to fill an inner shell hole. In this case one obtains information about the occupied density of states. There are several advantages to the use of x-rays to study condensed matter systems. To begin with, the absorption edge and the emission lines are element sensitive. In the soft x-ray regime both kind of transitions follow the electric dipole selection rules. Thus, with x-ray spectroscopies one gets detailed information about density of states localized at

specific atoms and with well defined values of the orbital angular momentum. Also, the incoming and outgoing x-rays have a relatively long penetrating depth, and one thus obtains information about the sample bulk.

In resonant inelastic x-ray scattering (RIXS) one uses the excitation produced by an incoming x-ray photon and then studies the x-ray emission that follows the resonant creation of an inner shell hole. In the RIXS process the charge state of the ion that is being probed does not change. This is another advantage compared to independent x-ray absorption and normal emission spectroscopies. Also, by measuring the resonant emission spectrum as a function of the difference in energy between the incoming and outgoing electron (the energy loss) one obtains information about excited states of the ground configuration that are usually dipole-forbidden for direct optical excitations.

The transition metals form compounds with a wide range of properties and many direct applications. The  $L_{2,3}$  absorption edge of all the  $3d$  transition metals is in the soft x-ray energy region, between 400 and 100 eV. Their compounds are excellent candidates to be studied at soft x-ray fluorescence beamlines of synchrotron radiation sources. In this paper we present three examples of the kind of information that can be obtained by using absorption and resonant emission x-ray spectroscopies of transition metal compounds. In the first one we study the family of the most ionic transition compounds, namely, the di-fluorides. One can also study the behavior of the fluorine  $K$ -edge. In the second example we study the excitation and decay dynamics of vanadium oxides. Again, x-ray absorption and resonant emission spectra were taken at both the vanadium  $L_{2,3}$  and oxygen  $K$  edges. Finally, in the last example we use oxygen and cobalt soft x-ray spectroscopies to study the effect of strontium doping in the  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_4$  perovskite family.

## 2. Experiment

The experiments took place at beam line 8.0.1 of The Advanced Light Source in Berkeley. Details of the beam line can be found elsewhere [3]. The radiation is produced in a 5.0 period undulator. It is monochromatized by one of three gold-coated spherical gratings and then it is focused onto the sample. The x-ray absorption signal is monitored by the total sample current. This results in total electron yield (TEY) spectra.

At selected values of the excitation energy of each TEY spectra we also record x-ray emission spectra. For the di-fluorides or the cobalt perovskites this was done at a low-background soft x-ray spectrometer [3]. It detects photons emitted at right angles with respect to the incoming beam, along its polarization direction. It has four different gratings that cover the photon energy range between 100 and at least 1000 eV. A variable entrance slit allows control over the spectrometer resolution. The emission spectra are recorded with a position sensitive detector mounted along the Rowland circle. The spectrometer photon energy at the  $L_{2,3}$  edge of the metals was calibrated using the elastic emission. To calibrate emission at the fluorine  $K$ -edge we used the values reported by Esmail and Urch [5]. The O-K emission energy was calibrated with the normal ZnO spectra recorded at second order.

The emission spectra of the orthovanadates were obtained in a soft x-ray spectrometer that is based on an entrance slitless design, a spherical collecting mirror, a variable line spacing grating, and a charge coupled device detector (CCD) [4].

The fluorides and the  $\text{V}_2\text{O}_5$  sample were all commercial powders of purity greater than 98%. The  $\text{YVO}_4$  was a polycrystalline sample prepared by sol-gel reaction [6]. We also prepared, but by solid state reaction, powder samples of three members of the Perovskite family  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  with  $x = 0, 0.3, \text{ and } 0.5$  [7].

## 3. Theory

Resonant x-ray scattering is a coherent second order process that is described by the Kramers-Heisenberg expression:

$$\sigma(\nu_1, \nu_2) \propto \sum_f \left| \sum_i \frac{\langle f | \vec{e}_2 \cdot \vec{r} | i \rangle \langle i | \vec{e}_1 \cdot \vec{r} | g \rangle}{h\nu_1 - (E_i - E_g) - i\Gamma_i/2} \right|^2 \times \delta[h(\nu_1 - \nu_2) - (E_f - E_g)] \quad (1)$$

where  $|g\rangle$ ,  $|i\rangle$  and  $|f\rangle$  are the initial-, intermediate-, and final-state wavefunctions with energies  $E_g$ ,  $E_i$ , and  $E_f$  respectively. The transition operator  $\vec{e} \cdot \vec{r}$  assumes that all are electric dipole transitions, and the delta function assures overall conservation of energy.

In this paper we make the calculation for the metal resonant emission using the atomic-multiplet ligand field codes [2] that may also include charge transfer. The wavefunctions and transition matrix elements are taken from a single-configuration Hartree-Fock calculation [8]. The ligand field parameters  $10Dq$ ,  $D_s$  and  $D_t$  [2] are then varied until the best agreement between experiment and theory for the x-ray absorption spectra is found. The transition energies and transition matrix amplitudes are then directly substituted into the Kramers-Heisenberg formula (Eq. 1) to obtain emission spectra.

The fluorine absorption and emission spectra are compared with  $2p$ -projected density of states. The calculations were done with the WIEN2k package [9], which is an all-electron full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method based on density functional theory (DFT). The strong correlations on the transition metals were included via  $LDA + U_H$  (SIC) using the method proposed by Madsen and Novák [10]. The generalized gradient approximation (GGA) of Perdew, Burke and Ernzerhof [11] was used for the treatment of the exchange-correlation interactions. The energy threshold to separate localized and non-localized electronic states was 6 Ry. The muffin-tin radii (MT) were chosen in such a way that no more than  $0.01e$  leak out of the muffin tin sphere. The criterion for the number of plane waves was  $R_{min}^{MT} \times K^{max} = 9$  and the number of k-points was  $9 \times 9 \times 12$  for  $\text{CrF}_2$  and  $\text{MnF}_2$ ,  $8 \times 8 \times 12$  for  $\text{FeF}_2$ ,  $\text{CoF}_2$  and  $\text{CuF}_2$ , and  $8 \times 8 \times 13$  for  $\text{NiF}_2$  and  $\text{ZnF}_2$ .

## 4. Results and discussion

We now present examples of the information about electronic structure and dynamics of transition metal compounds that can be obtained with soft x-ray absorption and emission spectroscopies.

### 4.1. Transition metal difluorides

We start the discussion with the family of the most ionic transition metal compounds, namely, the transition metal difluorides  $\text{MF}_2$  with  $M = \text{Cr} - \text{Zn}$ . Here we have added Zn to

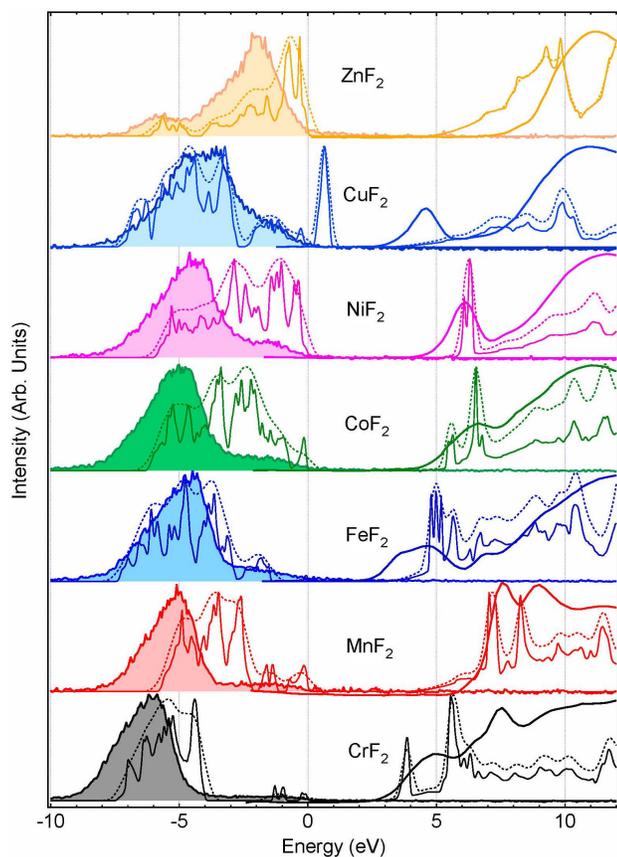


FIGURE 1. Absorption and emission spectra of the  $MF_2$  ( $M=Cr-Zn$ ) difluorides at the fluorine K-edge. We also show the calculated fluorine 2p density of states (DOS) for the valence and conduction bands. In all plots the thick solid line gives the experimental data. The emission spectra are also shaded. The solid thin lines are the calculated DOS and the dashed lines are the result of the convolution with the instrument window functions. For details see the text.

cover the whole  $3d^n$  series up to the completely filled 3d shell. The crystal structure of the whole family is simple enough (rutile or distorted rutile) to allow relatively straightforward density functional calculations. On the experimental side, all of the metal  $L_{2,3}$  absorption edges and the fluorine K edge fall in the soft x-ray region between 550 and 1100 eV.

In Fig. 1 we make a comparison between experiment and the calculated fluorine 2p projected density of states (pDOS) for absorption and normal emission in the whole series. We take the total electron yield (TEY) spectra as representative of x-ray absorption, and the emission recorded with an excitation energy of 700 eV for normal emission spectra. The calculated pDOS curves were constructed by taking the average of spin up and spin down densities of our antiferromagnetic calculation. We also show the convolution of the theoretical curves with triangular functions whose widths (FWHM) are 0.36 eV and 0.70 eV to take into account, respectively, the resolution of the monochromator for absorption and the combined resolution of the spectrometer and the monochromator for emission. The absorption and emission energy scale was

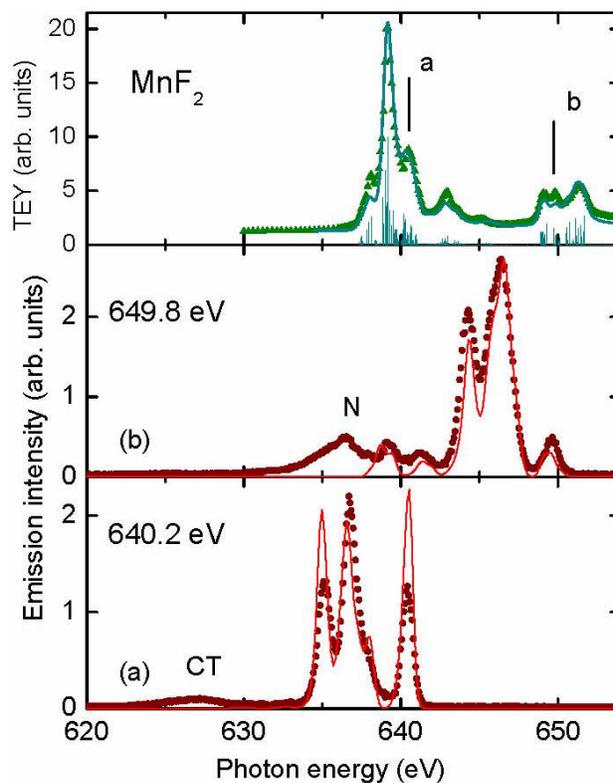


FIGURE 2. Comparison between the absorption and emission spectra of  $MnF_2$  at the manganese  $L_{2,3}$ -edge and the results of an atomic-multiplet ligand field calculation. Top panel: comparison for absorption. The experimental data are the solid green triangles, the calculation are the cyan lines. Bottom panels: emission spectra recorded at the excitation energies a and b. The experimental data are the solid bullets, the red continuous line is the calculated spectra. It cannot reproduce the charge transfer (CT) nor the normal emission (N) peaks (see text).

determined so that the zero corresponds to the top of the valence band. A detailed discussion of the fluorine K-edge behavior of these compounds is presented elsewhere [12].

There is, in general, very good agreement between experiment and theory. The behavior of the band gap is well reproduced by theory. It increases in going from  $Cr$  to  $Mn$ , then decreases for  $Fe$  with a gradual increase in the series up to  $Ni$ . For  $CuF_2$  theory predicts a sharp, low lying peak very close to the Fermi edge. Experiment confirms this, but the peak appears about 4 eV higher. The metal 3d orbitals play a very important role, through hybridization, in the structure of the conduction band. All absorption spectra in the series up to  $CoF_2$  have two sharp peaks riding on broader features whose shape remains pretty constant throughout the entire series. The position and relative intensity of the sharp peaks is different for each compound. In  $NiF_2$  and  $CuF_2$  there is only a sharp peak that corresponds, in a simple molecular orbital picture, to a single empty  $e_g$  metal orbital. The sharp metal 3d peaks are completely absent in the absorption structure of  $ZnF_2$ .

The emission spectra of all members of the series has the same overall structure. It has a large peak with a low energy

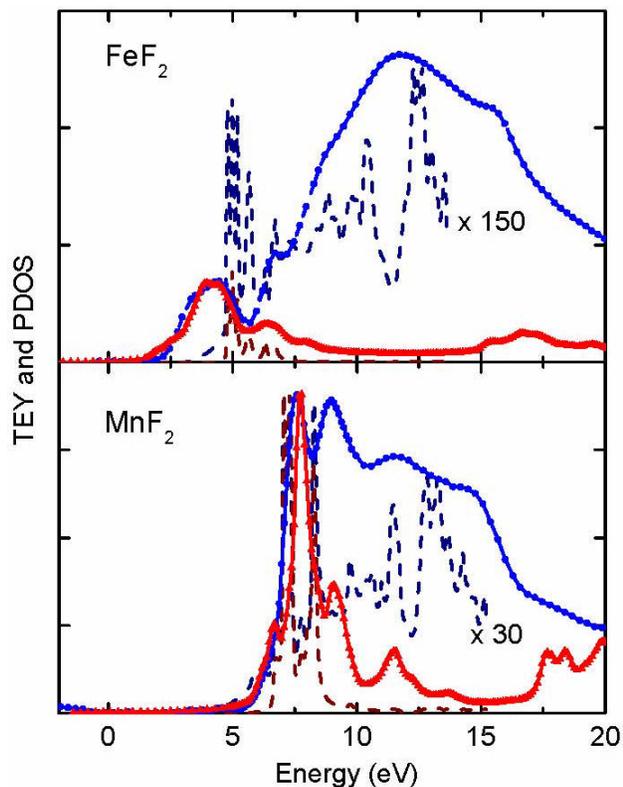


FIGURE 3. Comparison between the fluorine K and metal  $L_3$  absorption edges in  $MnF_2$  and  $FeF_2$ . The dashed lines are the results of the DOS calculation. Blue solid bullets: experimental fluorine K absorption; red solid triangles: experimental metal  $L_{2,3}$  absorption. Dark blue dashed line: calculated F  $2p$  DOS; dark red dashed line: calculated metal  $3d$  DOS.

tail and a rather broad high energy satellite that extends to the top of the valence band. However, there are significant differences among the compounds. The intensity of the satellite increases and its width decreases as we go from  $Cr$  to  $Cu$  (bottom to top). For  $ZnF_2$  the satellite appears on the low energy side. Again, there is good overall agreement between experiment and theory for the whole series. The agreement is best for chromium, iron, copper and zinc. For manganese, cobalt and nickel the calculation gives a broader fluorine  $2p$  band compared to the observed one.

Important, complementary information about these compounds can be obtained by looking at the resonant inelastic x-ray scattering spectra obtained at the transition metal  $L_{2,3}$  absorption edge. In Fig. 2 we present the total electron yield (absorption) and two resonant emission spectra of  $MnF_2$ . The absorption spectrum is identical to the one reported previously [13, 14], while the emission spectra shown here were taken with a factor of four better resolution [13]. We also show the absorption and emission results of an atomic-multiplet, ligand field calculation. The absorption spectrum was obtained using the codes developed by de Groot [2]. They start with a free ion calculation of the multiplet structure that is then split by a  $D_{4h}$  ligand field. No charge transfer effects were included in this analysis. Theory then gives

a series of transitions indicated by the vertical lines in the top spectrum. Broadening effects are taken into account by convolution of the absorption lines with Lorentzian (lifetime) and Gaussian (instrument) functions.

There is very good agreement between experiment and theory, indicating that the main ingredients of the absorption spectra were included in the calculation. The other two plots in Fig. 2 make a comparison between the experimental and theoretical emission spectra excited with the energies marked a and b in the TEY spectrum. The experimental data were corrected for self absorption [15]. The theoretical results were obtained by substituting the same parameters (multiplet structure and ligand field  $10D_q$ ,  $D_s$  and  $D_t$ ) of the absorption calculation into the Kramers-Heisenberg expression, Eq. 1. These data were further broadened with a Gaussian window to include the finite spectrometer resolution. Once again, there is very good agreement between experiment and theory, with the main discrepancy coming from different relative intensities of the main emission peaks. The calculation does not predict the broad, low energy emission (CT and N) peaks. The first one (CT) originates from the hybridization between the manganese  $3d$  and the fluorine  $2p$  orbitals. The second one (N) is the normal emission peak that results from the decay of the non-resonant production of a  $2p_{3/2}$  hole. The multiplet portion of emission that is very well reproduced by the calculation has the same overall structure in both spectra. It has a high energy sharp elastic peak followed by emission peaks that results from transitions leaving the manganese ion in d-excited states [13]. In the case of excitation at the  $L_2$  edge (b in Fig. 2) there are two features around 640 eV that indicate production of  $S = 1/2$  d-excited states [13].

Now we know that a band DOS calculation allows a direct interpretation of the fluorine K absorption spectra while an atomic calculation reproduces very well the multiplet structure of the metal  $L_{2,3}$  absorption edge. Thus, it is interesting to directly compare the fluorine and metal absorption spectra. The comparison for  $MnF_2$  and  $FeF_2$  is made in Fig. 3. The energy scale for fluorine K absorption is taken directly from Fig. 1. We shifted down the metal  $L_{2,3}$  edge and adjusted its intensity to achieve the best overlap with the corresponding sharp features at the fluorine K-edge. For comparison in the figure we also show the calculated DOS for both fluorine and the metal. It is clear that in the two compounds the sharp peaks are due to hybridization with the metal  $3d$  DOS. Also, this hybridization is only important within a few eV of the beginning of the absorption edge. Theory also predicts that the broad absorption structure above these sharp features is due to hybridization that does not contain metal  $3d$  orbitals. What is surprising in Fig. 3 is that some of the details of the metal absorption are also present at the fluorine K-edge. For instance, the two small peaks in iron around 7.5 eV correspond to two shoulders in the fluorine absorption spectrum. Therefore one can conclude that there is evidence of the atomic multiplet structure in the fluorine absorption edge.

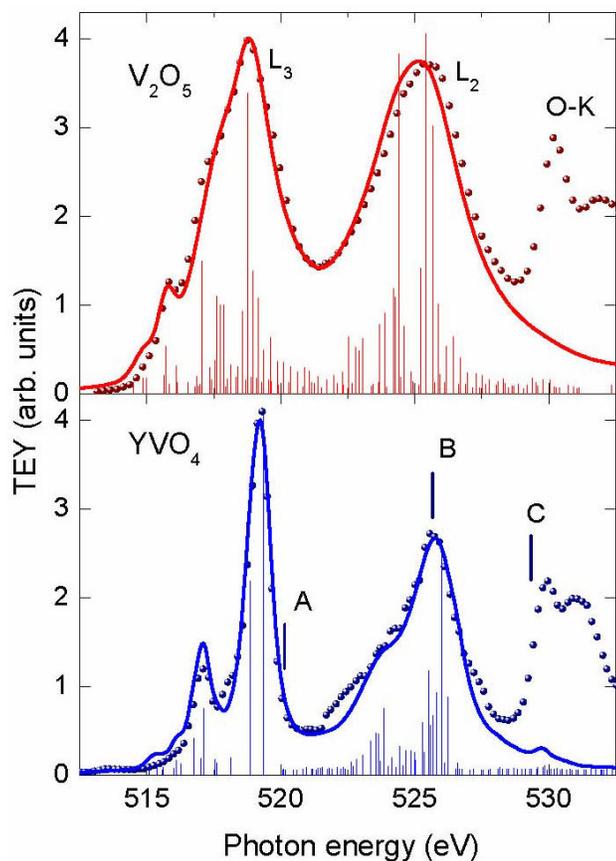


FIGURE 4. Comparison between the soft x-ray absorption spectra of  $V_2O_5$  and  $YVO_4$  and the result of atomic multiplet calculations that include ligand field and charge transfer effects. Top panel  $V_2O_5$ : the red bullets are the experimental data, the thin red vertical lines are the calculated transitions and the thick red line is the result of broadening the transitions. Bottom panel  $YVO_4$ : the blue bullets are the experimental data, the thin blue vertical lines are the calculated transitions and the thick blue line is the result of broadening the transitions.

#### 4.2. Electron dynamics of vanadium oxides

Near the low end of the transition metal row, vanadium can form compounds with a 5+ oxidation state. These orthovanadates are an ideal test ground to study the electron dynamics of a  $3d^0$  transition metal compound. Here we present results of a comparison between two  $3d^0$  vanadium compounds, namely  $V_2O_5$  and  $YVO_4$ . In Fig. 4 we show the x-ray absorption spectra of these compounds. The vanadium  $L_{2,3}$  edges are the first ones to appear, immediately followed by the oxygen  $K$ -edge. The  $L_{2,3}$  spectra of both compounds are compared with the results of atomic multiplet calculations. They include ligand field and charge transfer effects. As a result of charge transfer the ground state is an admixture of the  $3d^0$  and  $3d^1\bar{L}$  configurations, where  $\bar{L}$  represents a ligand hole. For  $V_2O_5$  the mixing coefficients are 50 - 50, which is a sign of strong hybridization. For  $YVO_4$  the mixing is 72 - 28, indicating a more ionic compound. This configuration mixing was crucial to achieve such a good agreement

between experiment in  $V_2O_5$ . In  $YVO_4$  it was more important to adjust the lifetime broadening in different regions of the spectrum. For the low energy peak (at about 516 eV) we directly took the metal width  $\Gamma_{2p} = 0.23$  eV [16]. For the maximum of  $L_3$  (at about 518 eV) theory predicts two major transitions that will play an important role later on. They had to be broadened by 0.48 eV, more than twice the  $2p$  hole width. The lifetime broadening in the  $L_2$  region is much larger, 1.4 eV. This gives the first piece of information about the fast Coster-Kronig decay of the  $2p_{1/2}$  core hole.

Now we present examples of emission spectra for the ionic  $YVO_4$  compound. They are shown in Fig. 5. In the bottom panel we make a comparison between two almost resonant spectra, one recorded for an excitation energy just after the  $L_3$  absorption peak in vanadium (A), and the other just

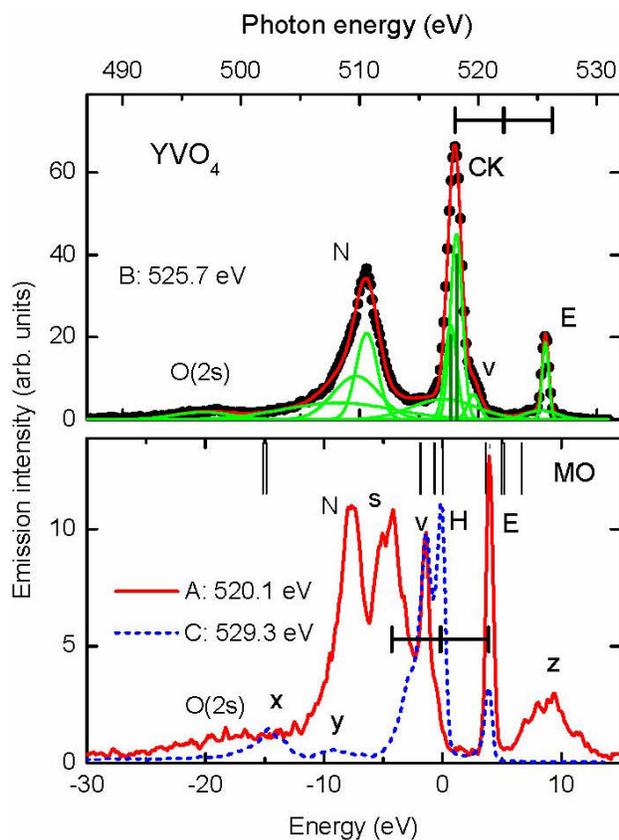


FIGURE 5. Soft x-ray emission spectra of  $YVO_4$ . Bottom panel: comparison between the emission spectra obtained just after the  $L_3$  maximum (A: solid red line) and just before the O- $K$  maximum (C: dashed blue line). The spectra were shifted so that the elastic emission at both energies coincided and the zero was chosen at the top of the emission peak H. The vertical bars give the energy position of the states in a molecular orbital calculation [17]. For the rest of the labels see text. Top panel: emission spectrum for an excitation energy at the maximum of the  $L_2$  absorption spectrum (B). The bullets are the experimental data, the green lines are the ten Gaussians fitted and the red line is their sum. We indicate with two vertical lines the centers and relative intensities of the two transitions under the Coster-Kronig peak. See text.

before the oxygen  $K$  maximum (C). The energy scale was shifted to make the elastic peaks of both spectra coincide, and at the same time put zero energy at the maximum of the oxygen  $K$  emission (peak H). In this panel we also include the positions of molecular orbitals calculated for this compound [17]. The vanadium emission spectrum (A) has a high energy oxygen peak (z) that results from excitation with higher orders of the undulator radiation. Then there is a strong, sharp elastic peak (E) followed by valence emission (v), a satellite (s) that results from the simultaneous excitation of two valence electrons, the normal emission peak (N) and a broad emission feature at the energy of the oxygen  $2s$  orbitals. The oxygen spectrum (C) begins with a smaller elastic peak (E) followed by a sharp peak (H) that corresponds to emission from the highest occupied molecular orbital (HOMO), a second valence peak (v) and peaks x and y that result from normal vanadium emission. It is really remarkable that aligning the elastic peaks (E) of both spectra also results in aligned valence emission peaks (v), and the comparison with the molecular orbital calculation is also direct. In the vanadium spectrum (A) the valence peak (v) and a small high energy shoulder correspond to the two occupied molecular orbitals just before the HOMO. In the oxygen spectrum (C) peak H can be identified with the HOMO and the elastic is not too far from the calculated LUMO. The lowest MO's in the plot correspond to the oxygen  $2s$  broad peak. This assignment is also in agreement with the MO calculation that gives a dominant oxygen character to the HOMO [17]. The difference in energy between (E) and (H) is a direct measure of the bandgap, which in this case is equal to 3.9 eV. Now, satellite (s) is centered at twice the bandgap (marked by the bars in the spectrum) from the elastic peak, indicating a double electron excitation. The peaks analyzed thus far, together with the O(2s) broad structure, result from the resonant inelastic scattering process described by the Kramers-Heisenberg expression (Eq. 1). The normal (N) emission peak is the only one that does not move when the excitation energy is changed, and results because of the non-resonant production of a  $2p_{3/3}$  hole.

The top spectrum in Fig. 5 allows us to study the Coster-Kronig decay of the  $2p_{1/2}$  hole. This is a non-radiative process in which the  $2p_{1/2}$  hole produced resonantly at  $L_2$  (B in Fig. 4) is transferred to the  $2p_{3/2}$  subshell with the excess energy taken by a valence electron that jumps into the conduction band. For this low  $Z$  transition metal the CK decay strongly depends on the detailed electronic structure of the valence and conduction bands [18]. We performed a ten Gaussian fit routine to describe the top spectrum in Fig. 5. Sharp peaks were used for the elastic (E) and the Coster-Kronig (CK) peaks, while broad peaks were used for the oxygen  $2s$ , normal (N), a background peak under the CK, and the residual oxygen  $K$  emission that is under the elastic peak. Except for the CK peaks, the center, width and intensity of all other gaussians were free parameters in the fit. If one compares this emission spectrum with the absorption spectrum of Fig. 4 one can conclude that the CK peak cor-

responds to the peak at the  $L_3$  maximum. The calculation puts two transition lines under this peak, separated by 0.48 eV and with an intensity ratio close to 2 : 1. In the fit procedure for the CK peaks we used two lines separated by this energy, with the same intensity ratio and with *equal widths*. The two vertical bars give the fitted transitions. As in the lower panel, the black bars on top of the top spectrum give the energy needed for a double electron excitation. This is precisely the energy difference between the elastic and the top of the CK peak. The fact that the CK retains its shape (two transitions with the same separation and intensity ratio as in  $L_3$ ) and is the dominant emission peak clearly indicate that the  $3d$  excited electron remains a spectator during the CK decay. The width of the two CK lines that results from the fit is 1.18 eV. This is too large even when one considers the combined effect of the monochromator and spectrometer, which result in the 0.61 eV of the elastic peak. Thus, there is an extra broadening of the lines due to a fast decay process. If one subtracts in quadrature this instrument width, which is the combined effect of both monochromator and spectrometer, the result is a  $2p$  hole width of 1.02 eV. Using Heisenberg uncertainty principle [16] one ends up with a  $2p$  hole decay lifetime of 644 attoseconds.

### 4.3. The $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_4$ Perovskite family

Here we present the last example of the use of x-ray absorption and emission to study the electronic structure of some members of the  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_4$  perovskite family. The parent compound ( $x = 0$ ) is a semiconductor [19] below room temperature. The cobalt appears as  $\text{Co}^{3+}$ . The ground, non-magnetic state is obtained from the low-spin configuration  $t_{2g}^6$ . For high temperatures there is a change into higher spin configurations [19]. The strontium doping has the effect of oxidizing the cobalt, thus changing its valence to  $\text{Co}^{4+}$ .

In Fig. 6 we present a comparison between the absorption and normal emission spectra of the three members of the family. The samples were all at room temperature. The  $x = 0$  absorption spectrum is in good agreement with previous results [20, 21]. There are noticeable changes in both absorption and emission as the amount of strontium in the compound is changed. The  $L_3$  edge for  $X = 0$  has a small, low energy shoulder, followed by the maximum absorption peak and a high energy shoulder. For  $X = 0.3$  and  $0.5$  the absorption spectra are almost identical. They both show a larger low energy shoulder. The main absorption peak is not as sharp as that for  $x = 0$ , and the high energy peak is almost completely absent. The emission spectra are dominated by two features. The low energy one, labeled p, corresponds to emission from the valence band in the ground state. The higher energy, sharp peak (d) occurs because of emission from d-excited states of the valence band. This d peak is more intense and appears much closer to the  $L_3$  maximum for  $x = 0$ . For  $x = 0.3$  and  $0.5$  peak p moves to lower energies and peak d has lower intensity. Calculations are underway to study atomic multiplet effects in these spectra. It will also be very important to make

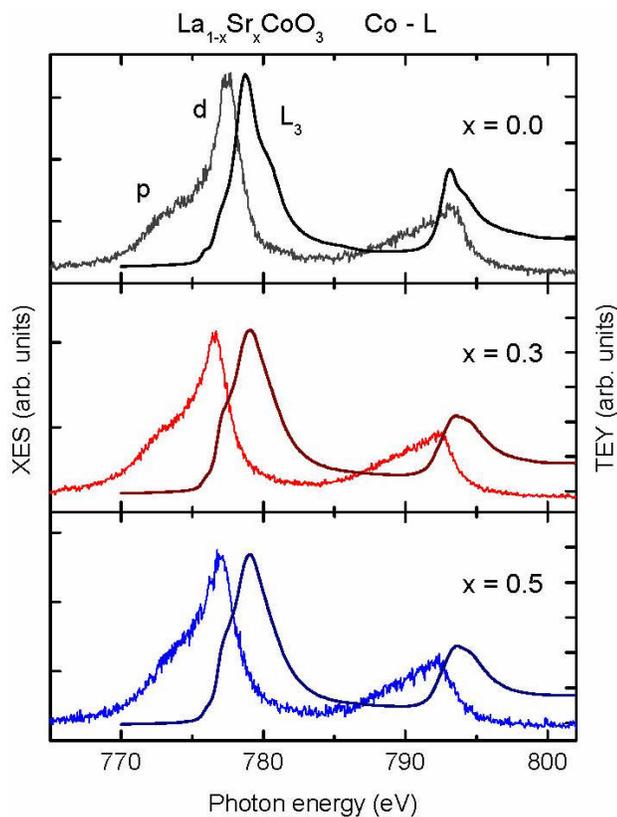


FIGURE 6. Cobalt x-ray absorption (right) and normal emission (left) spectra of the  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_4$  compounds.

a study of temperature effects in the absorption and emission of this perovskite family.

A similar comparison can be made at the oxygen K edge. The room temperature results are shown in Fig. 7. Here we compare the oxygen k absorption and emission spectra for  $x = 0, 0.3$  and  $0.5$ . Once again, there are important differences for different values of  $x$ . The absorption spectra are in good agreement with those reported by Toulemonde *et al.* [19]. They are divided into three different regions. Peak A results from excitation of an oxygen  $1s$  electron into states that result from hybridization between oxygen  $2p$  and cobalt  $3d$  orbitals [19]. The features in the broad region B correspond to excitation into bands that are hybridizations of  $\text{La}(5d)/\text{Sr}(4s)$  and  $\text{O}(2p)$  orbitals [19]. Finally, region C appears because of transitions into bands that result from the hybridization of cobalt  $4sp$  and oxygen  $2p$  states [19]. The changes introduced by the strontium doping are very clear in the absorption data. In region A a sharp peak to the low energy side appears, and a shoulder to the high energy side gets broader and more intense as  $x$  changes from  $0.3$  to  $0.5$ . The low energy shoulder of feature B becomes sharper as  $x$  increases. Finally, the doublet structure of feature C smears out with increased strontium doping. There are also significant changes with  $x$  in the oxygen emission spectra. The general shape is the same, with two sharp peaks and a high energy shoulder that gives the position of the Fermi energy. The relative intensities of these three features change with  $x$ .

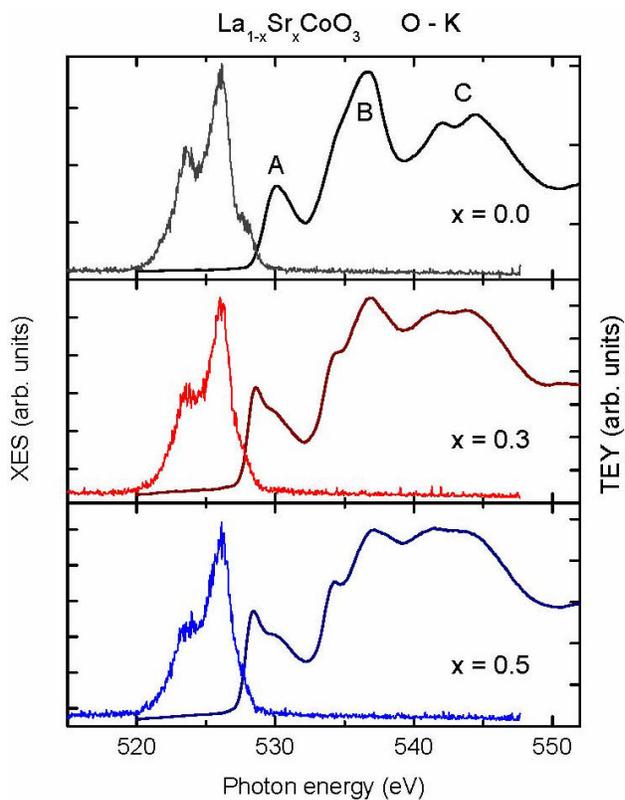


FIGURE 7. Oxygen x-ray absorption (right) and normal emission (left) spectra of the  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_4$  compounds.

The high energy shoulder is better defined for  $x = 0$  and is almost completely gone at the higher doping ratios. Once again, density functional calculations are underway to try to explain this behavior.

## 5. Conclusions

We have presented experimental data for soft x-ray absorption and emission of several transition metal compounds. Theory was an important guide to interpret the results. The data for the transition metal di-fluoride series at the fluorine K edge was in good agreement with band like calculations for the fluorine p-projected density of states. A more localized model, the atomic multiplet with ligand field calculation, gave good results for both absorption and resonant emission at the transition metal  $L_{2,3}$  edge. We found the signature of the metal multiplet structure in the fluorine F - K absorption. By adding charge transfer effects to an atomic multiplet calculation we were able to explain the  $L_{2,3}$  absorption edge of vanadium oxides. In this case the metal and oxygen RIXS spectra were in direct correspondence with calculated molecular orbital states. They also contained information about two-electron excitation processes in the metal. We studied the fast Coster-Kronig decay of the  $2p_{1/2}$  hole produced resonantly. We were able to study the effect of replacing lanthanum with strontium ions in the  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  perovskites. We found changes in the oxygen and cobalt absorption and emission spectra as the strontium doping was

varied. More experiments and calculations are underway to further study these cobalt compounds.

work was partly supported by CONACyT under project No. 56764. P. Olalde-Velasco would like to thank the *Beca Mixta* program of CONACyT, Mexico.

## Acknowledgments

This work was performed at the Advanced Light Source, which is supported by DOE (DE-AC03-76SF00098). This

- 
1. A. Kotani and S. Shin, *Rev. Mod. Phys.* **73** (2001) 203.
  2. F.M.F. de Groot and A. Kotani, *Core Level Spectroscopy of Solids* (CRC Press, Boca Raton, Florida, 2008).
  3. J.J. Jia *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.* **66** (1995) 1394.
  4. O. Fuchs *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.* **80** (2009) 063103.
  5. E.I. Esmail and D.S. Urch, *Spectrochimica Acta* **39A** (1983) 573.
  6. G. Herrera *et al.*, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **46** (2008) 1.
  7. J. Jiménez-Mier, G. Caravali, P. Olalde-Velasco, E. Chavira, W.L. Yang, J. Denlinger, unpublished results.
  8. R.D. Cowan, *The Theory of Atomic Structure and Spectra* (University of California Press, Berkeley, 1981).
  9. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, *WIEN2K: An Augmented Plane Wave and Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (Vienna University of Technology, Austria, 2001).
  10. G.K. Madsen and P. Novák, *Europhys. Lett.* **69** (2005) 777; [www.wien2k.at/reg\\_user/textbooks/Constraint\\_U.pdf](http://www.wien2k.at/reg_user/textbooks/Constraint_U.pdf)
  11. J.P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 3865.
  12. P. Olalde-Velasco, W.L. Yang, J. Denlinger, P. de la Mora, and J. Jiménez-Mier, unpublished results.
  13. J. Jiménez-Mier, D.L. Ederer and T.A. Schuler, *Phys. Rev. A* **72** (2005) 052502.
  14. J. Jiménez-Mier *et al.*, *Rev. Mex. Fís. S* **53** (2007) 38.
  15. J. Jiménez-Mier *et al.*, *Phys. Rev. B* **65** (2002) 184105.
  16. M.O Krause and J.H. Oliver, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **8** (1979) 329.
  17. V.A. Gubanov, D.E. Ellis, and A.A. Fotiev, *J. Sol. State Chem.* **21** (1977) 303.
  18. P. Le Fèvre *et al.*, *Phys. Rev. B* **69** (2004) 155421.
  19. O. Toulemonde, N. N'Guyen, F. Studer, and A. Traverse, *J. Sol. State Chem.* **158**, (2001) 208.
  20. M. Abbate *et al.*, *Phys. Rev. B* **47** (1993) 16124.
  21. M. Magnuson, S.M. Butorin, C. Sâthe, J. Nordgren, and P. Ravindran, *Europhys. Lett.* **68** (2004) 289.